50376
2000
468

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

Mathieu Jutigny

UNIVERSITÉ DES SC. ET TECHN. BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE LILLE

Biétirage de polymères semi-cristallins
Application au polyamide 6

G. COULON	**Professeur U.S.T.L.**	**Président**
B. MONASSE	**Maître de Recherche Ecole des Mines de Paris/CEMEF**	**Rapporteur**
R. SEGUELA	**Directeur de Recherche CNRS INSA de Lyon / G.E.M.P.P.M.**	**Rapporteur**
C. DEPECKER	**Chargé de Recherches CNRS U.ST.L.**	**Examinateur**
P. KRAWCZAK	**Directeur de Recherche Ecole des Mines de Douai/DTPC**	**Examinateur**
J. M. LEFEBVRE	**Directeur de Recherche CNRS U.S.T.Lille/LSPES**	**Directeur de Thèse**

Introduction

Les progrès réalisés dans les techniques de conditionnement et le rôle clé de l'emballage dans la distribution des denrées conduisent au développement de films d'emballage plastiques de plus en plus performants. Les matériaux polymères thermoplastiques utilisés doivent présenter des niveaux de propriétés satisfaisants en termes aussi divers que :

- La résistance mécanique (Tenue au choc, au déchirement, à la perforation ...)
- La qualité optique (transparence, brillance, ...)
- La perméabilité au gaz
- L'alimentarité
- La processabilité, l'imprimabilité avec en outre une préoccupation croissant quant au recyclage en fin de vie.

Des films monocouches ou multicouches sont susceptibles de répondre à un cahier des charges d'emballage donné, et dans tous les cas leur mise au point nécessite une étude couplée du procédé et des propriétés résultantes.

Dans ce contexte, le biétirage industriel confère aux films thermoplastiques des propriétés remarquables, à la fois du point de vue des propriétés mécaniques, de la qualité optique et également en terme de perméabilité aux gaz. Ces modifications trouvent leur origine dans les évolutions de l'arrangement macromoléculaire induites par le biétirage, que ce soit dans le cas de polymères thermoplastiques amorphes ou semi-cristallins.

Dans le cas spécifique du biétirage à plat, la mise au point du couple matériau-procédé directement sur machine industrielle peut se révéler très coûteuse, à la fois par l'immobilisation de l'outil de production et par les volume de matière importants.

L'évaluation d'un matériau sur machine de laboratoire permet dans ces conditions d'évaluer et d'optimiser les paramètres du procédé (Vitesse, Taux d'étirage, Température) dans des conditions réalistes en évitant les inconvénients précédents.

Le présent travail s'attache à proposer une telle démarche avec plusieurs objectifs :

- La Mise au point d'une machine de biétirage de laboratoire conçue par la société Cellier Films,
- L'étude de la biétirabilité, de l'évolution structurale et des propriétés mécaniques résultantes de polyamide 6 en relation avec sa structure initiale ; ce type de matériau, tout comme les copolymères d'éthylène et d'alcool vinyllique, présente certaines difficultés en biétirage en raison d'une organisation structurale conditionnée par la présence de liaisons forte de type hydrogène.

Une présentation bibliographique est réalisée au chapitre I du biétirage des polymères thermoplastiques et des effets de l'orientation macromoléculaire, ainsi que du cas particulier du polyamide 6.

Les matériaux de l'étude et les techniques expérimentales sont présentés au chapitre II avec une attention particulière à la mise au point du cadre de biétirage.

Le chapitre III expose les résultats obtenus en biétirage du polyamides 6 en soulignant principalement les influences des paramètres température et structure initiale des films.

Le chapitre IV rassemble les données sur l'évaluation de l'orientation macromoléculaire induite et les propriétés mécaniques résultantes.

Le chapitre V présente des résultats préliminaires d'une démarche de modification du polyamide 6 par mélange avec un polymère amorphe en vue d'améliorer la processabilité.

Chapitre I

Biétirage, Structure et Déformation du Polyamide 6

I. Etirage et Biétirage Industriel 2

I.1 Les procédés de biétirage 2

I.2 Les moyens industriels 2

I.2.1 L'Extrusion-Soufflage 2

I.2.2 L'extrusion par filière plate 3

I.2.2.1 Procédé STENTER : Biorientation séquentielle 3

I.2.2.2 Biorientation simultanée 4

I.3 Les moyens expérimentaux 5

I.3.1 Gonflage par bullage 5

I.3.2 Machine de biétirage 6

II. Etirabilité des Polymères Semi Cristallins 7

II.1 Généralités 7

II.1.1 Les lamelles cristallines 7

II.1.2 Les sphérolites 10

II.2 Un modèle de déformation plastique d'un polymère semi-cristallin 10

II.3 Influence de l'étirage sur l'orientation moléculaire 12

II.3.1 Les apports de l'orientation moléculaire 12

II.3.2 L'influence des paramètres d'étirage sur l'orientation moléculaire 18

III. Le polyamide 6 22

III.1 Synthèse du polyamide 6 22

III.2 Structure cristalline du PA6 23

III.3 Propriétés mécaniques des différentes formes du PA6 28

III.4 Transitions de phases induites thermiquement 31

III.5 Transitions de phases induites par étirage 32

I. Etirage et Biétirage Industriel

L'intérêt physique du biétirage ayant été démontré depuis de nombreuses années au niveau des laboratoires de recherche, l'industrie se devait de développer les outils nécessaires à l'utilisation de cette nouvelle technologie. La conversion du processus d'étirage uniaxial en procédé d'étirage biaxial en continu ne s'est pas faite sans difficulté. Actuellement, il semble que l'adaptation des procédés d'extrusion ou de coextrusion en ligne aux techniques du biétirage offre un outil industriellement fiable et économiquement viable pour la fourniture de films d'emballage à haute technicité.

I.1 Les procédés de biétirage

On distingue deux familles de procédés qui permettent de biorienter les polymères :

- Ceux qui servent à étudier les phénomènes d'orientation moléculaires et les conditions physiques de leur mise en œuvre: Ce sont les MOYENS EXPERIMENTAUX de laboratoire

- Ceux qui sont utilisés dans l'industrie pour l'étirage à grande série : Les MOYENS INDUSTRIELS

I.2 Les moyens industriels

I.2.1 L'Extrusion-Soufflage

La fabrication des films minces par extrusion-soufflage consiste à extruder la matière en filière annulaire et à l'étirer simultanément dans les 2 directions par l'action combinée du tirage et du soufflage. Les gaines tubulaires ainsi obtenues ont une épaisseur entre 10 et 300 μm et un périmètre qui va de quelques centimètres à plus de 15 mètres. L'axe d'extrusion peut-être vertical ou horizontal, avec des hauteurs de ballons pouvant atteindre plus de 20 mètres.

L'installation est composée de :

- L'extrudeuse et son système d'alimentation
- La tête d'extrusion et sa filière annulaire
- L'anneau de soufflage et son système de refroidissement
- Un système de mise à plat et de tirage
- Le poste d'enroulement

Le principe d'extrusion est le suivant : On extrude une gaine mince, pincée et gonflée avec de l'air qui remplit la gaine par l'axe de la tête filière. On procède ainsi à un premier étirage radial par gonflage. La gaine est ensuite refroidie, puis étirée longitudinalement par des rouleaux tireurs.

I.2.2 L'extrusion par filière plate[1]

Ce procédé consiste à étirer suivant 2 axes une feuille plate en sortie d'extrudeuse.

On peut à ce niveau distinguer les systèmes de biorientation séquentielle et simultanée.

I.2.2.1 Procédé STENTER : Biorientation séquentielle

Ce procédé industriel comporte 3 étapes.

1ère Etape : La fabrication du film primaire (*Cast film*)

Le film est extrudé à travers une filière plate, étiré en l'air sur une courte distance (env. 10 cm) puis refroidi sur un rouleau thermostaté (Les *Chill-Rolls*) de grand diamètre (env. 1m). Le film ainsi obtenu a une épaisseur moyenne de 500 µm.

2ème Etape : Le premier étirage (Sens long)

Le film passe ensuite sur un banc de rouleaux de préchauffage avant d'être étiré entre 2 rouleaux tournant à des vitesses différentes. Le film obtenu a alors une épaisseur d'environ 100 μm.

3ème Etape : Le 2nd étirage (Sens transverse)

Le film mono-étiré est ensuite saisi par des pinces circulant sur des rails qui s'éloignent l'un de l'autre, le tout situé dans un four à air chaud. Le film ainsi obtenu a une épaisseur finale d'environ 10 μm.

Cette dernière étape est éventuellement suivie d'un traitement thermique de stabilisation de la morphologie biétirée avant découpe des bords de prise en pinces et enroulement sur bobine de stockage

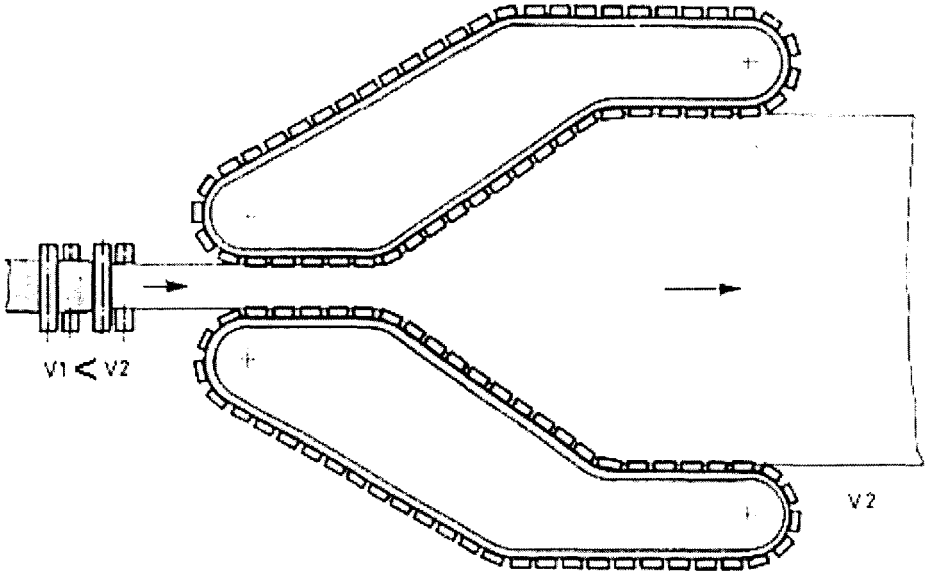


Figure I-1 : Procédé Stenter

I.2.2.2 Biorientation simultanée

Dans ce cas, les pinces qui circulent sur des rails spéciaux s'éloignant l'un de l'autre, s'éloignent aussi l'une de l'autre dans un mouvement d'accélération. Ainsi, la

distance entre les pinces augmentant, le film est étiré dans 2 directions à la fois. Ce procédé permet de contrôler bien plus précisément les taux d'étirage Machine et Transverse. Néanmoins, la complexité de mise au point de telles machines industrielles (et notamment adaptées aux hautes cadences) freine encore le développement de ce procédé.

En fait, la technologie Stenter pose problème dans le cas des thermoplastiques qui développent une fibrillation lors de l'étirage transverse (par exemple, EVOH, Polyamides). Le nouveau procédé développé par Bruckner constitue dès lors un progrès notable puisqu'il est possible de réaliser un biétirage simultané en continu.

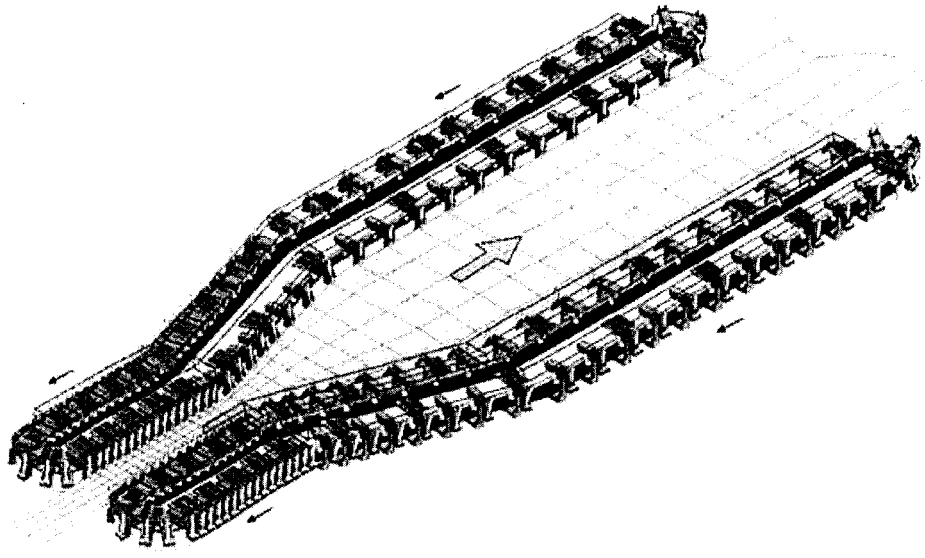


Figure I-2 : Procédé de Biorientation

I.3 Les moyens expérimentaux

I.3.1 Gonflage par bullage[2]

L'appareillage expérimental est constitué d'une chambre climatisé dans laquelle un échantillon de forme circulaire maintenu sur son périmètre à l'aide d'un anneau de serrage est soumis à la pression d'un gaz sur l'une de ces faces. Il se transforme alors progressivement en une bulle hémisphérique. Le « gonflement » de la bulle est fortement dépendant de la pression du gaz, de la forme et des propriétés rhéologiques de l'échantillon. Les taux d'élongation λ_1 (longitude)et λ_2 (latitude)

varient différemment de la base vers le sommet de la bulle. C'est en règle générale à ce niveau que l'on observe un état de biétirage équilibré ($\lambda_1=\lambda_2$).

I.3.2 Machine de biétirage [1,3]

Les différents prototypes existants sont en règle générale développés autour d'un même concept : l'utilisation d'un système de pantographe afin de maintenir et d'étirer l'échantillon dans 2 directions en même temps. Chaque prototype dispose de fonctionnalités diverses : Gamme de vitesse, de température, enregistrement des données...

A ce jour, plusieurs sociétés commercialisent des machines de biétirage pour laboratoire : T.M. Long Co. Inc. (E.U) et Bruckner (Allemagne), Toyoseiki (Japon).

Une description plus complète d'un prototype de machine de biétirage est réalisée au chapitre II

II. Etirabilité des Polymères Semi Cristallins

II.1 Généralités

Les polymères dont les chaînes macromoléculaires sont flexibles et de grande régularité adoptent généralement une structure semi-cristalline. Au cours de refroidissement depuis l'état liquide, les chaînes se replient sur elles-mêmes pour former des lamelles cristallines. Celles-ci sont composées de l'empilement de segments de chaînes selon un réseau cristallin de plus forte densité que le polymère amorphe. En raison de la viscosité du polymère fondu et de la structure macromolécule, la cristallisation ne peut pas être totale: la structure obtenue en fin de refroidissement est constituée de la juxtaposition de lamelles cristallines et de zones amorphes.

II.1.1 Les lamelles cristallines

La cristallisation des polymères procède généralement par repliements des chaînes, ceci pour des raisons d'ordre cinétique. A une même température, la croissance de cristaux constitués de chaînes repliées est beaucoup plus rapide que celle des cristaux à chaînes étendues. En effet, la configuration de la chaîne sous forme de pelote statistique à l'état fondu ne nécessite pas de nombreux réarrangements pour cristalliser sous forme repliée.

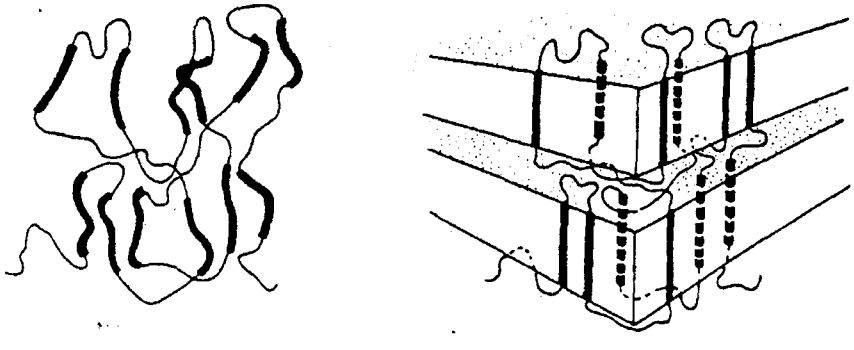


Figure I-3 : Schéma de cristallisation lamellaire par repliement de chaîne

Les chaînes font généralement un angle proche de 90° avec les surfaces des lamelles. Selon le type de polymère et les conditions de cristallisation, l'épaisseur des lamelles varie entre 5 à 50 nm, longueur et largeur pouvant atteindre l'échelle du micron.

La nature des repliements de chaînes [4] à la surface des lamelles est encore assez mal connue. Trois modèles ont été proposés:

- le **modèle à repliements irréguliers** dans lequel la chaîne se replie à la surface de la lamelle de façon aléatoire. Les boucles de repliements sont généralement lâches et peuvent s'entrecroiser.
- le **modèle à repliements réguliers** dans lequel la chaîne se replie à la surface de la lamelle pour former une boucle serrée et ré-entre en occupant le premier site voisin.

Le modèle de repliements réguliers est favorisé par une cinétique de cristallisation lente, plus probable à faible surfusion. Lorsque la surfusion augmente, le mode de repliements des chaînes tend à évoluer vers un repliement de plus en plus irrégulier.

- le **modèle à chaîne étendue** ou "micelles frangées" qui semble plutôt adapté à la description des morphologies obtenues après cristallisation sous haute pression, à basse température (proche de Tg) ou sous étirage à l'état solide.
  Dans ce modèle, les cristallites sont décrites comme étant des faisceaux de chaînes parallèles de taille suffisamment petite pour qu'une même chaîne participe à plusieurs cristaux et aux zones amorphes intermédiaires.

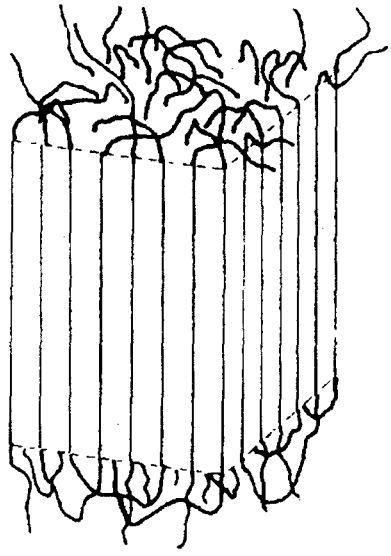


Figure I-4 :Modèle à repliement irréguliers

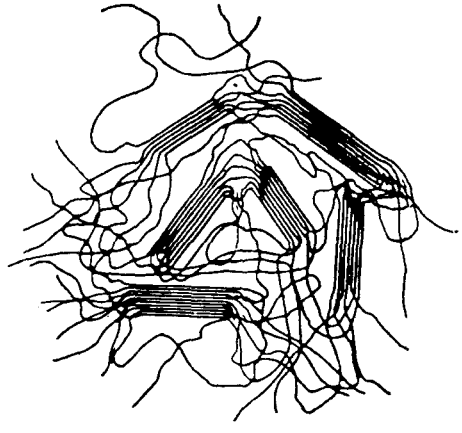


Figure I-5 : Modèle de micelle

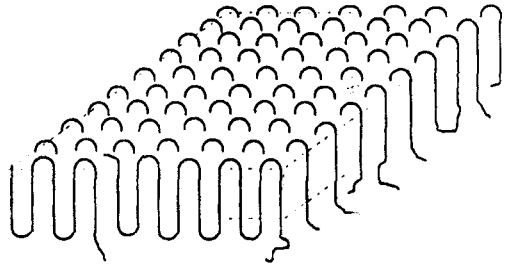


Figure I-6 : Modèle de chaînes repliées

II.1.2 Les sphérolites

Les lamelles cristallines s'organisent en superstructure appelée sphérolite. Ce dernier est constitué de longs rubans cristallins issus d'un germe central. Ceux-ci se ramifient progressivement à mesure que le rayon du sphérolite augmente. Les lamelles sont généralement disposées de façon radiale dans le sphérolite.
Entre les lamelles, se trouve la phase amorphe constituée de chaînes liantes assurant la cohésion du sphérolite.

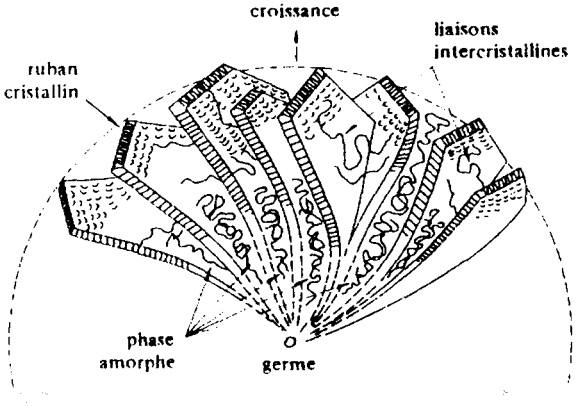


Figure I-7 : Représentation d'un sphérolite

II.2 Un modèle de déformation plastique d'un polymère semi-cristallin

Un modèle général a été proposé par PETERLIN [5,6] pour décrire la déformation plastique des polymères semi-cristallins et plus particulièrement le processus de la transformation fibrillaire. On peut distinguer 3 étapes principales :

La déformation plastique homogène

Ce stade de déformation peut mettre en jeu les mécanismes élémentaires suivants :

- Inclinaison et glissement des chaînes à l'intérieur des lamelles.
- Maclage et transformations de phases.
- Cisaillement et rotation des empilements de lamelles.

Dans cette étape, les lamelles, empilements de lamelles et sphérolites ne sont pas détruits.

L'effet principal de ce stade est la rotation des empilements de lamelles jusqu'à une position où la compliance plastique est maximale favorisant le cisaillement plastique des cristaux.

La déformation hétérogène

Ce stade de déformation correspond à la transformation de la structure lamellaire en structure fibrillaire. Il est caractérisé macroscopiquement par la formation et la propagation d'une striction plus ou moins marquée.

Au fur et à mesure de l'étirage, les lamelles sont fragmentées en blocs cristallins plus petits. Le réarrangement de ces blocs dans l'axe d'étirage donne naissance aux microfibrilles, qui vont constituer la nouvelle structure. La cohésion de la microfibrille est assurée par les chaînes liantes intrafibrillaires issues des chaînes dépliées au niveau des plans de fracture des lamelles. Les chaînes liantes intercristallines dans la structure initiale vont devenir des chaînes liantes interfibrillaires et assurer la cohésion entre les microfibrilles.

Le post-étirage ou consolidation

Ce domaine correspond à la déformation de la structure fibrillaire et ne peut avoir lieu qu'axialement selon un glissement des microfibrilles les unes sur les autres, un cisaillement des blocs cristallins au sein des microfibrilles.

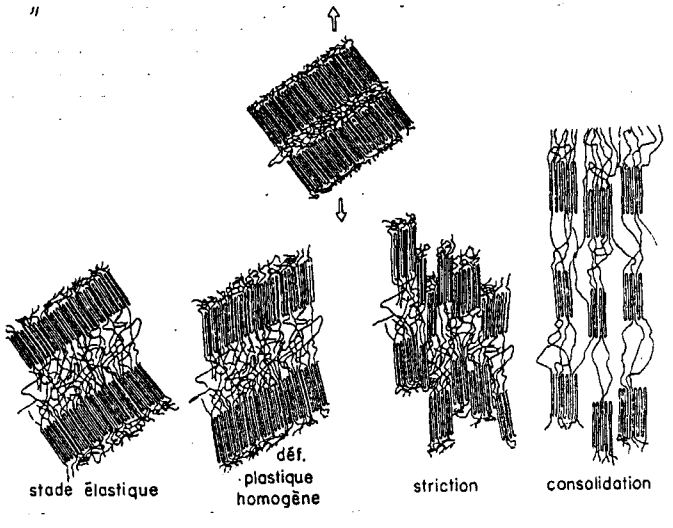


Figure I-8 : Description du modèle de PETERLIN d'après SCHULTZ [7]

II.3 Influence de l'étirage sur l'orientation moléculaire

Définition de l'orientation moléculaire

L'orientation moléculaire est un processus résultant de l'étirage des chaînes macromoléculaires au sein d'un matériau dans des conditions de temps (vitesse) et de température bien définies. Cette sollicitation induit des tensions entropiques dans la phase amorphe par réarrangement macromoléculaire. De plus, l'étirage peut influencer la cristallinité du matériau, soit par destruction des lamelles cristallines et donc diminution de la cristallinité, soit par accélération et favorisation de la cristallisation dans le(s) sens d'étirage. Cette cristallisation induite par étirage peut se faire dans une structure qui diffère de celle obtenue par cristallisation thermique.

Dans un premier temps, la connaissance de la structure initiale du matériau est primordiale. C'est cette structure qui en réponse aux sollicitations thermo-mécaniques évoluera en adoptant une orientation dite texture. L'influence des paramètres d'étirage sur le développement de cette orientation moléculaire est capitale. En effet, pour une même déformation, il est possible d'obtenir une orientation différente pour chaque couple {vitesse, température}.

Nous étudierons donc, dans un premier temps, les apports de l'orientation moléculaire sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du matériau, puis nous verrons l'influence des paramètres vitesse et température.

II.3.1 Les apports de l'orientation moléculaire

L'orientation engendrée modifie considérablement les propriétés du matériau, notamment :

- Les propriétés mécaniques
  (Module d'élasticité, Résistance au choc, au fluage,...)
- les propriétés optiques (Transparence,...)
- les propriétés physico-chimiques (Perméabilité,...)

La figure I-9 nous montre l'évolution du module d'Young et de l'allongement à la rupture mesurés à l'ambiante d'un polyéthylène à très haut poids moléculaire en fonction de son taux d'étirage à 110°C.

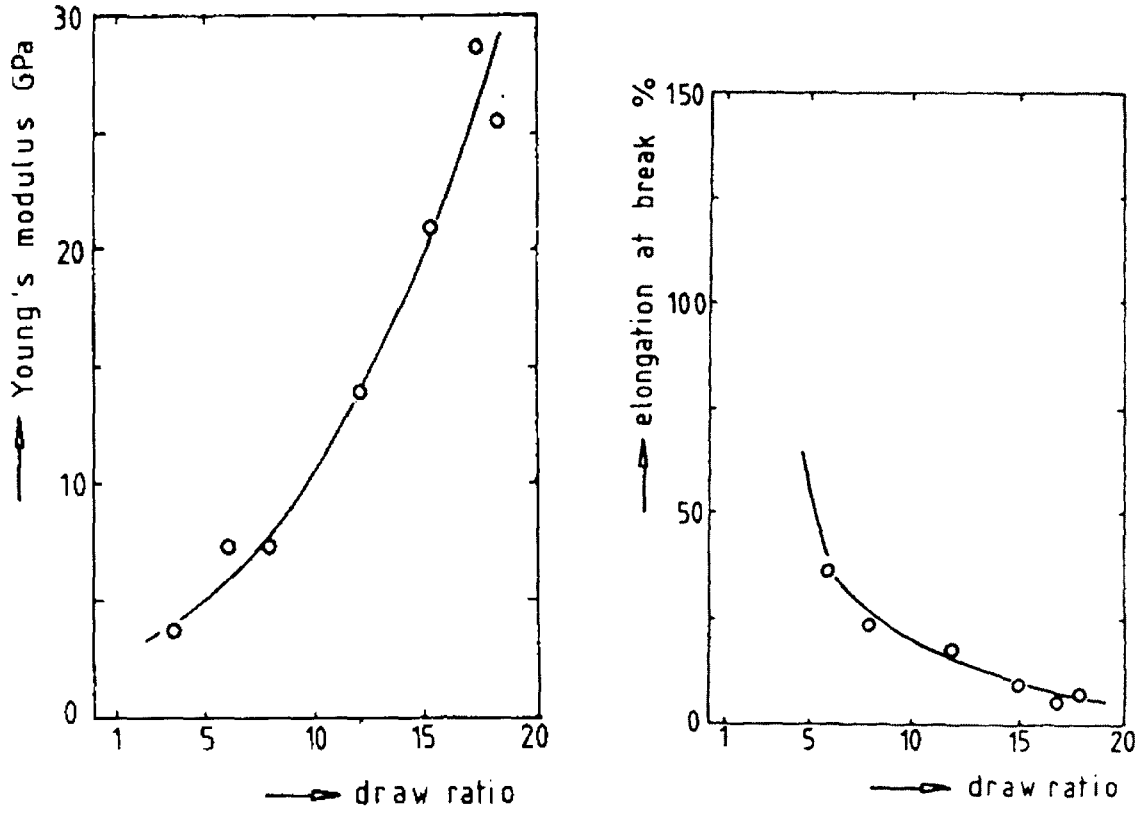


Figure I-9 : Influence du taux d'étirage sur le module d'Young et l'allongement à la rupture [8]

La déformation du matériau a entraîné l'orientation des chaînes de PE dans la direction d'étirage résultant ainsi en une augmentation remarquable du module d'Young jusqu'à 30 GPa pour un taux d'étirage de 2000% (20x). Dans le même temps, cette structure orientée réduit la possibilité de développement ultérieur de plasticité à l'ambiante et donc l'allongement à la rupture diminue.

Dans des conditions extrêmes d'étirage en plusieurs étapes incluant la coextrusion à l'état solide, KANAMOTO [9] signale l'obtention d'un module d'Young pour une fibre de PE de 222 GPa pour un taux d'étirage de 250x (25000%). Cette valeur est à rapprocher du module d'élasticité du cristal pur de PE d'environ 240 GPa dans la direction de chaîne.

Cette évolution se faisant donc au détriment du module ou de l'allongement mesuré dans le sens transversal, on observe une fragilisation du matériau si on le sollicite dans une autre direction que le sens d'étirage. La figure I-10 nous permet d'étudier la reprise en traction d'un échantillon de polystyrène pré-étiré de 300% en faisant varier l'angle d'essai.

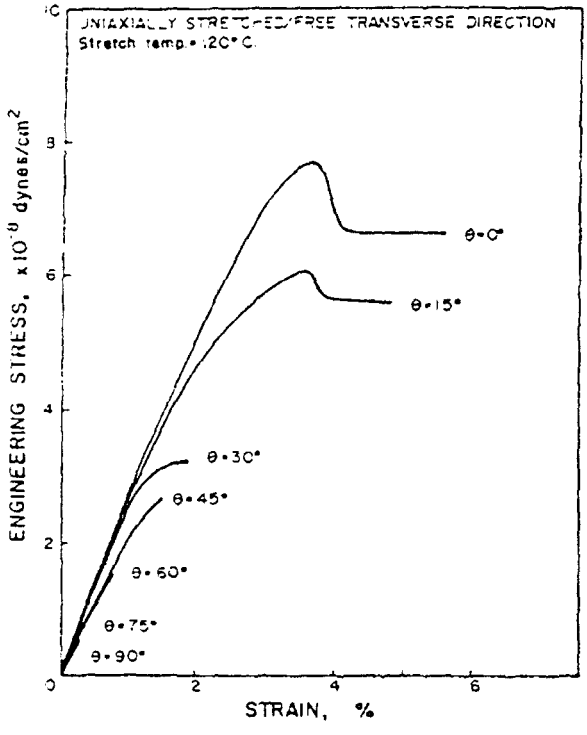


Figure I-10 : Influence de l'angle d'essai sur les propriétés mécaniques d'un PS pré-étiré [10]

L'étirage d'un échantillon dans deux directions perpendiculaires de façon simultanée tend à réduire cette anisotropie des propriétés. Les figures I-11, 12 nous montrent l'évolution du module d'élasticité et de l'allongement à la rupture en fonction de l'angle entre la direction d'essai et la première direction d'étirage (MD : machine direction) pour des échantillons de PPS ayant subi des biétirages à taux variables.

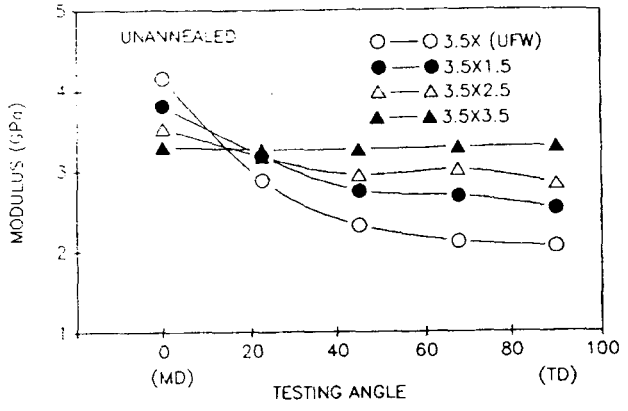


Figure I-11 : Influence de l'angle d'essai sur le module d'élasticité de films PPS biétirés à différents taux [7]

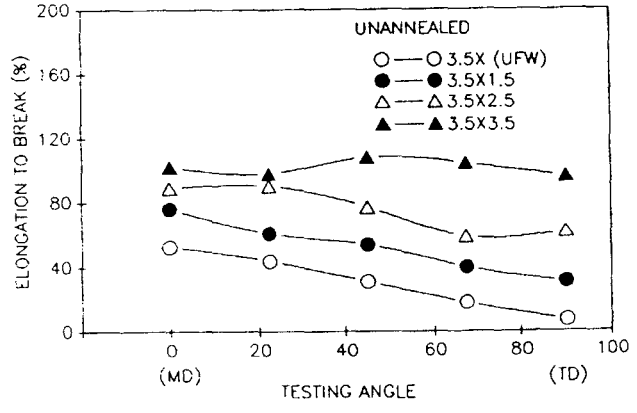


Figure I-12 : Influence de l'angle d'essai sur l'allongement à rupture de films PPS biétirés à différents taux [7]

On constate aisément que pour un étirage uniaxial simple (3.5x), le module comme l'allongement sont maximum dans la direction d'étirage, puis diminuent ensuite jusqu'à la direction perpendiculaire à la direction d'étirage. Dès que le taux d'étirage dans la direction transverse augmente, l'anisotropie des propriétés se réduit jusqu'à obtenir pour un taux de biétirage équilibré (3.5x3.5), des propriétés constantes quelque soit l'angle d'essai. Le matériau présente alors une texture planaire équilibrée.

De la même manière, la perméabilité se trouve très affectée par l'orientation résultante d'un étirage. La figure I-13 nous montre l'influence du taux d'étirage sur la

perméabilité à l'oxygène d'un polypropylène alors que la figure I-14 en illustre l'évolution lors d'une reprise en étirage transverse du matériau pré-étiré (λ_M=6,5).

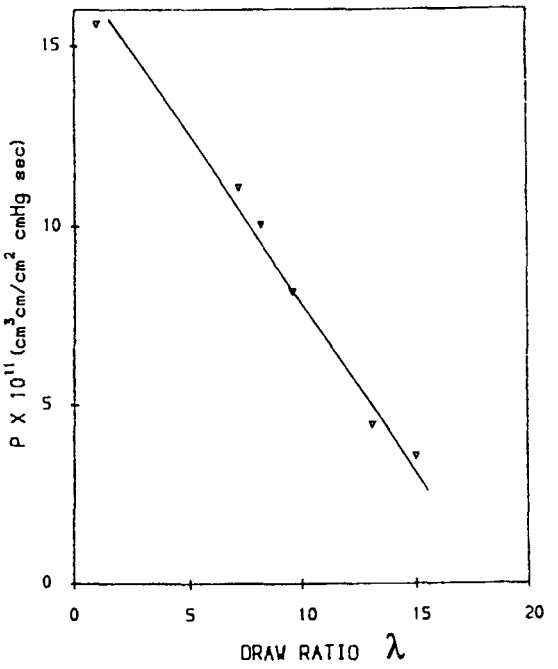


Figure I-13 : Influence d'un étirage uniaxial à 135°C sur la perméabilité à l'oxygène d'un polypropylène [12]

Ainsi, la perméabilité du polypropylène étiré d'un taux de 15x est diminuée d'un facteur 3. La perméabilité est gouvernée par la phase amorphe. En l'absence de variation notable de cristallinité, les auteurs attribuent la chute de perméabilité à la réduction de mobilité des espèces diffusantes au sein du matériau du fait l'orientation des chaînes amorphes qui agissent ainsi comme une barrière.

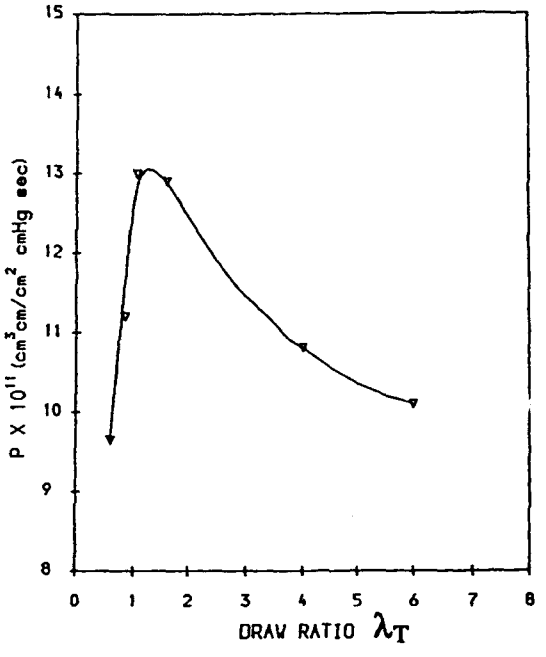


Figure I-14 : Influence de la reprise en étirage transverse à 135°C sur la perméabilité d'un polypropylène pré-étiré à λ_M=6.5 [12]

Dans les tous premiers stades de l'étirage transverse (jusqu'à un taux $\lambda_T \approx 1,5$), la perméabilité du polypropylène augmente. La structure uniaxiale initiale est rapidement détruite par la contrainte transversale entraînant ainsi la création d'espaces améliorant la diffusivité. Puis, la structure adopte une nouvelle configuration dans le plan de biétirage entraînant ainsi la diminution de la perméabilité, vraisemblablement en raison du développement d'une texture cristalline planaire. Pourtant, les effets barrières de la bi-orientation apparaissent moindres que dans le cas de l'orientation uniaxiale. La dispersion des chaînes amorphes dans le plan de biétirage réduit leur immobilisation cohésive et permet la création d'état activé, étape nécessaire au phénomène de diffusion.

II.3.2 L'influence des paramètres d'étirage sur l'orientation moléculaire

Influence de la vitesse

La figure I-15 montre l'évolution type de courbes contrainte-déformation de PET à 100°C pour des vitesses d'étirage croissante.

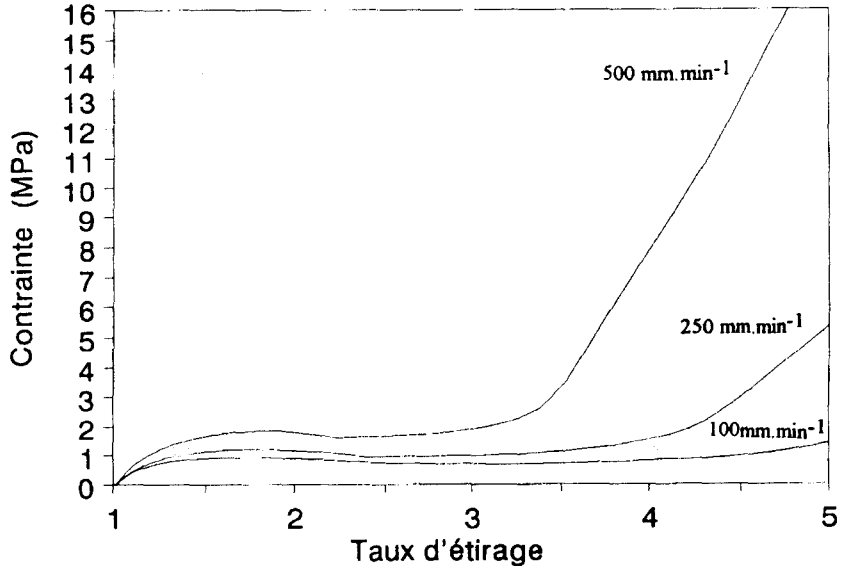


Figure I-15 : Influence de la vitesse sur les courbes contrainte-déformation[13]

De façon générale, lorsque la vitesse augmente, le niveau global de contrainte de la courbe augmente (Module d'Young, Contrainte au seuil d'écoulement et à la rupture), alors que le niveau global de déformation diminue (Allongement à la rupture).

Toutefois, pour des vitesses d'étirage élevées, il convient de tenir compte des phénomènes d'auto-échauffement. Si la vitesse d'étirage est élevée, la chaleur dégagée pour la déformation plastique dans la striction n'a pas le temps de diffuser et le matériau peut subir une rupture thermique par ramollissement local. D'autre part, certains polymères ont tendance à subir des transformations de phase (Cristallisation, changement de phase) durant l'étirage. Ainsi, dans le cas présenté **[13]**, le PET cristallise durant la phase de traction entraînant ainsi une augmentation du niveau de contraintes. Le durcissement ne rend donc pas compte uniquement d'un effet de vitesse mais aussi de la cristallisation induite.

L'orientation moléculaire se trouve aussi très affectée par le choix de la vitesse d'étirage. DARGENT a montré que pour des vitesses d'étirage comprise entre 50 et 500 mm/min, l'orientation moléculaire d'un polyéthylène téréphtalate (PET) mesurée par biréfringence augmente.

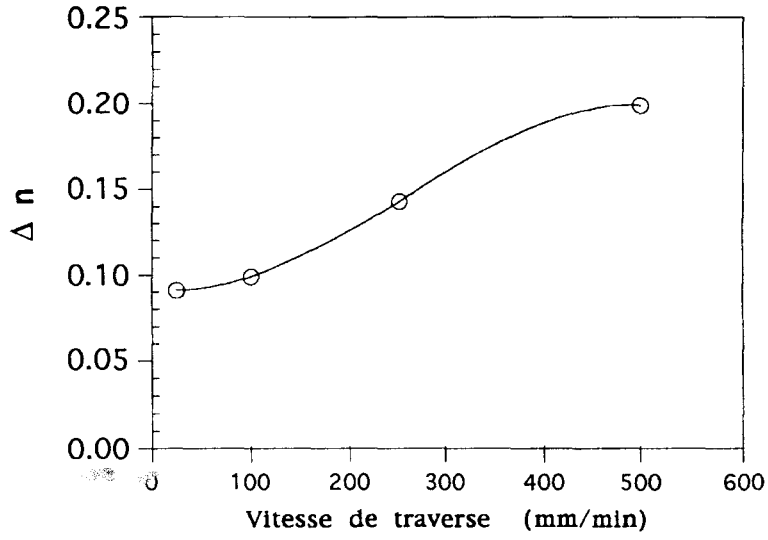


Figure I-16 : Evolution de la biréfringence avec la vitesse d'étirage [13]

La biréfringence est une mesure de l'orientation d'un matériau, elle est basé sur la mesure comparative des indices de réfraction dans différentes directions. Elle sera présenté au chapitre II.

