

FRANÇOIS LAPOINTE

**Étude spectroscopique de la dynamique de
relaxation d'orientation d'un mélange de polymères
formant des liens hydrogène**

Le cas du poly(oxyéthylène) / poly(4-hydroxystyrène)

Mémoire présenté
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval
dans le cadre du programme de maîtrise en chimie
pour l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC

2006



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-17816-4

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-17816-4

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

Résumé

Résumé

Le dichroïsme linéaire avec modulation de polarisation (PM-IRLD) est une technique de spectroscopie infrarouge. Elle permet l'étude *in situ* de la dynamique d'orientation à une échelle de temps de 400 ms. On mesure l'orientation induite par une déformation et la relaxation subséquente. Le retour à l'état isotrope du système peut être suivi individuellement pour toutes les composantes d'un mélange.

Le mélange poly(oxyéthylène) (PEO) / poly(4-hydroxystyrène) (PVPh) comporte des interactions intermoléculaires fortes et directionnelles sous la forme de liens hydrogène. Par ce fait, il est miscible sur toute la gamme des compositions. La miscibilité a été vérifiée par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Pour une composition donnée, une seule transition vitreuse étroite a été observée.

Les résultats obtenus montrent que le PEO, dont la température de transition vitreuse (T_g) individuelle est la plus basse, s'oriente plus que le PVPh et demeure plus orienté jusqu'à la fin du temps expérimental. L'incorporation de PEO ralentit la relaxation des deux composantes. On observe un couplage de l'orientation dans les mélanges riches en PVPh. Cependant, la relaxation des deux polymères est clairement indépendante à de plus fortes concentrations en PEO.

Abstract

Polarisation modulation infrared linear dichroism (PM-IRLD) is an infrared spectroscopy technique allowing the in situ study of the orientation dynamics at the 400 ms time scale. Strain-induced orientation and subsequent relaxation can be monitored for both blend components while the system returns to an isotropic state.

The poly(ethylene oxide) (PEO) / poly(4-hydroxystyrene) (PVPh) blend has strong specific intermolecular interactions in the form of hydrogen bonds. In as such, the system is completely miscible over all compositions under study. Miscibility has been asserted by differential scanning calorimetry : For a given blend composition, only one narrow glass transition could be detected.

Our PM-IRLD results show that PEO, which has the lowest glass transition temperature (T_g), orients much more than PVPh and remains more oriented even at the end of the experimental time. The incorporation of PEO causes the relaxation slowdown of both components. In PVPh-rich blends, orientational coupling is present while at higher PEO concentrations, the relaxation of both polymers is clearly uncorrelated.

Avant-propos

La dynamique des polymères a été pour moi un domaine de recherche très intéressant. Grâce à l'approche spectroscopique qui m'a été proposée par les professeurs Brisson et Pézolet, j'ai pu, je crois, mettre à profit certains de mes atouts, dont mon intérêt aigu pour la physique et les mathématiques, et de conjuguer le tout à des qualités plus personnelles de patience et de persévérance. Malgré les difficultés rencontrées, parfois intensément frustrantes (notamment lorsque les échantillons patiemment préparés cassent les uns après les autres), le projet a été très stimulant intellectuellement et enrichissant.

J'ai essayé de résumer en introduction de ce mémoire l'essentiel pour entreprendre un projet similaire. Dans le traitement des résultats ainsi que dans la discussion, j'ai tenté d'apporter une contribution plus personnelle au domaine. J'espère que ce document puisse être utile pour, ne serait-ce qu'un peu, comprendre, inspirer ou susciter de l'intérêt dans la dynamique des polymères et les études d'orientation.

J'aimerais maintenant remercier explicitement ma directrice de recherche, la prof. Josée Brisson. Elle m'a confié un projet fort intéressant et m'a accordé beaucoup d'autonomie au cours de celui-ci. Néanmoins, jamais n'ai-je été laissé à moi-même. En cas de besoin, j'avais toujours la chance de pouvoir compter sur son support et sa conversation de qualité, savante ou amicale. Elle a eu la gentillesse de m'accueillir dans son groupe de recherche et de me faire confiance. J'espère avoir répondu à ses attentes.

Je voudrais aussi souligner la chance d'avoir eu le prof. Michel Pézolet comme codirecteur au cours de ma maîtrise. Bien que je ne l'ai pas consulté autant que je l'aurais dû, il est toujours bon de pouvoir compter sur une autorité en matière de spectroscopie. Aujourd'hui, j'ai le bonheur d'occuper un poste dans son laboratoire de spectroscopie vibrationnelle et je dois préciser qu'il est exceptionnel de travailler pour quelqu'un dont l'enthousiasme scientifique est aussi contagieux.

Je désire remercier M. Serge Groleau pour son expertise en ce qui concerne la spec-

troscopie infrarouge et le traitement de données. L'aide de Mme Rodica Plesu a aussi grandement été appréciée dans une multitude de domaines. Ces deux personnes se distinguent par leur pédagogie, leur patience et leur abord facile et agréable.

Il faut par ailleurs remercier les organismes subventionnaires qui m'ont permis d'avoir une bourse tout au long de mes études de 2^e cycle, soit le CERSIM, le FQRNT et le CRSNG. Ce type de bourses est nécessaire pour pouvoir travailler à temps plein sur un projet d'étude et de le mener à bien.

Je m'en voudrais beaucoup de passer sous le silence la contribution de mes parents, Louis et Marie-France, qui m'ont apporté un support incommensurable dans mes visées académiques tout en me laissant pleinement libre de mes choix. Je dois aussi remercier ma soeur, mes grands-parents, mon parrain et ma marraine qui ont aussi beaucoup fait pour moi.

J'aimerais aussi remercier mes amis, qu'ils soient loin de Québec, marocains, joueurs de badminton, muses ou macistes. Qu'ils aient contribué par des encouragements, des échanges stimulants, de judicieux conseils ou tout simplement en me détournant les idées de la reptation des chaînes, leur apport a été indispensable afin de conserver un état d'esprit propice à la recherche et à la rédaction tout au long de la maîtrise.

Finalement, je veux laisser ici une pensée pour mon grand-père Jean-Marc, décédé au cours de ma maîtrise. Il a été pour moi un exemple dans la vie et il me manque beaucoup. Je crois qu'il aurait été fier de mon travail.

*« O! for a muse of fire, that would ascend the brightest
heaven of invention; (...) »
-Shakespeare, Henry V*

Table des matières

Résumé	ii
Avant-propos	iv
Table des matières	vii
Liste des tableaux	xi
Table des figures	xiii
1 Introduction générale	1
1.1 But général du projet	1
1.2 Miscibilité des polymères	2
1.2.1 Théorie de Flory-Huggins	3
1.2.2 Liaisons hydrogène et modèles d'association	4
1.2.3 Contrôle de la miscibilité	5
1.3 Orientation	6
1.3.1 Définition	6
1.3.2 Modèle affine	8
1.3.3 Modèle pseudo-affine	9
1.3.4 Distribution de population	9
1.3.5 Le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$	12
1.3.6 Relation de l'orientation avec les propriétés physiques du matériau	13
1.3.7 Relation entre le $\langle P_2 \rangle$ et l'anisotropie optique	15
1.3.8 Techniques de mesure de l'orientation	17
1.4 Relaxation du stress et de l'orientation	20
1.4.1 Relaxation de Rouse et de Zimm	21
1.4.2 Reptation	23
1.4.3 Théorie de Doi-Edward	26
1.4.4 Fluctuations de longueur de contour	27
1.4.5 Relâche de contrainte	28
1.4.6 Autres processus de relaxation	28
1.5 Le dichroïsme linéaire infrarouge à modulation de polarisation	29

1.5.1	Principe et fonctionnement	30
1.5.2	Dérivation du $\langle P_2 \rangle$	35
1.6	Choix du système	37
1.6.1	Polyoxyéthylène	37
1.6.2	Poly(4-hydroxystyrène)	41
1.6.3	Le mélange PEO/PVPh	43
	Bibliographie	47
2	Partie expérimentale	59
2.1	Préparation des mélanges	59
2.2	Caractérisation des polymères purs et des mélanges	60
2.2.1	Spectroscopie infrarouge	60
2.2.2	Chromatographie d'exclusion stérique	60
2.2.3	Analyse enthalpique différentielle	61
2.3	Mesure de la relaxation d'orientation	62
2.3.1	Considérations techniques	62
2.3.2	Choix des vibrations pour l'étude d'orientation	64
	Bandes du PEO	65
	Bandes du PVPh	65
2.3.3	Préparation des échantillons	66
2.3.4	Mesures spectroscopiques	67
	Bibliographie	68
3	Résultats et interprétation	70
3.1	Caractérisation des polymères purs	70
3.1.1	Spectroscopie infrarouge et choix des vibrations à étudier	70
	PEO	70
	PVPh	72
3.1.2	Chromatographie d'exclusion stérique	74
	PEO	74
	PVPh	75
3.1.3	Analyse enthalpique différentielle	75
3.2	Mélanges et miscibilité	76
3.2.1	Préparation des mélanges	76
3.2.2	Caractérisation des mélanges	76
	Spectroscopie IR	76
	Analyse enthalpique différentielle	84
3.3	Résultats des mesures de relaxation d'orientation en PM-IRLD	89
3.3.1	Dichroïsme des composantes des mélanges	89
3.3.2	Orientation des composantes immédiatement après la déformation	91
3.3.3	Évolution de l'orientation après la déformation	93

Variation de la composition des mélanges	94
Analyse visuelle	94
Régression non linéaire	100
Régression non linéaire, décroissance exponentielle du troisième ordre	102
Régression non linéaire, équation Tassin-Monnerie	105
Variation de la masse molaire M_w du PEO	117
Variation de la température de déformation	117
Couplage de l'orientation	124
Bibliographie	129
4 Discussion	132
4.1 Le système	132
4.2 La dynamique des chaînes	134
4.2.1 Prédications par Doi-Edwards	135
4.2.2 L'orientation au temps initial	137
4.2.3 La relaxation d'orientation	139
La forme des courbes	140
La relaxation d'orientation du PEO	140
La relaxation d'orientation du PVPh	141
Des modèles théoriques	143
Le modèle à trois décroissances exponentielles et sa rela- tion avec la théorie de Doi-Edwards	144
Le premier temps caractéristique τ_1	145
Le deuxième temps caractéristique τ_2	150
Le troisième temps caractéristique τ_3	151
Les coefficients A_1 , A_2 et A_3	152
Le modèle de Tassin-Monnerie et sa relation avec la théorie de Doi-Edwards	153
D'autres modèles	154
4.3 Les interactions spécifiques et la dynamique des polymères : les liens hydrogène et le mélange PEO/PVPh	156
Bibliographie	157
Conclusion et perspectives	163
Bibliographie	167
A La fonction de corrélation	169
B Protocole expérimental en PM-IRLD	170
B.1 Préparation de l'appareil	170

B.2	Notes sur les conditions d'acquisition de spectres	171
B.3	Signal de fond	171
B.4	Échantillon isotrope	172
B.5	Déformation et mesure de la relaxation	172
B.6	Après la relaxation	172
B.7	Traitement préliminaire des spectres	173
C	Courbes de relaxation expérimentales et régressions non linéaires	174
	Acronymes et symboles	181

Liste des tableaux

1.1	Fréquences d'absorption IR du PEG à l'état cristallin et fondu selon Matsuura et coll.	42
1.2	Densité d'énergie d'interaction B du mélange PEO/PVPh telle que mesurée par différentes techniques.	46
2.1	Ensembles de réglages pour l'électronique en PM-IRLD	64
2.2	Température de pressage des échantillons à différentes compositions de mélange.	67
3.1	Masses molaires en nombre et en poids et indices de polydispersité des polymères purs.	74
3.2	Température de transition vitreuse moyenne T_g , initiale T_{gi} et finale T_{gf} , température de fusion T_f et fraction cristalline X_C des polymères purs. .	75
3.3	Températures de transition vitreuse T_g de mélanges PEO/PVPh à des fractions massiques variant entre $x_{PEO} = 0,20$ et $0,40$, telles que déterminées par DSC.	84
3.4	Temps caractéristiques déterminés par régression non linéaire d'une décroissance exponentielle du 3 ^e ordre des courbes de relaxation d'orientation des composantes du mélange PEO/PVPh à différentes concentrations.	103
3.5	Coefficients préfacteurs résultant de la régression non linéaire d'une décroissance exponentielle du 3 ^e ordre des courbes de relaxation d'orientation des composantes du mélange PEO/PVPh à différentes concentrations.	104
3.6	Temps caractéristiques déterminés par régression non linéaire de l'équation de Tassin-Monnerie des courbes de relaxation d'orientation des composantes du mélange PEO/PVPh à différentes concentrations.	110
3.7	Paramètres ajustables résultant de la régression non linéaire de l'équation de Tassin-Monnerie des courbes de relaxation d'orientation des composantes du mélange PEO/PVPh à différentes concentrations.	114
3.8	Temps caractéristiques de la régression non linéaire par l'équation Tassin-Monnerie des courbes de relaxation d'orientation des composantes du mélange PEO30% ($M_w^{PEO} = 830\,000$ g/mol) à $T_{gf} + 2, 6$ et 10 °C.	122

3.9	Paramètres ajustables de la régression non linéaire par l'équation Tassin-Monnerie des courbes de relaxation d'orientation des composantes du mélange PEO30% ($M_w^{\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol) à $T_{gf}+2$, 6 et 10 °C.	122
4.1	Estimation des temps de relaxation prévus par la théorie de Doi-Edwards à partir de diverses données expérimentales.	143

Table des figures

1.1	Système d'axes de référence servant à la mesure d'orientation en IRLD et PM-IRLD.	10
1.2	Représentation schématique du montage de PM-IRLD.	30
1.3	Structure moléculaire du (a) PEO, (b) PVPh.	37
1.4	Conformation de la chaîne de PEO déterminée par Takahashi et coll. par diffraction des rayons X	39
3.1	Spectres IR du PEO pur de $M_w = 830\,000$ g/mol et du PVPh pur. . . .	71
3.2	(a) Vibration centrée à 947 cm^{-1} du PEO reliée au cisaillement des CH_2 . (b) Déconvolution de la bande apparaissant à 947 cm^{-1} en 5 vibrations à 963 cm^{-1} , 956 cm^{-1} , 947 cm^{-1} , 933 cm^{-1} et 926 cm^{-1}	73
3.3	Spectres IR à une résolution de 4 cm^{-1} de mélanges de PEO/PVPh à des compositions en masse de PEO variant entre 20 % et 40 %.	79
3.4	Agrandissement des spectre IR autour de la bande à 951 cm^{-1} des mélanges de PEO/PVPh à des compositions en masse de PEO variant entre 20 % et 40 %.	80
3.5	Variation en fonction de la fraction massique de PEO du ratio des absorbances mesurées à des nombre d'onde caractéristiques de la conformation de la chaîne de PEO.	81
3.6	Région de l'« empreinte digitale » des mélanges de PEO/PVPh à des compositions variant entre 20 % et 40 % en masse de PEO.	82
3.7	Région entre $3\,700$ et $2\,700\text{ cm}^{-1}$ du spectre IR des mélanges de PEO/PVPh de composition variant entre 20 % et 40 % en masse de PEO.	83
3.8	Variation en fonction de la fraction massique de PEO du ratio des absorbances mesurées aux nombre d'onde propres à chaque type d'unités hydroxyle du PVPh.	85
3.9	Thermogrammes de DSC des mélanges de PEO et PVPh de composition variant entre 20 % et 40 % en masse de PEO.	86
3.10	Température de transition vitreuse de mélanges de PEO/PVPh en fonction de la fraction massique de PEO. Évaluation de divers modèles prédisant la T_g dans un mélange miscible.	87

3.11	Évolution de la différence dichroïque ΔA dans le temps pour un échantillon représentatif de PEO30%, en partant d'immédiatement après la déformation jusqu'à la fin du temps expérimental. (a) Vibration à 951 cm^{-1} (PEO, angle $\alpha = 48^\circ$). (b) Vibration à $3\,021\text{ cm}^{-1}$ (PVPh, angle $\alpha = 90^\circ$).	90
3.12	Paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ à $t = 0,8\text{ s}$ en fonction de la fraction massique en PEO du mélange pour le PEO et le PVPh.	92
3.13	Juxtaposition des courbes de relaxation du PEO dans les mélanges avec le PVPh à différentes fractions massiques en PEO.	95
3.14	Juxtaposition des courbes de relaxation du PVPh dans les mélanges avec le PEO à différentes fractions massiques en PEO.	96
3.15	Superposition des courbes de relaxation normalisées du PEO dans les mélanges PEO/PVPh à divers composition.	98
3.16	Superposition des courbes de relaxation normalisées du PVPh dans les mélanges PEO/PVPh à diverses compositions.	99
3.17	Juxtaposition de la superposition des courbes de relaxation normalisées de PEO et de PVPh à diverses fractions massiques.	101
3.18	Premier temps caractéristique τ_1 résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de décroissance exponentielle du troisième ordre.	106
3.19	Second temps caractéristique τ_2 résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de décroissance exponentielle du troisième ordre.	107
3.20	Troisième temps caractéristique τ_3 résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de décroissance exponentielle du troisième ordre.	108
3.21	Coefficients préfacteurs résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de décroissance exponentielle du troisième ordre.	109
3.22	Premier temps caractéristique τ_1 résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de Tassin et Monnerie.	111
3.23	Second temps caractéristique τ_2 résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de Tassin et Monnerie.	112

3.24	Troisième temps caractéristique τ_3 résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de Tassin et Monnerie.	113
3.25	Paramètre d'ordre du réseau $\langle P_2 \rangle^{\text{réseau}}$ résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de Tassin et Monnerie.	115
3.26	Taux d'élongation microscopique $\alpha(\lambda)$ résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de Tassin et Monnerie.	116
3.27	Superposition des courbes de relaxation du PEO dans le mélange PEO/PVPh de fraction massique en PEO de 30 % à deux masses molaires de PEO. .	118
3.28	Superposition des courbes de relaxation du PVPh dans le mélange PEO/PVPh de fraction massique en PEO de 30 % à différentes températures.	119
3.29	Juxtaposition des courbes de relaxation du PEO dans le mélange PEO/PVPh de fraction massique en PEO de 30 % à différentes températures.	120
3.30	Juxtaposition des courbes de relaxation du PVPh dans le mélange PEO/PVPh de fraction massique en PEO de 30 % à différentes températures.	121
3.31	Temps caractéristiques de la régression non linéaire des courbes de relaxation d'orientation des composantes des mélanges à différentes températures ($M_w^{\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol).	123
3.32	$\langle P_2 \rangle$ du PVPh en fonction du $\langle P_2 \rangle$ du PEO à une composition de PEO25%.	125
3.33	$\langle P_2 \rangle$ du PVPh en fonction du $\langle P_2 \rangle$ du PEO à une composition de PEO30%.	126
3.34	$\langle P_2 \rangle$ du PVPh en fonction du $\langle P_2 \rangle$ du PEO à une composition de PEO35%.	127
3.35	$\langle P_2 \rangle$ du PVPh en fonction du $\langle P_2 \rangle$ du PEO à une composition de PEO40%.	128
4.1	Estimation des temps de relaxation prévus par la théorie de Doi-Edwards à partir de données expérimentales.	136
4.2	Terme $\zeta N^2 b^2$ isolé à partir du premier temps caractéristique τ_1 , de la température T et du nombre d'enchevêtrements Z	146
4.3	Longueur en pleine extension de la chaîne Nb isolée à partir du coefficient de friction ζ déterminé par rhéologie.	147
4.4	Terme $\zeta a^4 b^{-2}$ isolé à partir des données expérimentales.	149
4.5	Évolution du terme $a^2 b^{-1}$ isolé à partir des données expérimentales en fonction de la fraction massique en PEO.	150
C.1	Courbes de relaxation expérimentales à la fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,25$ et $T = T_{gf} + 2$ °C. (a) PEO. (b) PVPh.	175
C.2	Courbes de relaxation expérimentales à la fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,30$ et $T = T_{gf} + 2$ °C. (a) PEO. (b) PVPh.	176
C.3	Courbes de relaxation expérimentales à la fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,30$ et $T = T_{gf} + 6$ °C. (a) PEO. (b) PVPh.	177

C.4	Courbes de relaxation expérimentales à la fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,30$ et $T = T_{g_f} + 10$ °C. (a) PEO. (b) PVPh.	178
C.5	Courbes de relaxation expérimentales à la fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,35$ et $T = T_{g_f} + 2$ °C. (a) PEO. (b) PVPh.	179
C.6	Courbes de relaxation expérimentales à la fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,40$ et $T = T_{g_f} + 2$ °C. (a) PEO. (b) PVPh.	180

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 But général du projet

L'importance de l'orientation dans un matériau polymère est bien établie. Ses propriétés mécaniques sont améliorées lors de la mise en œuvre par extrusion, filage, étirement et extension. L'étude du phénomène de retour à l'état non-orienté, dit « isotrope », est également importante car elle affecte la stabilité des propriétés physiques et mécaniques du matériau.

Il est intéressant de pouvoir moduler les propriétés d'un matériau aussi facilement qu'en modifiant les proportions de chacun de ses composants. En pratique cependant, l'approche du mélange de polymères est compliquée par des problèmes de miscibilité et peu de systèmes trouvent une application industrielle.

La miscibilité peut être améliorée par des interactions entre chaînes de nature différente. Du nombre des interactions possibles, les liaisons hydrogène occupent une place de choix tant par leur force et leur directionnalité que par leur polyvalence et leur occurrence fréquente en chimie. Une question est alors naturellement soulevée : quelle est la conséquence des liaisons hydrogène sur l'orientation et la relaxation dans les mélanges de polymères.

L'orientation de mélanges de polymères formant des liens hydrogène a déjà été explorée par un certain nombre d'auteurs et il a été trouvé qu'il peut y avoir un phénomène de promotion de l'orientation¹⁻³ chez l'un des composants ou que l'un des composants exhibe un maximum d'orientation^{2,4} à une certaine composition. Jasse et coll. ont attribué la dépendance de l'orientation à la concentration au changement du coefficient de

friction ζ dans le mélange. Par contre, peu de travaux ont été accomplis sur la relaxation de l'orientation dans les mélanges présentant des interactions⁵⁻⁹, et plus spécifiquement sur ceux formant des liaisons hydrogène.

Par conséquent, ce projet a pour but général d'étudier les paramètres influençant la dynamique des polymères dans les mélanges formant des liaisons hydrogène. Plus spécifiquement, une technique spectroscopique rapide de mesure de l'orientation *in situ* a été utilisée afin de caractériser la décroissance de l'orientation après l'élongation d'un échantillon autosupporté. Ces mesures de relaxation d'orientation permettent de déterminer s'il y a un couplage effectif entre les deux composantes dans le mélange. Par des méthodes d'analyse mathématique appropriées, on peut aussi en tirer des paramètres caractérisant la relaxation. L'interprétation de ces données en fonction de théories établies de la dynamique des polymères devrait permettre de clarifier les rôles que jouent les différentes propriétés physiques des composantes.

1.2 Miscibilité des polymères

De manière très générale, tel qu'énoncé par Flory, « deux polymères seront mutuellement compatibles lorsque l'énergie libre découlant de l'interaction des constituants est négative ».¹⁰ On peut exprimer ce principe par une simple équation :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0, \quad (1.1)$$

où ΔG_m est l'énergie libre de mélange, ΔH_m est l'énergie libre d'interaction et ΔS_m est l'entropie de mélange.

Rappelons que $S = k_B \ln W$ où k_B est la constante de Boltzmann et W est le nombre de configurations possibles d'un système. Par conséquent, l'entropie de mélange ΔS_m est négligeable car le nombre de configurations que peut prendre un système binaire décroît rapidement avec la connectivité des constituants. Par exemple, si l'on dépose sur un damier de 10×10 , 50 billes du composant A et 50 billes du composant B, il y a $W \approx 10^{30}$ possibilités d'arrangements. Par contre, si l'on dépose à la place cinq chaînes de dix billes A et cinq chaînes de dix billes B, le nombre d'arrangements possible tombe à $W \approx 10^3$.¹¹

Cependant, des polymères compatibles ne seront pas nécessairement complètement miscibles car ils peuvent exhiber plus d'une phase. Si l'énergie d'interaction B est inférieure à une valeur critique B_c , le mélange sera thermodynamiquement miscible.¹² Le nombre de phases d'un tel mélange sera alors déterminé par la température et la com-

position. Lorsque B est légèrement supérieur à B_c , le mélange sera dit compatible et il y aura présence de deux phases distinctes ainsi que d'une interface importante entre les deux phases. Plus B augmente, plus l'interface décroît et les deux phases seront totalement séparées, le mélange est alors incompatible. Le paramètre B_c peut être estimé à partir de l'équation suivante¹¹ :

$$B_c = \frac{RT}{2V_{ref}} \left[\frac{1}{\sqrt{x_A}} + \frac{1}{\sqrt{x_B}} \right]^2, \quad (1.2)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T est la température, V_{ref} est le volume de référence, généralement le volume molaire d'une des unités de répétition du système, et x_i est le degré de polymérisation du constituant i .

Ainsi, la plupart des mélanges miscibles possèdent des groupements polaires capables de se lier fortement et favorisant l'interaction des deux constituants. Parmi les interactions spécifiques connues pour assurer une certaine miscibilité, on dénote les liaisons hydrogène, les interactions dipôle-dipôle, ion-dipôle et ioniques et les complexes de transfert de charge.

La plupart des mélanges de polymères possèdent une température critique de solution haute (UCST) à une composition donnée et parfois une température critique de solution basse (LCST). Ces points sont les températures maximales et minimales entre lesquelles la phase est stable ou métastable. Au-delà ou en deçà de ces températures, il y a séparation de phase entraînée par l'entropie du système.

1.2.1 Théorie de Flory-Huggins

Flory et Huggins ont appliqué les principes généraux de la miscibilité des liquides afin de développer une théorie de la solubilité des polymères. Ces concepts ont par la suite été étendus à la miscibilité de deux espèces de polymères, dont l'une est considérée être solubilisée par l'autre.

La théorie de Flory-Huggins résulte en une expression de l'énergie libre de mélange de la forme $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$:

$$\Delta G_m = B \phi_A \phi_B + RT \left[\frac{\rho_A \phi_A \ln \phi_A}{M_A} + \frac{\rho_B \phi_B \ln \phi_B}{M_B} \right], \quad (1.3)$$

où B est la densité d'énergie d'interaction binaire, ϕ_i , ρ_i et M_i sont respectivement la fraction volumique, la densité et la masse molaire de la composante i , R est la constante des gaz parfaits et T est la température. Dans l'équation 1.3, le premier

terme du côté droit représente la dissimilarité des contacts (enthalpie de mélange) alors que le deuxième est le terme de l'entropie combinatoire. La dissimilarité des contacts provient du bris des contacts (A-A) et (B-B) pour former des contacts (A-B) alors que l'entropie combinatoire est calculée à partir d'un modèle de grille (*lattice model*). On peut relier B au paramètre d'interaction de Flory χ par la relation suivante :

$$\chi = \frac{BV_{ref}}{RT}, \quad (1.4)$$

où V_{ref} est le volume de référence, généralement le volume molaire d'une des unités de répétition du système. Il est préférable d'utiliser le paramètre B afin de caractériser un mélange plutôt que χ car V_{ref} est mal défini et sujet à changements alors que B est exempt d'influences arbitraires.¹²

Bien qu'éprouvé et robuste, le modèle de Flory-Huggins montre quelques lacunes. Par exemple, il ne prédit pas la séparation de phase qui survient à la LCST. De surcroît, elle est mieux adaptée aux mélanges présentant des interactions faibles, bien qu'elle soit souvent utilisée aussi pour les interactions plus fortes.¹³

1.2.2 Liaisons hydrogène et modèles d'association

L'expression de Flory-Huggins a été modifiée par Painter et coll. pour tenir compte de l'apport des liaisons hydrogène à l'enthalpie d'un mélange binaire en ajoutant un terme ΔG_H à l'équation 1.3¹⁴ :

$$\Delta G_m = B \phi_A \phi_B + RT \left[\frac{\rho_A \phi_A \ln \phi_A}{M_A} + \frac{\rho_B \phi_B \ln \phi_B}{M_B} \right] + \Delta G_H. \quad (1.5)$$

Par le biais du terme ΔG_H , les liaisons hydrogène ont pour effet direct de favoriser la miscibilité des systèmes en contribuant favorablement à ΔG_m . L'importance de ce terme est déterminée par deux facteurs¹⁵ : la quantité d'auto-association et d'inter-association entre les deux éléments composant le mélange et la densité de sites d'association disponibles.

Le terme ΔG_H peut être évalué à partir de modèles d'association. Ils consistent à considérer la formation d'une liaison hydrogène comme un processus réversible conduisant à une expression d'équilibre chimique déterminée par les constantes d'intra- et d'inter-association K_{intra} et K_{inter} respectivement. Le modèle de Veytsman-Panayiotou-

Sanchez¹⁶ fournit l'expression suivante pour l'enthalpie due aux liaisons hydrogène :

$$\frac{\Delta G_H}{RT} = \frac{V}{V_B} \left\{ \phi_B \ln \left[(1 - \nu_{\text{intra}}) \left(1 - \nu_{\text{intra}} - \nu_{\text{inter}} \left(\frac{\phi_A}{r\phi_B} \right) \right) \right] + \frac{\phi_A}{V_r} \ln (1 - \nu_{\text{inter}}) + \phi_B \nu_{\text{intra}} + \frac{\phi_A}{r} \nu_{\text{inter}} \right\}. \quad (1.6)$$

Dans l'équation 1.6, V est le volume molaire du mélange, V_B est le volume molaire d'une unité de la composante B, ϕ_i est la fraction volumique de la composante i , $r = V_A/V_B$ et $\nu_{\text{intra}}, \nu_{\text{inter}}$ (équations 1.7 et 1.8) est la fraction des liens hydrogène intra- et inter-associés.

$$\nu_{\text{intra}} = \phi_B (1 - \nu_{\text{intra}}) \left[1 - \nu_{\text{intra}} - \nu_{\text{inter}} \left(\frac{\phi_A}{r\phi_B} \right) \right] K_{\text{intra}}, \quad (1.7)$$

$$\nu_{\text{inter}} = \phi_B (1 - \nu_{\text{inter}}) \left[1 - \nu_{\text{intra}} - \nu_{\text{inter}} \left(\frac{\phi_A}{r\phi_B} \right) \right] K_{\text{inter}}, \quad (1.8)$$

avec :

$$K_{\text{intra}} = \exp \left[\frac{-\Delta G_{F_{\text{intra}}}}{k_B T} \right], \quad (1.9)$$

$$K_{\text{inter}} = \exp \left[\frac{-\Delta G_{F_{\text{inter}}}}{k_B T} \right], \quad (1.10)$$

où ΔG_F est l'énergie libre de formation d'une liaison hydrogène.

1.2.3 Contrôle de la miscibilité

La technique la plus courante afin de vérifier la miscibilité d'un mélange de polymères est l'analyse enthalpique différentielle (DSC), alors qu'un balayage en température ne montre qu'une seule température de transition vitreuse (T_g) située entre les deux T_g des constituants. La transition vitreuse repose sur des mouvements coopératifs des chaînes d'un rayon d'action de 10 à 20 nm selon la nature du matériau.^{17,18} Par conséquent, si le mélange est homogène à une échelle inférieure à ce rayon de mouvement coopératif, les mouvements des chaînes des différents constituants seront corrélés et une seule T_g sera apparente en DSC. D'autres techniques mesurant la T_g , telles que l'analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA) et la spectroscopie de relaxation diélectrique, permettent elles aussi d'établir la miscibilité des mélanges de polymères.

La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectroscopie de fluorescence sondent les matériaux au niveau moléculaire et permettent de déterminer la miscibilité par les changements de mobilité causés par le mélange avec une espèce

provoquant des interactions différentes qu'un milieu complètement homogène. La spectroscopie infrarouge (IR) peut, de manière limitée, être utilisée pour appuyer les assertions de miscibilité en mesurant, par exemple, les déplacements en fréquence et les changements en absorbance de groupements réputés interagir ensemble dans le mélange, tels que les groupements faisant des liaisons hydrogène.

1.3 Orientation

L'orientation est un concept assez abstrait, mais dont, intuitivement, on peut se faire une idée assez juste. La présence d'anisotropie dans un matériau a de nombreuses conséquences sur les propriétés physiques de celui-ci.

1.3.1 Définition

Lorsqu'à une échelle donnée, sur l'ensemble d'un volume sondé, il existe de l'ordre dans l'organisation d'unités structurales possédant au moins une dimensionalité distincte, il est dit que le matériau est orienté. L'orientation se traduit par la présence d'un alignement préférentiel de ces unités dans un ou plusieurs plans.

Une classe de matériau pour laquelle l'orientation est un phénomène important et omniprésent est celle des macromolécules. La mise en œuvre des polymères entraîne inévitablement le développement de contraintes et de déformations, lesquelles induisent un alignement des chaînes. Ainsi, dû à leur nature flexible, les chaînes de polymère peuvent s'emmêler les unes les autres et former des enchevêtrements.¹⁹ Elles sont, de plus, sujettes à la friction inhérente au mouvement relatif entre des espèces chimiques.²⁰ Les enchevêtrements, que l'on peut considérer comme des points de réticulation fixes dans un laps de temps court, de même que la friction entre les unités, permettent la transmission du stress au niveau moléculaire dans le matériau.²¹

La structure microscopique d'un matériau a une grande influence sur ses propriétés macroscopiques.²² Ainsi, l'orientation accroît généralement les propriétés mécaniques dans la direction de l'alignement des chaînes. Toutes les fibres textiles sont, par exemple, étirées une fois filées afin d'en augmenter la résistance en tension. Ceci est explicable par le fait que les chaînes se trouvent à être déroulées et tendues. La répartition de la force se fait alors sur toutes les chaînes et ce sont des liens covalents qui supportent la tension. De plus, l'alignement des moments de transition et des tenseurs de polarisabilité provoque

une anisotropie dans les propriétés diélectriques et optiques du matériau. Lorsqu'une onde électromagnétique traverse un matériau orienté, elle interagira avec les champs électriques et magnétiques présents dans le matériau et possédant une directionalité. Si l'onde sortant du matériau est détectée, elle sera modifiée proportionnellement à l'anisotropie du matériau. Ceci constitue la base de la relation entre les propriétés mécaniques et optiques des matériaux, ce qui, en anglais, se nomme « stress-optical properties ». Cette relation est à la source des études spectroscopiques des matériaux.^{23,24}

La manière la plus facile, la plus commune et la plus polyvalente pour orienter est la déformation. L'induction de contraintes dans un matériau en l'étirant ou en le tordant conduit à la réorganisation au niveau moléculaire. Les polymères se prêtent spécialement bien à ce phénomène puisqu'ils disposent d'une certaine mobilité, restreinte tout de même par une connectivité entre les monomères.

L'orientation finale dans un matériau polymère est fonction de deux phénomènes concurrents et simultanés : l'orientation induite par la déformation et la relaxation des chaînes.²⁵ Le phénomène de relaxation d'orientation sera approfondi plus loin. Un certain nombre de paramètres physiques ont une influence sur l'orientation qui sera induite dans un polymère. Tout d'abord, la densité d'enchevêtrements aura un effet prépondérant. Plus il y aura d'enchevêtrements dans le matériau, plus les chaînes auront de la difficulté à bouger, et par conséquent l'orientation induite par déformation sera plus importante car la relaxation sera ralentie. Par le fait même, un matériau réticulé de manière covalente, tel que le caoutchouc vulcanisé, développera une orientation importante parce que les principaux modes de relaxation sont complètement bloqués. La densité d'enchevêtrement peut être exprimée par la masse molaire entre enchevêtrements (M_e). Ce paramètre est généralement mesuré par rhéologie puisqu'il a une grande importance sur la viscosité d'un matériau dans le fondu. La M_e est évaluée à partir de la densité du polymère ρ et du module de plateau $G_N^{(0)}$ ²⁵ :

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N^{(0)}}. \quad (1.11)$$

Il est connu que le coefficient de friction, tel que généralement défini par la relation d'Einstein (voir équation 1.12)^{20,26}, a un important rôle à jouer dans l'orientation d'un matériau, surtout lorsque celui-ci est composé de plusieurs constituants tels que les copolymères ou les mélanges.

$$\frac{1}{\zeta} = \frac{D}{k_B T}, \quad (1.12)$$

où D est la constante de diffusion par mouvement brownien des unités composant la macromolécule et ζ est le coefficient de friction. Le coefficient de friction se veut une mesure de la difficulté qu'ont les chaînes à glisser les unes sur les autres lors de leurs

mouvements. Un ζ plus élevé provoque par conséquent une diminution de la relaxation et entraîne une orientation finale plus élevée.

La température régit l'énergie cinétique que possèdent les chaînes. Conformément aux attentes, une température plus élevée confère au polymère plus d'énergie cinétique, provoque la dilatation du matériau, entraînant un volume libre plus important, et active des modes de relaxation supplémentaires, sans affecter le processus de déformation lui-même.¹³ Donc, une température plus élevée diminue l'orientation finale du matériau.

La viscosité (équation 1.13)²⁶ d'un polymère dans le fondu exprime en partie sa résistance à un changement.

$$\eta = \frac{\sigma}{\kappa}, \quad (1.13)$$

où η est la viscosité, σ est le stress tel que défini par l'équation 1.29 et κ est la vitesse de la déformation. Un polymère subissant une déformation brusque réagira comme un verre et se brisera si les temps qui sont en jeu sont plus petits que l'inverse de la viscosité.¹¹ Ainsi, une vitesse de déformation plus élevée entraînera une orientation aussi plus élevée puisque le matériau sera plus rigide lors de la déformation et les chaînes auront moins le temps de relaxer au cours de la déformation.

1.3.2 Modèle affine

Le modèle affine provient de l'étude de Kuhn et Gr $\ddot{u}$ n de la relation stress-optique dans les caoutchoucs.¹⁹ Ce modèle, qui est l'un des plus efficaces, considère le caoutchouc comme un r $\acute{e}$ seau de cha $\acute{i}$ nes flexibles compos $\acute{e}$ es de segments pouvant effectuer des rotations librement et par lequel la distribution de population des segments peut $\hat{e}$ tre d $\acute{e}$ crite par un mod $\acute{e}$ le statistique. Dans le mod $\acute{e}$ le de d $\acute{e}$ formation affine, une ligne qui serait trac $\acute{e}$ e imaginairement entre des points de r $\acute{e}$ ticulation subit des rotations et translations exactement comme le ferait une ligne macroscopique trac $\acute{e}$ e sur le polym $\acute{e}$ re. Ainsi, l'unit $\acute{e}$ microscopique subit la m $\hat{e}$ me d $\acute{e}$ formation que l'unit $\acute{e}$ macroscopique.

Kuhn et Gr $\ddot{u}$ n ont donc d $\acute{e}$ riv $\acute{e}$, de l' $\acute{e}$ tude des propri $\acute{e}$ t $\acute{e}$ s stress-optique des caoutchoucs, une relation pour la bir $\acute{e}$ fringence d'un caoutchouc d $\acute{e}$ form $\acute{e}$ uniaxe :

$$\Delta n = \frac{2\pi n^2 + 2}{45n} N (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right), \quad (1.14)$$

où n est l'indice de r $\acute{e}$ fraction moyen, Δn est la bir $\acute{e}$ fringence, N est le nombre de cha $\acute{i}$ nes par unit $\acute{e}$ de volume, $\alpha_{\parallel}$ et $\alpha_{\perp}$ sont les polarisabilit $\acute{e}$ s d'un segment parall $\acute{e}$ lement et perpendiculairement $\grave{a}$ sa longueur respectivement et λ est le taux d'extension. $\grave{A}$ partir

de l'équation 1.14, on peut tirer une relation entre le paramètre d'ordre ($\langle P_2 \rangle$) et la biréfringence Δn ou le taux d'extension λ :

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{\Delta n}{\Delta n_{max}} = \frac{1}{5N_e} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right), \quad (1.15)$$

où Δn_{max} est la biréfringence maximale lorsque le polymère est parfaitement aligné et N_e est le nombre de segments entre les enchevêtrements.

1.3.3 Modèle pseudo-affine

Kratky proposa le modèle de déformation pseudo-affine.²⁴ Ce modèle, contrairement au modèle affine qui s'applique surtout aux systèmes homogènes et continus, est utile pour les systèmes tels que les polymères à l'état vitreux ou semi-cristallins. Essentiellement, le modèle pseudo-affine est constitué d'unités microscopiques qui, cette fois, ne se déforment pas mais effectuent plutôt une rotation au fur et à mesure que l'échantillon macroscopique se déforme. Les unités possèdent au départ une dissymétrie, mais sont dispersés homogènement dans la masse du polymère.

L'expression pour la déformation pseudo-affine est la suivante :

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = \langle P_2 \rangle = \frac{\Delta n}{\Delta n_{max}} = \frac{1}{2} \left[\frac{2\lambda^3 + 1}{\lambda^3 - 1} - \frac{3\lambda^{1/2} \cos^{-1} \lambda^{-3/2}}{(\lambda^3 - 1)^{3/2}} \right]. \quad (1.16)$$

Contrairement au modèle affine, le modèle de la déformation pseudo-affine prédit un plus grand stress, $\langle P_2 \rangle$ ou biréfringence à de faibles déformations, mais le stress finit par tendre vers une asymptote horizontale à forte déformation.

1.3.4 Distribution de population

Afin de produire des études sérieuses à propos de l'orientation, il devient nécessaire de la quantifier. Cependant, l'orientation n'est pas une propriété facilement mesurable. On doit donc la définir mathématiquement.

Pour ce faire, on peut définir dans l'espace trois axes orthogonaux, x , y et z , formant un système cartésien^{22-24,27} (voir figure 1.1). Ce sera le système de référence. Ce système est absolu et arbitraire, quoiqu'il soit généralement choisi de manière à ce que les axes de référence correspondent avec ceux de la déformation. On placera de plus l'échantillon

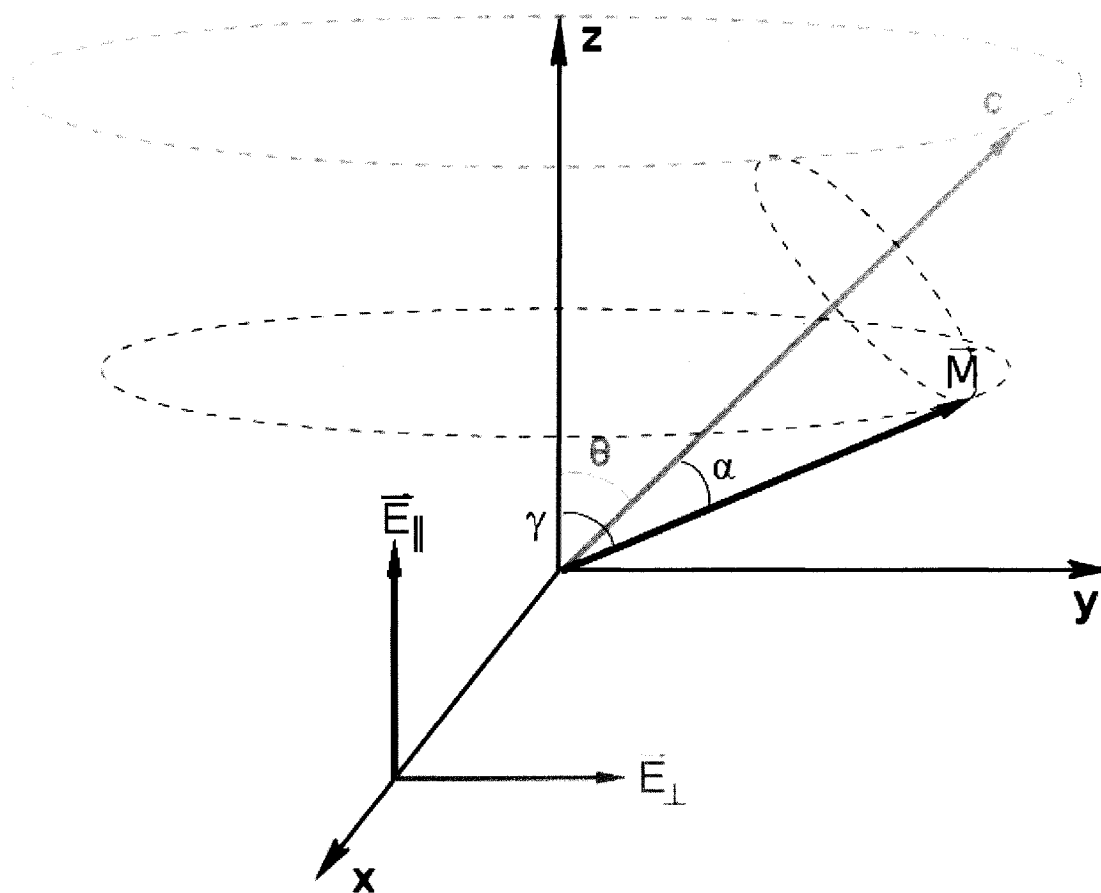


Figure 1.1 – Système d’axes de référence servant à la mesure d’orientation en IRLD et PM-IRLD. Les symboles c , $\vec{M}$, $\vec{E}_{\parallel}$ et $\vec{E}_{\perp}$ représentent respectivement l’axe principal de la chaîne, le moment dipolaire de la vibration et la direction du champ électrique de la radiation incidente polarisée parallèlement ou perpendiculairement à l’axe de référence z .

dans l'instrument de mesure selon ces axes. Par exemple, dans le cas d'une étude spectroscopique par dichroïsme linéaire infrarouge (IRLD) d'un film auto-supporté déformé uniaxialement, l'axe x coïncidera avec la normale à la surface de l'échantillon, soit le trajet du faisceau IR, alors que les axes y et z seront les axes dans le plan de l'échantillon, correspondant respectivement à la perpendiculaire à la direction de déformation et à la direction de la déformation. On doit aussi connaître les axes définissant l'unité structurale sondée. Pour la phase amorphe d'un polymère, on considérera l'axe de la chaîne, dont la définition est souvent difficile, ou des axes locaux, plus facilement identifiables. Pour la phase cristalline, on utilisera directement les axes de la maille : a , b et c , l'axe c étant l'axe de la chaîne de polymère. Pour les polymères cristallisant avec une cellule orthorhombique, l'axe c concorde avec l'axe de la chaîne du polymère.

Pour toutes les unités structurales, on peut mesurer un angle θ que forme l'axe de référence choisi avec l'axe z . Suivant le degré d'orientation du polymère, les différents angles θ que forment les segments de chaînes se retrouveront dispersés autour d'un angle $\langle\theta\rangle$ moyen selon une distribution de population. Autrement dit, la distribution de population représente la probabilité de trouver une unité structurale formant un angle θ entre l'axe de référence et l'axe z . La distribution de population est cependant inconnue, car elle ne correspond pas nécessairement aux expressions communes telles que les gaussiennes ou lorentziennes. Lorsqu'on connaît la distribution de population d'un matériau, on possède la description complète du phénomène de l'orientation uniaxiale à l'intérieur du matériau. Il est possible de la déterminer, parfois directement, tel que le permet la diffraction des rayons X. Il est cependant parfois possible de mesurer un seul paramètre discret, tel que l'angle $\langle\theta\rangle$, en utilisant l'IRLD par exemple.

On se retrouve donc avec tous les éléments permettant d'associer une équation mathématique sur le concept plutôt abstrait qu'est l'orientation uniaxiale. Elle s'exprime par la formule suivante :²⁴

$$N(\theta) = \frac{n(\theta)}{\mathcal{N}}, \quad (1.17)$$

où n est le nombre de segments formant un angle θ avec l'axe z et $\mathcal{N}$ est le nombre total de segments constituant le système. Sur l'ensemble du volume, la condition de normalisation

$$\iint N(\theta, \phi) \sin \theta \, d\theta \, d\phi = 1 \quad (1.18)$$

doit être satisfaite.

