

## Étude de l'étirage à froid des fibres de polymères synthétiques dans les agents organiques

M. R. GRELLIER,\* *Centre de Recherches de la Soierie et des Industries Textiles, Lyon, France*

### Synopsis

The cold drawing of synthetic polymers is generally carried out through necking at a short collar between the drawn part and the undrawn part of the fiber; if the drawing is carried out in certain organic liquids, the lengthening is realized through thousands of simultaneous necks which permit the fiber to be penetrated by a dye dissolved in the liquid. The stress-strain curves for the drawing in liquids show an important decrease in the force at the time the multiple neckings are produced. This decrease is the result of an increase in the mobility of the macromolecular chains through the penetration of the organic liquid to the level of the shoulder of the necks. A morphological study has been carried out through the observation of cuts by optical microscopy, along with a utilization of the techniques of x-ray diffraction, IR spectroscopy, and electron microscopy. It was found that the liquid penetrates the fiber to the level of the necking via a rupture of the interchain bonds which takes place during the change of structural following the drawing. The bonds are maintained ruptured as long as the liquid is not squeezed out by the aligning of the chains; they reform later to produce a new highly crystalline structure.

### INTRODUCTION

La fibre de haut polymère à usage textile est généralement obtenue par filage. Les macromolécules à longues chaînes composant ce fil sont peu orientées et les propriétés mécaniques sont impropres à un usage textile. En particulier, il est très déformable à froid et peut être étiré de quatre à cinq fois sa longueur. Cette déformation doit nécessairement être faite avant son emploi et l'opération industrielle prend le nom d'étirage à froid.

Pendant l'étirage à froid des polymères semi-cristallins, il est remarquable que l'allongement ne se répartisse pas uniformément le long du filament: le fil s'amincit et prend son diamètre définitif dans une très courte région appelée étranglement ou striction (Fig. 1).

En 1955, Woods et Hoockway<sup>1</sup> observèrent que si l'étirage à froid est réalisé dans certains liquides organiques, l'allongement se produit par des milliers d'étranglements simultanés (Fig. 2).

\* Actuellement ingénieur au Département Recherches Nylon-Tergal de la Société Rhodiaceta, Lyon, France.

Ce phénomène d'étranglements multiples est assez spectaculaire. De plus, en 1960, un brevet de la Société Du Pont de Nemours<sup>2</sup> spécifiait que si le liquide organique contient un colorant dissous, celui-ci pénètre instantanément dans la fibre au cours de l'étirage.

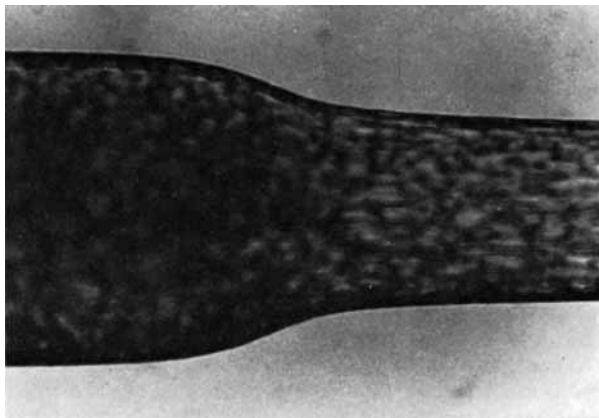


Fig. 1. Etirage par striction; crin 66 de 25/100 ème.

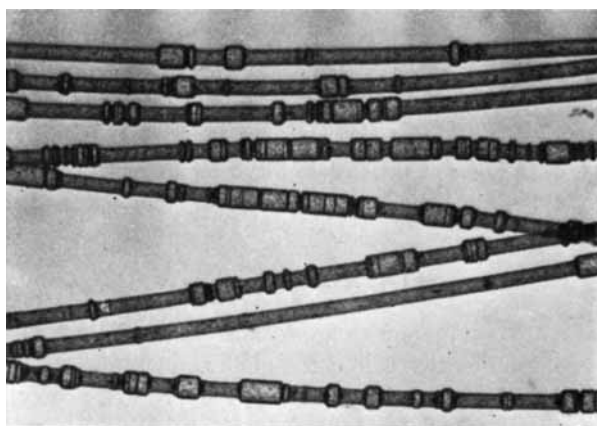


Fig. 2. Etirage par étranglements multiples; fil 2GT de 22  $\mu$ .

Rien d'autre n'a été exposé sur ce sujet et aucune hypothèse n'a été encore suggérée pour expliquer ce phénomène. C'est la raison pour laquelle nous nous proposons d'étudier l'étirage des hauts polymères dans les agents organiques.<sup>3</sup>

## ÉTUDE RHEOLOGIQUE

### Étirage dans l'air

Ce sont à la fois des considérations thermodynamiques et structurales qui expliquent l'étirage par striction simple dans l'air. En effet, le début

de l'extension se fait au point le plus faible du fil. Cette extension nécessite un travail et la température du point faible s'élèvera, rendant celui-ci encore plus faible par une augmentation de la mobilité des chaînes. L'orientation maximum sera vite atteinte en ce point, un étranglement sera ainsi créé. De même, l'épaule de cet étranglement s'échauffera par conduction thermique et une fatigue artificielle à cette épaule sera réalisée, l'étranglement progressera sur la partie non étirée du filament.

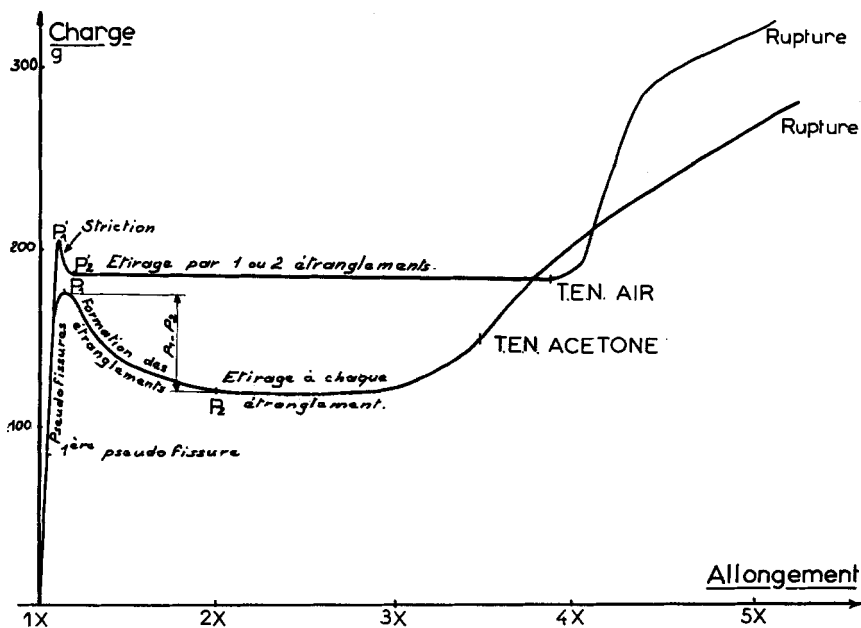


Fig. 3. Crin polyamide 610 (25/100 ème, 2 cm/sec, 20°C, 65% HR): (a) étirage par striction simple dans l'air; (b) étirage par étranglements multiples dans l'acétone.

La courbe charge/allongement (Fig. 3) montre d'ailleurs que la charge reste rigoureusement constante jusqu'au taux d'étirage naturel (TEN). La petite chute  $P'_1 - P'_2$  correspond à la création de l'étranglement et à l'augmentation de mobilité des chaînes par élévation de température.

### Étirage dans les liquides organiques

Dès le début de l'étirage, pendant l'augmentation de charge  $OP_1$  (Fig. 3) des fissures transversales apparaissent sur la fibre. Elles sont nombreuses (environ 100/cm) et réparties peu régulièrement le long du filament sous tension. "Fissure" est employé ici avec inexactitude. Nous verrons ultérieurement, grâce à la microscopie électronique, qu'il n'y a pas de trou ou de lacune comme l'implique le terme "fissure." Nous préférons employer "pseudo-fissure" pour décrire l'origine du phénomène d'étranglement, car parfois de réelles fissures peuvent être observées.

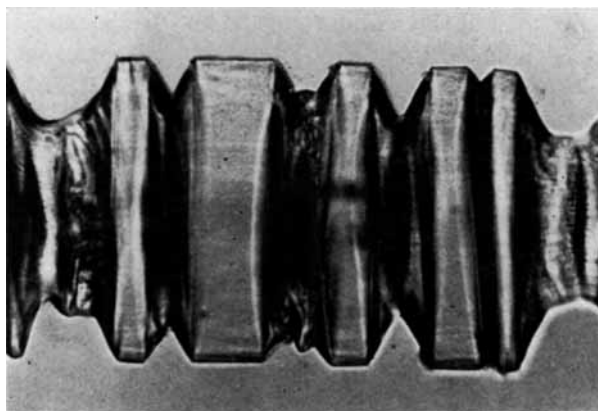


Fig. 4. Etirage de 40% dans l'acétone; crin 610 de 25/100 ème.