De la même manière sur des échantillons de PET, Matthews [14] observe l'absence de pic de traction pour les faibles vitesses de déformation, caractéristique d'un comportement caoutchoutique. Aux plus hautes vitesses, un pic de traction correspondant à l'amorce de striction au sein du matériau est observable. La magnitude de ce pic augmente avec la vitesse d'étirage. La biréfringence augmente avec le taux d'étirage, cette variation est plus importante pour les fortes vitesses d'étirage. On retrouve là encore l'effet de cristallisation induite par l'étirage.

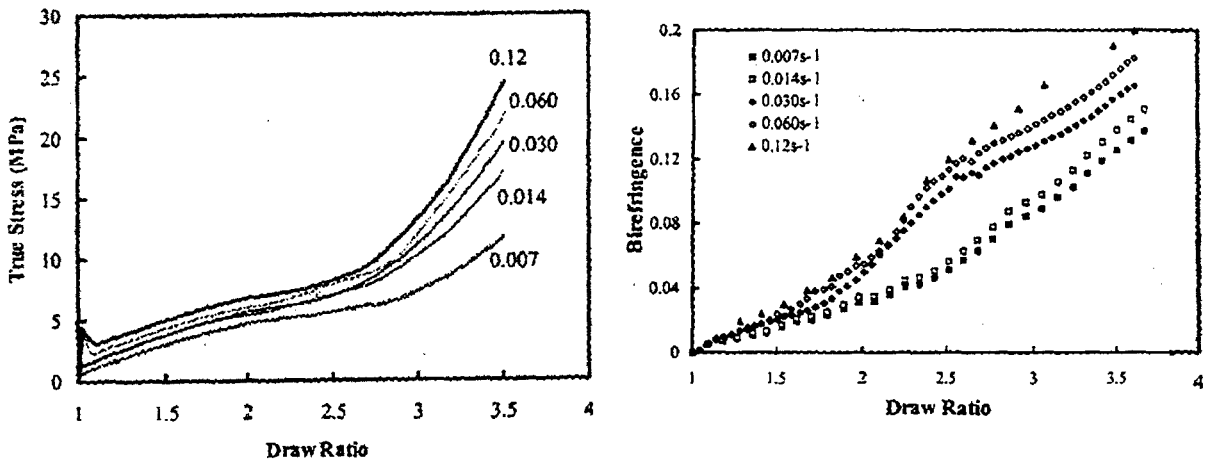


Figure I-17 : Influence de la vitesse sur le comportement en traction et sur la biréfringence de PET [14]

Influence de la Température

La température est un paramètre clé de l'étirage. D'une manière générale, l'influence de la température est contraire à celle de la vitesse. Lorsque la température augmente, l'étirabilité du film augmente.

La figure I-18 illustre l'effet de la température d'étirage à une vitesse constante (v=500 mm/min soit $\dot{\varepsilon}=0{,}14s^{-1}$) pour un polymère semi-cristallin, en l'occurrence le PET dont la Tg se situe autour de 70°C.

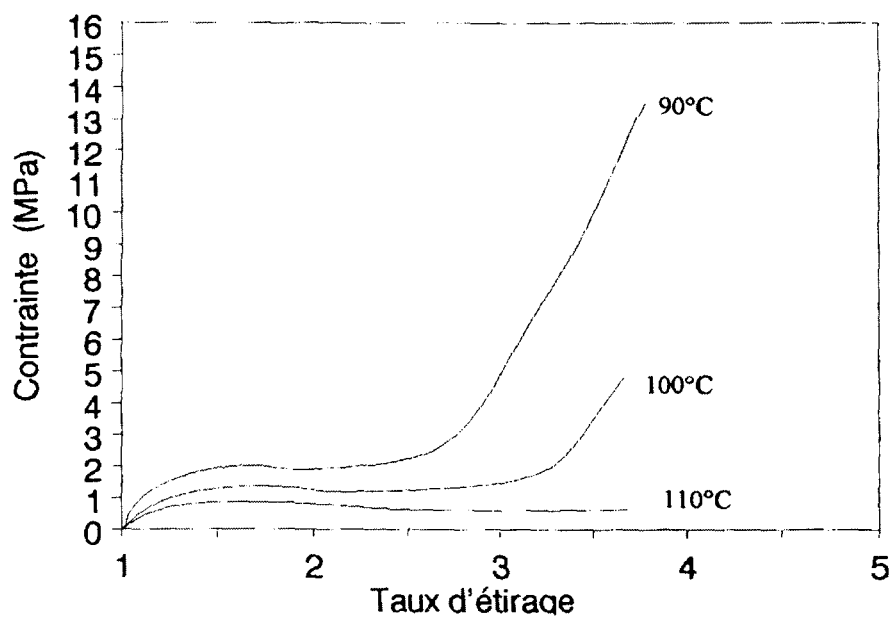


Figure I-18 : Influence du choix de la température d'étirage [13]

Globalement, lorsque la température d'étirage est inférieure à la température de transition vitreuse, la mobilité des chaînes macromoléculaires au sein de la phase amorphe est faible, ce qui gêne l'étirage du matériau. Au-dessus de Tg, bien qu'il s'agisse toujours de mécanismes d'état solide dans le cas d'un polymère semi-cristallin l'étirage est facilité par la déformation de la phase amorphe à l'état caoutchoutique.

La température influence aussi de façon significative l'orientation moléculaire. DARGENT a montré que pour une température d'étirage croissante ($\dot{\varepsilon}=0,14s^{-1}$) , l'orientation mesurée par biréfringence décroît très fortement.

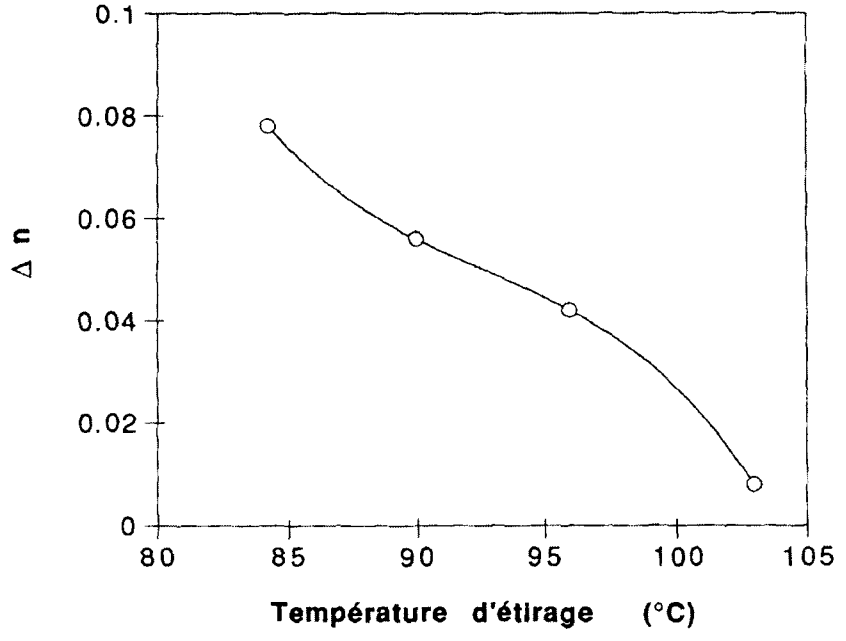


Figure I-19 : Influence de la température sur la biréfringence [13]

Cet effet à vitesse de sollicitation constante traduit la possibilité du matériau à température croissante de relaxer l'orientation imposée.

III. Etirabilité du polyamide 6

Le polyamide 6 est un thermoplastique semicristallin de motif :

$$-\left(-\left(CH_2\right)_5-CONH-\right)-$$

Sa transition vitreuse se situe autour de 40°C et son taux de cristallinité peut atteindre 40%.

Il est caractérisé par la présence de liaisons hydrogènes entre les groupements NH et CO. Ces "ponts" hydrogène se forment entre les chaînes ou à l'intérieur d'une même chaîne et sont responsable d'une plus forte cohésion inter et intra moléculaire. Ceci a pour conséquence bénéfique d'empêcher la diffusion de gaz comme le dioxyde de carbone, l'oxygène, l'azote ou l'hélium dans le matériau.

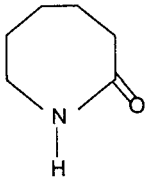
III.1 Synthèse du polyamide 6

La première synthèse du PA 6 a été réalisée par PAUL SCHLACK (1897-1987) le 29 Janvier 1938 au sein du laboratoire de recherche de la IG Farbenindustrie AG. Un accord commercial avec la société DuPont signé le 23 Mai 1939 lance de façon officielle la production du polyamide 6.

Le principe même de synthèse du PA6 n'a que peu évolué depuis sa création. Il existe en effet 2 techniques de synthèse :

- La polyaddition du ε-caprolactame

Le ε-caprolactame est une molécule cyclique de formule :



Afin d'ouvrir le cycle, on utilise un amorceur de propagation qui se trouve être soit :

- de l'eau
- un aminoacide (dans ce cas, l'acide ε-aminocaproïque)
- ou un carboxylate d'ammonium

L'initiation se fait alors à une température supérieure à la température de fusion du polymère.

Il est aussi possible d'effectuer une polyaddition anionique du ε-caprolactam.

- La polycondensation d'un aminoacide

Les réactions se font entre les fonctions chimiques terminales acide et amine de l'acide ε-amino caproïque, avec libération d'une molécule d'eau.

Ces différentes techniques de synthèse ont conduit à la dénomination du polyamide 6 sous d'autres noms:

Le NYLON 6

Le poly(ε-caprolactame)

Le polycaproamide

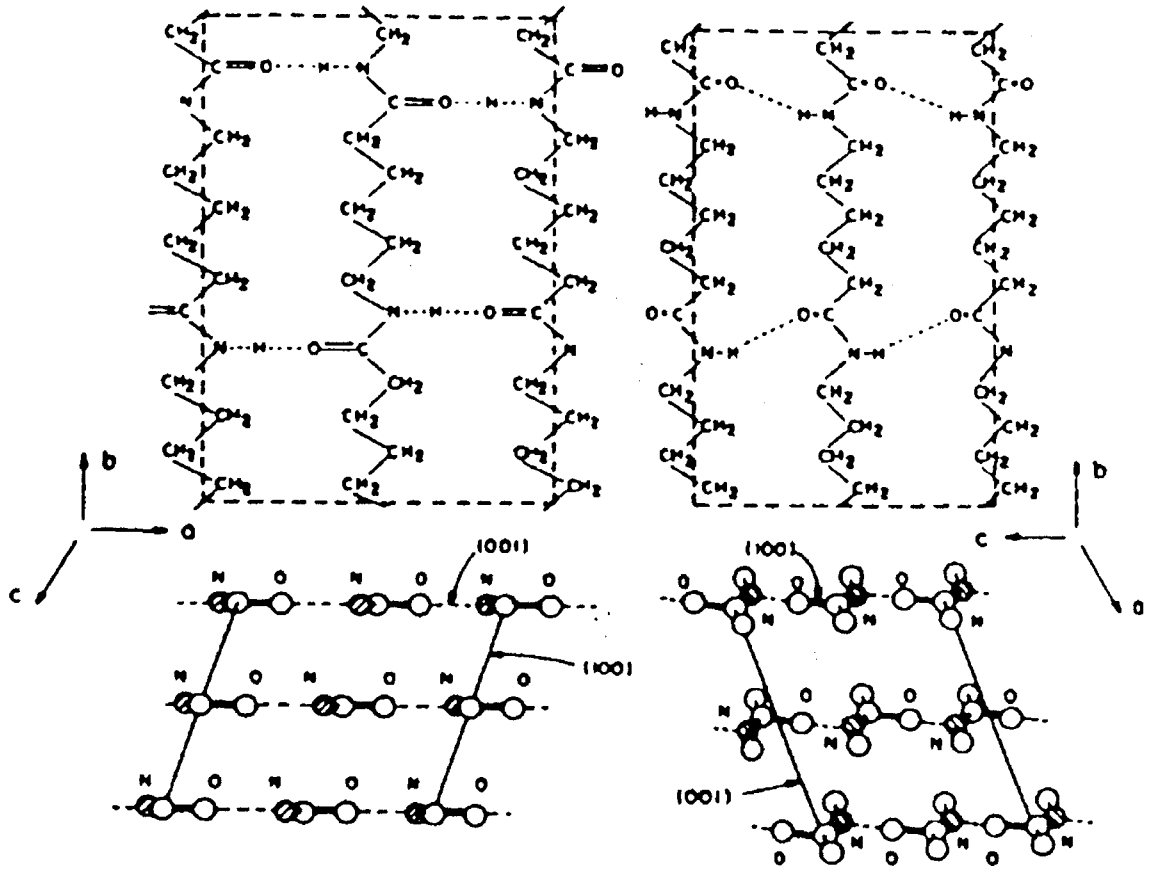
Le poly[imino (1- oxo hexaméthylène)]

III.2 Structure cristalline du PA6

Le polyamide 6 peut cristalliser sous 2 formes cristallines différentes nommées α et γ et une forme mésomorphe β.

Forme α : C'est la phase la plus stable thermodynamiquement. Sa température de fusion se situe autour de 222°C. HOLMES [15] l'a décrite comme une structure monoclinique de paramètres a=9,56 Å, b=17,24 Å, c=8,01 Å et β=67,5°. Les chaînes sont orientées suivant l'axe b et les liaisons hydrogènes se forment entre chaînes antiparallèles dans un plan (002).

Forme γ : Une seconde phase stable existe dans le PA6; c'est la forme γ caractérisée par un point de fusion de l'ordre de 214°C. Cette phase décrite par ARIMOTO et ses collaborateurs [16] a une structure monoclinique de paramètres a=9,33 Å, b=16,88 Å, c=4,78 Å et β=121°. L'axe des chaînes est situé suivant l'axe b. La principale différence avec la forme α se situe au niveau de l'orientation des groupements NH qui sont tournés de 67° par rapport au plan de la chaîne carbonée. Il est résulte un rétrécissement du paramètre de maille suivant l'axe des chaînes et des liaisons hydrogènes qui se forment dans les plans (200) entre chaînes parallèles.



forme α forme γ

Figure I-20 : Représentation des 2 formes cristallines stables du Nylon 6 [17]

Forme β: Contrairement aux précédentes, la phase β reste très mal connue et fait encore l'objet de nombreuses controverses. Dès 1959, ZIABICKI[18] signale l'apparition d'une phase mésomorphe hexagonale lors de trempe depuis l'état fondu. De nombreux auteurs ont signalé l'existence de phases mésomorphes obtenues dans des conditions de mise en œuvre ou des traitements thermomécaniques assez intenses. Pourtant aucune de ces phases mésomorphes n'a réussi à faire l'unanimité sur son existence.

PARKER [19] regroupera l'ensemble des travaux sur les différentes phases publiés entre 1943 et 1972. Afin de pouvoir réaliser des comparaisons, il convertit toutes les structures dans le même format : une structure monoclinique où b est l'axe de chaînes, a la direction des liaisons hydrogènes et (c sin β)/2 la distance entre les plans contenant les liaisons hydrogènes. Ces résultats corrigés par MURTHY [20] sont présentés dans le tableau I-1.

	Paramètres cristallins				
Auteur	**a**	**b**	**c**	**angle β**	**Structure**
Brill	9.66	17.20	8.32	65	α,Monoclinique
Wallner	9.45	17.08	8.02	68	α, Monoclinique
Holmes	***9.56***	***17.20***	***8.01***	***67.5***	***α, Monoclinique***
Ziabicki	9.60	17.20	9.60	60	β, Hexagonale
Rusher	9.65	17.20	8.11	66.3	α, Monoclinique
Vogelsong	9.58	16.7	9.58	60	γ,Hexagonale
Bradbury	9.64	16.7	9.19	58.3	γ,Orthorombique
Ota	9.62	16.6	9.35	60	γ, Monoclinique
Arimoto	***9.56***	***16.9***	***9.33***	***59***	***γ, Monoclinique***
Illers	9.66	16.68	9.20	58.3	γ,Orthorombique
Illers	9.68	16.68	9.14	59	γ, Monoclinique

Tableau I-1 : Paramètres cristallins des différentes phases signalées dans la littérature [15-19].

(En gras italique : Les 2 phases cristallines stables α et γ.)

En reprenant certaines conditions de mise en œuvre présentées dans ces travaux et en effectuant toute une série de recuit sur des échantillons, PARKER [19] étudie l'interdépendance des paramètres cristallins. La figure I-21 nous montre l'évolution de la distance entre les plans contenant les liaisons hydrogènes et l'angle β. Il apparaît clairement qu'il existe une grande variété de structures possibles: elles appartiennent à deux catégories différentes. Lorsque l'angle β est supérieur à 60°, les liaisons hydrogène se trouvent dans les plans (002) entre chaînes antiparallèles. C'est la forme α. Par contre lorsque β est inférieur à 60°, on tend vers une structure γ où les liaisons hydrogène se forment dans les plans (200).

Il existe alors de part et d'autre une pseudo frontière où β=60° une multitude de structure que les auteurs dénomment structure mésomorphe.

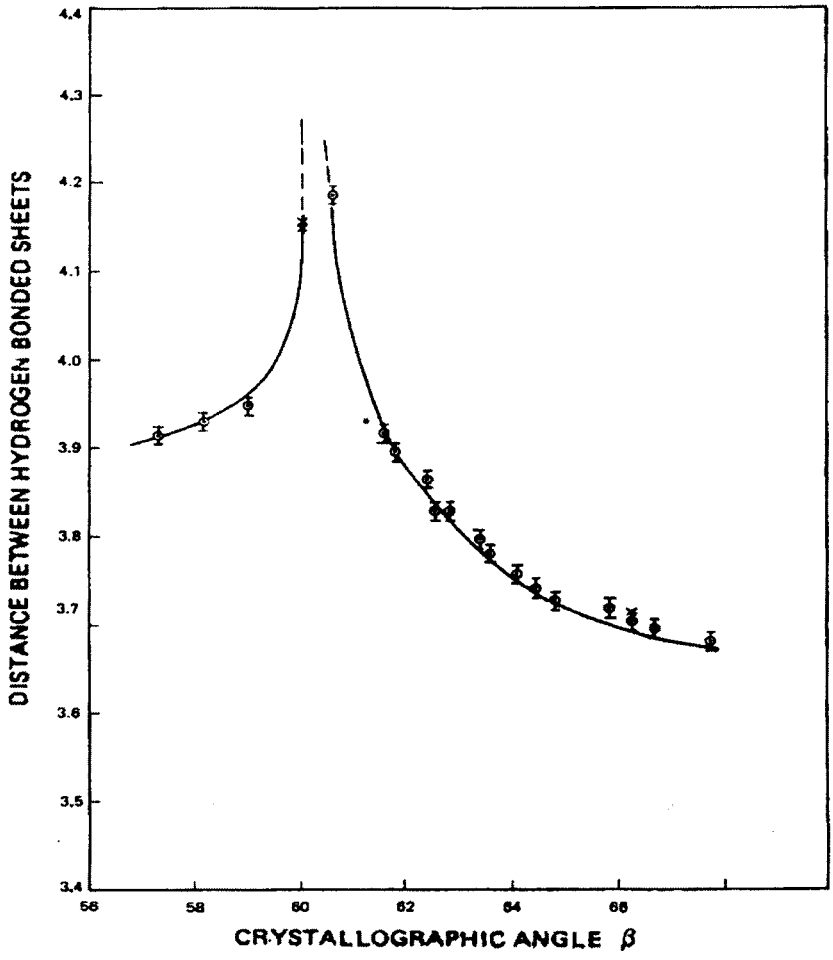


Figure I-21 : Evolution des paramètres cristallins [16]

La forme β=60° est la structure hexagonale décrite par ZIABICKI [18]. On a alors la relation $\|\vec{a}\| = \|\vec{c}\|$.

Le même travail a été présenté par SALEM et WEIGMANN [21] argumenté de nouveaux résultats. Les auteurs arrivent à la conclusion qu'il existe une relation continue entre les paramètres c/a et β. Or, MURTHY et MINOR [20] concluront sur le même travail que compte tenu des imprécisions de détermination des différentes phases en présence au sein du matériau, il est difficile de considérer une relation continue mais préfèrent parler de domaines de structures : lorsque β est compris entre 65° et 68° nous sommes alors dans le domaine de la phase α, si β est compris entre 57° et 59°, c'est le domaine de la phase γ. Enfin, si β est compris entre 59° et 65°, nous sommes dans le domaine de structures métastables.

MURTHY [22] dans des travaux récents sur la structure cristalline de la phase mésomorphe suggère que celle-ci ne possède pas une structure unique. Il en propose d'ailleurs une représentation schématique dans la figure I-22.

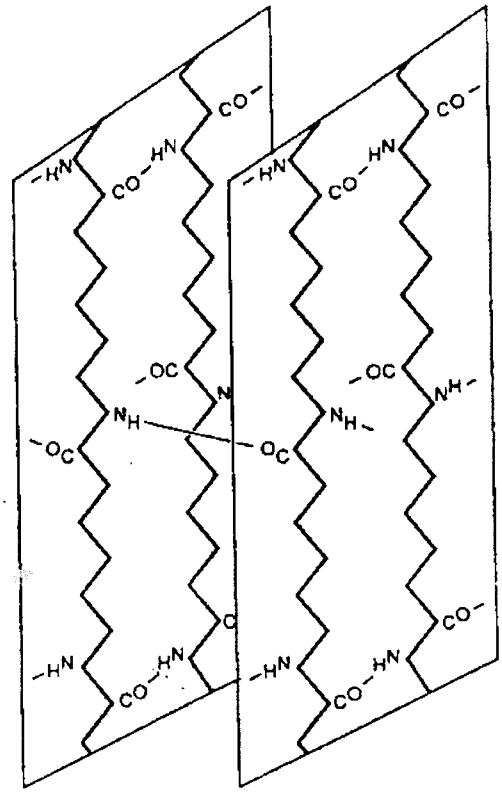


Figure I-22 : Structure de la phase mésomorphe [22]

La forme mésomorphe proposée possède alors une structure type α ou γ, mais toutes les liaisons hydrogènes ne se formant pas dans le même plan, il existe des liaisons hors plan. Cette structure intermédiaire pouvant alors facilement se transformer en forme α ou γ après une série de traitements adéquats.

Différents traitements thermiques ou chimiques permettent d'obtenir de façon majoritaire l'une des phases cristalline. La forme α s'obtient par différentes voies, notamment un lent refroidissement depuis l'état fondu ou un recuit dans de l'eau surchauffée à 150°C ou par traitement au phénol à 0.25M dans du CCl4 pendant 5 h à 30°C suivi d'une régénération à l'eau courante pendant plusieurs jours. La phase γ peut s'obtenir par étirage à haute vitesse depuis l'état fondu ou par traitement à l'iode. La phase mésomorphe semble apparaître lors de trempe.

La diffraction des RX permet de détecter les formes cristallines en présence, en particulier la forme α. En effet, comme le montre les travaux de L. Penel [23], les clichés obtenus sur des échantillons de PA6 majoritairement sous forme α, β et γ préparés sur la base des traitements désignés ci-dessus sont très différents. Les formes β et γ ont des clichés de diffraction relativement similaires composés d'un anneau de diffraction assez large situé vers $2\theta=21°$. Au contraire, la forme α présente 2 anneaux concentriques assez fins de même intensité situés vers $2\theta= 20°$ et $2\theta= 24.5°$.

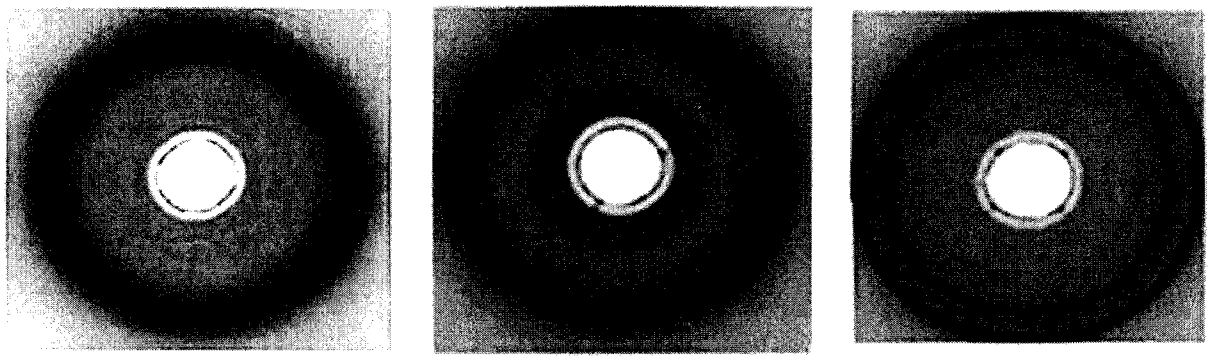


Figure I-23 : Clichés de diffraction des formes cristallines du PA6

III.3 Propriétés mécaniques des différentes formes du PA6

Les propriétés mécaniques des phases α, γ et mésomorphe du Nylon 6 ont été étudiées par de nombreux auteurs. Le travail de L. Penel a notamment permis de mettre en évidence les différents comportements des structures cristallines en traction uniaxiale, comme en atteste la figure I-24.

Le niveau de contrainte de la structure α est toujours plus élevé que celui des formes β et γ. De plus, la forme α ne présente qu'un très faible crochet au niveau du seuil d'écoulement plastique caractéristique d'une déformation homogène. La structure β présente quant à elle un durcissement très marqué de telle sorte qu'à partir d'un niveau de déformation $\Lambda=2,5$, la structure γ présente le plus faible niveau

de contrainte. Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, des transitions de phase induites par la déformation sont à l'origine de ces différentes évolutions.

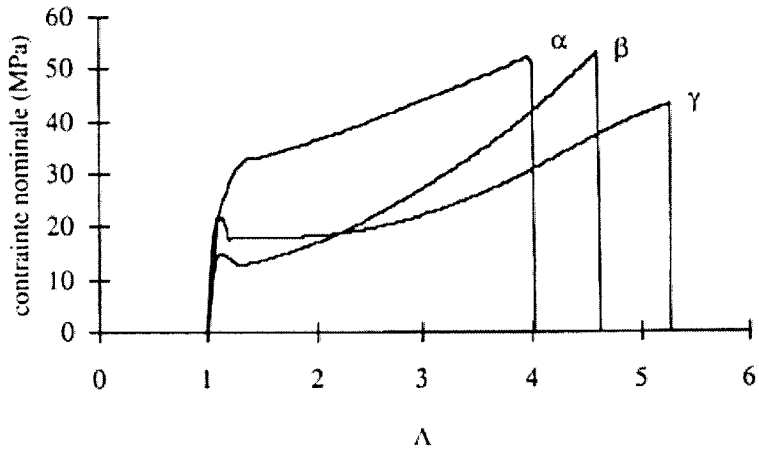


Figure I-24 : Courbes de déformations des 3 structures cristallines à 120°C

Hoashi [24] a également mis en évidence les comportements différents des formes α et mésomorphe. Ainsi, la figure I-25 qui présente les courbes en traction d'un échantillon sous forme mésomorphe obtenue par trempe (ORIGINAL) et sous forme α obtenue par traitement thermique à 212°C révèle un seuil d'écoulement systématiquement plus important pour la forme α. Ainsi pour une même température de 59°C, la contrainte à l'écoulement de la phase α est d'environ 56 MPa alors qu'elle n'est que de 31 MPa pour la phase mésomorphe. Cette différence peut en partie s'expliquer par l'hétérogénéité des liaisons hydrogènes dans la phase mésomorphe.

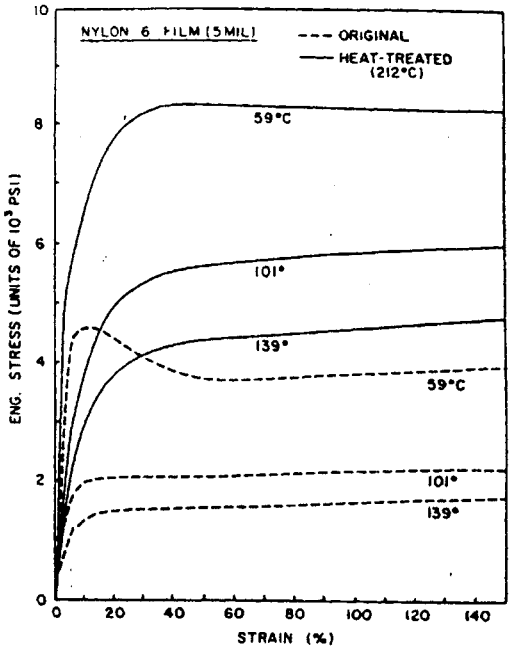


Figure I-25 : Courbe Contrainte-Déformation des structures α et mésomorphe d'après HOASHI [24]

III.4 Transitions de phases induites thermiquement

Les essais de recuit de 30 minutes à différentes températures réalisés par L. Penel[23] nous permettent d'étudier la stabilité thermique des 3 phases du PA6. Comme l'illustre les figures I-26 et I-27, les 2 formes cristallines α et γ apparaissent stable en température.

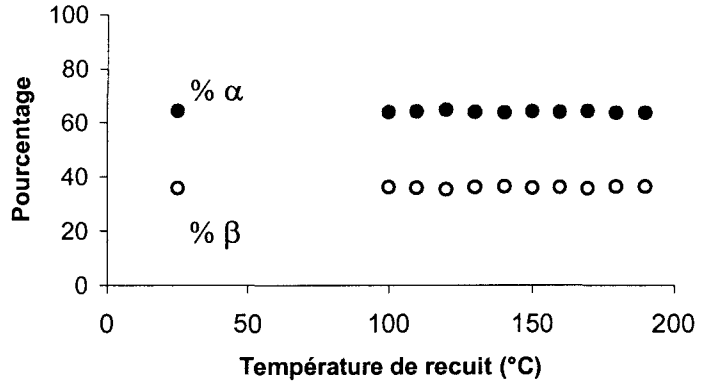


Figure I-26 : Stabilité thermique de la phase α

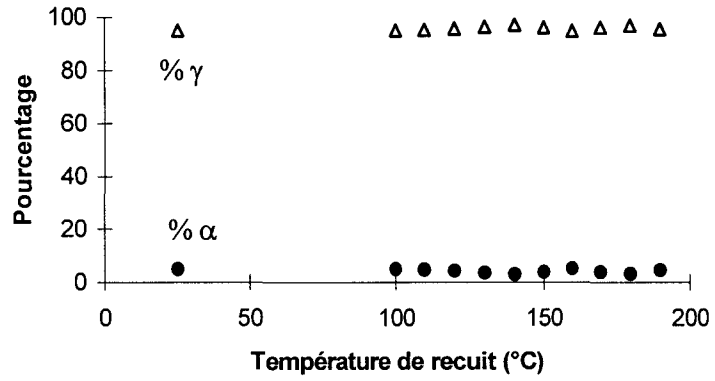


Figure I-27 : Stabilité thermique de la phase γ

La figure I-28 représente l'influence du recuit sur des matériaux majoritairement sous forme β.

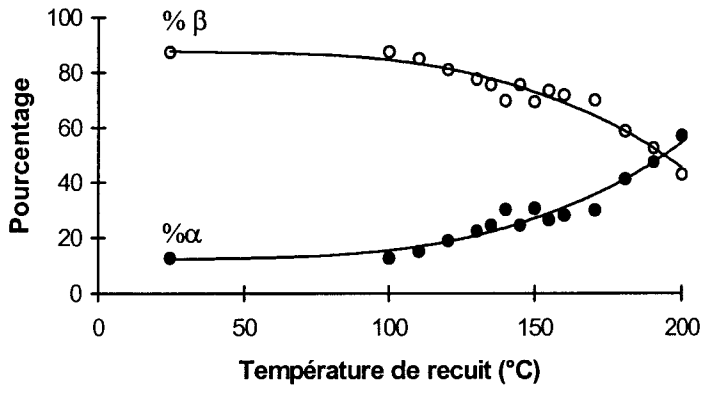


Figure I-28 : Stabilité thermique de la phase β

La forme β (≈85%) se transforme progressivement en forme α sous l'influence de la température. Cette transformation débutant à 100°C, s'accentue au delà de 170°C. On notera, par ailleurs, que même un recuit de 30 minutes à 200°C (soit seulement -22°C sous la température de fusion de la phase α), ne permet pas d'obtenir une forme α pure.

III.5 Transitions de phases induites par étirage

La stabilité mécanique des 3 phases du PA6 a été étudié à partir d'essais de traction à 120°C. Comme le montre la figure I-29, la proportion de phase β diminue linéairement avec le taux d'étirage au profit de la phase α.

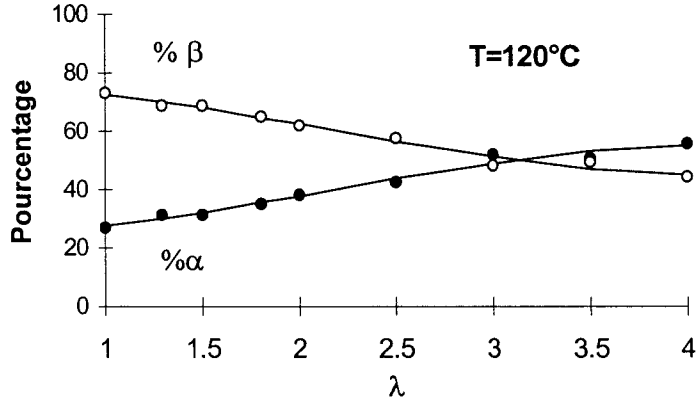


Figure I-29 : Changement Structural induit par déformation

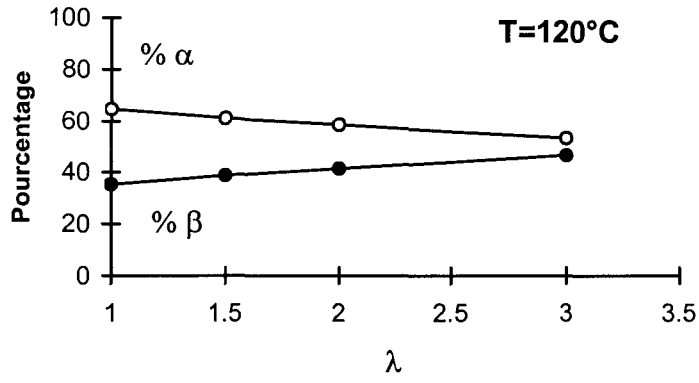


Figure I-30 : Changement structural induit par déformation

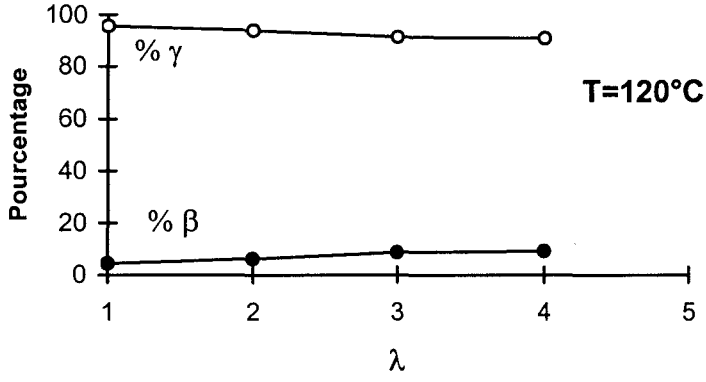


Figure I-31 : Changement structural induit par déformation

Macroscopiquement, les proportions de phase dans les matériaux majoritairement α et γ n'évoluent pas sous l'effet de la déformation.

MIYASAKA [25] signale l'existence d'une transition de phase sous contrainte. A partir d'échantillons sous forme de fibre multi-filamentaire très orienté de phase γ obtenue après traitement à l'iode, il effectue une série de profils de diffraction X sous différentes valeurs de charge.

Lors de la mise sous charge, les profils de diffraction laisse apparaître une nouvelle phase qui se retransforme partiellement en phase γ lors de la décharge. Cette phase induite qui semble persister après décharge se transforme en phase γ après recuit, ce qui illustre son caractère instable. A partir d'une contrainte critique $\sigma \cong 400$MPa,

cette phase induite évolue vers la phase α comme en témoigne les deux pics de diffraction situées vers $2\theta=20°$ et $2\theta=24°$.

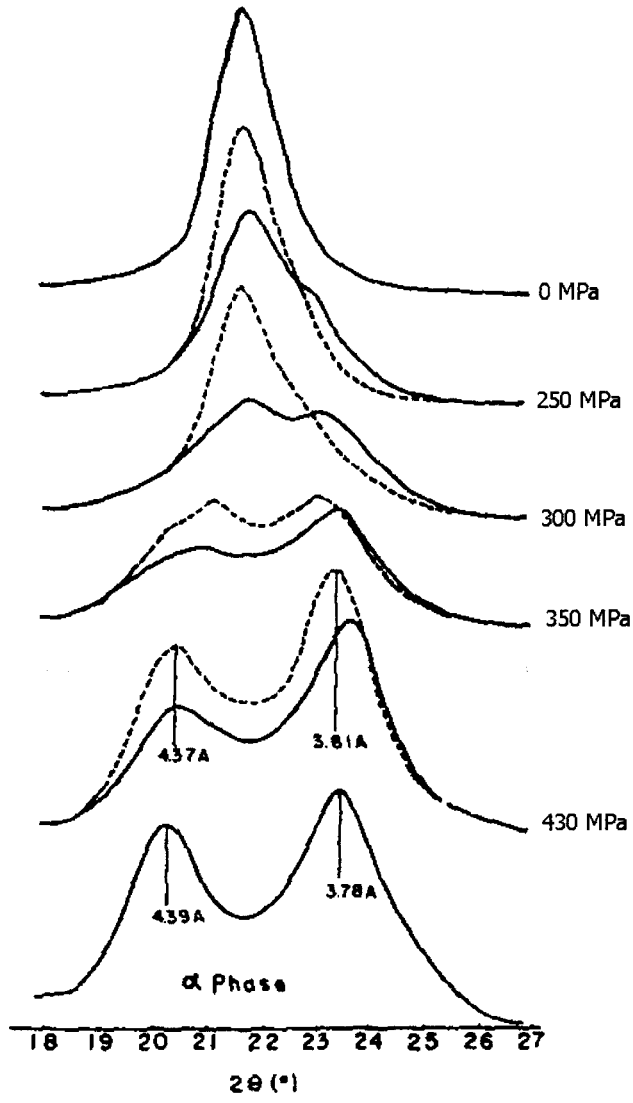


Figure I-32 : Profils de diffraction X du Nylon 6 [25]

L'étirage du matériau entraîne, dans la direction d'étirage, l'allongement des chaînes macromoléculaires au sein des lamelles cristallines se rapprochant d'une structure α, mais toujours avec un système de liaisons hydrogènes entre chaînes parallèles (type γ). A partir d'une contrainte critique, le système de liaisons hydrogène entre chaînes parallèles devient instable en raison de l'extension des chaînes et les liaisons se reforment alors entre chaînes antiparallèles donnant ainsi naissance à une phase α stable.

De la même manière, MURASE [26] ont étudié l'influence des hautes vitesses sur l'étirage de fibres de polyamide 6. La figure I-33 nous montre l'évolution de l'orientation globale du matériau mesurée par biréfringence pour des vitesses comprise entre 5 et 12 km/min.

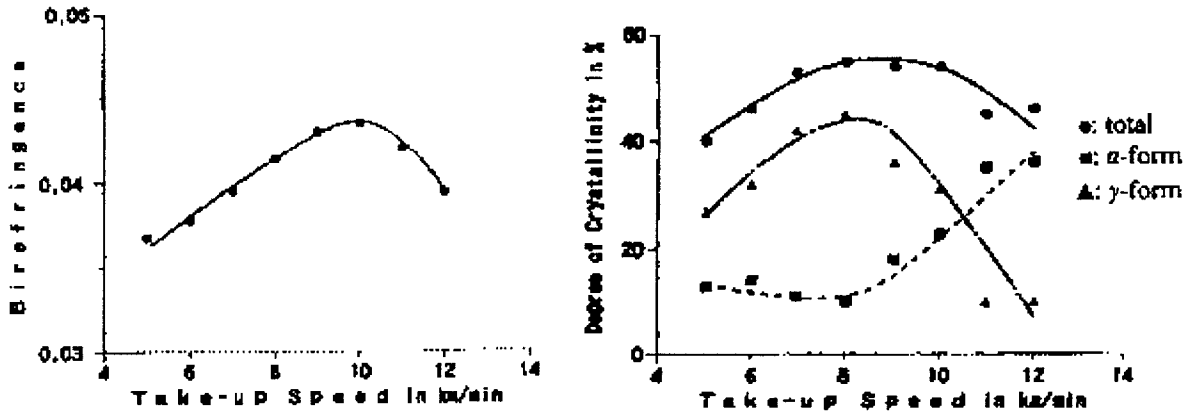


Figure I-33 : Influence de la vitesse sur la biréfringence [26]

La biréfringence semble atteindre un maximum pour une vitesse de 10 km/min, pour ensuite diminuer pour les vitesses supérieures. L'auteur attribue cette diminution de biréfringence par une transition de phase entre α et γ autour de 10 km/min et par la différence d'intensité entre les composantes des phases α, γ et amorphe de la biréfringence. Cette transition qu'il met en évidence en mesurant le taux de cristallinité global et celui des 2 phases α et γ, illustre parfaitement l'influence de la vitesse d'étirage sur la nature des phases cristallines en présence dans le polyamide 6 et l'évolution de leurs taux respectifs.

L'étirage des polymères thermoplastiques induit d'importantes modifications dans l'arrangement macromoléculaire, à la fois dans les phases amorphes et cristallines. Les phénomènes d'orientation résultants sont fortement influencés par les paramètres température et vitesse de déformation.

Le biétirage est susceptible de conférer des propriétés originales aux films thermoplastiques, notamment en termes de propriétés mécaniques et barrière aux gaz.

Le cas du Polyamide 6 s'avère particulièrement complexe, en raison de l'existence de liaisons interchaînes de type hydrogène qui conditionnent les arrangements macromoléculaires spécifiques de ce matériau. En outre, la coexistence de formes cristallines distinctes et leur évolution différenciée selon les conditions de sollicitation rend leur mise en œuvre délicate.

Références Bibliographiques

[1] Document Commercial D.M.T. sur le biétirage industrielle
(1993)

[2] De VRIES A.J., BONNEBAT C.,BEAUTEMP J.
J. of Polymer Science : Polymer Symposium,**58**,109-156,(1977)
Uni- and biaxial orientation of polymer films and sheets

[3] T.M. LONG Biaxial Stretcher
Notice Technique,(1992)

[4] MONASSE B.
Thèse, Université Claude Bernard-Lyon I,(1987)
Etude des cinétiques de cristallisation de polyoléfines. Influence sur les structures et les morphologies.