1.3.5 Le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$

Même si l'on peut obtenir la forme exacte de la distribution de population, $N(\theta)$ ne correspond que dans un cas idéal à une forme connue.²⁴ Il faut donc considérer en effectuer l'approximation. Cette pratique est commune en mathématique et sciences physiques et elle consiste à modéliser une fonction primaire, en l'occurrence $N(\theta)$, à l'aide d'une série de fonctions. Quelques exemples bien connus sont les séries de Taylor, Fourier ou de Laplace. C'est la forme même de la fonction primaire et le système de coordonnées qui imposent le choix de la série. Exprimée en coordonnées sphériques, la distribution de population d'un système orienté uniaxe exhibe des propriétés d'harmoniques sphériques, c'est-à-dire que la fonction ψ satisfait l'équation de Laplace tel que $\nabla^2 \psi = 0$ où, dans ce cas, $\psi = N(\theta)$. On cherche donc à utiliser une fonction permettant l'approximation la plus juste tout en allouant une certaine simplicité à l'expression mathématique. Ainsi, la distribution de population peut être décrite par une expansion en série d'harmoniques sphériques. Ce traitement mathématique fastidieux peut être évité dans le cas d'une symétrie cylindrique où l'orientation est isotrope dans le plan XY . Une expansion en série des polynômes de Legendre forme alors un excellent système, car il s'agit d'une solution naturelle aux harmoniques sphériques.²⁸ Cette solution s'exprime par l'équation différentielle de Legendre, une équation différentielle ordinaire de second ordre :

$$\frac{d^2 y}{d\theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{dy}{d\theta} + l(l+1)y = 0. \quad (1.19)$$

Les polynômes de Legendre d'ordre n peuvent être définis par l'intégrale de contour :

$$P_n(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint \sqrt{1-2tz+t^2} t^{-(n+1)} dt. \quad (1.20)$$

Ce qui, lorsque l'intégrale est évaluée, génère les polynômes de Legendre, dont les premiers moments sont :

$$P_0(\cos \theta) = 1, \quad (1.21)$$

$$P_1(\cos \theta) = \cos \theta, \quad (1.22)$$

$$P_2(\cos \theta) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}, \quad (1.23)$$

$$P_3(\cos \theta) = \frac{5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta}{2}, \quad (1.24)$$

$$P_4(\cos \theta) = \frac{35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3}{8}, \quad (1.25)$$

$$P_5(\cos \theta) = \frac{63 \cos^5 \theta - 70 \cos^3 \theta + 15 \cos \theta}{8}, \quad (1.26)$$

$$P_6(\cos \theta) = \frac{231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5}{16}. \quad (1.27)$$

L'expansion en série de la distribution de l'orientation s'exprime alors :

$$N(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \langle P_n \rangle \cdot P_n(\cos \theta). \quad (1.28)$$

Le terme de normalisation $(n + \frac{1}{2})$ assure la convergence de la série. Les coefficients $\langle P_n \rangle$ sont les valeurs qui définiront la distribution de population puisque les termes $(n + \frac{1}{2})$ et $P_n(\cos \theta)$ sont communs à toutes les expansions de tous les systèmes à symétrie cylindrique possibles. Les $\langle P_n \rangle$ sont les valeurs qui sont donc déterminées expérimentalement et sont indépendants les uns des autres. De tous les $\langle P_n \rangle$, le deuxième moment des polynômes de Legendre, le $\langle P_2 \rangle$, est par ailleurs le seul rapidement accessible par tous les types de spectroscopie, dû à sa dépendance sur le carré du cosinus de l'angle θ . Le $\langle P_2 \rangle$ est aussi appelé paramètre d'ordre ou fonction d'orientation d'Hermans. Les $\langle P_n \rangle$ dont n est impair sont nuls car la fonction $\cos \theta$ est symétrique et l'intégrale sur le volume d'une fonction symétrique d'ordre impair est égale à 0. La connaissance des coefficients d'ordres supérieurs permet de préciser l'expansion en série et donc de détenir une approximation plus précise de la forme, la largeur et la position angulaire de la distribution de population $N(\theta)$.²⁹

Le $\langle P_2 \rangle$ peut varier entre des valeurs limites de -0,5 et 1.²⁸ Ces valeurs correspondent à des états particuliers d'ordre du système.³⁰ Ainsi, un $\langle P_2 \rangle$ de -0,5 équivaut à un système où toutes les unités seraient alignées perpendiculairement à l'axe de référence alors qu'un $\langle P_2 \rangle$ de 1 concorde avec un système où toutes les unités seraient alignées parallèlement à l'axe de référence. Un $\langle P_2 \rangle$ de 0 représente un état où le système serait totalement isotrope ou peut coïncider avec un état où les unités seraient alignées à un angle dit « magique » de 54,7° auquel l'expression $3 \cos^2 \theta - 1$ s'annule. Les valeurs intermédiaires décrivent grossièrement l'orientation prévalant dans le système, puisque seul le cas où la distribution serait infiniment étroite que l'on pourrait associer un angle précis à un $\langle P_2 \rangle$. Autrement, à un seul $\langle P_2 \rangle$ peut être relié plusieurs angles moyens dépendamment de la forme et de la largeur de la distribution d'orientation.²⁹

1.3.6 Relation de l'orientation avec les propriétés physiques du matériau

Comme il a été mentionné ci-haut, les propriétés mécaniques d'un matériau sont dominées par la structure présente aux diverses échelles. Le niveau moléculaire est particulièrement important, spécialement dans le cas des polymères. Lorsqu'un matériau est sujet à des contraintes mécaniques, le stress sera transmis à travers le continuum par le biais des liens covalents, des liens secondaires, comme les liaisons hydrogène et

les interactions ioniques et des enchevêtrements et se répartira également partout où le matériau est homogène, mais se concentrera surtout où le-dit continuum se brise. Ainsi, dans un cristal par exemple, des unités manquantes résulteront en une faiblesse à ce point du réseau. Conséquemment, de nombreux exemples de matériaux tirant leur utilité de leur structure même peuvent venir à l'esprit. Parmi les cas les plus utilisés, l'acier, le ciment et le verre font bonne figure. Dans la nature aussi on trouve de très nombreux exemples : le bois est un matériau très performant grâce à son mélange de cellulose et de lignine et de l'alignement des fibres dans une direction précise. Le fil d'araignée est particulièrement digne d'intérêt aussi puisque les molécules de fibroïne qui le composent sont orientées et lui confèrent des propriétés mécaniques conduisant à des matériaux souples, légers et résistants.

Quand la déformation est petite, la loi de Hooke relie le stress, σ , à la contrainte, ϵ , à l'aide du module de Young, E :^{25,31}

$$\sigma = E\epsilon. \quad (1.29)$$

La définition du stress est similaire à une pression :

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (1.30)$$

où F est une force normale à un plan d'aire A et appliquée à travers de celui-ci, et est exprimé en $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$. La contrainte est sans unités et sa définition formelle est :

$$\epsilon = \frac{\Delta x}{x_0}, \quad (1.31)$$

où Δx est le déplacement et x_0 est la longueur initiale, mais d'autres définitions existent et peuvent être rencontrées dans la littérature, notamment la contrainte réelle $\epsilon = \ln(x/x_0)$ et l'expression dérivant de la théorie cinétique de l'élasticité :

$$\epsilon = \frac{1}{3} \left(\frac{x}{x_0} - \left(\frac{x_0}{x} \right)^2 \right).$$

Le module de Young possède les mêmes unités que le stress et dépend de la forme de l'échantillon. Plus il est élevé, plus le matériau résistera à une déformation. L'ordre de grandeur du stress et du module de Young pour les polymères courants est de quelques dizaines de $\text{GN} \cdot \text{m}^{-2}$, de quelques centièmes de $\text{GN} \cdot \text{m}^{-2}$ pour le caoutchouc naturel et de quelques centaines de $\text{GN} \cdot \text{m}^{-2}$ pour l'acier et autres matériaux résistants.

Pour de petites déformations, il peut être montré que le stress varie linéairement avec l'orientation, de la même manière que la biréfringence.^{25,26} Cette propriété est couramment exploitée lors de la mise en forme des matériaux afin d'améliorer les qualités mécaniques des objets.

Les propriétés optiques d'un matériau sont aussi affectées par l'orientation au niveau moléculaire.^{24,27} L'orientation a pour effet d'aligner les tenseurs de polarisabilité α de manière à ce que les ondes électromagnétiques incidentes interagissent différemment selon le plan dans lequel elles se propagent. Comme la densité électronique dans un matériau orienté n'est pas isotrope, la vitesse de propagation de la lumière, qui dépend de la densité électronique, variera selon que la radiation soit polarisée parallèlement ou perpendiculairement à l'orientation. Considérant que l'indice de réfraction n est proportionnel à l'inverse de la vitesse de propagation de la lumière dans un milieu c , $n \propto \frac{1}{c}$, il devient lui même anisotrope dans le matériau selon la directionnalité de l'orientation.

Le phénomène du dichroïsme repose essentiellement sur la variation de l'indice de réfraction à différentes longueurs d'onde, de manière à ce que la couleur globale semblera changer avec l'orientation qui y est induite.

Il est important de rappeler que les ondes électromagnétiques interagissent avec la matière par le biais de leurs propriétés électromagnétiques, généralement des dipôles générés par des différences de charge situées à divers endroits sur la molécule. Ainsi,

$$A \propto (\vec{E} \cdot \vec{M})^2, \quad (1.32)$$

où A est l'absorbance, $\vec{E}$ est le vecteur électrique de l'onde électromagnétique incidente et $\vec{M}^2$ est le dipôle résultant de la vibration de groupements.^{24,27}

1.3.7 Relation entre le $\langle P_2 \rangle$ et l'anisotropie optique

Considérant une expérience de IRLD, il y a absorption sélective de la radiation IR polarisée par un groupement de la molécule. La lumière IR ne peut interagir qu'avec les moments dipolaires subissant une variation lors de la vibration de la molécule et possédant une composante dans le même plan que le vecteur du champ électrique de la radiation. Le moment dipolaire peut alors entrer en résonance avec la radiation de la bonne fréquence et en absorber une partie. Ce faisant, et connaissant les relations mathématiques nécessaires, on peut déterminer le paramètre d'ordre.

Examinons un matériau polymère enchassé dans un système d'axes de référence x , y et z .^{24,27} Le matériau est orienté dans la direction z et, en moyenne, le moment de transition $\vec{M}$ du chromophore vibrant à une fréquence ν forme un angle $\langle \gamma \rangle$ avec l'axe z . Le vecteur électrique $\vec{E}_\beta$ (polarisé dans la direction β , où $\beta = y$ ou z , aussi dénoté $\parallel$ et $\perp$, lorsque parallèle et perpendiculaire à l'axe z) de la radiation sera absorbé par le

moment de transition selon la relation bien connue en spectroscopie :

$$A \propto \left(\vec{E}_\beta \cdot \vec{M} \right)^2 = \left[\left| \vec{E}_\beta \right| \left| \vec{M} \right| \cos \langle \gamma \rangle \right]^2, \quad (1.33)$$

où A est l'absorbance telle que $A = -\log T/T_0$, T et T_0 sont les transmittances de l'échantillon et de la référence et $\langle \gamma \rangle$ est l'angle moyen entre le moment dipolaire $\vec{M}$ et l'axe z .

Si on définit le rapport dichroïque R comme étant

$$R = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (1.34)$$

et sachant que, sur tout le volume,

$$A_{\parallel} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} N(\gamma) \cos^2 \gamma \, d\gamma \, d\phi \quad (1.35)$$

$$A_{\perp} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} N(\gamma) \sin^2 \gamma \cos^2 \phi \, d\gamma \, d\phi, \quad (1.36)$$

où $A_{\parallel}$ et $A_{\perp}$ sont respectivement l'absorbance de la radiation polarisée parallèlement et perpendiculairement et ϕ est un angle d'Euler, alors l'équation 1.34 devient, après l'évaluation des intégrales dans le cas d'une orientation uniaxe :

$$R = \frac{\langle \cos^2 \gamma \rangle}{\frac{1}{2} \langle \sin^2 \gamma \rangle}. \quad (1.37)$$

Et après une simple transformation trigonométrique :

$$\langle \cos^2 \gamma \rangle = \frac{R}{R+2}. \quad (1.38)$$

Noter que dans le cas d'une orientation uniaxe, l'angle ϕ entre le moment de transition $\vec{M}$ et l'axe x , disparaît de l'expression car les moments de transition sont dispersés également dans le plan XY .

L'équation 1.38 donne la relation entre le carré du cosinus de l'angle formé entre le moment de transition et l'axe z et la quantité disponible expérimentalement, soit le rapport dichroïque R . En partant de cette équation, il devient alors aisé d'obtenir l'expression du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ en fonction de R :

$$\frac{3\langle \cos^2 \gamma \rangle - 1}{2} = \frac{3R/(R+2) - 1}{2}$$

où, bien sûr, on reconnaît la forme de l'équation 1.23 et par conséquent :

$$P_2(\langle \cos^2 \gamma \rangle) = \frac{R-1}{R+2}. \quad (1.39)$$

Ici, il est important de noter que l'équation 1.38 est une équation de deuxième ordre par rapport à $\cos \gamma$. Il est donc impossible de relier la quantité mesurée en IRLD, R , aux moments supérieurs des polynômes de Legendre tels que le $\langle P_4 \rangle$, qui est une équation d'ordre 4 par rapport au cosinus de l'angle (équation 1.25).²⁴ Pour ce faire, on doit faire appel à des techniques donnant accès à des quantités reliées à des ordres supérieurs.

Puisque l'équation 1.23 donne le paramètre d'ordre en fonction de l'angle $\langle \gamma \rangle$, elle n'est pas très utile afin de caractériser l'orientation dans un matériau. Heureusement, les polynômes de Legendre possèdent une propriété fort pratique qui est décrite comme le théorème d'addition de Legendre. Pour comprendre le théorème, il faut mettre quelques éléments en place. Tout d'abord, considérons que les segments des chaînes de polymère sont distribués autour de l'axe z avec un angle moyen $\langle \theta \rangle$ entre l'axe du segment et l'axe de référence. Il s'agit de la première distribution. Ensuite, les moments de transition $\vec{M}$ sont eux-même distribués avec un angle moyen $\langle \alpha \rangle$ autour de l'axe du segment. Il s'agit donc d'une deuxième distribution de population présente dans le milieu. Finalement, on peut considérer que les moments de transition sont aussi distribués autour de l'axe z , mais cette fois avec un angle moyen $\langle \gamma \rangle$. Cette troisième distribution correspond à l'équation 1.39 et provient de l'imbrication des deux distributions précédentes. Ainsi, le théorème d'addition de Legendre stipule qu'un polynôme de Legendre peut être exprimé comme la convolution de deux polynômes de Legendre imbriqués l'un dans l'autre. Dans ce cas spécifique :

$$P_2(\langle \cos^2 \gamma \rangle) = P_2(\langle \cos^2 \alpha \rangle) P_2(\langle \cos^2 \theta \rangle). \quad (1.40)$$

Un simple réarrangement de l'équation 1.40 donne

$$P_2(\langle \cos^2 \theta \rangle) = \frac{P_2(\langle \cos^2 \gamma \rangle)}{P_2(\langle \cos^2 \alpha \rangle)}, \quad (1.41)$$

tel que, en substituant $P_2(\langle \cos^2 \gamma \rangle)$ pour l'équation 1.39 et où $R_0 = 2 \cot^2 \langle \alpha \rangle$ (voir équation 1.37),

$$P_2(\langle \cos^2 \theta \rangle) = \frac{R_0 + 2R - 1}{R_0 - 1} \frac{R - 1}{R + 2}. \quad (1.42)$$

On obtient par conséquent, si on connaît l'angle $\langle \alpha \rangle$ entre le moment de transition et la chaîne, le paramètre d'ordre en fonction de l'angle $\langle \theta \rangle$; soit une expression directe de l'orientation moyenne des segments des chaînes de polymère.

1.3.8 Techniques de mesure de l'orientation

La dérivation ci-dessus du paramètre d'ordre s'applique au IRLD, qui est une technique couramment utilisée afin de mesurer l'orientation dans les polymères par spectroscopie. Mais le IRLD n'est qu'une technique parmi tant d'autres utilisées à cette

fin, chacune possédant ses avantages et ses inconvénients. On peut séparer les techniques selon trois critères généraux : l'applicabilité, la discrimination et les qualités dynamiques. La spectroscopie de tout acabit est la technique prédominante pour la mesure de l'orientation.

De toutes les méthodes, la diffraction des rayons X est la seule permettant de déterminer tous les moments des polynômes de Legendre et, par conséquent, la distribution d'orientation dans son ensemble.^{22,24} Cependant, la diffraction des rayons X est principalement utilisée pour évaluer l'orientation des structures cristallines puisque la phase amorphe produit un « halo amorphe », où l'intensité est répartie sur une largeur angulaire importante, ce qui nécessite une correction qui est difficile à effectuer quantitativement. De plus, il est impossible, en diffraction des rayons X, de mesurer séparément l'orientation de deux polymères amorphes car les halos amorphes se superposent presque parfaitement. L'orientation des cristallites, quant à elle, occasionne des pics étroits à des angles donnés selon la loi de la diffraction de Bragg et ne nécessite donc pas de correction. De plus, les rayons X sont utilisés principalement pour des mesures statiques à cause du temps d'exposition requis.

La biréfringence est une autre technique souffrant du manque de différenciation des constituants et des phases, car elle mesure l'orientation de manière globale pour tout le matériau.^{23,24} Dans ce cas, non seulement la mesure ne fait pas la différence entre les constituants composant un copolymère ou un mélange de polymères, mais les phases amorphes et cristallines contribuent aussi à l'orientation mesurée. Cependant, les principaux avantages de la biréfringence résident dans son universalité et les mesures dynamiques qu'il est possible de faire. Elle peut être utilisée pour presque tout si l'échantillon peut être étudié en transmission. On peut aussi utiliser la biréfringence pour mesurer l'évolution de l'orientation dans le temps à une résolution temporelle raisonnable (≈ 1 s).

Le principe de la mesure de l'orientation en spectroscopie IR a été établi dans les années '50 par Fraser suite à des travaux de spectroscopie IR en transmission avec lumière polarisée portant sur des protéines fibreuses et des polymères.³²⁻³⁵ Cette technique, initiée par Ellis³⁶⁻³⁹, porte le nom de dichroïsme linéaire infrarouge et est encore à ce jour couramment utilisée. Elle implique de mesurer des spectres à l'aide d'un faisceau polarisé parallèlement et perpendiculairement à l'axe de référence. Le rapport de l'absorbance d'une vibration en polarisation parallèle et perpendiculaire est son rapport dichroïque R et il peut être relié au $\langle P_2 \rangle$ (voir équation 1.42). L'IRLD constitue la base de nouvelles avancées dans la mesure de l'orientation par IR, notamment aux méthodes dynamiques que sont le dichroïsme linéaire infrarouge à modulation de polarisation (PM-IRLD)⁴⁰ et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à ba-

layage ultra-rapide (URS-FTIR)⁴¹. Par la suite, d'autres chercheurs ont développé des techniques permettant de mesurer l'orientation en réflexion, soit en spectroscopie infrarouge en réflectance totale interne atténuée (ATR) ou en spectroscopie infrarouge en réflectance à angle rasant (IRRAS), ou en transmission à angle oblique. Ces méthodes requièrent de modifier les ensembles d'équations reliant les absorbances parallèle ($\parallel$) et perpendiculaire ($\perp$) au $\langle P_2 \rangle$ en insérant les mathématiques reflétant la physique en jeu. Toutes les techniques en IR ont le même désavantage : elles ne permettent de calculer que le $\langle P_2 \rangle$ pour les raisons élaborées précédemment (voir équations 1.33 à 1.42). Hormis cet inconvénient, elles mesurent indépendamment l'orientation dans les phases et les différentes composantes en autant qu'une vibration IR spécifique soit propice à être employée.

L'IRLD conventionnel ne permet de faire que des mesures statiques. Des avancées depuis une quinzaine d'années ont permis d'outrepasser les limitations de l'IRLD dans le domaine des mesures dynamiques. De un, le PM-IRLD, une technique spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) qui combine l'IRLD avec la modulation de polarisation, permet l'étude en temps réel de la cinétique de l'orientation tout en conservant les avantages qu'offre l'IRLD, c'est-à-dire la possibilité de caractériser indépendamment les différentes phases et composantes.^{40,42,43} La résolution temporelle du PM-IRLD, qui est de l'ordre de la seconde, est suffisante pour suivre la plupart des processus en œuvre lors de la déformation et la relaxation. De deux, une nouvelle technique IR dispersive a récemment fait apparition. Celle-ci se nomme URS-FTIR et utilise un disque tournant à haute fréquence plutôt qu'un modulateur photoélastique pour moduler la polarisation du faisceau.⁴¹ Autrement, ce sont essentiellement les principes de l'IRLD qui s'appliquent.

La spectroscopie Raman permet aussi de mesurer l'orientation d'un matériau²⁴, mais seulement en mode statique car le temps d'acquisition requis est trop long pour satisfaire aux besoins d'une expérience de dynamique. On doit prendre au minimum quatre spectres différents pour quantifier l'orientation en Raman. Pour chaque polarisation incidente ($\parallel$ et $\perp$), on utilise un analyseur en position $\parallel$ ou $\perp$, pour un total de quatre combinaisons différentes. La spectroscopie Raman permet d'obtenir le $\langle P_2 \rangle$ ainsi que le coefficient de Legendre d'ordre 4 ($\langle P_4 \rangle$) puisque la polarisation de la lumière dispersée par effet Raman est dépendante de la forme et de l'orientation du tenseur de polarisabilité de la vibration. Par conséquent, on peut décrire plus précisément l'orientation du système par spectroscopie Raman que par IRLD.

La RMN offre plusieurs avantages. Outre le fait qu'elle permet de facilement distinguer toutes les phases et composantes, elle permet aussi de suivre dans une certaine mesure la dynamique du système. De plus, la RMN permet d'obtenir jusqu'au coeffi-

cient $\langle P_n \rangle$ d'ordre $n = 8$.²⁴ Les principaux désavantages proviennent du fait que les mathématiques deviennent rapidement compliquées et, surtout, que l'implémentation d'un système de déformation est très difficile au sein de l'instrument.

Une technique très efficace dans la mesure de l'orientation est la diffraction de neutrons.^{44,45} Mais elle est coûteuse et très peu disponible puisqu'elle nécessite une source de neutrons de haute énergie (un réacteur nucléaire). Elle possède les mêmes limitations que la diffraction des rayons X. Il est cependant possible de deutérer les composantes à distinguer spécifiquement.

Il est aussi possible de mesurer l'orientation par la spectroscopie diélectrique puisqu'elle repose sur l'interaction d'un champ électrique externe avec le dipole électrique d'un échantillon.²⁴ L'orientation des dipôles dans le matériau induira des propriétés diélectriques anisotropes.

Finalement, le module sonique est une technique reposant sur la mesure de la vitesse de transmission d'une onde mécanique au travers d'un matériau.²⁴ Si le matériau est isotrope, l'onde voyagera plus rapidement dans un axe que dans l'autre. Cette technique, hormis sa simplicité, possède peu d'avantages car elle ne peut mesurer que l'orientation globale.

1.4 Relaxation du stress et de l'orientation

Les matériaux, et tout particulièrement les polymères, peuvent emmagasiner de l'énergie potentielle sous forme entropique.⁴⁶ Par conséquent, ils chercheront à retrouver un état de moindre énergie par le biais du mouvement des chaînes en diminuant le stress, c'est ce que l'on appelle l'élasticité. Cependant, comme Bueche l'a proposé, le mouvement des chaînes est entravé par les enchevêtrements et par la friction au niveau moléculaire : ce phénomène est nommé viscosité.^{25,26} Comme ces deux phénomènes sont interdépendants et indissociables, on parle alors de la viscoélasticité d'un matériau. Les premiers modèles adéquats afin de développer une théorie de la viscoélasticité des polymères ont été proposés par Rouse²⁰, Zimm et Bueche, entre autres, et décrivaient la chaîne de polymère comme une série de sous-unités. Comme le nombre de segments est grand dans une chaîne de polymères, le mouvement de toute la molécule dépend du mouvement coopératif de ces segments et les modèles doivent tenir ce facteur en ligne de compte.

1.4.1 Relaxation de Rouse et de Zimm

L'hypothèse principale du modèle de Rouse^{20,26,47} est de considérer que la dynamique d'un objet possédant une haute connectivité tels que les polymères est gouvernée par les interactions locales au long de la chaîne. De plus, il est important de souligner que les interactions de longue portée (« excluded volume interaction ») et que les interactions hydrodynamiques ne sont pas prises en compte dans le modèle de Rouse. Grossièrement, chaque sous-unité de la chaîne est considérée comme un ressort entropique.

Le modèle de Rouse est surnommé le modèle « collier de perles » parce que la chaîne de polymère est schématisée par une série de « perles », représentant les segments, reliées entre elles par des « ressorts » dont la fonction est de simuler les interactions entre segments voisins. Ainsi, tous les segments du modèle de Rouse, liés les uns aux autres par un ressort avec une constante de rappel $k = \frac{3k_B T}{b^2}$, b étant la longueur d'un segment, possèdent une énergie potentielle

$$U = \frac{k}{2} \sum_{n=2}^N \left(\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1} \right)^2, \quad (1.43)$$

où $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \equiv \{\vec{R}_n\}$ est la position de la perle n par rapport à l'origine et k est la constante de rappel telle que définie dans la loi des ressorts de Hooke.

Considérant un modèle continu, l'équation de la diffusion de Langevin²⁶, décrivant le mouvement brownien des segments, devient linéaire par rapport à $\vec{R}_n$:

$$\zeta \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \vec{R}_n}{\partial n^2} + \vec{f}_n. \quad (1.44)$$

Avec comme conditions aux limites :

$$\left. \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial n} \right|_{n=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial n} \right|_{n=N} = 0. \quad (1.45)$$

Le symbole ζ correspond au coefficient de friction et $\vec{f}_n$ est une force représentant la somme des forces dues aux collisions entre la particule brownienne n et les autres corps en mouvement du système. La moyenne dans le temps de $\vec{f}_n$ devrait être zéro, $\langle \vec{f}_n(t) \rangle = 0$, alors que la corrélation (voir annexe A) entre $f_{n\alpha}$ au temps t et $f_{n\beta}$ au temps t' devrait être

$$\langle f_{n\alpha}(t) f_{n\beta}(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta(n - m) \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'), \quad (1.46)$$

où α et β représentent des axes orthonormaux et δ est la fonction delta de Dirac.

Dans ces conditions, il est possible de transférer par transformée linéaire l'ensemble $\{\vec{R}_n\}$ en un nombre infini de coordonnées normales $\vec{X}_p$, avec $p = 0, 1, 2, \dots$. Chaque $\vec{X}_p$ est une combinaison linéaire de tous les $\vec{R}_n$ du domaine $n = 1, 2, \dots$:

$$\vec{X}_p \equiv \frac{1}{N} \int_0^N dn \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \vec{R}_n(t) \quad p = 0, 1, 2, \dots \quad (1.47)$$

Les coordonnées normales, dont $p > 0$, représentent les conformations internes de la chaîne de polymère. À chaque coordonnée normale est donc associé un mode de déplacement caractéristique. La position du centre de masse $\vec{R}_G$ est représentée par $\vec{X}_0$, tel que :

$$\vec{R}_G = \frac{1}{N} \int_0^N dn \vec{R}_n = \vec{X}_0. \quad (1.48)$$

Le mode de déplacement de $\vec{X}_0$ correspond tout simplement à une translation du centre de masse. Si $p = 1$, le mode de déplacement est une rotation de la chaîne autour de son centre de masse (les deux bouts de la chaîne bougent dans des directions opposées), alors que lorsque $p = 2$, les deux bouts de chaînes se dirigent dans la même direction mais le centre se déplace vers la direction opposée. Les modes supérieurs tels que $p = 3, 4, \dots$ peuvent être visualisés comme les modes de vibration d'une corde de guitare, et à chaque mode de vibration un noeud s'ajoute. À chaque mode de déplacement est associé un temps de relaxation caractéristique. Le temps caractéristique de $p = 1$ est le plus long, ce qui signifie que chaque polymère possède une large distribution de temps de relaxation. On peut aussi effectuer la transformée inversée de l'équation 1.47 :

$$\vec{R}_n = \vec{X}_0 + 2 \sum_{p=1}^{\infty} \vec{X}_p \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right). \quad (1.49)$$

Par exemple, le vecteur de bout-à-bout de la chaîne de polymère $\vec{P}$ est défini par

$$\vec{P}(t) \equiv \vec{R}_N(t) - \vec{R}_0(t) \quad (1.50)$$

et s'exprime en fonction de $\vec{X}_p$ comme

$$\vec{P}(t) = -4 \sum_{p, \text{ impairs}} \vec{X}_p(t). \quad (1.51)$$

La fonction de corrélation dans le temps du vecteur de bout-à-bout serait :

$$\langle \vec{P}(t) \vec{P}(0) \rangle = 16 \sum_{p, \text{ impairs}} \langle \vec{X}_p(t) \vec{X}_p(0) \rangle \quad (1.52)$$

$$= 16 \sum_{p, \text{ impairs}} \frac{3k_B T N}{2\pi^2 k p^2} \quad (1.53)$$

$$= N b^2 \sum_{p, \text{ impairs}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-tp^2}{\tau_1}\right). \quad (1.54)$$

Et comme

$$\tau_p = \frac{\zeta_p}{k_p} = \frac{\zeta N^2 b^2 p^2}{3\pi^2 k_B T}, \quad (1.55)$$

le τ_1 peut s'écrire :

$$\tau_1 = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T}. \quad (1.56)$$

Il s'agit du plus long temps de la fonction de corrélation et correspond, en solution diluée, au temps de la relaxation, τ_r , par rotation de la pelote du polymère dont le grand axe de l'ellipse qu'elle forme coïncide avec le vecteur $\vec{P}$.

Contrairement au modèle de Rouse, le modèle de Zimm^{26,48,49} prend, quant à lui, en considération les interactions hydrodynamiques ainsi que les interactions de longue portée. Les premières sont insérées dans la matrice des mobilités $\vec{H}$ alors que les deuxièmes sont prises en compte en ajoutant un potentiel supplémentaire dans l'équation de diffusion de Langevin (mouvement brownien). L'équation n'est alors plus linéaire et un traitement mathématique compliqué, dont les détails ne seront pas exposés ici, permet d'obtenir des expressions similaires au modèle de Rouse pour les temps de relaxation, par exemple, mais avec deux importantes différences. Premièrement, la viscosité du solvant η_s apparaît désormais dans l'équation du temps de relaxation par rotation dans une solution diluée. Deuxièmement, l'exposant de N , qui était de 2 dans le modèle de Rouse, devient 3ν :

$$\tau_1 \simeq \frac{\eta_s N^{3\nu} b^3}{k_B T}, \quad (1.57)$$

où le rayon de gyration $R_g \simeq N^\nu b$. Le ν provient de l'expression du potentiel dû aux interactions de longue portée alors que η_s provient évidemment des interactions hydrodynamiques.

Expérimentalement, il a été trouvé que $\tau_r \propto M^{3/2}$ où M est la masse molaire ($M \propto N$).²⁶ Le modèle de Rouse prédit cependant que $\tau_r \propto M^2$ alors que le modèle de Zimm correspond à la réalité si $\nu = \frac{1}{2}$.

1.4.2 Reptation

De Gennes, en 1971, a proposé un concept qui a élucidé de nombreux problèmes dans le domaine de la dynamique des polymères.⁵⁰⁻⁵² Son modèle de la reptation fournit une base théorique à la translation et à la diffusion d'une chaîne au travers de la matrice de polymères. De manière plus détaillée, le modèle original de la reptation suppose une chaîne de polymère encastrée dans un réseau tridimensionnel réticulé et donc fixe. Le volume effectif que la chaîne peut explorer est décrit par un tube topique dont les

contours sont formés par les points d'enchevêtrement du réseau. Il est en effet interdit à la chaîne de passer au travers d'un enchevêtrement, son mouvement latéral est donc très restreint, mais libre dans la dimension longitudinale. Généralement, le diamètre du tube est de l'ordre de la grandeur de la grille du réseau, soit la racine carrée de la distance de bout-à-bout d'une chaîne de masse molaire M_e . Le mouvement longitudinal sera décrit par la constante de diffusion D de la chaîne dans le tube et on considérera que la longueur de la périphérie de la chaîne L sera constante.

Mécaniquement, la reptation se décrit par un défaut, un repliement causé parce que la chaîne est plus grande que le tube, qui va se déplacer longitudinalement et produire un mouvement net de la chaîne lorsqu'il en atteint le bout. Lorsque la chaîne quitte un segment du tube, ce segment est effectivement détruit, c'est-à-dire que l'orientation de cette partie est perdue, et l'orientation du segment devient non-corrélée à l'orientation des segments qui n'ont pas encore été visités par un des bouts de la chaînes. Naturellement, les bouts du tube sont les premiers segments dont l'orientation est perdue et à force de répétition du mouvement de la reptation, l'orientation des segments plus près du centre du tube se trouve à être elle aussi détruite.

La reptation est, par exemple, responsable du phénomène de soudure de deux interfaces de polymères en contact au dessus de la T_g .¹¹ Les chaînes aux interfaces peuvent ramper hors de leur tube et au travers des interstices que présente l'autre interface et carrément coudre les deux interfaces ensemble. Il a aussi été prouvé que ce phénomène se produit à des températures sous la T_g , mais à des vitesses beaucoup plus lentes.⁵³

Comme il a été fait dans le modèle de Rouse, on peut désirer calculer la fonction de corrélation (voir annexe A) dans le temps du vecteur de bout-à-bout $\vec{P}$ d'une chaîne de polymère enchassée dans un réseau tridimensionnel. Essentiellement, la résolution d'un problème concernant la reptation se résume à la résolution d'un problème de diffusion unidimensionnelle d'une chaîne de polymère dans un tube, dont l'équation suivante en est l'expression²⁶ :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2}, \quad (1.58)$$

répondant à la condition initiale $\Psi(\xi, 0; s) = \delta(\xi)$. Dans l'expression 1.58, Ψ dénote la probabilité à un temps t que la chaîne primitive puisse bouger d'une distance ξ sans que les bouts n'atteignent le segment désigné par s et D est la constante de diffusion du centre de masse. Rappelons que la translation du centre de masse $\vec{R}_G$ est représentée par le mouvement dans le temps de la coordonnée normale $\vec{X}_0$. Le calcul de la constante de diffusion du centre de masse D à partir du carré moyen du déplacement de $\vec{R}_G$ dans une dimension résulte en :

$$D = \frac{k_B T}{N \zeta}. \quad (1.59)$$

La solution à l'équation 1.58 est :

$$\Psi(\xi, t; s) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2}{L} \sin\left(\frac{p\pi s}{L}\right) \sin\left(\frac{p\pi(s-\xi)}{L}\right) \exp(-p^2 t/\tau_d), \quad (1.60)$$

où $\tau_d = \frac{L^2}{D\pi^2}$, $L = Nb^2/a$ est la longueur de la périphérie de la chaîne primitive (« contour length ») et a peut être interprété comme le diamètre du tube ($\sim \sqrt{N_e b^2}$) ou la taille de la grille du réseau. Il faut que $a \ll L$. La persistance du segment à la position s sur la chaîne est assurée si le déplacement ξ se trouve entre $s - L$ (déplacement négatif d'une longueur s) et s (déplacement positif d'une longueur s). Ainsi, la probabilité que le segment s demeure dans le tube original au temps t est

$$\psi(s, t) = \int_{s-L}^s d\xi \Psi(\xi, t; s) \quad (1.61)$$

$$= \sum_{p, \text{ impairs}} \frac{4}{p\pi} \sin\left(\frac{p\pi s}{L}\right) \exp(-p^2 t/\tau_d). \quad (1.62)$$

La fraction des segments demeurant dans le tube original est :

$$\psi(t) = \frac{1}{L} \int_0^L ds \psi(s, t) \quad (1.63)$$

$$= \sum_{p, \text{ impairs}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp(-p^2 t/\tau_d). \quad (1.64)$$

Par conséquent, la fonction de corrélation dans le temps du vecteur de bout-à-bout $\vec{P}$ d'une chaîne enchassée dans un réseau tridimensionnel en considérant la reptation comme mode de déplacement est décrite par l'équation suivante :

$$\langle \vec{P}(t) \vec{P}(0) \rangle = La\psi(t) \quad (1.65)$$

$$= Nb^2 \psi(t), \quad (1.66)$$

et si on substitue l'équation 1.63 dans l'équation 1.66, on se retrouve avec

$$\langle \vec{P}(t) \vec{P}(0) \rangle = Nb^2 \sum_{p, \text{ impairs}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp(-p^2 t/\tau_d), \quad (1.67)$$

dont le temps caractéristique est

$$\tau_d = \frac{L^2}{D\pi^2} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\zeta N^3 b^4}{k_B T a^2}. \quad (1.68)$$

On peut comparer l'équation 1.67 avec l'expression 1.54 qui a été calculée pour une chaîne libre dans une solution diluée. Le temps caractéristique τ_d est naturellement plus long que τ_R (équation 1.56) :

$$\frac{\tau_d}{\tau_R} = 3Z, \quad (1.69)$$

où $Z = L/a = \frac{Nb^2}{a^2}$ est le nombre de segments décrivant la chaîne primitive.

1.4.3 Théorie de Doi-Edward

Doi et Edwards ont appliqué la théorie de Rouse et de la reptation de de Gennes aux polymères dans le fondu et aux solutions concentrées.^{26,54–56} Cette transition est possible puisque les mouvements latéraux sont fortement réprimés par la résistance qu'opposent les autres chaînes créant par ce fait des tubes restreignant les chaînes à des mouvements longitudinaux. Par conséquent, il est raisonnable de considérer que, comme dans le cas d'un réseau fixe, la reptation est le principal mode de la dynamique des polymères.

Doi et Edwards ont reconnu que la reptation permettait de décrire suffisamment bien le comportement des propriétés mécaniques dans la zone dite « terminale » en rhéologie, soit à des temps très longs ou des fréquences très lentes mais que le comportement rhéologique à des temps plus courts restait à être expliqué. Leur approche insère un processus de relaxation impliquant un réarrangement de conformations à des temps très courts (de l'ordre de quelques secondes) pour les segments entre les points d'enchevêtrements qui se comportent alors comme des chaînes de Rouse d'une longueur M_e . Après la déformation, à des temps en deça du temps de relaxation de Rouse pour une chaîne de longueur M_e , les segments de la chaîne ne ressentent pas l'influence des contraintes topologiques et sont libres de diffuser latéralement.

Ce processus de relaxation dépend de la densité des enchevêtrements régnant dans le matériau mais est affranchi de toute contribution du degré de polymérisation de la chaîne. Cette prédiction est en accord avec les observations dans la région de la zone dite de « transition », à des temps relativement courts (quelques dizaines de secondes) entre ce qu'il convient d'appeler la zone vitreuse et la zone caoutchouteuse, où les propriétés mécaniques sont indépendantes de la masse molaire de la chaîne. Cette relaxation de type Rouse des segments de chaînes est caractérisée par un temps de relaxation entre enchevêtrements (τ_e). Ce temps de relaxation est dérivé de la corrélation dans le temps du déplacement latéral d'un segment et s'exprime ainsi :

$$\tau_e = \frac{N_e^2 \zeta b^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (1.70)$$

où N_e est le nombre de segments entre les enchevêtrements, ζ est le coefficient de friction et b est la longueur d'un segment.

En conjonction avec la reptation, la relaxation de type Rouse des segments entre les enchevêtrements apporte une description relativement satisfaisante de plusieurs propriétés mécaniques des matériaux polymères dans le fondu et les solutions concentrées. Ces deux processus sont la substance de la théorie de Doi-Edwards qui fut, à son apparition et encore en partie aujourd'hui, la théorie décrivant le mieux la phénoménologie

de la dynamique des polymères. De nombreux chercheurs, dont Masao Doi, ont ajouté à la théorie leurs propres contributions sous plusieurs aspects.

Au sein même de la théorie de Doi-Edwards, un troisième processus de relaxation est prévu pour les déformations importantes : il s'agit de la rétraction de la chaîne primaire dans le tube. Ce procédé suppose que la longueur de la chaîne primaire augmente lors de la déformation en suivant le modèle de la déformation affine, mais seulement lorsque la déformation est suffisamment importante, soit dans la plupart des cas lors des études par extension simple. Ceci ne se produit pas lorsqu'il s'agit d'études par cisaillement puisque la déformation est généralement petite. La rétraction survient après la relaxation de type Rouse et avant la reptation, dans la région rhéologique du « plateau » qui n'en est alors plus un. La rétraction est caractérisée par un temps de relaxation :

$$\tau_R = \frac{N^2 \zeta b^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (1.71)$$

où N est le degré de polymérisation. Le temps caractéristique de la rétraction de la chaîne dans le tube est par conséquent dépendant du carré de la masse molaire, ce qui ne correspond pas exactement à la réalité. Cependant, en incluant les interactions hydrodynamiques et en utilisant l'expression de Zimm, on obtient une dépendance sur $3/2$, ce qui correspond mieux aux observations expérimentales. En se rétractant, la chaîne détruit les bouts du tube, mais l'orientation du tube en général est quant à elle conservée. Par contre, la destruction des bouts du tube relâche des contraintes topologiques sur d'autres tubes, ce qui entraîne une relaxation plus rapide qu'en l'absence de ce processus.

1.4.4 Fluctuations de longueur de contour

Les fluctuations de longueur de contour de la chaîne primaire ont été proposées par Doi afin d'expliquer, surtout, l'exposant 3,4 apparaissant aux hautes valeurs lorsque la viscosité est exprimée en fonction de la masse molaire car elles provoquent une cinétique plus rapide de la reptation.^{57,58} Aussi appelées « path breathing », les fluctuations sont des variations périodiques de la longueur de la chaîne primaire. Lorsque la chaîne se contracte, les segments du tube abandonnés par les bouts de la chaîne sont détruits et relâchent ainsi des contraintes sur les chaînes environnantes. S'ensuit une dilatation des tubes voisins, provoquant par le fait même une reptation plus rapide, puisque le diamètre du tube entre dans l'expression du temps caractéristique de la reptation (eq. 1.68) par le paramètre a .^{59,60}

1.4.5 Relâche de contrainte

Dès l'introduction du concept de la reptation pour le fondu et les solutions concentrées, il a été évoqué que la matrice dans laquelle évolue la chaîne n'est pas fixe mais relaxe elle aussi.^{50,52} Les chaînes environnantes imposent des contraintes topologiques sur la chaîne à l'étude et sont elles mêmes soumises à la reptation. Par ce fait, les points d'enchevêtrement apparaissent et disparaissent suivant le mouvement des chaînes voisines et, par conséquent, le nombre d'enchevêtrements agissant sur une chaîne n'est pas constant, bien qu'il tourne autour d'une valeur moyenne. Lorsqu'une contrainte disparaît, ne serait-ce que pour un instant, le tube défini se trouve libre d'occuper l'espace libéré en effectuant un saut. Il y a donc une probabilité que le tube perde l'orientation imposée par la contrainte disparue en effectuant un saut de segment dans l'ouverture. Conséquemment, la relâche de contrainte n'est active qu'avant que l'orientation ne soit complètement détruite par la fin de la reptation et se manifeste dès t_0 et surtout dans les temps précédents le début de la période dominée par la reptation et a pour effet de diminuer l'orientation.

La relâche de contrainte est activée de deux manières : par convection et par cinétique. Le processus par convection a été proposé par Marrucci et coll.⁶¹⁻⁶⁴ et consiste à des mouvements entraînés par le flot des autres chaînes. Graessley^{21,65} a, quant à lui, proposé un processus cinétique accéléré par l'augmentation de l'énergie thermique qui se transfère alors en une plus grande mobilité des chaînes. Le processus de la relâche de contrainte est, contrairement aux autres processus, généralement caractérisé non pas par un temps de relaxation, mais pas une fréquence moyenne des sauts. Nonobstant, certains auteurs⁶⁶⁻⁶⁸ traitent le problème en considérant le tube topique comme un élément de Rouse et alors les mathématiques présentées à la section touchant la relaxation de Rouse s'appliquent en modifiant seulement un certain nombre de paramètres.

1.4.6 Autres processus de relaxation

Un certain nombre de processus de relaxation supplémentaires ont été recensés dans la littérature, parmi les plus courants, on dénote la double reptation (Des Cloizeaux⁶⁹), l'équilibration de la densité linéaire (Viovy^{70,71}) et la dilatation du tube ou la réorganisation du tube^{44,59,60,67,72}. Un certain nombre des processus de relaxation s'entrecoupent ou sont complémentaires. Certains n'ajoutent que des corrections mineures à un modèle déjà bien étoffé et un très petit nombre apporte une conception originale de la dynamique moléculaire, le paradigme dominant étant la reptation et le modèle du tube. Cependant, il convient de mentionner d'autres théories importantes qui abordent le

problèmes sous un angle différent. C'est le cas de Curtiss et Bird⁷³⁻⁷⁷ qui développèrent une théorie de la dynamique moléculaire en bâtissant sur la cinétique et qui arrivent à des résultats généralement consistant avec l'expérience mais qui ne possède pas la même élégance que la théorie de Doi-Edwards. De plus, l'équation de Monney-Rivlin, dérivée de manière empirique, est réputée décrire correctement la relaxation du stress dans les expériences en extension simple.^{25,78,79} Certains chercheurs, dont Ferry et Graessley, ont tenté d'associer les paramètres C_1 et C_2 de l'équation de Monney-Rivlin, deux constantes *ad hoc*, à des propriétés physiques susceptibles de varier dans le temps. Notamment, il a été déterminé que le C_1 subit une diminution beaucoup plus tôt que le C_2 et, considérant d'autres indices, le C_2 aurait une dépendance sur le nombre d'enchevêtrements d'où une certaine relation avec la reptation alors que le C_1 serait relié à la relaxation conformationnelle.⁷⁸ McLeish, Milner et Likhman sont les chercheurs de proue en ce qui concerne le traitement analytique du problème de la relaxation des polymères en rhéologie, bien qu'ils aient développé leur approche à partir des théories existantes de Doi-Edwards au niveau fondamental.^{68,80-84}

1.5 Le dichroïsme linéaire infrarouge à modulation de polarisation

Le dichroïsme linéaire infrarouge à modulation de polarisation (PM-IRLD) est une technique de mesure d'orientation par spectroscopie infrarouge développée par Buffeteau et coll. au courant des années '90.^{40,42} Le PM-IRLD permet la mesure de l'orientation de films de polymères autosupportés et la relaxation subséquente en fonction du temps. À une résolution de 8 cm^{-1} et une vitesse de miroir de $1,0 \text{ cm/s}$, la technique permet de prendre un spectre toutes les 400 ms, suffisamment rapidement pour suivre la dynamique des polymères.⁴³ De plus, le PM-IRLD permet de suivre l'orientation de différents moments de transition simultanément. Par exemple, on peut discriminer différentes composantes dans un mélange^{9,85} ou différentes conformations d'un homopolymère⁸⁶. Le PM-IRLD est insensible à tout ce qui est isotrope, que ce soit la partie non orientée de l'échantillon ou l'environnement isotrope, éliminant ainsi la nécessité de purger. Par ailleurs, la sensibilité de l'appareil permet la mesure d'orientation dans des échantillons faiblement orientés. Cependant, il ne permet la détermination que du $\langle P_2 \rangle$. On ne peut déterminer la distribution d'orientation complète d'un matériau uniquement à partir du PM-IRLD.

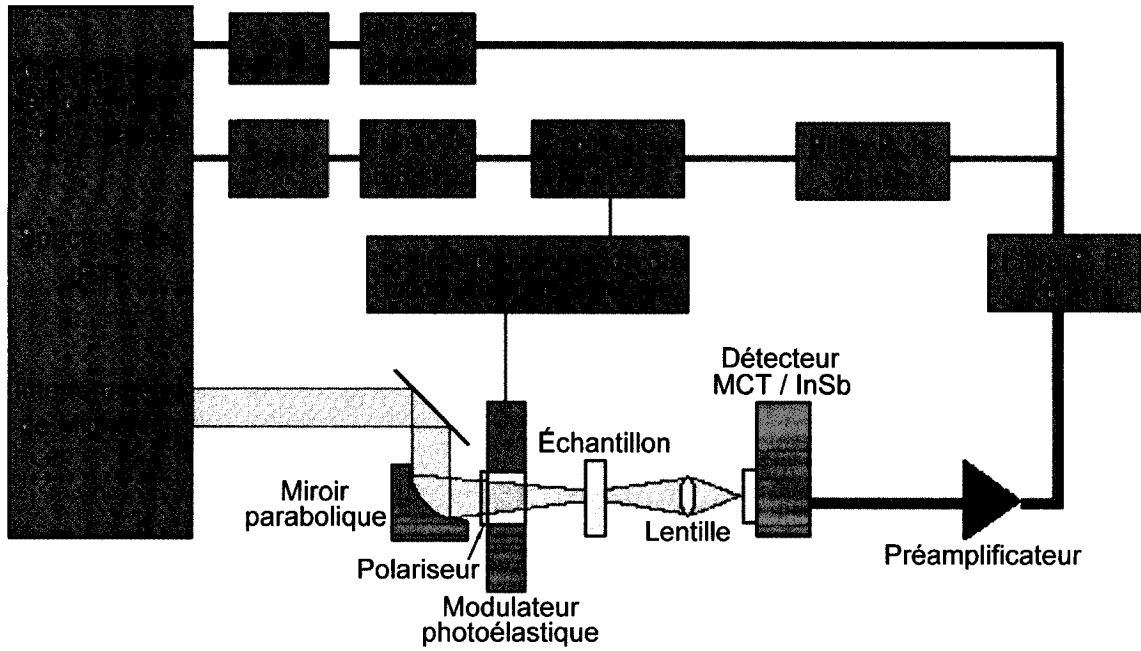


Figure 1.2 – Représentation schématique du montage de PM-IRLD.

1.5.1 Principe et fonctionnement

Le PM-IRLD est une technique de spectroscopie IR dynamique reposant sur les principes du dichroïsme linéaire. À la différence de son équivalent statique, la polarisation linéaire de la radiation incidente est modulée à une fréquence allant de ~ 60 kHz à ~ 100 kHz, ce qui impose une deuxième modulation de signal à la radiation incidente en surplus de la modulation de l'interféromètre qui est de $\omega = 2\tilde{\nu}V$ [Hz], où ω est la fréquence de Fourier de la modulation de l'interféromètre au nombre d'onde $\tilde{\nu}$ et à la vitesse de déplacement du miroir mobile V . Divers modules électroniques permettent de filtrer et séparer les deux modulations (voir figure 1.2). Sur un premier canal, on fait l'acquisition du signal modulé uniquement par l'interférogramme, similaire à un simple faisceau conventionnel. Sur un second canal, on recueille un signal portant la différence d'intensité entre les polarisations. Le ratio des deux canaux permet d'obtenir une quantité S qui est transformable en différence dichroïque ΔA , elle-même directement proportionnelle au paramètre d'ordre, $\langle P_2 \rangle$.