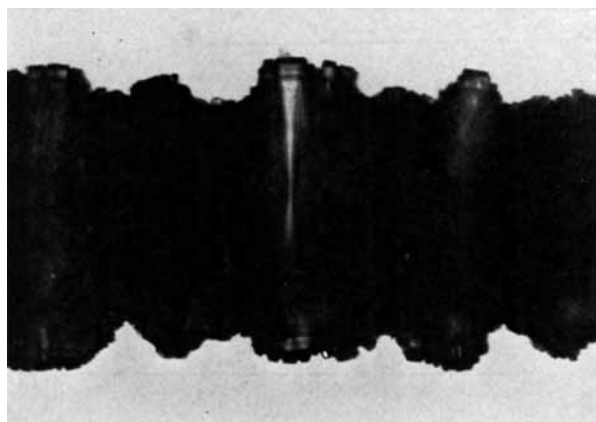


Fig. 5. Etirage de 40% dans l'éthanol; crin 2GT de 25/100 ème.

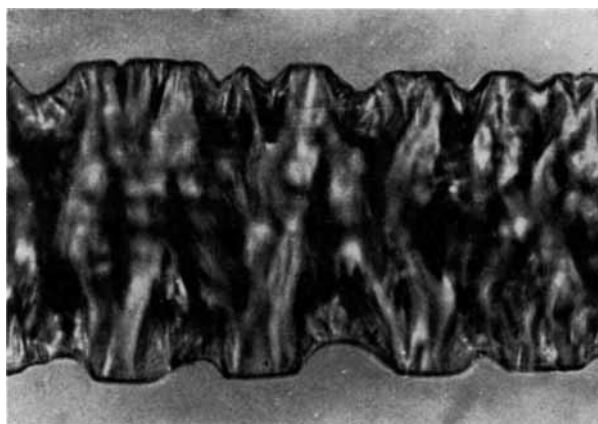


Fig. 6. Etirage de 40% dans l'éthanol; crin 66 de 25/100 ème.

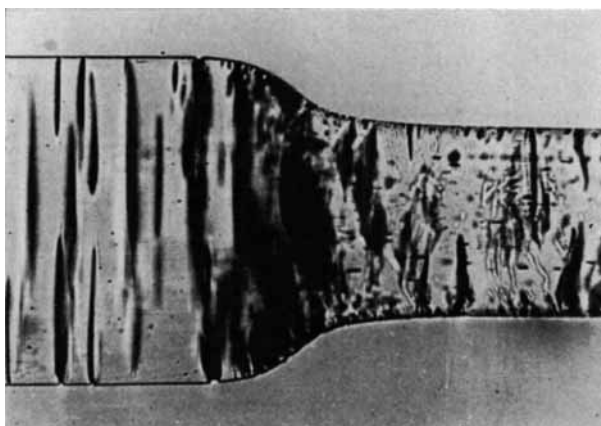


Fig. 7. Pseudo-fissures et striction; crin 610 de 25/100 ème.

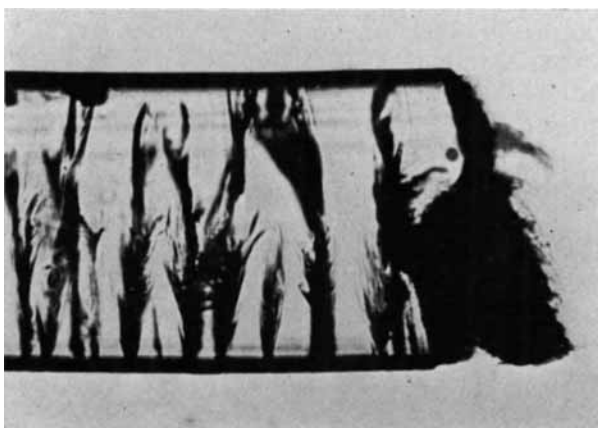


Fig. 8. Rupture par étirage dans l'acétone; crin 2GT de 25/100 ème.

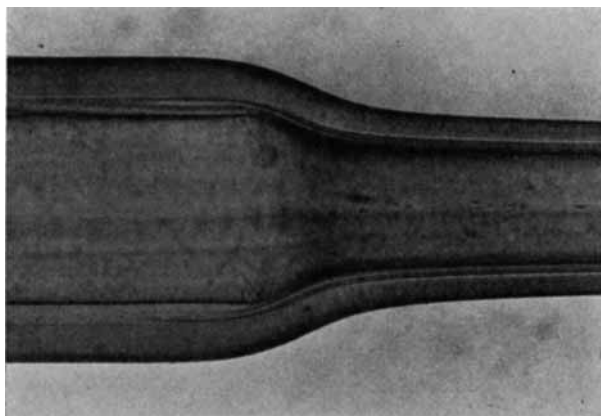


Fig. 9. Étirage d'un crin 2GT cristallisé dans l'acétone.

Après le point  $P_1$  (environ 5% d'étirage), les pseudo-fissures entourent complètement la fibre, s'approfondissent et conduisent à des étranglements. Pendant cette période, nous observons une importante chute de tension  $P_1 - P_2$ . Entre 20 et 300%, chaque étranglement progresse, conduisant à un étirage localisé. La charge  $P_2$  remonte alors progressivement jusqu'à ce qu'il ne reste plus aucun nodule (taux d'étirage naturel, TEN).

La chute de tension  $P_1 - P_2$  est très importante; elle est caractéristique du phénomène d'étranglements multiples. Mais elle n'est pas liée au nombre d'étranglements, elle est fonction à la fois de la fibre et du solvant organique utilisé.

Le cas "idéal" est observé avec le polyamide 610, le polytéraphthalate de glycol (polyester 2GT) et le polypropylène (Fig. 4) par étirage dans l'acétone ou l'alcool éthylique. Mais, lorsque les étranglements sont trop nombreux, il est impossible de les distinguer les uns des autres. Le profil de la fibre est dentelé, il semble que l'étirage s'effectue uniformément (Fig. 5).

Avec les polyamides (polycapramide et polyhexaméthylène adipamide) 6 et 66, à la température de 20°C et à une vitesse d'étirage de 2 cm/sec, il n'a pas été possible d'obtenir des étranglements multiples. En effet, ces fibres s'étirent dans l'air sans striction d'une manière uniforme, grâce à leur bonne plasticité.

Un phénomène initial de pseudo-fissure se produit par étirage dans les liquides organiques, elles sont courtes et très nombreuses, mais ne conduisent pas à des étranglements. Le profil de fibre apparaîtra cependant très tourmenté (Fig. 6).

Ces divers aspects du phénomène d'étranglements multiples peuvent se ranger sous le terme général de "craquelures" déjà employé dans le brevet mentionné ci-dessus et les liquides responsables de tels phénomènes sont ainsi appelés "agents de craquelures."

Nous avons étudié l'eau, le mercure et une cinquantaine de liquides organiques. Parmi les meilleurs agents de craquelures, citons: l'alcool éthylique, le butanol, l'acétone, le diméthylformamide, le dioxane, l'éther éthylique.

Il n'y a pas de relation entre le phénomène de craquelures et les liquides de même fonction chimique. Cependant, nous avons remarqué que les agents ayant une forte tension superficielle ne donnent pas de pseudo-fissures, ou si celles-ci se forment, elles ne conduisent pas à des étranglements. C'est le cas de l'eau, de l'alcool benzylique, du glycol, du cyclohexanol entre autres. L'étirage se fait alors par striction simple (Fig. 7).

Avec le polyester 2GT, un phénomène bien particulier est observé. En effet, cette fibre est obtenue par filature fondue, à l'état complètement amorphe. La cristallisation sera relativement aisée par action de la température, ou de certains liquides organiques gonflants comme l'acétone, le benzène et les dérivés chlorés. Si l'étirage est réalisé dans ces liquides, la rupture sera alors instantanée au niveau des pseudo-fissures initiales (Fig. 8). Mais si la fibre est immergée un certain temps avant son étirage,

la cristallisation sera homogène et l'étirage se fera par striction simple sans aucune pseudo-fissure (Fig. 9).

Le phénomène d'étranglements multiples se divise en trois périodes distinctes: (1) création des pseudo-fissures initiales entourant la fibre; (2) chaque pseudo-fissure conduit à un étranglement; (3) tous les étranglements se propagent simultanément. Nous devons envisager que le liquide joue un grand rôle dans la formation du phénomène et qu'il doit être responsable de la chute de tension  $P_1 - P_2$ . Nous supposons qu'il pénètre au niveau de l'étranglement et qu'il augmente notablement la mobilité des chaînes macromoléculaires et ainsi facilite l'orientation.

C'est cette hypothèse que nous avons voulu vérifier par l'étude de la pénétration des colorants au cours de ce mode d'étirage.

### PÉNÉTRATION DES COLORANTS

La pénétration des colorants est susceptible de nous apporter quelques éclaircissements sur le mécanisme d'action du solvant pendant l'étirage, car il permet de visualiser et de suivre la pénétration du liquide. Ceci n'étant valable bien entendu que s'il n'y a aucune affinité entre le colorant et le polymère étudié.

Pour cela, nous avons choisi un colorant plastosoluble, le rose acétoquinone Lumière RLZ.

Afin de connaître le processus de pénétration, nous étirons plusieurs échantillons: A, B, C et D, au taux d'étirage respectif de 5, 10, 20 et 60% dans un bain d'acétone contenant 5 g/l de colorant (Fig. 10a). Les échantillons étirés sont lavés à l'acétone pur, séchés et observés au microscope.