[5] PETERLIN A.
J. of Materials Science,**6**,490-508,(1971)
Molecular model of drawing PE and PP

[6] PETERLIN A.
Polymer engineering and science,**17(3)**,183-193,(1977)
Plastic deformation of crystalline polymers

[7] SCHULTZ J.M.
Polymer Mat. Sci., Prentice Hall, Englewood Cliffs
New Jersey,500,(1974)

[8] YOUNG R.J.,BOWDEN P.B.,RITCHIE J.M.,RIDER J.G.
J. of Materials Science,**8**,23-36,(1973)
Deformation mechanisms in oriented high-density PE

[9] KANAMOTO T.,TSURUTA A.,TANAKA K.,TAKEDA M., PORTER R.S.
R.S. Polym. J.,**15(4)**,327,(1983)
On ultra high tensile modulus by drawing single crystal mats of high molecular weight PE

[10] MATSUMOTO K.,FELLERS J.F.,WHITE J.L.
Pages 105-109
Uni- and biaxial orientation development and mechanical properties of PS films

[11] MAEMURA E.,CAKMAK M.,WHITE J.L.
Polymer Engineering & Science,**29(2)**,140-150,(1989)
Characterization of crystallinity, orientation, and mechanical properties in biaxially stretched Poly(p-phenylene Sulfide) films

[12] TARAIYA A.K., ORCHARD G.A.J.,WARD I.M.
J. of Applied Polymer Science,**41**,1659-1671
The diffusion of oxygen through uniaxially and biaxially drawn polypropylene

[24] HOASHI K.,KAWASAKI N.,ANDREWS R.D.
Pages 283-296
Morphological changes in Nylon 6 and effect on mechanical properties. IV-Stress-strain cycles

[13] DARGENT E.
Thèse de doctorat de l'université de ROUEN,(1992)
Evolution de la microstructure de films polyester soumis à un traitement thermomécanique

[14] R.G. MATTHEWS, A.AJJI, M.M. DUMOULIN, R.E. PRUD'HOMME
SPE RETEC,471-480,(1995)
International Symposium on Orientation of Polymers : Application to Films and Fibers,23-25 Septembre,1995, Boucherville,Canada

[15] HOLMES D.R., BUNN C.W., SMITH D.J.
J. of polymer science,**17**,159-177,(1955)
The crystal structure of polycaproamide : Nylon 6

[16] ARIMOTO H., ISHIBASHI M.,HIRAI M.
J. of polymer science : Part A,**3**,317-326,(1965)
Crystal structure of the gamma-form of Nylon 6

[17] LIN L., ARGON A.S.
Macromolecules,**25**,4011-4024,(1992)
Deformation resistance in oriented Nylon 6

[18] ZIABICKI A.
Kolloid-Zeitschrift,**Band 167-Heft 2**,132-141,(1959)
Über die mesomorphe beta-form von polycapronamid und ihre umwandlung in die kristalline form alpha

[19] PARKER J.P.,LINDENMEYER P.H.
J. of Applied Polymer Science,**21**,821-837,(1977)
On the crystal structure of Nylon 6

[20] MURTHY N.S.,MINOR H.
Polymer comm.,**32(10)**,291-300,(1991)
A discussion of the structural changes in Nylon 6 and comments on Salem and Weigmann's paper

[21] SALEM D.R.,WEIGMANN H.D.
Polymer comm.,**30**,336-337,(1989)
Further discussion of the crystal structure of Nylon 6

[22] MURTHY N.S.
Polymer comm.,**32(10)**,301-305,(1991)
Metastable crystalline phases in Nylon 6

[23] PENEL-PIERRON L.
Thèse, Université des Sciences et Technologie de Lille,(1998)
Transition de phase induite par déformation dans les polymères à liaisons hydrogène : cas des copolymères éthylène/alcool vinylique et du polyamide 6.

[24] HOASHI K.,KAWASAKI N.,ANDREWS R.D.
Pages 283-296
Morphological changes in Nylon 6 and effect on mechanical properties. IV-Stress-strain cycles

[25] MIYASAKA K.,MAKISHIMA K.
J. of Polymer Science: Part A-1,**5**,3017-3027,(1967)
Transition of Nylon 6 gamma-phase crystals by stretching in the chain direction

[26] MURASE S.,KASHIMA M.,KUDO K.,HIRAMI M.
Macromol. Chem. Phys.,**198**,561-572,(1997)
Structure and properties of high-speed spun fibers of Nylon 6

Chapitre II

Matériaux et Techniques expérimentales

I. Les Matériaux Etudiés 41

I.1.1 Présentation des variétés 41

I.1.2 Caractéristiques structurale 42

II. Techniques Générales 43

II.1 Comportement Plastique 43

II.1.1 Traction Uniaxiale 43

II.1.2 Sollicitation biaxiale 43

II.1.3 Contrainte Vraie _ Déformation Vraie 46

II.2 Caractérisation de la Structure 47

II.2.1 La Spectrométrie Infrarouge 47

II.2.2 Les fonctions d'orientation 48

II.2.3 Le dichroïsme infrarouge 52

II.2.3.1 Cas d'une orientation uniaxiale 52

II.2.3.2 Orientation biaxiale 54

III. La Machine de Biétirage 57

III.1 Présentation Générale 57

III.1.1 Le cadre de biétirage 58

III.1.2 Les capteurs de force 59

III.1.3 Le système de mesure 60

III.1.4 Le système de chauffage 60

III.1.5 L'automate TSX 67-20 60

III.1.6 Le programme « PROTO » 61

III.2 Etalonnage de la machine de biétirage 62

III.2.1 Cartographie de la température 62

III.2.2 Etalonnage des vitesses 65

III.2.3 Etalonnage des capteurs de forces 65

III.2.3.1 Les Frottements à Vide 66

III.2.3.1.1 Les conditions d'essais 66

III.2.3.1.2 Répétitivité des Essais 67

III.2.3.1.3 Influence de la vitesse 68

III.2.3.1.4 Influence de la température 68

III.2.3.2 Les Frottements en charge 70

III.2.4 Comparaison du Comportement en traction entre INSTRON et Biétireuse. 71

III.3 Les caractéristiques de la machine de biétirage 73

I. Les Matériaux Etudiés

I.1.1 Présentation des types d'échantillons

Cette étude a porté sur des films de polyamide 6 fournis par la société DSM. Les films nous ont été livrés sous forme de rouleaux d'un longueur de 50 mètres environ. Ils ont une épaisseur moyenne de 90 µm. Cinq conditions de mise en œuvre et/ou de grade de PA6 ont été retenus. Ceux-ci sont résumés dans le tableau II-1.

	PA6 Type I	PA6 Type II	PA6 Type III	PA6 Type IV	PA6 Type V
Température de Chill Roll	25°C	25°C	25°C	100°C	100°C
Agent Nucléant	Oui	Non	Non	Non	Oui
$\overline{Mw}$ (g/mol)	40000	40000	52000	52000	40000
$\overline{Mn}$ (g/mol)	20000	20000	23000	23000	20000
Ip	2	2	2,25	2,25	2
$\overline{DPn}$	170	170	197	197	170

Tableau II-1

L'indice de polymolécularité Ip a une valeur ($Ip = \overline{Mw}/\overline{Mn} \approx 2$) caractéristique des réactions de polycondensations.Le degré de polymérisation en nombre $\overline{DPn}$ représente le nombre moyen de monomères par macromolécules :

$$\overline{Dpn} = \overline{Mn}/Mo \qquad \text{(II-1)}$$

où Mo est la masse moléculaire de l'unité monomère, Mo≈117g/mol.

Les films ont été stockés dans une pièce à température et hygrométrie contrôlées.

I.1.2 Caractéristiques structurale

L'étude réalisée sur ces mêmes films par Laurence PENEL[23] au sein du LSPES de l'Université de Lille et déjà présenté au chapitre I a permis de mettre en évidence les transitions de phase induite par déformation du polyamide 6.

A la température de Chill Roll de 25°C, les matériaux ont subi une trempe assez *sévère*. La structure cristallographique qui en résulte est constituée de nombreux cristaux de petite taille. Sur les clichés de diffraction X (figure II-1), les films des types I et II présentent les anneaux caractéristiques de la forme β.

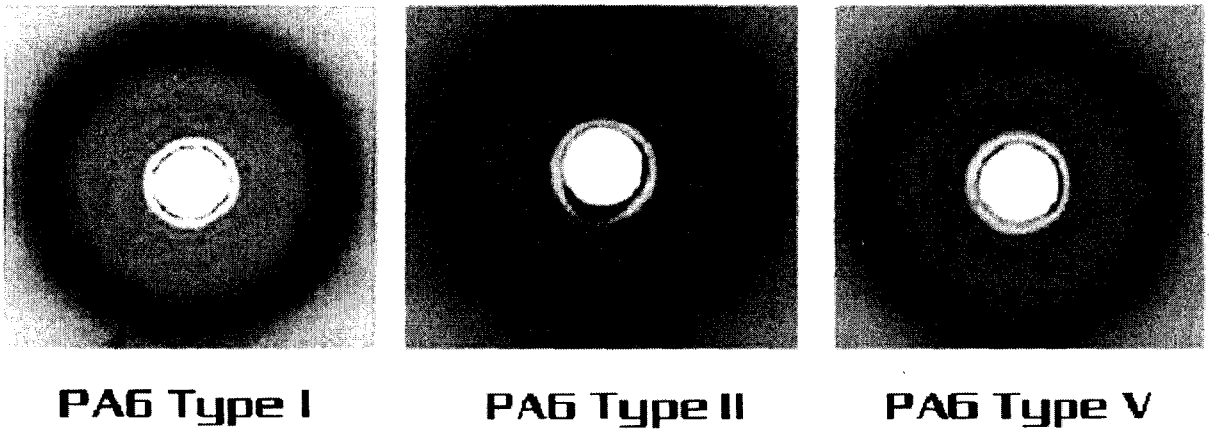


Figure II-1 : Clichés de Diffraction X

Sur le cliché du polyamide 6 type V (Température de Chill Roll 100°C), on retrouve la structure de la forme β. Néanmoins, la largeur de l'anneau principal (constitué des plans diffractants (200),(002) et $(\bar{2}02)$) est plus fine. Ce matériau ayant subi une trempe moins sévère, il possède une structure, mieux ordonnée, constituée de cristaux de plus grande taille.

La structure initiale des films, caractérisé par RX, est donc majoritairement β. Celle-ci est donc susceptible de se transformer en phase α sous l'effet de la déformation et/ou de la température.

II. Techniques Générales

II.1 Comportement Plastique

II.1.1 Traction Uniaxiale

L'étude de la traction uniaxiale est réalisée à l'aide d'une machine Instron (Modèle 1403).

Les éprouvettes de traction uniaxiale sont en forme d'haltère afin de minimiser les effets de bords. La découpe des films est faite à l'emporte-pièce. Les éprouvettes ont une longueur utile L_o=24mm et une largeur l=5mm. Elles sont étirées à une vitesse de traverse constante de 5 mm/min, la vitesse initiale de déformation étant définie par $\varepsilon_o=(V_{traverse}/L_o)$.

Les courbes contrainte - déformation sont présentées sous forme nominale :

$$\text{contrainte nominale : } \sigma = \frac{F}{S_o} \qquad \text{(II-2)}$$

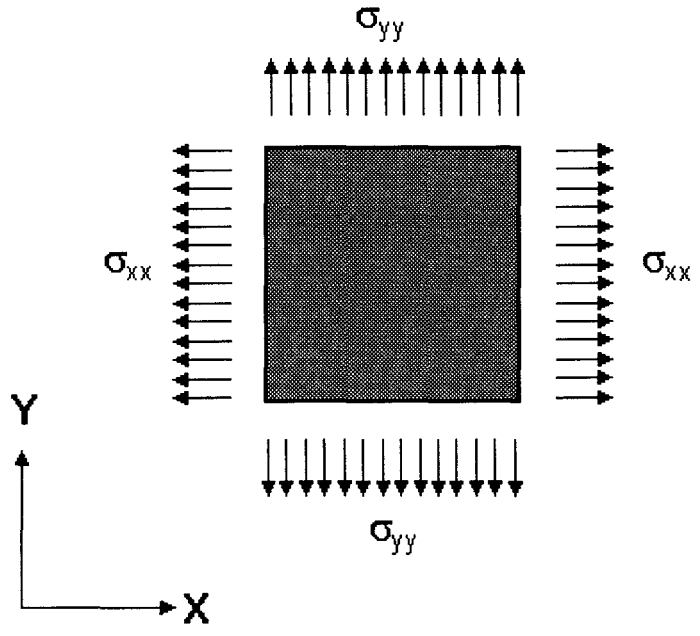
où F est la force de traction et So la section initiale du film

$$\text{déformation nominale : } \Lambda = \frac{L}{L_o} \qquad \text{(II-3)}$$

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

II.1.2 Sollicitation biaxiale

Soit un élément subissant une traction biaxiale ; en régime élastique linéaire :



Dans la configuration illustrée ci-dessus, les déformations dans chaque direction s'expriment à partir des paramètres suivants:

*) Contraintes Principales

*) Le Coefficient de Poisson

*) Contraintes Thermiques

↳ En régime isotherme, $\Delta T = 0$, elles ne sont donc pas prises en compte.

Soit u et v les déplacements d'un point dans les directions x et y.

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{E} - \nu\frac{\sigma_{yy}}{E} = \frac{\partial u}{\partial x} \qquad \text{(II-4)}$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{\sigma_{yy}}{E} - \nu\frac{\sigma_{xx}}{E} = \frac{\partial v}{\partial y} \qquad \text{(II-5)}$$

En exprimant les contraintes en fonction des déformations, on a :

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{(1-\nu^2)}\left[\varepsilon_{xx} + \nu.\varepsilon_{yy}\right] \quad \text{(II-6)}$$

$$\sigma_{yy} = \frac{E}{(1-\nu^2)}\left[\varepsilon_{yy} + \nu.\varepsilon_{xx}\right] \quad \text{(II-7)}$$

Dans le cas d'un biétirage équilibré, on aura :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma \quad \text{(II-8)}$$

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon \quad \text{(II-9)}$$

Le système d'équations devient alors :

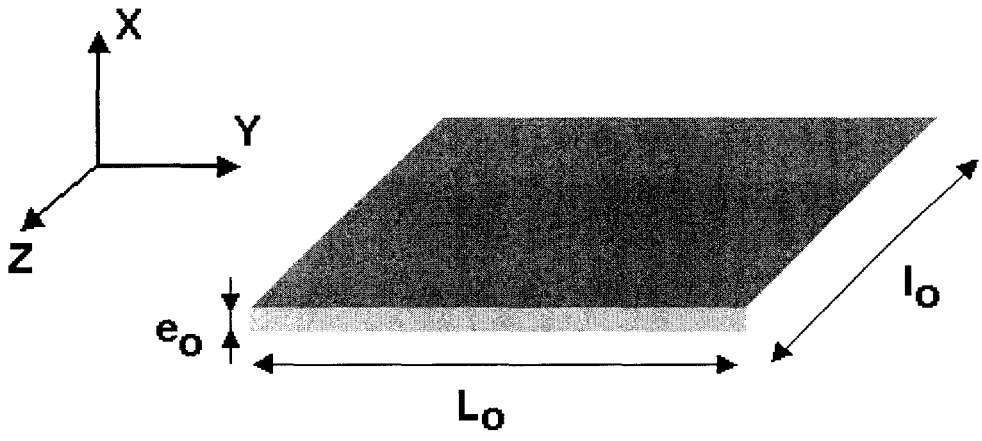
$$\sigma = \frac{E}{(1-\nu)}\varepsilon \quad \text{(II-10)}$$

Le module apparent d'un courbe de biétirage est donc :

$$E_{apparent} = \frac{E}{(1-\nu)} \quad \text{(II-11)}$$

II.1.3 Contrainte Vraie - Déformation Vraie

Soit un élément de dimension initiale L_o, l_o et e_o subissant un essai de déformation biaxiale équilibré.



Les déformations sont définies par :

$$\varepsilon_x = \frac{e}{e_o} - 1$$
$$\varepsilon_y = \frac{L}{L_o} - 1 \qquad \text{(II-12)}$$
$$\varepsilon_z = \frac{l}{l_o} - 1$$

Dans le cas d'un biétirage équilibré, on aura :

$$\lambda = \frac{L}{L_o} = \frac{l}{l_o} \quad \text{et} \quad \frac{e}{e_o} = \frac{1}{\lambda^2} \qquad \text{(II-13)}$$

En supposant le volume constant $(V = L_o.l_o.e_o = L.l.e)$, on aura alors :

$$\sigma_v = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_o}\lambda \qquad \text{(II-14)}$$

II.2 Caractérisation de la Structure

II.2.1 La Spectrométrie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse privilégiée pour l'étude des polymères pour sa capacité à fournir des informations sur :

- la nature chimique du polymère en identifiant les différents groupes d'atomes,
- sur la concentration et la nature des adjuvants,
- sur la morphologie du polymère (cristallinité, orientation).

Le spectre d'absorption des polymères dans le domaine IR de longueur d'onde comprise entre 2 et 50 μm (soit entre 5000 cm^{-1} et 200 cm^{-1}) est un spectre de vibration.

L'absorption du rayonnement électromagnétique est liée a 2 conditions :

a) Que l'énergie du photon corresponde à la différence d'énergie entre niveaux fondamental et excité.

$$\nu = \frac{e}{\lambda} = \frac{\Delta E}{h} \qquad \text{(II-15)}$$

b) Qu'il existe un couplage entre le moment de transition $\vec{M}$ et le vecteur électrique de l'onde électromagnétique incidente.

Ainsi un pic d'absorption caractérise l'énergie de la transition liée à la fréquence λ. L'absorbance A est alors proportionnelle au carré du moment de transition tel que :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_\alpha}\right) \equiv \left(\vec{M}.\vec{E}\right)^2 \qquad \text{(II-16)}$$

où I_0 et I_α sont les intensités incidente et transmise du faisceau.

A chaque pic, bande ou épaulement, on peut attribuer un mode de vibration d'un groupe d'atomes particuliers. La complexité du spectre dépend de la complexité du motif structural de base du polymère.

II.2.2 Les fonctions d'orientation

L'orientation des chaînes dans un polymère peut être représentée par une fonction de distribution $N(\theta,\delta)$ où θ et δ sont les angles d'Euler de la chaîne par rapport à l'axe Z.

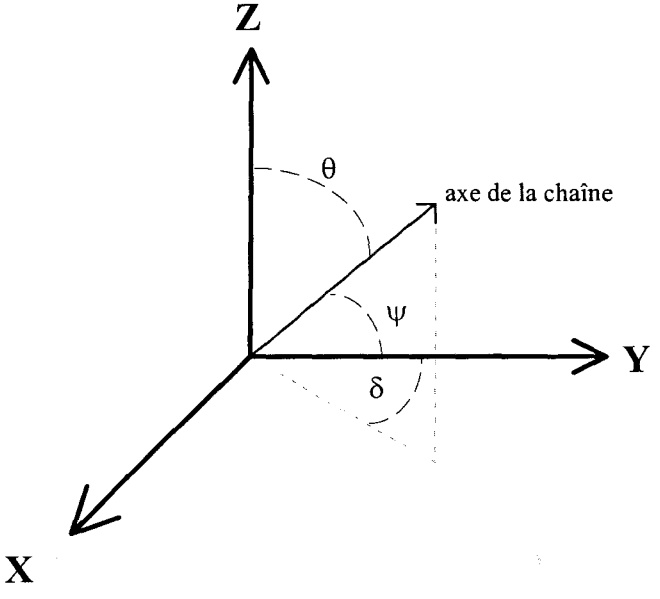


Figure II-2 : Orientation d'une chaîne

Dans le cas d'une orientation uniaxiale, MULLER [24] montre que cette distribution peut s'exprimer sous la forme d'une série de polynômes de Legendre.

$$N(\theta) = \Sigma a_n P_n(\cos\theta) \qquad \text{(II-17)}$$

Le premier terme non nul de cette série est la fonction d'orientation définie par HERMANS [25].

$$P_2(\cos\theta) = \frac{3\overline{\cos^2\theta} - 1}{2} = f_H \qquad \text{(II-18)}$$

Comme évoqué au chapitre I, la biréfringence fournit une première mesure de ce second moment de la distribution [10]:

$$\frac{n_y - n_z}{\Delta_0} = \frac{\Delta n}{\Delta_0} = f_H \qquad \text{(II-19)}$$

avec n_y et n_z les indices de réfraction mesurés dans les directions Y et Z et Δ_0 la biréfringence intrinsèque du matériau.

Les valeurs de la fonction d'orientation sont comprises entre 1 et -1/2. Si l'orientation est parallèle à l'axe Z alors f_H sera égale à 1, si les chaînes sont perpendiculaires à l'axe Z alors f_H sera égale à -1/2. Pour une distribution isotrope des chaînes dans le polymère, la fonction d'orientation sera nulle (en effet, la valeur de $\overline{\cos^2\theta}$ sera 1/3).

Dans le cas d'une orientation biaxiale, STEIN [26-28] introduit une seconde fonction d'orientation. Il pose alors :

$$f_\theta = \frac{\overline{3\cos^2\theta - 1}}{2}$$
$$f_\delta = \overline{2\cos^2\delta - 1} = \overline{\cos 2\delta} \qquad \text{(II-20)}$$

avec θ l'angle entre la direction d'étirage longitudinal et l'axe de la chaîne et δ l'angle entre la projection de l'axe de chaîne sur le plan d'étirage et la direction d'étirage transversal. Les angles θ et δ sont les angles d'Euler.

WHITE et SPRUIELL [29-30] développerons quant à eux de nouvelles fonctions basées sur les angles θ et ψ.

$$f_1^B = 2\,\overline{\cos^2\theta} + \overline{\cos^2\psi} - 1$$
$$f_2^B = 2\,\overline{\cos^2\psi} + \overline{\cos^2\theta} - 1 \qquad \text{(II-21)}$$

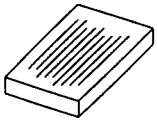
où ψ représente la projection de l'axe de chaîne sur l'axe Y.

Pour chaque type de distribution de chaînes dans un polymère, les fonctions de STEIN et de WHITE permettent de caractériser l'orientation moyenne des chaînes.

a) Distribution isotrope

STEIN $f_\theta=0$ $f_\delta=0$

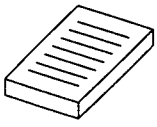
WHITE $f_1=0$ $f_2=0$



b) Orientation uniaxiale selon l'axe Z

STEIN $f_\theta=1$ $f_\delta=0$

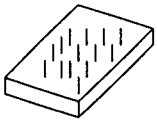
WHITE $f_1=1$ $f_2=0$



c) Orientation uniaxiale selon l'axe Y

STEIN $f_\theta=-½$ $f_\delta=0$

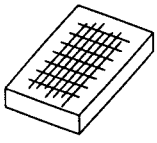
WHITE $f_1=0$ $f_2=1$



d) Orientation uniaxiale selon l'axe X

STEIN $f_\theta=-½$ $f_\delta=-½$

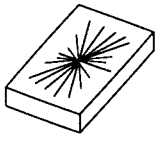
WHITE $f_1=-1$ $f_2=-1$



e) Orientation biaxiale dans le plan YZ

STEIN $f_\theta=¼$ $f_\delta=1$

WHITE $f_1=½$ $f_2=½$



f) Orientation uniforme dans le plan YZ

STEIN $f_\theta=¼$ $f_\delta=1$

WHITE $f_1=½$ $f_2=½$

Tableau II-2

On constate ici les limites de ce type d'analyse, qui, en effet, ne permettent pas de dissocier les cas e) et f).

Dans le cas des polymères semi-cristallins, la démarche précédente perd une partie de son intérêt et il est plus judicieux d'étendre la fonction d'orientation f_h aux 3 axes cristallographiques et aux 3 directions du repère.

Ainsi l'équation de HERMANS - STEIN s'exprime :

$$f_{kj}^{\theta} = (3\overline{\cos^2 \theta_{kj}} - 1)/2 \qquad \text{(II-22)}$$

avec k: l'axe cristallographique a,b,c

j : l'axe du repère X,Y,Z.

et θ_{kj} l'angle l'axe j et le k-ième axe cristallographique.

Le théorème de Pythagore appliqué à la maille cristalline [31] nous conduit à :

$$\sum_j \overline{\cos^2 \theta_{kj}} = \sum_k \overline{\cos^2 \theta_{kj}} = 1 \qquad \text{(II-23)}$$

on trouve :

$$\sum_j f_{kj}^{\theta} = \sum_j f_{kj}^{\theta} = 0 \qquad \text{(II-24)}$$

On réduit ainsi le nombre de fonctions nécessaires à 4 fonctions indépendantes pour caractériser l'orientation générale.

II.2.3 Le dichroïsme infrarouge

Lorsque pour une raison donnée (étirage, écoulement), les macromolécules s'orientent selon une ou plusieurs directions préférentielles, l'échantillon présente alors un dichroïsme IR observable lorsque l'on enregistre le spectre en lumière polarisée.

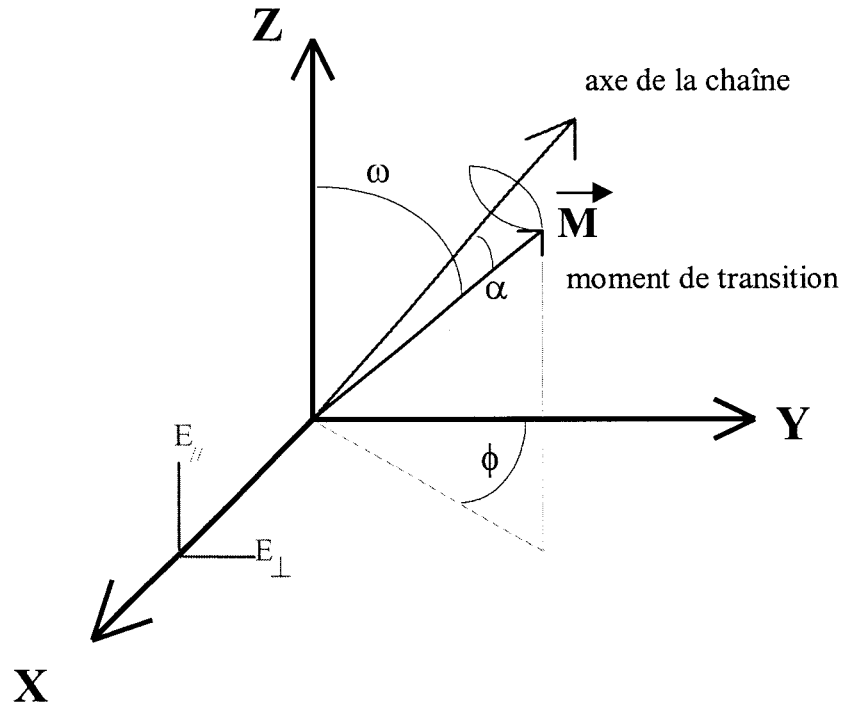


Figure II-3 : Représentation schématique de l'orientation d'une chaîne

En polarisant successivement le champ électrique de l'onde selon ses 3 composantes : parallèle, perpendiculaire et normale, il est possible de mesurer l'absorbance et de déterminer l'orientation moyenne des chaînes dans le matériau.

II.2.3.1 Cas d'une orientation uniaxiale[27-31]

La polarisation de vecteur électrique nous permet d'accéder à la mesure de l'absorbance parallèle, perpendiculaire et normale.

$$\begin{cases} A_{//} = M^2 \overline{\cos^2 \omega} \\ A_{\perp} = M^2 \overline{\sin^2 \omega \cos^2 \phi} \\ A_N = M^2 \overline{\sin^2 \omega \sin^2 \phi} \end{cases} \quad \text{(II-25)}$$

Dans le cas d'une orientation uniaxiale, l'angle ϕ est indépendant de ω et peut prendre toutes les valeurs possibles d'où :

$$\overline{\cos^2 \phi} = \frac{\int \cos^2 \phi \, d\phi}{\int d\phi} = \frac{1}{2} \quad \text{(II-26)}$$

On a alors :

$$\begin{cases} A_{//} = M^2 \overline{\cos^2 \omega} \\ A_{\perp} = \frac{1}{2} M^2 \overline{\sin^2 \omega} \\ A_N = \frac{1}{2} M^2 \overline{\sin^2 \omega} \end{cases} \quad \text{(II-27)}$$

La difficulté de mesure de l'orientation normale se trouve contournée car :

$$A_N = A_{\perp} \quad \text{(II-28)}$$

On a donc :

$$A_{//} - A_N = A_{//} - A_{\perp} \equiv M^2 \left[\overline{\cos^2 \omega} - \frac{1}{2} \overline{\sin^2 \omega} \right] \equiv M^2 \left[\frac{\overline{3\cos^2 \omega} - 1}{2} \right] \quad \text{(II-29)}$$

Or la somme $A_{//} + 2A_{\perp}$ est indépendante de l'orientation.

On a donc : $$A_{//} + 2A_{\perp} \equiv M^2 \quad \text{(II-30}$$

d'où $$\frac{A_{//} - A_{\perp}}{A_{//} + 2A_{\perp}} = \frac{\overline{3\cos^2 \omega} - 1}{2} \quad \text{(II-31)}$$

On pose $R = \frac{A_{//}}{A_{\perp}}$, R est appelé rapport dichroïque.

On a alors :

$$\frac{R-1}{R+2} = \frac{\overline{3\cos^2 \omega} - 1}{2} = \overline{P_2 \langle \cos^2 \omega \rangle} \quad \text{(II-32)}$$

Pour mesurer l'orientation de l'axe des chaînes, définie par l'angle θ, il faut connaître l'angle α que fait le moment de transition avec l'axe de chaînes, on aura alors :

$$\overline{P_2\langle\cos^2\theta\rangle} = \frac{D_0+2}{D_0-1} \times \overline{P_2\langle\cos^2\omega\rangle} = \frac{3\overline{\cos^2\theta}-1}{2} \qquad \text{(II-33)}$$

avec $D_0 = \cot g^2\alpha$

Comme dans le cas de la biréfringence, on accède de nouveau au terme P_2, second moment de la fonction de distribution d'orientation $f(\theta)$.

II.2.3.2 Orientation biaxiale

Dans ce cas, on retrouve les relations :

$$\begin{cases} A_{//} = M^2\overline{\cos^2\omega} \\ A_{\perp} = M^2\overline{\sin^2\omega\cos^2\phi} \\ A_N = M^2\overline{\sin^2\omega\sin^2\phi} \end{cases} \qquad \text{(II-34)}$$

Afin d'accéder à la mesure des fonctions d'orientation, il faut faire basculer l'échantillon d'un angle ψ dans le but de projeter une partie du vecteur électrique E sur la normale de l'échantillon.

On aura alors un vecteur électrique E dont la projection sur le repère dans l'échantillon sera :

$$E\begin{vmatrix} 0 \\ \cos\sigma \\ \sin\sigma \end{vmatrix} \qquad \text{(II-35)}$$

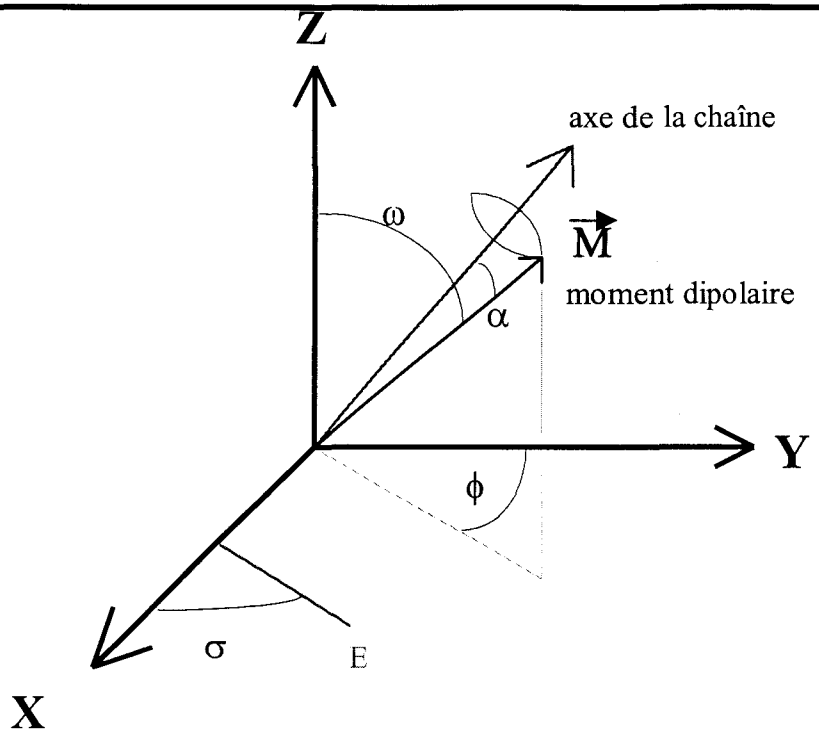


Figure II-4 : Basculement de l'échantillon

Ainsi, les 2 nouvelles absorbances mesurable en basculant l'échantillon et en effectuant une polarisation parallèle puis perpendiculaire sont déterminées par les équations : [32-33]

$$A_\sigma^{//} = A_{//}\cos^2\sigma + A_N\sin^2\sigma$$
$$A_\sigma^{\perp} = A_\perp\cos^2\sigma + A_N\sin^2\sigma \qquad \text{(II-36)}$$

A partir des mesures initiales de $A_{//}$ et $A_\perp$, on déterminera aisément la valeur de A_N. La valeur de l'angle de basculement conditionnera la précision sur la mesure de l'absorbance normale. Généralement, il est conseillé d'utiliser un angle de 45° $(\cos^2\sigma = \sin^2\sigma = 1/2)$.

En supposant l'angle ϕ indépendant de ω, on peut facilement déterminer les fonctions d'orientations à partir des 3 absorbances $A_{//}, A_\perp$ *et* A_N.

On a donc : $$A_{//} + A_\perp + A_N \equiv M^2 \qquad \text{(II-37)}$$

d'où $$\frac{A_{//}-(A_{\perp}+A_N)}{A_{//}+A_{\perp}+A_N}=\frac{\overline{3\cos^2\omega-1}}{2}=\overline{P_2\left\langle\cos^2\omega\right\rangle} \qquad \text{(II-38)}$$

Ainsi, la fonction d'orientation de l'axe des chaînes, définie par l'angle θ, est :

$$\overline{P_2\left\langle\cos^2\theta\right\rangle}=\frac{D_0+2}{D_0-1}\times\overline{P_2\left\langle\cos^2\omega\right\rangle}=\frac{\overline{3\cos^2\theta}-1}{2} \qquad \text{(II-39)}$$

avec $D_0=\cot g^2\alpha$

On retrouve comme dans le cas précédent de l'orientation uniaxiale les valeurs du second moment de la fonctions de distribution.

III. La Machine de Biétirage

III.1 Présentation Générale

La machine de biétirage est un prototype construit par la société CELLIER.

Elle est constituée de 2 parties principales :

Un cadre de biétirage qui se situe dans un four horizontal

Une partie Automate/Pupitre de commande

Le cadre est constitué d'un système de pantographes. L'étirage se fait au moyen de 2 vérins hydrauliques qui permettent d'atteindre un taux maximum de 6x6. L'échantillon est pris en pinces sur chaque côté (4 * 10 pinces) et une pression d'azote à 40 bars permet de le maintenir durant le biétirage. Un double système de chauffage constitué de 2 résistances chauffantes pour le chauffage du four et 2 soufflettes situées de part et d'autre de l'échantillon permet d'effectuer des essais en température

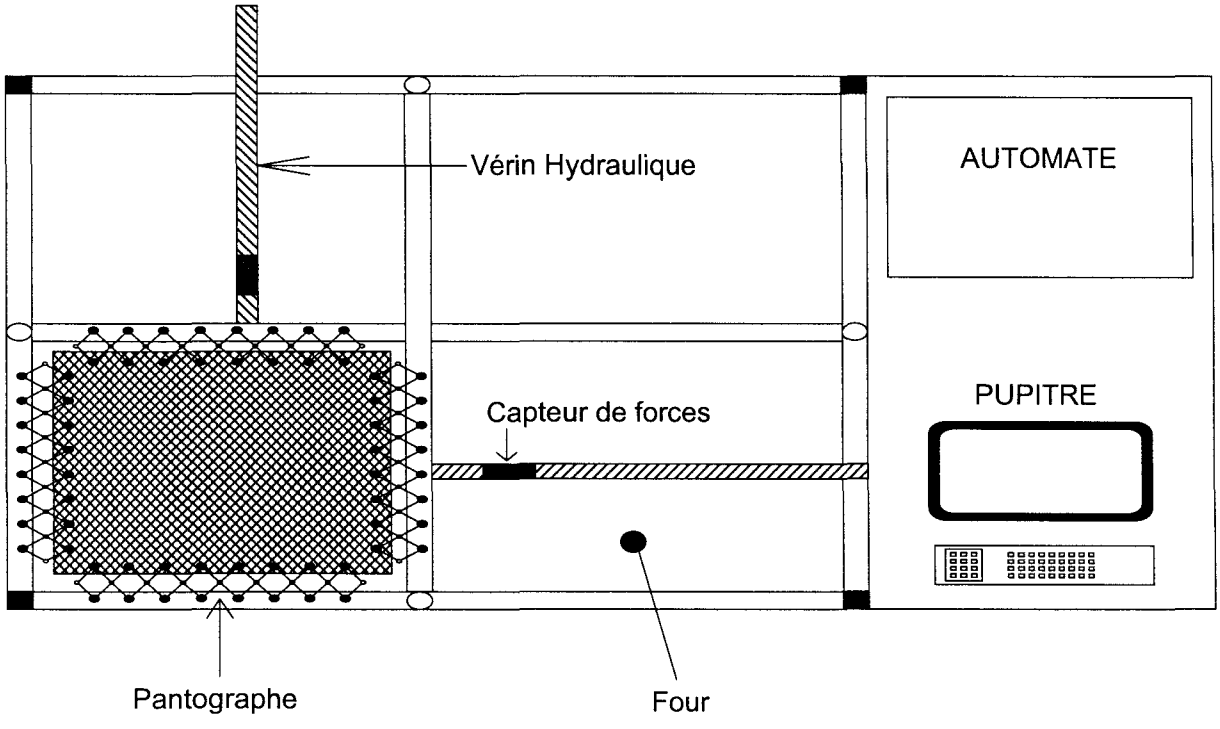


Figure II-5 : La machine de biétirage CELLIER

Un capteur a été intégré dans l'axe de chaque vérin afin d'enregistrer les efforts lors d'un biétirage.

La partie automate/pupitre de commande gère l'ensemble des paramètres de la machine et permet à l'utilisateur de définir les conditions propres aux essais (température , taux et vitesse d'étirage de chaque vérin).

III.1.1 Le cadre de biétirage

Le cadre de biétirage est la partie mécanique qui maintient le film et qui transmet le déplacement des vérins en déployant un système de pantographe.

Le pantographe est un montage mécanique fragile et constitué d'environ 500 pièces réalisées en acier trempé (38 NCD 16). Il permet de déplacer des pinces solidaires entre elles et disposées à intervalle régulier et ainsi de maintenir l'échantillon de façon homogène même lorsque sa longueur augmente. La figure II-6 montre le déploiement du pantographe dans le sens 2. L'échantillon dont la longueur a augmenté (l→L) est toujours pris en pinces de façon homogène.

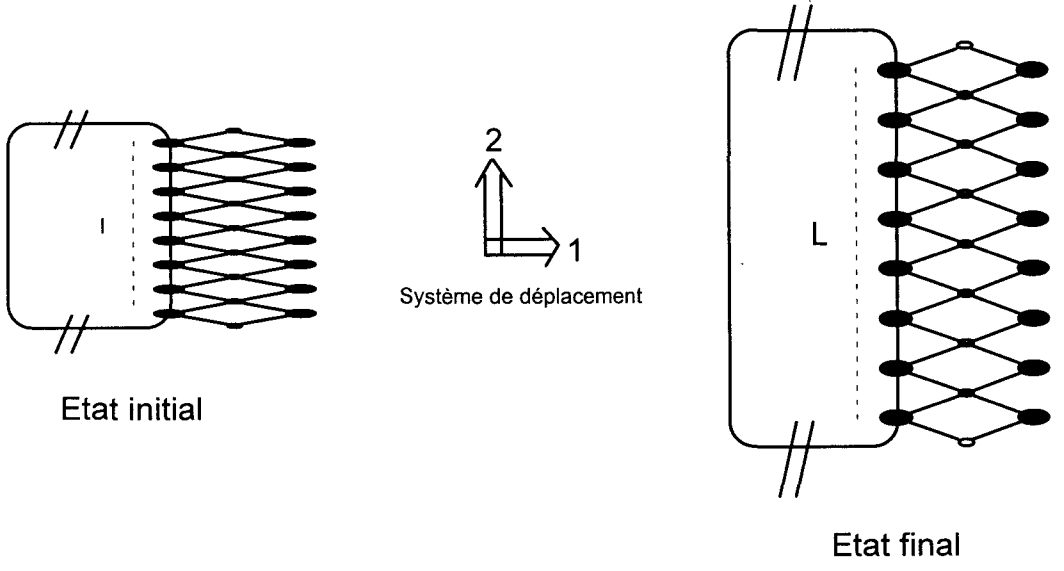


Figure II-6 : Principe du pantographe

L'échantillon est maintenu par un petit vérin pneumatique situé à l'intérieur des pinces et utilisant une pression d'azote réglée à 40 bars. Une tige de rappel libère automatiquement le film lorsque l'on coupe la pression. La pression a été ajustée

afin d'équilibrer les effets de glissement en pince et le phénomène d'indentation pouvant conduire à un déclin prématuré.

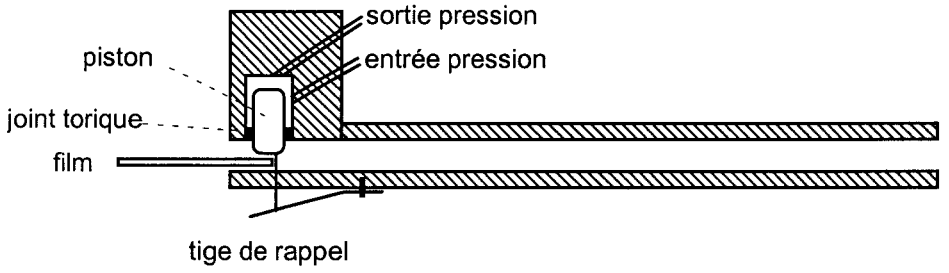


Figure II-7 : Schéma d'une pince

Un joint torique apporte la bonne étanchéité à haute température. La pression d'azote est acheminée d'une bouteille d'azote haute pression (300 bars) par des minitubes en acier inoxydable d'un diamètre extérieur de 1,2mm et intérieur de 0,7mm. Ceux-ci pouvant résister à une pression interne supérieure à 40 bars.