La base de l'appareil servant au PM-IRLD est un spectromètre IRTF. La radiation électromagnétique émergente est modulée par l'interféromètre à une fréquence $\omega = 2\tilde{\nu}V$ tel que

$$E_0(\tilde{\nu}, V, t) \propto \cos(2\pi\omega(\tilde{\nu}, V)t), \quad (1.72)$$

où E_0 est l'amplitude du champ électrique de la radiation. Les rayons sont redirigés à l'aide d'un miroir parabolique et traversent tout d'abord un premier polariseur à grille orienté dans la direction p par rapport aux axes de l'échantillon, à 45° par rapport au cristal du modulateur photoélastique (PEM), et le vecteur électrique s'exprime alors par

$$\vec{E}(E_0, \theta) = E_0(\cos \theta \cdot \vec{i} + \sin \theta \cdot \vec{j}) \quad (1.73)$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2} E_0(\vec{i} + \vec{j}). \quad (1.74)$$

La radiation IR parcourt ensuite le cristal de ZnSe du PEM où sa polarisation est changée à une fréquence effective de $2\omega_m = 100$ kHz. La modulation de polarisation est produite par ce cristal, orienté à 45° par rapport au polariseur, lorsqu'il subit une contrainte mécanique induite par deux dispositifs piézoélectriques.⁸⁷ Au repos, l'indice de réfraction du cristal est isotrope. Lorsqu'il subit une compression ou une extension, le cristal devient biréfringent, c'est-à-dire que les indices de réfraction dans les deux axes principaux du cristal deviennent différents. Si a et b sont les axes principaux du cristal, la projection sur l'axe a de l'onde électrique $\vec{E}$, $\vec{E}_a = \cos \theta \cdot \vec{i}$, se trouve à voyager à une vitesse différente de la projection sur l'axe b , $\vec{E}_b = \sin \theta \cdot \vec{j}$. Pour un état extrême du cristal, les vecteurs $\vec{E}_a$ et $\vec{E}_b$ sont alors déphasés d'un retard optique $\lambda/2$ l'un par rapport à l'autre, où λ est la longueur d'onde optimale pour laquelle le modulateur est réglé. La polarisation du vecteur résultant $\vec{E} = \vec{E}_a + \vec{E}_b$ est alors pivotée de 90° pour un retard optique de $\lambda/2$. Cependant, l'essence de la modulation de polarisation est que le cristal se trouve à changer d'état entre l'extension et la compression à une fréquence de $\omega_m = 50$ kHz. Le retard optique fluctue par conséquent entre 0 et $\lambda/2$, au nombre d'onde pour lequel le PEM est ajusté, et le vecteur $\vec{E}$ varie entre une polarisation linéaire parallèle (p) et un état extrême de polarisation linéaire perpendiculaire (s). Pour les autres nombres d'onde, la polarisation variera entre l'état p et un état extrême s , généralement elliptique, qui peut être linéaire pour des nombres d'onde particuliers. Un retard optique de $\lambda/2$ correspond à un angle de déphasage $\phi = \pi$ alors qu'un angle $\phi = 0$ correspond à un état où il n'y a pas de retard. L'angle de déphasage ϕ varie avec la contrainte du cristal :

$$\phi(\tilde{\nu}, t) = \phi_0(\tilde{\nu}) \sin(2\pi\omega_m t), \quad (1.75)$$

où $\phi_0(\tilde{\nu})$ est l'angle de déphasage maximal de la fréquence $\tilde{\nu}$ au cours d'un cycle du PEM. Le PEM est ajusté pour que les états de compression et d'extension maximales provoquent des retards optiques de $\lambda/2$ et conséquemment, l'onde électromagnétique adopte pour chaque cycle du PEM deux fois la même polarisation. La fréquence effective se trouve à être deux fois la fréquence naturelle de résonance du cristal $\omega_m = 50$ kHz, soit 100 kHz. Concrètement, l'effet de la modulation se traduit par un déplacement de la phase de la composante $\vec{j}$ du vecteur électrique de l'équation 1.74 par un facteur

$e^{i\phi(\tilde{\nu}, t)}$:

$$\vec{E}_m = E_0(\cos \theta \cdot \vec{i} + e^{i\phi} \sin \theta \cdot \vec{j}) \quad (1.76)$$

Rappelons que, selon la relation d'Euler, $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$. On peut donc interpréter l'équation 1.76 comme indiquant que l'énergie de la composante $\vec{j}$ du champ électrique est tour à tour transférée de la partie réelle à la partie imaginaire, selon la phase de la radiation. L'équation 1.76 peut être réarrangée dans la base du système de coordonnées défini par les axes de l'échantillon, soit

$$\vec{u}_{\parallel} = \frac{\sqrt{2}}{2}(\vec{i} + \vec{j}) \quad \vec{u}_{\perp} = \frac{\sqrt{2}}{2}(\vec{i} - \vec{j}), \quad (1.77)$$

devenant :

$$\vec{E}_m = \frac{E_0}{2} [(1 + e^{i\phi}) \vec{u}_{\parallel} + (1 - e^{i\phi}) \vec{u}_{\perp}]. \quad (1.78)$$

À la sortie du cristal du PEM, la lumière IR est alors focalisée par une lentille de ZnSe vers le point focal où est placé l'échantillon autosupporté dans une étireuse thermostatée. Le coefficient d'extinction $\epsilon(\tilde{\nu})$ de l'échantillon peut être divisé en deux composantes parallèles et perpendiculaires, $\epsilon_{\parallel}(\tilde{\nu}, \sigma(t))$ et $\epsilon_{\perp}(\tilde{\nu}, \sigma(t))$ respectivement, toutes deux dépendantes de l'orientation de l'échantillon.⁸⁷ Les projections sur $\vec{u}_{\parallel}$ et $\vec{u}_{\perp}$ du champ électrique $\vec{E}_m$ se verront alors atténuées par un facteur T_p et T_s respectivement où, selon la loi de Beer-Lambert, $T_{p,s} = 10^{-\epsilon_{\parallel,\perp}bc}$ est la transmittance en polarisation parallèle et perpendiculaire, b est l'épaisseur de l'échantillon et c est la concentration de l'échantillon (c'est-à-dire la densité pour un solide). Le champ électrique modulé par le PEM (équation 1.78), après passage dans l'échantillon, devient :

$$\vec{E}_t = \frac{E_0}{2} [(1 + e^{i\phi}) \vec{u}_{\parallel} T_p(\tilde{\nu}) + (1 - e^{i\phi}) \vec{u}_{\perp} T_s(\tilde{\nu})], \quad (1.79)$$

où $\vec{E}_t$ est le champ électrique transmis par l'échantillon.

Le rayonnement transmis par l'échantillon est concentré par une autre lentille de ZnSe puis mesuré par un détecteur. Le signal perçu par le détecteur, $I(\tilde{\nu}, t)$, passe par un premier filtre électronique passe-haut bloquant les fréquences inférieures à 1,6 kHz, l'oscillation à 60 Hz et harmoniques du courant alternatif par exemple. Le signal $I(\tilde{\nu}, t)$ est exprimé en fonction du temps⁴⁰ par :

$$I(\tilde{\nu}, t) = \left| \vec{a} \cdot \vec{E}_t \right|_{\vec{a}}^2 \quad (1.80)$$

$$= \frac{1}{2} I_0(\tilde{\nu}) \{ [T_p(\tilde{\nu}, t) + T_s(\tilde{\nu}, t)] + [T_p(\tilde{\nu}, t) - T_s(\tilde{\nu}, t)] \cos(\phi(\tilde{\nu}, t)) \} \quad (1.81)$$

où $I_0(\tilde{\nu})$ est l'intensité du signal à la sortie de l'interféromètre, $\tilde{\nu}$ est le nombre d'onde [cm^{-1}], $T_{p,s}$ est la transmittance en polarisation p et s respectivement et $\phi(\tilde{\nu}, t)$ est l'angle de déphasage induit par le PEM.

Un développement à l'aide de fonctions de Bessel $J_n(\phi_0)$ d'ordre pair ($n = 0, 2, 4, \dots$) de l'expression 1.75 résulte en :

$$\cos(\phi_0(\tilde{\nu}) \sin(2\pi\omega_m t)) = J_0(\phi_0(\tilde{\nu})) + \sum_{n>0, \text{ pairs}} 2J_n(\phi_0(\tilde{\nu})) \cos(2\pi n\omega_m t). \quad (1.82)$$

Ce qui permet de réécrire l'équation 1.81 :

$$I(\tilde{\nu}, t) = \frac{1}{2}I_0(\tilde{\nu}) \left\{ [T_p(\tilde{\nu}, t) + T_s(\tilde{\nu}, t)] + [T_p(\tilde{\nu}, t) - T_s(\tilde{\nu}, t)] J_0(\phi_0(\tilde{\nu})) \right. \\ \left. + [T_p(\tilde{\nu}, t) - T_s(\tilde{\nu}, t)] \sum_{n>0, \text{ pairs}} 2J_n(\phi_0(\tilde{\nu})) \cos(2\pi n\omega_m t) \right\}. \quad (1.83)$$

Le premier terme dans la dernière équation est proportionnel à la somme des transmittances en parallèle et en perpendiculaire alors que les autres termes comportent plutôt la différence des transmittances. Comme certains termes sont modulés à $n\omega_m$, il est possible de les séparer grâce à l'électronique appropriée.

Le $I(\tilde{\nu}, t)$ est alors réparti sur deux canaux afin d'isoler les deux composantes. Le premier canal passe par un filtre passe-bas réglé à 4 kHz qui élimine la modulation induite par le PEM, soit les termes comportant $n\omega_m$ dans l'équation 1.83. Le signal est ensuite converti en signal numérique par un convertisseur analogue-numérique (ADC) de 16 bits. Une transformée de Fourier est par la suite effectuée afin d'obtenir le signal dans le domaine des fréquences. Ce signal est dénoté I_{DC} , en référence au courant continu en électricité et l'autre sera étiqueté I_{AC} , en référence au courant alternatif. Le signal modulé aux fréquences de Fourier (I_{DC}) est ainsi déchargé des fréquences du PEM, ne conservant qu'un terme, constant dans le temps, émanant de la modulation de polarisation et dépendant uniquement sur le déphasage maximal imposé, soit :

$$I_{DC}(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2}I_0(\tilde{\nu}) \{ [T_p(\tilde{\nu}) + T_s(\tilde{\nu})] + [T_p(\tilde{\nu}) - T_s(\tilde{\nu})] J_0(\phi_0(\tilde{\nu})) \}. \quad (1.84)$$

Par conséquent, I_{DC} est invariable dans le temps. Puisque le deuxième terme de l'équation 1.84 est très petit par rapport au premier, I_{DC} est essentiellement indépendant de l'orientation de l'échantillon. On peut donc l'assimiler à un signal simple faisceau (« single beam ») en IRTF classique.

Le deuxième canal passe par un second filtre passe-haut réglé à 60 kHz éliminant la partie du signal uniquement modulé par l'interféromètre :

$$I_A(\tilde{\nu}, t) = I_0(\tilde{\nu}) [T_p(\tilde{\nu}, t) - T_s(\tilde{\nu}, t)] \sum_{n>0, \text{ pairs}} J_n(\phi_0(\tilde{\nu})) \cos(2\pi n\omega_m t). \quad (1.85)$$

Il est par la suite dirigé vers un amplificateur synchrone, dont la référence provient de l'alimentation du PEM.

L'amplificateur synchrone est un instrument exceptionnellement utile pour extraire un faible signal du bruit.⁸⁸⁻⁹¹ La fonction de cet appareil est de démoduler le signal entrant par rapport à une référence à $2\omega_m = 100$ kHz dans le cas présent. À l'entrée de l'amplificateur synchrone, le signal $I_A(\tilde{\nu}, t)$ est composé d'une onde porteuse à la fréquence effective $2\omega_m$ imposée par le PEM et d'une modulation d'intensité par l'interféromètre à ω . Le signal passe d'abord par un amplificateur de courant alternatif (AC) accentuant la puissance sur un domaine de fréquences étroit, autour de $2\omega_m$, éliminant les harmoniques de cette fréquence et insérant un terme de gain G_{AC} (déterminé par la sensibilité de l'amplificateur synchrone)⁴⁰ :

$$I_B(\tilde{\nu}, t) = G_{AC} I_0(\tilde{\nu}) [T_p(\tilde{\nu}, t) - T_s(\tilde{\nu}, t)] J_2(\phi_0(\tilde{\nu})) \cos(4\pi\omega_m t). \quad (1.86)$$

Puis le signal passe par un détecteur sensible à la phase (PSD) où I_B est multiplié par une fonction sinusoïde (souvent une onde carrée) de fréquence $2\omega_m$. Cette onde est générée par un oscillateur entraîné par le signal de référence et corrigée par une phase δ propre à l'amplificateur synchrone afin d'être en phase avec le signal :

$$I_C(\tilde{\nu}, t) = I_B(\tilde{\nu}, t) \cos(4\pi\omega_m t + \delta). \quad (1.87)$$

Comme $\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)]$, et considérant pour la simplicité que $\delta = 0$, l'équation précédente peut être réécrite par

$$I_C(\tilde{\nu}, t) = \frac{1}{2} G_{AC} I_0(\tilde{\nu}) [T_p(\tilde{\nu}, t) - T_s(\tilde{\nu}, t)] J_2(\phi_0(\tilde{\nu})) [1 + \cos(8\pi\omega_m t)]. \quad (1.88)$$

Le signal ainsi modifié est dirigé vers un filtre passe-bas caractérisé par un temps de réponse ajustable $\tau = 40$ μ s, éliminant la deuxième harmonique du signal fréquentée au dessus de $\sim 1/2\pi\tau = 25$ kHz, donnant

$$I_D(\tilde{\nu}, t) = \frac{1}{2} G_{AC} I_0(\tilde{\nu}) [T_p(\tilde{\nu}, t) - T_s(\tilde{\nu}, t)] J_2(\phi_0(\tilde{\nu})). \quad (1.89)$$

De surcroît, le filtre passe-bas agit comme un intégrateur exponentiel et supprime une grande partie du bruit aléatoire, améliorant le rapport signal sur bruit. Il ne reste alors qu'un terme courant continu (DC), dans le domaine des fréquences de Fourier (interféromètre), qui est finalement amplifié une dernière fois par un amplificateur DC d'un gain G_{DC} .

À sa sortie de l'amplificateur synchrone, le signal est numérisé par un ADC et on effectue la transformée de Fourier. Le signal modulé aux fréquences du PEM et aux fréquences de Fourier (I_{AC}) comporte, une fois isolé, la différence de la transmittance en parallèle et en perpendiculaire de l'échantillon :

$$I_{AC}(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2} G_{AC} G_{DC} I_0(\tilde{\nu}) |T_p(\tilde{\nu}, t) - T_s(\tilde{\nu}, t)| |J_2(\phi_0(\tilde{\nu}))|. \quad (1.90)$$

1.5.2 Dérivation du $\langle P_2 \rangle$

Si on considère que⁴⁰

$$I_{DC} \approx I_p + I_s, \quad (1.91)$$

$$I_{AC} \approx I_p - I_s, \quad (1.92)$$

où $I_{p,s}$ serait l'intensité en polarisation parallèle ou perpendiculaire, alors le ratio S des deux signaux se rapproche de la définition de la différence dichroïque ΔA , en tant que différence normalisée d'une quantité :

$$\Delta A \equiv A_p - A_s, \quad (1.93)$$

où $A_{p,s}$ est l'absorbance en polarisation parallèle et perpendiculaire. Et

$$S = \frac{I_{AC}}{I_{DC}}, \quad (1.94)$$

$$= \frac{I_p - I_s}{I_p + I_s}, \quad (1.95)$$

$$= \frac{2G |T_p - T_s| |J_2(\phi_0)|}{(T_p + T_s) + (T_p - T_s) J_0(\phi_0)}, \quad (1.96)$$

G comprend les différent gains du montage électronique.

Les fonctions de Bessel peuvent être évaluées par une calibration ce qui donne accès au déphasage maximal ϕ_0 . Au cours de cette procédure, un échantillon parfaitement orienté parallèlement et perpendiculairement est simulé à l'aide d'un polariseur. Lorsque le polariseur est placé en position p, la fonction S devient

$$S_{pp} = \frac{2G' |J_2|}{1 + J_0}, \quad (1.97)$$

alors qu'elle change comme suit lorsque le polariseur est en position s :

$$S_{ps} = \frac{2G' |J_2|}{1 - J_0}. \quad (1.98)$$

Le G' regroupe les facteurs de gain lors de la calibration et peut être différent de G .

Si une fonction F est définie⁴⁰ par

$$F = \frac{T_p - T_s}{T_p + T_s} \quad (1.99)$$

et que la relation $A = -\log T$ relie l'absorbance à la transmittance, on peut alors écrire la différence dichroïque, telle que définie par l'équation 1.93, en fonction de F :

$$\Delta A = \log \frac{1 - F}{1 + F}. \quad (1.100)$$

On peut aussi exprimer F en fonction de S à l'aide de l'équation 1.96 :

$$F = \frac{S}{2G|J_2| - SJ_0}. \quad (1.101)$$

Par conséquent, en incorporant l'équation 1.101 dans l'équation 1.100, on obtient

$$\Delta A = \log \frac{2G|J_2| - S(1 + J_0)}{2G|J_2| + S(1 - J_0)} \quad (1.102)$$

et finalement on peut remplacer les fonctions de Bessel dans l'équation précédente en y substituant pour équations de calibration 1.97 et 1.98 :

$$\Delta A = \log \frac{S_{ps} \left(\frac{G}{G'} S_{pp} - S \right)}{S_{pp} \left(\frac{G}{G'} S_{ps} + S \right)}. \quad (1.103)$$

Rappelons l'équation 1.42, donnant l'expression du $\langle P_2 \rangle$ en IRLD (se référer à la figure 1.1 pour le système d'axes de référence) :

$$P_2(\langle \cos^2 \theta \rangle) = \frac{R_0 + 2}{R_0 - 1} \frac{R - 1}{R + 2},$$

et que le rapport dichroïque R (équation 1.34) est :

$$R = \frac{A_p}{A_s}.$$

En combinant l'équation 1.34 dans l'expression $\frac{R-1}{R+2}$, et sachant que

$$A = \frac{1}{3}(A_p + 2A_s), \quad (1.104)$$

on obtient :

$$\frac{R - 1}{R + 2} = \frac{\Delta A}{3A(\lambda)}. \quad (1.105)$$

En substituant l'équation 1.105 dans l'équation 1.42, on obtient directement la relation entre le $\langle P_2 \rangle$ et le ΔA :

$$P_2(\langle \cos^2 \theta \rangle) = \frac{R_0 + 2}{R_0 - 1} \frac{\Delta A}{3A}.$$

Lors de la déformation, l'échantillon subit un amincissement pour lequel il faut compenser.⁴³ Afin de pondérer pour cet effet, on suppose que l'absorbance A varie avec le taux d'élongation tel que $A(\lambda) = A_0/\sqrt{\lambda}$. Finalement, l'expression $\frac{R_0-1}{R_0+2}$ est l'équivalent de $\frac{1}{2}(3\cos^2\alpha - 1)$, ce qui résulte en l'expression pour le $\langle P_2 \rangle$ en fonction de la différence dichroïque ΔA :

$$P_2(\langle \cos^2 \theta \rangle) = \frac{2}{3\cos^2\alpha - 1} \frac{\sqrt{\lambda}}{A_0} \Delta A. \quad (1.106)$$

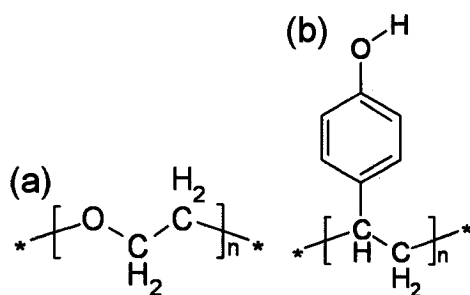


Figure 1.3 – Structure moléculaire du (a) PEO, (b) PVPh

L'angle α est l'angle moyen entre le moment de transition $\vec{M}$ et l'axe de la chaîne du polymère et doit être connu afin de calculer le $\langle P_2 \rangle$. Il faut imposer un facteur de -1 à l'équation 1.106 lorsque la vibration à l'étude se trouve sur une arche de la fonction de Bessel ayant été inversée. Lorsque l'échantillon est déformé, au cours de la relaxation subséquente de l'orientation, le seul paramètre fluctuant dans la dernière équation est le ΔA , tous les autres paramètres sont considérés comme étant constants.

1.6 Choix du système

Le système à l'étude au cours de ce projet est un ensemble de mélanges, miscibles à toutes les compositions, des polymères polyoxyéthylène (PEO) et poly(4-hydroxystyrène) (PVPh). Les compositions des mélanges se situent dans l'intervalle de fraction massique de PEO entre $x = 0,2$ et $0,4$, dans lequel les mélanges sont complètement amorphes et homogènes à une échelle plus grande qu'une vingtaine de nanomètres, tel que vérifié par DSC⁹² et RMN^{93,94}.

La grande particularité de ce système tient au fait que des liens hydrogène plus forts peuvent être établis entre les éthers du PEO et les alcools du PVPh qu'entre deux hydroxyls du PVPh.

1.6.1 Polyoxyéthylène

Le polyoxyéthylène (PEO) (voir figure 1.3(a)), aussi parfois dénommé poly(éthylène glycol) aux plus petites masses molaires, est un polymère dont les usages sont multiples et insolites. Étant un des rares polymères synthétiques soluble dans l'eau, il est utilisé

dans l'industrie pour ajuster la viscosité des produits tels que les crèmes, les shampoings et les savons liquides. La présence de groupements éther sur la chaîne de PEO lui confère des propriétés d'électrolyte solide car les atomes d'oxygène complexent les cations. Il est utilisé afin de permettre le passage des cations dans les piles à hydrogène, par exemple, et dans les membranes semi-perméables.

Le PEO est un polymère linéaire naturellement semi-cristallin, avec un degré de cristallinité X_C élevé pour les polymères : de 60 à 85%.^{92,95-97} La T_g du PEO est de -60 °C et sa température de fusion (T_f) est approximativement à 60 °C. Il possède un volume molaire de 41,4 cm³ mol⁻¹.⁹⁸ Dans la phase cristalline, la chaîne de PEO adopte une structure hélicoïdale de 7 unités pour chaque 2 tours d'hélice (conformation d'hélice 7₂)⁹⁹⁻¹⁰⁵ et appartient au groupe de symétrie dièdre $D(\frac{6\pi}{10})$.¹⁰⁵

La conformation du PEO dans la phase cristalline a été étudiée principalement par diffraction des rayons X et par l'analyse des modes normaux en IR et Raman.

L'étude par diffraction des rayons X a conduit Takahashi et coll. à conclure que la forme monoclinique *trans-gauche-trans* (TGT) de la séquence COCCOC était dominante dans le cristal et qu'une forme triclinique *trans-trans-trans* (TTT), moins stable, se développait lorsque le PEO était soumis à une tension provoquant une striction (« necking ») dans l'échantillon.^{106,107} La période de fibre mesurée pour l'hélice 7₂ au cours de ces études est de 19,48 Å avec des angles de rotation interne moyens de 186,0° autour des liens C-O et de 69,4° autour des liens C-C (voir figure 1.4). La longueur d'un monomère dans la direction de l'axe *c* de la maille cristalline avant l'étirement a été estimée à 2,78 Å et à 3,56 Å après l'étirement. Selon Takahashi et coll., les polymères ne réagissent pas tous de la même façon à l'étirement. Certains, comme le PEO, se trouvent à changer de forme cristalline et de conformation ce qui conduit à une augmentation de la longueur de l'unité de répétition. D'autres ne subissent qu'une modification de l'empilement des chaînes lors du changement de la phase cristalline. Pour une troisième catégorie de polymères, la déformation provoque un désordre de l'empilement sans changer la structure cristalline.¹⁰⁶

L'étude de Takahashi et coll. a confirmé l'assignation de la conformation TGT à la séquence COCCOC proposée précédemment par, entre autres, Miyazawa¹⁰², Matsuura¹⁰⁸, Koenig¹⁰⁹ et leurs collaborateurs à la suite de l'étude des modes normaux du PEO par IR et Raman. Cette conclusion avait déjà été atteinte par Davison dès 1955 alors qu'il interprétait les spectres IR du poly(éthylène glycol) (PEG), semi-cristallin et fondu, à l'aide des vibrations déjà connues de la forme *gauche* (G) du dichloroéthylène.¹¹⁰

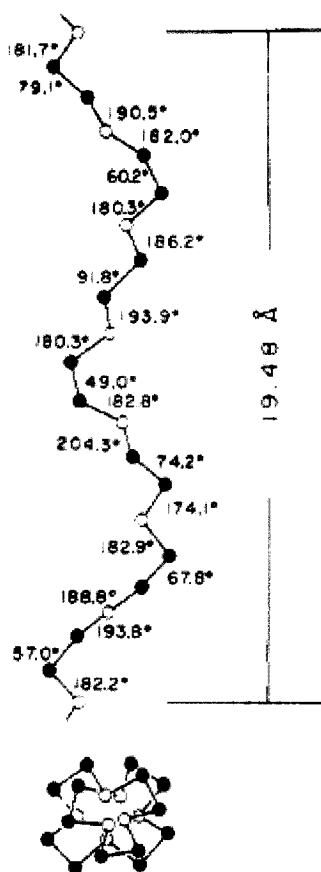


Figure 1.4 – Conformation de la chaîne de PEO déterminée par Takahashi et coll.¹⁰⁷ par diffraction des rayons X.

Plusieurs auteurs ont étudié la conformation du PEO dans la phase amorphe en utilisant le fondu comme approximation ou en étudiant le polymère en solution.

Les études IR ont porté principalement sur la région 1 500-800 cm^{-1} . Les vibrations de cet intervalle sont très sensibles aux changements de conformation. Cette sensibilité se reflète par l'élargissement des bandes dans le fondu, conséquence de l'accroissement de l'irrégularité conformationnelle.¹¹¹⁻¹¹⁵ Le désordre structural perturbe aussi le couplage vibrationnel des unités de répétition réduisant la division de certaines bandes à l'état cristallin (voir tableau 1.1).¹¹⁶ Les fréquences de la plupart des bandes dans le fondu sont près de celles des bandes dans le solide, hormis quelques exceptions subissant un déplacement plus important. De même, quelques bandes de faible intensité font leur apparition dans le spectre du fondu, par exemple, les bandes à 1 486, 1 326 et 862 cm^{-1} .^{101,109,117,118} Ces bandes sont généralement associées à des structures qui ne sont pas accessibles dans le solide (par ex., la forme TTT).

Matsuura et Miyazawa conclurent en 1967 que la conformation du PEG de faible masse molaire passe de l'hélice à la pelote statistique lors de la fusion.¹¹⁸ Cependant, les mêmes auteurs démontrent en 1969 que le PEG de masse molaire plus élevée adopte préférentiellement une conformation TGT, bien que des bandes propres à la conformation TTT soient aussi observées.¹¹⁶ Connor et coll. ont aussi proposé la prédominance de la conformation TGT suite à l'observation par RMN que la forme G des liens $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ était plus stable que la forme *trans* (T) en solution et dans le fondu.¹¹⁹

En solution à 25 °C, cette conclusion a été corrélée par Mark et Flory alors qu'ils rapportèrent les ratios d'abondance T : G des liens $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{-O}$. Des valeurs de 2 : 8 et de 7 : 3, respectivement, démontrent bien l'importance relative de la forme TGT comparativement aux autres formes possibles.^{120,121} La dissolution dans l'eau entraîne, selon Koenig et Angood, des changements de structure beaucoup moins importants que lors de la fusion. Ils en arrivent ainsi à l'hypothèse émise par Liu et Parsons un an plus tôt, soit que la conformation TGT associée à l'hélice 7_2 du solide demeurerait la forme dominante en solution aqueuse.^{109,122}

Takahashi et Tadokoro suggérèrent en 1973 que la raison pour laquelle la symétrie de l'hélice de PEO s'éloigne de la forme exacte D_7 pour adopter la forme $D(\frac{6\pi}{10})$ tient au fait que la structure du polymère est dépourvue de groupements encombrants. Cette facilité d'accès, conjuguée à la flexibilité du squelette de la chaîne, conférerait aux forces intermoléculaires une importance prépondérante et leur permettrait une action plus efficace sur les atomes de la chaîne principale.¹⁰⁷ Cette flexibilité de chaîne expliquerait de plus la facilité de perturbation de la conformation du PEO par des espèces complexantes telles que les halogènes (HgCl_2)^{111,112} ou l'urée¹⁰⁴. On trouve une autre conséquence

de la flexibilité de la chaîne du PEO en sa valeur de la M_e , 2 200 g/mol.¹²³ Dans le mélange avec le poly(méthyl méthacrylate) (PMMA), Li et Hsu rapportent que la forme TTT du PEO devient la forme dominante à de faibles concentrations de celui-ci, bien qu'il cristallise toujours sous forme d'hélice 7₂.⁹⁶ Ils interprètent ce comportement par l'altération des interactions entre les atome d'oxygène et les méthylènes du PEO par le PMMA.

L'analyse des modes normaux, à la fois expérimentale et théorique, a mené à l'assignement pratiquement complète des bandes du PEO solide et fondu.^{102-105,108,109,124-127} Le recensement des vibrations du PEO est répertorié, au moins en partie, au tableau 1.1. La région 1 500-800 cm⁻¹ présente de nombreuses bandes aux modes mélangés par le couplage considérable entre les coordonnées de symétrie locale des groupes méthylène (cisaillement, balancement hors plan, torsion et balancement dans le plan (rotation)) et les modes du squelette de la chaîne.^{105,108,109,117} Deux bandes du spectre du solide sont d'un intérêt particulier car elles se fondent en une seule à l'état amorphe, constituant la bande qui sera sélectionnée pour l'étude de l'orientation du PEO. Il s'agit des bandes à 963 et 947 cm⁻¹, toutes deux associées à la conformation TGT du PEO. La vibration à 963 cm⁻¹ résulte du couplage entre le balancement anti-symétrique dans le plan des CH₂ (symétrie A₂) et de l'élongation anti-symétrique des C-O-C (et en moindre partie de l'élongation des liens C-C).¹⁰⁵ Elle produit un dichroïsme parallèle. À 947 cm⁻¹, on retrouve un couplage du balancement symétrique dans le plan des CH₂ (espèce de symétrie E₂), de l'élongation anti-symétrique des C-O-C^{103,105} et en plus petite partie de l'élongation des C-C produisant un dichroïsme perpendiculaire.¹¹⁶ Dans le fondu, ces vibrations se regroupent en une seule bande à 945 cm⁻¹ disposant d'un épaulement à 915 cm⁻¹, associées à la forme G et au couplage, comme précédemment, de la vibration de rotation des CH₂ et de l'élongation des C-O-C et des C-C.

1.6.2 Poly(4-hydroxystyrène)

Le poly(4-hydroxystyrène) (PVPh) (voir figure 1.3(b)) est un polymère complètement amorphe utilisé principalement dans l'industrie électronique en tant que résine photoactivée en lithographie. Il présente une fonction alcool en position *para* sur le phényle adjacent à la chaîne ce qui lui confère la particularité de pratiquer l'auto-association par voie de liens hydrogène intra- ou inter-chaînes et de former des liens hydrogène hétérogènes avec des polymères munis de groupements accepteurs de protons. Il possède une T_g de 186 °C, beaucoup plus élevée que le PEO et un volume molaire de 100 cm³/mol.⁹⁸

La conformation du PVPh est moins bien définie que celle du PEO car il ne se trouve

Fréquence $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)		Assignation dans le fondu	Modèle possible ¹⁰⁹
Cristal	Fondu		
2 950 ($\perp$, m)	2 930 (ép)	élong. anti-symétrique CH ₂	
2 890 ($\parallel$, f)	2 865 (f)	élong. symétrique CH ₂	
2 885 ($\perp$, f)			
2 865 ($\parallel$, f)			
2 825 ($\perp$, m)			
2 805 ($\perp$, m)	2 730 (ép)	vibration de couplage	
2 740 ($\parallel$, fb)			
2 710 ($\perp$, fb)			
2 695 ($\perp$, fb)			
1 470 ($\perp$, m)	$\sim$ 1 485 (ép)	cisail. CH ₂ (T)	TTT, TTT, GTG
1 463 ($\parallel$, m)			
1 457 ($\parallel$, m)			
1 453 ($\perp$, m)			
1 415 ($\perp$, fb)	1 460 (m)	cisail. CH ₂ (G)	TGT, TGG, GGG
1 364 ($\parallel$, m)			
1 345 ($\perp$, f)			
	1 352 (m)	balanc. hors plan CH ₂ (G)	TGG, GGG
	1 326 (fb)	balanc. hors plan CH ₂ (T)	TTT, TTG, GTG
1 286 ($\perp$, m)	1 296 (m)	torsion CH ₂ (G, T)	Tous
1 244 ($\parallel$, m)	1 249 (m)	torsion CH ₂ (G)	TGG, GGG
1 236 ($\perp$, fb)			
1 149 ($\perp$, f)	$\sim$ 1 140 (ép)	élong. C-O, C-C, rot. CH ₂ (G, T)	Tous
1 119 ($\perp$, f)	1 107 (f)	élong. C-O, C-C, rot. CH ₂ (G, T)	Tous
1 102 ($\parallel$, tf)			
1 062 ($\perp$, m)	1 038 (m)	élong. C-O, C-C, rot. CH ₂ (T)	TTT
	992 (fb)	élong. C-O, C-C, rot. CH ₂ (T)	TTT, TTG
963 ($\parallel$, f)	945 (m)	rot. CH ₂ (G), élong. C-C	TGT
947 ($\perp$, m)			
	$\sim$ 915 (ép)	rot. CH ₂ (G), élong. C-O, C-C	TGG, GGG
	886 ¹⁰⁹	rot. CH ₂ (G)	GGG
844 ($\perp$, f)	855 (m)	rot. CH ₂ , élong. C-O (G)	TGG, GGG
	$\sim$ 810 (ép)	rot. CH ₂ (G), élong. C-O	TGG

Tableau 1.1 – Fréquences d'absorption IR du PEG à l'état cristallin et fondu selon Matsuura et coll.¹¹⁷ « ép » dénote un épaulement, « fb », « m », « f » et « tf » correspondent respectivement à des vibrations d'intensité faible, moyenne, forte et très forte.

qu'en phase amorphe. Pour un PVPh atactique, à partir de l'attribution des bandes IR 2 850, 1 445 et 1 014 cm^{-1} aux vibrations d'élongation symétrique des CH_2 , de cisaillement des CH_2 et du balancement dans le plan des CH du phényl, respectivement, Li et Brisson ont utilisé avec succès un modèle en zig-zag, c'est-à-dire tous les segments en position T pour expliquer les résultats en dichroïsme du polymère pur.¹²⁸ En supposant que l'axe de la chaîne c passe par les méthylènes voisins, ils ont déduit que les angles α des deux premières vibrations devaient être de 90° , mais que les vibrations seraient orthogonales l'une à l'autre. Par la suite, l'analyse du comportement en orientation de la bande à 1 014 cm^{-1} a permis de conclure à un angle α de 90° aussi, ce qui convenait parfaitement au modèle choisi et correspondant aussi à l'angle assumé pas le phényl du polystyrène (PS). Par conséquent, l'angle du phényl du PVPh par rapport à l'axe c n'est pas influencé par la présence d'un hydroxyl en position *para*. En comparaison, le squelette de la chaîne du PS assume une conformation hélicale avec un angle α de 70° pour l'élongation symétrique des CH_2 du PS.¹²⁹

À partir de mesures de dichroïsme, Li et coll. ont calculé des angles α de 26° et de 65° respectivement pour les hydroxyls libres et liés par ponts hydrogène.¹²⁸ Par modélisation moléculaire, ils ont démontré que l'angle α de 26° découlait d'une conformation où le groupement phényl a un angle de torsion par rapport à la chaîne limité à $70 \pm 10^\circ$ alors que le groupe hydroxyl adopte un angle de torsion moyen de 90° . Ils ont reporté que l'hydroxyl était presque libre dans sa rotation grâce à une barrière énergétique de seulement 0,5 kcal/mol (~ 2 kJ/mol), comparativement à une énergie requise de ~ 8 kcal/mol ($\sim 33,5$ kJ/mol) pour la rotation du phényl. Par conséquent, l'angle α de 65° des hydroxyls liés par ponts hydrogène correspond à une conformation dont l'angle de torsion du phényl serait de 60° et l'angle de torsion de l'hydroxyl de 145° .

Cai a déterminé une M_e de $29\,300 \pm 1\,200$ g/mol à 192°C par rhéologie pour le PVPh.¹³⁰ En comparaison, le PS possède une M_e entre 18 700 et 28 800 g/mol. Par conséquent, le PVPh n'est pas particulièrement plus rigide que ne peut l'être le PS et les liaisons hydrogène ne semblent pas avoir l'effet suggéré par Wu¹³¹, soit de rigidifier localement les segments de chaînes en les alignant, du moins à la température de mesure de 192°C .

1.6.3 Le mélange PEO/PVPh

Notre groupe de recherche s'intéresse à l'étude des interactions par liaisons hydrogène dans les polymères. À ce titre, plusieurs études en son sein ont été menées concernant les mélanges de polymères miscibles comportant du PVPh. Il a été décidé de retravailler sur le mélange PEO/PVPh, précédemment caractérisé en IRLD par Sylvie

Rinderknecht^{4,123} et par Haijun Cai¹³⁰ en rhéologie^{132,133} et IR rapproché (NIR)¹³⁴, car il présente des caractéristiques particulières soulevées par ces études.

En orientation, Rinderknecht et Brisson ont démontré qu'un maximum était atteint par le PEO à une fraction massique de PEO de 0,3, correspondant à une fraction molaire de près de 50 %, alors que le PVPh ne présentait pas de maximum. Ce comportement, principalement observé chez d'autres mélanges disposant d'interactions fortes^{135,136}, a été attribué aux liaisons hydrogène se saturant près d'un ratio de 1 : 1 en unités compatibles. On admet généralement que les liaisons hydrogène influencent la densité d'enchevêtrement, le coefficient de friction ζ et la conformation des chaînes, mais il n'a jamais été établi clairement quel rôle elles jouent dans la dynamique des macromolécules.

Par conséquent, Cai, Aït-Kadi et Brisson ont caractérisé par rhéologie le mélange PEO/PVPh. Des propriétés rhéologiques telles que la viscosité « zero-shear » η_0 ¹³² et le coefficient de friction ζ ¹³⁰ présentèrent une discontinuité dans les environs de 50 % en fraction molaire. Il a été trouvé que le module de plateau du mélange G_N^0 ne suit pas les modèles athermaux¹³² de la probabilité d'enchevêtrement proposés par Wu¹³¹ ($\lambda_e = 1$) et Tsenoglou¹³⁷ ($\epsilon = 0$). Par contre, le modèle de Wu convient lorsque le paramètre $\lambda_e = 0,3$, indiquant que la probabilité d'enchevêtrement est diminuée dans le mélange par rapport aux polymères purs.¹³³ Il en va de même pour le modèle de Tsenoglou lorsque le paramètre $\epsilon = 0,4$, caractéristique de la présence d'interactions fortes.¹³³ Ensuite, tel que déterminé par NIR, un large maximum était observé, toujours dans les environs du ratio 1 : 1, dans le nombre de liens hydrogène hétérogènes formés entre le PVPh et le PEO.¹³⁴ Ces observations expérimentales ont conforté le raisonnement que les propriétés mécaniques des mélanges sont sujettes à la force et la directionnalité des interactions en jeu entre les composantes.

D'autres chercheurs ont porté intérêt à ce mélange. La miscibilité entre le PEO et le PVPh a pour la première fois été reportée en 1985 par Moskala, Varnell et Coleman¹³⁸ au cours d'une étude de la miscibilité des polyéthers avec le PVPh par IRTF. Ils ont conclu à partir des différences de fréquences de vibrations des hydroxyls libres ($\tilde{\nu} = 3\,525\text{ cm}^{-1}$), liés à un autre hydroxyl ($\Delta\tilde{\nu} = 165\text{ cm}^{-1}$) et liés à un éther ($\Delta\tilde{\nu} = 325\text{ cm}^{-1}$) que la force des ponts hydrogène formés entre le PEO et le PVPh étaient plus forts que ceux formés entre unités de PVPh.

Qin, Pires et Belfiore⁹² ont confirmé la miscibilité des mélanges à toutes les compositions en observant par DSC qu'ils n'exhibent qu'une seule transition vitreuse. Ils proposent que la suppression de la cristallinité du PEO à partir de compositions supérieures à 50 % en masse de PVPh est due à la diminution de la mobilité du PEO causée par le PVPh. De plus, ils suggérèrent à partir de données en RMN ¹³C que les liens

hydrogène avec le PEO ne sont pas saturés entre des compositions de 70 à 90 % en masse de PVPh.

Painter et coll. ont tenté d'appliquer le modèle de miscibilité dit « d'association »¹⁵ en insérant un terme tenant compte des liens hydrogène pour expliquer le comportement de la dépression du point de fusion du PEO dans des mélanges de polymères formant des liens hydrogène, dont le mélange avec le PVPh.⁹⁸ Ils reportèrent des constantes d'équilibre d'association pour la formation des liaisons hydrogène dans les mélanges : $K_{intra} = 21,0$, $K_{intra_2} = 66,0$ et $K_{inter} = 85$, où les indices *intra*, *intra*₂ et *inter* réfèrent respectivement à la formation de dimères entre unités de PVPh, de multimères entre unités de PVPh et à la formation de liaisons entre le PVPh et le PEO. À ces constantes d'association correspondent des enthalpies de formation des liens hydrogène : $h_{inter} = 5,4$ kcal/mol, $h_{intra} = 5,6$ kcal/mol et $h_{intra_2} = 5,2$ kcal/mol.

Zhang, Takegoshi et Hikichi ont porté attention au mélange PEO/PVPh du point de vue de la miscibilité, de la structure des phases et du mouvement moléculaire en utilisant la RMN à l'état solide du ¹³C. Ils ont découvert à partir des temps de relaxation « spin-réseau » T_1 et $T_{1\rho}$ qu'à des compositions riches en PVPh, les deux polymères sont miscibles aussi bien à des échelles de 200-300 Å qu'à 20-30 Å,⁹³ bien qu'une deuxième phase amorphe riche en PEO apparaisse à des compositions supérieures en masse à 50 % en PEO et qu'une phase cristalline soit présente à des compositions plus élevées encore en PEO. L'étude des temps de relaxation « spin-spin » T_2 leur a permis de conclure que le mouvement des chaînes de PEO dans les mélanges présentant une seule phase amorphe était ralenti par la rigidité des chaînes de PVPh car les deux polymères s'associent si fortement qu'il n'y a pas de réelle différence entre la mobilité de chacun. De surcroît, à partir de la largeur des bandes en RMN à l'état solide du ¹³C, Zhang et coll. ont affirmé que le mouvement des polymères était fortement affecté par la présence de l'autre, mais que le PVPh, plus rigide, subissait une influence plus grande de la part du PEO que l'inverse.¹³⁹

Jack et Whittaker se sont servi de la RMN à l'état solide du ¹³C afin de caractériser le mouvement des chaînes dans le mélange PEO/PVPh car les temps de relaxation longitudinaux dans un référentiel tournant (*spin-lattice in the rotating frame*) ¹³C $T_{1\rho}$ sont sensibles aux mouvements moléculaires de fréquences dans les dizaines de kilohertz, caractéristiques des mouvements encourus lors de la transition vitreuse.⁹⁴ À partir de leurs résultats, ils ont proposé que, dans les mélanges, les mouvements du PVPh étaient toujours restreints et caractéristiques de l'état vitreux et ce même à 40 K au dessus de la T_g du mélange. Pour sa part, le PEO adoptait le comportement d'un polymère au dessus de sa T_g à toutes les compositions et même à 90 K sous la T_g du mélange. Par conséquent, ils en sont venus à la conclusion que les états cinétiques du PEO et du

B (J/cm ³) (cal/cm ³)	χ	T (°C)	Méthode de détermination	Référence
-29,7	non disponible (ND)	ND	DSC TOA*	Pedrosa ¹⁴⁰
-7,1				
-36,8				
-8,8	ND	ND		
-41,1	-1,7	25	DSC d'analogues de faibles masses	French ¹⁴¹
-10	-1,4	60		
-42,7	-1,5	~ 50-70	ND	Qin ⁹²
-10,2				

Tableau 1.2 – Densité d'énergie d'interaction B du mélange PEO/PVPh telle que mesurée par différentes techniques. * TOA : analyse thermo-optique.

PVPh sont clairement différents et que les mouvements des polymères sont seulement légèrement couplés malgré la présence de liaisons hydrogène. Cependant, il faut noter que les mélanges ont été préparés en solution dans le tétrahydrofurane (THF) et que cette méthode, tel que reporté au chapitre 3, ne produit pas des mélanges homogènes tel que vérifié par DSC.

Pedrosa et coll. ont analysé le comportement en calorimétrie du mélange PEO/PVPh vis-à-vis la théorie de Kovacs, observant un accord entre la théorie et l'expérience.⁹⁷ Ils notent que le mélange présente un point de bris vers 0,6 en fraction volumique en PVPh dans le graphique de la T_g en fonction de la fraction volumique, comme le prédit la théorie de Kovacs et comme d'autres mélanges impliquant le PVPh. L'étude par calorimétrie d'analogues de faibles masses leur a permis d'estimer l'énergie de mélange en fonction de la composition ainsi que la densité d'énergie d'interaction B . Ils ont mené par la suite une étude de la cristallisation du PEO en présence du PVPh.¹⁴⁰

En comparaison, Sotele, Soldi et Pires, en caractérisant les mélanges du PEO avec le NovolakTM (une résine phénolique) et le PVPh, ont trouvé que la dépendance de la T_g du mélange PEO/PVPh sur la composition répondait tout simplement au modèle de Fox.¹⁴²

L'étude de la dynamique de relaxation d'orientation du mélange PEO/PVPh par PM-IRLD est conséquemment la suite logique pour notre groupe de recherche. Peu de systèmes de mélanges de polymères formant de fortes interactions ont été caractérisés de manière aussi extensive et aucun autre ne présente les particularités énoncées ci-haut, faisant du mélange PEO/PVPh un système de choix pour avancer dans la compréhension de l'importance des interactions fortes et directionnelles telles que les liens hydrogène

sur la dynamique des macromolécules.

Bibliographie

- [1] C. B. WANG et S. L. COOPER. Segmental Orientation in Multicomponent Polymer Systems. *Advances in Chemistry Series* **206** 111–28 (1984).
- [2] Y. ZHAO, C. G. BAZUIN et R. E. PRUD'HOMME. Infrared Dichroic Study of Orientation Using Ionomers. *Macromolecules* **22** 3788–93 (1989).
- [3] D. LI et J. BRISSON. Orientation Behavior in Uniaxially Stretched Poly(methyl methacrylate)-Poly(4-vinylphenol) Blends. *Macromolecules* **30** 8425–8432 (1997).
- [4] S. RINDERKNECHT et J. BRISSON. Orientation of a Miscible Polymer Blend with Strong Interchain Hydrogen Bonds : Poly(vinylphenol)-Poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **32** 8509–8516 (1999).
- [5] H. SAITO, M. TAKAHASHI et T. INOUE. Cooperative Chain Relaxation in Miscible Polymer Blends. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **26** 1761–8 (1988).
- [6] Y. ZHAO, R. E. PRUD'HOMME et C. G. BAZUIN. Infrared Dichroism Study of Orientation and Relaxation in Miscible Polymer Blends Containing a Small Amount of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). *Macromolecules* **24** 1261–8 (1991).
- [7] H. SAITO, H. MIYASHITA et T. INOUE. Cooperative Chain Relaxation in a Single-Phase Mixture of Dissimilar Polymers : Definition and Implication of the Cooperativity. *Macromolecules* **25** 1824–7 (1992).
- [8] J. A. ZAWADA, C. M. YLITALO, G. G. FULLER, R. H. COLBY et T. E. LONG. Component Relaxation Dynamics in a Miscible Polymer Blend : Poly(ethylene oxide)/Poly(methyl methacrylate). *Macromolecules* **25** 2896–902 (1992).
- [9] C. PELLERIN, R. E. PRUD'HOMME et M. PÉZOLET. Orientation and Relaxation Study of Miscible Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Blends. *Macromolecules* **33** 7009–7015 (2000).
- [10] P. J. FLORY. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca (1953).
- [11] J. M. G. COWIE. *Polymers : Chemistry & Physics of Modern Materials*. Stanley Thornes Publishers Ltd, Cheltenham, 2^e édition (1991).

- [12] P. C. PAINTER et M. M. COLEMAN. Hydrogen Bonding Systems. Dans D. R. PAUL et C. B. BUCKNALL (rédacteurs), *Polymer Blends : Formulation*, tome 1, page 93. John Wiley & Sons, Inc., New York (2000).
- [13] J. BRISSON. Orientation of Hydrogen Bond Forming Polymer Blends. *Current Trends in Polymer Science* **4** 185–199 (1999).
- [14] P. C. PAINTER, Y. PARK et M. M. COLEMAN. Thermodynamics of Hydrogen Bonding in Polymer Blends. 1. The Application of Association Models. *Macromolecules* **22** 570–9 (1989).
- [15] M. M. COLEMAN et P. C. PAINTER. Hydrogen Bonded Polymer Blends. *Progress in Polymer Science* **20** 1–59 (1995).
- [16] C. PANAYITOU et I. C. SANCHEZ. Hydrogen Bonding in Fluids : An Equation-of-State Approach. *Journal of Physical Chemistry* **95** 10 090–10 097 (1991).
- [17] J. B. MILLER, K. J. MCGRATH, C. M. ROLAND, C. A. TRASK et A. N. GARROWAY. Nuclear Magnetic Resonance Study of Polyisoprene/Poly(Vinylethylene) Miscible Blends. *Macromolecules* **23** 4543–7 (1990).
- [18] W. J. MACKIGHT, F. E. KARASZ et J. R. FRIED. Solid State Transition Behavior of Blends. Dans D. R. PAUL et S. NEWMAN (rédacteurs), *Polymer Blends*, tome 1, page 178. Academic Press, New York (1978).
- [19] W. KUHN et F. GRUN. Relation between the Elasticity Constant and Extension Double Diffraction of Highly Elastic Substances. *Kolloid-Zeitschrift* **101** 248–71 (1942).
- [20] P. E. J. ROUSE. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *Journal of Chemical Physics* **21** 1272–80 (1953).
- [21] W. W. GRAESSLEY. Entangled Linear, Branched and Network Polymer Systems - Molecular Theories. *Advances in Polymer Science* **47** 67–117 (1982).
- [22] S. NOMURA. Oriented Polymers. Dans S. G. ALLEN et J. C. BEVINGTON (rédacteurs), *Comprehensive Polymer Science : The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers*, tome 7, pages 459–485. Bevington Ed., Pergamon Press, Oxford, Toronto, 1^{re} édition (1989).
- [23] I. M. WARD. Determination of Molecular Orientation by Spectroscopic Techniques. *Advances in Polymer Science* **66** 81–115 (1985).
- [24] I. M. WARD (rédacteur). *Structure and Properties of Oriented Polymers*. Chapman & Hall, Londres, 2^e édition (1997).