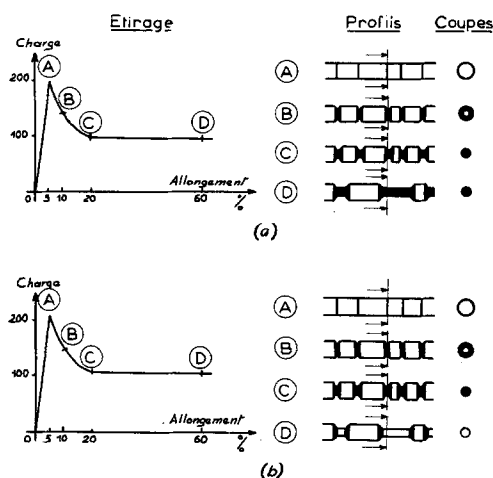


Fig. 10. Pénétration du colorant au cours de l'étirage: (a) échantillons étirés dans un bain de craquelures contenant le colorant; (b) échantillons étirés dans un bain de craquelures pur, puis immergés dans un bain de craquelures contenant le colorant.

*Echantillon A.* Le colorant a pénétré au niveau de chaque pseudo-fissure, mais superficiellement comme le montrent les coupes.

*Echantillon B.* Le colorant a pénétré plus profondément par les pseudo-fissures, mais pas encore jusqu'au coeur.

*Echantillon C.* Les épaules des étranglements, formées à partir des pseudo-fissures sont teintées et les coupes au niveau de ces étranglements montrent que le colorant a pénétré au coeur de la fibre.

*Echantillon D.* Les parties de la fibre qui sont étirées sont teintées ainsi que les épaules des étranglements qui les limitent. La coloration de ces parties étirées paraît pratiquement uniforme à l'oeil; cependant au microscope, l'unisson se révèle moins parfait.

Nous pouvons déjà penser que la pénétration se fait par les épaules des étranglements et une simple expérience confirme ce fait: si la fibre est partiellement étirée dans un bain d'acétone pure, puis immergée dans le bain de teinture précédent, le colorant pénètre instantanément au niveau des cols des étranglements, les parties étirées et non étirées ne se colorant pas. Il y a eu diffusion du colorant à partir du bain de teinture dans l'acétone pure contenue dans la fibre au niveau des étranglements (Fig. 10b). En effet, si la fibre est séchée sous vide après son étirage et avant l'immersion, nous n'observons aucun point de pénétration du colorant.

De ces diverses expériences, nous pouvons en déduire que la pénétration du colorant et, par là même, celle du liquide, se fait en profondeur pendant la chute de tension  $P_1 - P_2$  et dans le sens longitudinal pendant l'étirage jusqu'au taux d'étirage naturel par les épaules des étranglements, la charge  $P_2$  n'augmentant que très légèrement pendant cette période.

Ce mode de teinture provoque une montée de colorant extrêmement importante puisque à partir d'une solution contenant 5 g/l de colorant, il pénètre plus de 1% de colorant dans la fibre. Cette pénétration est très rapide: un temps de contact de 50 s. entre la fibre et le liquide suffit pour atteindre l'optimum de "montée."

Si nous avons observé que la chute de tension qui se produit à l'instant où les étranglements se forment est en rapport avec la pénétration radiale du liquide, nous ne savons pas encore pourquoi le liquide pénètre dans la fibre.

Nous savons qu'au niveau de l'étranglement la matière subit un changement de structure; en effet, les chaînes moléculaires, repliées sur elles-mêmes, se déplient dans la microfibrille et celle-ci tend à se placer parallèlement à l'axe de la fibre. Cette modification se fait avec dislocation de structure et probablement dans la phase transitoire avec augmentation de volume car la matière se trouve alors dans un état moins ordonné. Autrement dit, il y aurait dans la zone en cours d'étirage apparition temporaire de "trous," ou encore dilatation des microvides préexistants. Lorsqu'on opère dans un liquide dont la tension superficielle n'est pas très élevée, celui-ci sera donc aspiré à l'intérieur de ces "trous". Le phénomène est expliqué totalement si l'on admet que dans la zone étirée,



la structure ne comporte plus de "trous" suffisants pour contenir le liquide et celui-ci sera alors rejeté hors de la fibre.

Les pseudo-fissures et l'épaule de l'étranglement seraient donc des zones de densité moins élevée. Nous allons chercher à confirmer cette hypothèse par une étude plus approfondie de la morphologie des phénomènes.

## MORPHOLOGIE DES PHÉNOMÈNES

### Le phénomène initial de pseudo-fissures

Presque dès le début de l'étirage dans un bain de craquelures, les fibres se couvrent de pseudo-fissures transversales; c'est le phénomène initial qui conduira par la suite aux étranglements multiples. Le nombre de ces pseudo-fissures augmente au fur et à mesure que la contrainte croît jusqu'à la valeur de la tension d'étirage.

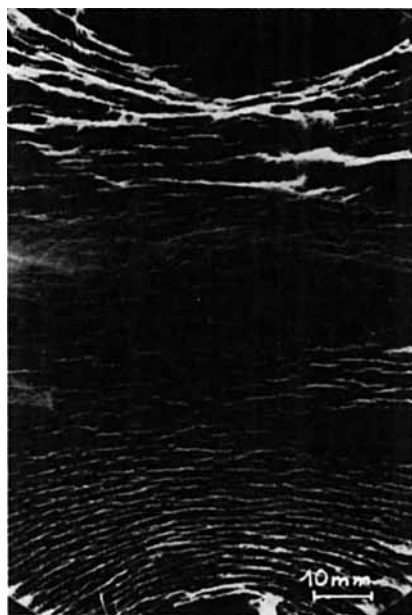


Fig. 11. Pseudo-fissures sur plaque polyester 2GT.

Les pseudo-fissures se produisent toujours perpendiculairement à la contrainte. Par étirage, elles sont normales à l'axe de la fibre. Par torsion d'un crin, elles sont en hélice autour du crin. Par pliage d'une plaque, elles sont normales aux lignes de force (Fig. 11).

Les pseudo-fissures se forment également si la fibre est soumise à une contrainte dans la vapeur des liquides de craquelures. Ces pseudo-fissures ne conduisent pas à des étranglements, l'étirage se faisant avec une striction unique. Dans la vapeur de dioxane, par exemple, nous pouvons observer

ce phénomène sur des crins de polyester 2GT ou de polyamide 610 (polyhexaméthylènesébacamide), avec autant d'intensité que par étirage dans le liquide. Et pourtant la tension de vapeur de ce dernier est au maximum

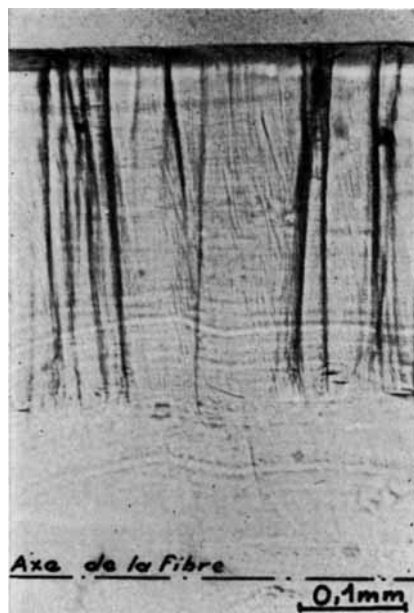


Fig. 12. Etirage de 10% dans le butanol; crin 2GT de 100/100 ème, coupe longitudinale.



Fig 13. Etirage de 10% dans le butanol; crin 2GT de 100/100 ème, coupe transversale.

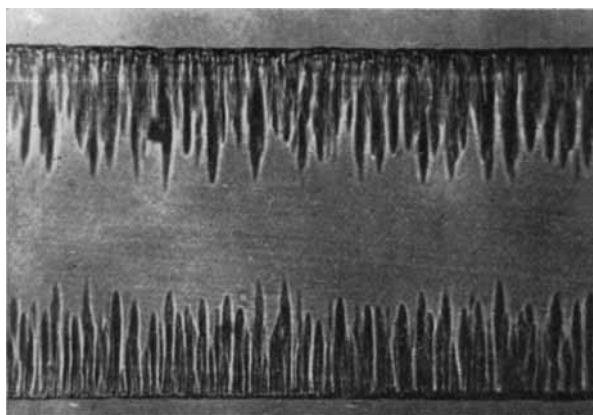


Fig. 14. Etirage de 30% dans l'éthanol; crin 66 de 25/100 ème, coupe longitudinale.

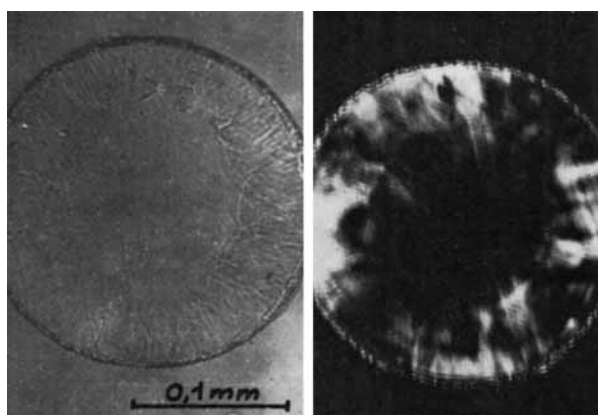


Fig. 15. Etirage de 30% dans l'éthanol; crin 66 de 25/100 ème, coupes transversales: (a) lumière normale; (b) lumière polarisée.

de 30 mm de Hg, ce qui correspond à peine à une teneur en dioxane dans l'atmosphère de 4%.

Observons au microscope optique une coupe longitudinale passant par l'axe d'un crin de polyester 2GT, ayant subi un léger étirage dans l'alcool butylique (Fig. 12). En lumière transmise, de nombreuses raies parallèles apparaissent en sombre. Elles sont fines, perpendiculaires à l'axe de la fibre et tendent à atteindre cet axe au fur et à mesure que le taux d'étirage augmente.