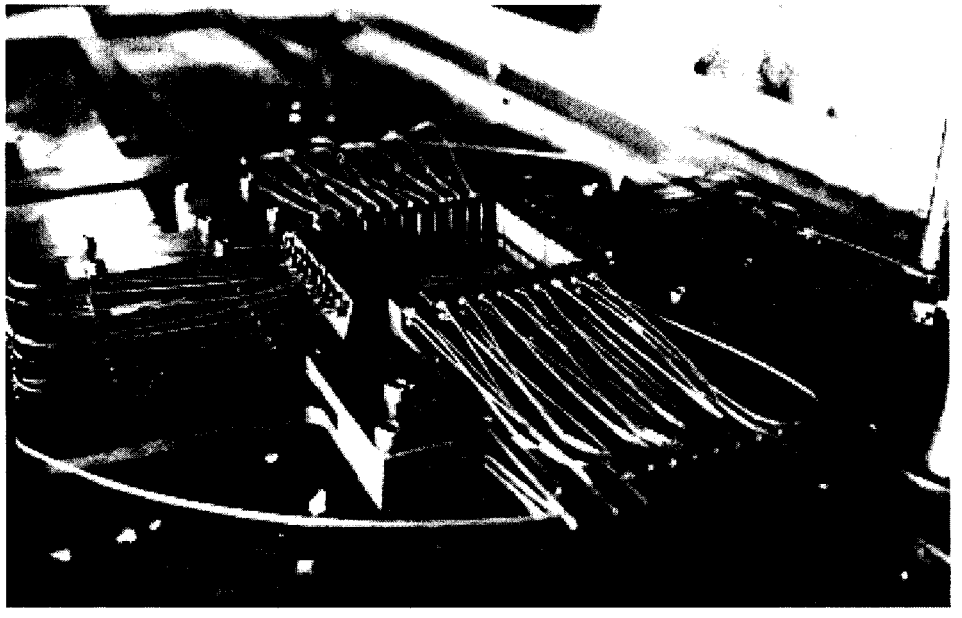


Figure II-8 : Détail du Pantographe

III.1.2 Les capteurs de force

Deux capteurs de force, spécialement conçus pour la machine de biétirage, sont installés entre le vérin et le cadre d'étirage. Ils fonctionnent dans une gamme de traction/compression de ±150daN et peuvent évoluer dans un environnement thermique jusqu'à 160°C. Un étalonnage des capteurs a été réalisé sur dynamomètre par la société GAROS. Ces capteurs doivent pouvoir mesurer les

efforts d'un échantillon soumis à un essai de biétirage. La mise en place d'une procédure d'étalonnage sur site des capteurs est nécessaire afin de tenir compte des frottements existant sur la machine et de leur éventuelle dépendance en température.

III.1.3 Le système de mesure

Des sorties analogiques du déplacement et de la force de chaque vérin ainsi qu'un système d'acquisition constitué d'une carte d'acquisition 8 voies et d'un ordinateur type PC ont été installés. Lors d'un essai de biétirage, il est donc possible d'enregistrer l'évolution des efforts en fonction du déplacement des vérins et d'une base de temps.

III.1.4 Le système de chauffage

La mise en température de l'échantillon est une phase importante de l'étirage. Le four est constitué de deux systèmes de chauffage : Les résistances chauffantes qui assurent le chauffage général du four et les soufflettes situées de part et d'autre de l'échantillon qui permettent d'amener rapidement l'échantillon à température.

Le système de régulation de température utilise 4 thermocouples type J disposés à l'intérieur du four. La régulation est de type PID numérique et gérée par l'automate.

III.1.5 L'automate TSX 67-20

Un automate TELEMECANIQUE TSX 67-20 gère l'ensemble des actions et des paramètres de contrôle de la machine. Il dispose d'une mémoire de 2x32 kmots (un mot = 16 bits) de type RAM, celle-ci se partage entre le programme et les variables. La programmation de l'automate se fait à l'aide d'une console de programmation FTX 507.

III.1.6 Le programme « PROTO »

Le programme « PROTO » se décompose en 3 tâches principales qui englobent un certains nombre de sous routines. Les tâches principales s'effectuent de façon périodique. « PROTO » est constitué d'environ 600 lignes de programmation, de 1500 constantes, d'environ 2000 variables. Il est écrit à la fois dans deux langages de programmation : Le PL7_3 et le langage GRAFCET.

Tâches principales	Sous-tâches	Périodes
MAST	PREL MAIN POST SR... (7 sous routines)	**150 ms**
FAST	MAIN SR.... (16 sous-routines)	**40 ms**
AUX0	MAIN	**750 ms**

Tableau II-3 : Architecture du programme PROTO

Le détail et la fonctionnalité de chaque tâche est décrite ci-dessous :

•) TACHE MAST (tâche maître)

C'est la tâche de base du programme, elle active toutes les autres tâches. Elle est divisée en 4 sous-parties. Elle gère l'initialisation des différents composants de l'automate et du pupitre de commande.

•) TACHE FAST

C'est cette partie qui manipule toutes les entrées/sorties de l'automate. Elle est constitué d'une tâche principale (MAIN) et de 16 sous-routines (SR). Tâche la plus rapide, elle gère les phases de déplacement, d'accélération et d'arrêt des vérins.

•) TACHE AUX0

La tâche AUX0 gère les commandes de chauffage à l'aide d'un système PID

III.2 Etalonnage de la machine de biétirage

Afin de réaliser des essais de traction biaxiale fiable, un certain nombre d'actions ont été nécessaires pour mettre à niveau et développer le cadre de biétirage. Les divers travaux réalisés ont portés sur les grands pôles d'activité de la machine : Mécanique, Automatisme, Hydraulique et Thermique.

Nous présenterons ici certains résultats des travaux réalisés, notamment ceux concernant le contrôle des paramètres de biétirage : La température, la vitesse et la force.

III.2.1 Cartographie de la température

L'amélioration de la boucle de régulation de la température a porté sur la mise en place de nouveaux thermocouples de contrôle (4 en tout dans le four) et l'optimisation des paramètres PID gérant le calcul de la puissance de chauffage.

Afin de vérifier l'homogénéité de la température dans le four, une cartographie thermique du four a été réalisée. Ainsi, six thermocouples de type J ont été disposés à l'intérieur du four afin de quadriller sa surface. La figure II-9 schématise la disposition des thermocouples (T1 à T6) dans le four.

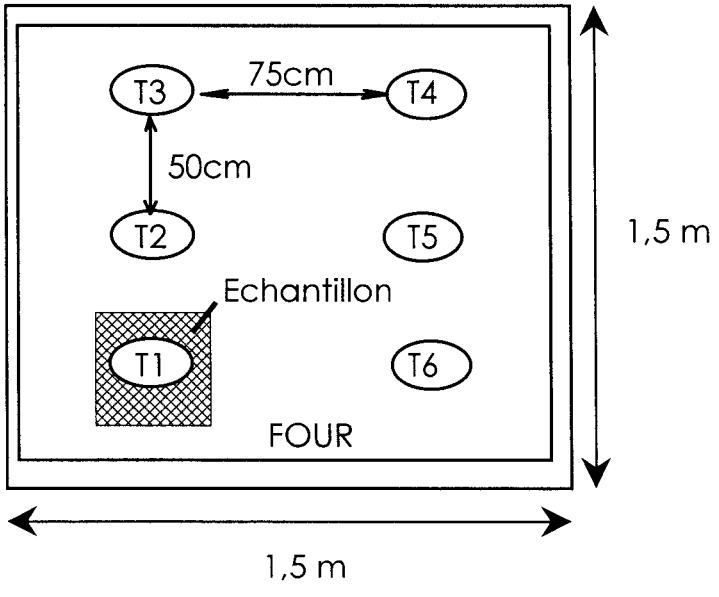


Figure II-9 : Emplacement des thermocouples

Les thermocouples ont été reliés à un enregistreur extérieur à la machine de biétirage. Cinq températures de consigne ont été définies pour réaliser les essais [50°C,80°C,100°C,115°C,130°C]. La mise en chauffe des résistances et des soufflettes a été lancée à partir de la température ambiante. Un délai d'environ 2 heures minimum a été respecté avant de considérer l'équilibre thermique.

Température de consigne : 50 °C

Les températures d'équilibre sont :

49,2°C	**50,3°C**
49,2°C	**50,0°C**
49,7°C	**50,0°C**

La température moyenne est donc : T = 49,7 ± 0,4 °C
L'amplitude des températures est : A = 1,1 °C

Température de consigne : 80 °C

Les températures d'équilibre sont :

78,3°C	**81,2°C**
78,5°C	**80,3°C**
79,5°C	**79,7°C**

La température moyenne est donc : T = 79 ± 1 °C
L'amplitude des températures est : A = 2,9 °C

Température de consigne : 100 °C

Les températures d'équilibre sont :

98,8°C	**101,2°C**
99,9°C	**100,3°C**
99,2°C	**99,6°C**

La temperature moyenne est donc : T = 99,8 ± 0,8 °C
L'amplitude des températures est : A = 2,4 °C

Température de consigne : 115 °C

Les températures d'équilibre sont :

114,3°C	**115,7°C**
115,5°C	**115,2°C**
114,2°C	**114,8°C**

La température moyenne est donc : T = 114,9 ± 0,6 °C
L'amplitude des températures est : A = 1,4 °C

Température de consigne : 130 °C

Les températures d'équilibre sont :

129,9°C	**130,7°C**
130,0°C	**130,2°C**
129,4°C	**127,5°C**

La température moyenne est donc : T = 129 ± 1 °C
L'amplitude des températures est : A = 3,2 °C

Les différents résultats présentés nous permettent de conclure au bon respect de la température de consigne ainsi que sur l'excellente homogénéité du système compte tenu du volume important du four (≈0,1m^3). L'amplitude maximale de température est

d'environ 3°C et la différence entre la température demandée et la température réelle est toujours inférieure ou égale à 1°C.

III.2.2 Etalonnage des vitesses

Le pilotage des vérins en vitesse se fait par l'intermédiaire de l'automate qui envoie une consigne (sous la forme d'une tension 0-20V) aux cartes MOOG qui gèrent elles-mêmes les servovalves. Les cartes sont réglées indépendamment l'une de l'autre à l'aide de paramètres PID interne. L'optimisation du réglage des vitesses a été réalisée par le développement d'un code de calcul entre la consigne calculée par l'automate et la vitesse de consigne.
Les différentes valeurs de vitesse mesurées pour chaque vérin sont regroupées dans le tableau II-4.

Vitesse de consigne (mm/s)	Vérin A		Vérin B	
	Erreur (%)	Vitesse	Erreur (%)	Vitesse
1 mm/s	3	*0,97*	0	*1,0*
2 mm/s	-2,5	*2,05*	2	*1,96*
5 mm/s	0,8	*4,96*	-0,8	*5,04*
7 mm/s	-0,3	*7,02*	-0,4	*7,03*
10 mm/s	0,7	*9,93*	0	*10,0*
20 mm/s	0	*20,0*	2,5	*19,5*
40 mm/s	0	*40,0*	1,2	*39,5*
60 mm/s	-0,3	*60,2*	-1,6	*61*

Tableau II-4 : Ajustement des vitesses

L'erreur maximale mesurée entre la consigne et la vitesse des vérins est toujours inférieure à 3%.

III.2.3 Etalonnage des capteurs de forces

Les capteurs de force ainsi que leur électronique associée ont été étalonnés par la société GAROS. L'installation sur la machine de ces capteurs nécessite une procédure d'étalonnage de la machine, consistant à déterminer les frottements et

une procédure de calibrage, consistant à comparer sur un matériau-étalon les courbes de traction obtenues avec celles d'un dynamomètre classique.

III.2.3.1 Les Frottements à Vide

III.2.3.1.1 Les conditions d'essais

Les diverses conditions d'essais sont présentées dans le schéma ci-après.

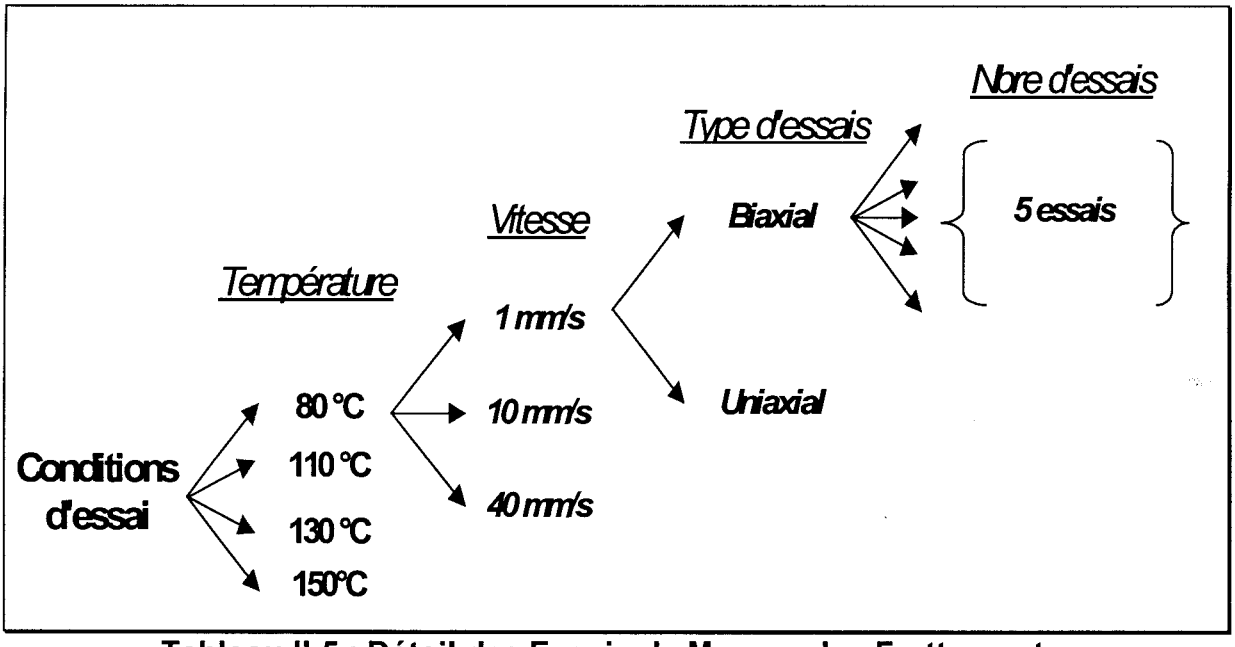


Tableau II-5 : Détail des Essais de Mesure des Frottements

Un total de 120 essais a donc été réalisé afin de couvrir la gamme complète des différents paramètres.

III.2.3.1.2 Répétitivité des Essais

Les cinq essais de traction biaxiale réalisée à 130°C sont présentés dans les figures II-10 et 11 correspondants respectivement aux frottements mesurés sur les vérins A et B.

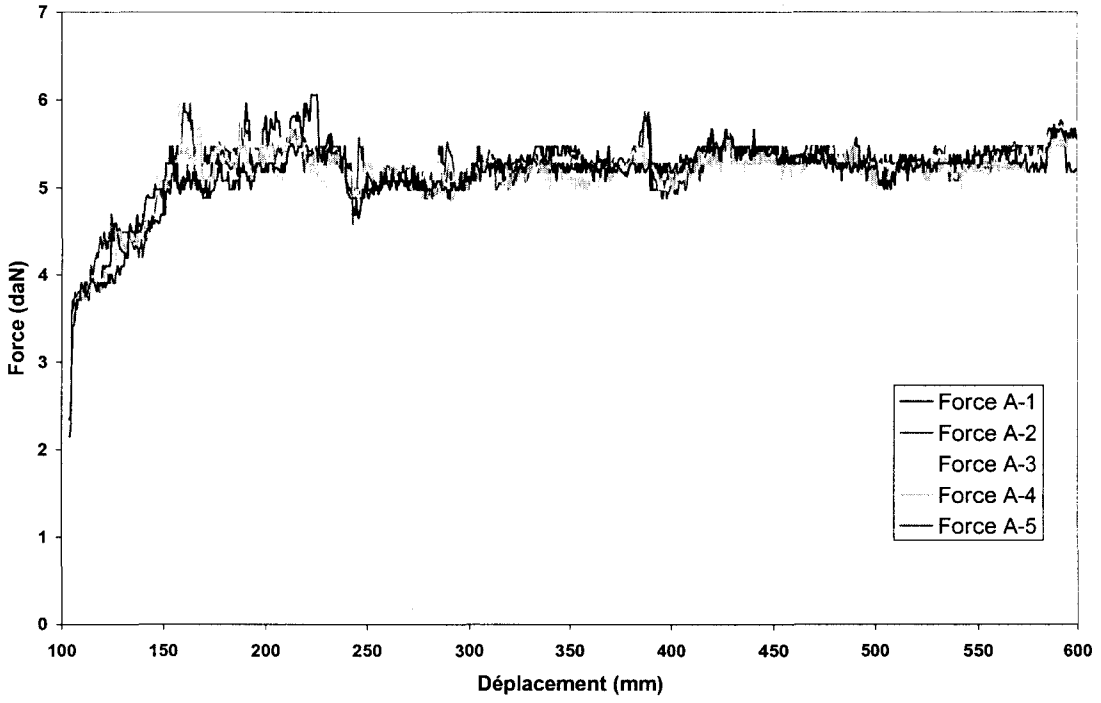


Figure II-10 : Mesure des Frottements sur le Vérin A à 130°C, v=1mm/s

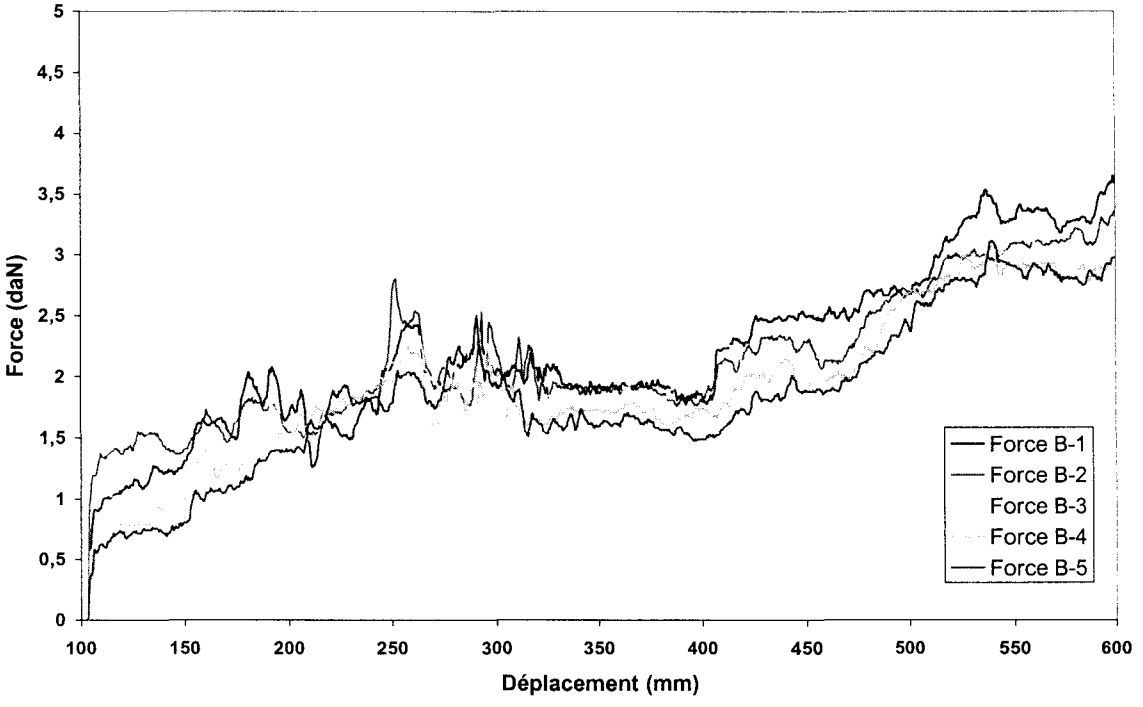


Figure II-11 : Mesure des Frottements sur le Vérin B à 130°C, v=1mm/s

La mesure des frottements dans ces conditions nous amène à constater une très bonne répétitivité des essais.

III.2.3.1.3 Influence de la vitesse

En traitant de la même manière les essais aux autres vitesses, on peut étudier l'influence de la vitesse sur les frottements mesurés à une température (130°C)

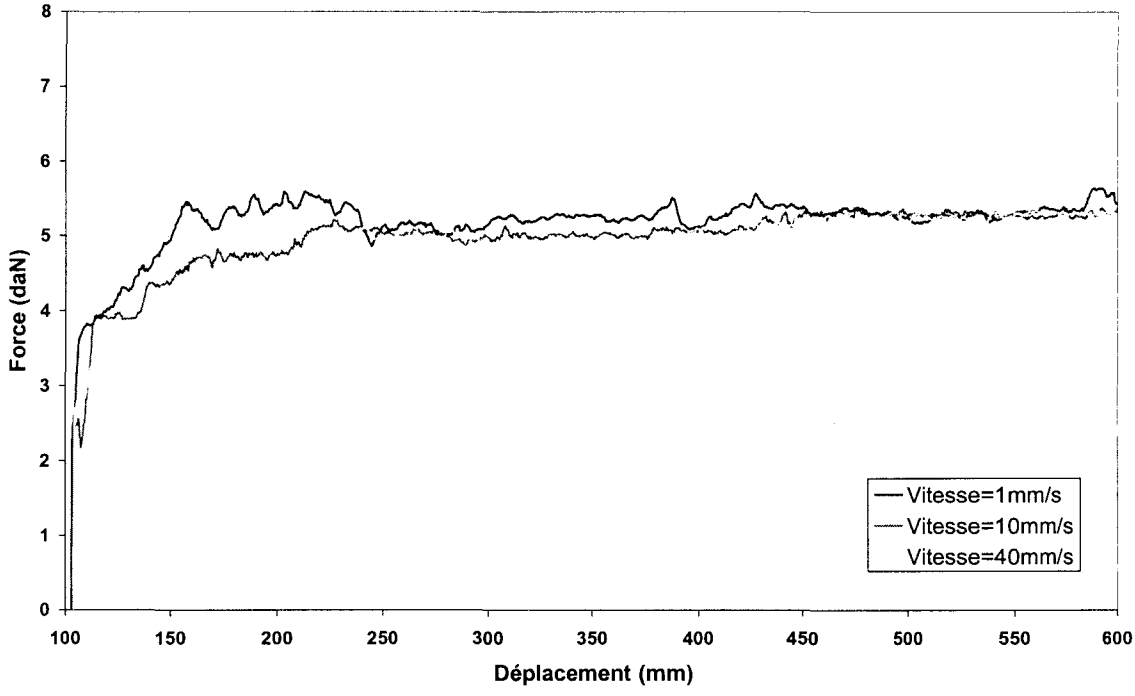


Figure II-12 : Influence de la vitesse sur les frottements

L'analyse de ces résultats nous permet de constater l'absence totale d'influence de la vitesse sur la mesure des frottements à 130°C.

III.2.3.1.4 Influence de la température

Afin d'étudier l'influence de la température, on a représenté, sur la figure II-13, les frottements mesurés pour une vitesse de 1mm/s et pour 3 températures d'essai : 80°C, 110°C et 130°C.

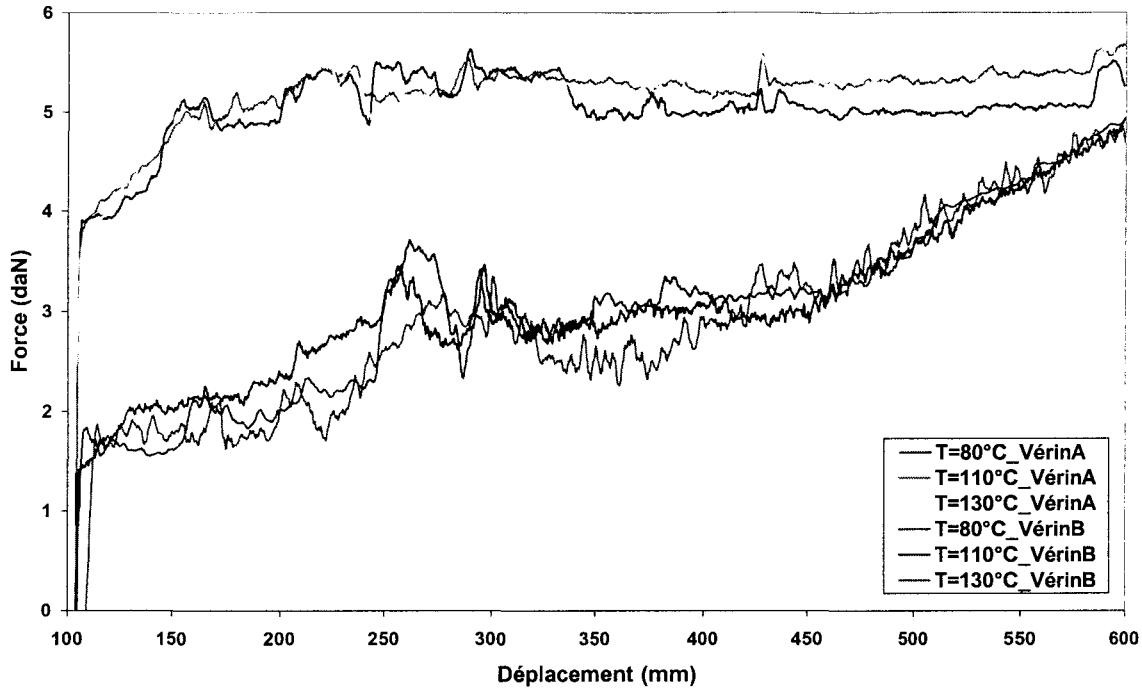


Figure II-13 : Influence de la température sur les frottements

La température de l'essai de traction n'influence pas la mesure des frottements à vide.

III.2.3.2 Les Frottements en charge

Pour réaliser ces essais, des plaques de polypropylène (SOLVAY KS 409) ont été moulées avec deux épaisseurs différentes. Ces plaques ont une dimension de 120x120 mm^2 et une épaisseur moyenne de 230 μm et 460 μm.

Les conditions d'essais choisies sont :

Traction Biaxiale

Vitesse : 1mm/s

Température : 120°C

Cinq essais de traction ont été réalisés pour chaque épaisseur. Une courbe de traction moyenne (sur les 5 essais) est présentée dans la figure II-14.

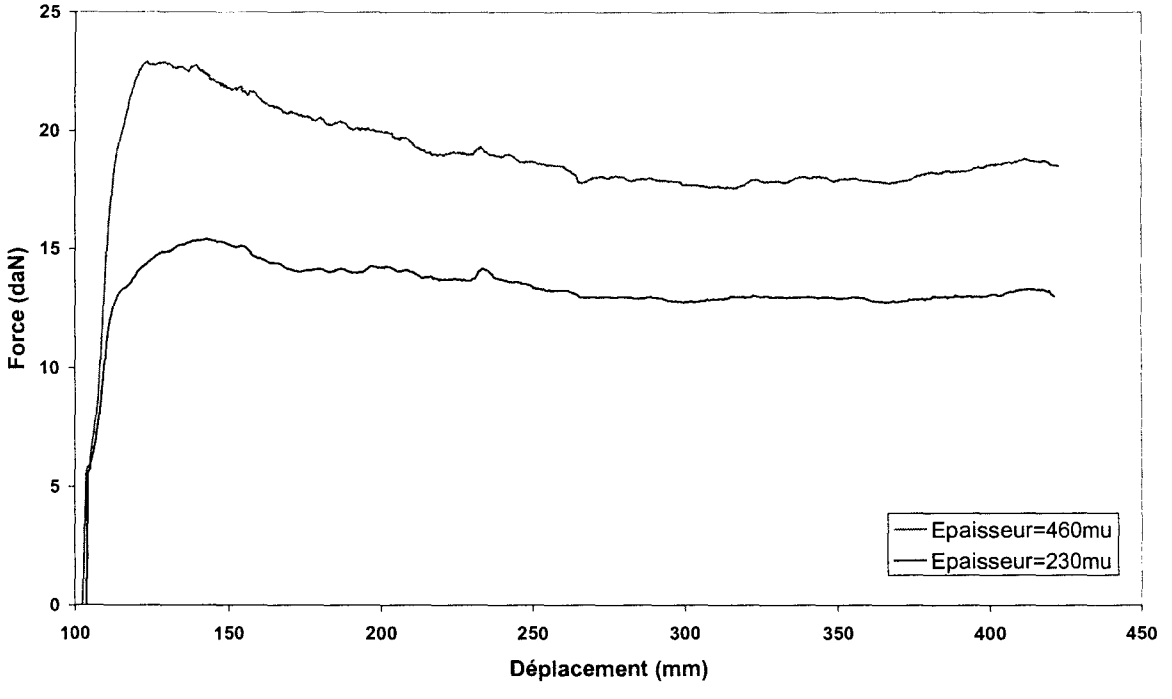


Figure II-14 : Comportement en biétirage

En prenant l'hypothèse de frottements indépendants de la charge, on a alors une force mesurée égale à :

$$F_{mesurée} = F_{Matériaux} + f_{frottements} \qquad \text{(II-40)}$$

Ici, du fait d'un rapport d'épaisseur double, on aura :

$$f_{frottements} = 2 \times F_{mesurée}^{230\mu m} - F_{mesurée}^{460\mu m} \qquad \text{(II-41)}$$

La figure II-15 représente les frottements déduits de cette relation ainsi que les frottements à vide mesurés à 110°C et 130°C.

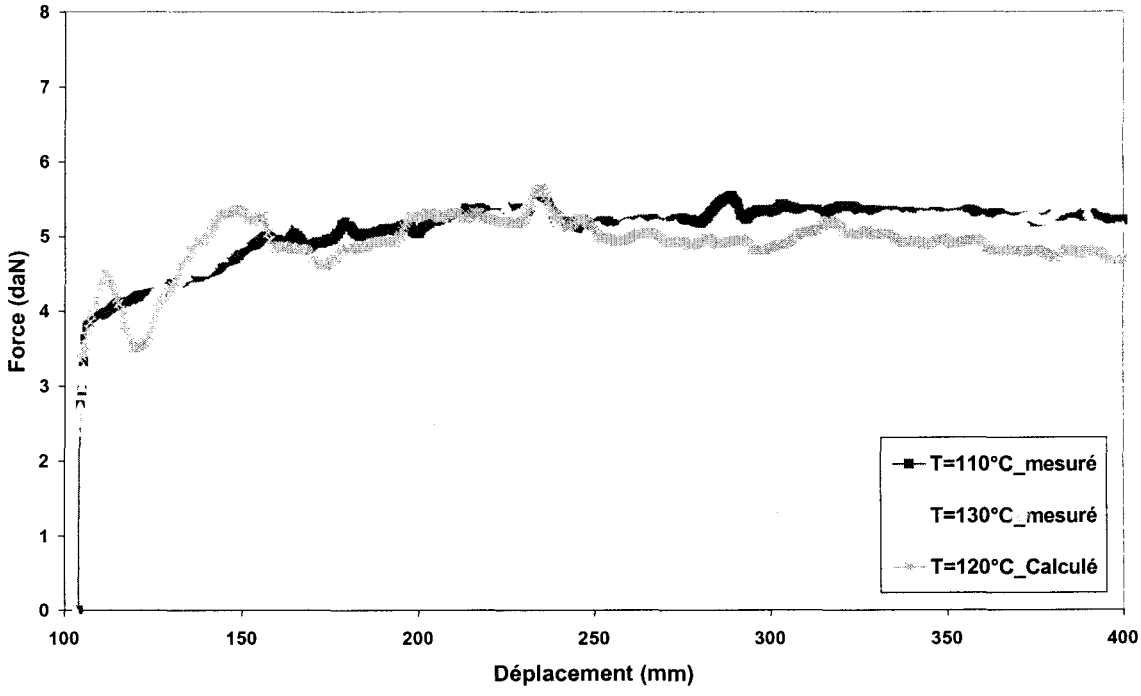


Figure II-15 : Comparaison entre frottements mesurés et calculé

Il apparaît donc clairement que les frottements lors des essais en charge sont du même niveau que ceux mesurés à vide. L'influence de la charge n'influence donc pas le niveau de frottements.

III.2.4 Comparaison du Comportement en traction entre INSTRON et Biétireuse.

La comparaison des comportements en traction uniaxiale réalisés sur la biétireuse (Dans ce cas, la dimension transverse est ajustée pour ne pas avoir de prise en pince latérale) et sur un dynamomètre INSTRON dans des conditions très similaires (voir Tableau II-6) sont présentées dans la figure II-16.

	Température	Dimension	Vitesse
INSTRON_1	110°C	57,5x57,5	60mm/min
INSTRON_2	110°C	57,5x57,5	30mm/min
INSTRON_3	110°C	57,5x57,5	30mm/min
Biétireuse_1	110°C	105x57,5	60mm/min
Biétireuse_2	110°C	105x100	60mm/min

Tableau II-6

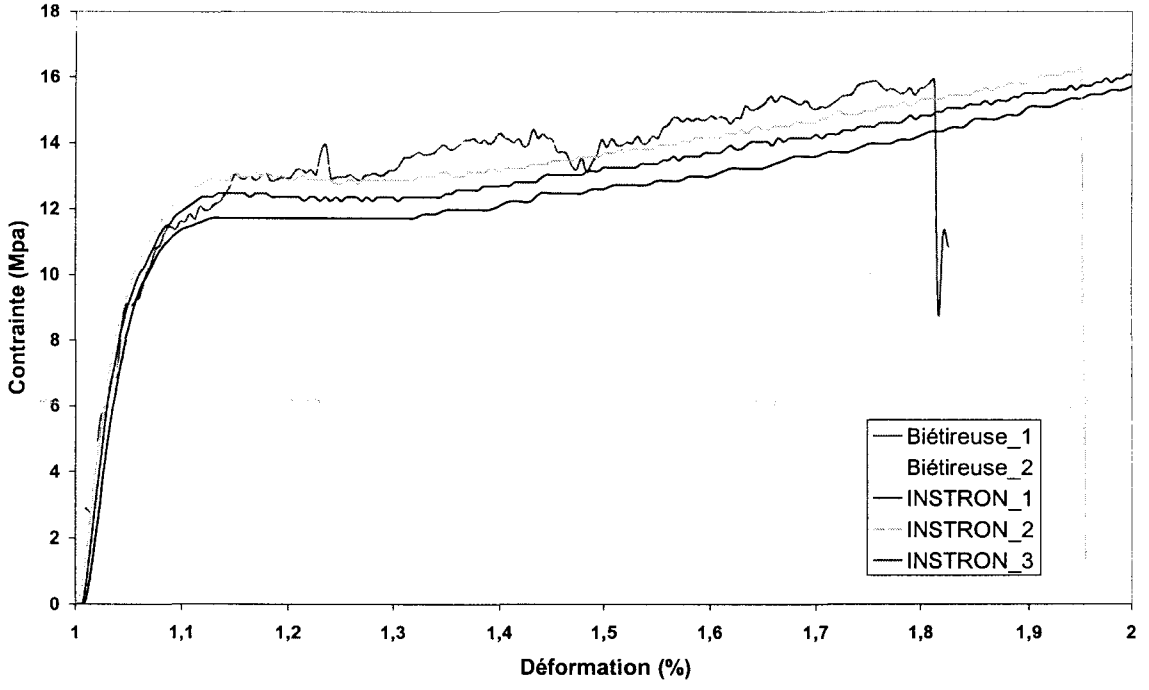


Figure II-16 : Comparaison des Lois de comportement

On peut constater, dans un premier temps, la correspondance entre les deux essais de traction uniaxiale réalisés sur la machine de biétirage et sur deux formats d'éprouvette différents. On a donc , en ce qui concerne la machine de biétirage une réponse des capteurs de force parfaitement reproductible et linéaire.

D'autre part, on constate une bonne concordance entre les essais de traction uniaxiale réalisées sur Instron et Biétireuse. Il est à noter que les essais n'ont pu être réalisés avec le même format d'éprouvette : En effet la longueur minimale entre pinces sur la biétireuse (105mm) est supérieure à la longueur maximale entre mors de la chambre climatisée de l'Instron.

III.3 Les caractéristiques de la machine de biétirage

Les caractéristiques techniques de la machine sont présentées ci-dessous :

Déplacement :

Vérin A de 105 mm à 630 mm (taux 1 à 6)

Vérin B de 105 mm à 630 mm (taux 1 à 6)

Vitesse :

Vérin A de 1mm/s à 40 mm/s

Vérin B de 1mm/s à 40 mm/s

Force en traction maximale:

Vérin A : 150 daN

Vérin B : 150 daN

Température :

Température du four : de l'ambiante jusqu'à 160°C

Les possibilités d'étirage offertes par la machine sont :

Lois de déplacement :

Vitesse

Déplacement à vitesse constante

Déplacement à vitesse linéaire

Vérins

Etirage uniaxial (Vérin A ou Vérin B seul)

Etirage uniaxial à largeur constante (Vérin A seul et Vérin B fixe)

Etirage biaxial séquentiel (Vérin A seul puis Vérin B seul)

Etirage biaxial décalé (Vérin A puis Vérin B)

Etirage biaxial simultané

(Vérin A et B en même temps mais vitesse et déplacement différents)

Etirage biaxial simultané équilibré

(Vérin A et B en même temps avec même vitesse et déplacement)

Nous disposons d'un cadre de biétirage doté d'un instrumentation satisfaisante au plan de la maîtrise des paramètres d'essais (vitesse d'étirage, température, taux d'étirage) ainsi que d'une acquisition des courbes forces-temps et déplacement-temps intégrant les problèmes de frottements.

Le principal élément critique du système réside dans la prise en pince susceptible de générer des déchirures locales dans un processus de biétirage simultané, mais surtout séquentiel.

Le dispositif est mis en œuvre dans le chapitre suivant dans l'étude des matériaux présentés ici.

Références Bibliographiques

[24] MULLER F.H.
Kolloid Z.,**95**,138,1947

[25] HERMANS P.H.,KRATKY O., PLATZEK P.
Kolloid Z.,**86**,245,1939

[26] STEIN R.S.
J. of polymer science,**31**,327-334,(1958)
The X-ray diffraction, birefringence and ir dichroïsm of stetched PE. II- Generalized uniaxial crystal orientation

[27] STEIN R.S.
J. of polymer science,**31**,335-343,(1958)
The X-ray diffraction, birefringence and ir dichroïsm of stetched PE. III- Biaxial orientation

[28] STEIN R.S.
"*Newer methods of polymer charcterization*"',155-206
in « Optical methods of characterizing high polymers »

[29] WHITE J.L.,SPRUIELL J.E.
Polymer engineering and science,**21(13)**,859-868,(1981)
Specification of biaxial orientation in amorphous and crystalline polymers

[30] WHITE J.L.
J. of polymer engineering,**5(4)**,275-291,(1985)
Specification of biaxial orientation in polymer systems and its measurment by dichroïsm

[31] NOMURA S.,HIROMICHI. K., KIMURA I., KAGIYAMA M.
J. of Polymer Science : Part A-2,**5**,479-491,(1967)
General description of optical dichroic orientation factors for relating optical anisotropy of bulk polymer to orientation of structural units

[32] KOLE C., BEN DALY H., SANSCHAGRIN B., NGUYEN K.T., AJJI A.
A paraître dans "Polymer"
A new approach to the characterization of molecular orientation in uniaxially and biaxially oriented samples of poly(ethylene terephtalate)

[33] BEN DALY H., KOLE C., SANSCHAGRIN B., NGUYEN K.T.
Soumise à "Polymer Engineering and Science"
An experimental technique for the characterization of molecular orientation through the thickness of plastic products

Chapitre III

Biétirage du Polyamide 6

I. Comportement biaxial du polyamide 6 ____ *77*

I.1 Généralités ____ **77**

I.2 Influence des Conditions de Mise en Œuvre des Polyamides 6 ____ **78**

I.3 Résumé ____ **82**

II. Analyse des déformations ____ *83*

II.1 Cartographie des taux de déformation ____ **84**

II.1.1 Les films après étirage à largeur constante ____ 84

II.1.2 Les films après biétirage équilibré ____ 86

II.1.3 Résumé ____ 88

II.2 Analyse de la déformation ____ **89**

II.2.1 Les films après étirage à largeur constante ____ 89

II.2.2 Les films après biétirage équilibré ____ 90

II.3 Cartographie des épaisseurs ____ **93**

I. Comportement biaxial du polyamide 6

I.1 Généralités

La figure III-1 représente l'évolution de la force d'étirage en fonction de la déformation dans les deux directions de sollicitation d'un film de polyamide 6 biétiré à 130°C. Cette courbe est obtenue en effectuant la moyenne d'une série de 5 essais et en soustrayant les frottements inhérents au système de traction. Les paramètres des essais de traction ont été programmés pour obtenir une déformation de 1.8x1.8, la fin de la courbe ne correspond donc pas ici à la rupture du matériau.

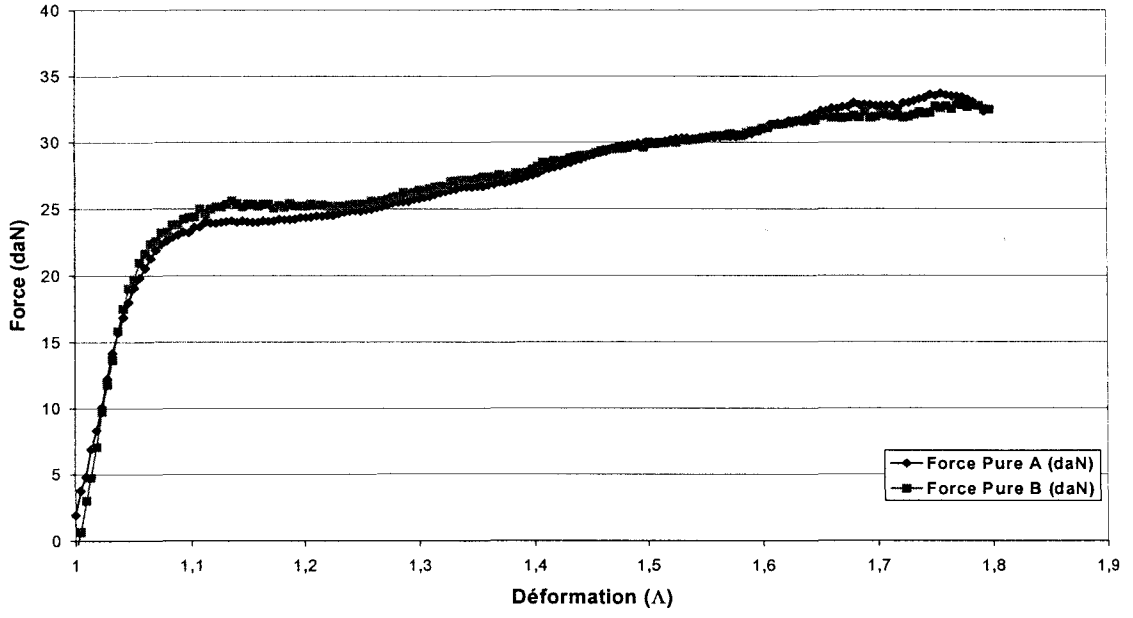


Figure III-1 : Courbe de comportement biaxial d'un PA6 à 130°C

L'excellente corrélation entre les courbes mesurées sur les 2 vérins nous permet de dégager les 2 points suivants : d'une part, l'isotropie initial dans le plan de biétirage du matériau est démontrée par la superposition des domaines d'élasticité des 2 courbes. D'autre part, le comportement plastique identique suivant les 2 vérins nous permet d'affirmer que le matériau a subi un essai de traction équilibré.

On remarque de plus, dans ce cas particulier, l'absence totale de crochet de traction au seuil d'écoulement qui semble indiquer une déformation macroscopiquement homogène.