- [25] J. D. FERRY. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 3^e édition (1980).
- [26] M. DOI et S. F. EDWARDS. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, Oxford University Press, Oxford, New York, reprint with corrections édition (1986).
- [27] B. JASSE et J. L. KOENIG. Orientational Measurements in Polymers Using Vibrational Spectroscopy. *Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry* **C17** 61–135 (1979).
- [28] C.-P. LAFRANCE. *Mesures de l'orientation moléculaire par spectroscopie infra-rouge*. CERSIM, Université Laval (1994), 28 pages.
- [29] C.-P. LAFRANCE, A. NABET, R. E. PRUD'HOMME et M. PEZOLET. On the Relationship between the Order Parameter $P_2(\cos \theta)$ and the Shape of Orientation Distributions. *Canadian Journal of Chemistry* **73** 1497–505 (1995).
- [30] D. I. BOWER. Orientation Distribution Functions for Uniaxially Oriented Polymers. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **19** 93–107 (1981).
- [31] P. J. CARREAU, D. C. R. DE KEE et R. P. CHHABRA. *Rheology of Polymeric Systems - Principles and Applications*. Hanser/Gardner Publications Inc., Cincinnati (1997).
- [32] R. D. B. FRASER et W. C. PRICE. Infrared Dichroism and Protein Structure. *Nature (London, United Kingdom)* **170** 490–1 (1952).
- [33] R. D. B. FRASER. Side-Chain Orientation in Fibrous Proteins. *Nature (London, United Kingdom)* **176** 358–9 (1955).
- [34] R. D. B. FRASER. Determination of Transition Moment Orientation in Partially Oriented Polymers. *Journal of Chemical Physics* **29** 1428–9 (1958).
- [35] R. D. B. FRASER. Interpretation of Infrared Dichroism in Axially Oriented Polymers. *Journal of Chemical Physics* **28** 1113–15 (1958).
- [36] J. W. ELLIS et J. BATH. The Near-Infrared Absorption Spectra of Pentaerythritol and Diketopiperazine Obtained with Plane-Polarized Light. *Journal of Chemical Physics* **7** 862–8 (1939).
- [37] J. W. ELLIS et J. BATH. Infrared Pleochroism and Fermi Resonance Associated with CH₂ Groups in Crystals. *Physical Review* **55** 1098–9 (1939).
- [38] L. GLATT et J. W. ELLIS. Infrared Dichroism Involving Hydrogen Bonds. *Journal of Chemical Physics* **15** 880–1 (1947).

- [39] L. GLATT et J. W. ELLIS. Infrared Dichroism in Aligned Polythene and Parowax. *Journal of Chemical Physics* **15** 884 (1947).
- [40] T. BUFFETEAU, B. DESBAT, M. PÉZOLET et J. M. TURLET. Mesure de l'orientation des polymères en dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de polarisation : procédure expérimentale et analyse quantitative. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* **90** 1467–89 (1993).
- [41] C. PELLERIN, R. E. PRUD'HOMME, M. PÉZOLET, B. A. WEINSTOCK et P. R. GRIFFITHS. Deformation and Relaxation of Polymers Studied by Ultrarapid Scanning FT-IR Spectrometry. *Macromolecules* **36** 4838–4843 (2003).
- [42] T. BUFFETEAU et M. PÉZOLET. In Situ Study of Photoinduced Orientation in Azopolymers by Time-Dependent Polarization Modulation Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* **50** 948–955 (1996).
- [43] T. BUFFETEAU et M. PÉZOLET. Linear Dichroism in Infrared Spectroscopy. Dans J. M. CHALMERS et P. R. GRIFFITHS (rédacteurs), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, tome 1, pages 693–710. John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2002).
- [44] F. BOUE, K. OSAKI et R. C. BALL. Coherent Elastic Scattering of a Reptating Chain in a Melt during Transient Relaxation. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **23** 833–44 (1985).
- [45] F. BOUE. Transient Relaxation Mechanisms in Elongated Melts and Rubbers Investigated by Small-Angle Neutron Scattering. *Advances in Polymer Science* **82** 47–101 (1987).
- [46] M. MOCHULSKY, R. D. ANDREWS et A. V. TOBOLSKY. Relaxation of Stress in Plastic Materials. *Physical Review* **71** 487 (1947).
- [47] P. G. DE GENNES. Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model. *Macromolecules* **9** 587–93 (1976).
- [48] P. G. DE GENNES. Dynamics of Entangled Polymer Solutions. II. Inclusion of Hydrodynamic Interactions. *Macromolecules* **9** 594–8 (1976).
- [49] B. H. ZIMM. Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution : Viscoelasticity, Flow Birefringence, and Dielectric Loss. *Journal of Chemical Physics* **24** 269–78 (1956).
- [50] P. G. DE GENNES. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *The Journal of Chemical Physics* **55** 572–579 (1971).
- [51] P.-G. DE GENNES. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, London (1979).

- [52] M. DAOUD et P. G. DE GENNES. Some Remarks on the Dynamics of Polymer Melts. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **17** 1971–81 (1979).
- [53] G. GUERIN, F. MAUGER et R. E. PRUD'HOMME. The Adhesion of Amorphous Polystyrene Surfaces below Tg. *Polymer* **44** 7477–7484 (2003).
- [54] M. DOI et S. F. EDWARDS. Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 1. Brownian Motion in the Equilibrium State. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 : Molecular and Chemical Physics* **74** 1789–801 (1978).
- [55] M. DOI et S. F. EDWARDS. Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 2. Molecular Motion under Flow. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 : Molecular and Chemical Physics* **74** 1802–17 (1978).
- [56] M. DOI et S. F. EDWARDS. Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 3. The Constitutive Equation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 : Molecular and Chemical Physics* **74** 1818–32 (1978).
- [57] M. DOI. Explanation for the 3.4 Power Law of Viscosity of Polymeric Liquids on the Basis of the Tube Model. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition* **19** 265–73 (1981).
- [58] M. DOI. Explanation for the 3.4-Power Law for Viscosity of Polymeric Liquids on the Basis of the Tube Model. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **21** 667–84 (1983).
- [59] G. MARRUCCI et J. J. HERMANS. Nonlinear Viscoelasticity of Concentrated Polymeric Liquids. *Macromolecules* **13** 380–7 (1980).
- [60] G. MARRUCCI. Relaxation by Reptation and Tube Enlargement : A Model for Polydisperse Polymers. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **23** 159–77 (1985).
- [61] G. MARRUCCI. Dynamics of Entanglements : A Nonlinear Model Consistent with the Cox-Merz Rule. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **62** 279–89 (1996).
- [62] G. IANNIRUBERTO et G. MARRUCCI. On Compatibility of the Cox-Merz Rule with the Model of Doi and Edwards. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **65** 241–246 (1996).
- [63] G. IANNIRUBERTO et G. MARRUCCI. Convective Orientational Renewal in Entangled Polymers. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **95** 363–374 (2000).

- [64] G. IANNIRUBERTO et G. MARRUCCI. A Multi-Mode CCR Model for Entangled Polymers with Chain Stretch. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **102** 383–395 (2002).
- [65] W. W. GRAESSLEY et M. J. STRUGLINSKI. Effects of Polydispersity on the Linear Viscoelastic Properties of Entangled Polymers. 2. Comparison of Viscosity and Recoverable Compliance with Tube Model Predictions. *Macromolecules* **19** 1754–60 (1986).
- [66] H. WATANABE et M. TIRRELL. Reptation with Configuration-Dependent Constraint Release in the Dynamics of Flexible Polymers. *Macromolecules* **22** 927–39 (1989).
- [67] J. L. VIOVY, M. RUBINSTEIN et R. H. COLBY. Constraint Release in Polymer Melts : Tube Reorganization versus Tube Dilation. *Macromolecules* **24** 3587–96 (1991).
- [68] A. E. LIKHTMAN, S. T. MILNER et T. C. B. MCLEISH. Microscopic Theory for the Fast Flow of Polymer Melts. *Physical Review Letters* **85** 4550–4553 (2000).
- [69] J. DES CLOIZEAUX. Relaxation and Viscosity Anomaly of Melts Made of Long Entangled Polymers : Time-Dependent Reptation. *Macromolecules* **23** 4678–87 (1990).
- [70] J. L. VIOVY. Tube Relaxation : A Quantitative Molecular Model for the Viscoelastic Plateau of Entangled Polymeric Media. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **23** 2423–42 (1985).
- [71] J. L. VIOVY. Chain Retraction, Length Fluctuations, and Small-Angle Neutron Scattering in Strained Polymer Melts. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **24** 1611–18 (1986).
- [72] R. H. COLBY, L. J. FETTERS et W. W. GRAESSLEY. The Melt Viscosity-Molecular Weight Relationship for Linear Polymers. *Macromolecules* **20** 2226–37 (1987).
- [73] C. F. CURTISS et R. B. BIRD. A Kinetic Theory for Polymer Melts. I. The Equation for the Single-Link Orientational Distribution Function. *Journal of Chemical Physics* **74** 2016–25 (1981).
- [74] C. F. CURTISS et R. B. BIRD. A Kinetic Theory for Polymer Melts. II. The Stress Tensor and the Rheological Equation of State. *Journal of Chemical Physics* **74** 2026–33 (1981).

- [75] R. B. BIRD, H. H. SAAB et C. F. CURTISS. A Kinetic Theory for Polymer Melts. 3. Elongational Flows. *Journal of Physical Chemistry* **86** 1102–6 (1982).
- [76] R. B. BIRD, H. H. SAAB et C. F. CURTISS. A Kinetic Theory for Polymer Melts. IV. Rheological Properties for Shear Flows. *Journal of Chemical Physics* **77** 4747–57 (1982).
- [77] H. H. SAAB, R. B. BIRD et C. F. CURTISS. A Kinetic Theory for Polymer Melts. V. Experimental Comparisons for Shear-Flow Rheological Properties. *Journal of Chemical Physics* **77** 4758–66 (1982).
- [78] J. W. M. NOORDERMEER et J. D. FERRY. Nonlinear Relaxation of Stress and Birefringence in Simple Extension of 1,2-Polybutadiene. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **14** 509–20 (1976).
- [79] C. R. TAYLOR, R. GRECO, O. KRAMER et J. D. FERRY. Nonlinear Stress Relaxation of Polyisobutylene in Simple Extension. *Transactions of the Society of Rheology* **20** 141–52 (1976).
- [80] A. E. LIKHTMAN et T. C. B. MCLEISH. Quantitative Theory for Linear Dynamics of Linear Entangled Polymers. *Macromolecules* **35** 6332–6343 (2002).
- [81] T. C. B. MCLEISH. Tube Theory of Entangled Polymer Dynamics. *Advances in Physics* **51** 1379–1527 (2002).
- [82] S. T. MILNER et T. C. B. MCLEISH. Reptation and Contour-Length Fluctuations in Melts of Linear Polymers. *Physical Review Letters* **81** 725–728 (1998).
- [83] S. T. MILNER, T. C. B. MCLEISH et A. E. LIKHTMAN. Microscopic Theory of Convective Constraint Release. *Journal of Rheology (New York, NY, United States)* **45** 539–563 (2001).
- [84] R. S. GRAHAM, A. E. LIKHTMAN, T. C. B. MCLEISH et S. T. MILNER. Microscopic Theory of Linear, Entangled Polymer Chains under Rapid Deformation Including Chain Stretch and Convective Constraint Release. *Journal of Rheology (New York, NY, United States)* **47** 1171–1200 (2003).
- [85] L. MESSE et R. E. PRUD'HOMME. Orientation and Relaxation Study of Polystyrene : Polystyrene/Poly(Phenylene Oxide) Blends. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **38** 1405–1415 (2000).
- [86] C. DUCHESNE, X. KONG, J. BRISSON, M. PÉZOLET et R. E. PRUD'HOMME. Molecular Orientation and Relaxation of Poly(ethylene terephthalate) by Polarization Modulation Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* **35** 8768–8773 (2002).

- [87] K. W. HIPPS et G. A. CROSBY. Applications of the Photoelastic Modulator to Polarization Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry* **83** 555–62 (1979).
- [88] J. J. BROPHY. *Basic Electronics for Students*. McGraw-Hill Book Company, New York, 3^e édition (1977).
- [89] P. A. TEMPLE. An Introduction to Phase-Sensitive Amplifiers : An Inexpensive Student Instrument. *American Journal of Physics* **43** 801–807 (1975).
- [90] J. H. SCOFIELD. Frequency-Domain Description of a Lock-in Amplifier. *American Journal of Physics* **62** 129–133 (1994).
- [91] R. WOLFSON. The Lock-in Amplifier : A Student Experiment. *American Journal of Physics* **59** 569–572 (1991).
- [92] C. QIN, A. T. N. PIRES et L. A. BELFIORE. Morphological and Physicochemical Interactions in Semicrystalline Polymer-Polymer Blends. *Polymer Communications* **31** 177–82 (1990).
- [93] X. ZHANG, K. TAKEGOSHI et K. HIKICHI. Composition Dependence of the Miscibility and Phase Structure of Amorphous/Crystalline Polymer Blends as Studied by High-Resolution Solid-State Carbon-13 NMR Spectroscopy. *Macromolecules* **25** 2336–40 (1992).
- [94] K. S. JACK et A. K. WHITTAKER. Molecular Motion in Miscible Polymer Blends. 1. Motion in Blends of PEO and PVPh Studied by Solid-State ¹³C T₁ρ Measurements. *Macromolecules* **30** 3560–3568 (1997).
- [95] E. BORTEL, S. HODOROWICZ et R. LAMOT. Relation between Crystallinity Degree and Stability in Solid State of High Molecular Weight Poly(ethylene oxide)s. *Makromolekulare Chemie* **180** 2491–8 (1979).
- [96] X. LI et S. L. HSU. An Analysis of the Crystallization Behavior of Poly(ethylene oxide)/Poly(methyl methacrylate) Blends by Spectroscopic and Calorimetric Techniques. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **22** 1331–42 (1984).
- [97] P. PEDROSA, J. A. POMPOSO, E. CALAHORRA et M. CORTAZAR. On the Glass Transition Behavior, Interaction Energies, and Hydrogen-Bonding Strengths of Binary Poly(P-vinylphenol)/Polyether Blends. *Macromolecules* **27** 102–9 (1994).
- [98] P. C. PAINTER, S. L. SHENOY, D. E. BHAGWAGAR, J. FISHBURN et M. M. COLEMAN. Effect of Hydrogen Bonding on the Melting Point Depression in Polymer Blends Where One Component Crystallizes. *Macromolecules* **24** 5623–9 (1991).

- [99] Y. KURODA et M. KUBO. CH₂ Rocking Vibrations of Polyethylene Glycols. *Journal of Polymer Science* **26** 323–8 (1957).
- [100] H. F. WHITE et C. M. LOVELL. CH₂-Rocking Vibrations and Structural Correlations of Polyethylene Glycols. *Journal of Polymer Science* **41** 369–74 (1959).
- [101] A. MIYAKE. CH₂ Rocking Frequencies of Ethylene Glycol and Its Derivatives in Relation to the Configuration of Polyethylene Glycol. *Journal of the American Chemical Society* **82** 3040–3 (1960).
- [102] T. MIYAZAWA. Molecular Vibrations and Structures of High Polymers. I. General Method of Normal Coordinate Treatment by Internal Coordinates and Infrared Frequencies and Conformations of (SBD.CH₂.SBD.)_n, (SBD.CH₂.SBD.O.SBD.)_n, and (SBD.CH₂.SBD.O.SBD.CH₂.SBD.)_n. *Journal of Chemical Physics* **35** 693–713 (1961).
- [103] T. MIYAZAWA, K. FUKUSHIMA et Y. IDEGUCHI. Molecular Vibrations and Structure of High Polymers. III. Polarized Infrared Spectra, Normal Vibrations, and Helical Conformation of Polyethylene Glycol. *Journal of Chemical Physics* **37** 2764–76 (1962).
- [104] H. TADOKORO, Y. CHATANI, T. YOSHIHARA, S. TAHARA et S. MURAHASHI. Structural Studies on Polyethers, [-(CH₂)_m-O-]_n. II. Molecular Structure of Poly(ethylene oxide). *Makromolekulare Chemie* **73** 109–27 (1964).
- [105] T. YOSHIHARA, H. TADOKORO et S. MURAHASHI. Normal Vibrations of the Polymer Molecules of Helical Conformation. IV. Polyethylene Oxide and Polyethylene-D₄ Oxide. *Journal of Chemical Physics* **41** 2902–11 (1964).
- [106] Y. TAKAHASHI, I. SUMITA et H. TADOKORO. Structural Studies of Polyethers. IX. Planar Zigzag Modification of Poly(ethylene oxide). *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **11** 2113–22 (1973).
- [107] Y. TAKAHASHI et H. TADOKORO. Structural Studies of Polyethers, [-(CH₂)_m-O-]_n. X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **6** 672–5 (1973).
- [108] H. MATSUURA et T. MIYAZAWA. Intrachain Force Field and Normal Vibrations of Polyethylene Glycol. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **41** 1798–1808 (1968).
- [109] J. L. KOENIG et A. C. ANGOOD. Raman Spectra of Poly(ethylene glycols) in Solution. *Journal of Polymer Science : Part A-2* **8** 1797–1801 (1970).
- [110] W. H. T. DAVISON. Infrared Spectra and Crystallinity. III. Poly(Ethylene Glycol). *Journal of the Chemical Society, Abstracts* pages 3270–4 (1955).

- [111] R. IWAMOTO, Y. SAITO, H. ISHIHARA et H. TADOKORO. Structure of Poly(ethylene oxide) Complexes. II. Poly(ethylene oxide)-Mercuric Chloride Complex. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **6** 1509–25 (1968).
- [112] M. YOKOYAMA, H. ISHIHARA, R. IWAMOTO et H. TADOKORO. Structure of Poly(ethylene oxide) Complexes. III. Poly(ethylene oxide)-Mercuric Chloride Complex. Type II. *Macromolecules* **2** 184–92 (1969).
- [113] A. A. BLUMBERG, S. S. POLLACK et C. A. J. HOEVE. A Poly(ethylene oxide)-Mercuric Chloride Complex. *Journal of Polymer Science* **Pt. A 2** 2499–502 (1964).
- [114] A. A. BLUMBERG et J. WYATT. Poly(ethylene oxide)-Mercuric Halide Complexes. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Letters* **4** 653–6 (1966).
- [115] H. TADOKORO, T. YOSHIHARA, Y. CHATANI et S. MURAHASHI. Structural Studies on a Poly(ethylene oxide)-Urea Complex. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Letters* **2** 363–8 (1964).
- [116] H. MATSUURA et T. MIYAZAWA. Optical and Acoustic Branches and Frequency Distribution of Polyethylene Glycol Chain[Vibrations]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **42** 372–8 (1969).
- [117] H. MATSUURA et T. MIYAZAWA. Vibrational Analysis of Molten Poly(Ethylene Glycol). *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **7** 1735–44 (1969).
- [118] H. MATSUURA et T. MIYAZAWA. Infrared Spectra of Polyethylene Glycols and O-Deuterated Derivatives. *Spectrochimica Acta, Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **23** 2433–47 (1967).
- [119] T. M. CONNOR et K. A. MCCLAUCHLAN. High-Resolution Nuclear Resonance Studies of the Chain Conformation of Poly(ethylene oxide). *Journal of Physical Chemistry* **69** 1888–93 (1965).
- [120] J. E. MARK et P. J. FLORY. The Configuration of the Poly(oxyethylene) Chain. *Journal of the American Chemical Society* **87** 1415–23.
- [121] J. E. MARK et P. J. FLORY. Dipole Moments of Chain Molecules. I. Oligomers and Polymers of Oxyethylene. *Journal of the American Chemical Society* **88** 3702–7 (1966).
- [122] K.-J. LIU et J. L. PARSONS. Solvent Effects on the Preferred Conformation of Polyethylene Glycols. *Macromolecules* **2** 529–33 (1969).
- [123] S. RINDERKNECHT. *Étude de l'orientation dans un mélange de polymères à interactions par liaisons hydrogène*. Mémoire de maîtrise, Université Laval (1997).

- [124] A. C. ANGOOD et J. L. KOENIG. Infrared Studies of Chain Folding in Polyethylene Oxide. *Journal of Applied Physics* **39** 4985–90 (1968).
- [125] Y. MATSUI, T. KUBOTA, H. TADOKORO et T. YOSHIHARA. Raman Spectra of Polyethers. *Journal of Polymer Science, Part A : General Papers* **3** 2275–88 (1965).
- [126] M. YOKOYAMA, H. OCHI, H. TADOKORO et C. C. PRICE. Infrared Spectroscopic Evidence for Inversion Ring Opening in Ethylene Oxide Polymerization. *Macromolecules* **5** 690–8 (1972).
- [127] H. MATSUURA et H. MURATA. Raman and Infrared Spectra of $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)\text{NOCH}_3$ ($N = 3-5$) as Model Compounds of Polyethers. *Journal of Raman Spectroscopy* **12** 144–8 (1982).
- [128] D. LI et J. BRISSON. Infrared Dichroic Study of Orientation in Poly(vinyl phenol). *Polymer* **35** 2078–83 (1994).
- [129] B. JASSE et J. L. KOENIG. Fourier Transform Infrared Study of Uniaxially Oriented Atactic Polystyrene. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **17** 799–810 (1979).
- [130] H. CAI. *Rheological and NIR Investigations of the Hydrogen Bond Forming Poly(vinyl phenol)/Poly(ethylene oxide) Blend*. Thèse de doctorat, Université Laval (2002).
- [131] S. WU. Entanglement, Friction, and Free Volume between Dissimilar Chains in Compatible Polymer Blends. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **25** 2511–29 (1987).
- [132] H. CAI, A. AIT-KADI et J. BRISSON. Dynamic Rheological Analysis of a Miscible Blend Showing Strong Interactions. *Polymer* **44** 1481–1489 (2003).
- [133] H. CAI, A. AIT-KADI et J. BRISSON. Rheological Quantification of Molecular Parameters : Application to a Hydrogen Bond Forming Blend. *Journal of Applied Polymer Science* **93** 1623–1630 (2004).
- [134] H. CAI et J. BRISSON. Quantitative Analysis of Hydrogen Bonding in Poly(4-vinylphenol) Blends Using Near Infrared Spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **11** 183–191 (2003).
- [135] B. JASSE, J. F. TASSIN et L. MONNERIE. Orientation and Chain Relaxation of Amorphous Polymers and Compatible Polymer Blends. *Progress in Colloid & Polymer Science* **92** 8–22 (1993).

- [136] Y. ZHAO, B. JASSE et L. MONNERIE. Orientation and Relaxation in Uniaxially Stretched Poly(methyl methacrylate)-Poly(ethylene oxide) Blends. *Polymer* **30** 1643–50 (1989).
- [137] C. TSENOGLOU. Network Architecture and Modulus of Miscible Heteropolymer Blends. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **26** 2329–39 (1988).
- [138] E. J. MOSKALA, D. F. VARNELL et M. M. COLEMAN. Concerning the Miscibility of Poly(vinyl phenol) Blends - Fourier-Transform IR Study. *Polymer* **26** 228–34 (1985).
- [139] X. ZHANG, K. TAKEGOSHI et K. HIKICHI. Molecular Motion in a Blend of Poly(vinylphenol) and Poly(ethylene oxide) as Studied by High-Resolution Solid-State Carbon-13 NMR Spectroscopy. *Macromolecules* **26** 2198–201 (1993).
- [140] P. PEDROSA, J. A. POMPOSO, E. CALAHORRA et M. CORTAZAR. Crystallization of Poly(ethylene oxide) in Binary Blends Containing Poly(p-vinyl phenol). *Polymer* **36** 3889–97 (1995).
- [141] R. N. FRENCH, J. M. MACHADO et D. LIN-VIEN. Miscible Polyacetal-Poly(vinyl phenol) Blends. 1. Predictions Based on Low-Molecular-Weight Analogs. *Polymer* **33** 755–9 (1992).
- [142] J. J. SOTELE, V. SOLDI et A. T. N. PIRES. Characterization and Morphology of Novolak or Poly(vinyl phenol)/Poly(ethylene oxide) Blends. *Polymer* **38** 1179–1185 (1997).

Chapitre 2

Partie expérimentale

2.1 Préparation des mélanges

Les PEO de masse molaire moyenne viscométrique de 200 000 (lot # 06725JO) et 600 000 g/mol (lot # 07420PO) provenaient d'Aldrich Chemical Corporation Inc. Le PEO de masse approximative de 100 000 g/mol (lot # 470832) a été acheté chez PolySciences, Inc. Le PVPh a été fourni par ChemFirst Inc. (lot # 10021-85-FDP). La masse molaire du PVPh est de 56 000 g/mol. Les polymères ont été caractérisés individuellement et les résultats sont présentés à la section 3.1.

Les mélanges ont été préparés dans un bicol de 250 ml purgé à l'azote et chauffé dans un bain d'huile à 60 °C. La masse appropriée de PEO est placée dans le ballon puis on ajoute le PVPh préalablement dissous dans une dizaine de millilitres d'alcool benzylique (environ 1 g de polymères au total). On se sert d'une dizaine de millilitres d'alcool benzylique afin de rincer et on ajoute au ballon. Le mélange est agité assez vigoureusement pendant 12 heures avec un malaxeur électrique sous courant d'azote de manière à conserver une pression positive.

La solution est ensuite versée sur un substrat plat afin d'évaporer le solvant. Le substrat doit naturellement être insoluble dans l'alcool benzylique, mais doit aussi être apolaire pour éviter que le mélange n'adhère à la surface. Le polyéthylène (PE), le polyéthylène haute densité (HDPE), le polypropylène (PP) et le poly(méthyl pentène) (PMP) sont des matériaux adaptés à cet usage. Dans le contexte, on se sert d'une planche à dissection en HDPE.

On laisse le solvant s'évaporer une semaine sous la hotte. On décolle ensuite la feuille

de mélange encore malléable pour la placer à l'étuve sous vide à température ambiante pour une semaine. Après, on ajuste la température à 40 °C, puis la température est augmentée de 10 °C par jour jusqu'à l'atteinte d'une température de $T_g + 15$ °C. Il est préférable de ne pas dépasser 95 °C, sinon le mélange devient jaune, signe de dégradation thermique. On laisse le mélange sécher trois semaines, en retournant la feuille de mélange à chaque semaine. On conserve le mélange dans un dessiccateur sous vide, car le mélange absorbe l'humidité. Le film obtenu est épais d'environ 1 mm.

2.2 Caractérisation des polymères purs et des mélanges

2.2.1 Spectroscopie infrarouge

Les spectres IRTF en absorbance des polymères purs et des mélanges ont été enregistrés en utilisant un spectromètre Nicolet Magna-560 (résolution de 4 cm⁻¹, détecteur mercure-cadmium-tellure (MCT)). Des échantillons autosupportés ont été fabriqués pour être utilisés en transmission.

Pour l'étude individuelle des composantes, les polymères ont été dissous séparément dans de l'alcool benzylique. Les solutions ont été versées dans des vases de Pétri en poly(méthyl pentène) et placées sous la hotte, protégées par des papiers « Kimwipe », jusqu'à l'évaporation du solvant. Le dépôt de polymère a été séché subséquentement deux semaines dans une étuve sous vide à la température de la pièce. Les feuilles résultantes ont été utilisées pour l'IRTF comme échantillons autosupportés en spectroscopie de transmission de manière qualitative uniquement.

Les mélanges ont été préparés de la manière décrite dans la section 2.1 et utilisés tels quels en échantillons autosupportés pour la spectroscopie IRTF.

2.2.2 Chromatographie d'exclusion stérique

Les masses molaires moyennes en poids et en nombre du PEO ainsi que du PVPh ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (GPC) sur un appareil Dawn DSP muni d'une pompe HPLC Waters 515, d'un injecteur Rheodyne 7125 et d'un réfractomètre Wyatt Optilab 903.

Une colonnes KF-804 (Styragel) dans le THF de grade chromatographie à haute pression en phase liquide (HPLC) a été utilisée pour la détermination de la masse molaire du PVPh. Des étalons de PS de 11 600, 22 000, 30 000 et 66 000 g/mol ont servi à établir la courbe de calibration.

Du chloroforme de grade HPLC a dû être utilisé pour déterminer la masse molaire du PEO car celui-ci n'est pas soluble dans le THF. Pour cette raison, les mélanges n'ont pas été testés par GPC. Deux colonnes en série, une « UltraStyragel linear » et une KF-804 (Styragel), ont été utilisées pour la détermination de la masse molaire du PEO.

La masse molaire moyenne en nombre (M_n), la masse molaire moyenne en poids (M_w) et l'indice de polydispersité (PDI) peuvent être calculés à l'aide des équations suivantes :

$$M_n = \frac{\sum I \times M}{\sum I}, \quad (2.1)$$

$$M_w = \frac{\sum I \times M^2}{\sum I \times M}, \quad (2.2)$$

$$\text{PDI} = \frac{M_w}{M_n}, \quad (2.3)$$

où I est l'intensité du signal du réfractomètre. M_n est une moyenne pondérée par le nombre de chaînes d'une masse molaire M_i , c'est-à-dire que plus il y a de chaînes d'une telle masse molaire, plus M_n sera biaisée vers celle-ci. Quant à masse molaire moyenne en poids (M_w), il s'agit d'une moyenne pondérée par la masse molaire des chaînes. Il revient donc à dire que, dans le calcul de M_w , les chaînes de masses molaires plus élevées ont une importance prépondérante par rapport aux chaînes de masses molaires plus faibles. M_w est toujours plus élevée que M_n . Le PDI est le ratio des deux types de masses molaires moyennes et fournit une appréciation de la largeur de la distribution des masses molaires. Plus le PDI est élevé, plus M_n et M_w sont éloignées et on retrouve par conséquent une plus grande disparité dans les masses molaires de chaînes alors qu'un PDI = 1 indique qu'on est en présence d'une seule masse molaire pour toutes les chaînes. En ce qui concerne la dynamique des polymères, il est préférable de travailler avec un PDI le plus rapproché de l'unité possible.

2.2.3 Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) a été effectuée à la fois sur les polymères purs et les mélanges. L'appareil utilisé est de marque Perkin-Elmer DSC-7 équipé d'un contrôleur d'analyse thermique TAC-7 et d'un module de refroidissement CCA-7 ca-

pable de températures jusqu'à -80 °C. L'indium (point de fusion de 156,6 °C, enthalpie de 28,5 J/g) a été utilisé pour la calibration de toutes les expériences.

Pour la mesure de la température de transition vitreuse (T_g), les échantillons font l'objet tout d'abord d'un balayage préliminaire afin d'effacer l'histoire thermique de celui-ci. Ensuite, le deuxième balayage sert à calculer la T_g , considérée comme le point milieu entre les tangentes à la courbe avant et après la transition de premier ordre, et la température initiale de transition vitreuse (T_{gi}) et la température finale de transition vitreuse (T_{gf}), respectivement le dernier point où la courbe se sépare de la tangente et le premier point où elle la rejoint. Ensemble, ces trois points décrivent bien la transition vitreuse, soit la température caractéristique à laquelle elle intervient et la largeur sur laquelle elle entre en jeu. Dans tous les cas, cette mesure a été effectuée à une vitesse de chauffe de 20 °C/min.

Le taux de cristallinité du PEO X_C a été calculé à partir de l'enthalpie de fusion telle que déterminée depuis l'aire sous la courbe de fusion du premier balayage. La fraction cristalline X_C peut être établie en prenant le ratio de l'enthalpie de fusion de l'échantillon, ΔH_1 , par l'enthalpie de fusion du cristal pur, ΔH_2 :

$$X_C = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2}. \quad (2.4)$$

Bong Shik Kim a déterminé que la valeur du ΔH_2 du cristal de PEO est de 1,98 kcal/mol (8,29 kJ/mol)¹ alors que Li a reporté une valeur de 51 cal/g (210 J/g, soit 9,2 kJ/mol)² et Pedrosa, 2,1 kcal/mol (8,8 kJ/mol).³ La valeur de Pedrosa, médiane et revenant à 200 J/g, a été utilisée.

2.3 Mesure de la relaxation d'orientation

2.3.1 Considérations techniques

Le spectromètre IRTF utilisé pour le montage du PM-IRLD est un Bomem MB-100. La radiation IR est fournie par une source « Globar ». Afin d'accélérer les balayages, on travaille à la vitesse de miroir V la plus élevée possible, soit 1,0 cm/s, et à la résolution donnant un meilleur compromis entre la vitesse d'acquisition et le découpage des bandes, c'est-à-dire 8 cm⁻¹. Avec ces paramètres, on réussit à atteindre une vitesse de 400 ms par balayage.

Toutes les lentilles et les fenêtres utilisées dans le montage sont de ZnSe, un cris-

tal transparent dans l'IR. Les miroirs sont plaqués d'or afin de profiter d'une bonne réflectivité. On utilise des polariseurs à grille d'aluminium sur support de ZnSe.

Le PEM fabriqué par Hinds est le modèle ZS50. La fréquence naturelle du cristal de ZnSe est de $\omega_m = 50$ kHz. Le PEM est ajusté pour un nombre d'onde particulier, dépendamment de la fréquence à laquelle on désire bénéficier du maximum de signal et à laquelle on désire un retard de $\lambda/2$.

L'étireuse mécanique utilisée au cours de l'étude a été construite dans nos laboratoires. L'enceinte comporte deux fenêtres de ZnSe, transparentes dans l'IR, dans le parcours optique du spectromètre. Les mâchoires, dont l'écart est ajustable, sont mues par un moteur électrique de 632 pas/cm permettant une accélération entre 1 000 et 13 000 pas/s² et une vitesse de déformation entre 0,158 et 20,569 cm/s, tout en permettant au centre de l'échantillon de demeurer fixe. La déformation maximale est de 9,5 cm. Tous les échantillons ont été déformés à une vitesse de 0,158 cm/s avec une accélération de 1 000 pas/s² et une décélération de 12 000 pas/s² à des températures de $T_{gf} + 2, 6$ et 10 °C. La T_{gf} a été choisie comme température de référence afin que tous les polymères se trouvent au même point de la transition.⁴ Le déplacement total est de 1,0 cm pour un taux d'élongation nominal de $\lambda = 1,5$. Le déclenchement de la déformation est provoqué manuellement. La durée totale du déplacement est de 6,4 s. L'étireuse permet de conserver une température entre -7 °C à 170 °C. Les températures les plus basses sont atteintes à l'aide d'un circuit permettant le refroidissement de l'enceinte par de l'azote gazeux passant dans de l'azote liquide. Le chauffage est assuré par deux cartouches CIR-1012/120. Un contrôleur maintient la température de l'enceinte constante par l'entremise d'un thermocouple. La précision de la température est de $\pm 0,1$ °C. L'étireuse est positionnée pour que le centre de l'échantillon soit au point focal du parcours optique. À ce point, le rayon du faisceau infrarouge fait environ 5 mm de diamètre.

Les filtres électroniques sont de marque Stanford Research Systems (modèle SR650) et l'amplificateur synchrone numérique est un EG&G Instruments, modèle 7260. Trois ensembles de réglages ont été utilisés suivant le domaine spectral à l'étude (voir tableau 2.1).

La numérisation du signal se fait par une carte ADC de 16 bits. Un ordinateur compatible IBM sur lequel est installé le logiciel « BOMEM Acquire v. 1.00 » contrôle le spectromètre et permet de faire l'acquisition simultanée du signal sur les deux canaux, le déclenchement de l'acquisition est cependant manuel. Une partie des opérations de base sur les spectres peuvent être faites à l'aide de ce logiciel. Le traitement des données est fait à l'aide du logiciel « GRAMS/AI v. 7.0 ». On se sert d'une série de scripts en Array

Domaine spectral (cm^{-1})	800 à 3 200	800 à 1 100	2 800 à 3 200
1 ^{er} filtre P.H. (kHz)	1,60	1,60	6,20
Filtre P.B. canal A (kHz)	6,60	2,30	6,60
2 ^e filtre P.H. canal B (kHz)	60,0	60,0	60,0
Filtre P.B. canal B (kHz)	6,60	2,30	6,60
Ajustement du PEM (cm^{-1})	3 020	950	3 020

Tableau 2.1 – Ensembles de réglages pour l'électronique en PM-IRLD

Basic (écrits par Serge Groleau) permettant d'extraire ΔA . Les calculs subséquents sont faits à l'aide d'une feuille de calcul « Excel ».

2.3.2 Choix des vibrations pour l'étude d'orientation

Afin qu'une vibration soit apte à l'utilisation en PM-IRLD, elle doit répondre à un certain nombre de critères. Tout d'abord, l'absorbance de la bande associée à la vibration ne doit pas dépasser 0,8 afin de demeurer dans le domaine linéaire de détection où les mesures sont quantitatives. Cela implique que le coefficient d'extinction ϵ doit être suffisamment faible, car l'épaisseur des échantillons est relativement élevée ($\approx 30 \mu\text{m}$). Nécessairement, la bande doit démontrer un dichroïsme lorsque l'échantillon est déformé. La résolution de la bande en PM-IRLD est moins importante que pour d'autres techniques. En fait, elle permet même de discerner des bandes mal séparées dans certains cas. L'important est donc que la bande soit bien résolue dans le spectre de différence dichroïque ΔA en fonction du nombre d'onde $\tilde{\nu}$. Cependant, le nombre d'onde d'intérêt ne doit pas être l'objet d'un chevauchement de deux bandes sensibles à l'orientation, car la dynamique observée incorporerait alors des contributions inséparables de la part des deux. Afin de pouvoir calculer le $\langle P_2 \rangle$ de la chaîne, on doit connaître l'angle α entre la vibration et la chaîne. Cet angle peut être calculé de différentes méthodes, notamment par modélisation. Si l'angle α est inconnu, il est tout de même possible d'obtenir des informations sur la dynamique de relaxation en observant tout simplement le comportement du ΔA . Dans le cas où plusieurs bandes doivent être mesurées, il est préférable qu'elles soient assez rapprochées pour qu'elles partagent une même arche due aux fonctions de Bessel afin de profiter d'un maximum de signal pour toutes. S'il s'avère impossible de le faire, on prendra soin que la fréquence de chaque bande ne corresponde pas au creux entre deux arches. La bande doit se trouver dans une zone peu encombrées par rapport au ΔA afin de tracer une ligne de base convenable. Finalement, la bande ne doit pas subir de déplacement en fréquence au cours de la déformation.

Bandes du PEO

Le PEO (voir figures 1.3(a) et 3.1) est un polymère assez simple pour lequel peu de bandes sont disponibles à l'étude en PM-IRLD. Le mélange avec le PVPh élimine de grands intervalles de fréquences où ce dernier domine et à l'intérieur desquels les bandes propres au PEO sont noyées. Une seule bande pour le PEO répond aux critères mentionnés ci-haut. Elle se trouve à 951 cm^{-1} et correspond à la rotation des groupements CH_2 . L'absorbance de cette bande est un peu plus intense que désirable, mais il est tout de même possible de travailler avec, en utilisant des échantillons minces. L'angle α a été calculé par modélisation du PEO cristallin, par Rinderknecht et Brisson^{5,6}, et a une valeur de 48° . Par conséquent, l'angle entre la chaîne et le moment dipolaire est inférieur à $54,7^\circ$ et le ΔA devrait être positif.

Bandes du PVPh

Le PVPh dispose d'un éventail plus étoffé de vibrations IR (voir figure 1.3(b) et 3.1), mais seulement trois bandes présentent un intérêt pour l'étude en PM-IRLD, plusieurs étant très intenses. Il s'agit des bandes à $1\,015\text{ cm}^{-1}$, $1\,886\text{ cm}^{-1}$ et $3\,021\text{ cm}^{-1}$.

La bande à $1\,014\text{ cm}^{-1}$ est sise sur le flanc d'un gros massif constitué d'un ensemble de plusieurs bandes intenses. Elle provient du balancement dans le plan des CH du phényle. Elle ressort néanmoins assez bien lorsque les réglages sont optimisés pour cette longueur d'onde. Cependant, il est très difficile d'obtenir une ligne de base satisfaisante pour la mesure du ΔA . De plus, le coefficient d'extinction de cette bande est plutôt faible par rapport à la bande du PEO à 951 cm^{-1} ce qui mène à des spectres bruyants. Un angle α de 90° a été estimé par Li et Brisson⁷ pour cette vibration.

La bande à $1\,886\text{ cm}^{-1}$, qui est isolée et d'une intensité raisonnable, semble peu sensible à l'orientation et toutes les mesures en PM-IRLD résultèrent en des courbes bruyantes desquelles il est impossible d'extraire l'information désirée. Comme la déformation de l'échantillon provoque une très faible différence dichroïque à $1\,886\text{ cm}^{-1}$, il est probable que l'angle α du moment de transition, inconnu, soit près de l'angle magique de $54,7^\circ$. En effet, lorsqu'on représente le $P_2(\langle \cos^2 \theta \rangle)$ en fonction de l'angle α , on remarque que la fonction explose près de $54,7^\circ$. Comme $\langle P_2 \rangle$ doit toujours se trouver entre $-0,5$ et 1 , la seule façon de respecter cette condition, à une orientation constante, est que la valeur absolue de la différence dichroïque ΔA devient toujours plus faible lorsque α tend vers $54,7^\circ$. Par conséquent, puisque la quantité mesurée (le ΔA) pour une même orientation est plus grande aux angles α s'éloignant de $54,7^\circ$, on peut

s'attendre à ce que les mesures prises en utilisant des bandes à ces angles α soient plus précises et moins bruyantes que les bandes présentant une faible différence dichroïque. De surcroît, l'obligation de mesurer simultanément la bande à 951 cm^{-1} qui est beaucoup plus intense fait que les réglages ne sont pas du tout optimisés pour la bande à $1\,886\text{ cm}^{-1}$.

La bande propre au PVPh retenue est celle située à $3\,021\text{ cm}^{-1}$ et provient de l'élongation des CH du cycle aromatique. Même si elle est éloignée de la bande du PEO, elle est d'une intensité comparable, ce qui permet de tirer le maximum d'un même réglage de l'appareillage. L'angle α du moment de transition est de 90° , comme déterminé par Rinderknecht et Brisson⁶. Par conséquent, elle démontre une différence dichroïque satisfaisante. La bande est surélevée entre le massif dû aux groupements alcool et les étirements des CH_2 , mais ceci ne semble pas affecter le comportement en dichroïsme. Cependant, dû à la proximité de massifs aussi larges et intenses, il devient difficile de tracer une ligne de base reproductible. Il est à noter que la vibration se fait perpendiculairement à l'axe de la chaîne. On s'attend donc à ce que la différence dichroïque soit négative.

2.3.3 Préparation des échantillons

Afin de préparer des échantillons d'une épaisseur de 20 à 30 μm , on utilise une presse hydraulique Carver chauffante. On place le mélange entre deux plaques d'acier recouvertes de feuilles de polyimide. La presse est préalablement chauffée à 55°C au-dessus de la T_g du mélange. Les plaques sont alors placées entre les mâchoires qui sont refermées sans imposer de pression pendant deux minutes pour laisser l'ensemble atteindre la température de travail. Ensuite, une pression de 10 tonnes métriques est imposée pendant 5 minutes.

Lorsque ce temps est écoulé, on sort la plaque et retire les deux feuilles de polyimide comportant le mélange. On découpe des languettes dans le mélange à l'aide d'une lame chauffée au brûleur et d'un guide aux dimensions désirées, soit de 7 mm de large et 30 mm de long. Si l'échantillon est trop épais, on recommence le pressage jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée. Afin de mesurer l'épaisseur, on se sert d'un micromètre d'une précision de 1 μm . On effectue trois mesures d'épaisseur sur chaque échantillon.

Il faut faire attention de ne pas laisser le mélange chauffer trop longtemps ou d'utiliser des températures trop élevées sous peine que le PEO ne se dégrade. Le mélange est naturellement d'un jaune brunâtre, mais une accentuation du caractère brunâtre dénote une détérioration du mélange. De plus, le matériau devient beaucoup plus cassant et

Fraction massique en PEO	Température de pressage (°C)
0,20	168
0,25	158
0,30	140
0,35	116
0,40	108

Tableau 2.2 – Température de pressage des échantillons à différentes compositions de mélange.

difficile à manipuler lorsqu'il y a dégradation.

Lorsque les échantillons découpés sont d'une épaisseur convenable, c'est-à-dire résultant en des absorbances pour les bandes à l'étude de moins de 0,8, on les place à l'étuve entre deux plaques d'acier recouvertes de feuilles de polyimide à une température de $T_g + 20$ °C pendant deux heures afin de permettre au stress induit par le pressage de relaxer en grande partie.

Par la suite, des morceaux de ruban adhésif thermique « Pyrotape » sont collés à 5 mm des bouts de la languette de 30×7 mm. Les morceaux de ruban adhésif sont découpés en triangle afin d'entrer convenablement dans les mâchoires de l'étireuse. Des marques sont faites sur les tranches de l'échantillon avec un feutre fin. D'un côté, un trait est tiré au centre et deux autres à chaque quart (à 5 mm du ruban adhésif) de l'échantillon. Deux traits sont placés à 1 et 2 mm à partir du centre dans chaque sens. Sur l'autre tranche de l'échantillon, seulement trois marques sont faites, dont une au centre et les deux autres aux quarts. L'échantillon est alors prêt à être utilisé.

Il est important de noter que la manipulation des feuilles de mélange et des languettes d'échantillon demande une grande minutie et beaucoup de patience et de doigté, les échantillons étant très fragiles. Naturellement, plus il y a d'étapes dans le processus, plus les risque de briser les échantillons sont grands, c'est pourquoi il faut réduire les manipulations au minimum.

2.3.4 Mesures spectroscopiques

On procède ensuite aux mesures en spectroscopie sur les échantillons sur le montage du PM-IRLD. Le protocole expérimental suivi pour la mesure de la relaxation

d'orientation est élaboré en annexe B.

On commence tout d'abord par enregistrer des spectres statiques de l'échantillon en transmission et en IRLD. Chaque spectre statique est le résultat de 200 balayages à une résolution de 8 cm^{-1} .

On procède ensuite aux mesures en modulation de polarisation. Les spectres statiques résultent de 200 balayages à une résolution de 8 cm^{-1} . Après la déformation de l'échantillon, la dynamique des chaîne est suivie en trois volets : la première partie, dénotée B, consiste de 180 spectres de 4 balayages, la partie C totalise 90 spectres de 30 balayages et la partie D consiste de 80 spectres de 75 balayages. On utilise une vitesse de miroir mobile de $1,0\text{ cm/s}$, une résolution de 8 cm^{-1} et des paramètres électroniques décrits au tableau 2.1.

Finalement, on recommence les mesures en transmission et en IRLD pour confirmer les mesures en PM-IRLD. On peut par la suite procéder au traitement des spectres pour calculer l'orientation à chaque point de l'expérience.

Bibliographie

- [1] B. S. KIM et R. S. PORTER. Uniaxial Draw of Poly(ethylene oxide) by Solid-State Extrusion. *Macromolecules* **18** 1214–17 (1985).
- [2] X. LI et S. L. HSU. An Analysis of the Crystallization Behavior of Poly(ethylene oxide)/Poly(methyl methacrylate) Blends by Spectroscopic and Calorimetric Techniques. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **22** 1331–42 (1984).
- [3] P. PEDROSA, J. A. POMPOSO, E. CALAHORRA et M. CORTAZAR. Crystallization of Poly(ethylene oxide) in Binary Blends Containing Poly(p-vinyl phenol). *Polymer* **36** 3889–97 (1995).
- [4] C. PELLERIN, I. PELLETIER, M. PÉZOLET et R. E. PRUD'HOMME. Influence of the Reference Temperature on the Orientation and Relaxation of Miscible Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Blends. *Macromolecules* **36** 153–161 (2003).
- [5] S. RINDERKNECHT. *Étude de l'orientation dans un mélange de polymères à interactions par liaisons hydrogène*. Mémoire de maîtrise, Université Laval (1997).
- [6] S. RINDERKNECHT et J. BRISSON. Orientation of a Miscible Polymer Blend with Strong Interchain Hydrogen Bonds : Poly(vinylphenol)-Poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **32** 8509–8516 (1999).

- [7] D. LI et J. BRISSON. Infrared Dichroic Study of Orientation in Poly(vinyl phenol).
Polymer **35** 2078–83 (1994).

Chapitre 3

Résultats et interprétation

3.1 Caractérisation des polymères purs

Les polymères purs servant à la préparation des mélanges ont été caractérisés à l'aide de trois techniques : la spectroscopie IR, la GPC et la DSC. On a pu ainsi en attester de la pureté ainsi que de différentes propriétés pouvant servir à l'analyse des résultats.

3.1.1 Spectroscopie infrarouge et choix des vibrations à étudier

PEO

Le spectre IR du PEO (voir figure 3.1) comporte les mêmes bandes que précédemment reportées dans la littérature. Le spectre est typique du PEO dont la phase cristalline est prédominante (voir colonne « Cristal » du tableau 1.1).