Observons maintenant une coupe transversale de faible épaisseur: nous voyons qu'une raie sombre est le résultat d'une multitude de très petites lignes opaques (Fig. 13). Ces petites lignes partent de l'extérieur de la fibre et tendent à se propager jusqu'au coeur. Elles sont sensiblement radiales et forment un véritable réseau.

Les coupes longitudinales de polypropylène, des polyamides 66 et 610 montrent un phénomène identique à celui observé pour le polyester (Fig.

14). Mais les coupes transversales laissent apparaître un réseau de petites lignes radiales moins intenses et moins visibles au microscope optique. Elles apparaissent d'ailleurs en clair sur fond sombre (Fig. 15a). Il semble bien que ces dernières observations soient les plus exactes; en effet, dans le cas du polyester, l'excellent contraste n'apparaît que sous la contrainte de la lame de rasoir, lors de la coupe. Ceci doit être dû à la faible plasticité du polyester et à la nouvelle structure provoquée par le liquide organique dans la zone de la pseudo-fissure. Celle-ci conduira, sous une nouvelle contrainte, à un réel phénomène de fissuration sans la présence du liquide.

Si les coupes transversales sont observées en lumière polarisée, une orientation moléculaire radiale est révélée par la présence de la croix de Malte (Fig. 15b). L'orientation moléculaire n'est pas homogène dans toute la section et les petites lignes radiales observées précédemment en sont la conséquence, comme le montrent les observations obtenues en faisant subir une rotation de la coupe entre nicols croisés.

Une orientation initiale inhibe le phénomène de pseudo-fissures; si la fibre est orientée par un étirage préalable d'environ 100% (étirage uniforme dans l'eau bouillante par exemple) le phénomène de pseudo-fissures ne se produit plus par extension. Mais une orientation initiale perpendiculaire à la contrainte n'inhibe pas le phénomène de pseudo-fissures; c'est ainsi que sur un crin étiré, soumis à une compression entre les mâchoires d'une pince dans un agent de craquelures, on peut observer des pseudo-fissures parallèles à l'axe de la fibre.

### Étranglements produits à partir des pseudo-fissures

Nous avons observé que, par étirage discontinu, les pseudo-fissures sont les points de formation des étranglements si: (1) le liquide de craquelures est toujours présent autour de la fibre, (2) ce liquide n'a pas une trop forte

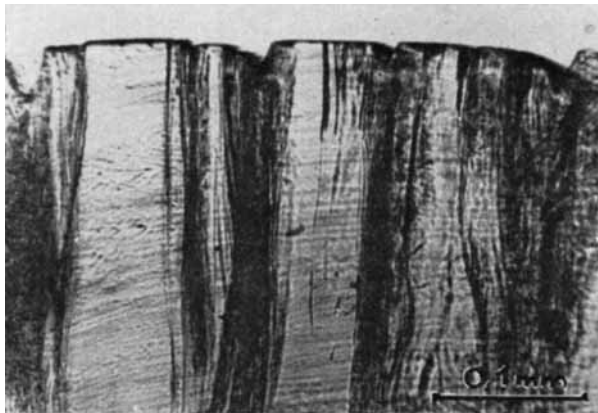


Fig. 16. Étirage de 20% dans le butanol; crin 2GT de 25/100 ème, coupe longitudinale.

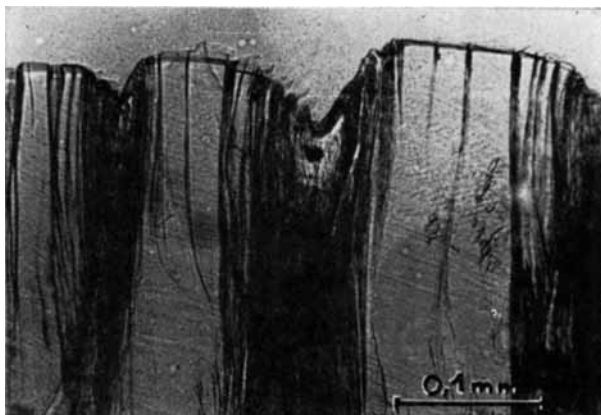


Fig. 17. Etirage de 100% dans le butanol; crin 2GT de 25/100 ème, coupe longitudinale.

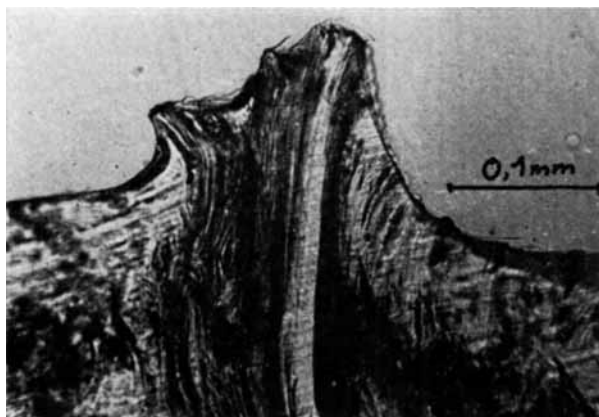


Fig. 18. Etirage de 250% dans le butanol; crin 2GT de 25/100 ème, coupe longitudinale.

tension superficielle, (3) la fibre est susceptible de s'étirer avec striction dans l'air, à la température ordinaire.

Nous avons vu également que la teinture contenue dans le bain de craquelures pénètre au fur et à mesure de l'étirage par les épaules des étranglements. Ceux-ci ont des cols très courts qui présentent une forte rugosité et diffuse la lumière. Il est donc intéressant de connaître la structure à l'épaule de ces étranglements multiples.

Observons au microscope des coupes longitudinales sur des étranglements en cours de formation et de propagation.

Lorsque l'étranglement commence à se former, des pseudo-fissures très serrées apparaissent aux épaules (Fig. 16).

L'étranglement formé, l'étirage continuant, les cols se meuvent le long du fil et, au fur et à mesure de l'avancement, des pseudo-fissures surgissent à la crête de l'étranglement (Fig. 17).

L'étirage semble se produire par un "clivage" continu des parties non étirées. Nous voyons (Fig. 18) la "destruction" de l'un des derniers

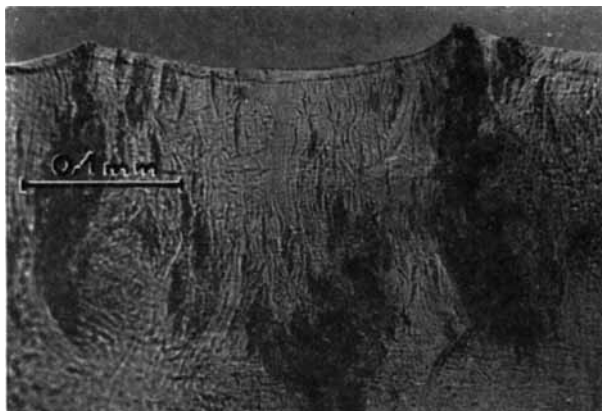


Fig. 19. Étirage de 300% dans le butanol; crin 2GT de 25/100 ème, coupe longitudinale.

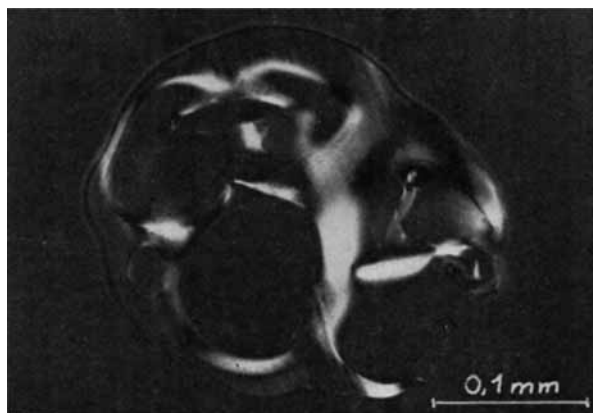


Fig. 20. Crin de polypropylène de 25/100 ème écalaté; coupe transversale.

nodules. Les pseudo-fissures bien perpendiculaires à l'axe de la fibre, sont, au cours de l'écoulement, déformées et désorientées.

La coupe longitudinale du fil complètement étiré présente une forte opacité due à des défauts internes (Fig. 19). D'ailleurs, ce fil renferme, après étirage, de l'agent de craquelures, car, s'il est trempé dans du mercure vers 100°C ou de la paraffine fondue, le liquide organique est instantanément volatilisé et la fibre éclate littéralement (Fig. 20).

La lumière polarisée nous renseigne sur le changement d'orientation des molécules au niveau de l'étranglement. Il y a extinction chaque fois que l'orientation moyenne est parallèle ou perpendiculaire au plan de polarisation.