En représentant les courbes $\sigma_v = f(\lambda)$ (en prenant l'hypothèse d'un volume constant), un phénomène de durcissement structural est mis en évidence dès les premiers stades de la déformation plastique.

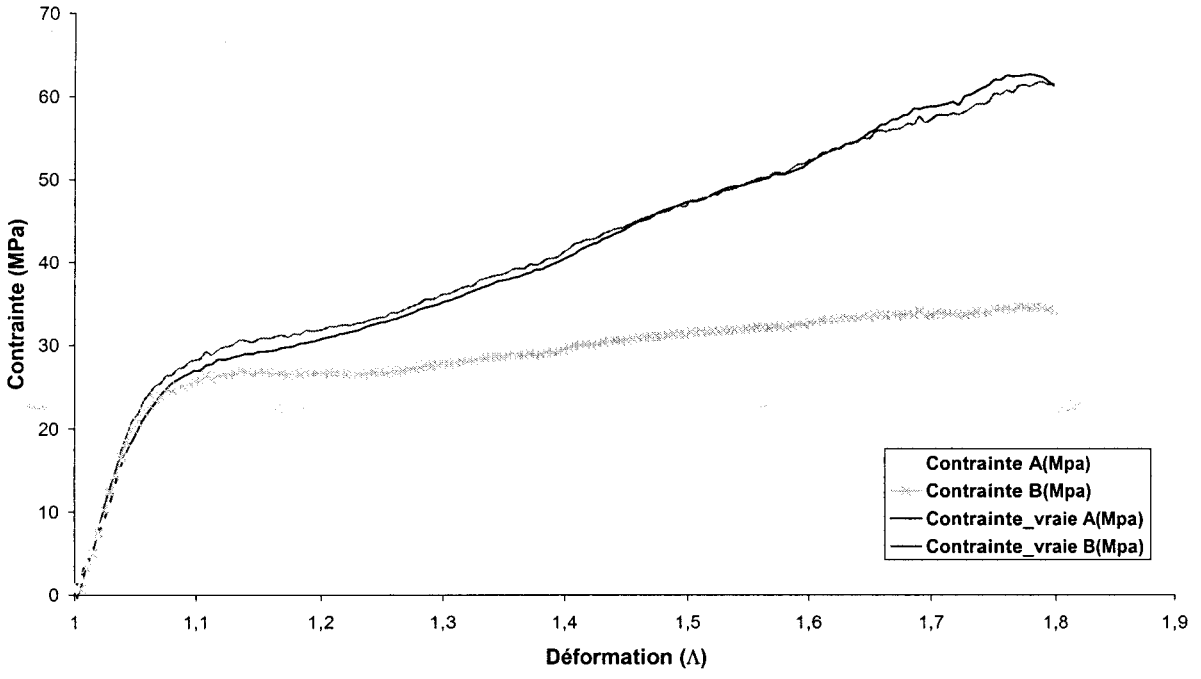


Figure III-2 : Courbes contrainte-déformation nominale et vraie d'un Pa6 à 130°C

Dans la suite du document, nous représenterons désormais toutes les courbes de biétirage en Contrainte vraie/Déformation.

I.2 Influence des Conditions de Mise en Œuvre des Polyamides 6

Les films de polyamide 6 ont été soumis à des essais de traction biaxiale à une vitesse de 1mm/s dans une gamme de température de 100°C-140°C. L'évolution des courbes vraies avec la température pour 2 variétés de polyamide 6 est présentée sur les figures III-3 à III-4.

Dans ce cas, les essais ont été réalisés jusqu'à la rupture du matériau.

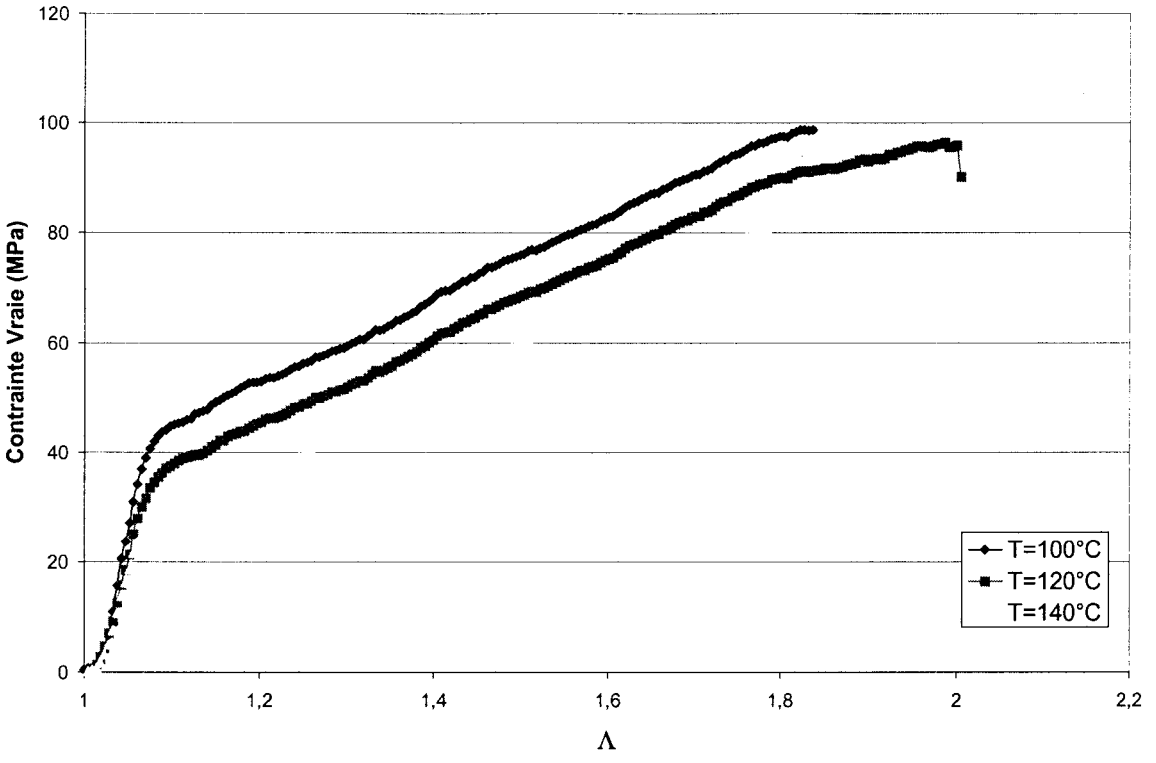


Figure III-3 : Courbes de biétirage du PA6 Type I (Chill Roll 25°C)

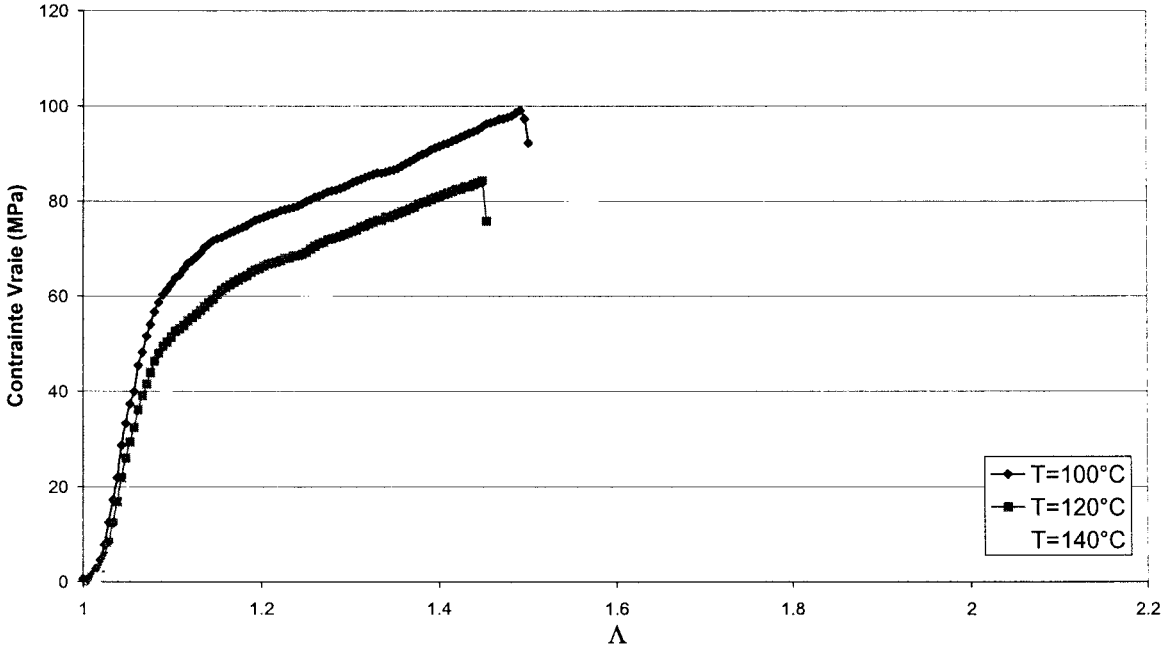


Figure III-4: Courbes de Biétirage du PA6 Type V (Chill Roll 100°C)

A partir de l'observation des courbes, plusieurs remarques peuvent être formulées.

- Le niveau de contraintes et notamment la contrainte au seuil d'écoulement, diminue avec la température. Cet effet est caractéristique de l'activation thermique de la plasticité.[23,34,35,36]

- Il n'existe sur aucune des variétés de crochet de traction au niveau de l'écoulement. La déformation est donc homogène dans le plan de biétirage, ce qui se trouve confirmé par l'examen visuel des différents essais réalisés aux taux de déformations intermédiaires (1,2x1,2 ; 1,4x1,4 ; 1,6x1,6 ; etc..) où aucune striction localisée n'a été observée.

- On observe une très nette différence dans la valeur de l'allongement à la rupture entre les 2 variétés présentées, le matériau type V présentant une mauvaise aptitude au biétirage.

Les figures III-5 et III-6 regroupant les courbes de biétirage des 5 variétés de PA6 à la température de 100°C et l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement mettent en évidence 2 familles distinctes de comportement biaxial pour ces matériaux.

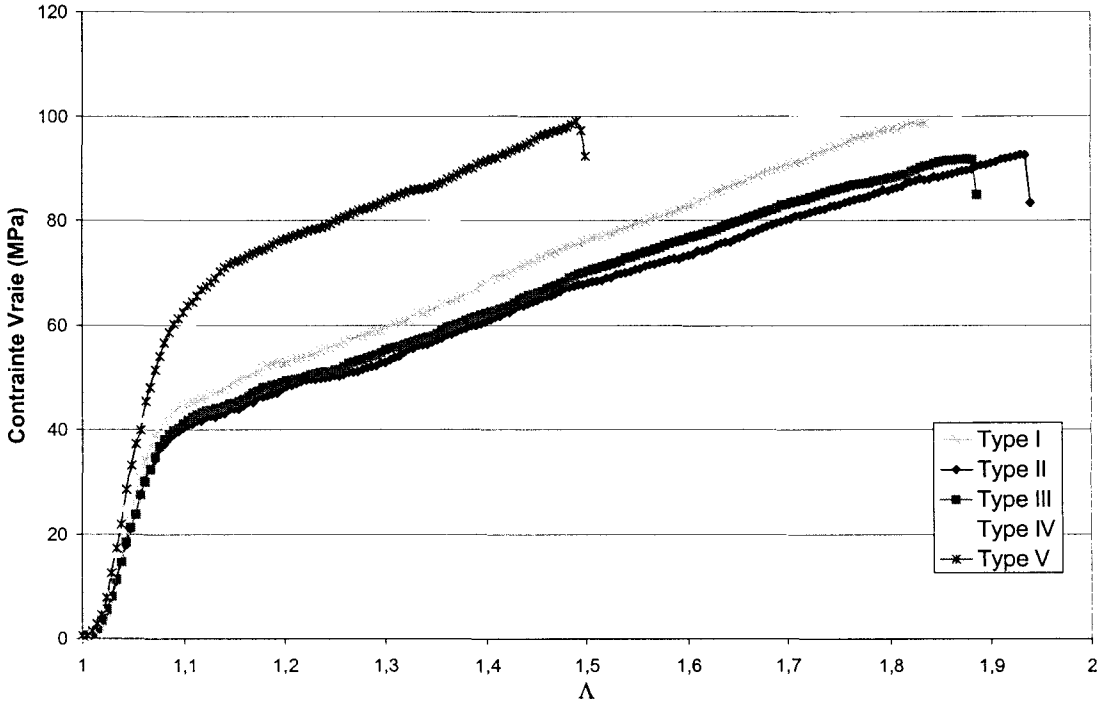


Figure III-5 : Comportement en traction biaxiale des variétés à 100°C

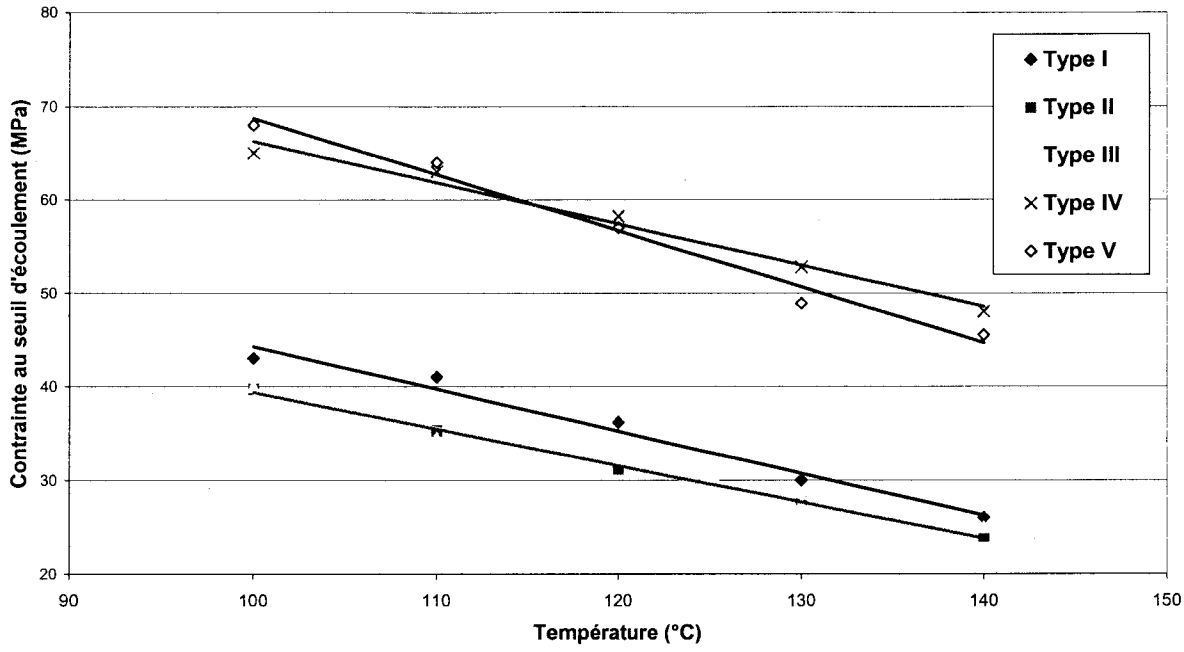


Figure III-6 : Evolution des Contraintes au Seuil d'écoulement

La première famille, regroupant les types I, II et III, est caractérisée par une contrainte au seuil d'écoulement à 100°C environ égale à 40MPa. Le comportement de ces 3 variétés réalisées avec un Chill-Roll de 25°C est relativement semblable. Au sein de cette même famille, la contrainte au seuil des types II & III est très légèrement inférieure à celle du type I. L'agent nucléant (présent dans le type I et absent des types II et III) influence le niveau de contrainte en traction biaxiale de ces matériaux. L'influence de la masse moléculaire M_w, susceptible d'apparaître entre les types II et III, ne semble pas constituer un facteur prépondérant.

C'est au niveau du seuil d'écoulement qu'apparaît le phénomène d'inclinaison et de glissement intralamellaire les chaînes. L'agent nucléant a généré au cœur du sphérolite une structure γ [37], moins ductile que la forme β. C'est donc probablement la présence de cette forme γ qui lors du cisaillement intralamellaire provoque une augmentation de la contrainte d'écoulement.

La seconde famille est donc constituée des matériaux ayant été réalisés avec un Chill-Roll de 100°C, soit les types IV et V. Leur niveau de contrainte au seuil d'écoulement à 100°C est proche de 67 MPa.

Contrairement aux résultats obtenus avec les matériaux sur Chill-Roll 25°C, la présence de l'agent nucléant n'est pas caractérisée par une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement. C'est ici l'effet de taille des cristaux associé probablement à une densité de défauts bien moindre que pour les matériaux de Chill-Roll 25°C qui peut expliquer l'augmentation de plus de 50% de la contrainte au seuil d'écoulement entre les 2 familles de films. Le rôle de la forme γ présente au cœur du sphérolite est alors minimisé.

L'allongement à la rupture du type V est très en retrait par rapport aux autres matériaux. Les conditions de mise en œuvre et le grade du polyamide 6 type V en font un très mauvais client au point de vue biétirabilité.

I.3 Résumé

Le comportement des variétés de films de polyamide 6 est essentiellement assujetti à leur structure initiale. C'est la température de Chill-Roll qui se trouve être le paramètre clé et probablement par son effet sur la taille et la perfection des cristaux dans les films.

L'influence du caractère γ-gène de l'agent nucléant est mis en évidence par l'augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement lors des essais sur les matériaux trempés à 25°C.

Le poids moléculaire ne semble pas avoir d'influence sur le comportement en traction biaxiale des films de polyamide 6.

II. Analyse des déformations

Afin de vérifier l'homogénéité de la déformation généré par la machine de biétirage, un quadrillage (1cm x 1cm) a été apposé à l'aide d'un tampon encreur sur toute la surface initiale de l'échantillon. Ce sont les taux de déformation (λ_L, λ_T) de ce maillage mesurées dans les direction Longitudinale et Transversale qui nous renseignent sur le niveau de déformation du matériau. La figure III-7 illustre la mesure des taux λ_L, λ_T.

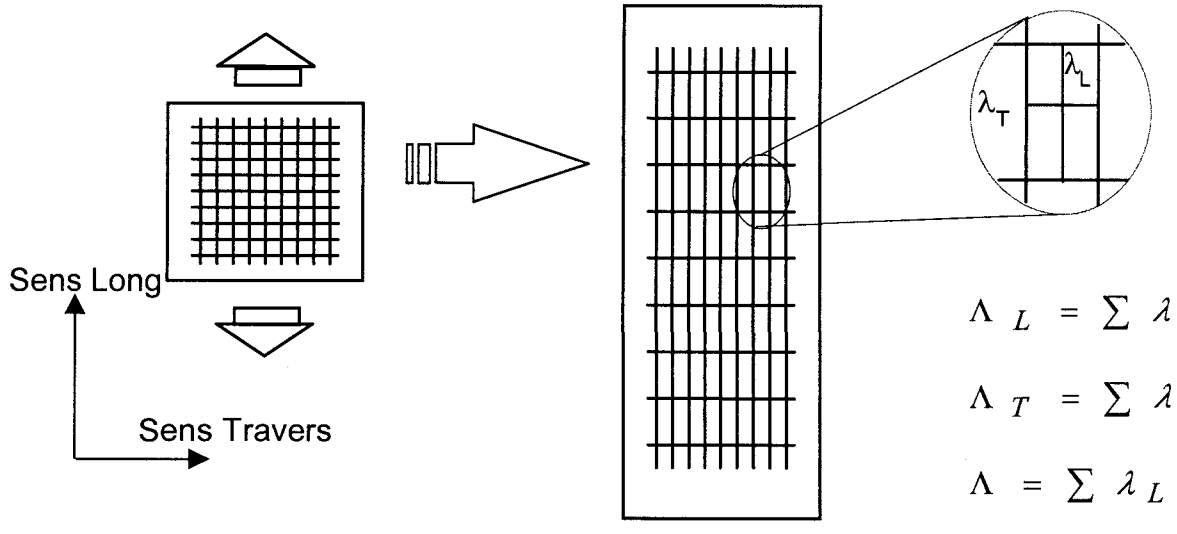


Figure III-7 : Mesure des taux de déformation du maillage

Un certain nombre de paramètres ont été définis pour l'étude :

λ_L, λ_T : Taux d'étirage longitudinal et transversal local

Λ_L, Λ_T : Taux d'étirage longitudinal et transversal moyen $\quad \Lambda_i = \sum_{i=L,T} \lambda_i$

λ : Taux de biétirage local $\quad \lambda = \lambda_L . \lambda_T$

Λ : Taux de biétirage moyen $\quad \Lambda = \sum_{i=L,T} \Lambda_i$

De plus, pour pouvoir comparer les taux de biétirage, on calculera toujours le taux de biétirage imposé, que ce soit pour un essai de biétirage (par exemple un essai 2x2 correspond à un taux de biétirage imposé de 4) ou pour un essai de traction à largeur constante (par exemple un essai 2x1 correspond à un taux de biétirage imposé de 2)

II.1 Cartographie des taux de déformation

II.1.1 Les films après étirage à largeur constante

Il est possible de représenter sous forme de cartographie les taux d'étirage longitudinaux et transversaux locaux dans l'échantillon. Dans le cas d'une traction à largeur constante, on s'attend à ce que le taux mesuré transversalement soit constant autour de l'unité.

Les figures III-8 et III-9 représentent la cartographie des taux λ_L et λ_T dans un échantillon de type III étiré à 140 °C à un taux de 2x1.

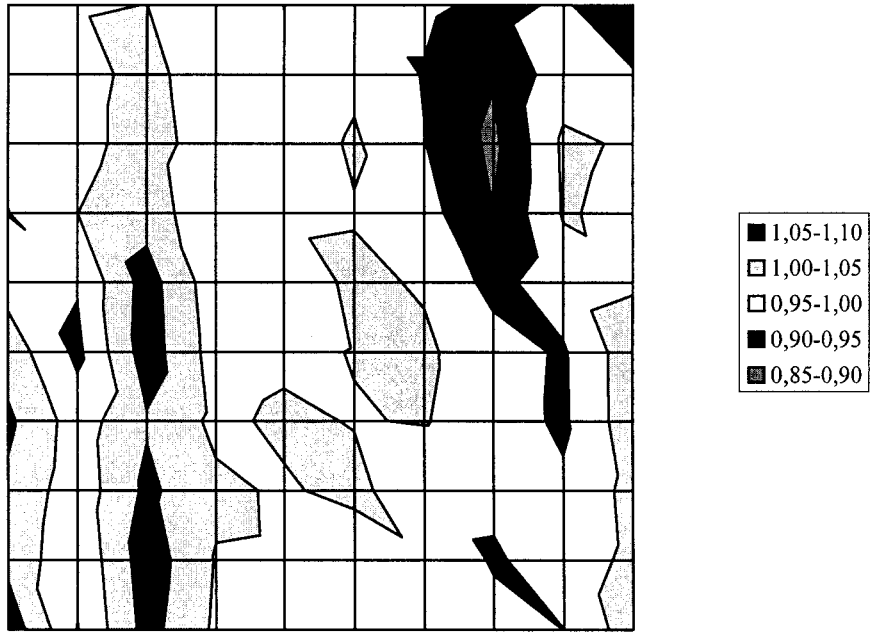


Figure III-8 : Cartographie des taux de déformation transversaux

On constate que la déformation dans le sens transversal est très faible. En effet, les taux mesurés sont compris dans un intervalle de 0,89 à 1,08. De même, l'homogénéité est relativement correcte, ainsi le taux de déformation transversal moyen est : $\Lambda_T = 0,99 \pm 0,04$.

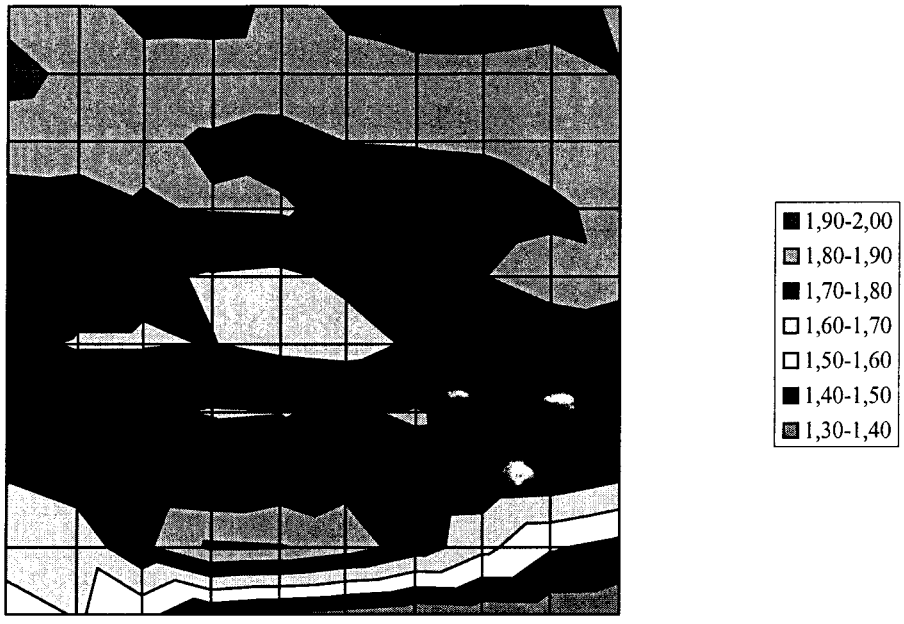


Figure III-9 : Cartographie des taux d'étirage longitudinaux

Dans le cas de la déformation longitudinale, on constate tout d'abord la présence d'un gradient dans le sens de la déformation principale. On se retrouve alors avec un taux de déformation longitudinal moyen de Λ_L = 1,74 ± 0,14 (pour une déformation imposée de 2) et des taux de déformation locaux compris entre 1,33 et 1,98.

La figure III-10 représente la cartographie des taux de biétirage locaux du même échantillon.

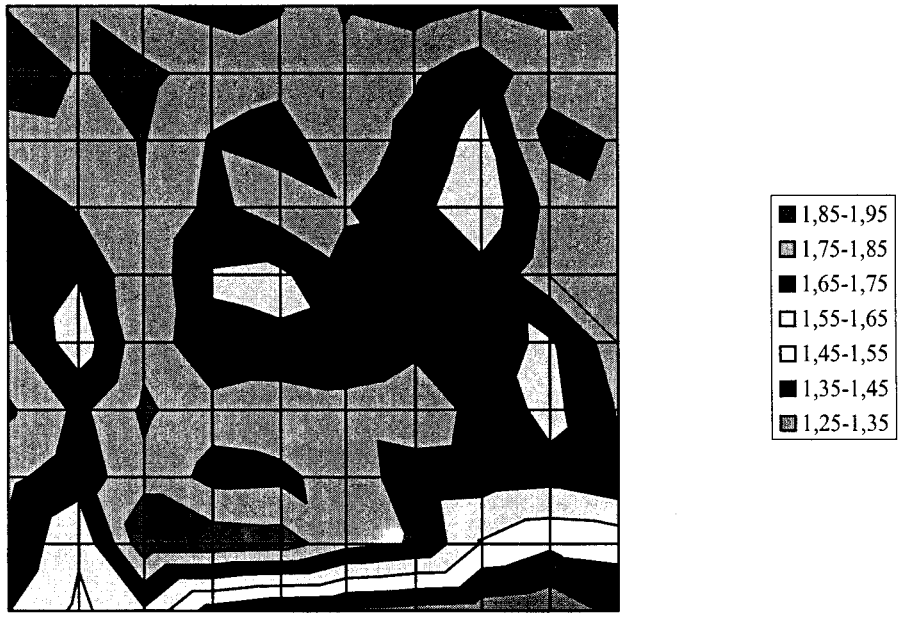


Figure III-10 : Cartographie des taux de biétirage locaux

On retrouve alors une cartographie très semblable à celle obtenue avec les taux longitudinaux. On a alors un taux de biétirage moyen de Λ = 1,72 ± 0,16 (pour un taux imposé de 2x1 soit 2) et des taux de déformation locaux compris entre 1,29 et 2,11.

II.1.2 Les films après biétirage équilibré

On peut représenter dans ce cas les cartographies dans les 2 directions d'étirage et vérifier ainsi l'homogénéité du biétirage. On a ici la représentation des taux d'étirage pour un échantillon de polyamide 6 type III étiré à 110°C d'un taux 1,6x1,6.

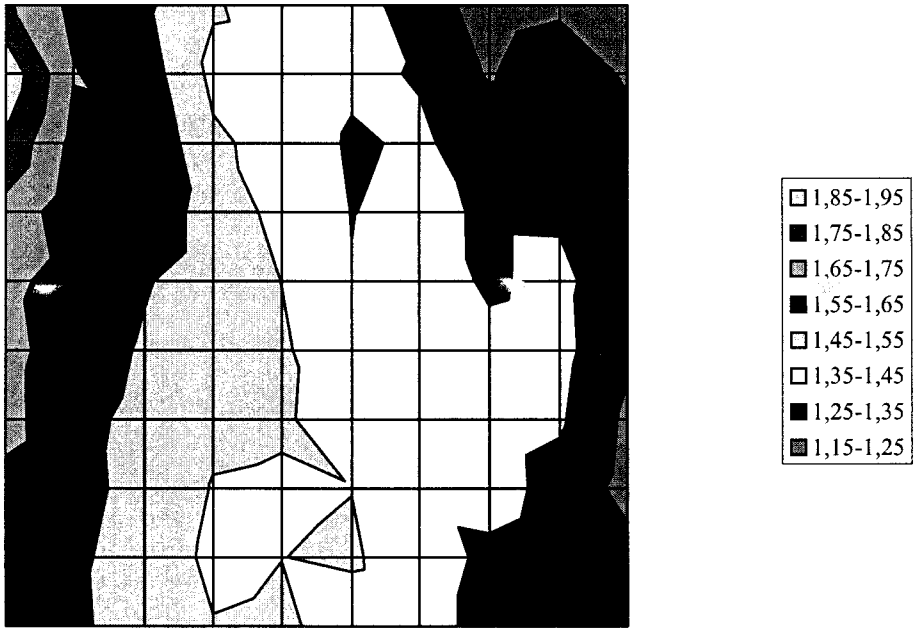


Figure III-11 : Cartographie des taux d'étirage transversaux locaux

Les taux d'étirage dans le sens transversal s'échelonnent entre 1,19 et 1,92 pour un taux imposé de 1,6. La moyenne de ces taux locaux est de : Λ_T = 1,44 ± 0,14.

Sur la figure III-12, on mesure le même niveau de déformation avec des taux s'échelonnant de 1,18 à 1,92, pour une moyenne de Λ_L = 1,41 ± 0,16.

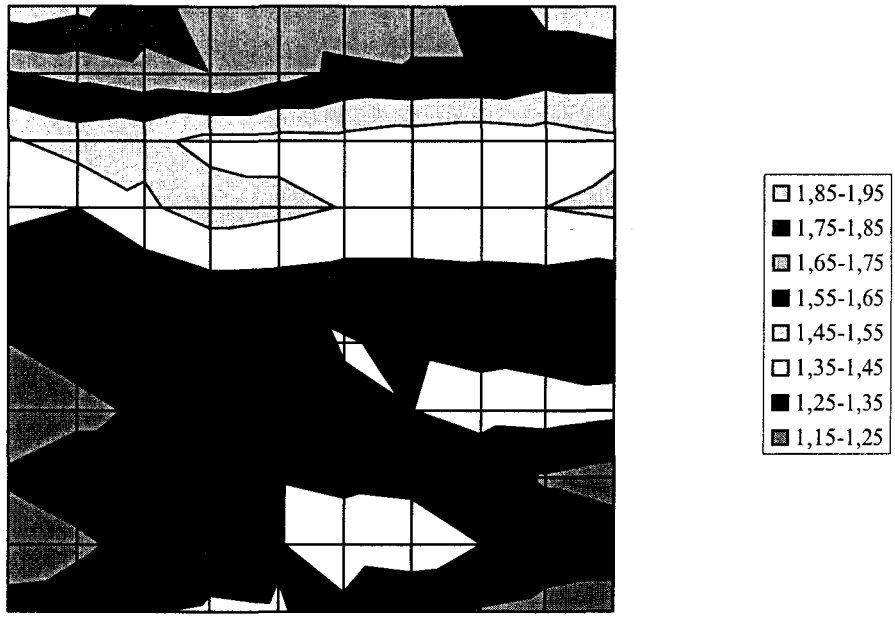


Figure III-12 : Cartographie des taux d'étirage longitudinal locaux

On retrouve comme précédemment ce phénomène de gradient de déformation dans les deux directions d'étirage. Ces phénomènes se combinent et génèrent un gradient de déformation dans une direction formant un angle de 45° par rapport aux directions des axes des vérins de traction.

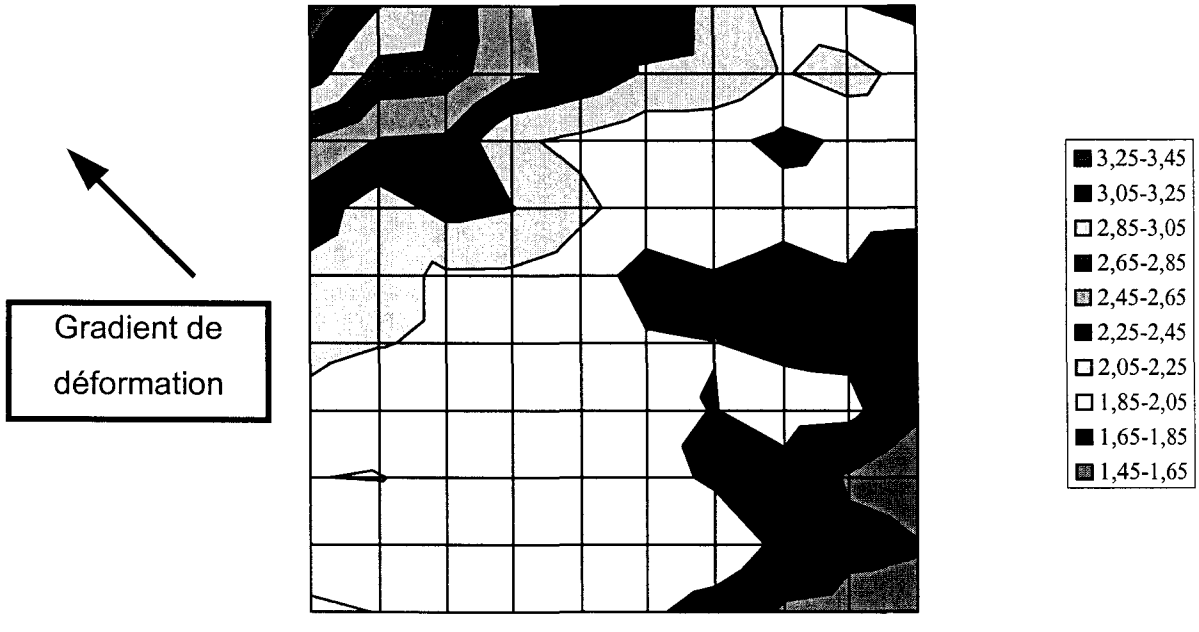


Figure III-13 : Cartographie des taux de biétirage locaux

Ainsi les taux de biétirage sont compris entre 1,48 (qui correspond au recouvrement des zones de taux de déformation minimum) et 3,39 (qui correspond au recouvrement des zones de taux de déformation maximum). Le taux de biétirage moyen est alors de Λ = 2,03 ± 0,33 pour un taux de biétirage imposé de 2,56 (1,6x1,6).

II.1.3 Résumé

La mesure des taux de déformations locaux nous a permis de mettre en évidence que la déformation obtenue soit par un étirage à largeur constante ou en biétirage ne présentait pas un caractère homogène sur l'ensemble du matériau. Néanmoins, si l'on exclut les effets de bords caractéristiques des concentrations de contrainte au niveau des pinces, on obtiendra assez facilement au cœur du matériau une zone de dimension où la déformation est localement assez homogène.

D'autre part, il est constaté de manière générale que la déformation mesurée était toujours inférieure à celle imposée par la machine de biétirage. Cet effet est lié à la relaxation du matériau qui apparaît lorsque l'échantillon est retiré du cadre de biétirage.

II.2 Analyse de la déformation

II.2.1 Les films après étirage à largeur constante

Il est possible de suivre l'évolution des taux d'étirage longitudinaux ainsi que des taux de biétirage avec les taux de déformation imposés.

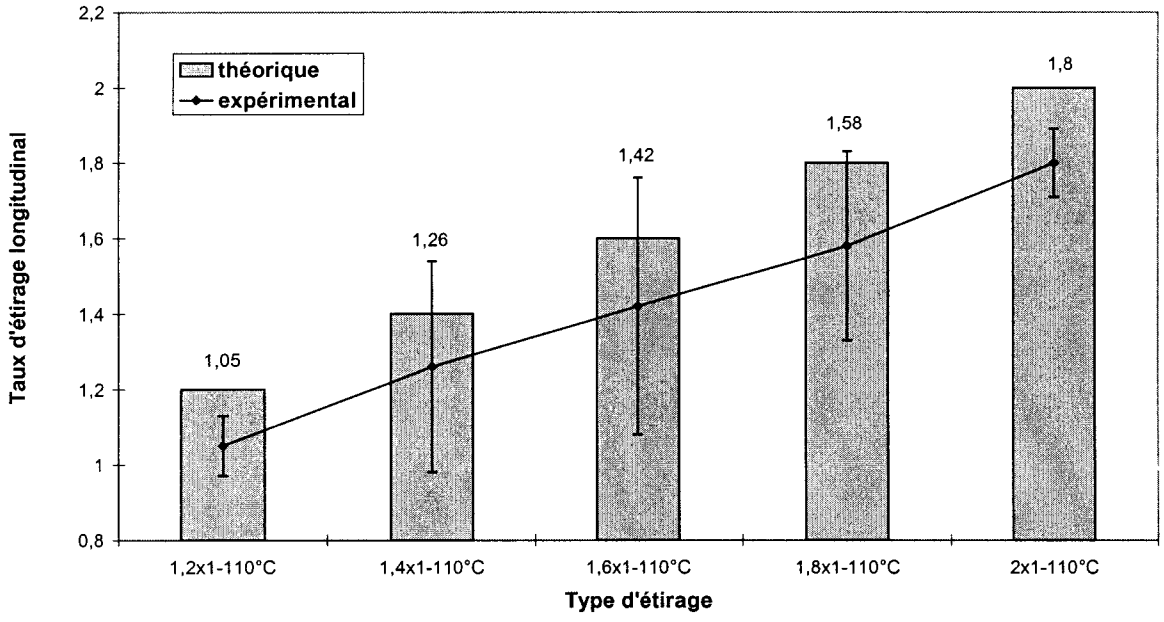


Figure III-14 : Taux d'étirage longitudinal moyen sur PA6 type III étirés à 110°C

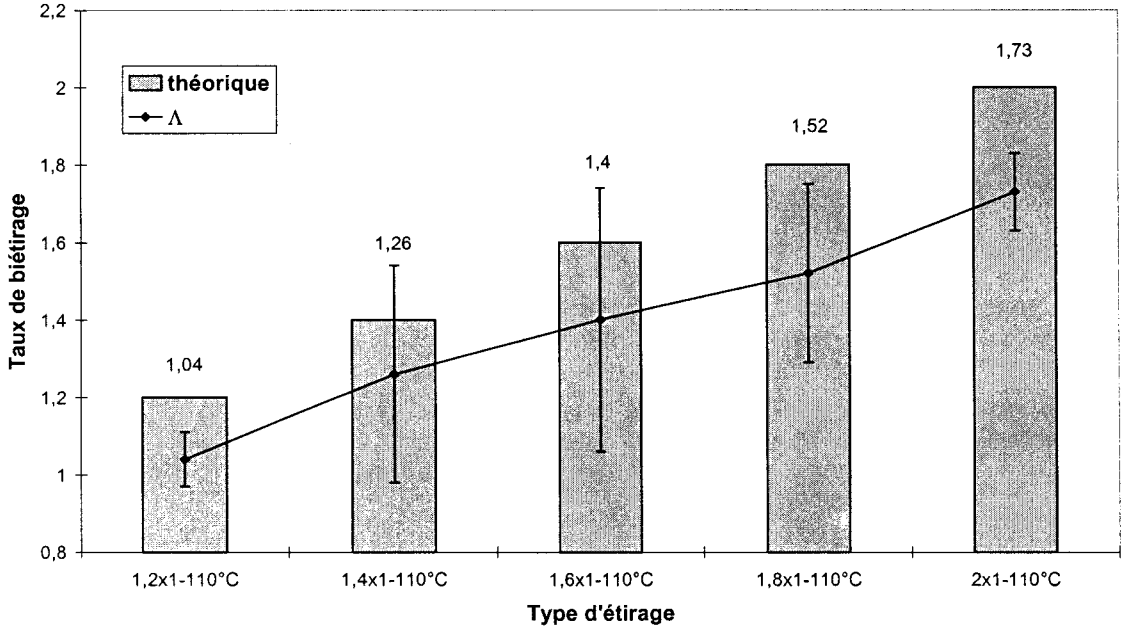


Figure III-15 : Taux de biétirage moyen sur PA6 type III étirés à 110°C

Les taux d'étirage moyen mesurés sur les échantillons sont toujours inférieurs aux taux d'étirage imposés par le déplacement de la traverse (de l'ordre de 10%). D'autre part, on remarque que l'écart-type augmente (donc l'inhomogénéité) pour les essais dont le taux d'étirage croît jusqu'à 1,6x1. Puis il diminue jusqu'au taux de 2x1.

Pour deux températures de biétirage, on peut vérifier que le taux de biétirage moyen sur l'ensemble de l'échantillon reste constant.

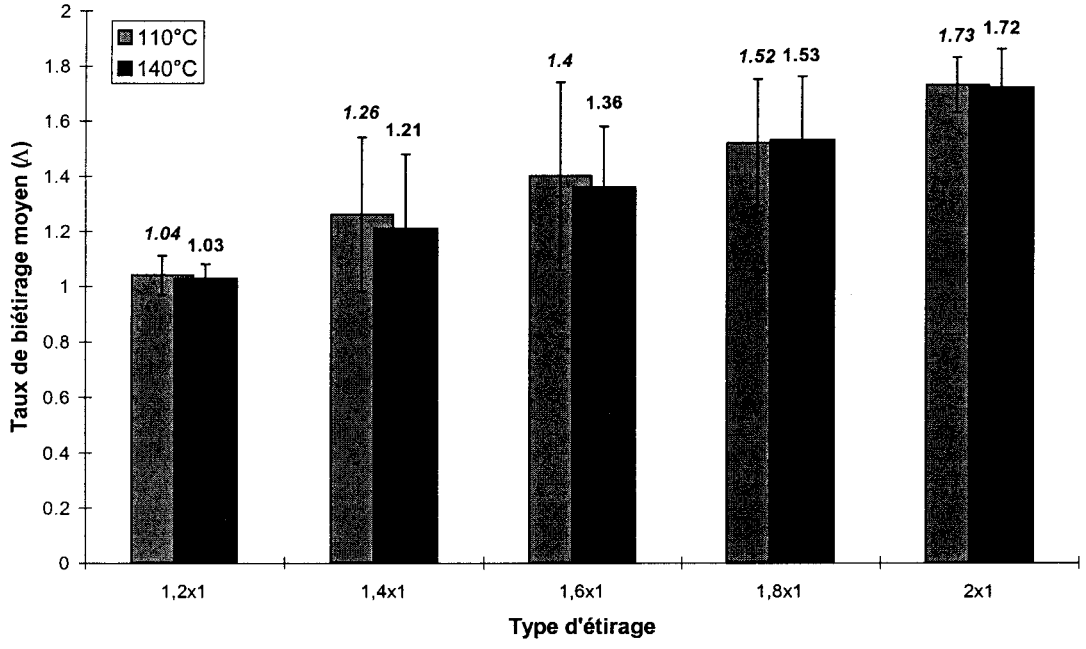


Figure III-16 : Evolution du taux de biétirage moyen pour des étirages à largeur constante réalisés à 110°C et 140°C sur du PA6 type III

On a donc vérifié que lors des essais de traction à largeur constante, la déformation longitudinale reste constante quelque soit le taux de déformation imposé (la déformation transversale ayant été volontairement fixée).