Pour la détermination de l'orientation en PM-IRLD, on recherche une bande d'intensité moyenne et non superposée avec d'autres bandes du mélange. À 2 238, 2 160 et 1 966 cm^{-1} , on voit clairement ressortir trois harmoniques faibles des vibrations les plus fortes situées aux alentours de 1 100-1 000 cm^{-1} . La région centrée à 947 cm^{-1} (indiquée sur la figure 3.1), attribuée au couplage entre la rotation symétrique des CH_2 *gauche*, de l'élongation anti-symétrique des C-O-C et de l'élongation des C-C¹⁻³, est d'un intérêt particulier. Dans le mélange, ce bloc est désormais centré à 951 cm^{-1} . La

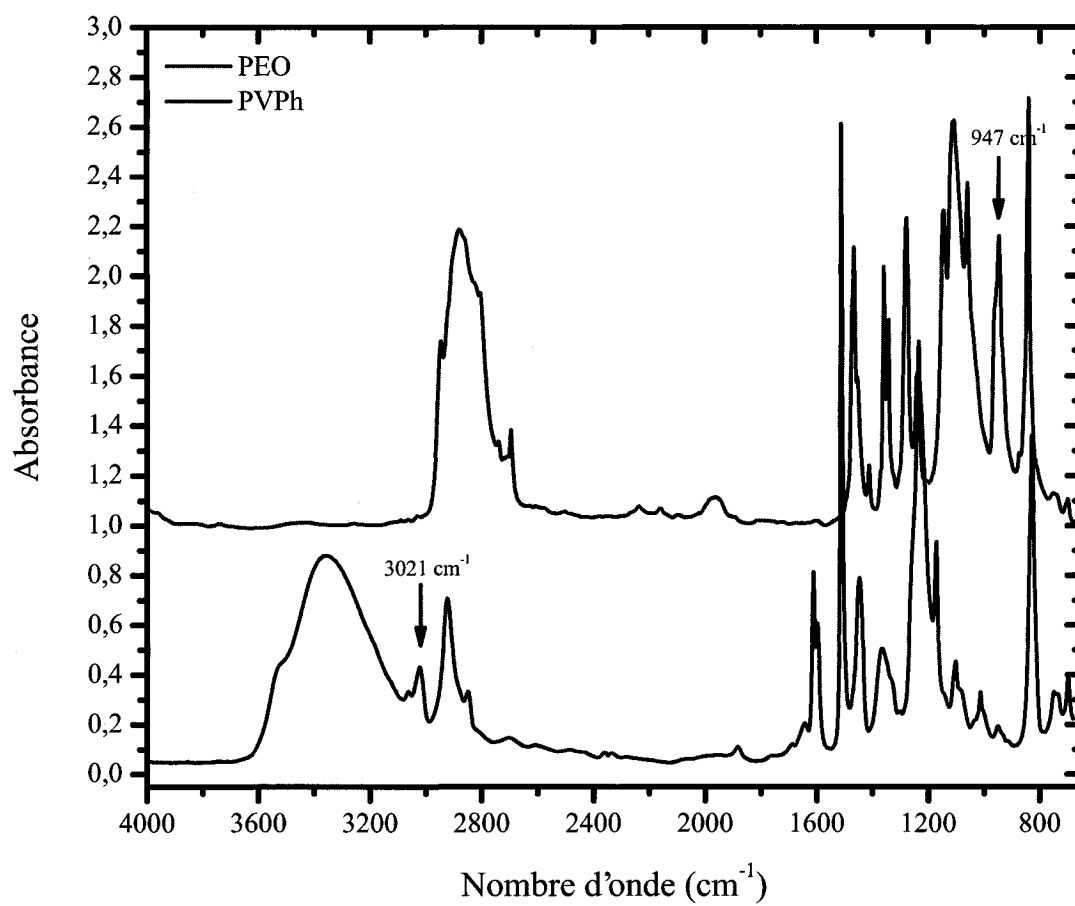


Figure 3.1 – Spectres IR du PEO pur de $M_w = 830\,000$ g/mol et du PVPh pur.

bande à 947 cm^{-1} est d'une intensité raisonnable et est l'une des mieux séparées de la région dite de l'« empreinte digitale ». Elle exhibe un épaulement important à 963 cm^{-1} , un autre assez éloigné à 915 cm^{-1} et trois autres moins marqués à 956 , 933 et 926 cm^{-1} peuvent être dégagés lors de la décomposition de la bande (voir figures 3.2(a) et 3.2(b)). Ces épaulements sont susceptibles de réagir différemment l'un de l'autre à l'orientation, mais on contourne ce problème en mesurant, en IRLD et PM-IRLD, la hauteur de la bande plutôt que d'intégrer l'aire, ce qui devrait permettre de séparer suffisamment la contribution de chaque vibration.

PVPh

Le spectre IR du PVPh (voir figure 3.1) est identique à ceux répertoriés dans la littérature.^{4,5} Encore une fois, on recherche une bande bien dégagée et d'intensité moyenne dans le mélange. La bande à $3\,021\text{ cm}^{-1}$, associée à l'élongation des CH du cycle aromatique, apparaît clairement entre le massif des vibrations relatives aux groupements alcool et celui des élongations des aliphatiques. L'intensité de la vibration est presque idéale pour des études de dichroïsme, n'étant ni trop forte ni trop faible.

La zone dans laquelle doit apparaître la bande du PEO dans le mélange, à 951 cm^{-1} , est peu encombrée de vibrations du PVPh. On note à $1\,014\text{ cm}^{-1}$ la bande due au balancement dans le plan des CH du phényle qui est suffisamment éloignée pour ne pas nuire, ainsi que la faible bande à $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ qui devrait être noyée dans les vibrations plus fortes du PEO, mais qui a le potentiel de contribuer à la différence dichroïque de la bande du PEO et ainsi induire une erreur systématique sur les mesures.

Entre $3\,630\text{ cm}^{-1}$ et $3\,080\text{ cm}^{-1}$, on retrouve le massif où se manifestent les vibrations relatives aux groupements alcool. L'étalement de l'absorption sur une large plage de nombres d'onde est causée par le grand nombre de vibrations différentes des alcools des phényles tout au long de la chaîne. Deux fréquences sont d'un intérêt particulier dans ce massif. Il s'agit des nombres d'onde correspondant à l'élongation des alcools libres ($3\,525\text{ cm}^{-1}$) et de ceux liés à un autre alcool ($3\,360\text{ cm}^{-1}$)⁶⁻⁸.

Si on considère la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon bc, \quad (3.1)$$

où ϵ est le coefficient d'absorption, b est l'épaisseur de l'échantillon et c est la concentration du chromophore, on obtient en effectuant le rapport de l'absorbance à deux longueurs d'onde dont on ne connaît pas les coefficients d'absorption une quantité don-

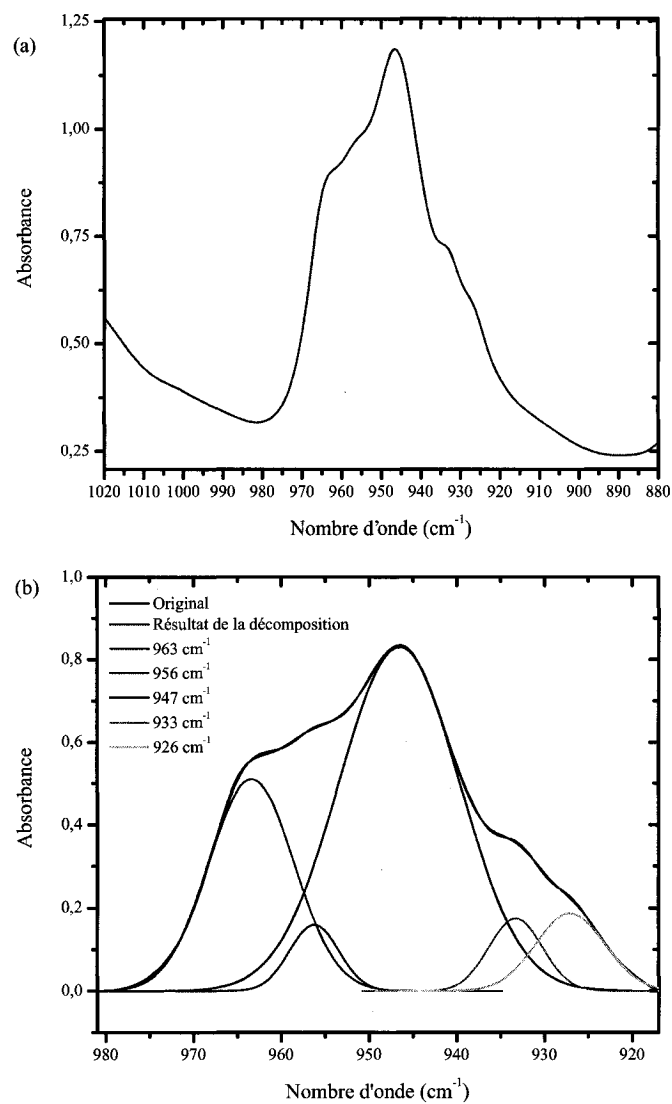


Figure 3.2 – (a) Vibration centrée à 947 cm^{-1} du PEO reliée au cisaillement des CH_2 . (b) Déconvolution de la bande apparaissant à 947 cm^{-1} en 5 vibrations à 963 cm^{-1} , 956 cm^{-1} , 947 cm^{-1} , 933 cm^{-1} et 926 cm^{-1} .

Polymère	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
PEO	180 000	340 000	1,96
	280 000	430 000	1,52
	520 000	830 000	1,60
PVPh	25 500	32 800	1,28

Tableau 3.1 – Masses molaires en nombre et en poids et indices de polydispersité des polymères purs.

née par :

$$\frac{A_{\tilde{\nu}_Y}}{A_{\tilde{\nu}_X}} = \frac{\epsilon_{\tilde{\nu}_Y} c_{\tilde{\nu}_Y}}{\epsilon_{\tilde{\nu}_X} c_{\tilde{\nu}_X}}. \quad (3.2)$$

Les coefficients ϵ ne devraient que peu changer lors du mélange et ce type de rapport devrait permettre d'obtenir une idée générale de la concentration relative des différents types d'alcools. Pour une analyse quantitative, il est essentiel de connaître les coefficients d'absorption de chacune des vibrations. Ceci a été étudié pour des harmoniques situées dans le NIR.⁹

Puisque l'échantillon est suffisamment mince (absorbances en deçà de 0,8), on peut mesurer le rapport entre les alcools libres et les alcools liés. Pour le PVPh pur, ce rapport est de $\text{OH}_{\text{liés}} : \text{OH}_{\text{libres}} \sim 2,3 : 1$. Ceci ne signifie pas qu'il y a nécessairement plus d'alcools liés que de libres, mais permettra d'évaluer la *variation* de la concentration des différents types d'alcools lorsque comparé à d'autres ratios à des compositions différentes.

3.1.2 Chromatographie d'exclusion stérique

PEO

La courbe de calibration des standards de PS dans le chloroforme a résulté en une relation linéaire entre le volume élué V et le logarithme naturel de la masse molaire M :

$$\ln M = 10,3 - 0,354 V, \quad (3.3)$$

avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,993. Les M_n , M_w et PDI ont été calculées à l'aide des formules 2.1 à 2.3 et sont reportées dans le tableau 3.1. Les chromatogrammes des PEO de différentes masses molaires étaient larges, approchant même un PDI de près de 2 dans le cas du plus vieux lot. Ceci est dû au fait que le PEO se dégrade avec le

Polymère	T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_{gf} (°C)	T_f (°C)	X_C
PEO, $M_w = 340$ k	-58	-63	-54	58	0,89
PEO, $M_w = 430$ k	-59	-63	-55	59	0,89
PEO, $M_w = 830$ k	-60	-63	-57	61	0,86
PVPh	186	182	190	NA	NA

Tableau 3.2 – Température de transition vitreuse moyenne T_g , initiale T_{gi} et finale T_{gf} , température de fusion T_f et fraction cristalline X_C des polymères purs. T_g , T_{gi} , T_{gf} , T_f et X_C sont respectivement la température de transition vitreuse, la T_g initiale, la T_g finale, la température de fusion et la fraction cristalline.

temps, au contact de l'oxygène, provoquant une distribution plus étalée et moins bien définie. Ce phénomène est malheureusement inévitable lorsque l'on travaille avec le PEO.

PVPh

Dans le cas du PVPh, la GPC a été effectuée dans le THF et on a obtenu une courbe de calibration à partir des standards de PS de :

$$\ln M = 19,8 - 1,16 V, \quad (3.4)$$

avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,995. Le calcul des masses molaires a été effectué à l'aide des mêmes équations que pour la section précédente et a résulté en une M_n de 25 500 g/mol, une M_w de 32 800 g/mol ainsi qu'un PDI de 1,28.

3.1.3 Analyse enthalpique différentielle

La DSC des polymères purs a permis d'obtenir leur T_g ainsi que la T_f et la fraction cristalline X_C du PEO. Les T_g obtenues (voir tableau 3.2) correspondent aux valeurs reportées dans la littérature.^{8,10,11} On évalue la précision des mesures de T_g et du début de la T_f à ± 1 °C alors que la précision de la fraction cristalline X_C est de $\pm 0,02$. Comme pour la plupart des polymères purs, la transition vitreuse est étroite, ce qui dénote une homogénéité de la phase amorphe. Le PEO présente une partie cristalline très importante qui peut changer certaines propriétés, tel la solubilité.

3.2 Mélanges et miscibilité

3.2.1 Préparation des mélanges

Le choix d'un solvant commun aux deux polymères pour la préparation des mélanges fut plus compliqué que prévu. Le PEO est soluble dans l'eau, les alcools secondaires et tertiaires, les esters, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et les solvants chlorés tels que le chloroforme et le dichlorométhane. Le PVPh se solubilise dans les alcools, le benzène (les solvants aromatiques en général), le DMSO et les éthers. Plusieurs publications rapportent préparer le mélange PEO/PVPh par solution dans le THF à 60 °C. Cependant, les mélanges que l'on a obtenus par cette méthode étaient médiocres car le PEO se dissout très peu et difficilement. À l'œil nu, les mélanges résultants étaient troubles et blanchâtres, signe d'une séparation de phases. Les deux polymères se dissolvent bien dans le méthanol, mais il y a précipitation lorsque les solutions sont mélangées. L'alcool benzylique fut finalement sélectionné en tant que solvant principalement pour des raisons pratiques. Les autres solvants se prêtant à la préparation des mélanges présentaient des désavantages telles que des propriétés oncogènes (benzène) ou une odeur nauséabonde (DMSO). L'alcool benzylique a cependant une pression vapeur assez faible et un point d'ébullition élevé. Par conséquent, l'évaporation du solvant est lente et le séchage du mélange doit être prolongé.

Les mélanges de toutes compositions étaient translucides, d'une teinte jaunâtre (attribuée à la présence de l'amorceur encore attaché à la chaîne, le polymère de départ ayant la même coloration) et sans bulles. En microscopie optique à lumière polarisée, aucune biréfringence, et donc aucune cristallinité, n'a été observée. Les mélanges étaient donc bien homogènes et amorphes *a priori*. Pour les fractions massiques de 0,35 et 0,40 de PEO, les films de mélange étaient souples. La fragilité du matériau augmentait avec la diminution de la concentration en PEO. À $x = 0,20$, le mélange était très cassant.

3.2.2 Caractérisation des mélanges

Spectroscopie IR

La spectroscopie IR est une technique performante et facile pour une première caractérisation d'un matériau polymère. L'application de l'IRTF aux mélanges de PEO/PVPh permet d'en savoir plus sur la formation des liens hydrogène ainsi que sur la structure

des chaînes dans le mélange.

Les spectres en IRTF, d'une résolution de 4 cm^{-1} , sont présentés à la figure 3.3 pour quatre compositions variant entre une fraction massique de $x = 0,20$ à $0,40$ en PEO. Bien qu'en général, les spectres des mélanges PEO/PVPh à toutes les compositions étudiées résultent de l'addition des spectres des polymères purs proportionnellement à leur concentration dans la masse, quelques bandes subissent un déplacement de leur maximum ou une distortion de leur forme. On observe aussi l'apparition de nouvelles bandes et la disparition de d'autres.

La plus importante bande à cet égard est celle dont le maximum est situé à 951 cm^{-1} dans les mélanges (voir figure 3.4) car elle servira à l'étude en PM-IRLD. Elle appartient au PEO, et son absorbance croît proportionnellement avec la concentration en celui-ci. La bande correspondante dans le spectre du PEO pur semi-cristallin exhibe un maximum à 947 cm^{-1} alors qu'elle se déplace normalement à 945 cm^{-1} dans le fondu.¹² Rappelons que, dans le PEO fondu, elle est attribuée à la rotation des CH_2 de la conformation *gauche* couplée à l'élongation des liens C-C. Le déplacement observé indique que l'incorporation du PEO à un environnement de PVPh modifie la structure locale de la chaîne de telle manière que le couplage entre le balancement des méthylènes et l'élongation des liens C-C est légèrement déplacé vers des fréquences plus élevées, possiblement par formation de liens hydrogène avec le PVPh. Cependant, on conçoit également que, du moins localement, la conformation de la chaîne de PEO demeure une hélice constituée en grande partie de segments TGT. En effet, la bande à 951 cm^{-1} ne semble être le résultat que du léger déplacement d'une bande déjà associée à la conformation TGT.

La figure 3.5 montre les rapports d'absorbance à différentes fréquences propres à des segments de conformation TTT ($1\,038\text{ cm}^{-1}$), TGT (951 cm^{-1}) et TGG ou GGG (915 cm^{-1}). Ces mesures présentent une erreur importante et varient peu en fonction de la composition. Le rapport des absorbances à $1\,038\text{ cm}^{-1}$ et 951 cm^{-1} possède par contre un minimum à PEO30% qui pourrait être significatif alors que le rapport entre les absorbances à 915 cm^{-1} et 951 cm^{-1} semble subir une diminution légère et constante.

L'épaule à $1\,326\text{ cm}^{-1}$ n'est présent uniquement que dans le spectre du PEO fondu et non dans celui du PEO cristallin (voir figure 3.6).¹² Sa présence dans les spectres des mélanges de PEO/PVPh est donc une indication que le PEO perd sa cristallinité suite au mélange avec le PVPh. On observe aussi un certain nombre de déplacements en fréquences résultant de ce phénomène, dont la forte bande à $1\,149\text{ cm}^{-1}$ du PEO cristallin qui devient un épaule à $1\,140\text{ cm}^{-1}$ dans la phase amorphe et qui est visible dans les spectres des mélanges.

Le massif des unités hydroxyle (voir figure 3.7) subit un changement de profil avec l'ajout de PEO au PVPh. Trois fréquences en particulier sont à surveiller. La bande à $\sim 3\,525\text{ cm}^{-1}$ correspond aux groupements hydroxyle libres de tout lien hydrogène. À $\sim 3\,360$ et $\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$, respectivement, apparaissent les vibrations des fonctions hydroxyle liées à d'autres fonctions hydroxyle du PVPh et aux atomes d'oxygène du PEO. Tel que mentionné à la section 3.1.1, le rapport entre les absorbances de chaque bande devrait donner une indication de la variation de la concentration de chaque type de groupement hydroxyle en fonction de la composition des mélanges. La figure 3.8 présente les rapports des absorbances mesurés à partir des mélanges préparés au cours de cette étude. On observe que le rapport entre les groupements hydroxyle liés soit au PEO ou au PVPh décroît avec l'ajout de PVPh au mélange. Il en va de même pour le ratio entre les fonctions hydroxyle liées au PVPh et ceux liés au PEO. Bien que ces ratios ne soient pas directement proportionnels au nombre de groupements, et que l'on se trouve à la limite de la linéarité de la loi de Beer-Lambert, les tendances observées corroborent les résultats qu'avaient rapportés Cai et Brisson dans l'étude de ces mêmes mélanges par NIR⁹ : la concentration des unités hydroxyle du PVPh liées par liaison hydrogène à un atome d'oxygène de la chaîne de PEO augmente graduellement avec l'incorporation de PEO jusqu'à une fraction massique d'environ 50 % pour rediminuer par la suite. Une particularité étonnante observée à la fois dans la figure 3.8 et par Cai et Brisson est que la concentration des fonctions hydroxyle liées à un autre groupement hydroxyle du PVPh augmente avec l'ajout de PEO. Intuitivement, on s'attendrait plutôt à ce que la compétition entre la formation des liens hydrogène PVPh-PVPh et PVPh-PEO en cause la diminution du nombre. Il semble que le PEO formerait des liaisons hydrogène avec les unités hydroxyle libres et sa présence favoriserait la formation de nouveaux liens hydrogène PVPh-PVPh en créant, selon Cai et Brisson, un nouvel empilement des chaînes.

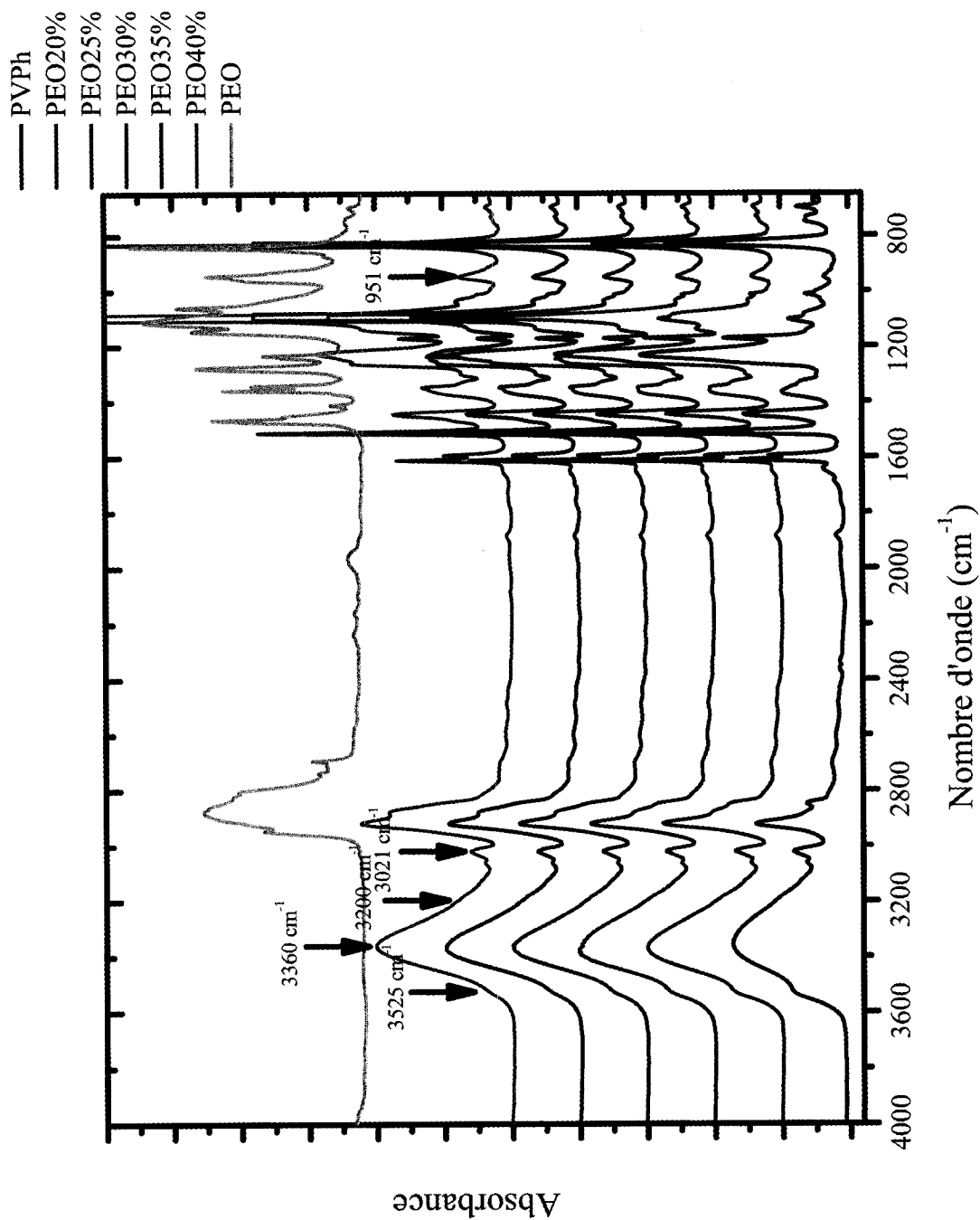


Figure 3.3 – Spectres IR à une résolution de 4 cm⁻¹ de mélanges de PEO/PVPh à des compositions en masse de PEO variant entre 20 % et 40 %.

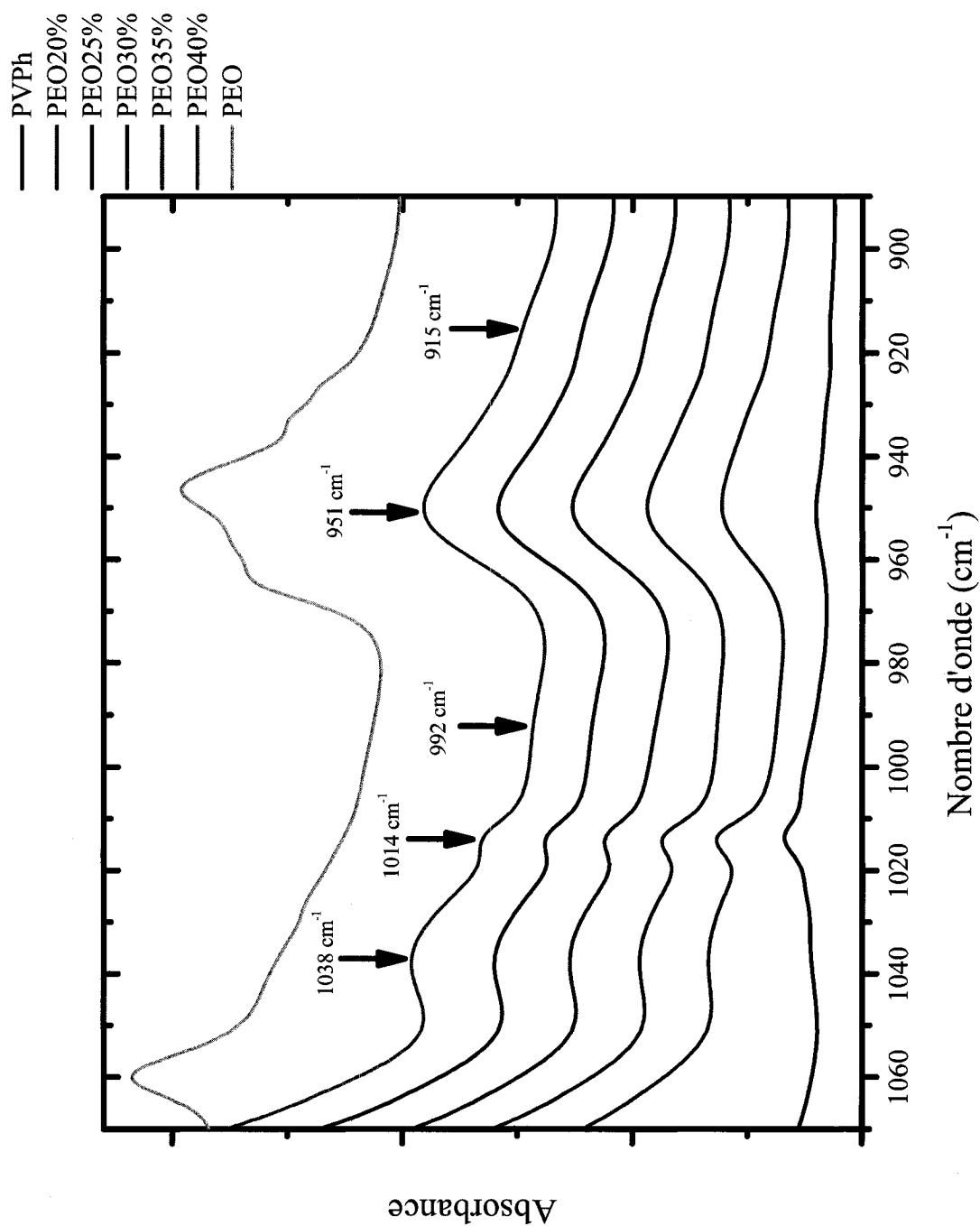


Figure 3.4 – Agrandissement des spectre IR autour de la bande à 951 cm^{-1} des mélanges de PEO/PVPh à des compositions en masse de PEO variant entre 20 % et 40 %.

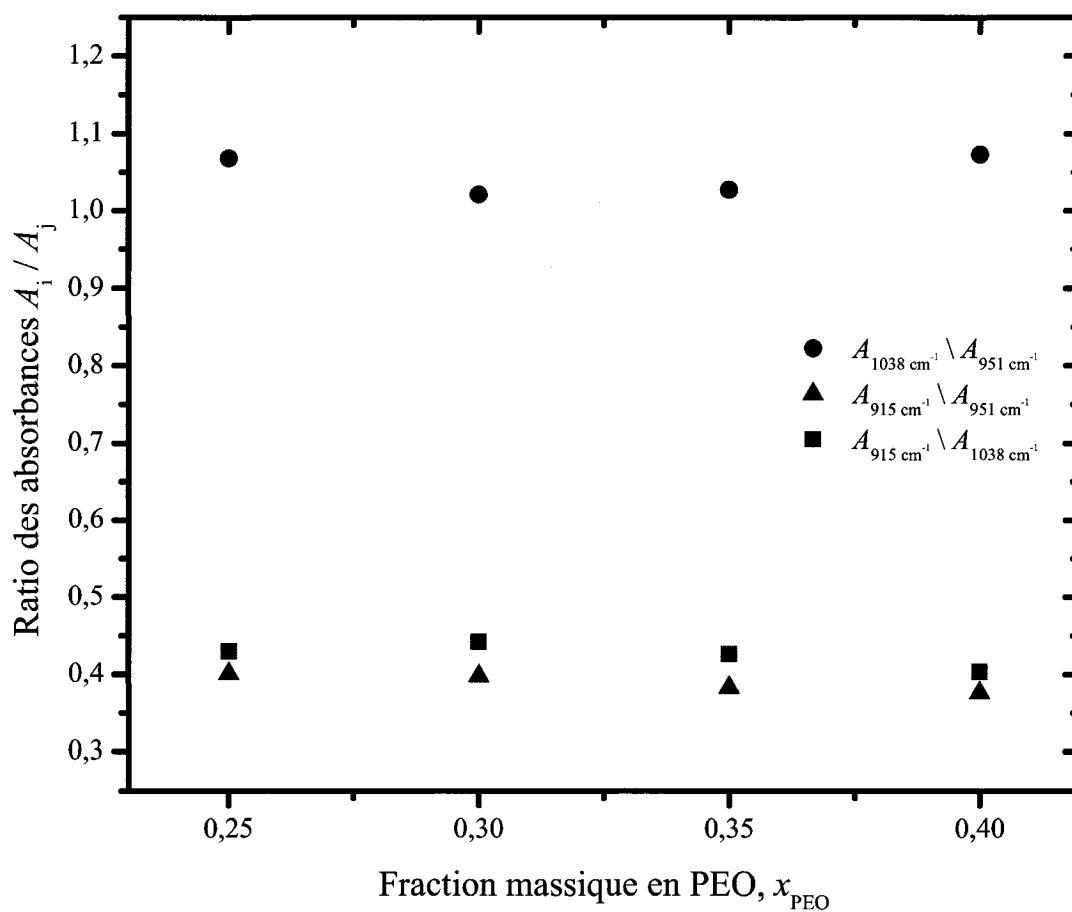


Figure 3.5 – Variation en fonction de la fraction massique de PEO du ratio des absorbances mesurées aux nombre d'onde caractéristiques de la chaîne de PEO : segments TTT : $1\,038 \text{ cm}^{-1}$; segments TGT : 951 cm^{-1} ; segments TGG et GGG : 915 cm^{-1} .

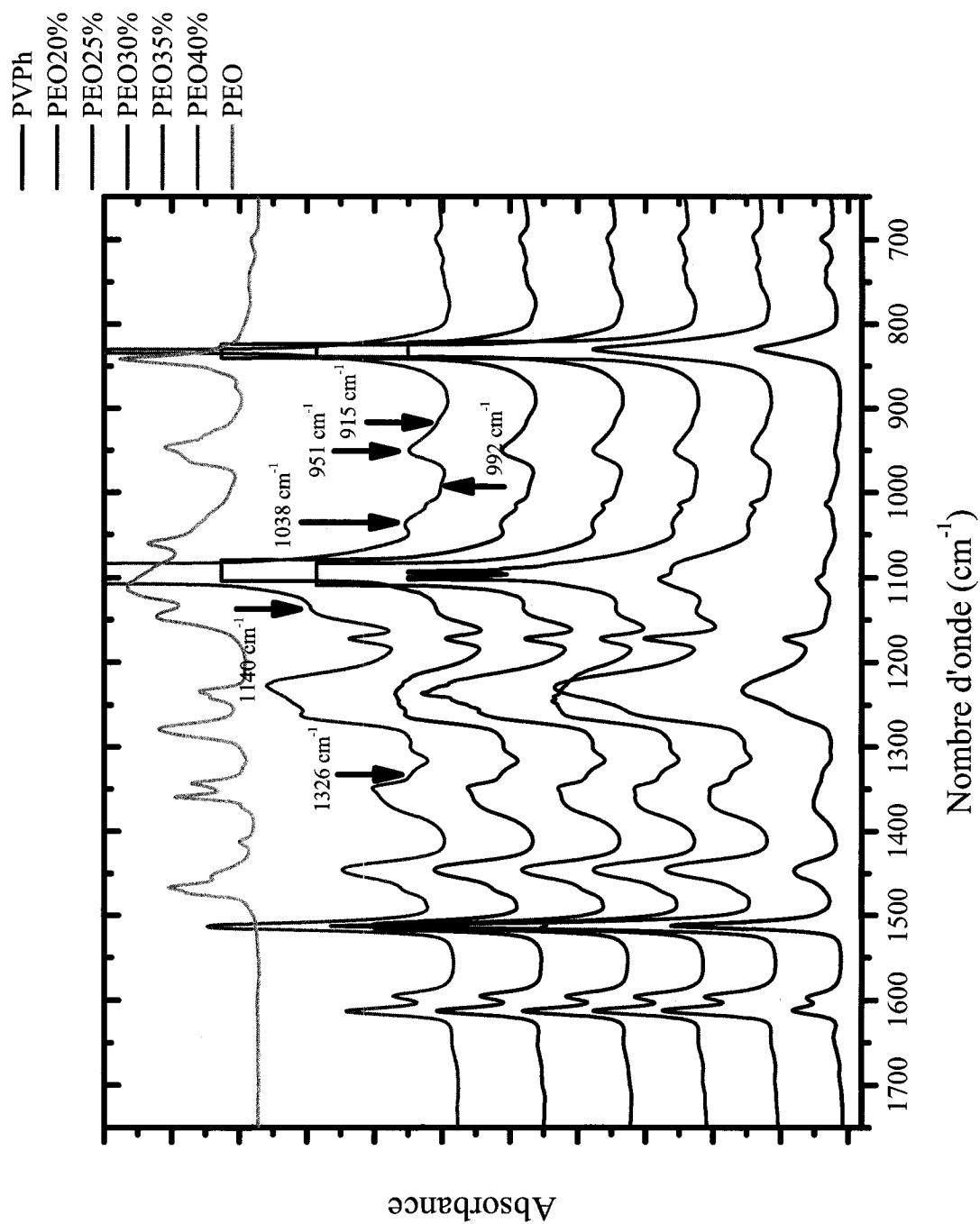


Figure 3.6 – Région de l'« empreinte digitale » des mélanges de PEO/PVPh à des compositions variant entre 20 % et 40 % en masse de PEO.

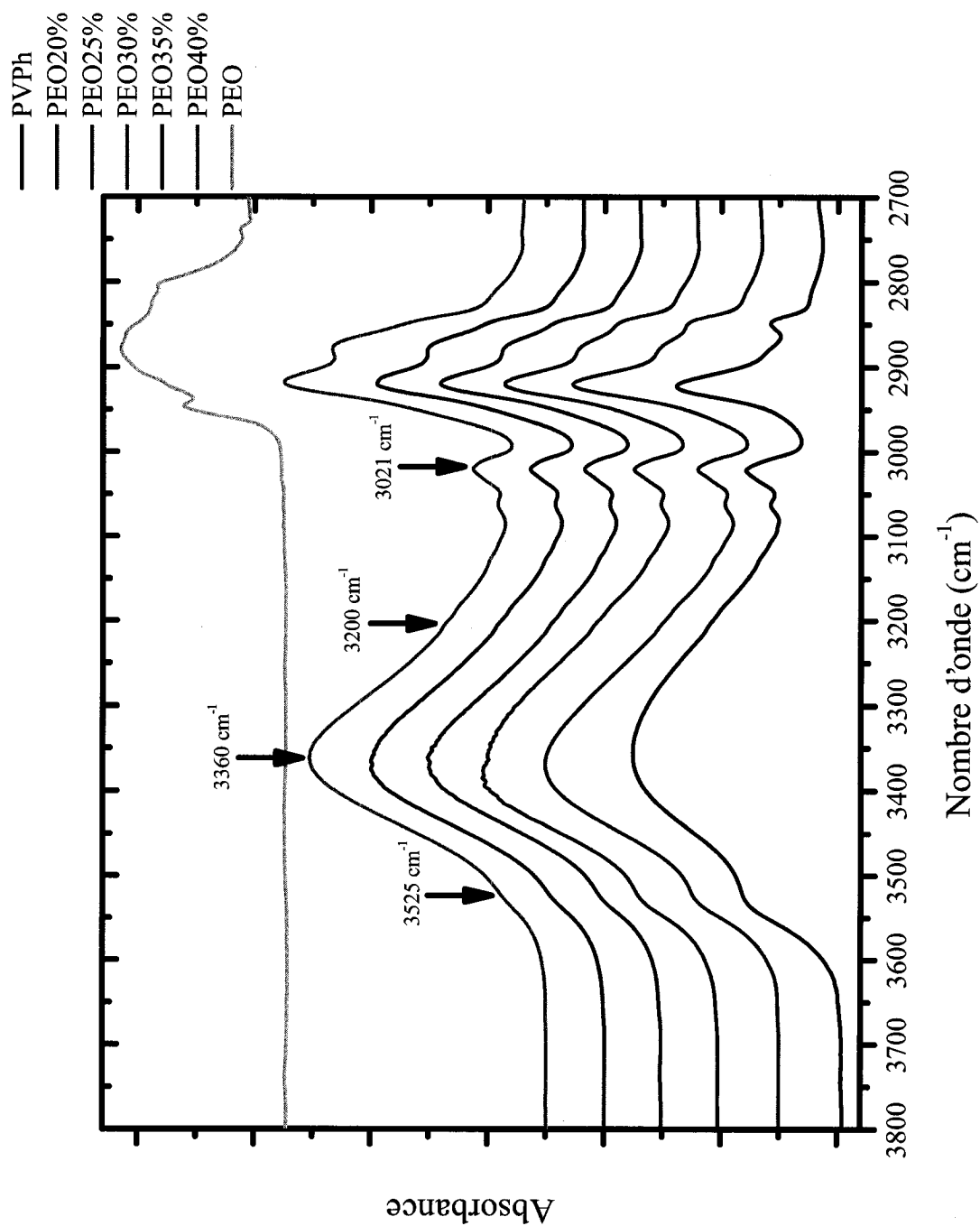


Figure 3.7 – Région entre 3 700 et 2 700 cm⁻¹ du spectre IR des mélanges de PEO/PVPh de composition variant entre 20 % et 40 % en masse de PEO.

x_{PEO}	T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_{gf} (°C)	ΔT_g (°C)
0,20	113 ± 2	103 ± 2	121 ± 2	17 ± 3
0,25	103 ± 3	93 ± 2	111 ± 6	18 ± 6
0,30	85 ± 1	76 ± 1	92 ± 1	16 ± 2
0,35	61 ± 2	52 ± 4	69 ± 1	16 ± 4
0,40	53 ± 1	44 ± 2	62 ± 2	18 ± 2

Tableau 3.3 – Températures de transition vitreuse T_g de mélanges PEO/PVPh à des fractions massiques variant entre $x_{PEO} = 0,20$ et $0,40$, telles que déterminées par DSC.

Analyse enthalpique différentielle

La DSC a permis de mesurer la T_g , la T_{gi} et la T_{gf} des mélanges de PEO et PVPh de composition variant entre 20 % et 40 % en masse de PEO (voir tableau 3.3). Les thermogrammes (voir figure 3.9) démontrent que, pour toutes les compositions à l'étude, il n'y a qu'une seule T_g étroite dans tout le balayage. Il est impossible de distinguer un saut calorifique à la T_g du PVPh dans tous les balayages effectués.

De surcroît, aucun pic de fusion (T_f PEO ≈ 60 °C) n'a été observé dans les balayages de toutes compositions. La fusion est généralement très marquée en DSC comparativement à la transition vitreuse. La phase cristalline est conséquemment absente des mélanges.

L'étroitesse de la transition vitreuse du mélange (voir tableau 3.3), l'absence de la transition vitreuse du PVPh et de la fusion de la phase cristalline du PEO permettent de confirmer que les mélanges PEO/PVPh à des fractions massiques en PEO égales ou inférieures à 0,40 présentent une seule phase, que cette phase est amorphe et que les constituants sont intimement mélangés à des échelles inférieures à celle de la DSC, qui est de 20-30 nm.¹³

À partir des données expérimentales, on a utilisé quelques modèles prédisant la T_g de mélanges de polymères miscibles (voir figure 3.10). Le modèle le plus simple est que la T_g du mélange à une composition donnée soit la moyenne de la température de transition vitreuse de chaque constituant pondérée par la fraction massique de chaque polymère dans le mélange (moyenne en poids) :

$$T_{g\text{mélange}} = x_{PEO} T_{gPEO} + x_{PVPh} T_{gPVPh}. \quad (3.5)$$

Cependant, il ne décrit pas correctement le comportement du mélange. Afin de tenir compte des effets intermoléculaires, on peut ajouter, suivant Jenckel et Heusch¹⁸, un

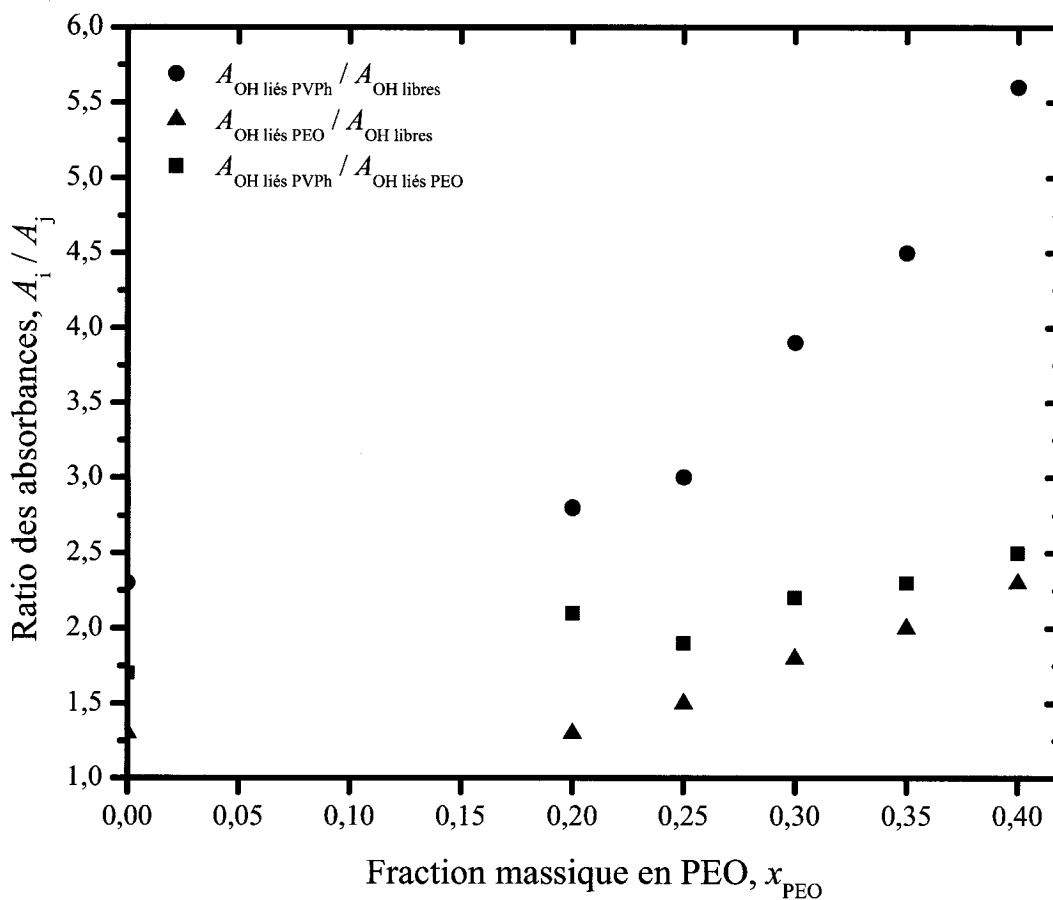


Figure 3.8 – Variation en fonction de la fraction massique de PEO du ratio des absorbances mesurées aux nombre d'onde propres à chaque type d'unités hydroxyle du PVPh : hydroxyle libres : $\sim 3\,525\text{ cm}^{-1}$; hydroxyle liées à un autre groupement hydroxyle du PVPh : $\sim 3\,360\text{ cm}^{-1}$; hydroxyle liées à un atome d'oxygène du PEO : $\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$.

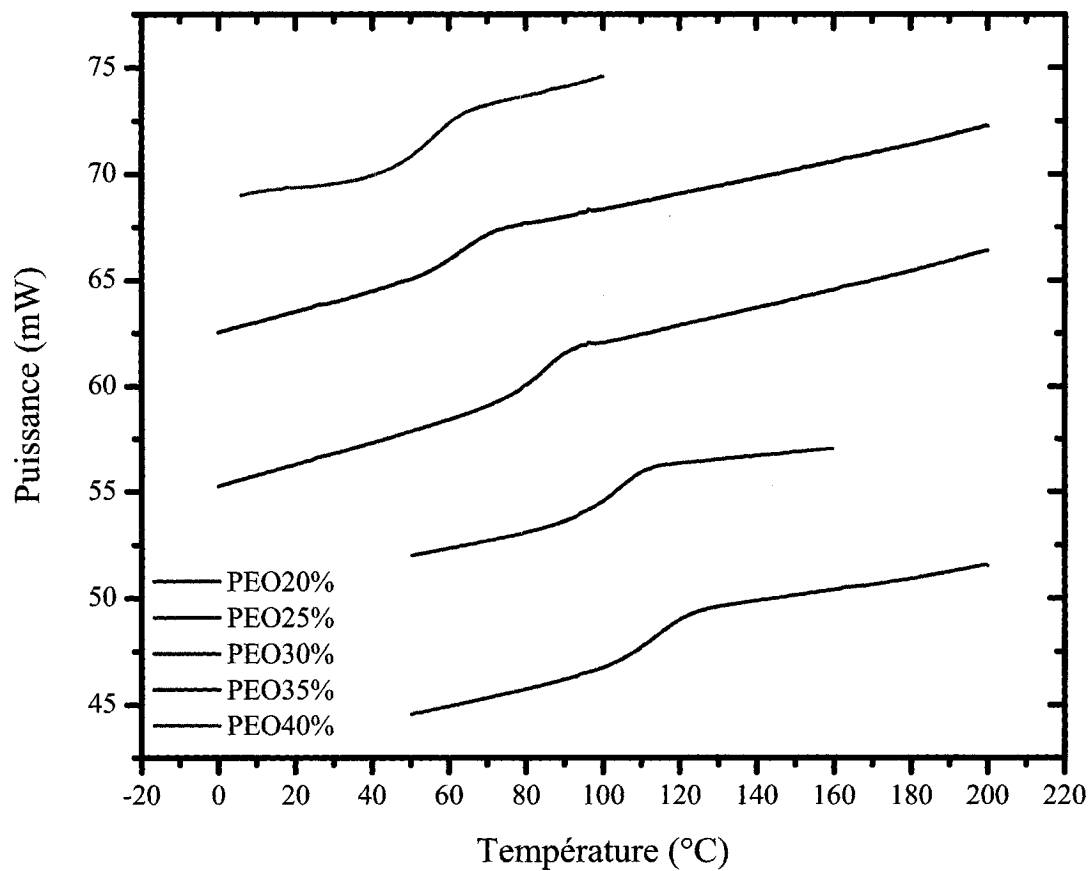


Figure 3.9 – Thermogrammes de DSC des mélanges de PEO et PVPh de composition variant entre 20 % et 40 % en masse de PEO.