Des coupes longitudinales nous montrent que l'orientation est brutale à partir de l'épaule de l'étranglement (Fig. 21). En effet, la biréfringence, qui est presque nulle dans les régions non étirées, se révèle importante dès cette épaule. L'axe de la fibre est parallèle au plan de polarisation,

nous observons l'extinction des parties étirées et de la région proche de l'axe au niveau de l'étranglement. Par légère rotation autour de cette position, nous obtenons l'extinction suivant deux lignes s'écartant progressivement de l'axe au fur et à mesure de la rotation (Fig. 22). Sachant que l'extinction est obtenue lorsque les chaînes moléculaires sont parallèles au plan de polarisation, nous pouvons en déduire que les molécules dans la

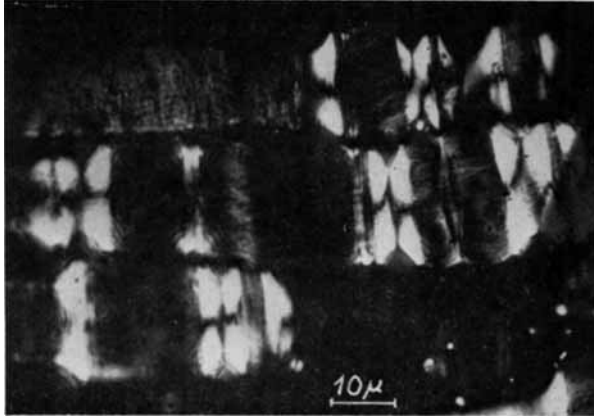


Fig. 21. Etirage de 100% dans le butanol; fil 2GT de 22  $\mu$ , coupe longitudinale, lumière polarisée.

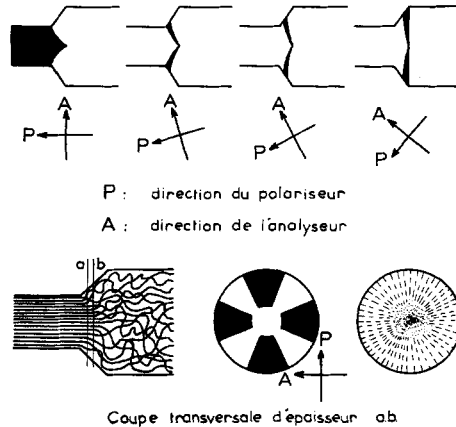


Fig. 22. Schéma de l'orientation moléculaire au niveau de l'étranglement.

zone de l'étranglement sont orientées suivant les "lignes d'écoulement" et ceci dès l'épaule de l'étranglement; le terme "lignes d'écoulement" est pris par analogie avec l'écoulement d'un fluide dans un système déprimogène comme un tube de Venturi (Fig. 22).

Des coupes longitudinales au niveau de la striction normale montrent également l'orientation des chaînes, mais la biréfringence augmente pro-

gressivement suivant une grande longueur et il n'y a pas de discontinuité de structure à l'épaule de la striction comme dans le cas de l'étranglement multiple.

Ces observations en lumière polarisée affirment un changement brutal d'orientation et de structure à l'épaule de l'étranglement multiple.

Pour connaître le processus intime de ces changements de structure, il est nécessaire de faire appel à la microscopie électronique, aux rayons X et à la spectrographie infrarouge.

## ÉTUDES STRUCTURALES

### Utilisation de la microscopie électronique

Les fibres textiles, quelle que soit leur nature, ne sont pas perméables aux faisceaux d'électrons. Pour être examinées au microscope électronique, elles doivent subir une préparation préalable. Pour cela, nous avons utilisé deux techniques: la technique des empreintes de surface et la technique de l'ultramicrotomie.

L'empreinte de surface permet d'observer le véritable relief de la surface de la fibre.

Figure 23 montre un phénomène typique d'étranglements multiples sur une fibre de polyester de  $22\ \mu$  de diamètre, étirée de 100% dans l'alcool butylique. L'épaule de l'étranglement est nettement marquée par une ligne de dislocation. Parfois, à fort grossissement, cette ligne se résout en de minuscules feuilletés (Fig. 24).

Quant à la surface de l'étranglement, elle semble assez régulière; cette surface ne présente aucun défaut, si ce n'est une légère granulation. Aucune fissure n'est visible dans la zone de l'étranglement. Par contre, on observe souvent des fissures courtes et sans direction privilégiée sur les régions non étirées, voisines des épaules de l'étranglement. La granulation observée à la surface de l'étranglement provient sans aucun doute de

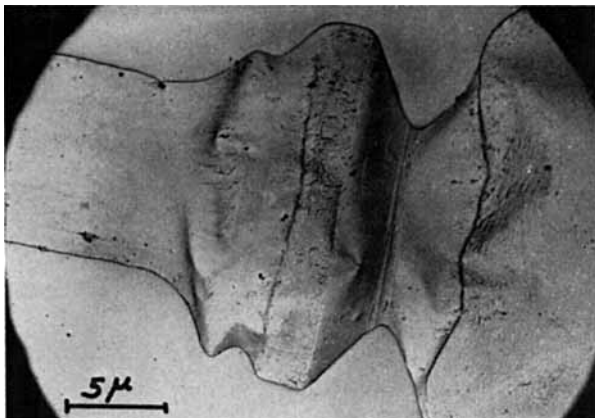


Fig. 23. Etirage de 100% dans le butanol; fil 2GT de  $22\ \mu$ , empreinte de surface.



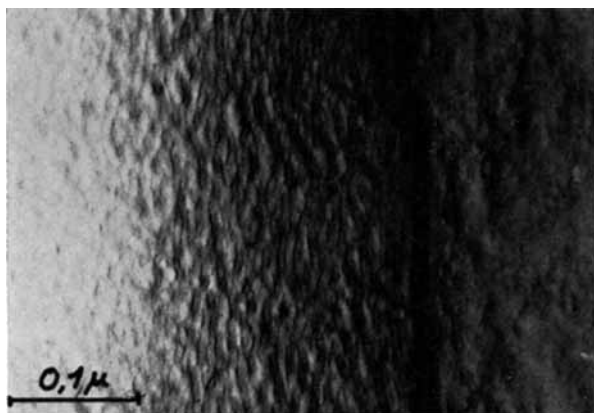


Fig. 24. Etirage de 100% dans le butanol; fil 2GT de 22  $\mu$ , empreinte de surface.

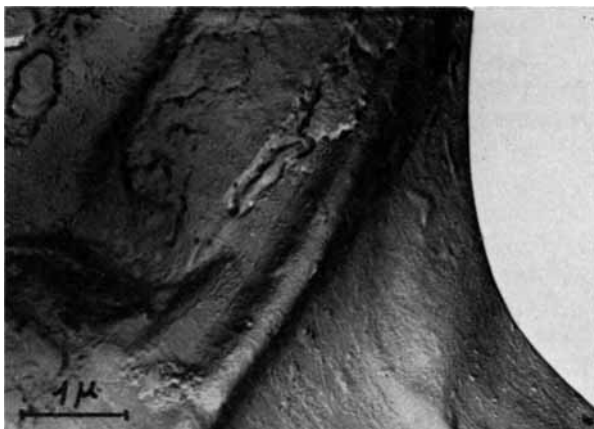


Fig. 25. Etirage de 100% dans le butanol; fil 2GT de 22  $\mu$ , empreinte de surface.

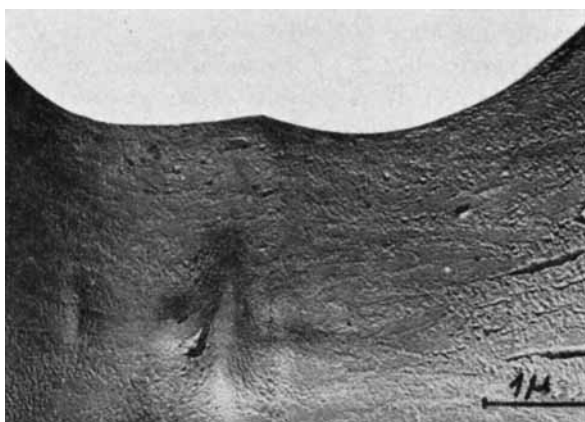


Fig. 26. Etirage de 250% dans le butanol; fil 2GT de 22  $\mu$ ,  $G = 13000$ , empreinte de surface.

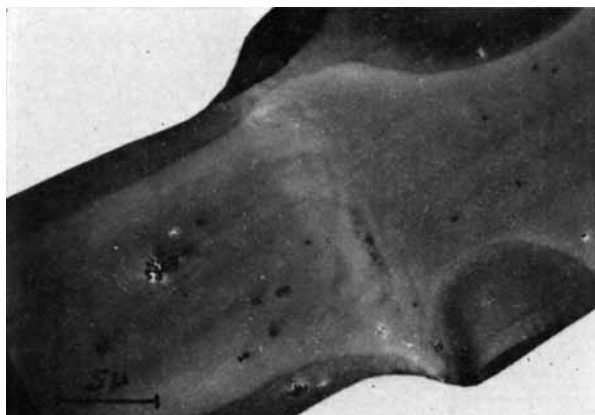


Fig. 27. Étirage par striction dans l'air; fil 2GT de  $22\ \mu$ , coupe longitudinale.

ces fissures qui semblent s'être complètement refermées par une véritable fusion.

Ces observations peuvent également être faites sur le Figure 25. C'est un cliché à fort grossissement d'un autre étranglement. Nous pouvons remarquer le clivage à l'épaule, les défauts de surface de la zone en cours d'étirage.

À part quelques variations de diamètre, les parties complètement étirées ne présentent aucun relief très visible. La granulation de surface reste perceptible par endroits (Fig. 26).

L'étude interne du phénomène de craquelure peut être réalisée grâce à la technique de l'ultramicrotomie.

Nous réalisons des coupes longitudinales au coeur d'une fibre de polyester, au niveau de la striction normale. Ce travail est très délicat, car chaque fibre ne possède, après étirage incomplet dans l'air, qu'un seul étranglement. La longueur de celui-ci est voisine de  $10\ \mu$  pour ces fibres de  $22\ \mu$  de diamètre; pour atteindre le coeur, il est nécessaire de faire environ 200 coupes, ces coupes ayant de  $400\text{--}500\ \text{Å}$  d'épaisseur.