II.2.2 Les films après biétirage équilibré

De la même manière pour les essais de traction biaxiale réalisés à 110°C et à 140°C, on a :

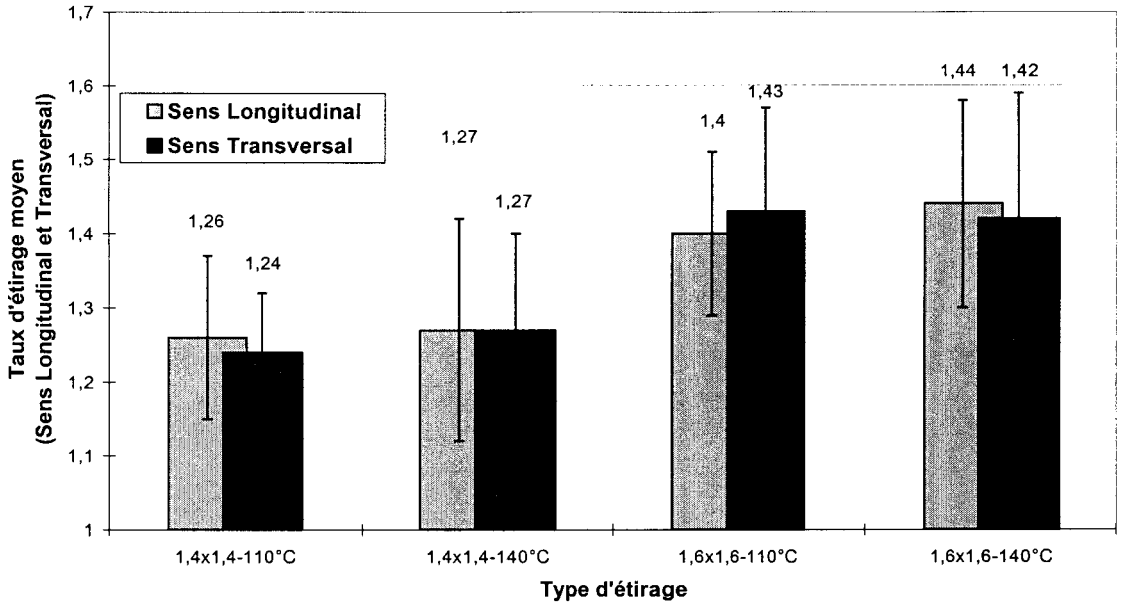


Figure III-17 : Evolution du taux d'étirage longitudinal et transversal moyen lors d'essais de biétirage à 110°C et 140°C sur du PA6 type III

Pour un même essai réalisé à 110°C et à 140°C, les taux de déformation mesurés dans le sens long et dans le sens transverse sont identiques. Les écart-types sont ici relativement constants et ne permettent pas d'étudier l'évolution de l'homogénéité du matériau.

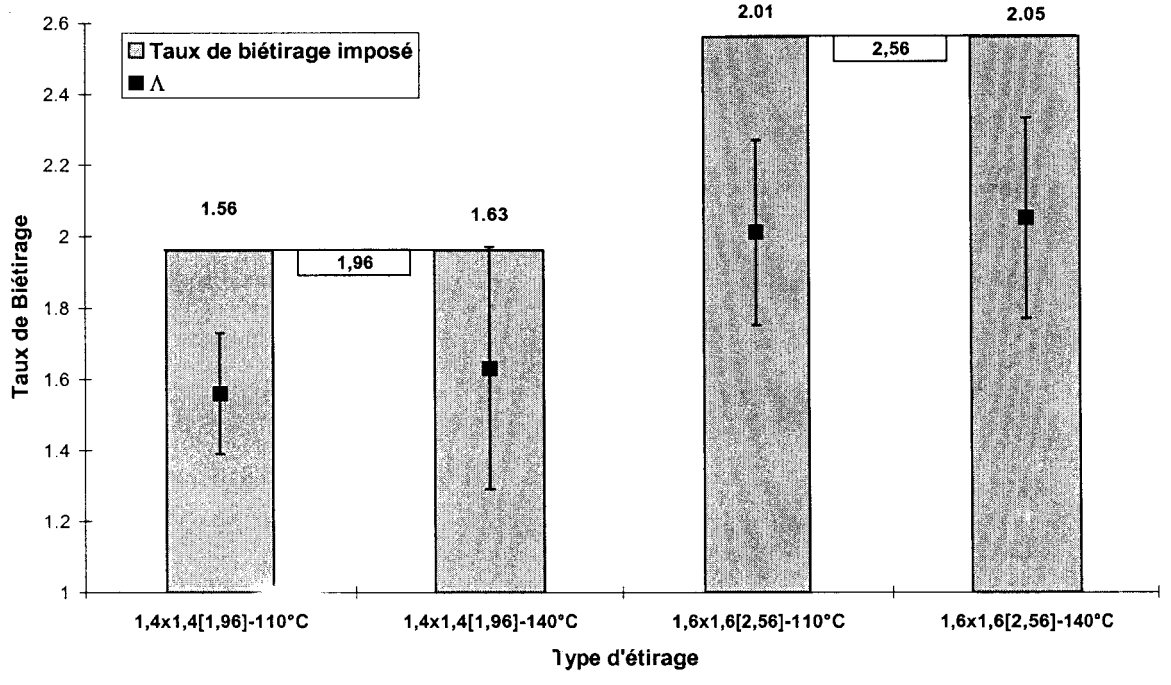


Figure III-18 : Evolution du taux de biétirage moyen lors d'essais de biétirage à 110°C et 140°C sur du PA6 type III

L'hétérogénéité de la déformation évolue selon le niveau de déformation; elle diminue pour les taux de déformations élevées. En effet, en traction biaxiale comme en uniaxiale, le taux de déformation locale tend vers un taux limite λ_m au-delà duquel la rupture est inéluctable. L'influence des 2 températures d'essais 110°C et 140°C n'est pas significative sur les taux de déformations mesurés. A basse température, des essais ont montré l'apparition de striction locale engendrant une déformation totalement hétérogène et une rupture très rapide.

II.3 Cartographie des épaisseurs

Les épaisseurs mesurées au centre de chaque zone déformée permettent de suivre de la même manière que le taux de biétirage, l'évolution de la déformation et son homogénéité.

Le tableau III-1 regroupe les épaisseurs moyennes mesurées et leur écart-type ainsi que les taux de biétirage moyen pour une série d'essais réalisés sur un polyamide 6 type III à une vitesse constante de 1 mm/s.

Type d'étirage	Epaisseur (μm)	Ecart-type (μm)	Taux de Biétirage	Ecart-Type
1,4x1-110°C	72	10	1,26	0,28
1,6x1-110°C	66	15	1,40	0,34
1,8x1-110°C	59	10	1,52	0,23
2x1-110°C	51	3	1,73	0,10
1,4x1,4-110°C	56	7	1,56	0,17
1,6x1,6-110°C	45	7	2,01	0,26
1,4x1,4-140°C	57	7	1,63	0,34
1,6x1,6-140°C	44	6	2,05	0,28

Tableau III-1

En prenant l'hypothèse de la conservation du volume soit :

$$\lambda_L \times \lambda_T \times \lambda_e = 1 \qquad \text{(III-1)}$$

et sachant que le taux de biétirage correspond à :

$$\lambda_{biétirage} = \lambda_L \times \lambda_T \qquad \text{(III-2)}$$

et que la variation de l'épaisseur est :

$$\lambda_e = \frac{épaisseur\ \ mesurée}{épaisseur\ \ initiale} \qquad \text{(III-3)}$$

avec une épaisseur initiale de 90μm.

On a alors une bonne corrélation entre les valeurs d'épaisseur mesurées et les valeurs d'épaisseur calculées à partir des taux de biétirage et du principe de conservation du volume.

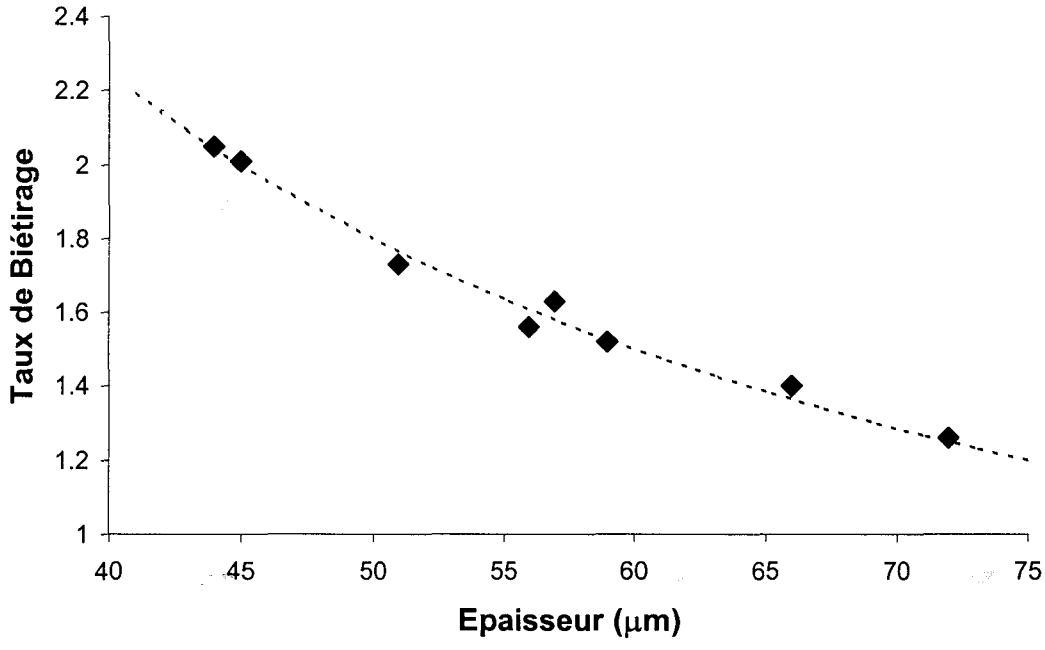


Figure III-19 : Corrélation entre l'épaisseur et le taux de biétirage

Il n'apparaît donc pas impératif de mesurer systématiquement les taux de déformations des échantillons biétirés, car ceux-ci peuvent être déduits des épaisseurs.

L'influence des paramètres de mise en œuvre des polyamides 6 est déterminante dans leur comportement en traction biaxiale. La température de Chill-Roll semble être le paramètre clé concernant l'aptitude à la biétirabilité des échantillons. L'influence de l'agent nucléant observable pour les matériaux avec température de Chill Roll 25°C est relativement restreinte. La masse moléculaire ne semble pas jouer de rôle dans le comportement en biétirage de nos matériaux dans la plage relativement étroite de variation étudiée ici.

Les cartographies des taux de déformation laissent apparaître une zone centrale relativement homogène pour chaque échantillon. Les effets de bord inhérents au système de prise en pince génèrent des phénomènes de concentrations de contrainte[23,36] entraînant des hétérogénéités de déformation et dans le pire des cas des amorces de rupture au niveau de pinces.

L'analyse des déformations nous a permis de constater que le taux de biétirage mesuré était toujours inférieur au taux de déformation imposé, de l'ordre de 10%. Ce phénomène est caractéristique de l'effet de relaxation qui apparaît au moment de l'ouverture des pinces du cadre de biétirage jusqu'à la sortie de l'échantillon.

De plus, nous avons montré que le taux de biétirage pouvait être déduit de la mesure de l'épaisseur.

Références Bibliographiques

[34] PENNEL-PIERRON L., DEPECKER C., SEGUELA R., LEFEBVRE J.-M.
A paraître
Structural and mechanical behavior of polyamide 6 films. Part I. Identification and stability of the cristalline phases.

[35] PENNEL-PIERRON L., SEGUELA R., LEFEBVRE J.-M., DEPECKER C. JUTIGNY M., PABIOT J.
A paraître
Structural and mechanical behavior of polyamide 6 films. Part II. Uniaxial and biaxial drawing.

[36] DJEZZAR K.
Thèse, Université des Sciences et Technologie de Lille,(1995)
Sur l'étirabilité et la biétirabilité de copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique.

[37] FERREIRO V.
Thèse, Université des Sciences et Technologie de Lille,(1999)
Etude par microscopie à force atomique des mécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins à liaisons hydrogène.

Chapitre IV

Orientation et Propriétés Mécaniques

I. Analyse Infrarouge 97

I.1 Spectrométrie Infrarouge 97

I.1.1 Les échantillons de Polyamide 6 97

I.1.2 Influence de l'étirage uniaxial à largeur constante 100

I.1.3 Influence de l'étirage biaxial 102

I.2 Le dichroïsme infrarouge 103

I.2.1 Orientation uniaxiale 103

I.2.2 Orientation biaxiale 106

I.2.3 Conclusion 108

II. Orientation biaxiale 109

II.1 Travaux Préliminaires 109

II.2 Orientation Biaxiale 111

II.2.1 Procédure Expérimentale 111

II.2.2 Discussion 116

II.2.3 Comparaison des Mesures d'Orientation Biaxiale 117

II.3 Conclusion 119

III. Propriétés Mécaniques 120

III.1 Isotropie Initiale des Films 120

III.2 Influence de la traction Uniaxiale à Largeur Constante 122

III.3 Influence de la Traction Biaxiale 125

I. Analyse Infrarouge

On étudiera dans ce paragraphe deux aspects de l'analyse infrarouge. Le premier consiste en l'analyse par spectrométrie infrarouge qui permet d'étudier la nature et la proportion des groupements chimiques. Le second consistera en l'analyse par dichroïsme infrarouge et permettra d'accéder à l'orientation de ces mêmes groupements chimiques.

I.1 Spectrométrie Infrarouge

Une première analyse permettra de définir l'influence du protocole opératoire propre aux essais de traction sur l'évolution des différents groupements chimiques caractéristiques des phases du polyamide 6. Puis, une approche qualitative de l'influence de la déformation sur la structure chimique sera présentée.

I.1.1 Les échantillons de Polyamide 6

Afin de pouvoir appréhender l'influence de l'étirage, une première analyse a été réalisée sur l'influence de la température d'essai et sur le degré d'humidité du matériau. Des échantillons de polyamide 6 type III ont été analysés par infrarouge entre fenêtres de KBr.

On trouvera dans un premier temps un spectre IR d'un échantillon de polyamide 6 type III afin de mettre en évidence les différents pics caractéristiques de cette structure.

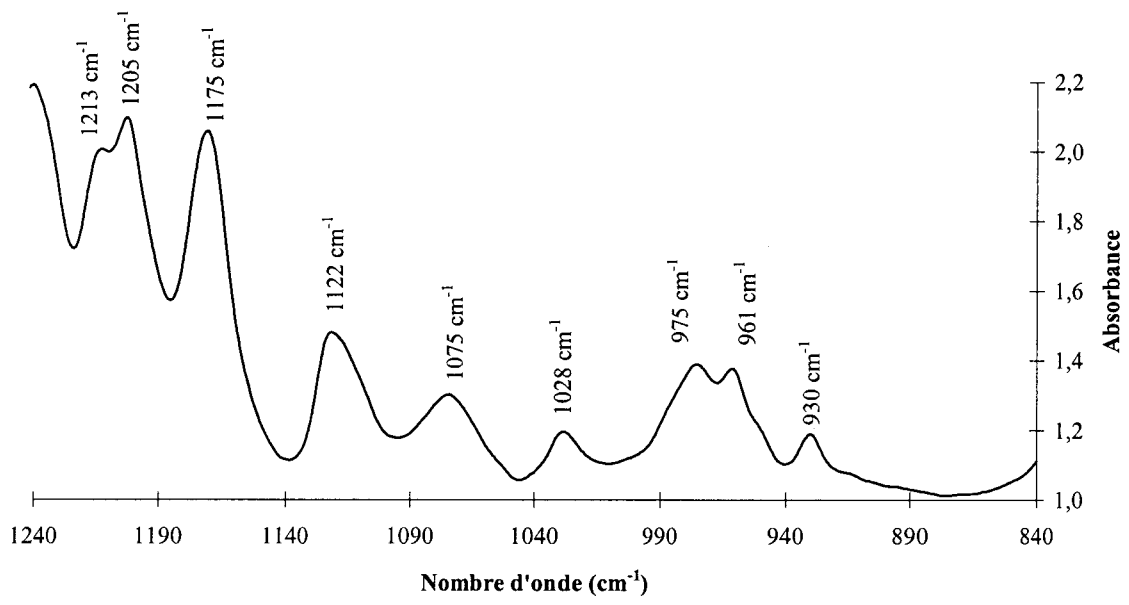


Figure IV-1 : Spectre IR d'un échantillon de Polyamide 6 type III

Les pics observés sont regroupés dans le tableau IV-1 [38-46]

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration associée	Structure associée
1241	Amide III	α γ
1233	Amide III	α β γ
1205	Amide III	β γ
1198	CH2 twist-wag	α
1175	Amide III	α β γ
1122	(C-C) stretching	α β γ **amorphe**
1075	(C-C) motion	α β γ
1040	(C-C) motion	α
1029	CO-NH	α β γ
975	CO-NH	α β **amorphe**
961	CO-NH	α β
930	CO-NH	α

Tableau IV-1

La zone du spectre infrarouge utilisé est comprise entre 1140-880 cm^{-1}.

La première étape de chaque essai de traction biaxiale consiste en la montée en température de l'échantillon à la température d'essai prédéterminée. Le film est alors placé à l'intérieur du four préchauffé et pris en pinces. Un délai de 5 minutes nécessaire au retour de l'équilibre thermique au sein du four a été choisi arbitrairement et respecté pour chaque essai. Afin d'étudier l'influence de ce recuit pré-traction, les spectres IR des échantillons ayant subi les traitements suivants sont représentés figure IV-2.

- PA6t3 : *Polyamide 6 type III entreposé dans une salle climatisée*
- PA6t3-120°C : *Polyamide 6 type III placé 5 minutes à 120°C*
- PA6t3-130°C : *Polyamide 6 type III placé 5 minutes à 130°C*
- PA6t3-140°C : *Polyamide 6 type III placé 5 minutes à 140°C*

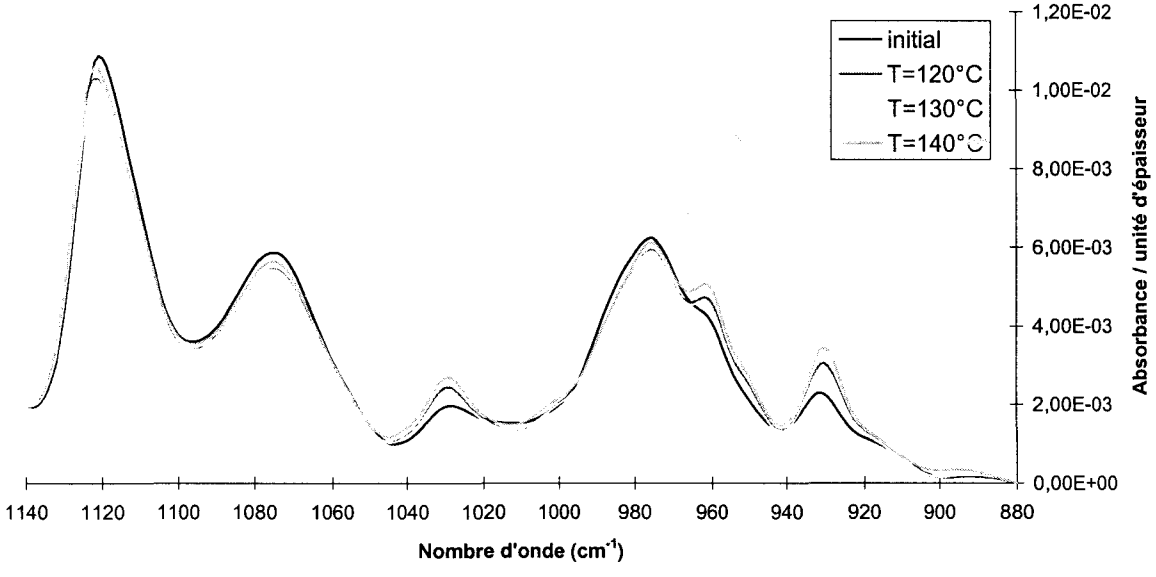


Figure IV-2 : Influence du traitement thermique

L'influence du recuit semble assez limitée. Néanmoins, on peut constater l'évolution de certains pics. Ainsi, l'intensité des pics référencés à 930 cm^{-1}, 961 cm^{-1} et 1029 cm^{-1} augmente avec la température de recuit. Le pic à 930 cm^{-1} est caractéristique de la structure α. Conformément aux données bibliographiques sur les transformations de phases, on constate donc une évolution de la phase mésomorphe β en phase stable α. Cette transition de phase est d'autant plus marquée que le polyamide 6 type III est un matériau ayant subi une trempe à 25°C et qu'il ne

possède pas d'agent nucléant. Sa structure cristalline est donc constituée d'une multitude de petits cristaux plus enclins à une transformation vers une forme stable.

I.1.2 Influence de l'étirage uniaxial à largeur constante

Les spectres des échantillons étirés uniaxialement ($1x\lambda_i$) à 140°C sont présentés sur la figure IV-3. Afin de pouvoir s'affranchir des effets d'épaisseur inhérents à la spectroscopie infrarouge, les spectres ont été normalisés à unité d'épaisseur en divisant par l'épaisseur initiale exprimée en microns.

Ainsi, selon la loi de Beer-Lambert, on a :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k_o C x \qquad \text{(IV-1)}$$

avec x = Epaisseur du film

C = Concentration des espèces absorbantes

k_o = Coefficient d'absorption

En mesurant l'épaisseur au centre de l'échantillon, on a alors :

Epaisseur (μm)	89	82	75	65	50	45
Taux d'étirage	1,02	1,15	1,32	1,47	1,76	1,9

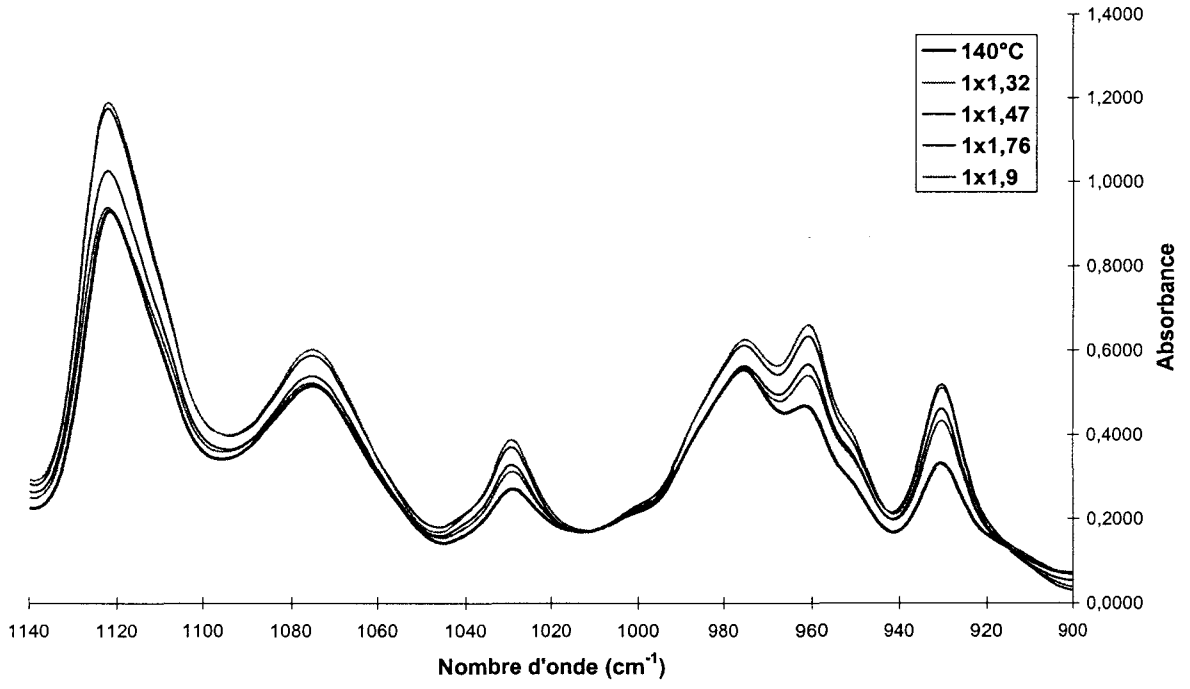


Figure IV-3 : Spectres IR par unité d'épaisseur

L'évolution des spectres avec la déformation est comparée au spectre du matériau n'ayant subi que le recuit à 140°C. On remarque tout d'abord l'augmentation générale du niveau d'absorbance avec le taux de déformation. De manière plus précise, on notera l'évolution du rapport d'intensité entre les pics à 961cm^{-1} et 975cm^{-1}, ainsi que l'augmentation du pic à 930cm^{-1}, qui comme l'avait montré les essais de recuit pré-traction (figure IV-2) est le signe manifeste de la transformation structurale $\beta \rightarrow \alpha$.

I.1.3 Influence de l'étirage biaxial

La figure IV-4 regroupe les spectres IR normalisés (l'unité d'épaisseur choisie est le micron) des échantillons biétirés (Λ=1.3, 1.5 et 2.06) à 140°C ainsi que le spectre IR du film recuit 5 minutes à 140°C.

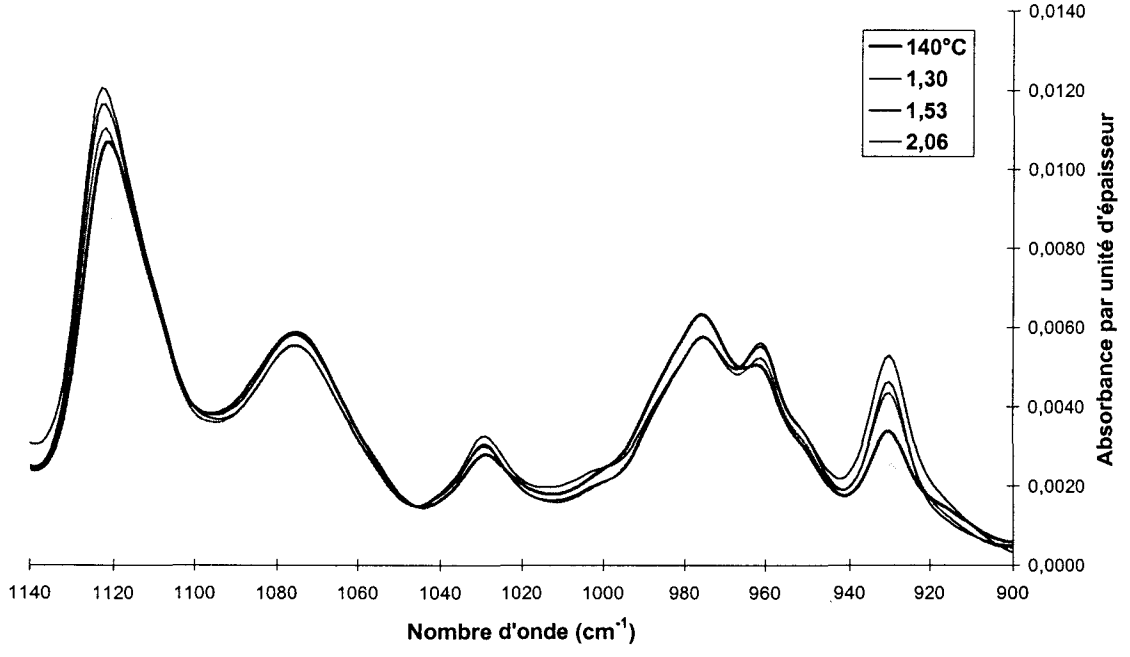


Figure IV-4 : Spectres IR par unité d'épaisseur

Parallèlement à l'intensification de la bande à 930 cm^{-1}, on retrouve l'évolution du rapport d'intensité entre les pics à 975 cm^{-1} et 961 cm^{-1}. Comme précédemment, nous sommes en présence de la signature caractéristique de la transition $\beta \rightarrow \alpha$.

Dans l'étirage biaxial, le rapport entre les bandes 975 cm^{-1} et 961 cm^{-1} tend à s'équilibrer alors que lors des essais de traction à largeur constante, le pic à 961 cm^{-1} devient prédominant et le rapport d'intensité s'inverse complètement pour les forts taux de déformation. En biétirage, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ se fait plus difficilement qu'en étirage à largeur constante [23]. C'est la différence d'orientation induite par la déformation et de cinétique de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ qui explique l'évolution du rapport des pics 975/961 entre le biétirage et l'étirage.

I.2 Le dichroïsme infrarouge

Dans cette partie, nous nous limiterons à l'étude qualitative des spectres infrarouge réalisés à l'aide du polariseur. C'est le paragraphe IV qui traitera des mesures d'orientation uniaxiale et biaxiale.

I.2.1 Orientation uniaxiale

Les figures IV-5, 6 et 7 représentent les spectres mesurés parallèlement (A1) et perpendiculairement (A2) à la direction d'étirage pour des échantillons de polyamide 6 type III étiré uniaxialement à largeur constante à 140°C. Sur chaque figure, on a ajouté la différence entre les 2 spectres (A1-A2).

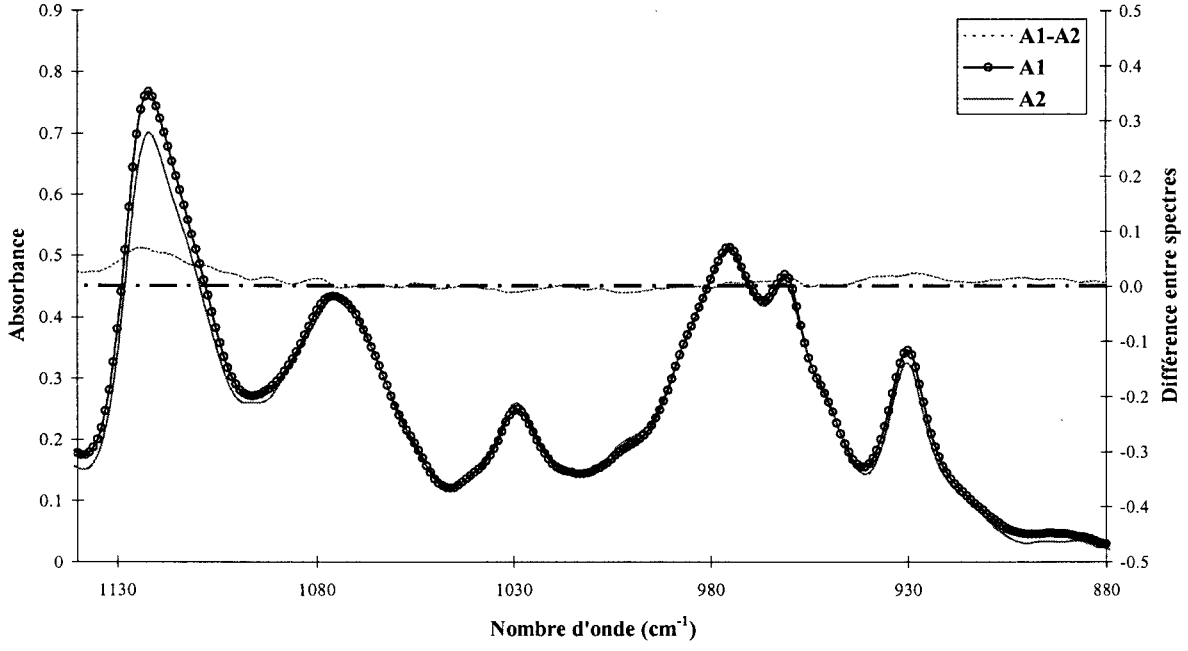


Figure IV-5 : Spectres // et ⊥ d'un $PA6_{III}$ étiré 1,15x1

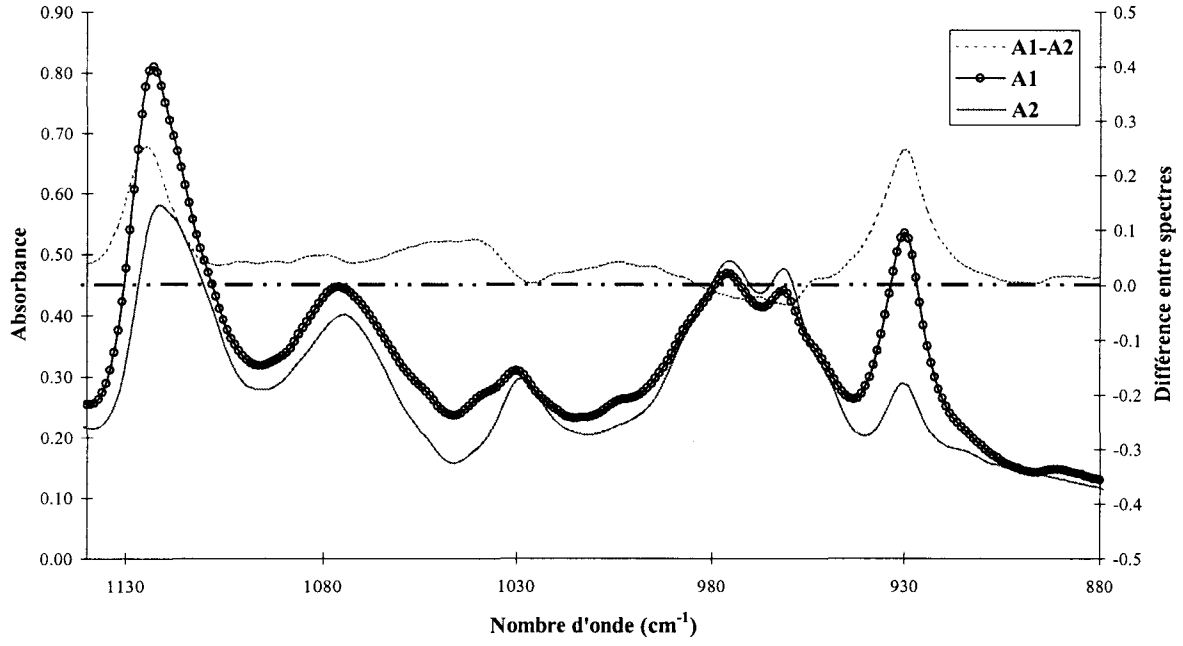


Figure IV-6 : Spectres // et ⊥ d'un $PA6_{III}$ étiré 1,45x1

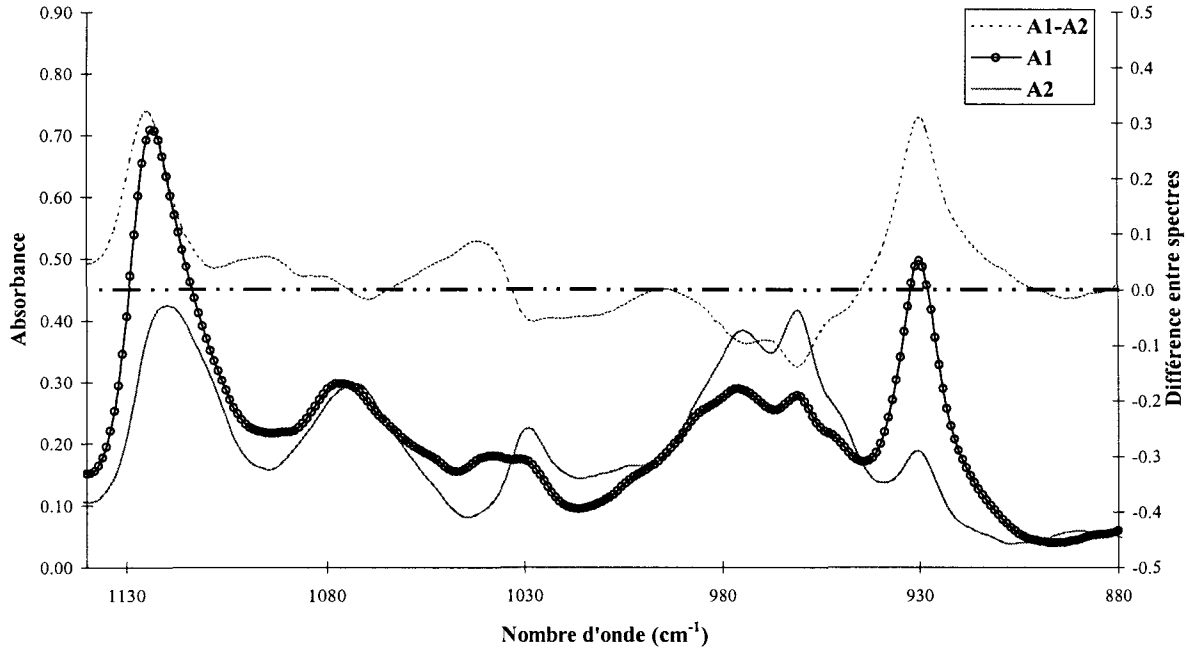


Figure IV-7 : Spectres // et ⊥ d'un $PA6_{III}$ étiré 1,75x1

Les spectres // et ⊥ ont tendance à se dissocier très nettement avec l'augmentation du taux d'étirage uniaxial. Au taux 1,15x1, les spectres sont très semblables, la structure n'a pas encore commencé à s'orienter. Au taux supérieur, les bandes

offrent une très importante disparité, on assiste à une intensification majeure de la composante // des bandes 930cm^{-1} et 1121cm^{-1} et de la composante $\perp$ des bandes 961 cm^{-1} et 975 cm^{-1}. Ces intensifications se faisant bien entendu au détriment de la composante complémentaire.

Bien que la transformation structurale $\beta \rightarrow \alpha$ induite par la déformation gène la comparaison des spectres aux divers taux, on peut remarquer que dans un premier temps, ce sont les pics 930cm^{-1} (caractéristique de la forme α) et 1121cm^{-1} (associé à la vibration de *stretching* des C-C) qui évoluent. Puis, dans un second temps, à un niveau de déformation supérieur, ce sont les composantes $\perp$ des bandes 961 cm^{-1} et 975 cm^{-1} qui augmentent.

L'essai de traction uniaxial à largeur constante provoque donc une orientation de la structure en 2 temps. Les cristallites sous forme α s'orientent initialement dans la direction d'étirage, puis elles effectuent ensuite un mouvement de rotation sur elles-mêmes.

I.2.2 Orientation biaxiale

Les figures IV-8, 9 et 10 représentent les spectres mesurés parallèlement (A1) et perpendiculairement (A2) ainsi que leur différence (A1-A2) pour des échantillons de polyamide 6 type III biétiré à 140°C. Il n'y a plus ici le concept de direction d'étirage mais celui de direction machine.