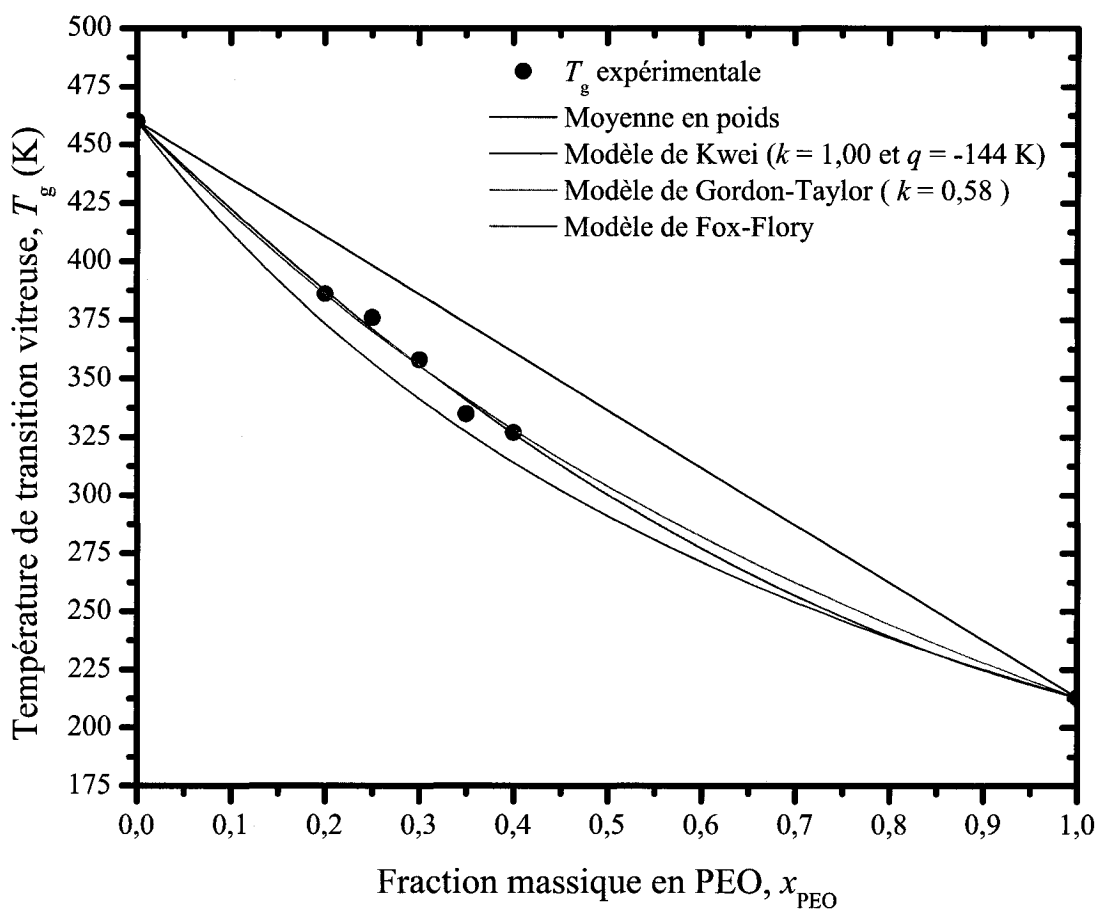


Figure 3.10 – Température de transition vitreuse de mélanges de PEO/PVPh en fonction de la fraction massique de PEO. Évaluation de divers modèles prédisant la T_g dans un mélange miscible : moyenne en poids, modèle de Kwei^{14,15}, modèle de Gordon-Taylor¹⁶ et modèle de Fox-Flory¹⁷.

paramètre d'interactions q à l'équation précédente :

$$T_{g_{\text{mélange}}} = x_{PEO} T_{g_{PEO}} + x_{PVPh} T_{g_{PVPh}} + q x_{PEO} x_{PVPh}. \quad (3.6)$$

L'équation 3.6 décrit assez bien, avec $q = -144$ K, le comportement de la T_g du mélange dans l'intervalle des données expérimentales. Plus le paramètre q est grand et négatif, plus les interactions sont fortes et favorables au mélange, similaire au paramètre de Flory χ .

Le modèle de Fox-Flory¹⁷ sous-estime quant à lui la T_g du mélange :

$$\frac{1}{T_{g_{\text{mélange}}}} = \frac{\phi_{PEO}}{T_{g_{PEO}}} + \frac{\phi_{PVPh}}{T_{g_{PVPh}}}, \quad (3.7)$$

où ϕ_{poly} est la fraction volumique du constituant dans le mélange, sous-estime quant à lui la T_g du mélange. La divergence provient dans ce cas aussi de l'absence d'un terme tenant compte des interactions entre les constituants ou du changement de volume libre.

Kwei a étudié les mélange de PMMA et de résines phénoliques^{14,15} et a tiré une expression permettant de décrire correctement tant les courbes monotones et de forme sigmoïde :

$$T_{g_{\text{mélange}}} = \frac{x_{PEO} T_{g_{PEO}} + k x_{PVPh} T_{g_{PVPh}}}{x_{PEO} + k x_{PVPh}} + q x_{PEO} x_{PVPh}, \quad (3.8)$$

où k est un paramètre de volume libre et q est toujours un terme d'interactions spécifiques. Lorsque $q = 0$ K et $k = 0,58$, l'équation 3.8 se réduit à l'expression de Gordon-Taylor¹⁶ et correspond assez bien aux données expérimentales dans l'intervalle connu. Si $k = 1$, comme dans le cas présent et tenant compte que l'intervalle de données disponible est restreinte, on retrouve alors l'équation 3.6 avec $q = -144$ K.

Pedrosa et coll. ont appliqué la théorie du volume libre de Kovacs¹⁹ au mélange PEO/PVPh et ont trouvé que le comportement de la T_g présentait une brisure à $\phi_{PEO_{crit}} = 0,38$ ou $T_{crit} = 348$ K. Dans la théorie de Kovacs, la T_g au dessus d'une température critique T_{crit} est décrite par

$$T_{g_{\text{mélange}}} = \frac{\phi_{PEO} T_{g_{PEO}} + k \phi_{PVPh} T_{g_{PVPh}} + (g/\Delta\alpha_{PEO}) \phi_{PVPh} \phi_{PEO}}{\phi_{PEO} + k \phi_{PVPh}}. \quad (3.9)$$

Lorsqu'on atteint T_{crit} , le volume libre du polymère dont la T_g est la plus élevée, le PVPh, est nul et l'évolution de la T_g est alors décrite, sous la T_{crit} par :

$$T_{g_{\text{mélange}}} = T_{g_{PEO}} + \frac{\phi_{PVPh} f_{g_{PVPh}} + g \phi_{PVPh} \phi_{PEO}}{\phi_{PEO} \Delta\alpha_{PEO}}. \quad (3.10)$$

Les $\Delta\alpha_i$ représentent la différence entre les coefficients d'expansion volumique dans la phase vitreuse et liquide, $k = \Delta\alpha_{PVPh}/\Delta\alpha_{PEO}$, g est un paramètre d'interactions

similaire à q et f_{g_i} est le volume libre partiel du composant i à la T_g de ce dernier (valeur classique : 0,025). Les paramètres propres à la théorie de Kovacs, tels que déterminés par Pedrosa et coll. pour le mélange PEO/PVPh ($\Delta\alpha_{\text{PVPh}} = 3,11\text{E}-4 \text{ K}^{-1}$, $\Delta\alpha_{\text{PEO}} = 2,22\text{E}-4 \text{ K}^{-1}$, $k = 1,40$ et $g = -0,020$), ont généré une courbe ne s'approchant aucunement du comportement observée au cours de l'étude présente. Une régression non linéaire utilisant l'expression de Kovacs (équation 3.9) se réduit à l'expression de Gordon-Taylor car g tend vers 0.

On peut donc déduire de l'étude de quelques modèles de comportement de la T_g dans les mélanges que le mélange PEO/PVPh n'est pas décrit correctement par les modèles athermaux (moyenne en poids, Fox-Flory), mais qu'on obtient une meilleure approximation si on insère un terme tenant compte des interactions spécifiques (q ou g) ou un terme de volume libre k . Les liens hydrogène du mélange PEO/PVPh ont donc fort probablement un grand rôle à jouer dans le comportement de la T_g en fonction de la composition et nécessairement sur la dynamique segmentaire des chaînes et le volume libre disponible. On peut s'attendre à ce qu'elles aient aussi une influence non négligeable sur la viscoélasticité du mélange.

Finalement, un échantillon de PEO40% a été soumis à un recuit de 120 minutes à 95 °C ($\sim T_g + 40 \text{ °C}$). Le balayage subséquent n'a démontré aucun changement comparativement à un balayage sans recuit. Il semblerait ainsi que le mélange ne subit pas de relaxation enthalpique. La relaxation enthalpique apparaît généralement sous la forme d'un pic endothermique assez prononcé vers la fin de la transition vitreuse et est dû à la réorganisation des composantes du mélange. Elle est associée à un phénomène de vieillissement de l'échantillon et a permis d'expliquer le comportement dynamique de certains mélanges (par exemple, le mélange PS/poly(vinyl éther de méthyl) (PVME)^{20,21}).

3.3 Résultats des mesures de relaxation d'orientation en PM-IRLD

3.3.1 Dichroïsme des composantes des mélanges

La déformation des échantillons a entraîné le dichroïsme des deux bandes étudiées, soit celle à 951 cm^{-1} pour le PEO et celle à 3 021 cm^{-1} pour le PVPh (voir figure 3.11). La particularité la plus évidente lorsqu'on compare les figures 3.11(a) et (b) est que le ΔA de la vibration à 951 cm^{-1} est positif par rapport à la ligne de base alors que la vibration à 3 021 cm^{-1} démontre un ΔA négatif. On confirme ainsi que les moments de

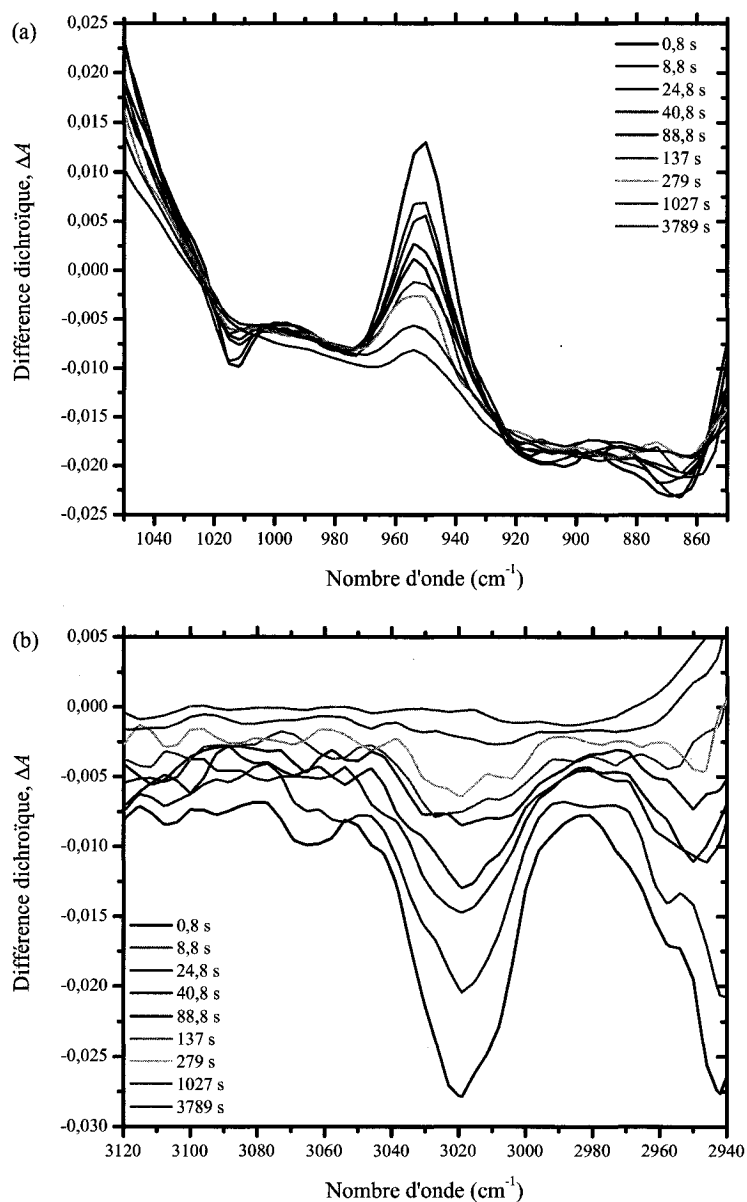


Figure 3.11 – Évolution de la différence dichroïque ΔA dans le temps pour un échantillon représentatif de PEO30%, en partant d'immédiatement après la déformation jusqu'à la fin du temps expérimental. (a) Vibration à 951 cm^{-1} (PEO, angle $\alpha = 48^\circ$). (b) Vibration à 3021 cm^{-1} (PVPh, angle $\alpha = 90^\circ$).

transition sont respectivement plutôt parallèles et perpendiculaires à l'axe de déformation. Cela conforte l'utilisation des angles α de 48 ° pour la vibration à 951 cm⁻¹ du PEO et de 90 ° pour la vibration à 3 021 cm⁻¹ du PVPh, tel qu'expliqué à la section 2.3.2.

Il est important de noter qu'à la figure 3.11(a) le maximum de différence dichroïque se trouve effectivement autour de 951 cm⁻¹ et que les autres composantes de la bande correspondante du PEO pur, mises en évidence dans la figure 3.2, réagissent à la déformation de la même manière que le maximum. On observe aussi que la bande à 1 014 cm⁻¹, attribuée au PVPh, présente du dichroïsme suite à la déformation, mais plus faiblement que celles à 951 cm⁻¹ et 3 021 cm⁻¹. Il est très difficile de définir une ligne de base pour cette bande en dichroïsme. Pour cette raison, elle n'a été le sujet que d'un intérêt limité. Toujours en différence dichroïque, la bande à 3 021 cm⁻¹ est dans une zone où la ligne de base est bruyante dû à la proximité des massifs des CH₂ et des alcools. On a choisi les creux de chaque côté de la bande afin de tracer la ligne de base. Ceux-ci ont été estimés visuellement pour chaque échantillon.

Puisque le facteur d'orientation $\langle P_2 \rangle$ est directement proportionnel à la différence dichroïque ΔA (voir éq. 1.106), on reportera les résultats et les commentaires sur la relaxation de l'orientation à la section 3.3.3. On se contentera de noter dans la figure 3.11 que ΔA diminue avec le temps, signifiant clairement qu'une relaxation des chaînes se produit car la déformation ϵ demeure constante. De plus, le ΔA de la vibration associée au PEO à 951 cm⁻¹ est toujours important à la fin de l'expérience alors que le ΔA à 3 021 cm⁻¹ est nul. D'ores et déjà, on peut en déduire que le retour à l'état isotrope du PVPh se fait plus rapidement, ou plus complètement, que celui du PEO.

3.3.2 Orientation des composantes immédiatement après la déformation

La figure 3.12 présente le paramètre d'ordre mesuré à $t = 0,8$ s pour chaque composante du mélange en fonction de la composition. De cette manière, on obtient des résultats qui devraient être légèrement comparables à des résultats en IRLD statique.

On observe que le PVPh s'oriente plus avec l'addition de PEO dans le mélange. Cependant, aucune tendance claire ne peut être dégagée des données concernant le PEO, bien que l'orientation initiale du PEO est supérieure à celle du PVPh de près de trois à quatre fois. Rinderknecht et Brisson^{4,10} avaient trouvé par IRLD que le PEO atteignait un maximum d'orientation dans le mélange à $x_{\text{PEO}} = 0,30$. Ce maximum d'orientation n'a pas pu être observé au cours de cette étude. L'erreur sur l'orientation en PM-IRLD

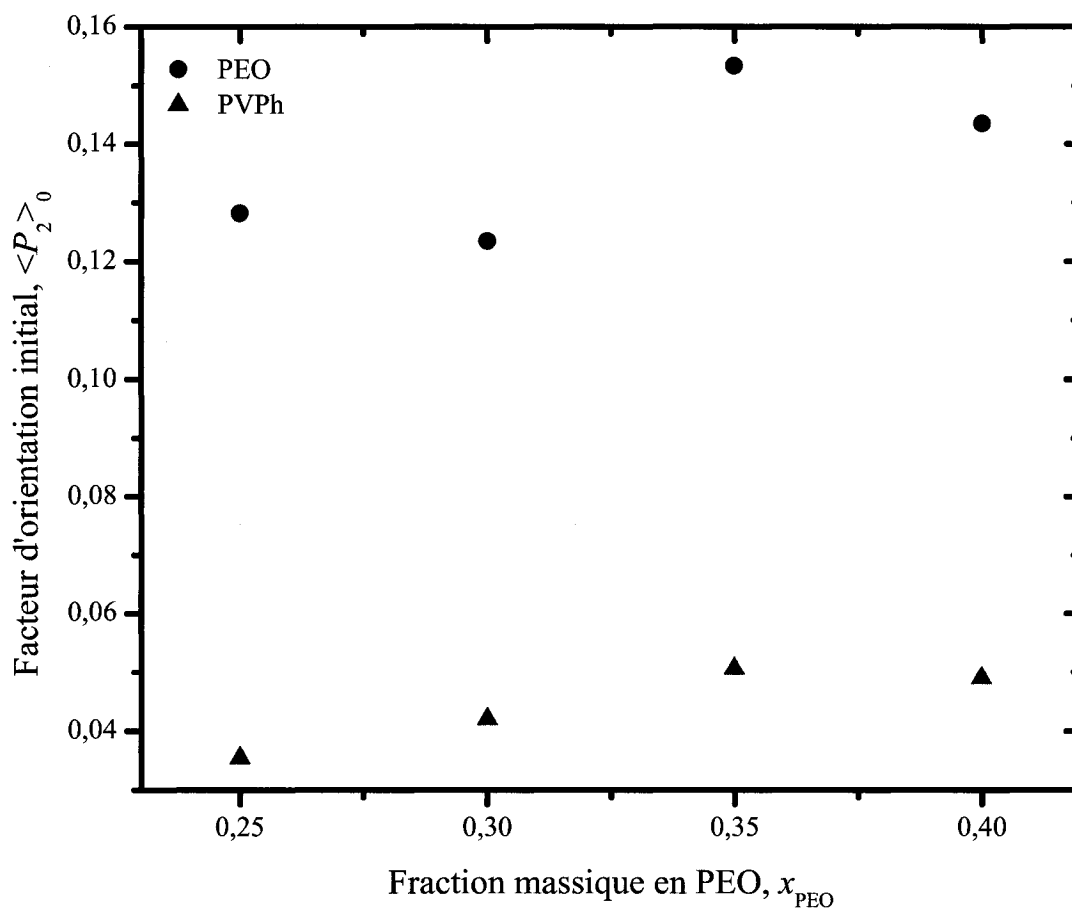


Figure 3.12 – Paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ à $t = 0,8$ s en fonction de la fraction massique en PEO du mélange pour le PEO et le PVPh.

est très grande au début de la relaxation car les spectres ne sont la moyenne que de 4 balayages afin d'accélérer l'acquisition de données. Il est par conséquent probable que l'erreur soit trop importante pour que l'on puisse détecter le maximum, s'il est présent. Néanmoins, l'accroissement de l'orientation du PVPh avec l'incorporation de PEO dans le mélange a aussi été rapporté par Rinderknecht et Brisson et il est clairement démontré dans la figure 3.12.

Deux facteurs concourent pour expliquer ce phénomène. Tout d'abord, tel que mentionné à la section 3.2.2 et par Cai et Brisson⁹, le nombre de liens hydrogène dans le mélange augmente jusqu'à une fraction massique de PEO d'environ 50 %. Par conséquent, on peut imaginer que le PEO, qui s'oriente déjà beaucoup plus que le PVPh, entraîne ce dernier et l'oriente par le biais des interactions intermoléculaires. On sait aussi que la densité d'enchevêtrements influence l'orientation dans les polymères (modèle affine, éq. 1.15). La M_e du PEO (2 200 g/mol⁴) est beaucoup plus faible que celle du PVPh (29 300 g/mol²²) et l'incorporation de PEO produit nécessairement des enchevêtrements supplémentaires sur les chaînes de PVPh. Ainsi, l'ajout de PEO dans les mélanges cause l'accroissement de l'orientation mesurée du PVPh parce qu'il est dorénavant plus enchevêtré. La dernière possibilité est mieux établie que la première et constitue probablement la meilleure explication.

3.3.3 Évolution de l'orientation après la déformation

L'application de la formule 1.106 permet d'obtenir le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ à partir de la différence dichroïque ΔA . Puisque l'appareil permet l'acquisition d'une série de spectres à des intervalles de temps réguliers, on peut suivre l'évolution du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ suite à la déformation imposée. Le traitement des données résulte en une courbe de relaxation qu'il est possible d'analyser de diverses façons (voir annexe C). Les courbes ont fait l'objet d'une analyse visuelle et de tentatives d'ajustements mathématiques selon deux modèles simples. Les courbes de relaxation sont présentées individuellement en annexe.

Des expériences ont été menées sur des systèmes variant en composition (entre une fraction massique de PEO de 0,20 et 0,40) et en masse molaire de PEO ($M_w = 340\,000$ g/mol et $M_w = 830\,000$ g/mol). Toutes les conditions expérimentales, sauf la température de l'étireuse, ont été maintenues constantes au fil des essais. À toutes les compositions, on a procédé à des expérience à une température de $T_{gf} + 2$ °C (où T_{gf} est la température finale de transition vitreuse, choisie comme température de référence pour les raisons énoncées à la section 2.3.1). À une fraction massique $x_{PEO} = 0,30$, on a aussi exploré la relaxation du mélange PEO/PVPh à des températures de $T_{gf} + 6$ et $T_{gf} + 10$ °C. À de

plus hautes températures ($T_{gf} + 20$ °C), l'échantillon ne se déforme pas uniformément et il devient difficile d'obtenir des résultats comparables. On a aussi tenté de varier le taux de déformation imposé à l'échantillon, mais les spécimens de fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,25$ et $0,30$ supportaient mal des déformations plus grandes que $\lambda = 1,5$ et le grand nombre de bris nous a dissuadé de poursuivre dans cette voie.

Il s'est avéré impossible de fabriquer des échantillons de fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,20$ suffisamment minces pour être utilisés tels quels car ils étaient trop fragiles. Des essais ont été tentés en effectuant un étirement préalable sur des échantillons épais, mais ils ont tous résulté en un bris des spécimens. L'étude en PM-IRLD d'échantillons de PEO20% n'a donc pas été effectuée.

Variation de la composition des mélanges

Analyse visuelle Les figures 3.13 et 3.14 présentent les courbes de relaxation juxtaposées et décalées pour une meilleure clarté. L'échelle de temps logarithmique a été utilisée car elle permet de mieux visualiser la relaxation aux courts temps expérimentaux. Chaque courbe est le résultat d'une moyenne d'au moins trois courbes de relaxation distinctes acquises dans les mêmes conditions expérimentales. L'erreur sur le taux d'élongation expérimental λ a été estimée à $\pm 0,2$. On a considéré que des échantillons présentant un λ entre 1,3 et 1,7 étaient comparables pour un taux d'élongation recherché de 1,5.

L'observation attentive des courbes de relaxation du PEO et du PVPh révèle beaucoup d'informations sur la dynamique de relaxation des deux composantes du mélange. Ce sera discuté en détails au chapitre 4. L'évolution des courbes de relaxation d'orientation du PEO (figure 3.13) peut être décrite comme ayant un court plateau aux temps courts, suivi d'une accélération de la perte d'orientation. La vitesse de la relaxation s'atténue par la suite en ce qui semble être deux étapes pour redevenir comparable à celle du plateau de début de la relaxation. L'orientation mesurée à la fin du temps expérimental est encore importante, variant de $\langle P_2 \rangle \approx 0,02$ pour les mélanges PEO25%, PEO30% et PEO35%, jusqu'à $\langle P_2 \rangle \approx 0,05$ pour le mélange PEO40%. La relaxation du PVPh (figure 3.14) ne présente pas le même plateau en début de relaxation. On mesure dès le début une perte d'orientation rapide qui va s'atténuer en deux ou trois changements de pente. Le PVPh à la fin du temps expérimental a retrouvé un état isotrope. L'orientation résiduelle mesurée est quasi nulle dans tous les cas.

Afin de mieux dégager les étapes de la relaxation, des droites tracées à la main levée ont été ajoutées aux figures afin de servir de guide visuel des changements de pente

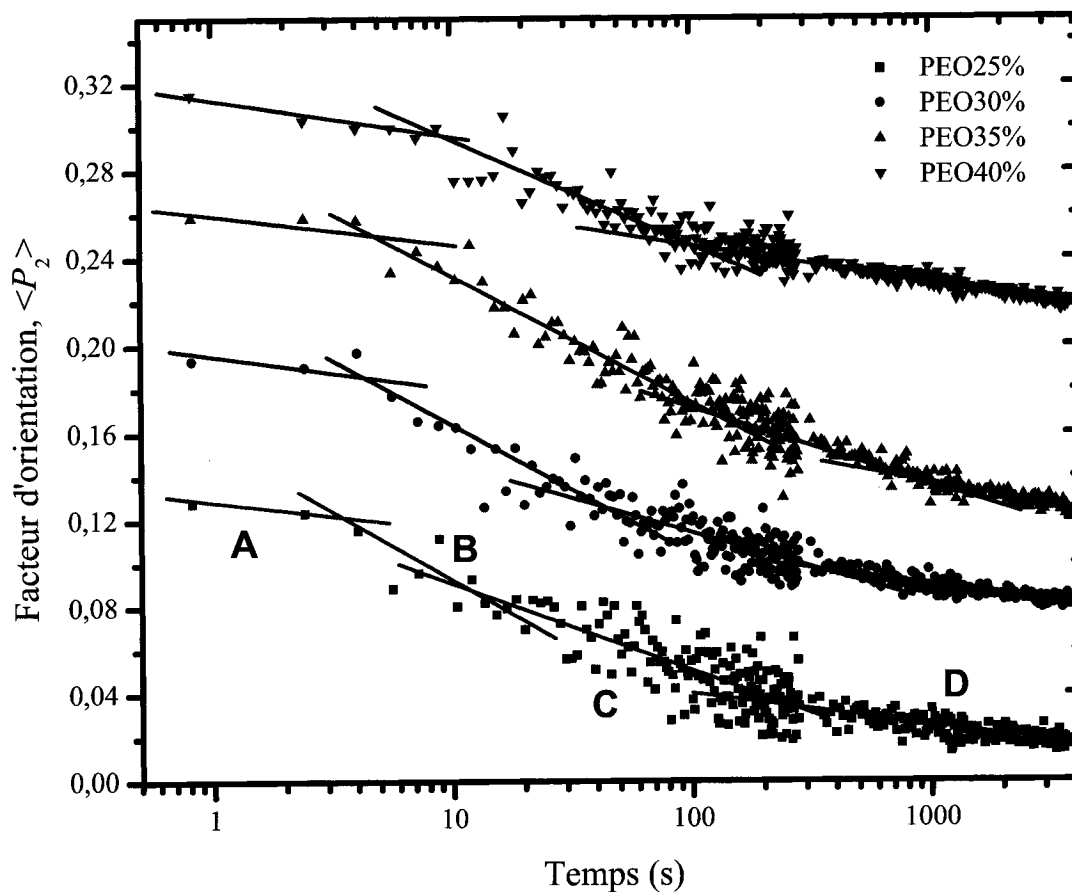


Figure 3.13 – Juxtaposition des courbes de relaxation du PEO dans les mélanges avec le PVPh à différentes fractions massiques en PEO. $T = T_{gf} + 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 1,5$, $M_{w\text{PEO}} = 830\,000\text{ g/mol}$. L'axe du temps est logarithmique. Les courbes ont été décalées afin de clarifier la présentation. Les lignes tracées ne sont que des guides visuels.

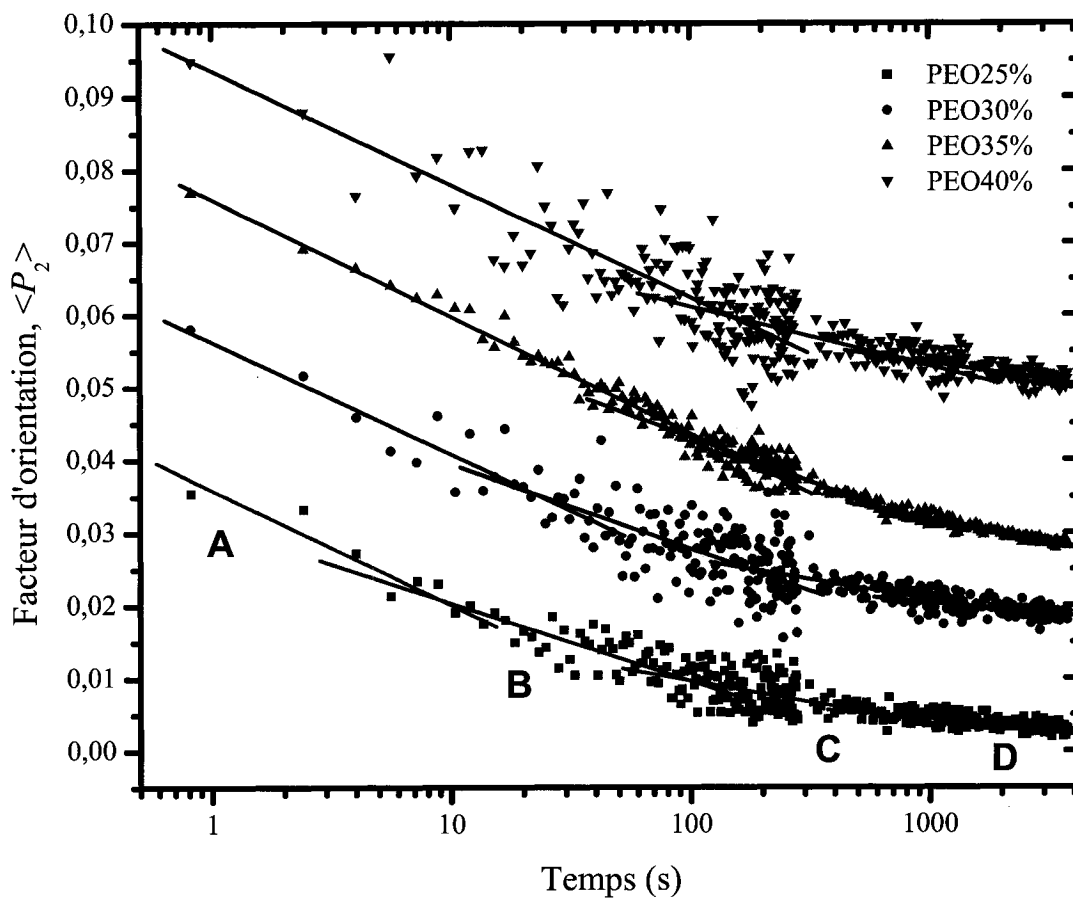


Figure 3.14 – Juxtaposition des courbes de relaxation du PVPh dans les mélanges avec le PEO à différentes fractions massiques en PEO. $T = T_{gf} + 2$ °C, $\lambda = 1,5$, $M_{w_{PEO}} = 830\,000$ g/mol. L'axe du temps est logarithmique. Les courbes ont été décalées afin de clarifier la présentation. Les lignes tracées ne sont que des guides visuels.

apparents. Ces droites passent au milieu des points dispersés jusqu'à ce que la courbe s'en écarte. À ce moment un nouveau trait était tracé. Le nombre de segments était limité au minimum afin d'obtenir un accord visuel satisfaisant. Naturellement, cette manière de faire est fortement subjective, mais elle fait apparaître des particularités intéressantes.

Pour les mélanges de fraction massique en PEO entre 25 et 35 %, il est possible de modéliser la relaxation du PEO à l'aide de quatre segments A, B, C et D. La relaxation du PEO dans le mélange PEO40% n'en requiert que trois. Dans le cas du PVPh, on obtient la forme générale de sa relaxation dans les mélanges $x_{\text{PEO}} = 0,25$ et $0,30$ avec quatre segments alors que les mélanges $x_{\text{PEO}} = 0,35$ et $0,40$ ne requièrent que trois segments. Chose intéressante, lorsque les courbes sont sur une même échelle, les pentes de plusieurs segments sont comparables. Par exemple, pour la relaxation du PEO, la pente des segments A et B est semblable dans tous les cas et il en va de même pour la pente des segments A de la relaxation du PVPh à toutes les compositions. Les segments C de la relaxation du PEO dans les mélanges PEO25%, PEO30% et PEO35% ont une pente similaire alors que le segment C du mélange PEO40% se comparerait plutôt à la pente des segments D des mélanges plus pauvres en PEO. Les pentes des segments B, C et D des courbes de relaxation du PVPh dans les mélanges PEO25% et PEO30% sont encore une fois comparables. Il en va de même pour le segment C de la courbe du PVPh à PEO40% avec les segments D des courbes de PEO25% et PEO30%. Cependant, la pente des parties B et C de la courbe de relaxation à PEO35% est difficilement assimilable à celle d'autres segments.

Les figures 3.13 et 3.14 montrent clairement que la relaxation est retardée pour les deux polymères dans les mélanges plus riches en PEO. Pour toutes les courbes, plus le mélange est riche en PEO, plus les points d'intersection entre les segments glissent vers des temps plus élevés. Par conséquent, la relaxation des polymères semble se faire plus lentement dans le cas de ces mélanges.

La superposition des courbes de relaxation normalisées est présentée aux figures 3.15 et 3.16. La normalisation des courbes est effectuée en divisant le $\langle P_2 \rangle$ à tous les temps par le $\langle P_2 \rangle$ au temps initial, $\langle P_2 \rangle_0$:

$$\langle P_2 \rangle_{\text{norm}}(t) = \frac{\langle P_2 \rangle(t)}{\langle P_2 \rangle_0} \quad (3.11)$$

On considère que le temps initial est à 0,8 s, le premier point de l'acquisition de données. Il est nécessaire de souligner encore une fois que l'erreur sur le $\langle P_2 \rangle$ dans les ≈ 280 premières secondes est très grande, au moins de l'ordre de la dispersion des points ($\sim \pm 0,01$ pour le PEO et $\sim \pm 0,005$ pour le PVPh), car, dans cette zone, chaque spectre n'est le résultat que de 4 balayages. On doit donc tenir compte que cette erreur

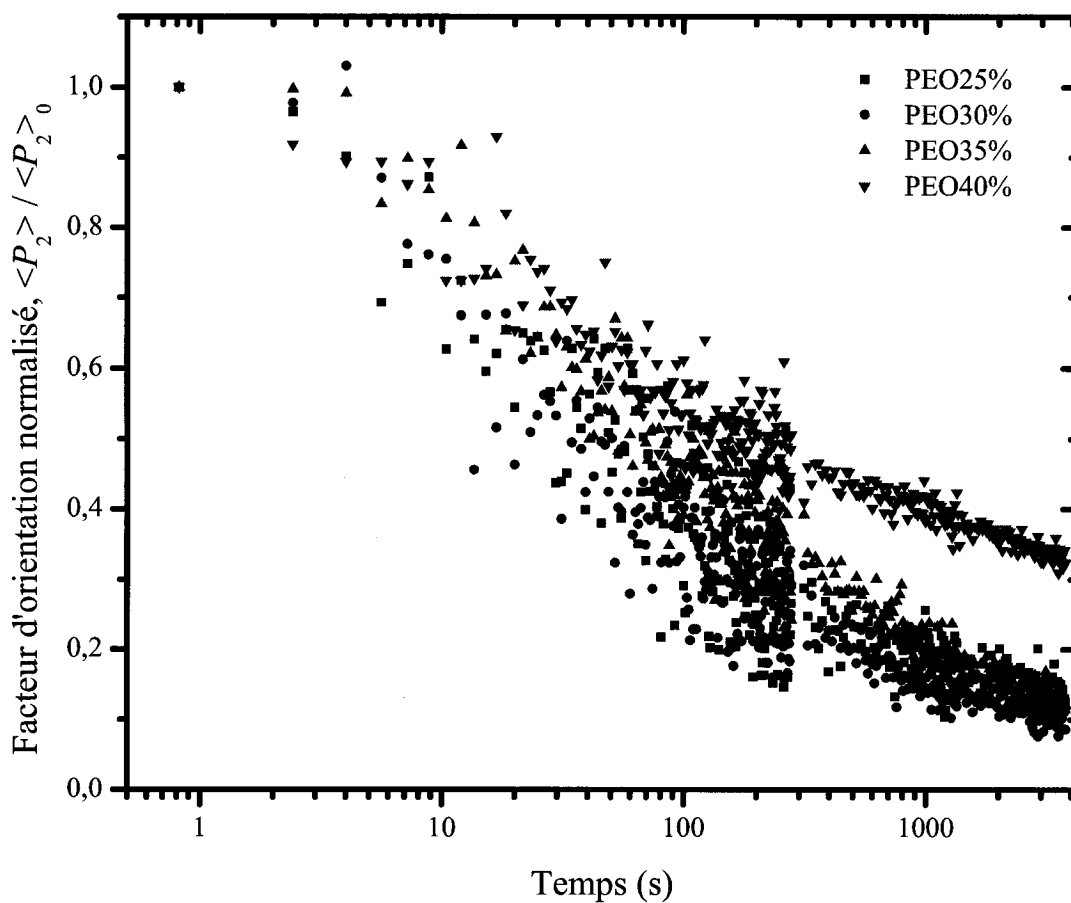


Figure 3.15 – Superposition des courbes de relaxation normalisées du PEO dans les mélanges PEO/PVPh à diverses compositions. $T = T_{gf} + 2$ °C, $\lambda = 1,5$, $M_{w\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol. L'axe du temps est logarithmique.

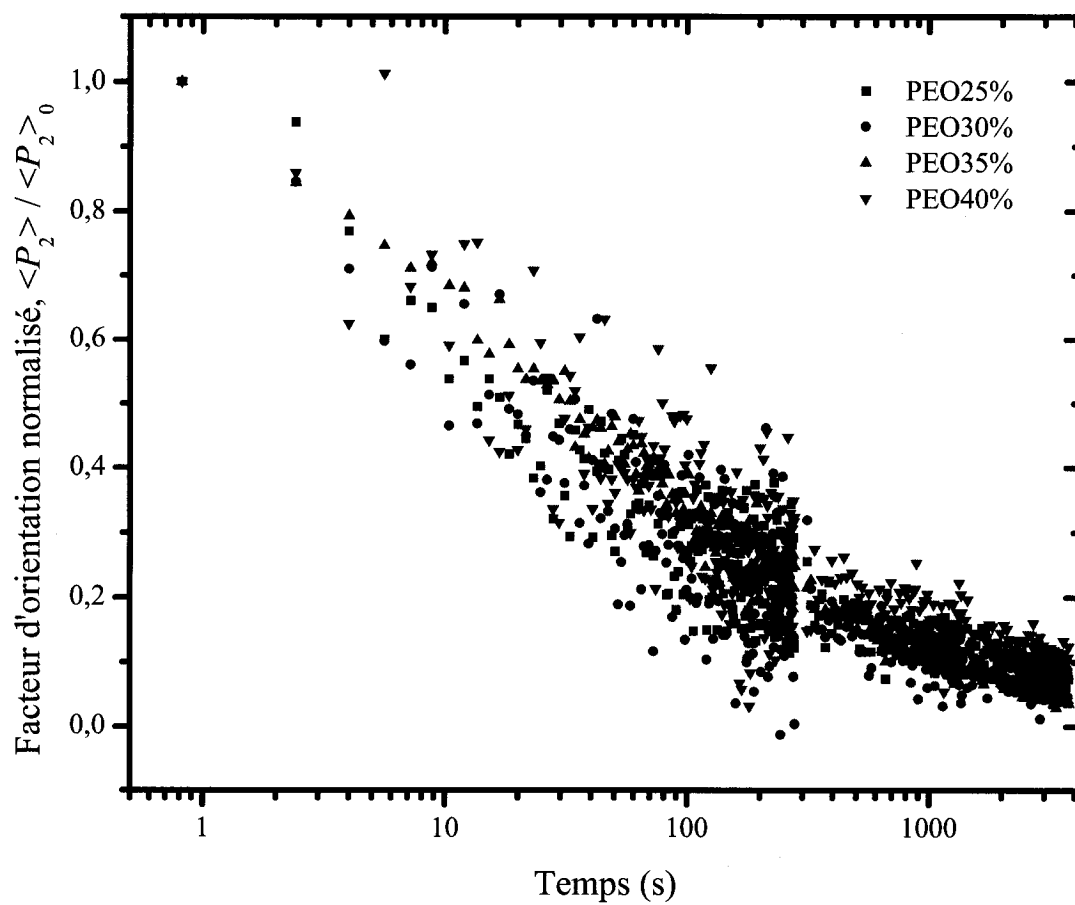


Figure 3.16 – Superposition des courbes de relaxation normalisées du PVPh dans les mélanges PEO/PVPh à diverses compositions. $T = T_{gf} + 2$ °C, $\lambda = 1,5$, $M_{w\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol. L'axe du temps est logarithmique.

se reporte sur toute la courbe de relaxation normalisée.

Les courbes de relaxation normalisées du PEO aux fractions massiques entre $x_{\text{PEO}} = 0,25$ et $0,35$ sont semblables à l'intérieur d'une erreur raisonnable, mais celle à $x_{\text{PEO}} = 0,40$ est foncièrement différente à partir de $t \approx 20$ s. Ainsi, la première partie de la relaxation se produit de manière similaire aux autres compositions, mais peu de relaxation intervient par la suite car la composante demeure beaucoup plus orientée que dans les autres cas. Néanmoins, toutes les courbes de relaxation normalisées du PVPh sont superposables du début à la fin de la relaxation, signifiant que les mêmes processus de relaxation semblent être à l'œuvre.

Si les courbes normalisées du PVPh sont superposées sur celles du PEO (figure 3.17), on remarque qu'il y a un bon accord dans la forme des courbes à des compositions de PEO25% et PEO30%, mais que les courbes à PEO35% commencent à dévier alors que celles à PEO40% sont définitivement différentes. La différence se produit essentiellement aux temps les plus courts. Les pentes des courbes aux temps les plus longs se ressemblent.

Régression non linéaire Une régression non linéaire par moindres carrés peut être utilisée afin d'obtenir une forme mathématique correspondant le plus près possible aux données expérimentales. Messé, Pézolet et Prud'homme suggérèrent à cet effet qu'une décroissance exponentielle du troisième ordre (6 variables) décrivait de manière satisfaisante la relaxation des homopolymères ainsi que des mélanges de polymères.²³⁻²⁵ Ils ont aussi associé le premier temps caractéristique τ_1 et le troisième temps caractéristique τ_3 de la régression non linéaire aux temps de relaxation de Doi-Edwards τ_e et τ_R , respectivement. Plusieurs phénomènes de décroissance suivent en effet une décroissance exponentielle à un ou plusieurs termes. Par exemple, la décroissance d'une population, l'évolution de la concentration d'une espèce chimique au cours d'une réaction ou l'intensité de la fluorescence en fonction du temps peuvent souvent être représentés par une série de termes de décroissance exponentielle.

Cette voie d'analyse des données de PM-IRLD a été suivie au cours de cette étude en tentant d'ajuster deux formes mathématiques aux courbes de relaxation : la décroissance exponentielle du troisième ordre (équation 3.12) et la forme proposée par Tassin et Monnerie (équation 3.13)²⁶.

$$\langle P_2 \rangle(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3). \quad (3.12)$$

Les coefficients A_i équivalent au $\langle P_2 \rangle$ du processus de relaxation i au temps $t = 0$, les

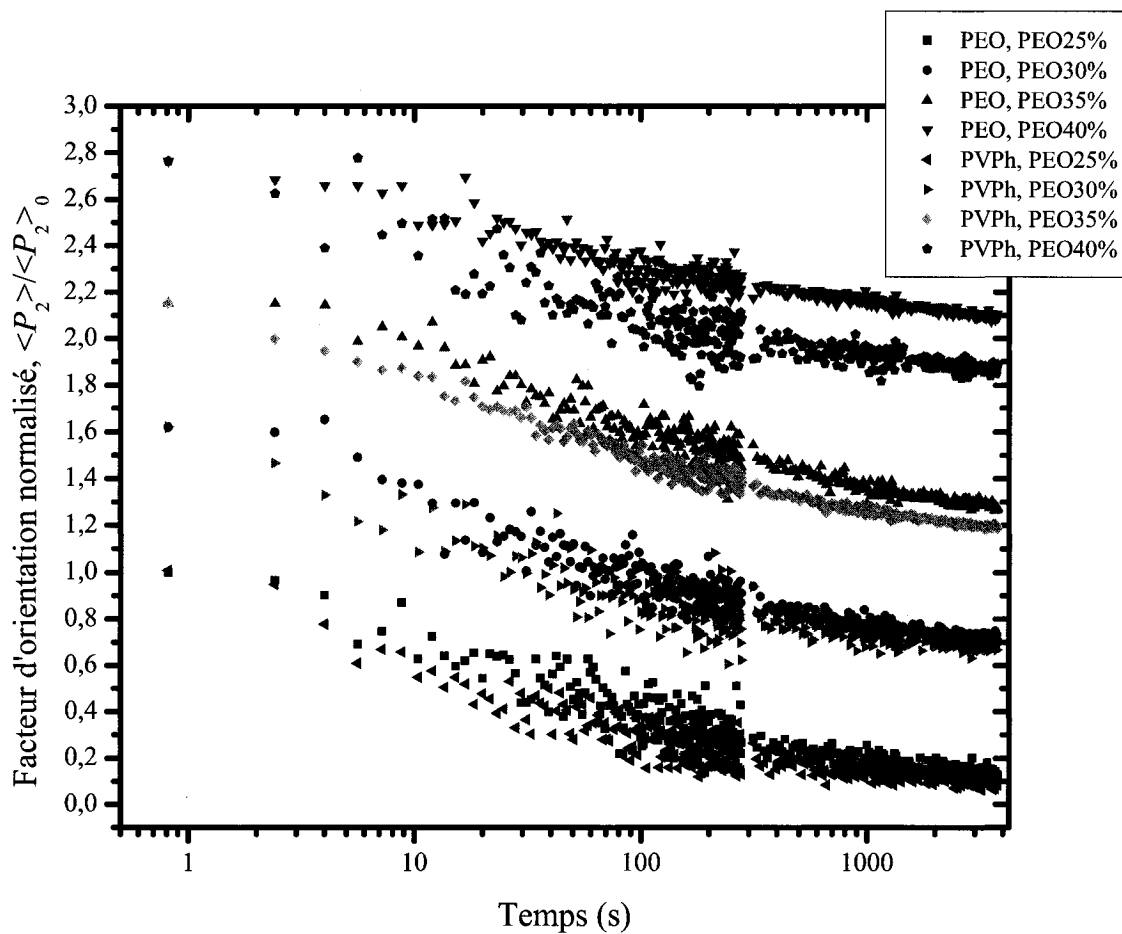


Figure 3.17 – Juxtaposition de la superposition des courbes de relaxation normalisées de PEO et de PVPh à diverses fractions massiques. $T = T_{gf} + 2$ °C, $\lambda = 1,5$, $M_{w_{\text{PEO}}} = 830\,000$ g/mol. L'axe du temps est logarithmique.

τ_i sont les temps caractéristiques de la courbe de relaxation.

$$\begin{aligned} \langle P_2 \rangle(t) = & \frac{\langle P_2 \rangle^{\text{réseau}}}{\alpha^2(\lambda)} \left[1 + \sum_{p=1}^{N_e} \exp\left(\frac{-tp^2}{\tau_1}\right) \right] \\ & \times \left[1 + (\alpha(\lambda) - 1) \sum_{p, \text{ impair}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-tp^2}{\tau_2}\right) \right]^2 \sum_{p, \text{ impair}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-tp^2}{\tau_3}\right). \end{aligned} \quad (3.13)$$

Dans l'équation précédente, $\langle P_2 \rangle^{\text{réseau}}$ est le paramètre d'ordre à la fin du processus de relaxation le plus rapide, $\alpha(\lambda)$ est le taux d'élongation microscopique donné par $\alpha(\lambda) = \langle \vec{E} \cdot \vec{u} \rangle_{\vec{u}}$, où $\vec{E}$ est la matrice de déformation et $\vec{u}$ est un vecteur unitaire tangent à la chaîne primaire au segment s , et les τ_i sont les temps caractéristiques de la courbe de relaxation. Le paramètre d'ordre du réseau $\langle P_2 \rangle^{\text{réseau}}$ et le taux d'élongation microscopique $\alpha(\lambda)$ peuvent être utilisés comme paramètres ajustables de la régression.

L'utilisation de la fonction de régression non linéaire du logiciel Microcal Origin v. 6.0 a résulté en un accord satisfaisant et similaire pour toutes les courbes, sauf en quelques exceptions. Les résultats sont présentés sur les courbes de relaxation individuelles en annexe C.

Régression non linéaire, décroissance exponentielle du troisième ordre

Les figures 3.18 à 3.21 montrent les paramètres ajustables, déterminés par régression non linéaire de l'équation 3.12, en fonction de la composition des mélanges. L'erreur reportée sur les graphiques est en fait l'écart-type telle que déterminée par la méthode des moindres carrés. Cependant, l'erreur sur la valeur de τ_3^{PEO} est probablement supérieure à celle évaluée par la méthode mathématique. Dans la plupart des cas, τ_3^{PEO} est plus grand que le temps expérimental (figure 3.20). Il s'agit donc d'une extrapolation et, par conséquent, ces valeurs sont accompagnées d'une incertitude élevée mais difficile à estimer. Les coefficients de corrélation R^2 , une mesure de la qualité de l'ajustement mathématique, se situaient entre 0,70 et 0,95 (tableau 3.4).

Composition	Polymère	τ_1 (s)	τ_2 (s)	τ_3 (s)	R^2
PEO25%	PEO	8 ± 2	110 ± 10	$6\,000 \pm 1\,000$	0,848
	PVPh	6 ± 1	120 ± 10	$4\,300 \pm 700$	0,859
PEO30%	PEO	10 ± 1	140 ± 20	$4\,300 \pm 600$	0,908
	PVPh	12 ± 2	160 ± 30	$3\,500 \pm 900$	0,798
PEO35%	PEO	23 ± 3	270 ± 40	$5\,400 \pm 900$	0,941
	PVPh	17 ± 1	170 ± 10	$2\,800 \pm 200$	0,977
PEO40%	PEO	28 ± 3	300 ± 80	$14\,000 \pm 2000$	0,924
	PVPh	9 ± 2	110 ± 20	$4\,300 \pm 900$	0,786

Tableau 3.4 – Temps caractéristiques déterminés par régression non linéaire d’une décroissance exponentielle du 3^e ordre des courbes de relaxation d’orientation des composantes du mélange PEO/PVPh à différentes concentrations ($M_w^{\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol).