Nous pouvons observer (Fig. 27) l'une de ces coupes vue au microscope électronique. Elle est loin d'être parfaite et les taches sombres voisines des bords sont la conséquence de la cristallisation du polyester par l'enrobage (Araldite) à l'état de monomère.

Ce qui est extrêmement intéressant, ce sont les diminutions d'opacité qui apparaissent entre la région non étirée et la région étirée; ces deux régions ayant exactement la même intensité. Rappelons que les images du microscope électronique traduisent, par leur contraste, la densité électronique de l'objet. Comme l'échantillon n'a subi aucun traitement (introduction de colorant ayant un métal lourd, par exemple), nous pouvons affirmer qu'il y a une diminution de la densité électronique dans la zone, en cours d'étirage.

Observons maintenant une coupe longitudinale au niveau des pseudo-fissures initiales produites sur du fil polyester, par étirage dans l'alcool



Fig. 28. Etirage de 10% dans le butanol; fil 2GT de  $22\ \mu$ , coupe longitudinale.

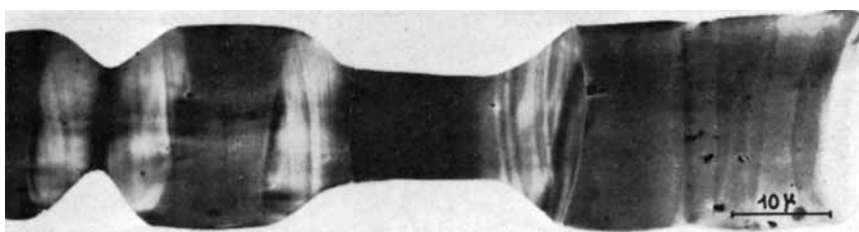


Fig. 29. Etirage de 100% dans le butanol; fil 2GT de  $22\ \mu$ , coupe longitudinale.



Fig. 30. Etirage de 100% dans le butanol; fil 2GT de  $22\ \mu$ , coupe longitudinale, pénétration du nitrate d'uranyle.

butylique (Fig. 28). Elles présentent une densité électronique très faible et très régulière, mais elles ne correspondent à aucune réelle fissure.

Les coupes longitudinales réalisées au niveau des étranglements multiples produits à partir des pseudo-fissures montrent que la zone en cours d'étirage se distingue très nettement des zones étirées et non étirées (Fig. 29). Cette zone transitoire présente une structure électronique de densité extrêmement faible. Par contre, la zone étirée possède une structure très dense.

Chaque zone a une densité assez homogène. La limite entre la zone non étirée et la zone en cours d'étirage est très nette: cette limite correspond à



Fig. 31. Etirage de 100% dans le butanol; fil polypropylène de 30  $\mu$ , coupe longitudinale, pénétration du nitrate d'uranyle.

l'arête de l'épaule de l'étranglement observée lors de l'étude de la surface. Ceci vérifie bien que l'étirage se produit à partir d'un plan perpendiculaire à l'axe de la fibre.

La limite entre la zone d'étirage et la zone complètement étirée est moins précise. Le changement de densité se produit sur environ 3-5  $\mu$ .

Afin de connaître le processus de pénétration des colorants, il nous fallait choisir un corps soluble dans le milieu organique où est réalisé l'étirage, ce corps ayant une forte opacité aux électrons. Comme colorant "électronique," nous avons adopté le nitrate d'uranyle.

Les coupes longitudinales d'échantillons de polyester étiré de 100% dans un bain de butanol contenant 5 g/l de nitrate d'uranyle sont observées au microscope électronique (Fig. 30).

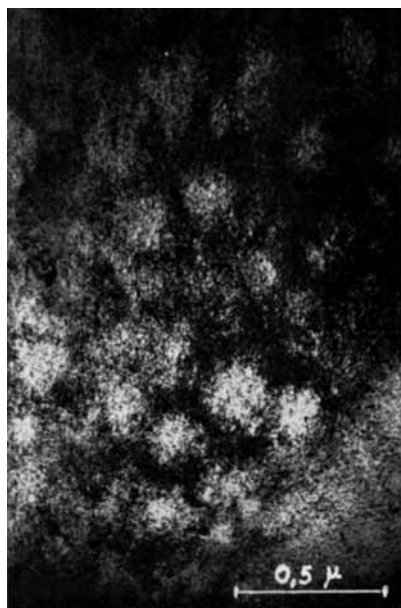


Fig. 32. Etirage de 100% dans le butanol; fil polypropylène de 30  $\mu$ , coupe transversale, pénétration du nitrate d'uranyle.



Fig. 33. Coupes transversales; pénétration du nitrate d'uranyle.

Le colorant pénètre à l'épaulement de l'étranglement suivant des strates perpendiculaires à l'axe de la fibre. L'intensité de pénétration atteint son optimum dès la première strate qui correspond d'ailleurs à la limite déjà observée entre la région non étirée et la région en cours d'étirage.

Cette pénétration est également intense dans les pseudo-fissures initiales. La répartition en strates reste visible sur les parties de la fibre complètement étirée.

Dans le cas du polypropylène, étiré dans de l'acétone contenant du nitrate d'uranyle, la pénétration se fait de même par les zones d'étirage (Fig. 31).

Grâce à des coupes transversales sur les échantillons précédents, nous pouvons observer plusieurs modes de répartition du colorant dans la section transversale des fibres: une structure en "nids d'abeille" est fréquemment observée pour le polypropylène (Fig. 32). Pour le polyester et le

polyamide, la répartition serait plutôt sous forme de franges radiantés (Figs. 33a et 33b).

Mais ces structures de répartition du colorant ne sont pas toujours observées: le nitrate d'uranyle donne souvent, à l'intérieur de la fibre, un précipité cristallin, sans structure précise (Fig. 33c). Cette dernière observation est sans doute faussée par un artefact: en effet le nitrate d'uranyle est soluble dans l'eau; or, le ruban de coupe est recueilli sur la surface d'un mélange eau-acétone. Les micro-gouttes qui restent sur les coupes dissolvent superficiellement le nitrate d'uranyle; celui-ci reprécipite lorsque l'eau s'évapore. Le précipité ainsi formé n'a plus aucune relation avec la répartition initiale du colorant avant cette dissolution.

Si la répartition du colorant en strates transversales à l'axe de la fibre reste un résultat intéressant, il est encore délicat de suggérer des hypothèses à partir des observations sur la pénétration du colorant dans le sens radial.

### Utilisation de la diffraction des rayons X

L'indice de cristallinité d'un échantillon témoin et d'un échantillon complètement étiré dans un liquide organique est déterminé à partir des diagrammes de diffraction de rayons X,<sup>4</sup> ces diagrammes étant enregistrés à l'aide d'un goniomètre à compteur proportionnel.

L'échantillon témoin correspond à une fibre étiré complètement dans l'eau. En effet, l'étirage dans l'air risque de provoquer un changement de cristallinité grâce à l'élévation de température à l'épaule de l'étranglement. Les résultats ne seraient pas alors comparatifs.

Nous résumons dans la Table I les principaux résultats obtenus au cours

TABLE I  
Caractères cristallins des divers échantillons

	$K_x$ , %	$L$ , Å	$D$ , Å	$\varphi$ , Å
Polyamide 66				
Étiré dans l'eau	48,5	73	235	13
Étiré dans l'acétone	49,5	72	250	12-30
Polypropylène				
Étiré dans l'eau	21,5	130	212	4,5-33
Étiré dans l'acétone	26	130	292	6-35
Polyester 2GT				
Étiré dans l'eau	0	0	0	0
Étiré dans le butanol	23	0	0	14

de cette étude aux rayons X. Ici,  $K_x$  = indice de cristallinité,  $L$  = longue période,  $D$  = le nombre longues périodes consécutives, et  $\varphi$  = rayon de giration. La valeur de l'indice  $K_x$  a uniquement une valeur comparative puisque la diffusion des régions amorphes est généralement déterminée arbitrairement. Sa précision est cependant excellente puisqu'il est possible de comparer deux échantillons identiques et que les résultats obtenus ne diffèrent entre eux que de  $\pm 0,5\%$ .<sup>5-7</sup>

D'après le modèle de Hess,  $L$  représente la longueur d'une zone cristalline et d'une zone amorphe consécutives.<sup>8</sup>  $D$ , qui rend compte du nombre de longues périodes consécutives, peut ainsi représenter la longueur de la microfibrille de Hess. Le rayon de giration  $\varphi$  rend compte de la dimension des micro-vides contenus dans le polymère.<sup>9</sup>

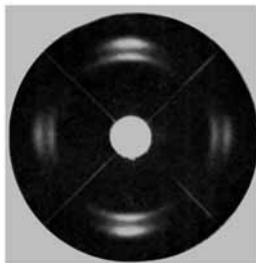


Fig. 34. Polyamide 66. Cliché de fibres horizontal: étirage dans l'eau,  $K_x = 48.5\%$ ; cliché de fibres vertical: étirage dans l'acétone,  $K_x = 49.5\%$ .

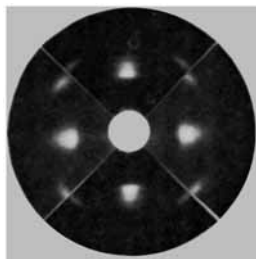


Fig. 35. Polypropylène. Cliché de fibres horizontal: étirage dans l'eau,  $K_x = 21.5\%$ ; cliché de fibres vertical: étirage dans l'acétone,  $K_x = 26\%$ .