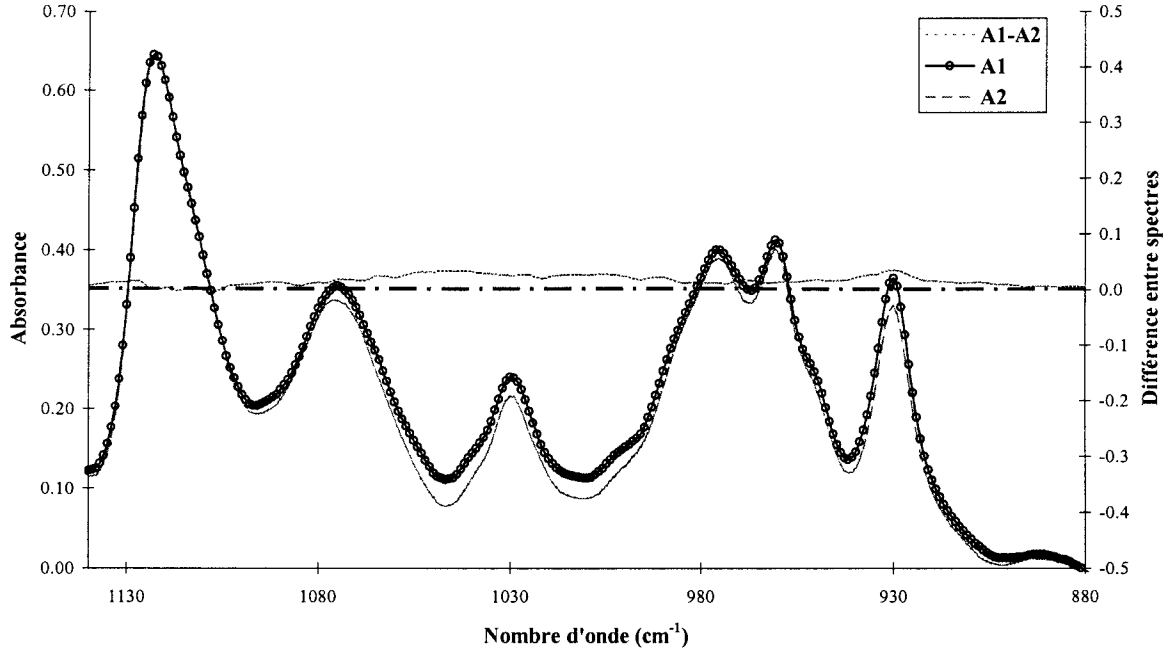


Figure IV-8 : Spectres // et ⊥ d'un $PA6_{III}$ biétiré $\Lambda \approx 1,36$ (1,15x1,16)

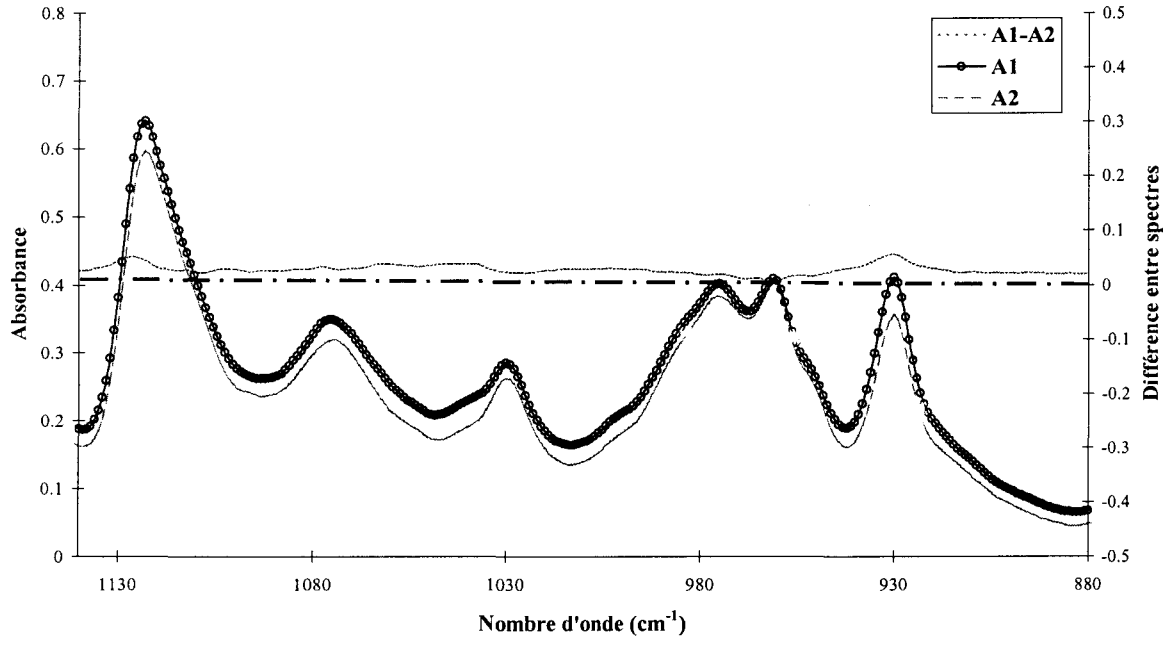


Figure IV-9 : Spectres // et ⊥ d'un $PA6_{III}$ biétiré $\Lambda \approx 1,80$ (1,34x1,35)

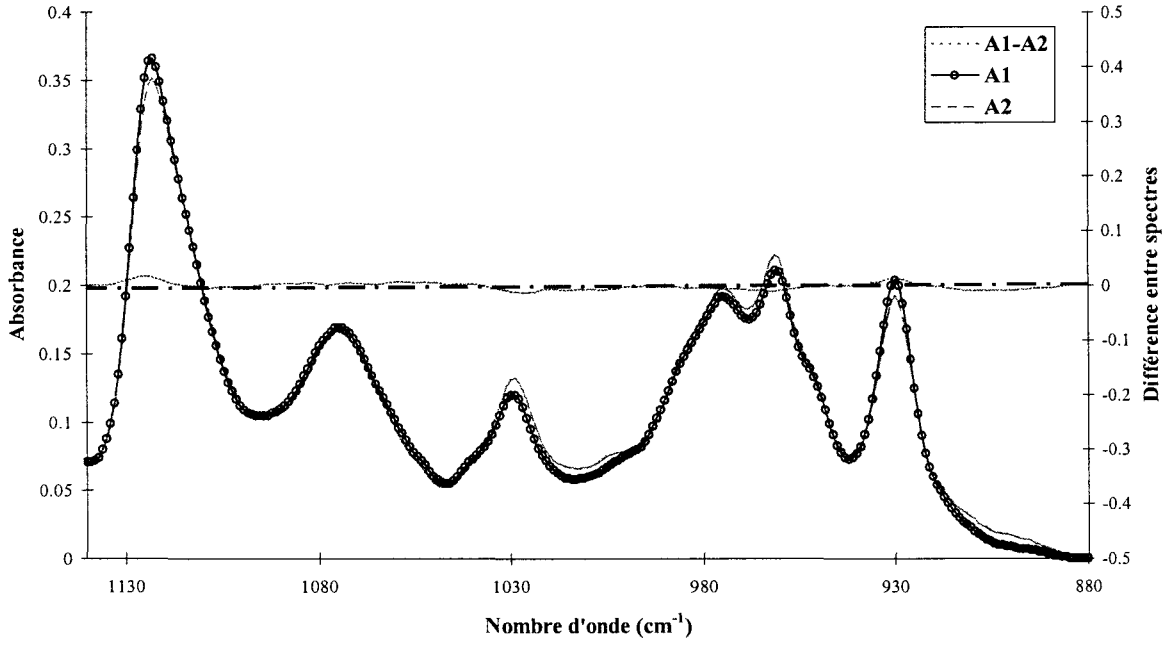


Figure IV-10 : Spectres // et ⊥ d'un $PA6_{III}$ biétiré $\Lambda \approx 2,80$ (1,75x1,60)

Dans cette partie, les spectres // et ⊥ ne se dissocient plus du tout avec le taux de biétirage. Une quelconque analyse de l'orientation de la structure est donc impossible. Pourtant, on notera 2 remarques importantes :

- Tout d'abord, s'il est encore nécessaire de le signaler, la parfaite corrélation entre les spectres // et ⊥ nous montrent l'excellent niveau de la machine de biétirage dans sa capacité à générer des déformations et des orientations homogènes dans les 2 directions d'étirage.

- D'autre part, cette similitude des spectres nous amène à penser que nous sommes dans l'un des 2 cas d'orientation biaxiale possibles décrits au Chapitre II.

I.2.3 Conclusion

L'orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction d'étirage génère une texture tridimensionnelle. C'est la projection de la distribution spatiale des moments de transition sur le plan de biétirage qui est analysée par l'étude du dichroïsme infrarouge réalisé avec un polariseur en position // et ⊥. Or l'absence de la composante normale N nous interdit le calcul des fonctions d'orientation et rend incertaine la détermination exacte de la distribution spatiale de la structure.

II. Orientation biaxiale

La mesure de l'orientation biaxiale décrite dans le chapitre II est une technique relativement difficile à mettre en œuvre. Elle nécessite en effet un spectromètre IR possédant un détecteur très sensible, des outils mathématiques relativement puissant ainsi qu'un certain savoir faire dans l'analyse et le dépouillement des spectres IR. Ces raisons nous ont amenés à engager une collaboration avec le Dr. K. Cole de l'Institut des Matériaux Industriels (I.M.I.) du Conseil National de Recherche du Canada. Ainsi les mesures d'orientation biaxiales (§I.1) réalisées au sein de l'Ecole des Mines de Douai et de l'Université des Sciences et Techniques de Lille seront comparées aux orientations mesurées (§I.2) sur une partie des échantillons envoyés au Canada.

II.1 Travaux Préliminaires

Afin de vérifier la capabilité de la technique quant à la mesure de l'orientation biaxiale, une brève étude sur des matériaux étirés à largeur constante a été réalisée. La comparaison de l'orientation uniaxiale (mesurée par une méthode classique de rapport dichroïque) et de l'orientation biaxiale (mesurée par la méthode du basculement de l'échantillon) a été réalisée sur une série de 6 échantillons (Pa6 Type III à 110°C) étirés à divers taux.

Pour chaque échantillon, le calcul de f_θ a reposé sur 4 procédures différentes :

- Cas d'une mono-orientation (à priori adapté à un étirage uniaxial)
- Cas d'une bi-orientation (avec un angle de basculement σ=10°)
- Cas d'une bi-orientation (avec un angle de basculement σ=20°)
- Cas d'une bi-orientation (avec un angle de basculement σ=30°)

Les tests réalisés avec un basculement de 45° se sont avérés impossibles tant la perte de signal était importante.

Selon Sibilia [47], le pic à 929 cm^{-1} correspond à la phase cristalline α, et le moment de transition est parallèle à la chaîne moléculaire (angle α = 0°). Nous avons donc sélectionné ce pic pour calculer les fonctions d'orientation de l'axe de la chaîne. Les résultats sont présentés dans la figure IV-11.

L'augmentation de l'angle de basculement d'échantillon nous permet d'obtenir des valeurs de fonctions d'orientation proche de celles obtenues avec la technique du rapport dichroïque. En effet, plus l'angle est important, plus la part de la composante normale est importante, les variations d'absorbance s'en trouve alors plus significatives. On privilégiera donc toujours les mesures de fonctions d'orientation biaxiale avec un angle de 30°.

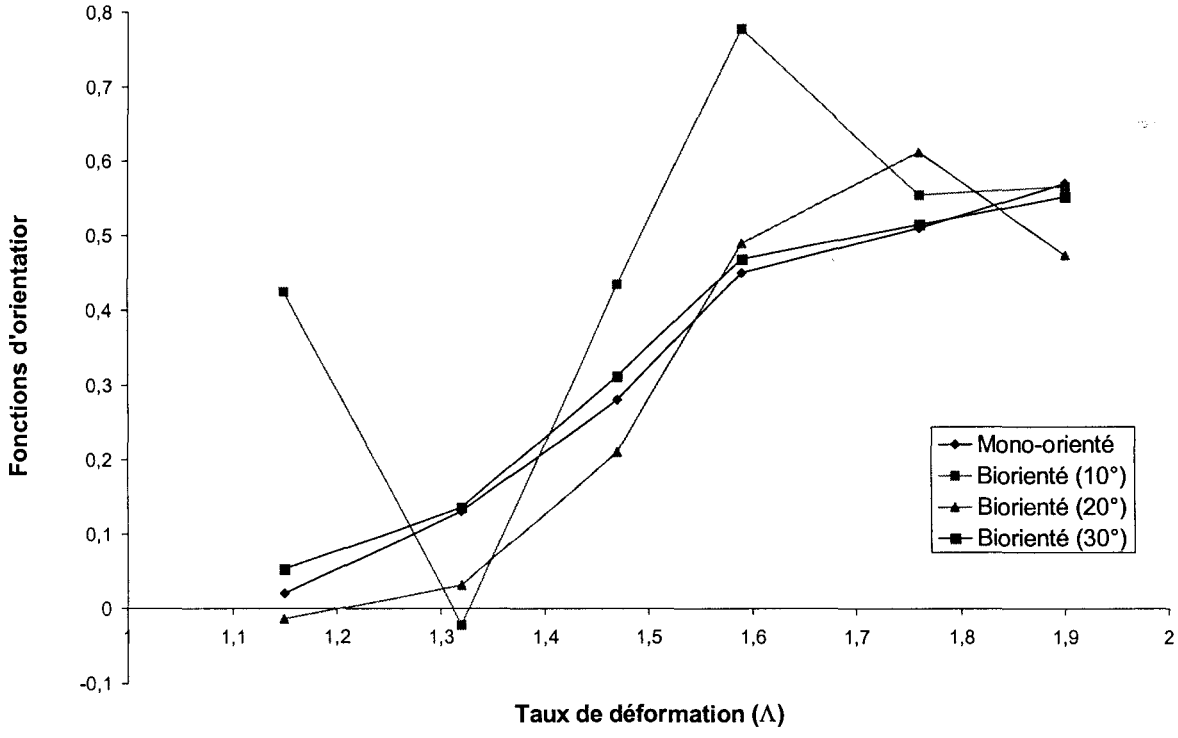


Figure IV-11 : Fonctions d'orientation

A partir d'une orientation isotrope initiale (f_θ=0), l'axe des chaînes s'oriente progressivement dans la direction d'étirage ainsi la fonction d'orientation augmente proportionnellement au taux d'étirage. On obtient alors pour λ=1,9 une fonction d'orientation f_θ=0,57, cette valeur est à comparer avec la valeur théorique pour un

étirage uniaxial parfait f_0=1. L'étirage uniaxial à largeur constante génère donc une forte orientation préférentielle dans la direction d'étirage.

Cette étude nous a permis de valider la technique de mesure de biorientation et notamment de définir les conditions opératoires optimales (un angle de basculement de 30°).

II.2 Orientation Biaxiale

K.C. Cole [32,33,51] a utilisé une technique différente de celle décrite au chapitre II pour mesurer les fonctions d'orientation. L'orientation complète de la chaîne macromoléculaire est mesurée dans les 3 directions Machine, Transverse et Normale.

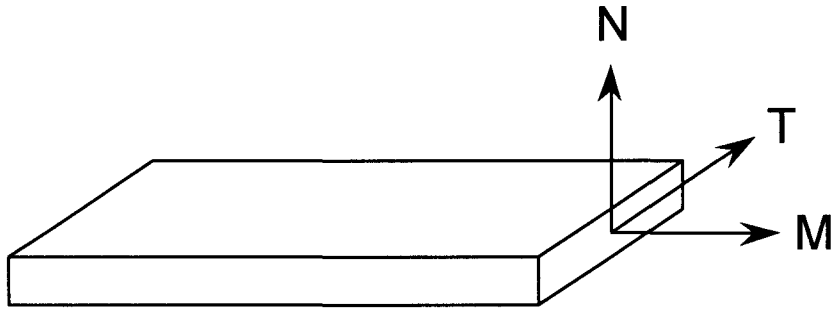


Figure IV-12 : Définition du système de coordonnées

Les matériaux qui ont servi de base à cette étude sont des PA6 Type III étirés à 100°C et biétirés à 110°C et 130°C à divers taux.

II.2.1 Procédure Expérimentale

On veut déterminer les spectres S_J correspondant à la polarisation dans les trois directions orthogonales: J = M (machine direction MD), J = T (transverse direction TD), et J = N (normal direction ND). Le spectre S_N est calculé à partir d'un spectre enregistré avec le film incliné par rapport au faisceau. Le spectre S_0 ou le «structural

factor» SF est la moyenne de S_M, S_T, S_N et correspond au spectre que l'échantillon donnerait s'il n'était pas orienté.

Les spectres S_M et S_T sont tout d'abord mesurés en faisant varier la polarisation du faisceau. L'échantillon est ensuite basculé d'un angle de 45° et 2 nouveaux spectres sont mesurés avec la polarisation parallèle et perpendiculaire : S_{MN} et $S_{T'}$.

L'angle que fait le faisceau avec l'échantillon (figure IV-13) est donné par l'équation :

$$\sin\beta = \frac{\sin 45°}{n} \qquad \text{(IV-2)}$$

où n est l'indice de réfraction du polymère ($n_{PA6} \approx 1.53$).

Ainsi les 2 spectres obtenus correspondent à :

$$S_{MN} = \frac{S_M \cos^2\beta + S_N \sin^2\beta}{\cos\beta} \qquad \text{(IV-3)}$$

$$S'_T = \frac{S_T}{\cos\beta} \qquad \text{(IV-4)}$$

Le spectre S_{MN} est utilisé dans le calcul de S_N.

$$S_N = \frac{\cos\beta}{\sin^2\beta}(S_{MN} - S_M \cos\beta) \qquad \text{(IV-5)}$$

Il est enfin possible de calculer le spectre S_0 correspondant à un échantillon isotrope (non-orienté) du même matériau :

$$S_0 = \tfrac{1}{3}(S_M + S_T + S_N) \qquad \text{(IV-6)}$$

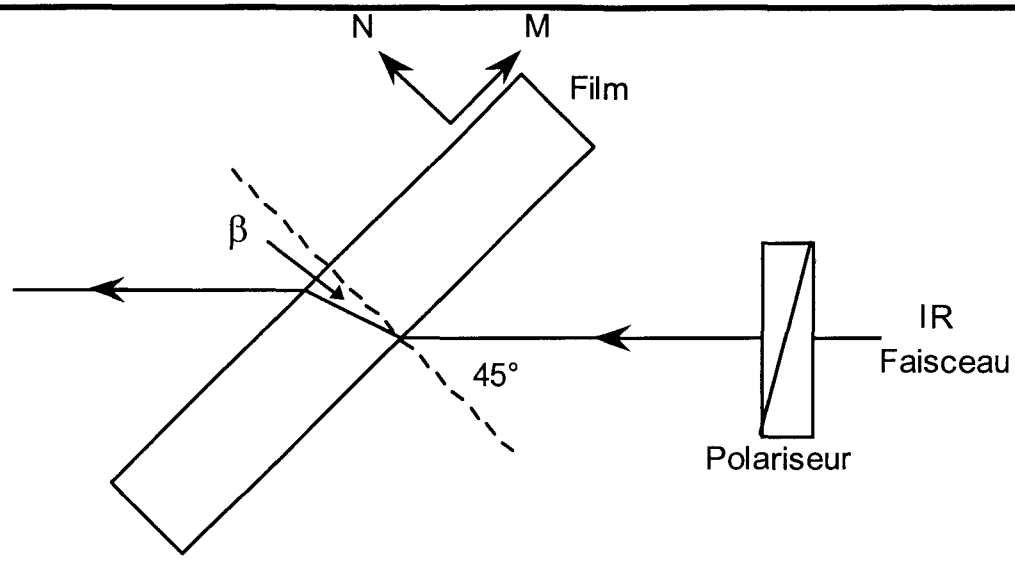
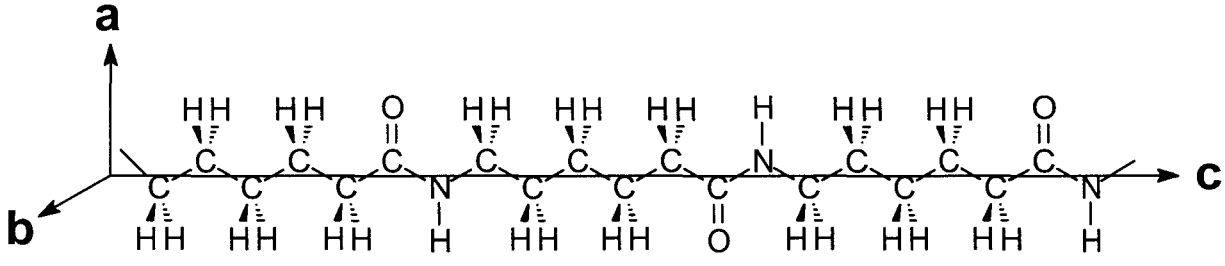


Figure IV-13 : Schéma de principe du basculement de l'échantillon

L'approche de Garton [48] consiste à faire une soustraction interactive $S_J - S_0$ (où J = M, T, ou N) et à ajuster le facteur de soustraction pour faire disparaître le pic en question. Ainsi le facteur de soustraction correspond au rapport d'absorbance A_J/A_0. Cette quantité peut être reliée à la fonction d'orientation.

Pour la molécule de PA-6, nous avons choisi le système de coordonnées suivant :



Il faut noter que les axes a, b, c ainsi définis ne correspondent pas à la maille cristalline du PA-6.

Calcul des fonctions d'orientation:

Dans tous les cas, les fonctions f_{iM}, f_{iT}, et f_{iN} ont été déterminées indépendamment en faisant les soustractions $S_M - S_0$, $S_T - S_0$, et $S_N - S_0$. La somme des trois Σf devrait être égale à zéro. En général, elle est inférieure à ±0.07. Ceci donne une idée de la précision des valeurs de f_{iJ}.

Le degré d'orientation pour les pics à 1200, 929, 830, et 580 cm^{-1} a été mesuré. Ces pics présentent tous des variations d'absorbance importantes et donc un rapport dichroïque élevé. De plus, ils ont été choisis afin que leur absorbance n'excède jamais une valeur de 1,5, au delà de laquelle on considère souvent que le système n'est plus linéaire.

Le pic à 1200 cm^{-1} se comporte comme le pic à 929 cm^{-1} et est caractéristique de l'orientation de l'axe de chaîne. Nous l'avons donc traité de la même façon. Nous avons calculé la moyenne des deux comme f_{cJ} pour la phase cristalline.
Selon Sibilia [47], le moment de transition du pic à 830 cm^{-1} est perpendiculaire à la chaîne et en même temps perpendiculaire au plan des feuilles formées par les liaisons hydrogènes des molécules, c'est-à-dire, dans la direction de l'axe b que nous avons défini. Alors en utilisant la même équation, on obtient les fonctions f_{bJ}. Le pic à 580 cm^{-1} se comporte comme le pic à 830 cm^{-1}, nous l'avons traité de la même façon, et il donne des résultats très similaires. Nous avons pris la moyenne des deux comme f_{bJ} .À partir de f_{cJ} et f_{bJ} on peut calculer f_{aJ} par différence (la somme des trois étant égale à zéro).

L'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons par K.Cole est présenté dans le tableau IV-2.

Échantillon		Fonctions d'orientation f_{iJ} (i = a, b, c; J = M, T, N)								
		Axe c (chaîne)			Axe b (perp. aux feuilles)			Axe a (par différence)		
		M	T	N	M	T	N	M	T	N
Biax. 110°C	λ=1,2	+0.182	+0.177	-0.340	-0.206	-0.210	+0.371	+0.024	+0.033	-0.032
Biax. 110°C	λ=1,5	+0.312	+0.247	*-0.531*	-0.304	-0.286	+0.577	-0.008	+0.039	-0.047
Biax. 110°C	λ=1,7	+0.208	+0.251	-0.434	-0.330	-0.323	+0.627	+0.122	+0.072	-0.193
Biax. 110°C	λ=1,9	+0.197	+0.258	-0.503	-0.376	-0.360	+0.686	+0.180	+0.102	-0.184
Biax. 130°C	λ=1,3	+0.304	+0.244	-0.479	-0.252	-0.260	+0.465	-0.052	+0.016	+0.014
Biax. 130°C	λ=1,4	+0.228	+0.208	-0.457	-0.270	-0.282	+0.497	+0.042	+0.074	-0.040
Biax. 130°C	λ=1,75	+0.344	+0.219	*-0.569*	-0.356	-0.336	+0.618	+0.012	+0.117	-0.049
Uniax. 110°C	λ=1,45	+0.528	-0.087	-0.385	-0.314	-0.040	+0.380	-0.214	+0.127	+0.004
Uniax. 110°C	λ=1,59	+0.494	-0.108	-0.395	-0.310	-0.063	+0.384	-0.184	+0.171	+0.011
Uniax. 110°C	λ=1,75	+0.485	-0.200	-0.301	-0.379	-0.087	+0.418	-0.106	+0.287	-0.117

Tableau IV-2 : Fonctions d'orientation calculées pour la phase cristalline α à partir des pics à 1200 et 929 cm^{-1} (axe c) et 830 et 580 cm^{-1} (axe b)

II.2.2 Discussion

Dans tous les cas (biaxial ou uniaxial), les valeurs de f_{bN} sont importantes et positives, donc les axes b sont orientés dans la direction de l'épaisseur du film (N), c'est-à-dire les feuilles formées par les liaisons hydrogènes sont fortement orientées parallèlement au plan du film. Il existe d'ailleurs une excellente corrélation entre f_{bN} et λ.

Pour les échantillons biétirés :

- La température de biétirage (110°C ou 130°C) ne semble pas avoir un effet important
- Par rapport aux directions M et T, l'orientation des axes b est équibiaxe ($f_{bM} = f_{bT}$) et celle des axes c (chaînes) est près d'être équibiaxe ($f_{cM} \approx f_{cT}$).
- En ce qui concerne la direction N, l'axe des chaînes est orienté perpendiculairement ($f_{cN} \approx -1/2$). On mesure même des valeurs de fonctions d'orientation dépassant la valeur limite ($f_{limite} \approx -1/2$).
- Les valeurs de fonctions d'orientation de l'axe a sont assez faibles. Il est difficile de déterminer une orientation privilégiée.

Pour les échantillons étirés à largeur constante :

- Il y a une forte orientation des chaînes dans la direction M
- L'orientation n'est pas tout à fait uniaxe, puisque f_{cT} n'est pas égal à f_{cN} mais intermédiaire entre f_{cN} et f_{cM}.
- L'axe b des chaînes orienté massivement dans la direction N est perpendiculaire à la direction M ($f_{bM} \rightarrow -1/2$).
- Conformément aux résultats précédents, l'axe c est donc orienté dans la direction T.

II.2.3 Comparaison des Mesures d'Orientation Biaxiale

Comparativement à l'étude menée au Canada par K. Cole, notre étude est basée uniquement sur l'analyse du pic situé à 930cm^{-1} caractéristique de l'axe de la chaîne dans la phase α.

Les fonctions d'orientation de l'axe de la chaîne dans les directions M, T et N ont été calculées sur 2 séries de matériaux :

- Des échantillons de Pa6 Type III biétirés à 110°C à 3 taux différents (Λ=1,36 , 1,80 et 2,80)
- Des échantillons de Pa6 Type III étirés à largeur constante à 110°C à 3 taux différents (λ=1x1,15 , 1x1,45 et 1x1,80)

Les fonctions d'orientation calculées selon les 2 méthodes (Douai et Canada) sont regroupées dans le graphique ternaire IV-14. Ce type de graphique permet une représentation assez aisée des 3 fonctions d'orientation f_M, f_T et f_N. Chacune d'elles correspondant à l'un des côtés du triangle équilatéral gradué de +1 (Orientation parallèle) à –1/2 (Orientation perpendiculaire). Le centre de gravité du triangle correspond à une orientation isotrope (f_J=0 avec J=M,N,T).

Les échantillons étirés à largeur constante sont fortement orientés dans la direction M (direction principale d'étirage). Les résultats obtenus à Douai montrent une augmentation régulière de l'orientation de l'axe de la chaîne dans la direction M avec le taux d'étirage et une orientation équibiaxe dans le plan TN ($f_T \approx f_N$).
Les mesures de fonctions d'orientation de l'échantillon étiré à λ=1,15 nous indiquent qu'il est isotrope. En effet, pour les faibles taux d'étirage, les spectres infrarouge mesurés dans les directions M, N et T sont très proches et le basculement à 30° (au lieu de 45° pour K.Cole) ne nous a pas permis de mesurer des variations d'absorbance significatives.

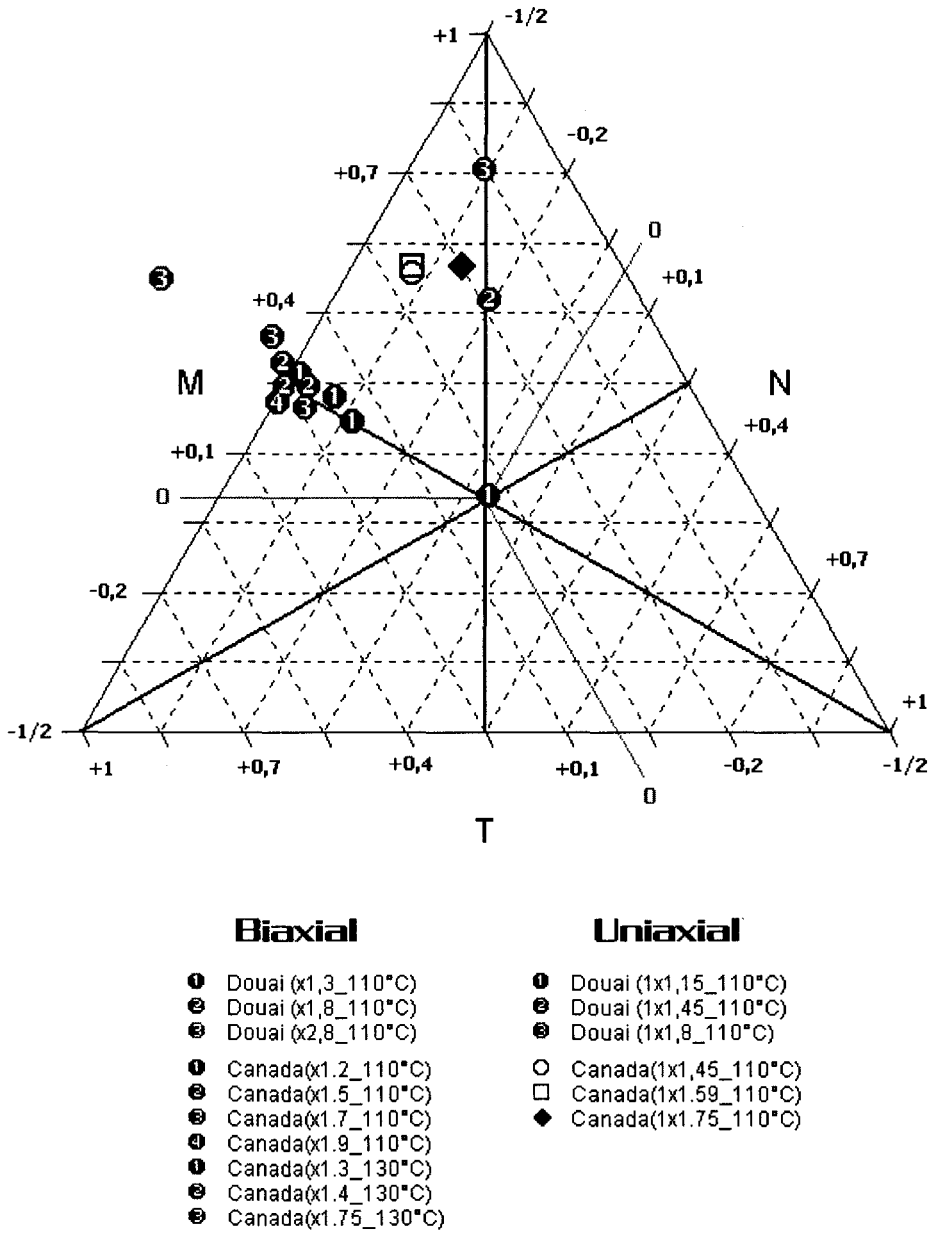


Figure IV-14 : Graphique Ternaire des Fonctions d'Orientations de l'axe de la chaîne

Les résultats de K.Cole concernant les matériaux étirés à largeur constante sont relativement voisins. On distingue néanmoins une légère préférence d'orientation de l'axe dans la direction T par rapport à N. Cet effet est à rapprocher des conditions

d'étirage à largeur constante et sera observé ultérieurement dans l'analyse des propriétés mécaniques.

L'orientation des échantillons biétirés est équibiaxe ($f_M \approx f_T$) et l'axe des chaînes est perpendiculaire à la direction normale ($f_N \approx -½$). On notera tout de même les valeurs extrêmes de f_N pour les échantillons biétirés (Λ=1,75 à 130°C et surtout Λ=2,8 à 110°C). Dans ce cas, les erreurs de mesures peuvent provenir de la très faible épaisseur de l'échantillon ($e \approx 30\mu m$) et/ou d'un manque de sensibilité du spectromètre IR.

II.3 Conclusion

Les mesures de fonctions d'orientation biaxiales apportent une information très précise sur la structure générée par la déformation au sein du matériau. L'excellente corrélation de nos résultats avec ceux obtenus par K.Cole nous a permis de valider la technique de mesure par basculement d'échantillon. Cette procédure est toutefois sujette à de nombreuses complications. Tout d'abord, l'indice de réfraction n_{PA6} (intervenant dans l'équation IV-2) correspond à la valeur dans une direction particulière d'un échantillon orienté et diffère probablement de la valeur utilisée d'un matériau isotrope [49,50]. De plus, l'indice de réfraction varie avec la longueur d'onde [51]. Le basculement de l'échantillon est quant à lui source d'erreurs : Le faisceau IR transmis est en effet désaxé par rapport au faisceau émis et des effets optiques tels que des franges d'interférence peuvent apparaître.

Néanmoins, les résultats obtenus permettent de dégager une image relativement claire des textures obtenues dans les matériaux. Ainsi, les matériaux étirés à largeur constante présente une forte orientation des chaînes dans la direction d'étirage et une orientation des plans contenant les liaisons hydrogène parallèle au plan du film. De la même manière, la texture des échantillons biétirés est équibiaxe entre les 2 directions d'étirage. La structure se présente alors en feuillets avec les liaisons hydrogène perpendiculaires à la normale au film.

III. Propriétés Mécaniques

III.1 Isotropie Initiale des Films

Des essais de traction uniaxiale à température ambiante ont été réalisés sur les films de polyamide 6 bruts de DSM afin de contrôler leur isotropie dans le plan. Pour cela, des éprouvettes ont été découpées selon différents angles par rapport au sens machine. Deux catégories de films ont servis à cette étude : Un ChillRoll 25°C (PA6 Type II) et un ChillRoll 100°C (PA6 Type IV).

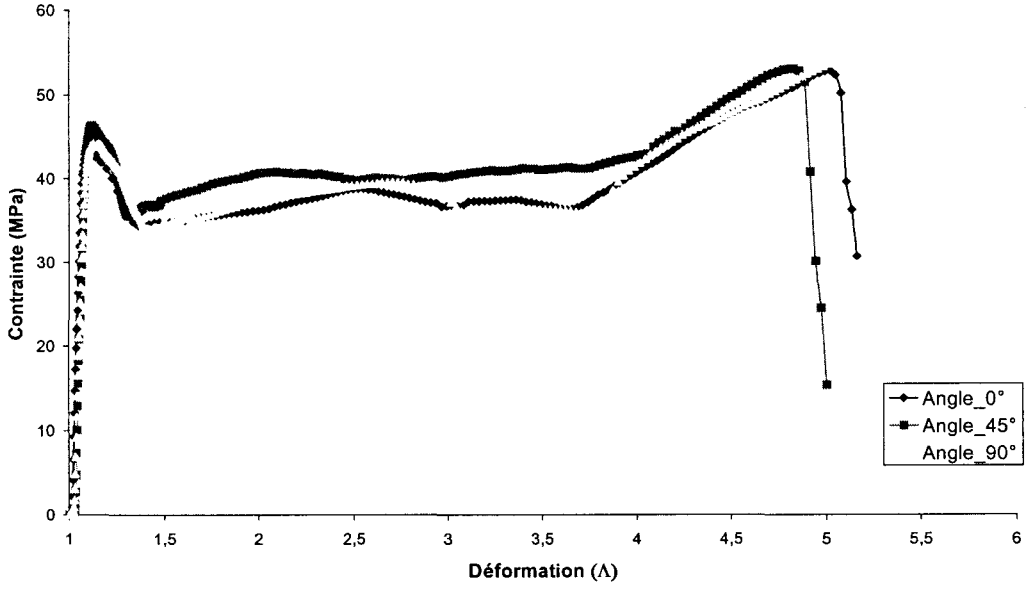


Figure IV-15 : Homogénéité des Films Bruts PA6 Type II

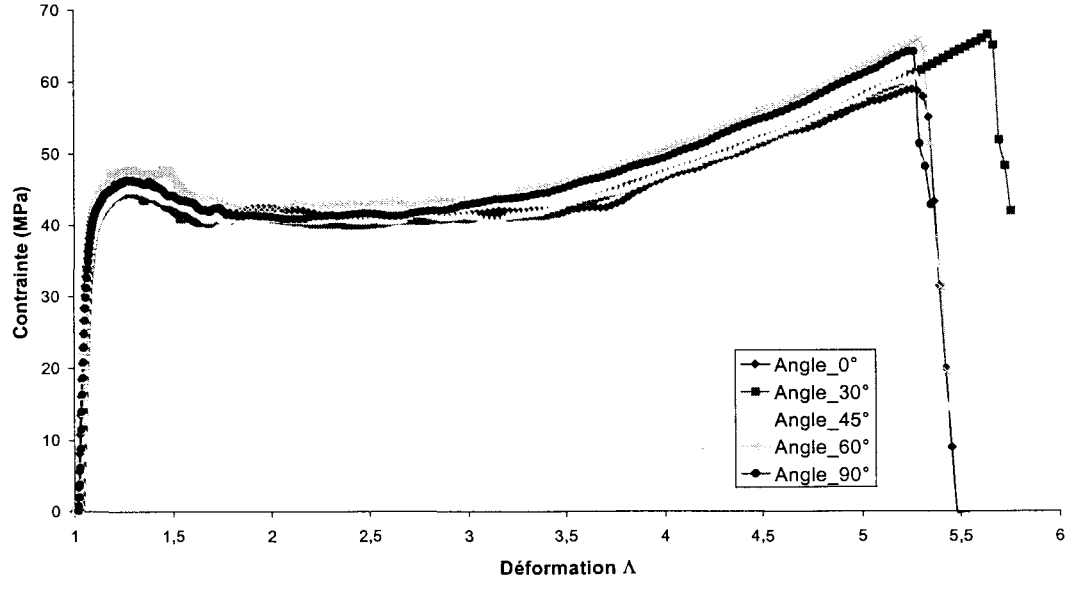


Figure IV-16 : Homogénéité des Films Bruts PA6 Type IV

Ces résultats nous permettent de conclure de manière très claire à la parfaite homogénéité des films de polyamide 6 fournis par la société DSM. On notera tout de même plusieurs points importants : Le comportement en traction des 2 catégories de films est légèrement différent. En effet, pour une contrainte au seuil proche de 45MPa pour les 2 types de films, on trouve une contrainte à la rupture proche de 60MPa (avec $\lambda_r \approx 5,5$) pour le matériau sur ChillRoll 100°C et une contrainte $\sigma_r \approx$ 50MPa (avec $\lambda_r \approx 5,2$) pour un matériau sur ChillRoll 25°C. Ce point résultant encore de l'influence de l'effet de trempe généré par le ChillRoll lors de la fabrication du film. On se retrouve encore probablement face aux conséquences de l'effet de taille de la structure au sein des matériaux.

D'autre part, on notera aussi la différence dans les formes de courbes avec des allures de courbes beaucoup plus régulières pour le Type IV. Les essais avec le Type II ont été caractérisés par l'apparition d'une striction au sein de l'éprouvette qui s'est tout d'abord développée dans une seule direction puis après avoir atteint le mors, s'est développée dans l'autre direction. Ceci expliquant l'apparente diminution de la contrainte pour un déformation $\lambda \approx$ 2,5 à 3. Ce phénomène n'a pas été observé dans les essais réalisés avec le Type IV où la déformation était diffuse.

III.2 Influence de la traction Uniaxiale à Largeur Constante

L'analyse à angle variable de la reprise en traction d'un matériau ayant déjà subi un essai de traction uniaxiale à largeur constante nous permet d'obtenir une certaine image de l'orientation du matériau. Le comportement en traction suivant 3 angles (0°, 45°C et 90°) par rapport à la direction de traction principale d'un Polyamide 6 Type III (étiré 2x1 à 130°C) est présenté dans la figure IV-17.

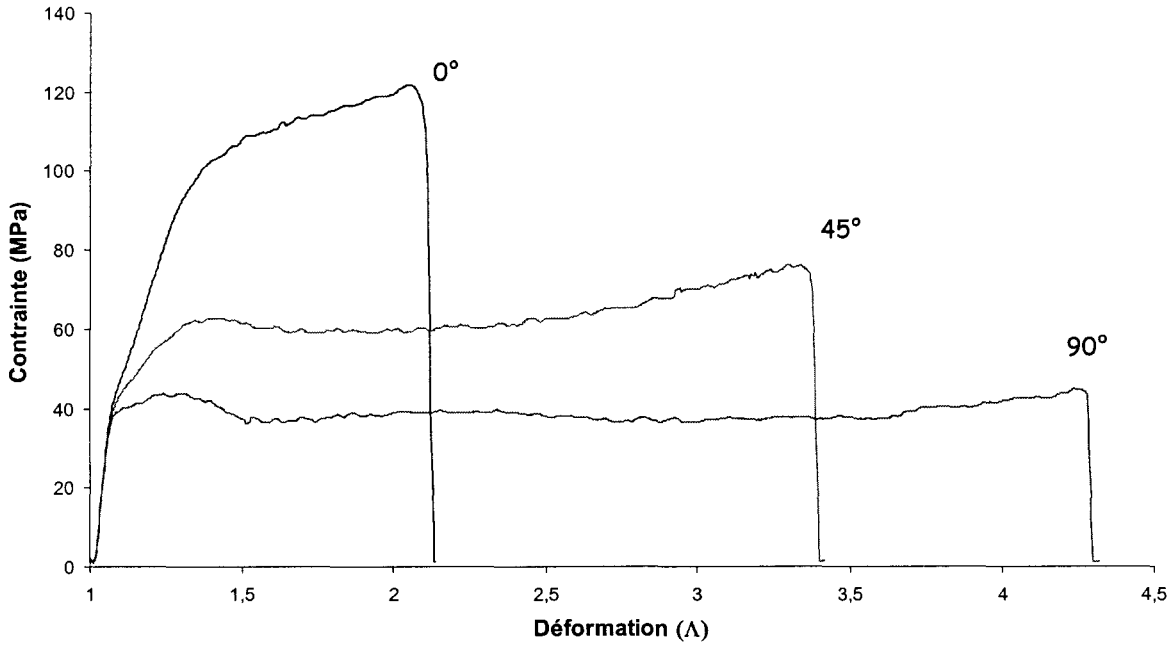


Figure IV-17 : Contrainte-Déformation d'un matériau étiré uniaxialement

L'examen de cette figure montre que la déformation uniaxiale planaire modifie l'homogénéité des propriétés mécaniques du film. C'est l'orientation des chaînes dans la direction principale d'étirage qui est responsable de cette forte disparité dans les résultats obtenus entre les propriétés mesurées à 0° et à 90°C. Les propriétés mécaniques sont comparées à celles du produit isotrope étiré dans les mêmes conditions dans la figure IV-18.

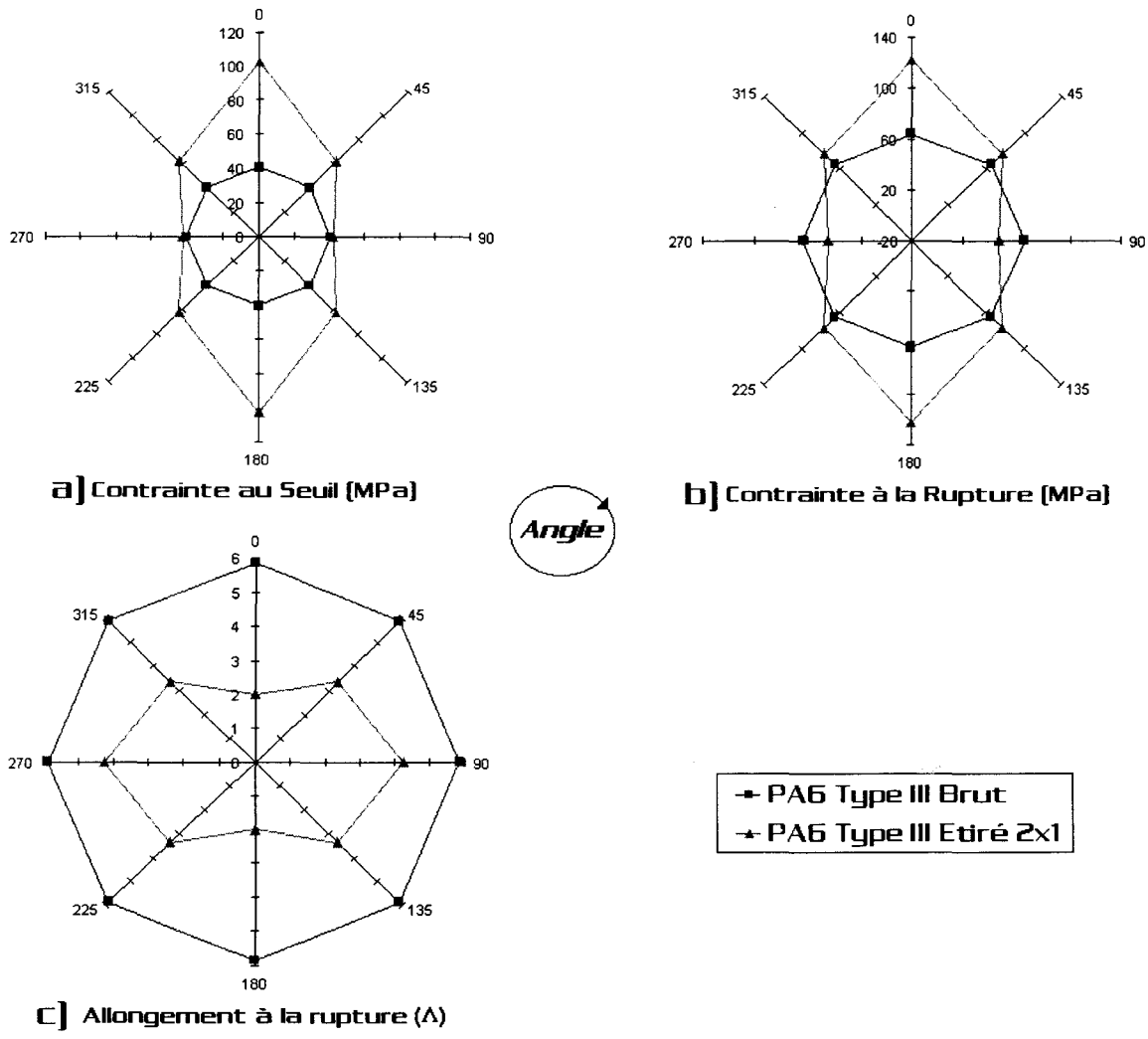


Figure IV-18 : Evolution des Propriétés Mécaniques

Parallèlement à une très forte augmentation des contraintes au seuil et à la rupture dans la direction de traction (respectivement +155% et +90%), on constate une plus faible variation de celles-ci dans les direction 45° et 90°. On notera d'ailleurs que les valeurs de contrainte mesurées à 90° sur le matériau étiré 2x1 sont très proches de celles du matériau initial. L'allongement à la rupture mesuré dans les trois directions est de manière générale inférieur à celui mesuré sur le matériau initial. Cette diminution est plus importante dans la direction 0° ($\Delta_{0°}$= -66%) que dans les directions 45° ($\Delta_{45°}$= -43%) et 90° ($\Delta_{90°}$ = -27%).