Composition	Polymère	A_1	A_2	A_3
PEO25%	PEO	$0,053 \pm 0,008$	$0,052 \pm 0,003$	$0,030 \pm 0,002$
	PVPh	$0,022 \pm 0,002$	$0,010 5 \pm 0,000 7$	$0,006 2 \pm 0,000 4$
PEO30%	PEO	$0,070 \pm 0,005$	$0,040 \pm 0,003$	$0,025 \pm 0,001$
	PVPh	$0,021 \pm 0,002$	$0,011 \pm 0,001$	$0,006 3 \pm 0,000 8$
PEO35%	PEO	$0,073 \pm 0,004$	$0,046 \pm 0,003$	$0,037 \pm 0,002$
	PVPh	$0,022 3 \pm 0,000 9$	$0,015 4 \pm 0,000 7$	$0,008 8 \pm 0,000 5$
PEO40%	PEO	$0,054 \pm 0,003$	$0,022 \pm 0,002$	$0,060 \pm 0,002$
	PVPh	$0,023 \pm 0,003$	$0,015 \pm 0,002$	$0,010 2 \pm 0,000 8$

Tableau 3.5 – Coefficients préfacteurs résultant de la régression non linéaire d'une décroissance exponentielle du 3^e ordre des courbes de relaxation d'orientation des composantes du mélange PEO/PVPh à différentes concentrations ($M_w^{\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol).

Les figures 3.18 à 3.20 montrent que la dynamique des deux polymères est affectée par le changement de composition ou le changement de température. En effet, le premier temps caractéristique τ_1^{PEO} des courbes de relaxation d'orientation du PEO subit un accroissement constant et presque linéaire avec la fraction massique en PEO. Le τ_1^{PVPh} , quant à lui, augmente de $x_{\text{PEO}} = 0,25$ à $0,35$, où il atteint un maximum et diminue de nouveau à $x_{\text{PEO}} = 0,40$. À PEO25% et PEO30%, les τ_1 du PEO et du PVPh sont similaires dans les limites de leur erreur respective.

Les deuxièmes temps caractéristiques τ_2 des deux composantes suivent grossièrement la même évolution (figure 3.19). La très grande erreur de τ_2^{PEO} à PEO40% peut être due au fait que le modèle de la décroissance exponentielle du troisième ordre ne convient pas à la forme de la courbe. Néanmoins, les τ_2 du PEO et du PVPh sont aussi comparables à l'intérieur de l'erreur à $x_{\text{PEO}} = 0,25$ et $0,30$.

La figure 3.20 expose que le τ_3^{PVPh} suit la tendance inverse, c'est-à-dire qu'il présente un minimum à $x_{\text{PEO}} = 0,35$. Il est difficile de commenter sur l'évolution du τ_3^{PEO} car l'erreur est très importante. Par contre, la valeur déterminée par régression non linéaire du τ_3^{PEO} à PEO40% est très élevée ($\tau_3 = 14\,000$ s). C'est pourquoi elle n'a pas été incluse dans le graphique. Le τ_3 a été peu utilisé dans l'interprétation des résultats car l'erreur est très grande.

Les préfacteurs A_i de l'équation 3.12 ont été mis en graphique dans la figure 3.21 et tabulés dans le tableau 3.5. Rappelons qu'ils représenteraient le paramètre d'ordre du processus i de la relaxation au temps initial, si tous les processus de relaxation étaient séparés. Le A_1 du PEO présente un maximum à PEO35% alors que le A_3 atteint un minimum à PEO30%. Le A_2 trace la même forme que le $\langle P_2 \rangle_0$ en fonction de la composition (voir figure 3.12). En ce qui concerne le PVPh, les préfacteurs A_1 augmentent avec la composition en PEO. Le comportement des coefficients A_i des composantes du mélange n'est pas sans rappeler l'évolution du facteur d'orientation initial $\langle P_2 \rangle_0$ (figure 3.12). Dans tous les cas, sauf pour le PEO à $x_{\text{PEO}} = 0,40$, $A_1 > A_2 > A_3$. Mais comme il a été mentionné, le modèle d'une décroissance à trois exponentielles ne correspond peut-être pas à la réalité du mélange PEO40%.

Régression non linéaire, équation Tassin-Monnerie La régression non linéaire des données expérimentales à l'aide de l'équation proposée par Tassin et Monnerie²⁶ (équation 3.13) a mené à l'obtention de résultats similaires à la régression par l'équation de décroissance exponentielle du troisième ordre (équation 3.12). La variation que subissent les temps caractéristiques de l'équation Tassin-Monnerie en fonction du changement de composition des mélanges est la même que pour le modèle de décrois-

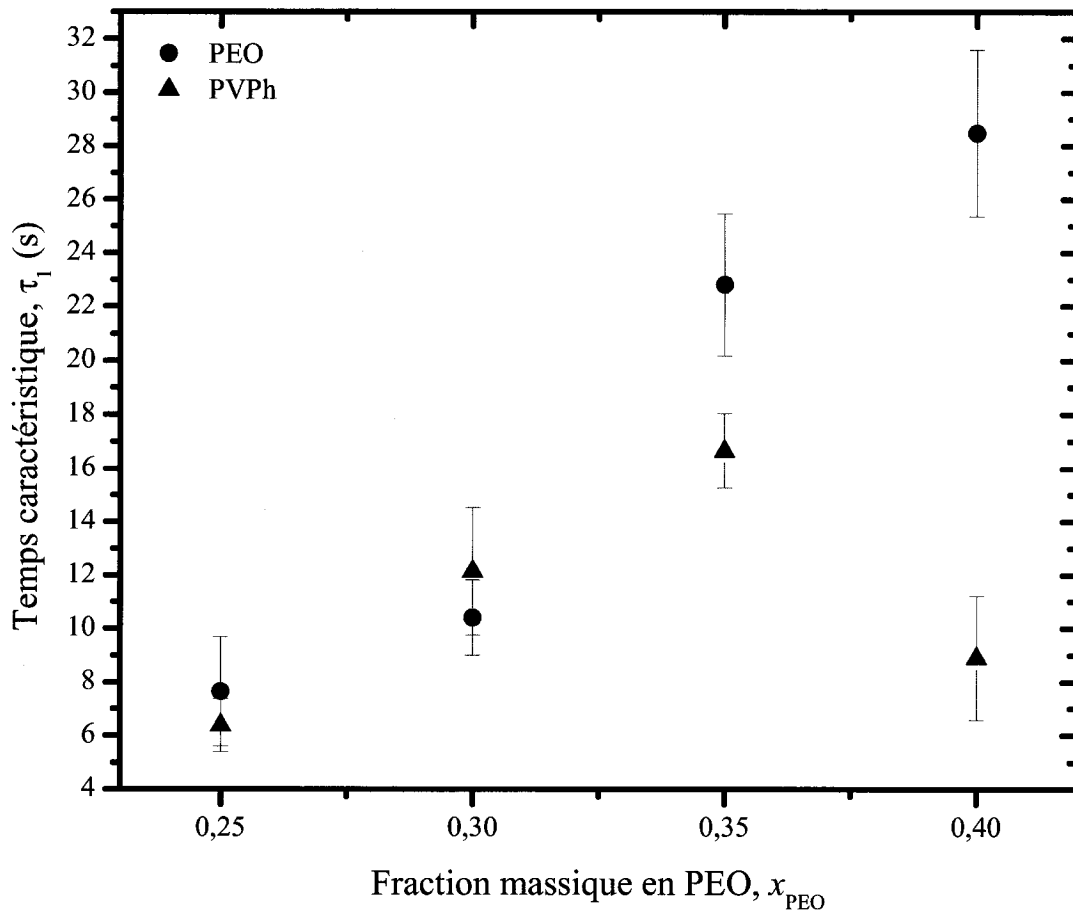


Figure 3.18 – Premier temps caractéristique τ_1 résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de décroissance exponentielle du troisième ordre.

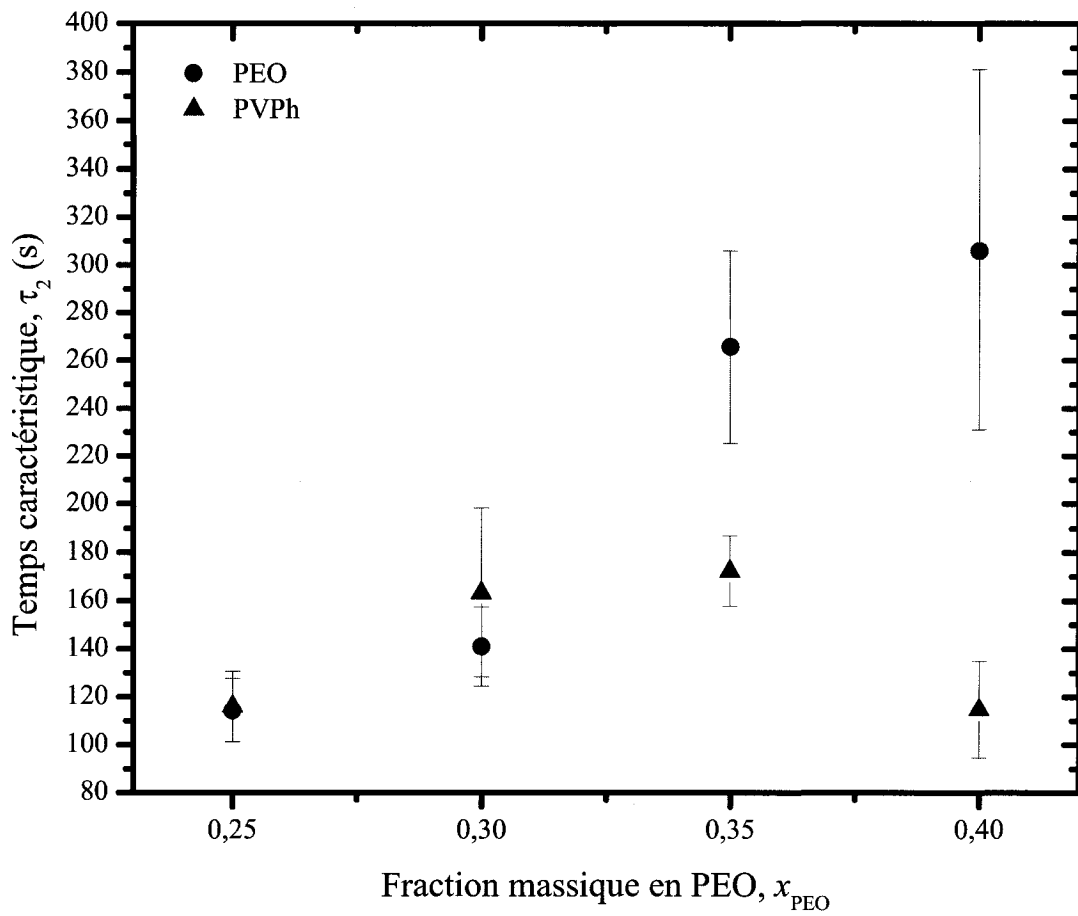


Figure 3.19 – Second temps caractéristique τ_2 résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de décroissance exponentielle du troisième ordre.

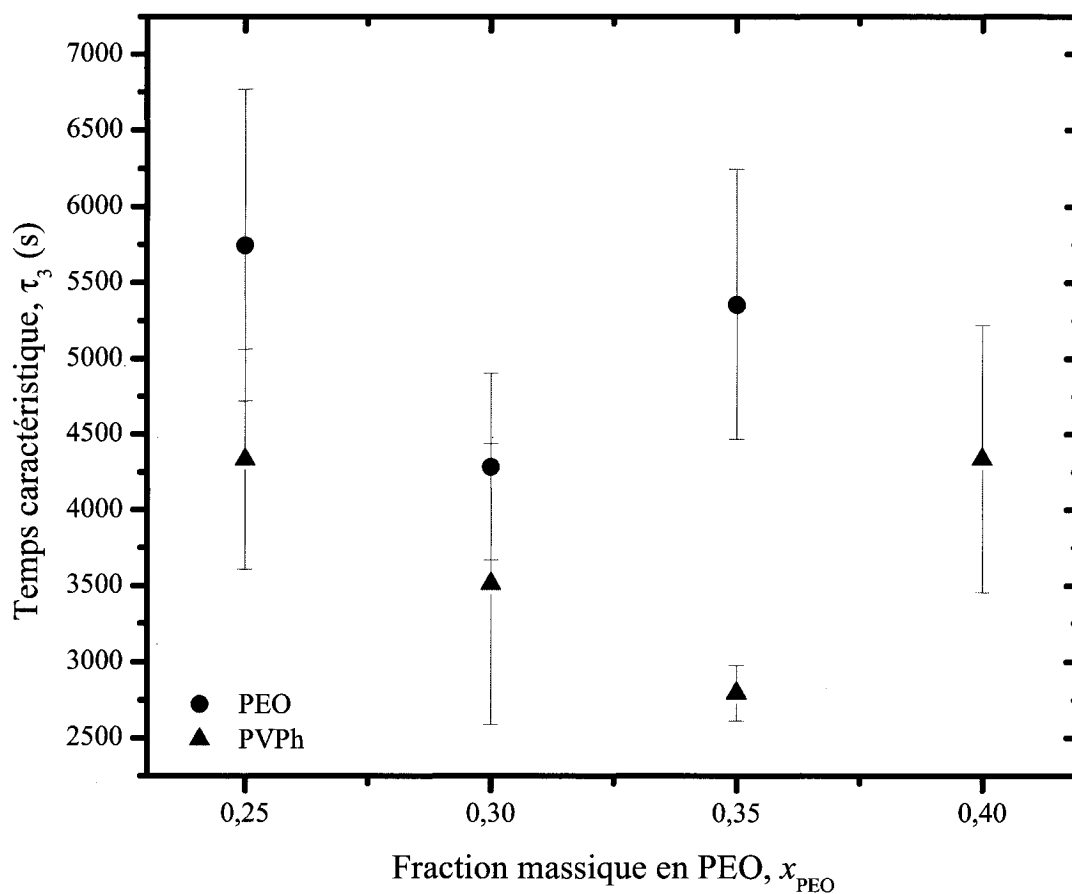


Figure 3.20 – Troisième temps caractéristique τ_3 résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de décroissance exponentielle du troisième ordre.

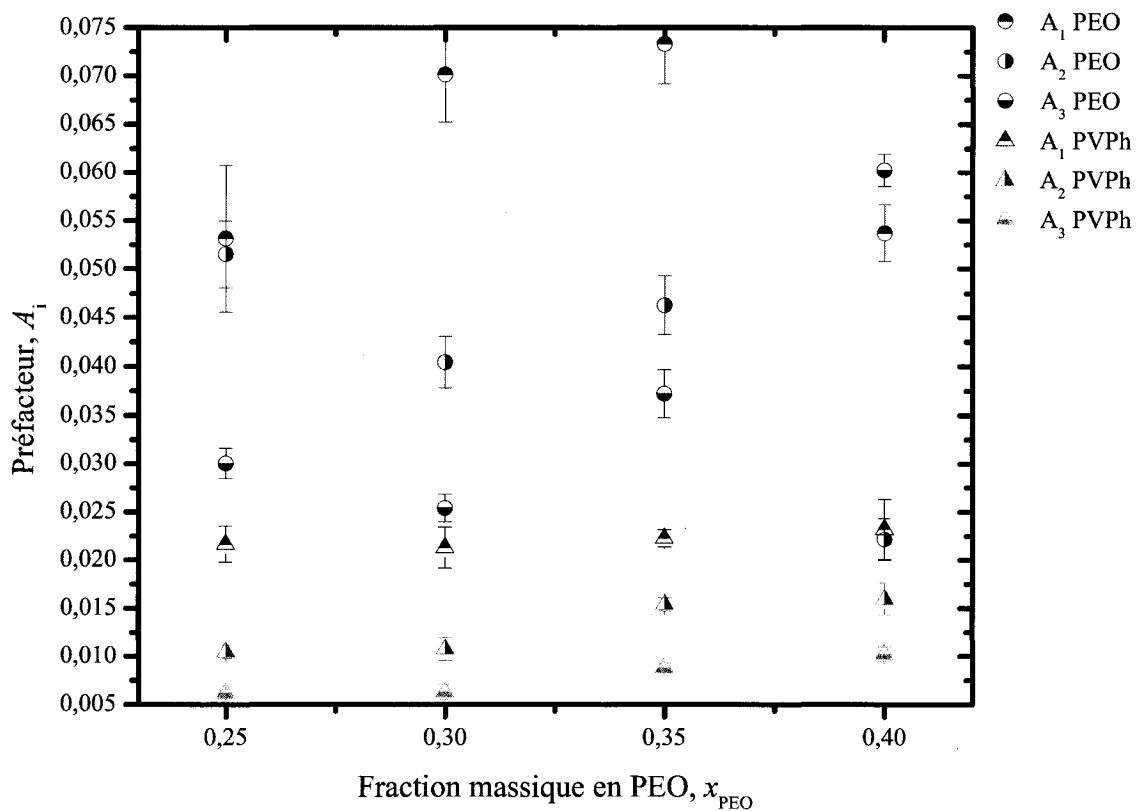


Figure 3.21 – Coefficients préfacteurs résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de décroissance exponentielle du troisième ordre.

Composition	Polymère	τ_1 (s)	τ_2 (s)	τ_3 (s)	R^2
PEO25%	PEO	6 ± 1	160 ± 20	$7\,000 \pm 1\,000$	0,844
	PVPh	6 ± 1	120 ± 10	$4\,000 \pm 600$	0,858
PEO30%	PEO	10 ± 2	160 ± 20	$4\,300 \pm 600$	0,908
	PVPh	10 ± 3	150 ± 30	$3\,100 \pm 700$	0,798
PEO35%	PEO	27 ± 2	430 ± 60	$7\,000 \pm 2\,000$	0,941
	PVPh	20 ± 1	260 ± 20	$2\,400 \pm 200$	0,977
PEO40%	PEO	31 ± 2	$1\,300 \pm 200$	1,4E21	0,908
	PVPh	9 ± 2	150 ± 20	$5\,000 \pm 1\,000$	0,786

Tableau 3.6 – Temps caractéristiques déterminés par régression non linéaire de l'équation de Tassin-Monnerie des courbes de relaxation d'orientation des composantes du mélange PEO/PVPh à différentes concentrations ($M_w^{\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol).

sance exponentielle, bien que les valeurs des temps caractéristiques soient différentes. Les coefficients de corrélation R^2 étaient comparables entre les deux types d'analyse, bien que le modèle Tassin-Monnerie ne dispose que de 5 paramètres ajustables contre 6 pour la décroissance exponentielle.

Les figures 3.22, 3.23 et 3.24 présentent les temps caractéristiques extraits de la régression non linéaire avec l'équation Tassin-Monnerie. Tel qu'il était le cas à la figure 3.18, on observe à la figure 3.22 que le τ_1 du PEO s'accroît avec l'ajout de PEO au mélange alors que celui du PVPh atteint un maximum à PEO35%. Les temps mesurés sont similaires ou égaux à l'intérieur de l'erreur à ceux de la décroissance exponentielle. On trouve aussi que les τ_1 du PEO et du PVPh à $x_{\text{PEO}} = 0,25$ et $0,30$ sont comparables à l'intérieur de l'erreur expérimentale alors qu'ils se différencient à partir de $x_{\text{PEO}} = 0,35$.

Dans la figure 3.23, on observe que le τ_2 des composantes des mélanges suivent la même tendance dans le cas des deux méthodes de régression, bien que les valeurs mesurées divergent. La valeur de τ_2^{PEO} augmente beaucoup avec la composition en PEO et le maximum du PVPh à PEO35% est encore une fois observé. Tel qu'il a été mentionné, en comparaison avec le modèle de la décroissance exponentielle, certaines valeurs du modèle Tassin-Monnerie sont beaucoup plus élevées. Par exemple, le τ_2^{PEO} du modèle Tassin-Monnerie est 4 fois plus grand que celui déterminé précédemment. La différence entre les temps caractéristiques du PEO et du PVPh aux compositions PEO35% et PEO40% est aussi amplifiée par ce type de régression.

La figure 3.24 ressemble beaucoup à la figure 3.20. Les temps caractéristiques τ_3 du PEO à $x_{\text{PEO}} = 0,25$, $0,30$ et $0,35$ ainsi que les τ_3 du PVPh à toutes les compositions

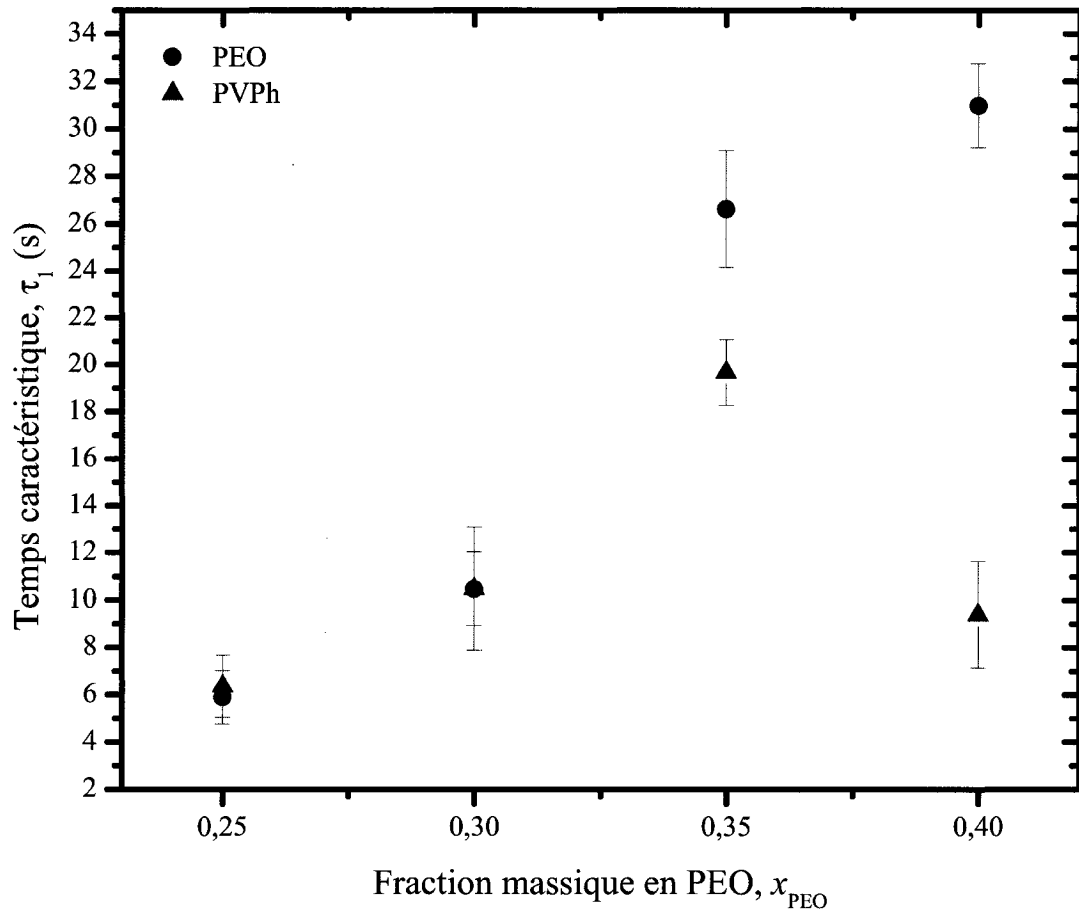


Figure 3.22 – Premier temps caractéristique τ_1 résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de Tassin et Monnerie (équation 3.13).

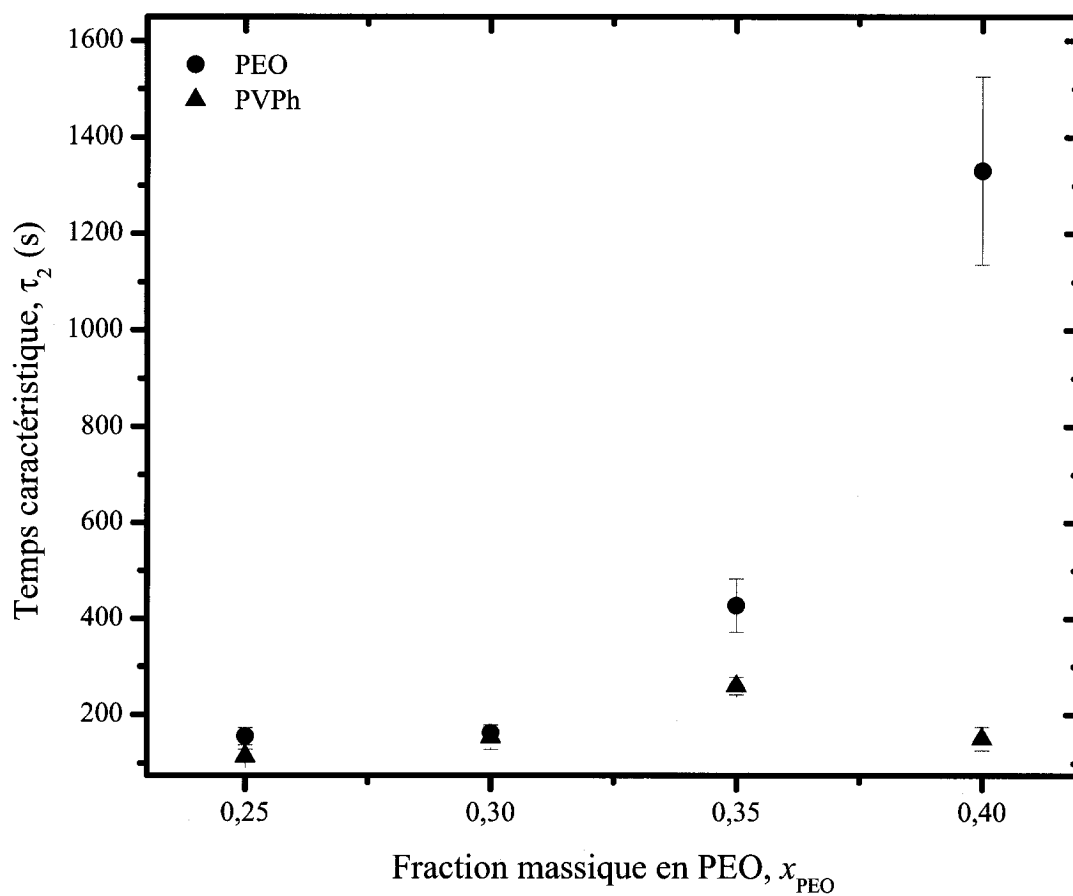


Figure 3.23 – Second temps caractéristique τ_2 résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de Tassin et Monnerie (équation 3.13).

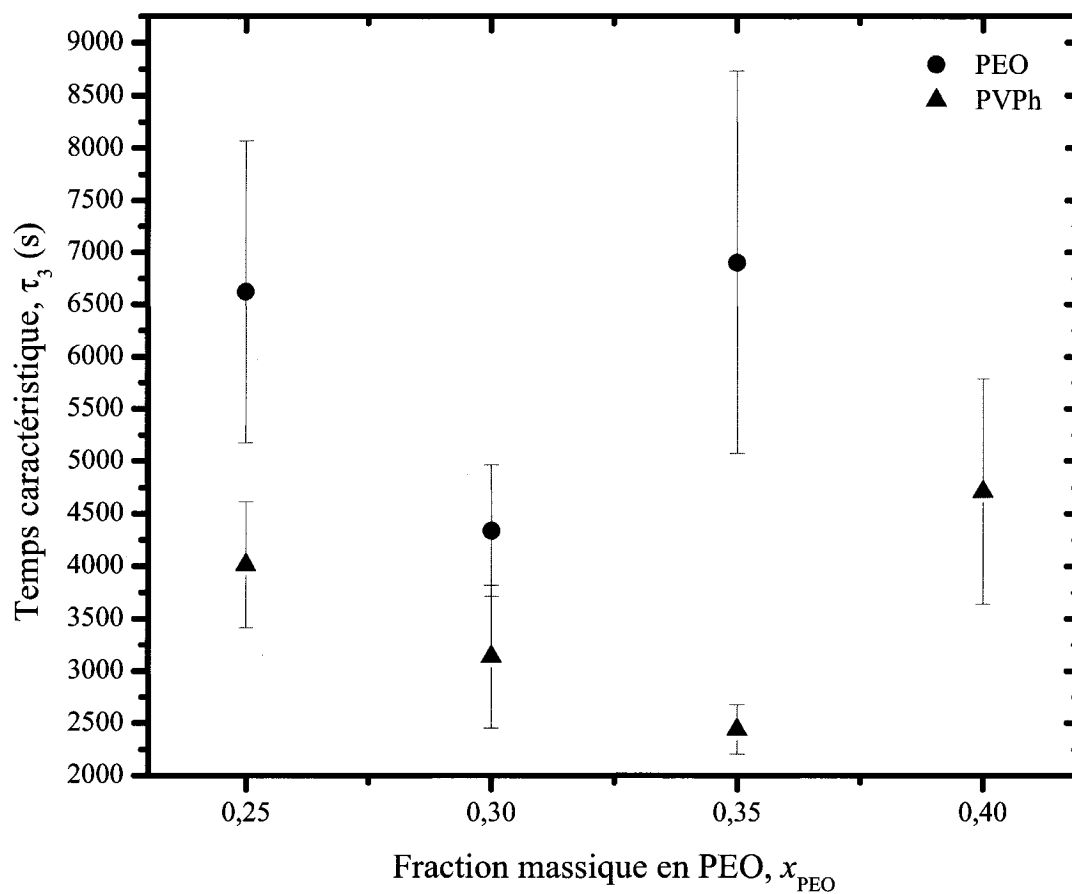


Figure 3.24 – Troisième temps caractéristique τ_3 résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de Tassin et Monnerie (équation 3.13).

Composition	Polymère	$\langle P_2 \rangle^{\text{réseau}}$	α
PEO25%	PEO	$0,116 \pm 0,005$	$1,81 \pm 0,06$
	PVPh	$0,027 \pm 0,001$	$1,84 \pm 0,06$
PEO30%	PEO	$0,079 \pm 0,003$	$1,79 \pm 0,07$
	PVPh	$0,024 \pm 0,001$	$1,8 \pm 0,1$
PEO35%	PEO	$0,113 \pm 0,003$	$1,66 \pm 0,08$
	PVPh	$0,034 \pm 0,0006$	$1,86 \pm 0,07$
PEO40%	PEO	$0,100 \pm 0,001$	$1,33 \pm 0,02$
	PVPh	$0,037 \pm 0,002$	$1,75 \pm 0,08$

Tableau 3.7 – Paramètres ajustables résultant de la régression non linéaire de l'équation de Tassin-Monnerie des courbes de relaxation d'orientation des composantes du mélange PEO/PVPh à différentes concentrations ($M_w^{\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol).

sont égaux à ceux de la décroissance exponentielle à l'intérieur de leur erreur. Le τ_3^{PEO} à PEO40% cependant diverge de façon marquée. La valeur ressortie par la régression non linéaire est de l'ordre de $1\text{E}21$ s. On peut en conclure que la 3^e exponentielle de l'équation est ineffective tout au long du temps expérimental et adopte une valeur constante. Dans le cas du PEO à $x_{\text{PEO}} = 0,40$, une expression à deux exponentielles aurait sans doute suffi pour décrire la courbe expérimentale.

Contrairement au modèle de décroissance exponentielle, les paramètres ajustables supplémentaires possèdent une signification physique. Le paramètre d'ordre du réseau $\langle P_2 \rangle^{\text{réseau}}$ est le facteur d'orientation suite à la relaxation des segments entre les enchevêtrements. Par conséquent, il représente l'orientation propre au tube topique. Il peut être estimé par une expression développée par Kuhn²⁶. La figure 3.25 illustre la variation de ce paramètre par rapport au contenu en PEO dans le mélange. Comme c'était le cas pour le $\langle P_2 \rangle_0$ (figure 3.12), pas de tendance claire ne peut être dégagée du $\langle P_2 \rangle^{\text{réseau}}$ du PEO. Cependant, celui du PVPh subit un accroissement évident et réel avec l'ajout de PEO au mélange.

Le paramètre $\alpha(\lambda)$ est nommé taux d'élongation microscopique. Il s'agit du rapport entre le segment s' de la chaîne primaire à $t = 0+$ s et le segment original s de la chaîne primaire dans le matériau isotrope. Le résultat pour les deux polymères est intéressant. En ce qui concerne le PEO, le $\alpha(\lambda)$ baisse de $\approx 1,82$ à PEO25% jusqu'à $\approx 1,33$ à PEO40%. Les segments du PEO se déforment conséquemment moins à plus haute concentration en celui-ci tout en conservant une orientation similaire de cette composante pour toutes les compositions. Quant au PVPh, $\alpha(\lambda)$ demeure constant près de 1,83, à l'intérieur de l'erreur expérimentale pour toutes les compositions étudiées. Tout comme les τ_1 et τ_2 , α^{PEO} est comparable à l'intérieur des barres d'erreur à PEO25%

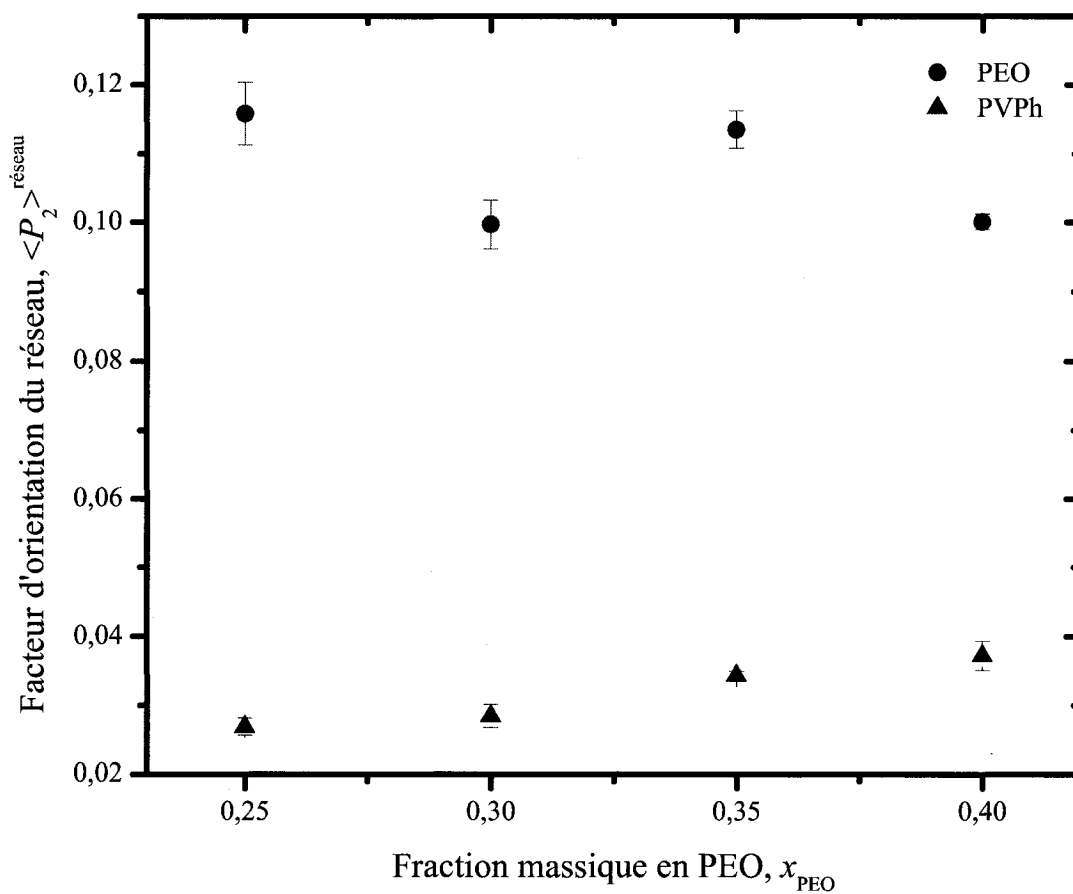


Figure 3.25 – Paramètre d'ordre du réseau $\langle P_2 \rangle^{\text{réseau}}$ résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de Tassin et Monnerie (équation 3.13).

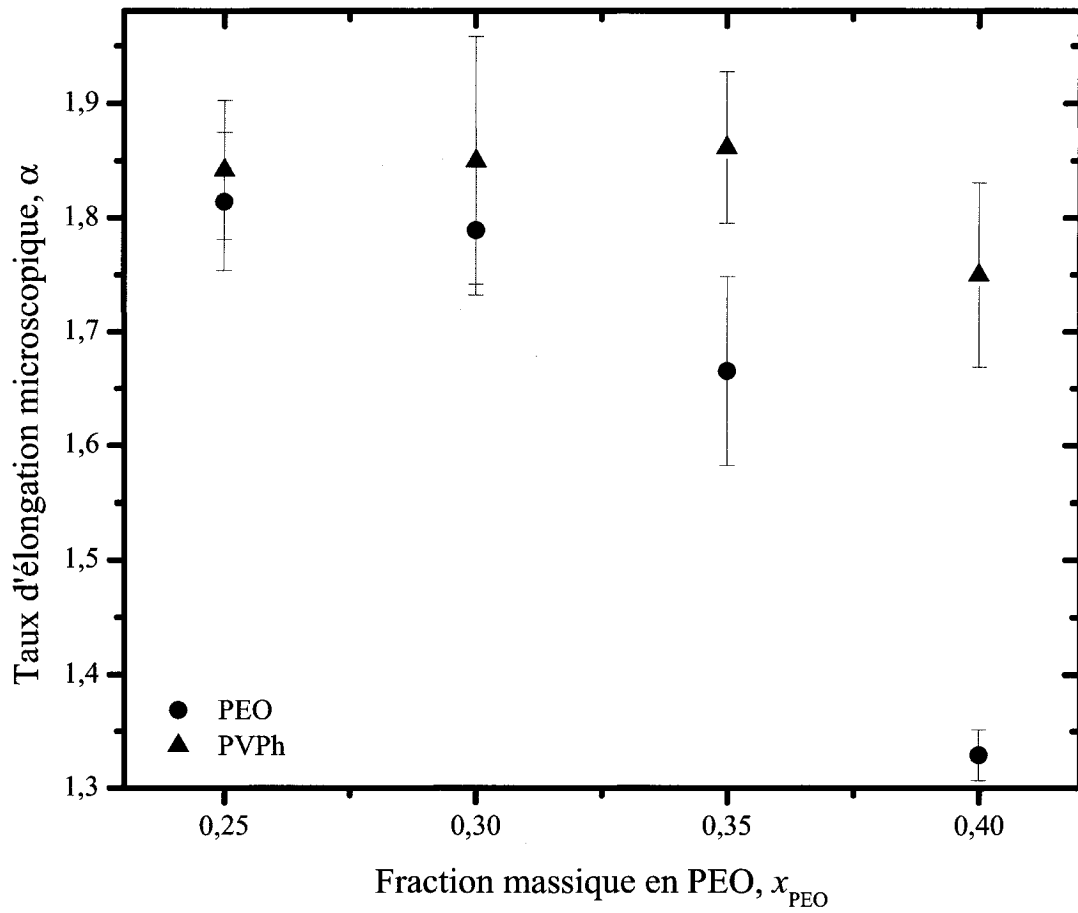


Figure 3.26 – Taux d'élongation microscopique $\alpha(\lambda)$ résultant de la régression non linéaire de courbes de relaxation du mélange PEO/PVPh de différentes fractions massiques en PEO à partir de l'expression de Tassin et Monnerie (équation. 3.13).

et PEO30%, alors qu'il diverge à plus haute concentration en PEO.

Finalement, les deux méthodes de régression non linéaire montrent les mêmes variations dans les temps caractéristiques; mais ne convergent pas nécessairement aux mêmes valeurs. Les paramètres ajustables supplémentaires du modèle Tassin-Monnerie, au nombre de 2, ont une signification physique plus évidente que ceux de la décroissance exponentielle du troisième ordre, au nombre de 3. Généralement, comme il s'agit de deux modèles à trois exponentielles, la forme des courbes est pratiquement identique, bien que le modèle Tassin-Monnerie prédit une orientation plus élevée aux très courts temps et semble mieux ajuster la fin de la relaxation (voir annexes). Les deux méthodes résultent en des coefficients de corrélation R^2 comparables.

Variation de la masse molaire M_w du PEO

Pour un certain nombre d'échantillons, du PEO de masse molaire plus faible ($M_w = 340\,000$ g/mol) a été utilisé afin de voir si l'orientation et la relaxation des composantes du mélange seraient affectés. La figure 3.27 montre les courbes de relaxation d'orientation d'échantillons de PEO30% dont le PEO est de deux masses molaires distinctes. Hormis une orientation légèrement plus élevée, mais peu significative, pour la courbe dont la masse du PEO est la plus élevée, les deux courbes se superposent très bien. La relaxation d'orientation du PEO dans le mélange PEO/PVPh n'est donc pas affectée par un changement de masse molaire de cet ordre. La figure 3.28 montre que les courbes de relaxation du PVPh sont aussi identiques. La dynamique de relaxation du PVPh n'est ainsi pas influencée par le changement de masse molaire du PEO de 340 000 g/mol à 830 000 g/mol.

Variation de la température de déformation

On a vérifié l'influence de la température de déformation (température de l'éti-reuse) sur la relaxation des polymères dans le mélange PEO/PVPh à une composition $x_{\text{PEO}} = 0,30$ dans un intervalle de température entre $T_{gf} + 2$ °C (94 °C) et $T_{gf} + 10$ °C (102 °C). On remarque dans les figures 3.29 et 3.30 que la déformation entraîne une orientation beaucoup plus faible dans l'échantillon à $T_{gf} + 10$ °C que dans ceux à plus basse température et ce pour les deux composantes du mélange de PEO30%, du début à la fin de l'expérience. Par ailleurs, on a tenté d'utiliser le principe de superposition temps-température, un concept bien connu de la chimie-physique des polymères²⁷, afin d'obtenir une courbe maîtresse de relaxation d'orientation. Les courbes ont ainsi été

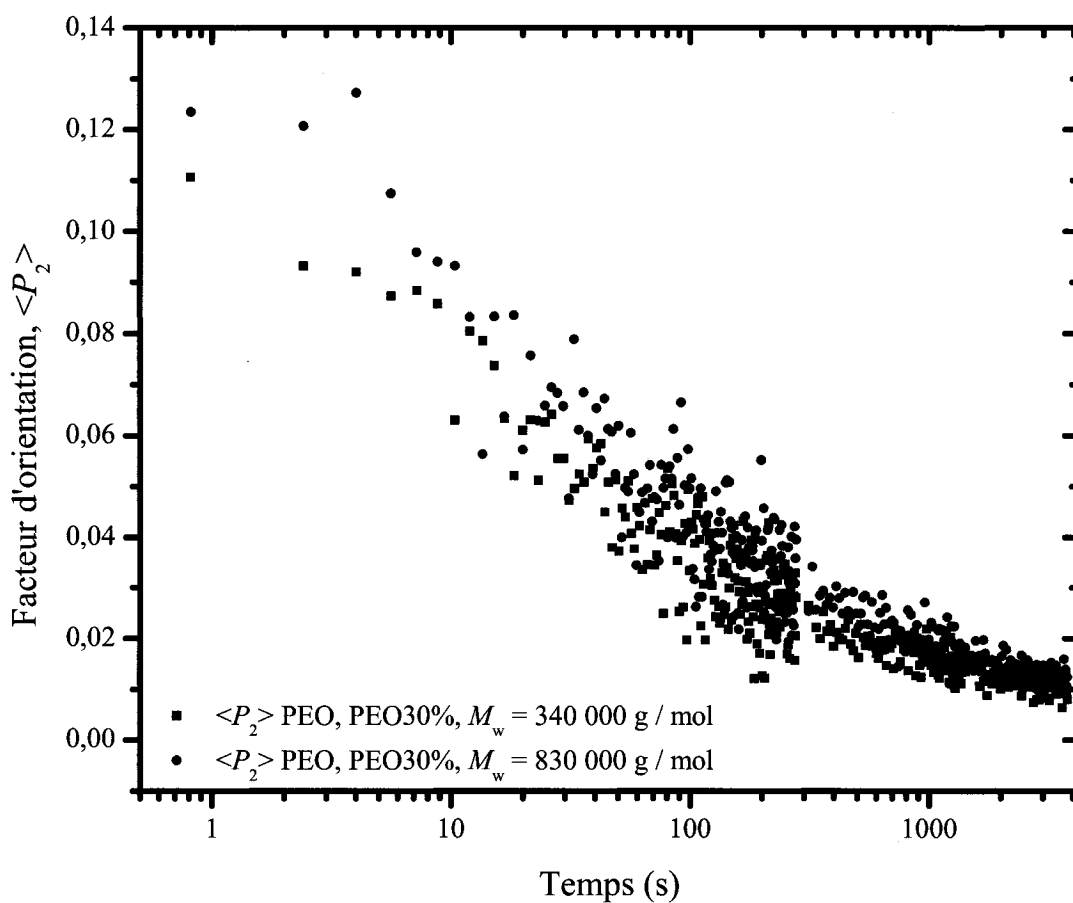


Figure 3.27 – Superposition des courbes de relaxation du PEO dans le mélange PEO/PVPh de fraction massique en PEO de 30 % à deux masses molaires de PEO. $x_{\text{PEO}} = 0,30$, $T = T_{g_f} + 2\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 1,5$. L'axe du temps est logarithmique.

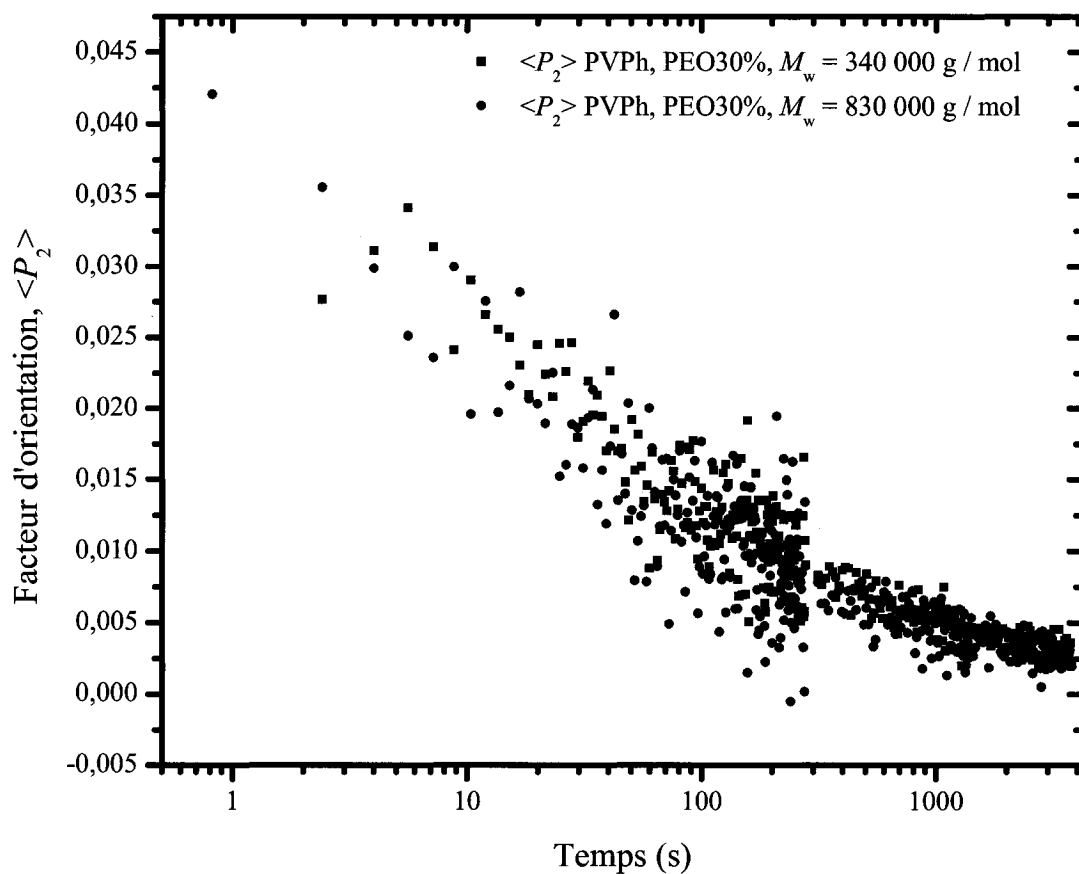


Figure 3.28 – Superposition des courbes de relaxation du PVPh dans le mélange PEO/PVPh de fraction massique en PEO de 30 % à différentes températures. $x_{\text{PEO}} = 0,30$, $\lambda = 1,5$, $M_{w\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol. L'axe du temps est logarithmique.