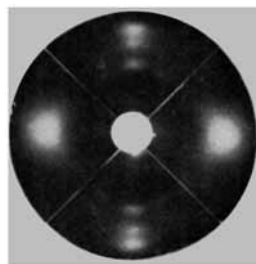


Fig. 36. Polyester 2GT. Cliché de fibres horizontal; étirage dans l'eau,  $K_x = 0\%$ ; cliché de fibres vertical: étirage dans le butanol,  $K_x = 23\%$ .

Les fibres étirées dans un agent de craquelures présentent toujours un indice de cristallinité supérieur aux fibres étirées normalement par striction simple. Le phénomène de craquelures s'accompagne d'un phénomène de cristallisation.

Les variations de la cristallinité suivant le mode d'étirage sont traduites qualitativement par les clichés de fibres (Fig. 34-36). La formation des

taches aigues de diffraction à partir du halo diffus est surtout visible pour le polypropylène et le polyester.

Si la longue période ne subit aucune variation, il se produit également une augmentation importante de la valeur de  $D$ . Ce résultat va dans le même sens que l'augmentation de la cristallinité.

C'est le polyester qui présente les plus grandes variations. Mais c'est également le polyester qui est le plus sensible à l'action des agents de craquelures.

Le rayon de giration des micro-vides ainsi que l'intensité diffusée par ces micro-vides (en rapport avec leur nombre) sont notablement augmentés lorsque les fibres ont été étirées dans les agents organiques. Ce résultat est à rapprocher des observations faites à propos de l'éclatement du crin venant d'être étiré par action brutale de la chaleur. D'ailleurs, les fibres ainsi étirées présentent une excellente souplesse due certainement à la présence de ces micro-vides.

### Spectrographie infrarouge

De nombreux auteurs ont montré que la cohésion de l'édifice macromoléculaire résultait des forces d'interaction mises en jeu entre les longues chaînes composant le polymère. Ils sont également unanimes pour attribuer un rôle capital aux liaisons interchaînes lors de l'étirage du polymère.<sup>10</sup>

Le polyamide 66, dont la cohésion est assurée par des ponts hydrogène ne subit qu'un faible gonflement par immersion dans une solution de bromure de lithium concentré. Le BrLi est connu comme ayant une forte action dissociante vis-à-vis des liaisons H. Si l'étirage de la fibre est tenté dans la solution de BrLi, la rupture est alors instantanée.

Nous avons essayé de mettre en évidence ces ruptures de liaisons H au cours de l'étirage du polymère dans l'air par spectrographie infrarouge. Une bande d'absorption de fréquence  $3300\text{ cm}^{-1}$  est observée dans le cas d'un film de polyamide 66, et elle est attribuée à la vibration des groupes NH associés par liaison H au groupe C=O adjacent.<sup>11</sup>

Une bande de fréquence  $3450\text{ cm}^{-1}$  est reliée à la vibration des groupes NH libres. Cette bande d'absorption n'est observée que lorsque le polyamide est porté à haute température et elle reste toujours faible, même lorsque le polymère est près du point de fusion.

Pour mettre en évidence la rupture des liaisons H au cours de l'étirage, nous avons réalisé l'expérience suivante:

Un diagramme d'absorption infrarouge d'un film de polyamide 66 non étiré est préalablement tracé entre les fréquences  $4000$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Puis le spectrographe est réglé à la fréquence fixe de  $3450\text{ cm}^{-1}$  et le film est alors étiré lentement devant la fente de l'appareil. Dès que l'étrangement se forme, on observe une importante augmentation de l'absorption, malgré la diminution d'épaisseur consécutive à l'étirage. Si ce dernier est interrompu, l'absorption diminue rapidement, pour se stabiliser cependant à une valeur supérieure à celle de l'échantillon encore non étiré. Si l'étir-



age est repris, l'absorption augmente à nouveau, puis lorsque l'étranglement a traversé toute la fente, elle décroît jusqu'à une valeur qui est celle de l'échantillon complètement étiré. Le diagramme de celui-ci, tracé entre 4000 et 3300  $\text{cm}^{-1}$  ne présente plus de pic d'absorption à la fréquence de 3450  $\text{cm}^{-1}$  prouvant ainsi qu'il n'y a pas de liaisons H libres.

Bien que cette expérience ne puisse prétendre donner une valeur quantitative du phénomène, il est certain qu'elle met en évidence la rupture des liaisons hydrogène au cours de l'étirage du polyamide.

Si la rupture des liaisons H est relativement aisée à mettre en évidence, pour l'étirage du polyamide 66, ce n'est pas le cas des autres polymères où les interactions sont du type van der Waals ou polaires.

Nous savons qu'avant étirage les chaînes macromoléculaires sont repliées sur elles-mêmes et perpendiculairement à l'axe des microfibrilles; après étirage elles sont dépliées et parallèles à l'axe des microfibrilles. De même, les microfibrilles désorientées avant l'étirage deviennent parallèles à l'axe de la fibre: un tel bouleversement moléculaire ne peut s'envisager sans rupture des liaisons responsables de la cohésion du polymère à l'état solide.

Comme dans le cas du polyamide, il est donc logique d'admettre pour tous les polymères la rupture de liaisons interchaînes au cours de leur étirage à froid.

### **Structure de la striction normale et structure de l'étranglement multiple**

A la lumière de ces nouvelles observations, reprenons les remarques suggérées par la vue au microscope électronique, d'une coupe longitudinale faite au niveau de la striction normale d'un fil polyester étiré dans l'air (Fig. 27).

Nous avons observé que la densité électronique était pratiquement la même avant et après la zone en cours d'étirage. Par contre, celle-ci présente une densité nettement plus faible.

Ce fait peut s'expliquer aisément si l'on considère que dans cette zone se produisent les ruptures interchaînes; ce phénomène s'accompagne, bien entendu, d'une diminution de la cohésion moléculaire et par là même d'une diminution de la densité électronique. Nous pouvons également envisager que dans la fibrille elle-même, le bouleversement moléculaire conduit à un désordre parfait avant la réorganisation correspondant à l'état étiré.

D'autre part, l'étude aux rayons X des fibres de polyester, nous montre que l'étirage à froid ne produit aucune variation de la cristallinité; la densité électronique de la zone étirée est en effet identique à celle de la zone non étirée.

Observons maintenant la vue au microscope électronique d'une coupe longitudinale au niveau d'un étranglement produit par étirage dans un liquide de craquelures (Fig. 29).

La zone d'étirage présente une densité électronique extrêmement faible et la séparation entre elle et la zone non étirée est très nette. En poursuivant le raisonnement précédent, nous sommes obligés d'envisager que

les ruptures des liaisons interchaînes sont très nombreuses et qu'elles se produisent brutalement à l'épaule de l'étranglement.

L'étude aux rayons X nous montre que l'étirage à froid dans un liquide de craquelures conduit à une augmentation de la cristallinité. Pour le polyester, c'est particulièrement net, et la coupe observée au microscope démontre, par son changement d'opacité, que la cristallisation se produit dès l'obtention de l'orientation optimum.

## CONCLUSIONS

Dans le cas de l'étranglement multiple, les ruptures de liaisons interchaînes se produisent brutalement et en plus grand nombre que dans la striction normale. Il faut y voir là le résultat d'une interaction liquide-polymère.

Pour que cette interaction soit apparente, il est nécessaire que l'action du liquide organique et de l'étirage soit simultanée. Ce fait est analogue à la création des fissures par une solution de BrLi qui ne peut rompre les liaisons H que si la fibre est soumise à une contrainte.

En s'appuyant sur la nature électrostatique de ces liaisons interchaînes, nous pouvons suggérer les hypothèses suivantes.

Les liaisons interchaînes près de l'extérieur de la fibre voient leur énergie de cohésion diminuée par la présence d'une polarisation induite provoquée par le champ créé par les atomes du liquide organique. Cette polarisation a pour effet de déplacer le nuage électronique entourant chaque atome de la macromolécule et cette déformabilité se fait au détriment des forces responsables de la cohésion structurale (van der Waals, résonance entre cycles aromatiques ou interactions hydrogène).

Si la contrainte est immédiate, seuls quelques points de structure plus faibles à la surface de la fibre verront leur énergie de cohésion diminuée par la présence du liquide: les liaisons interchaînes en de tels points seront les premières rompues et le liquide pourra alors poursuivre son action en profondeur. Il y aura donc une pénétration radiale, perpendiculaire à la contrainte que se présentera comme une véritable dislocation de structure en divers endroits de la fibre: chaque dislocation forme ce que nous avons appelé la pseudo-fissure initiale.

La charge d'étirage continuant à augmenter, d'autres points faibles conduiront à d'autres pseudo-fissures. Mais celles-ci correspondent à des zones où la structure moléculaire a une très faible cohésion, et lorsque le liquide aura atteint le coeur, une véritable effondrement se produira, la charge d'étirage diminuera en même temps que les étranglements de formeront, par étirage à chaque pseudo-fissure.

Il ne se produira plus de pseudo-fissures sur les régions non étirées, comprises entre deux étranglements, car la contrainte est devenue insuffisante. Par contre, à l'épaule de chaque étranglement, l'orientation est encore nulle et l'action du liquide est maximum puisqu'il est déjà présent au coeur de la fibre: un phénomène de "dislocation," analogue à

celui de la pseudo-fissure, se produira dans cette région au fur et à mesure de la progression de l'étranglement.

Un autre facteur doit être pris en considération lors de la propagation de celui-ci: c'est l'absorption calorifique à son niveau par le liquide.