Comme dans les cas de traction uniaxiale, la déformation uniaxiale planaire améliore sensiblement les propriétés mécaniques dans la direction principale d'étirage. Par contre, lors des essais de déformation uniaxiale, les propriétés s'effondrent en

dehors de la direction d'étirage et se retrouvent mêmes souvent catastrophiques dans la direction perpendiculaire. Ici, le niveau des propriétés mécaniques dans les directions 45° et même perpendiculaires sont tout à fait honorables, de l'ordre d'ailleurs du matériau initial.

En reprenant les équations générales « Contraintes-Déformation » et en appliquant les conditions propres aux 2 types d'essai (Uniaxial et Uniaxial Planaire), on a donc :

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{(1-\nu^2)}\left[\varepsilon_{xx} + \nu.\varepsilon_{yy}\right]$$

$$\sigma_{yy} = \frac{E}{(1-\nu^2)}\left[\varepsilon_{yy} + \nu.\varepsilon_{xx}\right] \qquad \text{(IV-7)}$$

Traction Uniaxiale :

$$\sigma_{yy} = 0$$

d'où

$$\varepsilon_{yy} = -\nu.\varepsilon_{xx}$$

$$\sigma_{xx} = E\varepsilon_{xx}$$

Traction Uniaxiale Planaire :

$$\varepsilon_{yy} = 0$$

d'où

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{(1-\nu^2)}\varepsilon_{xx}$$

$$\sigma_{yy} = \frac{E}{(1-\nu^2)}\nu.\varepsilon_{xx}$$

En maintenant la largeur de l'échantillon constante, l'orientation des chaînes ne peut plus se faire exclusivement dans la direction d'étirage. On observe l'apparition d'une contrainte dans la direction perpendiculaire au sens machine. D'autre part, on constate que pour une déformation imposée, la contrainte σ_{xx} mesurée en traction planaire sera toujours supérieure à celle d'un essai de traction uniaxiale classique.

Lors de l'essai de reprise en traction, qui correspond donc à un essai de traction sur un matériau anisotrope, la déformation induit un phénomène d'orientation des chaînes dans la direction de traction. Or les mesures de fonctions d'orientation ont montré que l'axe des chaînes était déjà fortement orienté dans la direction d'étirage. De plus, il a été observé sur les résultats de K. Cole une légère orientation des chaînes dans la direction perpendiculaire à l'étirage (correspondant à la largeur contrainte du matériau). Les résultats de propriétés mécaniques se trouvent être très

sensibles à cette légère orientation. Ce qui explique le niveau de contrainte mesuré perpendiculairement à la direction d'étirage.

III.3 Influence de la Traction Biaxiale

L'influence du biétirage sur les propriétés mécaniques est un paramètre important dans la justification des travaux de thèse sur le biétirage. L'analyse des courbes de reprise après biétirage permet d'un point de vue qualitatif de vérifier l'homogénéité du biétirage et d'un point de vue quantitatif de mesurer l'apport de l'orientation biaxiale générée sur les propriétés mécaniques.

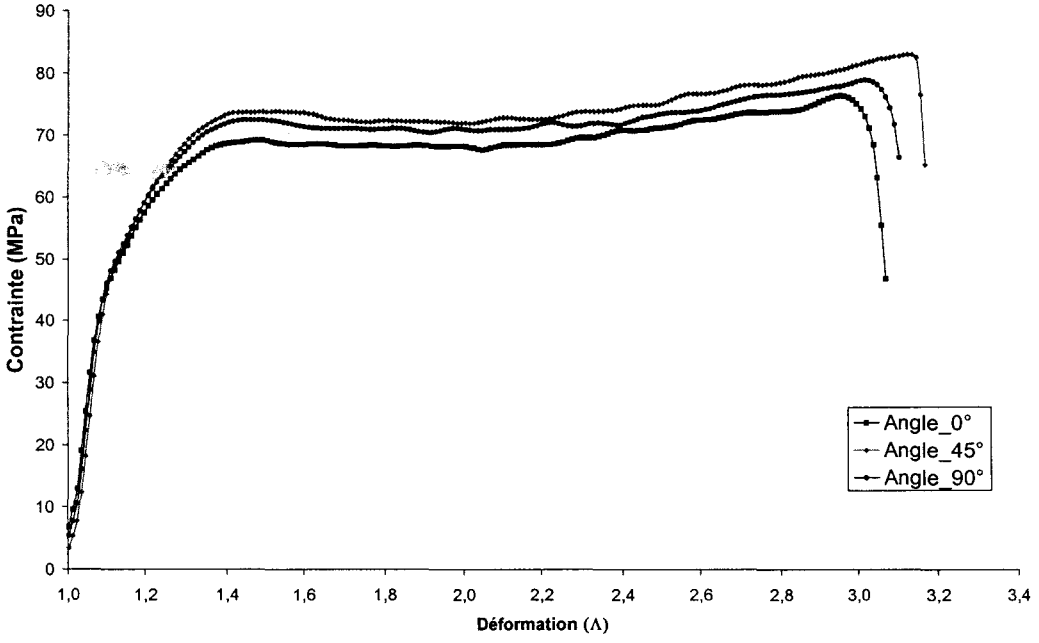


Figure IV-19 : PA6 Type II Biétiré 1,25x1,25 à 120°C

On peut constater l'excellente corrélation entre les courbes de traction selon les différents angles mettant ainsi en évidence l'isotropie de l'orientation dans le plan de biétirage. Les 2 figures suivantes représentent des séries de reprise en traction réalisées sur des films Type IV biétiré à un taux de 1,4x1,4 et à 2 températures différentes (120°C et 140°C). Comme précédemment, le comportement en traction est indépendant de l'angle d'analyse. Les valeurs de contrainte au seuil sont comparés à celle du matériau brut dans le tableau IV-3.

	Contrainte au Seuil		
Température de Biétirage	Matériau Brut	(MPa)	(%)
PA6 Type II 1,25x1,25 à 120°C	*45*	47,0	+4%
PA6 Type IV 1,4x1,4 à 120°C	*45*	57,0	+27%
PA6 Type IV 1,4x1,4 à 140°C	*45*	62,3	+38%

Tableau IV-3

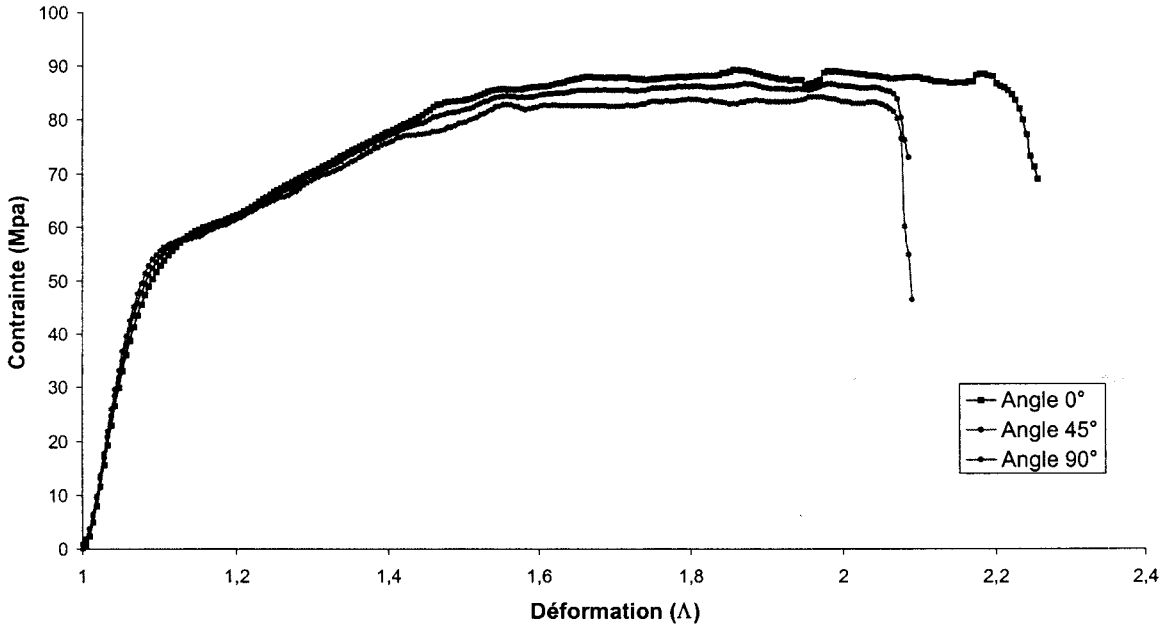


Figure IV-20 : PA6 Type IV Biétiré 1,4x1,4 à 120°C

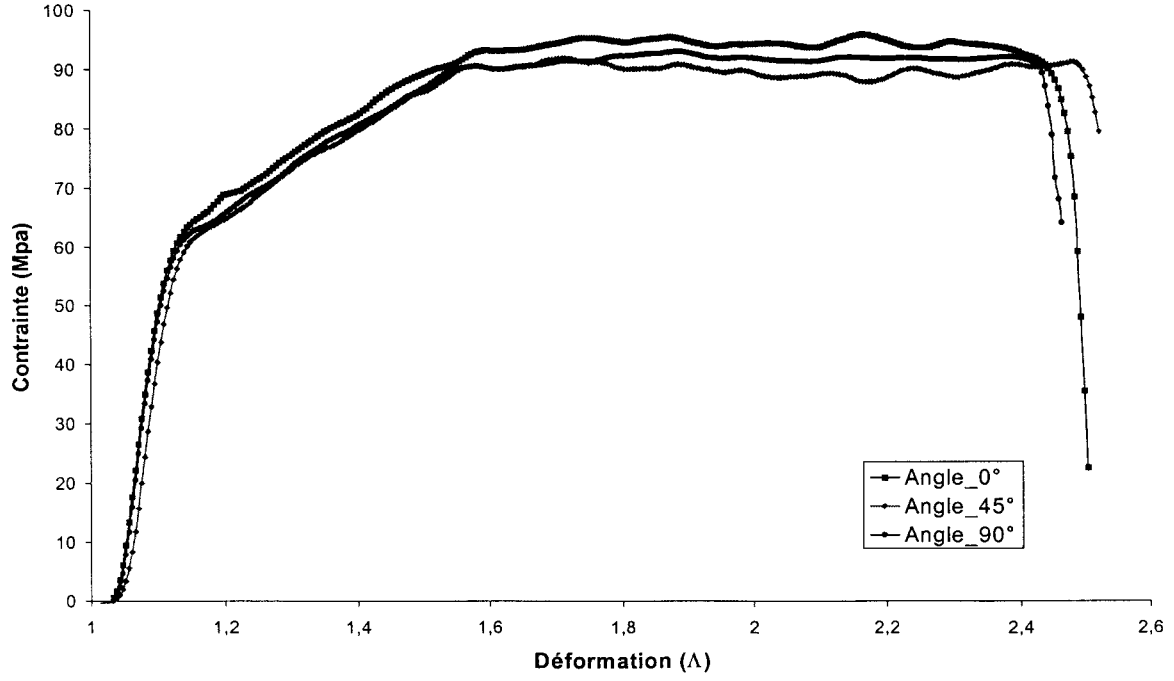


Figure IV-21 : PA6 Type IV Biétiré 1,4x1,4 à 140°C

L'augmentation de la contrainte au seuil pour le type IV est caractéristique de l'orientation des chaînes dans le plan de biétirage, ce gain étant d'ailleurs plus important pour le matériau biétiré à plus haute température. Cette différence peut s'expliquer par une mobilité moléculaire supérieure à 140°C qui permet une meilleure orientation des chaînes macromoléculaires dans le plan. Dans le cas du matériau type II, l'influence du biétirage sur la contrainte au seuil semble très faible, néanmoins il est nécessaire de tenir compte de plusieurs points importants : La contrainte au seuil du matériau brut a été déterminée au sommet d'un crochet de traction très marqué contrairement au matériau biétiré où elle a été mesurée au niveau du changement de pente.

D'autre part, on pourra noter sur ces 2 séries de courbes relatives au Type IV un comportement singulier. En effet, on peut distinguer facilement 3 parties distinctes : Une première phase correspond au domaine élastique, suivie d'une seconde augmentation linéaire de la contrainte, puis enfin d'un plateau où la contrainte est nulle. Les phénomènes de réorientation des chaînes intervenant lors de l'essai de reprise en traction s'accompagne dans un premier temps de la destruction de la structure bi-orientée du matériau.

La figure IV-46 représente l'évolution du comportement en reprise de traction pour un polyamide 6 type III biétiré à 100°C à divers taux.

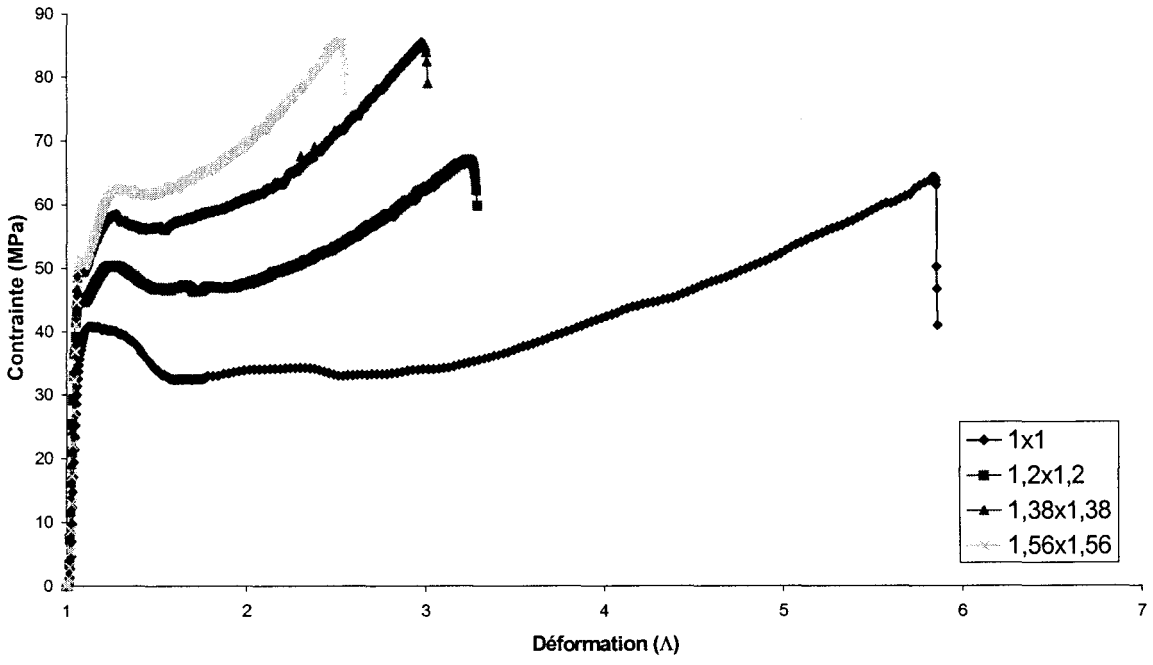


Figure IV-22 : Evolution des propriétés mécaniques mesurées en reprise après traction sur des échantillons biétirés

Les valeurs des caractéristiques mécaniques mesurables à partir des courbes de comportement sont regroupés dans le tableau IV-4.

Echantillon		Contrainte au Seuil		Contrainte à la rupture		Elongation à la Rupture	
$\lambda_1 x \lambda_2$	Λ	(MPa)	%	(MPa)	%		%
1x1	1	40		64		5,85	
1,2x1,2	1,4	45	12,5	67	+4	3,25	-44
1,38x1,38	1,9	49	22,5	84	+31	2,99	-49
1,56x1,56	2,4	51	27,5	87	+36	2,53	-57

Tableau IV-4

Les différentes valeurs évoluent de manière régulière avec le taux de déformation Λ. Néanmoins, on constate un certain tassement de l'évolution des propriétés à partir de Λ=1,9. Ces résultats sont à comparer avec les résultats obtenus dans le cas de

l'orientation à largeur constante. En effet, pour un matériau étiré 1x2, l'augmentation de la contrainte au seuil s'élevait à +155% alors que dans le cas présent d'un matériau bi-orienté l'augmentation n'est que d'environ +25%. L'orientation des chaînes dans la direction de sollicitation en reprise après bi-étirage est donc bien moindre qu'après étirage à largeur constante. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats précédents concernant les mesures d'orientation biaxiale par dichroïsme infrarouge.

La température de Chill Roll a une influence majeure sur le comportement en biétirage des films de polyamide 6. La présence d'un agent nucléant et une variation de poids moléculaire ne jouent pas quant à eux un rôle significatif.

La comparaison de nos mesures d'orientation biaxiale avec celles réalisées au Canada par K. Cole sont en parfait accord et nous donne une image très claire de la texture du matériau.

Les matériaux étirés à largeur constante présentent une très forte orientation de l'axe des chaînes dans la direction principale de sollicitation. L'orientation biaxiale mesurée par dichroïsme infrarouge montre une légère orientation des axes de chaîne dans la direction N (correspondant à la largeur fixe), ce résultat est corroboré par la mesure des propriétés mécaniques à angles variables.

Les matériaux biétirés présentent une orientation équibiaxe dans le plan MN. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par l'étude qualitative des spectres infrarouge ainsi que par l'analyse de la reprise en traction à angles variables. D'autre part, on montre que les plans présentant la structure en feuillets incorporant les liaisons hydrogène se disposent parallèlement au plan du film.

Références Bibliographiques

[38] ABU-ISA I.
J. of Polymer Science : Part A-1,**9**,199-216,(1971)
Alpha-gamma transition in Nylon 6

[39] COLE K.C., AJJI A., BIMBEAU C.
Composites '96 - Proceedings,119-132,(1996)
Characterization of orientation and structure in roll-drawn polymers using birefringence and FTIR spectroscopy

[40] D'ALO B., COPPOLA G., PALLESI B.
Polymer,**15**,130-132,(1974)
Studies of crystalline forms of Nylon 6 by X-ray and i.r. spectrophotometry

[41] FRAYER P.D., KOENIG J.L., LANDO J.B.
J. macromol. sci.-phys.,**B6(1)**,129-149,(1972)
Infrared studies of chain folding in polymers. X-Polycaprolactam

[42] ILLERS K.H., HABERKORN H., SIMAK P.
Die Makromolekulare Chemie,**158**,285-311,(1972)
Untersuchungen uber die gamma-structure in verstrecktem und verstrecktem 6-Polyamid

[43] MATSUBARA I., MAGILL J.H.
199-215,(1965)
An infra-red study of the interaction of PA with iodine in iodine-potassium iodide solution

[44] ROTTER G., ISHIDA H.
J. of Polymer Science : Part B,**30**,489-495,(1992)
FTIR separation of Nylon 6 chain conformations : clarification of the mesomorphous and gamma cristalline

[45] URBANCZIK G.W.
J. of Polymer Science : Polymer Symposium,**58**,311-321,(1977)
Orientation changes caused by stretching of PTE and PA 6 fibers evaluated on the basis of IR spectroscopy

[46] ITOH T.
Japanese Journal of Applied Physics,**15(12)**,2295-2306,(1976)
Change with temperature in crystal structures of Nylon 6, 66 and 610

[47] SIBILIA J.P.
J. Polym. Sci. : Part A-2, **9**, 27-42, (1971)

[48] GARTON A., CARLSSON D.J., WILES D.M.
Appl. Spectrosc., **35**, 432-435, (1981)

[49] SCHMIDT P.G.
J. Polym. Sci. A, **1**, 1271, (1963)

[50] KOENIG J.L., CORNELL S.W., WITENHAFER D.E.
J. Polym. Sci. : Part A-2, **5**, 301-313, (1967)

[51] GUPTA M.K., CARLSSON D.J., WILES D.M.
J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed., **22**, 1011-1027, (1984)

Chapitre V

Perspectives et Conclusion

I. Perspectives 133

I.1 Polyamides 6 mélanges 133

I.2 Comportement biaxial des polyamide 6 mélanges 134

I.2.1 Courbes de Biétirage 134

I.2.2 Propriétés mécaniques 137

I.3 Résumé 138

II. Conclusion 139

I. Perspectives

Le développement des technologies et des processus industriels ont permis de réaliser des progrès significatifs dans le domaine des films d'emballage. Afin d'optimiser encore les performances de ces matériaux et de répondre à des cahiers des charges toujours plus pointus, une approche mélange se révèle souvent fructueuse. Ainsi, l'ajout en faible quantité d'un composant particulier peut ouvrir un nouveau champ d'applications et de perspectives. Ce principe mis en œuvre dans le cas de nanocomposites nous montre toute sa richesse.

Afin de répondre à la demande de clients concernant l'optimisation de la mise en œuvre de la perméabilité des films, des études menées chez DSM ont abouti à la modification chimiques des grades de polyamide 6 par ajout d'une proportion variable de polyamide amorphe. Ces matériaux préfigurant probablement de futurs films d'emballage aux propriétés améliorées, il est apparu opportun d'en aborder l'étude du comportement en biétirage.

I.1 Polyamides 6 mélanges

Les caractéristiques des films de polyamide 6 modifiés par l'ajout d'une proportion variable de polyamide amorphe sont présentés dans le tableau V-1.

Echantillon	Grade de PA6	Agent Nucléant	% de PA Amorphe
A	Akulon F136	Oui	0%
B	Akulon F136	Oui	5%
C	Akulon F136	Oui	10%

Tableau V-1

1. Le poids moléculaire du PA6 Akulon F136 est M_w=50000.
2. L'agent nucléant utilisé est du talc.

3. Le Polyamide Amorphe est un copolymère PA6I/6T (70/30). Sa longueur moyenne de chaîne est de 33 unités (M_w=8120).
4. Les matériaux ont été extrudés à 275°C afin d'obtenir des films de 80µm d'épaisseur. La température de Chill Roll utilisée est de 110°C.

Ces matériaux seront dénommés dans la suite du manuscrit en tant que PA6 mélanges. Les résultats préliminaires obtenus en biétirage sont décris ci-dessous.

I.2 Comportement biaxial des polyamide 6 mélanges

I.2.1 Courbes de Biétirage

Les films de polyamide 6 mélanges ont été soumis à des essais de traction biaxiale à une vitesse de 1mm/s dans une gamme de température de 100°C-140°C. L'évolution des courbes $\sigma_v = f(\lambda)$ avec la température pour les 2 extrêmes de polyamide 6 mélanges est présentée sur les figures V-1 et V-2.

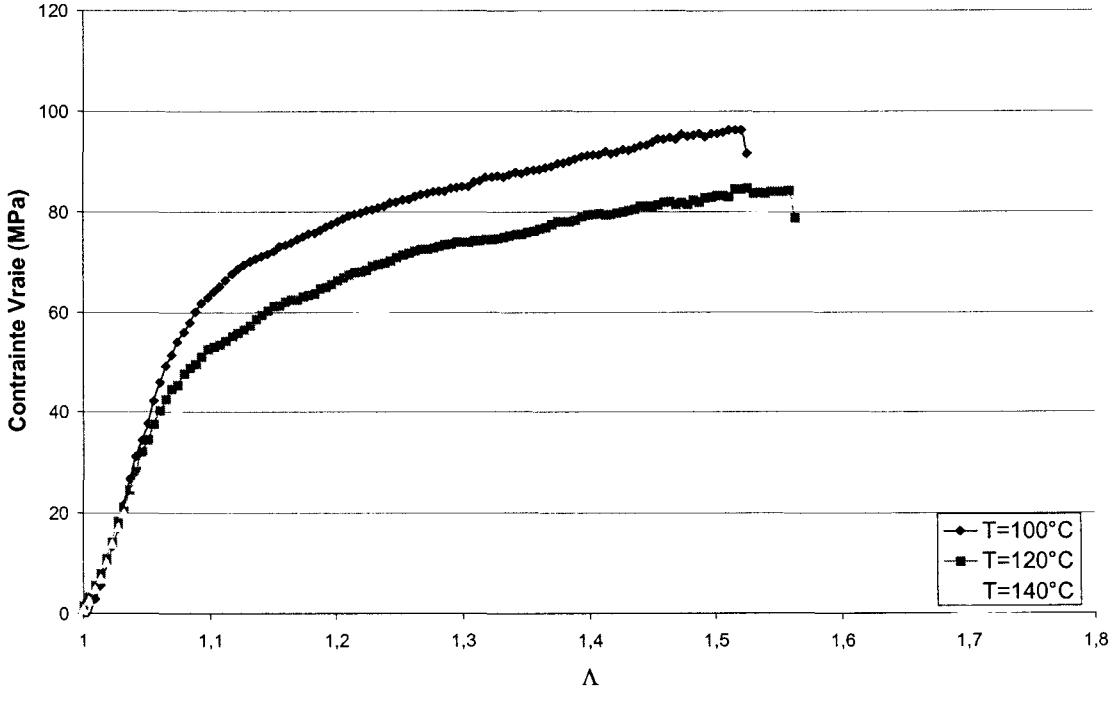


Figure V-1 : Courbes de biétirage du PA6 amorphe Type A

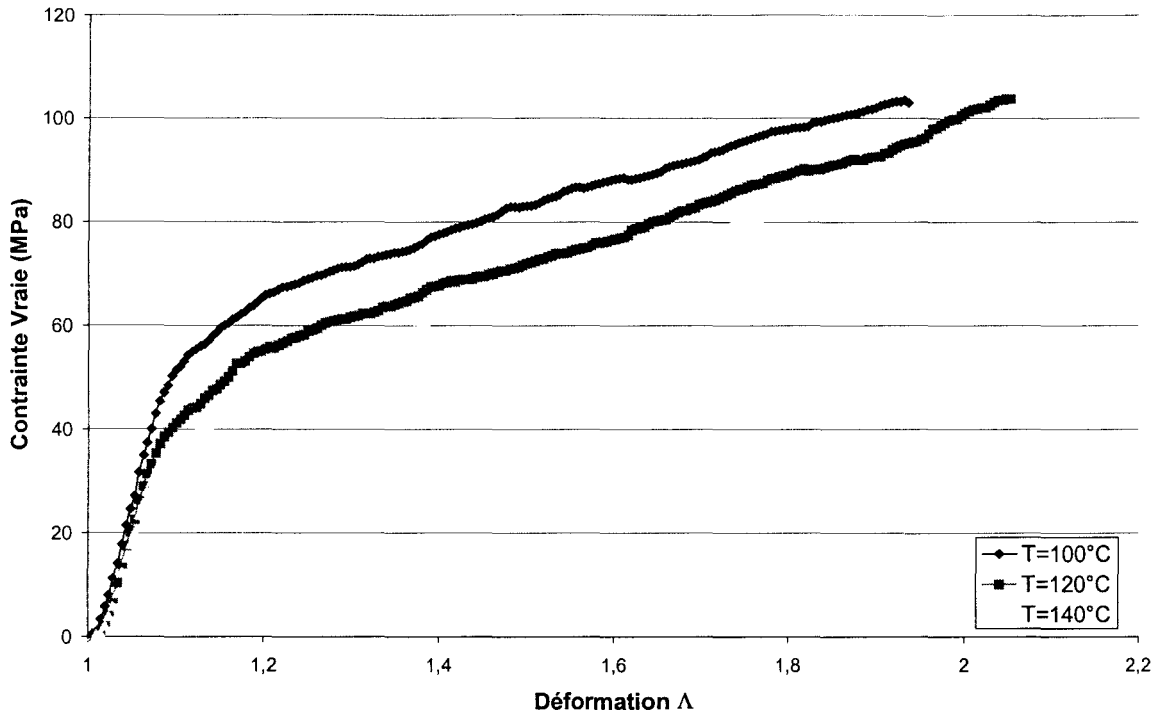


Figure V-2: Courbes de Biétirage du PA6 amorphe Type C

L'observation et l'analyse de ces courbes nous conduisent à plusieurs remarques :

- Le niveau de contraintes général, et notamment la contrainte au seuil d'écoulement, diminue avec la température. Alors que l'allongement à la rupture augmente avec la température de biétirage.

- Il n'existe sur aucune des variétés de crochet de traction au niveau de l'écoulement. Aucune striction n'a été observée.

Ces 2 remarques sont similaires à celles formulées dans le cas des polyamides 6 type I à V.

- L'allongement a la rupture du matériau brut (Type A) est très inférieur à celui observé avec le type C. L'ajout d'une proportion d'environ 10% de PA amorphe exerce donc un effet très positif sur la biétirabilité du matériau.

L'évolution de la contrainte au seuil des types A, B et C est présentée sur la figure V-3. Elle est comparée à la moyenne des contraintes au seuil des matériaux PA6 Chill-Roll 100°C (Type IV et V)

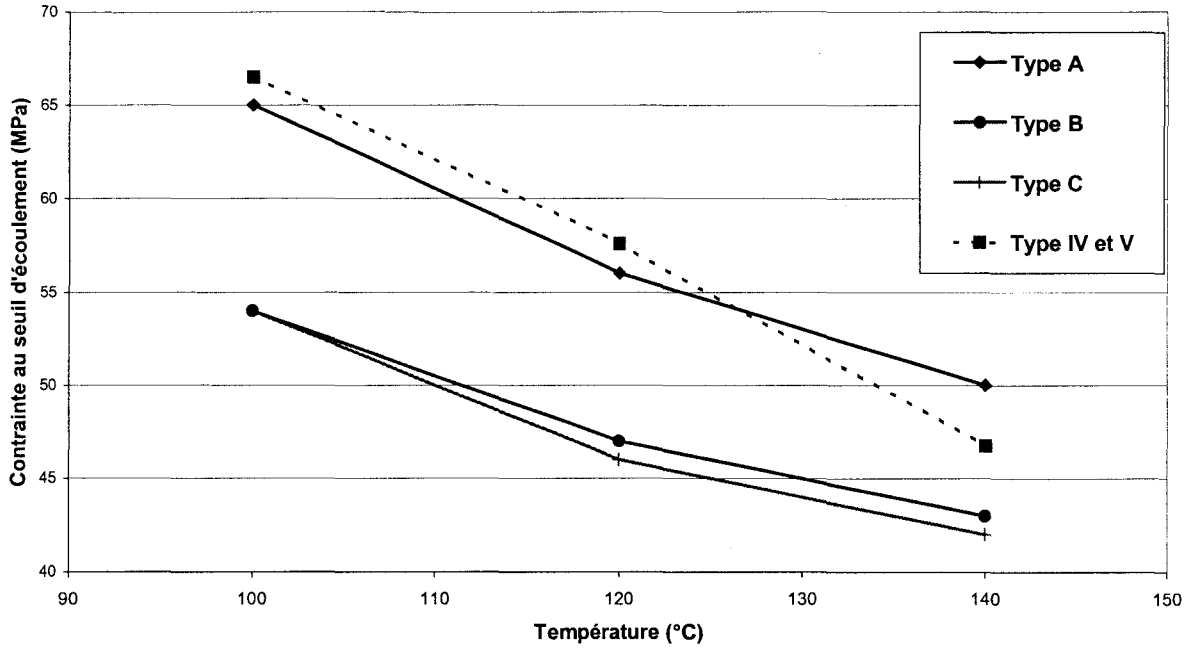


Figure V-3 : Evolution des contraintes au seuil pour les PA6 mélanges et pour les PA6 Chill Roll 100°C

Le polyamide 6 type A, correspondant à l'échantillon de référence sans PA amorphe et avec un Chill Roll de 110°C, se comporte de la même manière que les matériaux type IV et V. La faible différence de température de Chill Roll (ΔT=10°C) et de poids moléculaire n'implique pas, comme nous l'avons déjà montré de modifications notable du comportement en biétirage.

Les polyamides 6 type B et C ont strictement le même comportement en biétirage. Ils diffèrent de manière importante du type A par une contrainte au seuil inférieure d'environ 10 MPa et un par allongement à la rupture deux fois supérieur aux températures de biétirage 100°C-120°C.

Ceci nous montre très clairement l'influence majeure du polyamide amorphe sur la biétirabilité des matériaux. L'ajout d'une phase amorphe au sein du polyamide 6 initial (Type A) augmente automatiquement la proportion d'amorphe dans le

matériau, le PA6I6T étant miscible avec le PA6 dans toute la plage de compositions [52]. C'est cet effet qui est à l'origine de la diminution de la contrainte au seuil et de l'augmentation de l'allongement à la rupture. Néanmoins, ce phénomène est constant pour les 2 matériaux type B (5% AmPA) et C (10% AmPA). Une analyse avec une gamme plus complète de proportions nous permettrait de définir les divers domaines d'influence de polyamide amorphe. Dans notre cas, l'ajout de 5 ou 10% de PA amorphe augmente, de la même manière, la biétirabilité du matériau de référence.

I.2.2 Propriétés mécaniques

La figure V-4 représente l'évolution des essais de reprise en traction pour un polyamide type C biétiré à différents taux à 100°C.

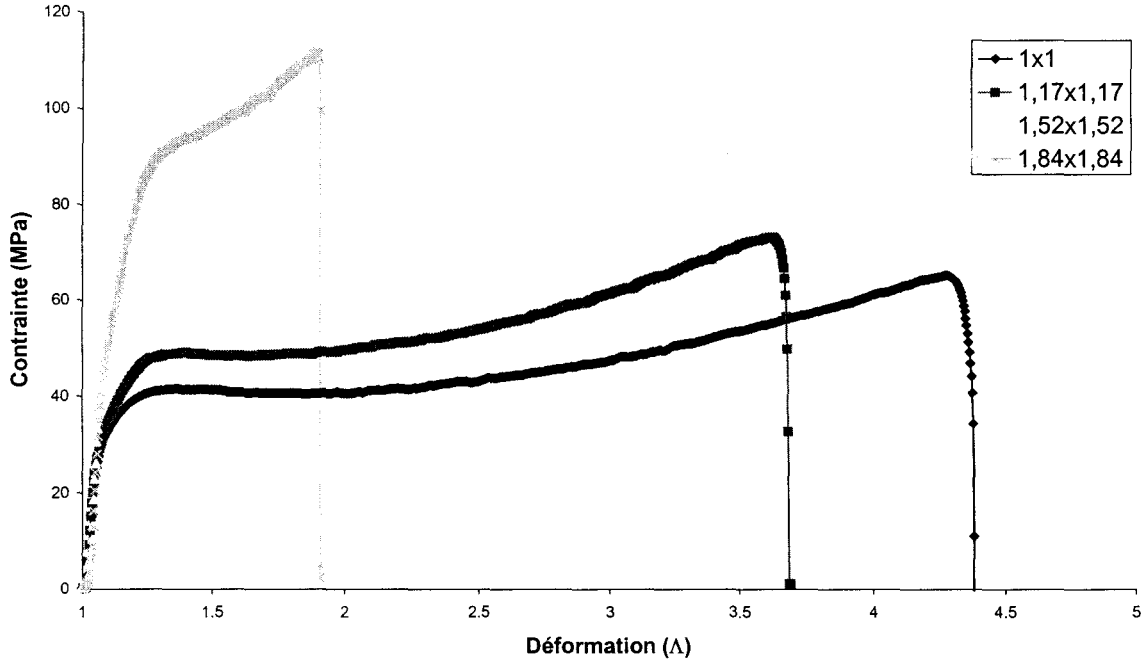


Figure V-4 : Evolution des propriétés mécaniques mesurées en reprise en traction sur des échantillons biétirés

L'évolution des propriétés mécaniques lors de la reprise en traction des échantillons biétirés indique très clairement l'effet de renforcement important lorsque le taux de biétirage est supérieur à 2, tout en conservant une ductilité appréciable.

I.3 Résumé

Ces quelques travaux préliminaires soulignent la plus grande ductilité des mélanges, à la fois en terme de réduction de niveau de contrainte d'écoulement plastique, et quant à l'étirabilité limite.

Les questions subsistent sur l'origine de ces phénomènes. Le simple effet de réduction globale de la quantité de phase cristalline n'est sans doute pas suffisant pour expliquer ce comportement. Une meilleure compréhension des processus d'amorçage et de propagation de la plasticité dans ces matériaux sera requise. De même, le rôle exact du polymère amorphe à chaîne courte introduit dans le mélange sur l'architecture globale du réseau macromoléculaire doit encore être élucidé.

II. Conclusion

En conclusion, l'optimisation de l'instrumentation du cadre de biétirage permet de disposer d'un outil d'essai de matériaux en développement sans requérir d'importantes quantités de matière.

Le premier intérêt réside dans l'obtention des échantillons biétirés sur lesquels sont menées les analyses structurales. Celles-ci incluent dans le cas du polyamide 6 l'identification des phases cristallines en présence et de leur évolution thermomécanique, et le suivi de l'orientation macromoléculaire.

Le second élément crucial est de pouvoir disposer de façon complémentaire de données quantitatives du comportement mécanique à comparer à l'étirage uniaxial complémentaire.

A terme, c'est l'obtention de véritables abaques permettant de relier les paramètres de biétirage (température, vitesse et taux de biétirage), à l'orientation macromoléculaire et l'évolution des propriétés (mécaniques, optiques ou physico-chimiques) pour une large gamme de polymères qui est envisagée.

D'un point de vue matériau, le polyamide 6 est un polymère semicristallin réputé pour avoir une mauvaise aptitude au biétirage. Néanmoins, l'existence d'une transition « désordre-ordre » induite thermiquement et/ou mécaniquement, passage d'une phase métastable β ductile en une phase cristalline α bien plus solide, nous laisse entrevoir une possibilité de biétirage dans une gamme de température 100-140°C. Le biétirage a ainsi été réalisé avec succès sur divers types de polyamide 6 présentant des conditions de mise en œuvre différentes.

Les travaux de mesure de l'orientation biaxiale réalisés en collaboration avec le Dr . K. Cole de l'Institut des Matériaux Industriels (I.M.I) du Centre National de Recherches du Canada (C.N.R.C) ont montré l'existence d'une forte orientation équibiaxe de l'axe de la chaîne dans le plan de biétirage ainsi qu'une texture planaire

générée par une structure en feuillets parallèle au plan du film des plans contenant les liaisons hydrogène. Ceci a pour conséquence bénéfique un renforcement des propriétés mécaniques et une diminution de la perméabilité des gaz tels que le dioxyde de carbone, l'hélium, l'oxygène ou l'azote dans le matériau.

Enfin, les perspectives ouvertes par le mélange PA6/PA amorphe sont particulièrement attrayantes et devraient pouvoir mener à des développements d'emballages à performances mieux maîtrisées. Un travail de thèse est d'ailleurs envisagé en continuité sur ce thème au LSPES.

Références Bibliographiques

[52] ELLIS T.S.

Polymer,**31**,1058-1064,(1990)

Critical miscibility in blends of aliphatic polyamides containing an aromatic polyamide

UNIVERSITÉ DES SC. ET TECHN. BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE LILLE

Biétirage de polymères semi-cristallins : Application au polyamide 6

Le biétirage est un procédé de mise en forme à l'état solide qui influence fortement les propriétés mécaniques, optiques et physico-chimiques ainsi que la perméabilité des films. Dans le contexte de ce travail, une machine de biétirage expérimentale a été développée, instrumentée et validée afin d'étudier et de comprendre l'évolution structurale des polymères semi-cristallins soumis à une déformation biaxiale.

Le comportement des variétés de films de polyamide 6 est essentiellement assujetti à leur structure initiale. C'est la température de « Chill-Roll » qui se trouve être le paramètre clé. Ceci est probablement lié à son effet sur la taille et la perfection des cristaux. A ce titre, les polyamides 6 trempés à 25°C présentent, sous sollicitation biaxiale, un caractère bien plus ductile que les échantillons refroidis à 100°C.
En revanche, l'influence du poids moléculaire et la présence d'un agent nucléant ne semble pas constituer des facteurs prédominants sur le comportement biaxial pour la gamme d'échantillons étudiés.

La transformation de la forme mésomorphe β en forme stable α est induite thermiquement et mécaniquement au-delà de 120°C. Cette modification structurale s'accompagne d'un effet d'orientation des chaînes macromoléculaires dans le plan de biétirage. Ces transformations nous conduisent vers une structure en feuillets avec les liaisons hydrogènes parallèles au plan du film.

MOTS CLES : Biétirage, Polyamide 6, Dichroïsme infrarouge, Orientation, Propriétés mécaniques, Modification structurale.

Biaxial drawing of semicrystalline polymers : a Polyamide 6 Application

Biaxial drawing is a solid state process which highly improves mechanical, optical and physical properties and permeability of films. During this work, a experimental biaxial stretcher has been developed, instrumented and calibrated in order to study and understand the structural evolution of semicrystalline polymers under biaxial deformation.

The behaviour of polyamide 6 films is essentially subjected to his initial structure. The "Chill Roll" temperature is the key parameter probably related to its effect on the size and the perfection of crystals. Quenched polyamide 6 are more ductile than films obtained with a chill roll of 100°C. In our study, neither molecular weight nor nucleant agent seem to be major factors on the biaxial stretching behaviour.

The transformation of the mesomorphic β form into the stable α form is thermally and mechanically induced above 120°C. This structural change is combined with an orientation effect of molecular chains in the biaxial stretching plan. These transformations lead to a sheet-like structure with hydrogen bonds parallel to the film surface.

KEYWORDS : Biaxial stretching, Polyamide 6, Infrared dichroïsm, Orientation, Mechanical properties, Structural change.