En effet, nous savons que c'est grâce à l'élévation de température dans la région proche de la zone en cours d'orientation, que l'étirage à froid des polymères se réalise par striction dans l'air. Si la striction est refroidie par le contact d'une goutte de liquide, un autre étranglement se formera sur une région encore non étirée.

Dans le cas de l'étranglement multiple, la chaleur de l'étirage sera également absorbée par le liquide. L'un d'entre eux ne se propagera préférentiellement aux autres que si l'épaule, où se rompent les liaisons interchaînes, est le point le plus faible du filament sous tension. Mais en se propageant, l'étranglement rencontrera certainement une nouvelle zone de plus forte cohésion et ce sera au tour d'un autre étranglement de se propager. Le résultat visible sera pratiquement un étirage simultané par tous les étranglements. La courbe charge/allongement ne restera d'ailleurs pas constante pendant tout l'étirage comme dans le cas de la striction normale, mais remontera progressivement jusqu'au taux naturel d'étirage.

Le liquide pénètre donc dans la fibre au niveau de l'épaule de l'étranglement et se maintient à l'intérieur de la fibre tant que l'orientation n'est pas parfaite. A ce moment, le liquide, qui n'est pas un gonflant habituel du polymère, sera exprimé d'entre les chaînes macromoléculaires et les liaisons interchaînes pourront alors se reformer pour maintenir la nouvelle structure. Cette recohésion se fait dans les meilleures conditions d'ordre et la cristallisation en est l'issue logique.

A quelles caractéristiques physiques doit répondre un liquide responsable de tels phénomènes?

Nous avons déjà vu qu'il doit présenter une faible tension superficielle. Ceci se conçoit aisément en considérant que cette tension joue un rôle important pour le contact intime entre le liquide et le polymère et lors de la pénétration en profondeur dans la fibre.

Doit-il posséder une structure électronique précise? Il est certain que les liquides polaires ayant une faible tension superficielle sont les meilleurs agents de craquelures. Mais certains liquides n'ayant pas de moment dipolaire propre, conduisent à des étranglements multiples. C'est le cas en particulier de l'hexane, du benzène, du tétrachlorure de carbone. Toutefois, nous pouvons remarquer qu'à ces liquides ne correspond jamais une diminution de la charge maximum d'étirage,  $P'_1$ , par rapport à celle obtenue par étirage normal dans l'air. Ils ont donc peu d'influence sur l'énergie des forces de liaisons interchaînes. Mais celles-ci étant rompues par la contrainte, ils pourront cependant pénétrer et se fixer dans le polymère grâce à leur polarisabilité.

Les liquides de craquelures ne doivent pas être des gonflants forts du polymère. Car, si c'est le cas, la pénétration sera uniforme dans toute la fibre et les ruptures interchaînes seront dues à la seule action du liquide

et non à la contrainte. L'étirage se fera plutôt comme un fluage homogène le long du filament.

La conductibilité thermique peut avoir une certaine importance dans la morphologie des phénomènes, mais tous les liquides ont une conductibilité du même ordre de grandeur. Toutefois, c'est ce facteur qui est responsable de l'étirage par striction simple dans la vapeur des agents organiques. En effet, la conductibilité thermique des gaz (10 fois plus faible que celle des liquides) est insuffisante pour évacuer la chaleur dégagée par l'étirage et empêcher ainsi la striction normale de se produire.

En résumé, pour qu'un liquide soit un excellent agent de craquelures, il faut surtout qu'il ait une faible tension superficielle et qu'il ne soit pas un agent gonflant du polymère.

### APPLICATION DES PHÉNOMÈNES

Si le liquide contient un colorant dissous, celui-ci pénètre dans la fibre en même temps que le liquide et il accède intimement dans toutes les régions du polymère. Cette méthode de pénétration entraînera une montée de colorant extrêmement importante.

Ce mode de teinture peut être surtout intéressant pour des polymères, comme le polypropylène, difficiles à teindre par les moyens habituels. Mais "l'unisson" de coloration est cependant assez mauvais, et d'autre part, les ruptures en cours d'étirage sont extrêmement nombreuses dès que la vitesse d'étirage augmente (10 m/mn). Les fibres ainsi étirées présentent des propriétés mécaniques peu intéressantes pour un usage textile. En particulier la charge de rupture est inférieure d'environ 30% à celle d'une fibre étirée normalement dans l'air et l'allongement à la rupture peut atteindre 100-200% après le taux d'étirage naturel.

Nous devons signaler que le brevet Du Pont de Nemours relatif à ce mode de teinture a été abandonné dans le domaine public un an après sa date de dépôt.

Si l'usage textile d'un tel fil paraît limité, ce mode d'étirage peut être très intéressant pour l'étude de la structure des polymères puisque les phénomènes sont directement liés aux changements structuraux au cours de l'orientation moléculaire. La teinture par un "colorant électronique" peut être faite suivant les méthodes classiques, ou en utilisant le mode de pénétration provoqué par l'étirage dans les liquides de craquelures. Des coupes, observées au microscope électronique, doivent révéler les changements structuraux au niveau de l'étranglement. Nous avons défini à quelles caractéristiques devait répondre un tel colorant.

Qu'il nous soit permis d'exprimer ici toute notre reconnaissance à Monsieur P. Rochas, Directeur du Centre de Recherches de la Soierie et des Industries Textiles, et à Monsieur G. Vallet, Directeur du Service de Chimie Macromoléculaire du Centre Technique du Cuir, qui ne nous ont pas épargné l'appui de leur compétence et de leurs conseils au cours de ce travail.

Nous exprimons également notre vive gratitude à Monsieur P. Kassenbeck, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Institut Textile de France, ainsi qu'à Mademoiselle N. Duveau, Messieurs A. Arsac et G. Barbe de la Société Rhodiaceta (Lyon) pour l'aide qu'ils nous ont apportée lors de l'étude au microscope électronique et aux rayons X.

### Références

1. H. J. Woods, *J. Textile Inst.*, **46**, T629 (1955).
2. D. S. Adams, U.S. Pat. 3,102,323 (Sept. 3, 1963).
3. R. Grellier, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lyon (April 17, 1964).
4. P. H. Hermans et A. Weidinger, *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 427 (1947).
5. G. Natta, *Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, **21**, 365 (1956).
6. G. Farrow et C. Preston, *Brit. J. Appl. Phys.*, **11**, 383 (1960).
7. R. Daubeny et C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A226**, 351 (1954).
8. W. O. Statton, *J. Polymer Sci.*, **9**, 143 (1959).
9. W. B. Statton, *J. Polymer Sci.*, **22**, 385 (1956).
10. T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, Oliver and Boyd, London, 1950.
11. L. Glatt et J. W. Ellis, *J. Chem. Phys.*, **16**, 551 (1948).

### Résumé

L'étirage à froid des fibres de polymères synthétiques se fait généralement par un étranglement à col court reliant la partie étirée à la partie non étirée. Or, si l'étirage est réalisé dans certains liquides organiques, l'allongement se produit par des milliers d'étranglements simultanés qui permettent la pénétration dans la fibre, d'un colorant dissous dans le liquide. Les courbes dynamométriques relatives à l'étirage dans les liquides présentent une importante diminution de la force lorsque les étranglements multiples se produisent. Cette décroissance est le résultat d'une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires par une pénétration du liquide organique au niveau de l'épaule des étranglements. L'étude morphologique du phénomène a été poursuivie par l'observation de coupes au microscope optique, puis par l'utilisation des techniques de diffraction des rayons X, de spectroscopie infrarouge et de microscopie électronique. On en déduit que le liquide pénètre dans la fibre au niveau de l'étranglement grâce à la rupture des liaisons interchaînes qui se produisent au cours du changement de structure consécutif à l'étirage. Les liaisons sont maintenues rompues tant que le liquide ne sera pas exprimé par la parallélisation des chaînes; elles se reformeront alors, en conduisant à une nouvelle structure très cristalline.

### Zusammenfassung

Die Kaltreckung von Fasern aus synthetischen Polymeren verläuft im allgemeinen unter Abschnürung in einem kurzen Hals zwischen dem gereckten und nicht gereckten Teil. Wenn die Reckung in gewissen organischen Flüssigkeiten durchgeführt wird, vollzieht sich die Verlängerung unter einer Vielzahl von gleichzeitigen Abschnürungen, die das Eindringen eines in der Flüssigkeit gelösten Farbstoffes in die Faser gestatten. Die bei der Reckung in Flüssigkeiten erhaltenen Dynamometerkurven lassen eine bedeutende Verringerung der Kraft bei Einsetzen der Vielfach-Abschnürungen erkennen. Diese Abnahme ist das Ergebnis der Erhöhung der Beweglichkeit der Polymerketten beim Einbringen der organischen Flüssigkeit im Niveau der Abschnürungsschulter. Die morphologische Untersuchung dieser Erscheinung wurde mittels Beobachtung an Schnitten im Mikroskop, mit Röntgenbeugungsverfahren, Infrarotspektroskopie und mit dem Elektronenmikroskop durchgeführt. Es ergibt sich, dass die Flüssigkeit in die Faser im Ab-

schnürungsniveau auf grund einer Spaltung von Bindungen zwischen den Ketten während der durch die Reckung bedingten Strukturänderung auftritt. Die Bindungen bleiben gespalten solange die Flüssigkeit nicht durch die Parallelrichtung der Ketten ausgepresst wird; dann schliessen sie sich wieder und führen zu einer neuen, stark kristallinen Struktur.

Received September 10, 1966

Prod. No. 1496