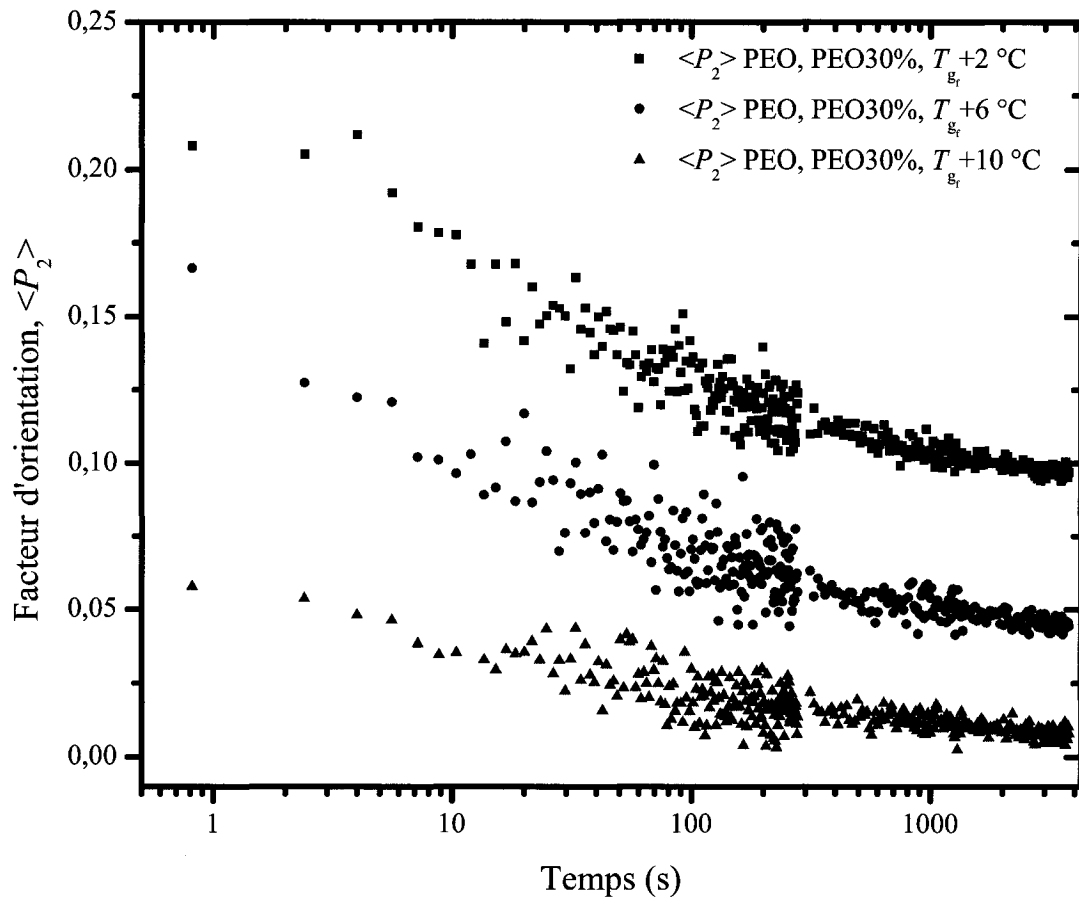


Figure 3.29 – Juxtaposition des courbes de relaxation du PEO dans le mélange PEO/PVPh de fraction massique en PEO de 30 % à différentes températures. $x_{\text{PEO}} = 0,30$, $\lambda = 1,5$, $M_w^{\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol. Les courbes ont été décalées afin de clarifier la présentation. L'axe du temps est logarithmique.

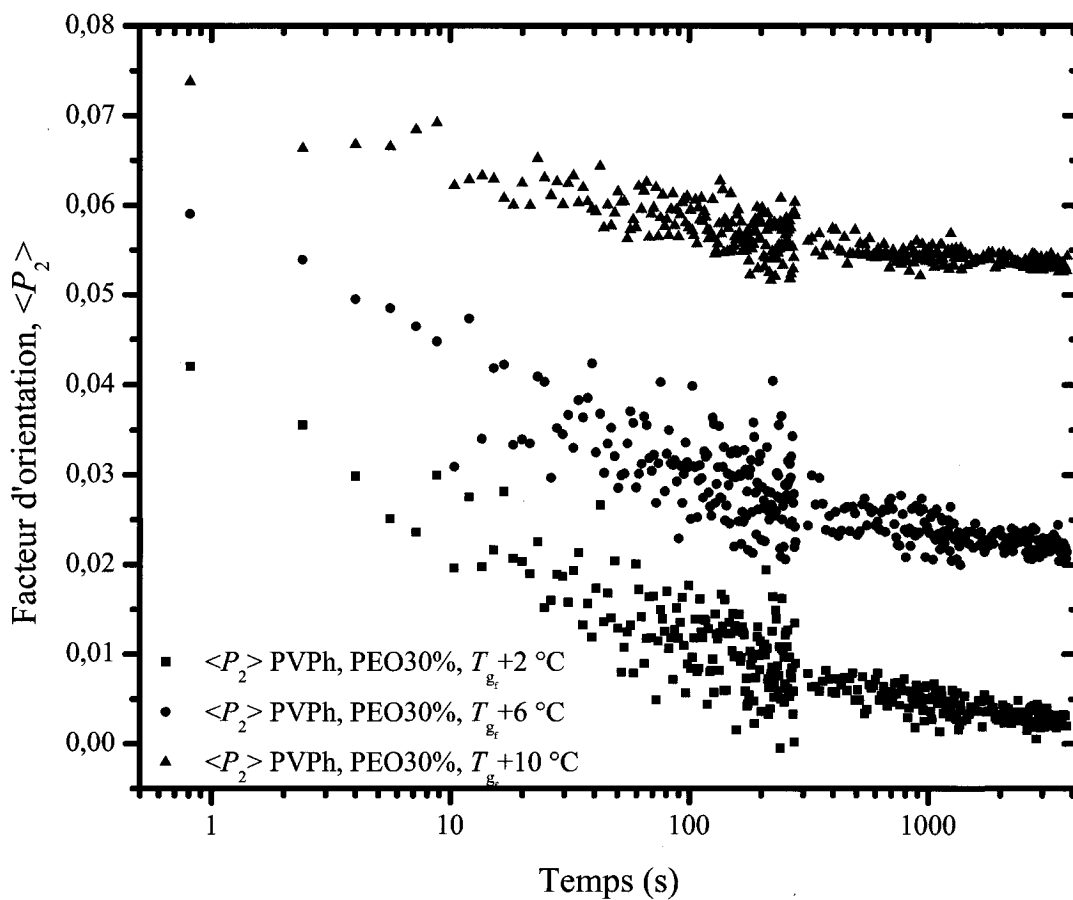


Figure 3.30 – Juxtaposition des courbes de relaxation du PVPh dans le mélange PEO/PVPh de fraction massique en PEO de 30 % à différentes températures. $x_{\text{PEO}} = 0,30$, $\lambda = 1,5$, $M_{w_{\text{PEO}}} = 830\,000$ g/mol. Les courbes ont été décalées afin de clarifier la présentation. L'axe du temps est logarithmique.

Polymère	$T - T_{gf}$ (K)	τ_1 (s)	τ_2 (s)	τ_3 (s)	R^2
PEO	2	10 ± 2	160 ± 20	$4\,300 \pm 600$	0,908
PVPh	2	10 ± 3	150 ± 30	$3\,100 \pm 700$	0,798
PEO	6	$3,6 \pm 0,8$	100 ± 10	$4\,700 \pm 700$	0,819
PVPh	6	7 ± 2	140 ± 20	$5\,000 \pm 1\,000$	0,750
PEO	10	$2,3 \pm 0,7$	90 ± 10	$4\,300 \pm 700$	0,718
PVPh	10	7 ± 2	150 ± 30	$5\,000 \pm 1\,000$	0,754

Tableau 3.8 – Temps caractéristiques de la régression non linéaire par l'équation Tassin-Monnerie des courbes de relaxation d'orientation des composantes du mélange PEO30% ($M_w^{\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol) à $T_{gf} + 2, 6$ et 10 °C.

Polymère	$T - T_{gf}$ (K)	$\langle P_2 \rangle^{\text{réseau}}$	$\alpha(\lambda)$
PEO	2	$0,100 \pm 0,004$	$1,79 \pm 0,06$
PVPh	2	$0,028 \pm 0,002$	$1,8 \pm 0,1$
PEO	6	$0,105 \pm 0,005$	$1,72 \pm 0,05$
PVPh	6	$0,030 \pm 0,002$	$1,78 \pm 0,09$
PEO	10	$0,058 \pm 0,003$	$1,73 \pm 0,06$
PVPh	10	$0,016 \pm 0,001$	$2,0 \pm 0,1$

Tableau 3.9 – Paramètres ajustables de la régression non linéaire par l'équation Tassin-Monnerie des courbes de relaxation d'orientation des composantes du mélange PEO30% ($M_w^{\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol) à $T_{gf} + 2, 6$ et 10 °C.

déplacées sur l'axe du temps afin de vérifier si elles correspondent à des segments d'une même courbe maîtresse. Cependant, il a été impossible d'obtenir un accord satisfaisant sur toute la longueur des courbes, bien que la fin des courbes concordait mieux que le début. Colby était arrivé à la conclusion, par rhéologie, que le principe de superposition temps-température n'était pas respecté dans le mélange PEO-PMMA.²⁸ De plus, les courbes de relaxation normalisées d'une même composante (non représentées) sont de la même forme, peu importe la température de déformation.

Les diverses valeurs de temps de relaxation obtenues par l'équation de Tassin-Monnerie sont répertoriées dans les tableaux 3.8 et 3.9 et à la figure 3.31. Pour le mélange PEO30%, trois températures ont fait l'objet de mesures alors que pour les autres mélanges, une seule température est répertoriée.

La figure 3.31 présente $\ln \tau$ en fonction de $1000/RT$. On a choisi d'utiliser $1000/RT$ en abscisse car ainsi certaines fonctions deviennent linéaires lorsque présentées sous

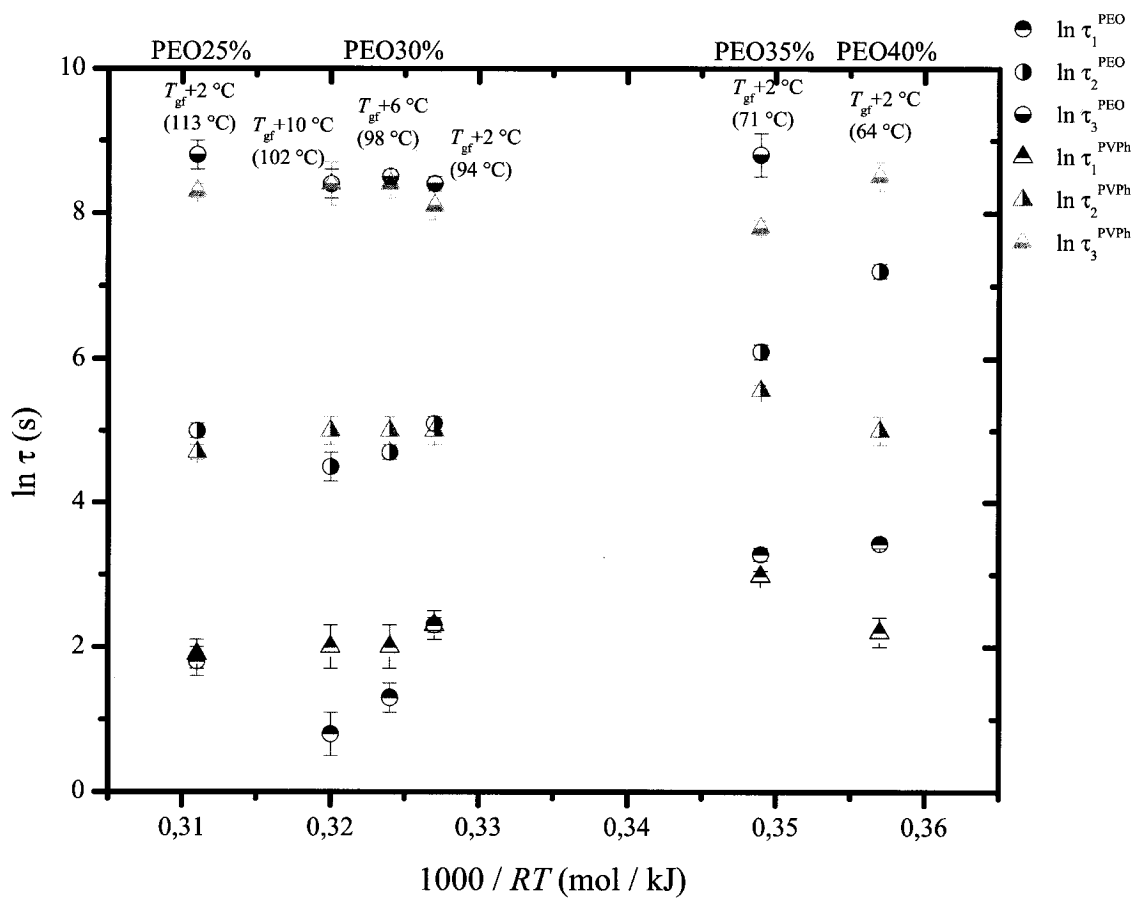


Figure 3.31 – Temps caractéristiques de la régression non linéaire des courbes de relaxation d'orientation des composantes des mélanges à différentes températures ($M_w^{PEO} = 830\,000$ g/mol).

forme de logarithme naturel (l'équation d'Arrhenius, par exemple, et les définitions des temps de relaxation de Doi-Edwards). À la figure 3.31, pour le mélange PEO30%, on remarque que les temps caractéristiques τ_1 et τ_2 des deux polymères sont presque égaux à la température la plus basse ($1000/RT$ plus élevé), alors qu'ils se séparent visiblement lorsque la température augmente. Aussi, lorsque présentés en fonction de $1/T$, les temps caractéristiques ne deviennent pas linéaires tel que le prédisent les équations des temps de relaxation de la théorie de Doi-Edwards (équation 1.68, équation 1.70 et équation 1.71). Messé, Pézolet et Prud'homme ont utilisé une équation Vogel-Fulcher-Tammann pour modeler le comportement des temps caractéristiques du PS en fonction de la température.²⁴ Cependant, dû à des limitations expérimentales, l'intervalle de température et le nombre de points expérimentaux sont petits et il nous a été impossible de procéder à un ajustement mathématique fiable. Effectivement, sur un intervalle aussi court, une équation de la forme de celle d'Arrhenius décrit bien le comportement des temps caractéristiques (équation 3.14, figure 3.31) :

$$\ln \tau = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (3.14)$$

où A est une constante (en secondes), E_a une énergie d'activation (en J/mol) et R est la constante des gaz parfaits.

Dans le cas des autres mélanges, on voit que le comportement des points ne peut être décrit par une fonction simple. Les données aux températures de $T_{gf}+6$ et 10 °C à PEO30% forment une discontinuité et ne s'inscrivent pas dans une courbe monotone. L'augmentation des temps caractéristiques aux compositions les plus importantes en PEO (et donc aux plus basses températures) n'est donc pas due uniquement à la diminution de l'énergie thermique des chaînes, mais aussi à la variation des autres facteurs tels que M_e , ζ et le nombre de liens hydrogène.

Couplage de l'orientation

Plusieurs auteurs se sont penchés sur la question de l'effet de possibles interactions nématiques sur l'orientation des polymères.²⁹⁻³² Les interactions nématiques induisent l'orientation d'un segment de chaîne en le forçant à adopter, au moins partiellement, l'orientation des segments de la matrice. La théorie de Doi-Edwards est exempte de l'effet des interactions nématiques car elle suppose que la relaxation de chaque chaîne de polymère est indépendante l'une de l'autre. À partir du modèle proposé par Doi et coll.²⁹, Tassin et coll.³⁰ ont dérivé l'équation suivante :

$$\frac{\langle P_2 \rangle_{\text{PVPh}}(t)}{\langle P_2 \rangle_{\text{PEO}}(t)} = \frac{\epsilon (1 - \phi_{\text{PVPh}})}{1 - \epsilon \phi_{\text{PVPh}}}, \quad (3.15)$$

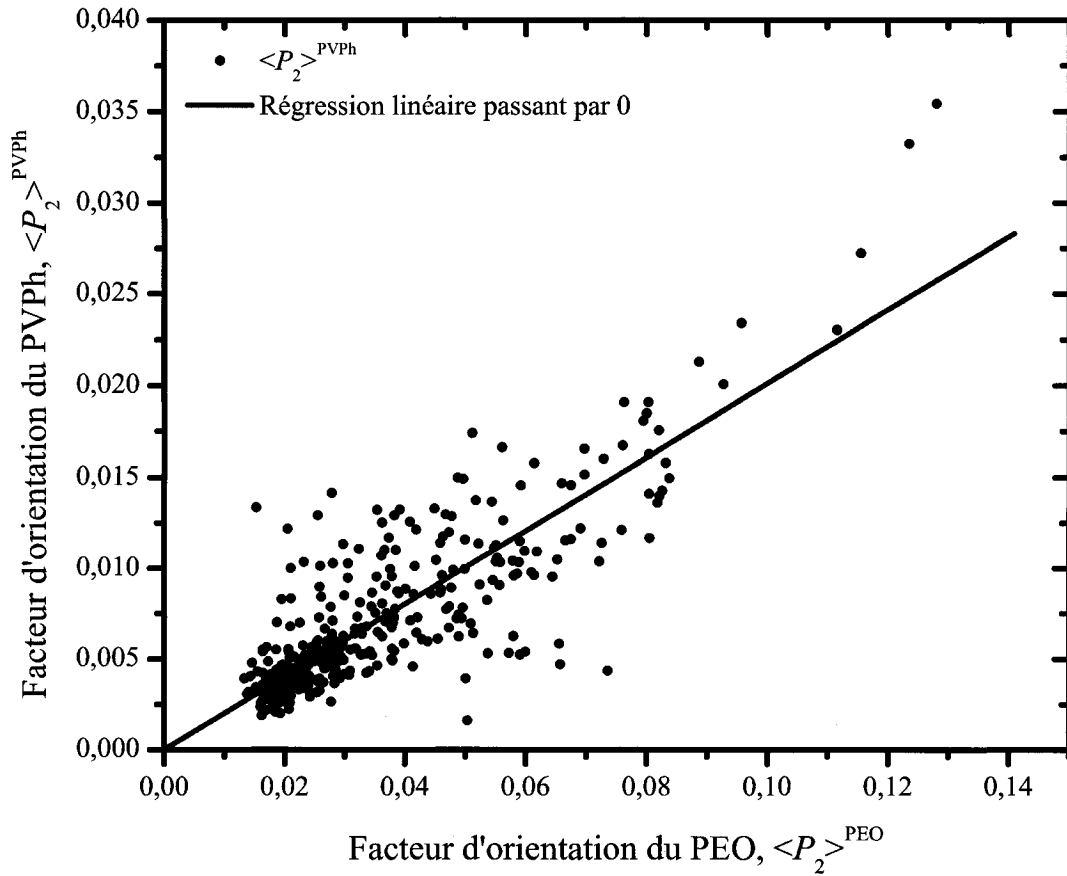


Figure 3.32 – $\langle P_2 \rangle$ du PVPh en fonction du $\langle P_2 \rangle$ du PEO à une composition de PEO25%. $T_{gf} + 2$ °C, $M_w^{\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol, $\lambda = 1,5$.

où ϵ est le paramètre de couplage indiquant la force des interactions nématiques et ϕ_{PVPh} est la fraction volumique du PVPh dans le mélange.

Pour un système présentant un couplage de l'orientation, l'évolution de $\langle P_2 \rangle_{\text{PVPh}}$ devrait être linéaire en fonction de $\langle P_2 \rangle_{\text{PEO}}$ et passer par l'origine. La force du couplage serait relative au paramètre ϵ . Or, les graphiques de $\langle P_2 \rangle_{\text{PVPh}}$ en fonction de $\langle P_2 \rangle_{\text{PEO}}$ (figures 3.32 à 3.35) montrent que cela n'est vrai qu'à des compositions de PEO25% et PEO30%. Pour ces compositions, on rapporte respectivement un paramètre ϵ égal à $0,48 \pm 0,01$ et $0,52 \pm 0,01$. À PEO35% et PEO40%, la relation des données expérimentales n'est pas linéaire et tend vers une ordonnée à l'origine négative signifiant clairement que ces mélanges ne présentent pas de couplage d'orientation malgré un nombre de liens hydrogène plus élevé.

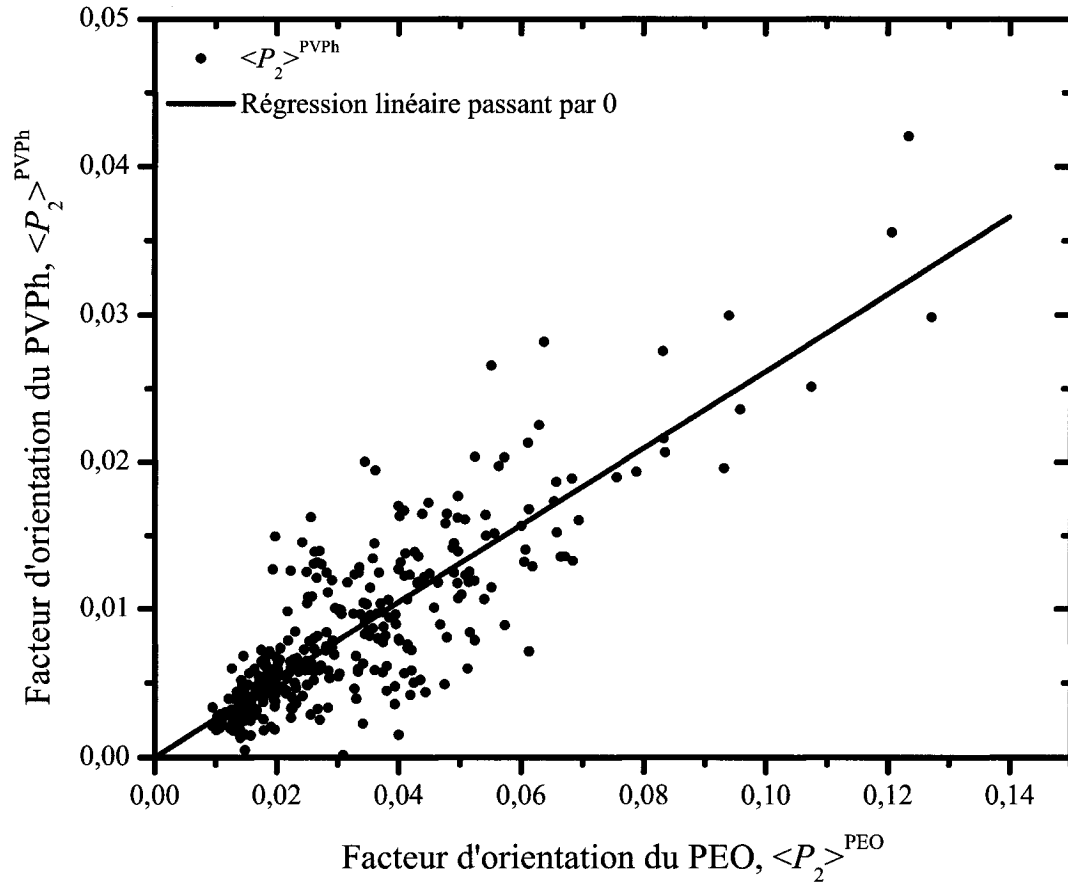


Figure 3.33 – $\langle P_2 \rangle$ du PVPh en fonction du $\langle P_2 \rangle$ du PEO à une composition de PEO30%.
 $T_{gf} + 2^\circ\text{C}$, $M_w^{\text{PEO}} = 830\,000\text{ g/mol}$, $\lambda = 1,5$.

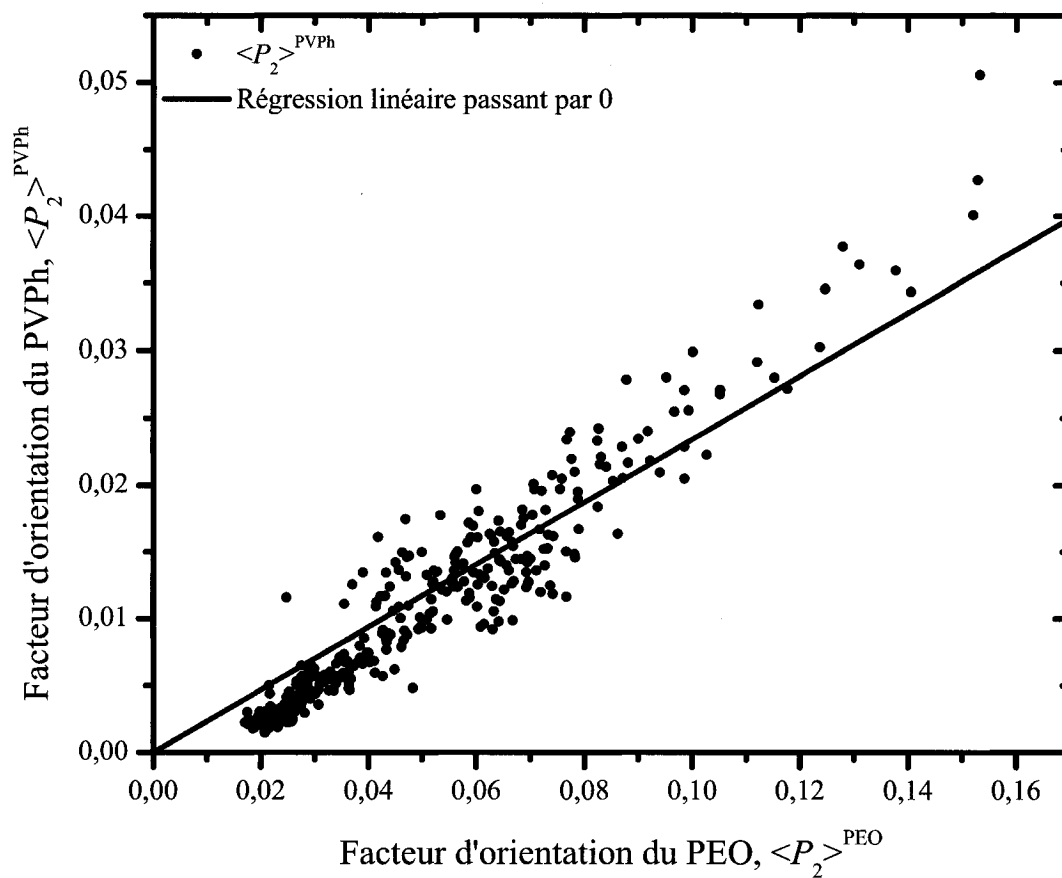


Figure 3.34 – $\langle P_2 \rangle$ du PVPh en fonction du $\langle P_2 \rangle$ du PEO à une composition de PEO35%.
 $T_{gf} + 2^\circ\text{C}$, $M_w^{\text{PEO}} = 830\,000\text{ g/mol}$, $\lambda = 1,5$.

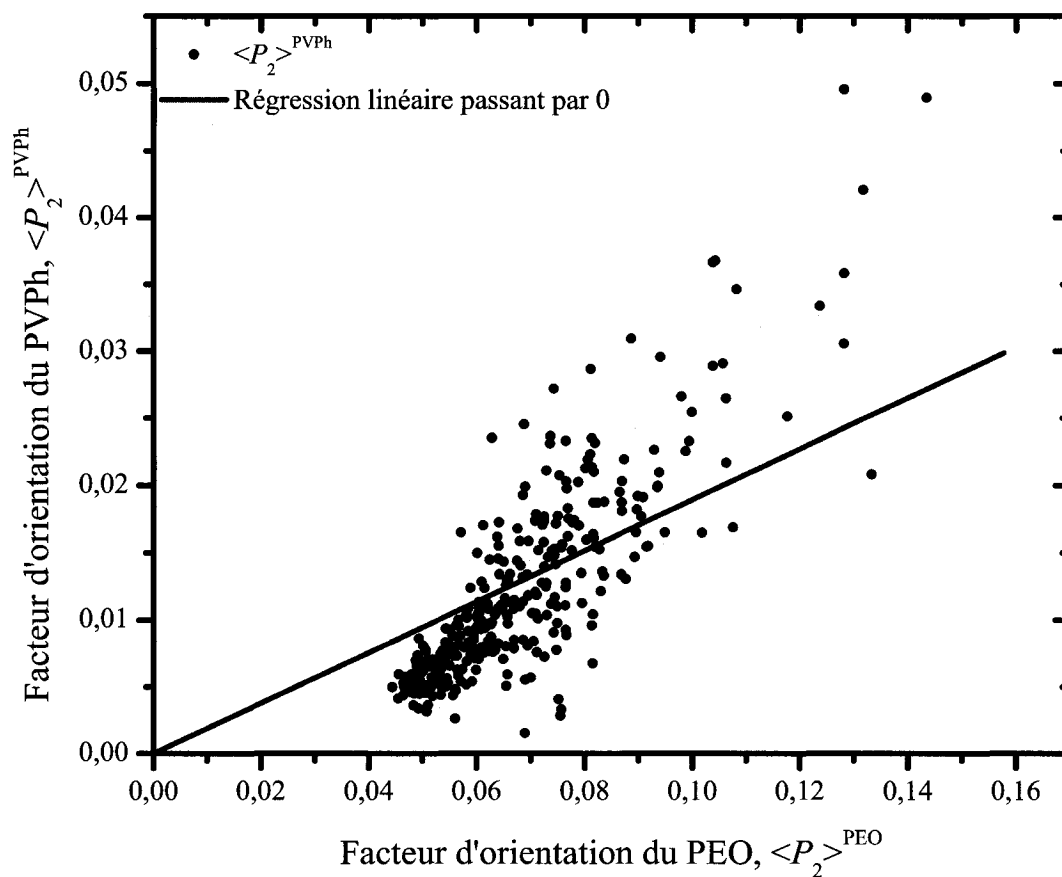


Figure 3.35 – $\langle P_2 \rangle$ du PVPh en fonction du $\langle P_2 \rangle$ du PEO à une composition de PEO40%.
 $T_{gf} + 2$ °C, $M_w^{\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol, $\lambda = 1,5$.

Par conséquent, l'accroissement du nombre de liens hydrogène ne serait pas suffisant pour assurer le couplage de l'orientation dans le mélange PEO/PVPh. Il est difficile de cerner les causes de la perte de couplage d'orientation aux compositions PEO35% et PEO40%, mais on peut proposer qu'elle peut être due à la formation de domaines hétérogènes plus importants ou à des germes de cristallisation du PEO.

Bibliographie

- [1] T. MIYAZAWA, K. FUKUSHIMA et Y. IDEGUCHI. Molecular Vibrations and Structure of High Polymers. III. Polarized Infrared Spectra, Normal Vibrations, and Helical Conformation of Polyethylene Glycol. *Journal of Chemical Physics* **37** 2764–76 (1962).
- [2] T. YOSHIHARA, H. TADOKORO et S. MURAHASHI. Normal Vibrations of the Polymer Molecules of Helical Conformation. IV. Polyethylene Oxide and Polyethylene-D4 Oxide. *Journal of Chemical Physics* **41** 2902–11 (1964).
- [3] H. MATSUURA et T. MIYAZAWA. Optical and Acoustic Branches and Frequency Distribution of Polyethylene Glycol Chain[Vibrations]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **42** 372–8 (1969).
- [4] S. RINDERKNECHT. *Étude de l'orientation dans un mélange de polymères à interactions par liaisons hydrogène*. Mémoire de maîtrise, Université Laval (1997).
- [5] D. LI et J. BRISSON. Infrared Dichroic Study of Orientation in Poly(vinyl phenol). *Polymer* **35** 2078–83 (1994).
- [6] E. J. MOSKALA, D. F. VARNELL et M. M. COLEMAN. Concerning the Miscibility of Poly(vinyl phenol) Blends - Fourier-Transform IR Study. *Polymer* **26** 228–34 (1985).
- [7] C. QIN, A. T. N. PIRES et L. A. BELFIORE. Morphological and Physicochemical Interactions in Semicrystalline Polymer-Polymer Blends. *Polymer Communications* **31** 177–82 (1990).
- [8] P. PEDROSA, J. A. POMPOSO, E. CALAHORRA et M. CORTAZAR. On the Glass Transition Behavior, Interaction Energies, and Hydrogen-Bonding Strengths of Binary Poly(P-vinylphenol)/Polyether Blends. *Macromolecules* **27** 102–9 (1994).
- [9] H. CAI et J. BRISSON. Quantitative Analysis of Hydrogen Bonding in Poly(4-vinylphenol) Blends Using Near Infrared Spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **11** 183–191 (2003).

- [10] S. RINDERKNECHT et J. BRISSON. Orientation of a Miscible Polymer Blend with Strong Interchain Hydrogen Bonds : Poly(vinylphenol)-Poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **32** 8509–8516 (1999).
- [11] C. J. SERMAN, Y. XU, P. C. PAINTER et M. M. COLEMAN. Poly(vinylphenol)-Polyether Blends. *Polymer* **32** 516–22 (1991).
- [12] H. MATSUURA et T. MIYAZAWA. Vibrational Analysis of Molten Poly(Ethylene Glycol). *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **7** 1735–44 (1969).
- [13] W. J. MACKIGHT, F. E. KARASZ et J. R. FRIED. Solid State Transition Behavior of Blends. Dans D. R. PAUL et S. NEWMAN (rédacteurs), *Polymer Blends*, tome 1, page 178. Academic Press, New York (1978).
- [14] T. K. KWEI. The Effect of Hydrogen Bonding on the Glass Transition Temperatures of Polymer Mixtures. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition* **22** 307–13 (1984).
- [15] T. K. KWEI, E. M. PEARCE, J. R. PENNACCHIA et M. CHARTON. Correlation between the Glass Transition Temperatures of Polymer Mixtures and Intermolecular Force Parameters. *Macromolecules* **20** 1174–6 (1987).
- [16] M. GORDON et J. S. TAYLOR. Ideal Copolymers and the Second-Order Transitions of Synthetic Rubbers. I. Noncrystalline Copolymers. *Journal of Applied Chemistry* **2** 493–500 (1952).
- [17] T. G. FOX. Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System. *Bull. Am. Phys. Soc. [2]* **1** 123 (1956).
- [18] E. JENCKEL et R. HEUSCH. Lowering the Freezing Temperature of Organic Glasses with Solvents. *Kolloid-Zeitschrift* **130** 89–105 (1953).
- [19] A. J. KOVACS. *Advances in Polymer Science* **3** 394 (1963).
- [20] C. PELLERIN. *Étude de l'orientation moléculaire des polymères et des mélanges polymères par spectroscopie infrarouge avec modulation de polarisation*. Thèse de doctorat, Université Laval (2002).
- [21] C. PELLERIN, I. PELLETIER, M. PÉZOLET et R. E. PRUD'HOMME. Influence of the Reference Temperature on the Orientation and Relaxation of Miscible Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Blends. *Macromolecules* **36** 153–161 (2003).
- [22] H. CAI. *Rheological and NIR Investigations of the Hydrogen Bond Forming Poly(vinyl phenol)/Poly(ethylene oxide) Blend*. Thèse de doctorat, Université Laval (2002).

- [23] L. MESSÉ. *Orientation et relaxation dans le polystyrène et des mélanges miscibles à base de polystyrène : étude par modulation de polarisation infrarouge et biréfringence*. Thèse de doctorat, Université Laval (1998).
- [24] L. MESSÉ, M. PÉZOLET et R. E. PRUD'HOMME. Molecular Relaxation Study of Polystyrene : Influence of Temperature, Draw Rate and Molecular Weight. *Polymer* **42** 563–575 (2000).
- [25] L. MESSE et R. E. PRUD'HOMME. Orientation and Relaxation Study of Polystyrene : Polystyrene/Poly(Phenylene Oxide) Blends. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **38** 1405–1415 (2000).
- [26] J. F. TASSIN et L. MONNERIE. Molecular Weight Effects in the Relaxation of Orientation of Polystyrene Chains as Revealed by Infrared Dichroism. *Macromolecules* **21** 1846–54 (1988).
- [27] J. M. G. COWIE. *Polymers : Chemistry & Physics of Modern Materials*. Stanley Thornes Publishers Ltd, Cheltenham, 2^e édition (1991).
- [28] R. H. COLBY. Breakdown of Time-Temperature Superposition in Miscible Polymer Blends. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **30** 52–3 (1989).
- [29] M. DOI, D. PEARSON, J. KORNFIELD et G. FULLER. Effect of Nematic Interaction in the Orientational Relaxation of Polymer Melts. *Macromolecules* **22** 1488–90 (1989).
- [30] J. F. TASSIN, A. BASCHWITZ, J. Y. MOISE et L. MONNERIE. Relaxation of Binary Blends of Long and Short Chains : Evidence for Orientational Coupling. *Macromolecules* **23** 1879–81 (1990).
- [31] M. DOI et H. WATANABE. Effect of Nematic Interaction on the Rouse Dynamics. *Macromolecules* **24** 740–4 (1991).
- [32] W. W. MERRILL, M. TIRRELL, J. F. TASSIN et L. MONNERIE. Diffusion and Relaxation in Oriented Polymer Media. *Macromolecules* **22** 896–908 (1989).

Chapitre 4

Discussion

En premier lieu, le système sera abordé d'un point de vue statique en mettant l'emphasis sur la microstructure des chaînes, l'arrangement au niveau moléculaire, l'arrangement des domaines et les interactions entre les chaînes. On utilisera les paramètres appropriés afin de tirer des conclusions sur l'état des chaînes dans le mélange. En deuxième partie, la dynamique de relaxation d'orientation des chaînes sera discutée extensivement. On débutera par faire intervenir des propriétés telles la masse molaire entre les enchevêtrements et le coefficient de friction afin d'expliquer le comportement en orientation. On tentera d'expliquer la forme des courbes de relaxation expérimentales en faisant appel à des modèles théoriques de dynamique des polymères. On se questionnera sur l'importance de la structure microscopique en ce qui concerne la relaxation des chaînes dans un mélange. On cherchera à comprendre si un mélange de polymères à fortes interactions se comporte similairement à un mélange de chaînes courtes et longues d'un même polymère (universalité) ou si les interactions et la structure fine des composants changent la donne (spécificité). On conservera toujours en perspective l'influence des liens hydrogène sur la dynamique des chaînes.

4.1 Le système

Grâce aux données expérimentales obtenues à propos du système PEO/PVPh par plusieurs chercheurs tels Pedrosa et coll.^{1,2}, Qin et coll.³, Sotele et coll.⁴, Zhang et coll.^{5,6}, Rinderknecht et coll.⁷ et Cai et coll.⁸⁻¹⁰, ainsi que nous-mêmes, le portrait d'ensemble du système expérimental PEO/PVPh est brossé extensivement. Il devient possible de déduire plusieurs éléments qui ne sont pas facilement accessibles expérimentalement.

talement.

Selon l'hypothèse que les segments entre les enchevêtrements sont assez longs pour répondre à la statistique gaussienne (plus de ≈ 30 segments de Kuhn), et connaissant la M_e des polymères, il est possible d'estimer la taille des globules (les dits « blobs » de De Gennes).¹¹ Comme la longueur du segment de Kuhn b n'est pas connue pour ces polymères, on utilisera la longueur du monomère multipliée par le ratio caractéristique $C_N = b/b_0$, où b_0 est la longueur d'un monomère. Les valeurs utilisées pour C_N seront de 5,2^{12,13} pour le PEO et de 11,3¹⁴ pour le PVPh. La longueur d'un monomère de PEO en forme hélicoïdale est de 2,78 Å (tel que déterminé par rayons X par Takahashi et coll.^{15,16}) alors que celui du PVPh est estimé à 1,98 Å à partir de la longueur d'un lien C-C (1,4 Å) et de l'angle moyen formé entre les liens C-C (45°). Ainsi, on obtient $b_{\text{PEO}} = 1,0$ nm et $b_{\text{PVPh}} = 2,2$ nm.

Avec ces valeurs et le modèle de segments librement joints (« freely jointed »)¹⁷, on calcule des valeurs de 62 nm pour la distance moyenne quadratique entre les bouts de chaînes $\bar{R}$ d'une macromolécule de PEO de 830 000 g/mol et de 11 nm pour le PVPh de 32 800 g/mol dans une matrice homopolymère. Quant à la taille des globules ξ , dans un milieu homopolymère, la M_e du PEO étant de 2 200 g/mol⁷ et celle du PVPh de 29 300 g/mol¹⁸, elle a été calculée comme étant de 3,2 nm pour le PEO et de 10 nm pour le PVPh. Ce paramètre sert à décrire le réseau de la matrice de polymères et par conséquent, le diamètre du tube topique. La longueur de pas de la chaîne primitive a est évidemment du même ordre de grandeur que ξ et on tiendra les deux pour égaux. Le globule d'une sous-chaîne constituée de N_e segments est du même ordre de grandeur (de 3 à 10 nm) que les domaines estimés par Zhang et coll.^{5,6} par RMN du solide (moins de 20 à 30 Å) dans les mélanges de PEO/PVPh. La pelote statistique du PEO devra nécessairement être interpénétrée par des pelotes de PVPh car la RMN et la DSC montreraient des signes de non-miscibilité si elle demeurerait « intacte ». On pourrait ainsi expliquer l'accroissement du rapport entre les absorbances en IR propres aux différents types d'hydroxyls présents (libres, liés PVPh-PEO et PVPh-PVPh) dans les mélanges suivant l'ajout de PEO car plus de globules de PVPh seraient incorporés dans la pelote du PEO.

Le PEO, à des fractions massiques entre 0,25 et 0,40, occupe de 27 à 43 % du volume, si on considère valide l'additivité linéaire des volumes libres. On en vient donc à la conclusion que chaque sous-chaîne a une forte chance d'avoir un globule de l'autre espèce comme voisine. Les chaînes subiraient des enchevêtrements hétérogènes d'un nombre variant avec la concentration des composantes. Incidemment, la M_e du PVPh décroît et celle du PEO augmente, tel que mesuré par Cai et coll.^{8,10}

Une analogie intéressante est celle d'une pelote de polymère en solution. Dans un solvant θ , la taille de la pelote peut être caractérisée par la statistique gaussienne conventionnelle. Dans un mauvais solvant, la pelote se resserre et occupe moins de volume. Le contraire est observé dans un bon solvant : la pelote se dilate afin de permettre plus d'interactions avec les molécules de solvant. Le paramètre d'interaction χ entre le PEO et le PVPh (tableau 1.2) est fortement négatif. C'est le signe d'une forte compatibilité entre les deux polymères, c'est-à-dire que l'un est un « bon solvant » pour l'autre.

Un changement de M_e indique nécessairement un changement dans la maille du réseau. L'ajout de PEO cause une diminution de ξ de chaque polymère et donc un rétrécissement de la maille. La taille du tube n'est pas uniforme pour le PEO et le PVPh. Chaque composante, même dans un alliage intimement mélangé, dispose d'un volume qui lui est propre. À la fois la matrice (par le nombre d'enchevêtrements) et la chaîne (par sa rigidité, que l'on considère invariable) déterminent le diamètre du globule. Pour le PEO/PVPh, Cai et coll. ont estimé par rhéologie la M_e spécifique à chaque polymère dans les mélanges.¹⁰

Ainsi, le mélange PEO/PVPh est un bon exemple où les deux espèces sont mixés à un tel point que les deux ont une forte incidence sur l'arrangement des chaînes à l'échelle de quelques dizaines de monomères. La structure fine du PEO, tel que vérifié par IR, est affectée par la présence du PVPh. En effet, on observe plus de segments *gauche* dans les mélanges à plus haute concentration en PEO.

4.2 La dynamique des chaînes

Le point de vue des physiciens sur la dynamique des polymères est celui de l'« universalité ». L'universalité est cette capacité de faire abstraction de la structure moléculaire de la chaîne de la macromolécule pour en faire une corde caractérisée par un ensemble de paramètres globaux : la friction (ζ), la densité du réseau (M_e , a), la rigidité de la chaîne (b), la température (T) et la longueur de la chaîne (M_w). De cette manière, les théories développées s'appliquent indifféremment à une série de polymères en traitant le tout statistiquement. Cette approche a de nombreuses réussites à son compte et elle constitue le paradigme dans le domaine des polymères.

Les chimistes continuent malgré tout de voir les polymères comme des molécules. Ils reconnaissent leur « spécificité ». Cependant, ce point de vue est pratiquement inapplicable à la dynamique des polymères. Par exemple, afin de décrire la conformation d'un courte chaîne (une centaine de répétitions, par exemple), il est nécessaire de connaître

des centaines de variables, angles et distances. De plus, ces variables doivent être recalculées à chaque intervalle de temps, et pour plusieurs chaînes, afin d'étudier leur viscoélasticité!

Malgré tout, on peut maintenant synthétiser des polymères hautement rigides, on trouve dans la nature des macromolécules dont la structure dicte la fonction et on dispose d'un large éventail de mélanges de polymères possibles, dont beaucoup reposent sur des interactions spécifiques favorables. Dans tous ces cas, la chimie fine de la macromolécule est très importante. Il est par conséquent légitime de se questionner sur l'applicabilité de l'universalité pour ces systèmes spéciaux.

Dans ce contexte, le mélange PEO/PVPh peut être conçu de deux façons. D'un côté, on considère le système comme un mélange universel de chaînes courtes et de chaînes longues et on interprète les résultats en fonction de la différence de M_w . De l'autre, on justifie les changements dans la dynamique par la présence de deux polymères différents interagissant fortement par l'entremise de liens hydrogène. Comme on peut s'en douter, ni l'une ni l'autre des conceptions ne permet d'expliquer l'intégrité de la dynamique du mélange PEO/PVPh.

4.2.1 Prédiction par Doi-Edwards

La connaissance de différents paramètres sur le mélange PEO/PVPh, tels que déterminés par différentes techniques, mais principalement par rhéologie, permet d'estimer les temps de relaxation de la théorie de Doi-Edwards (équations 1.70, 1.71 et 1.68).

Le coefficient de friction ζ a été estimé par Cai et coll. par rhéologie. La longueur d'une sous-unité de Rouse b a été estimée à $C_N b_0$, où C_N est le rapport caractéristique et b_0 est la longueur d'un monomère. Les valeurs de C_N ont été retrouvées dans la littérature pour les polymères purs uniquement ($C_N^{\text{PEO}} = 5,2$ et $C_N^{\text{PVPh}} = 11,3$)¹²⁻¹⁴ et ont été utilisées telles quelles. La longueur du monomère b_0^{PEO} est de 2,78 Å et a été déterminée par Takahashi par diffractions des rayons X. La longueur $b_0^{\text{PVPh}} = 1,98$ Å a été estimée à partir de la longueur de liens C-C ($\approx 1,4$ Å, angle de $\approx 45^\circ$).

Les nombres d'unités N_e et N ont été calculés à partir de M_e et M_w respectivement et de b . Finalement, le diamètre du tube a été estimé à partir de l'expression de la taille de la maille $a^2 \approx N_e b^2$.

Ainsi, connaissant la manière dont M_e et ζ varient, les temps de relaxation ont pu être estimés et sont représentés à la figure 4.1. Immédiatement, on remarque que pour le

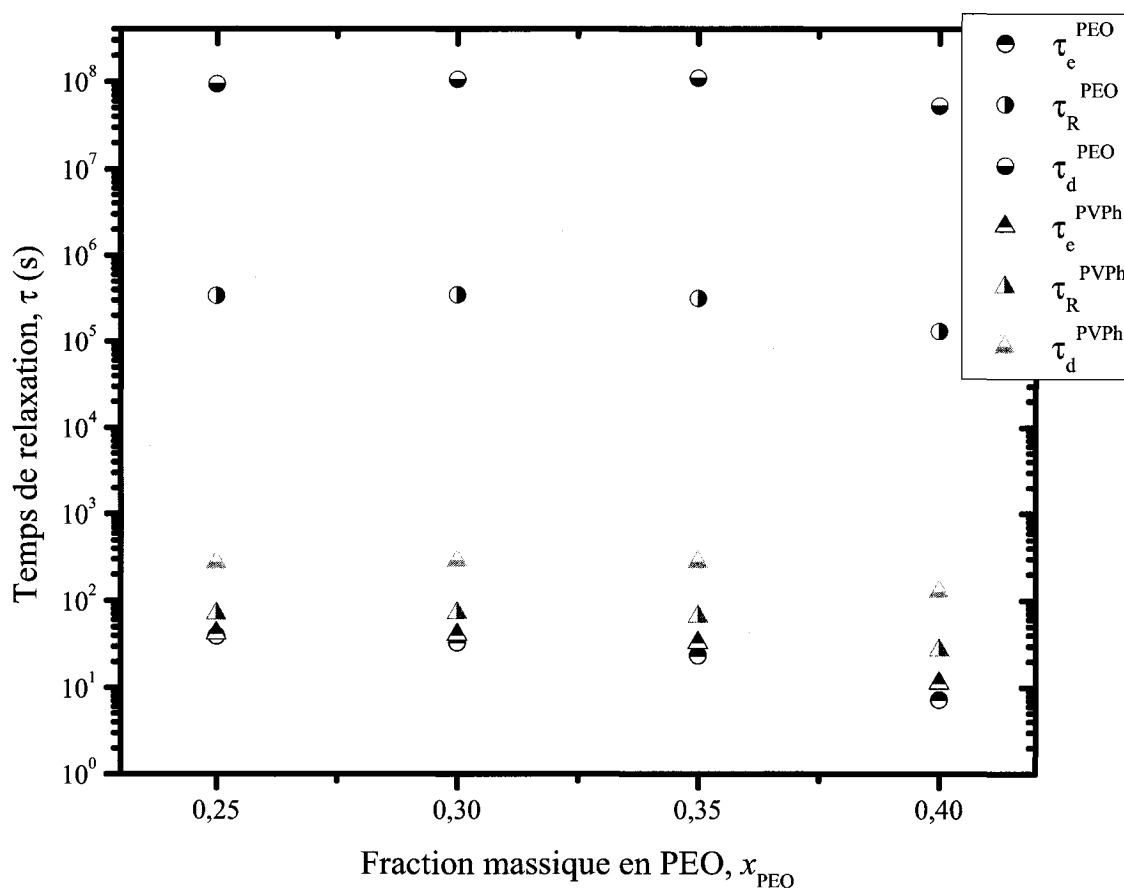


Figure 4.1 – Estimation des temps de relaxation prévus par la théorie de Doi-Edwards à partir de données expérimentales.

PEO, seule la relaxation de type Rouse a le potentiel d'être observée au cours du temps expérimental (jusqu'à 3 800 s). Les calculs prédisent que la rétraction et la reptation de longues chaînes se produisent sur de très longues périodes. Néanmoins, la relaxation complète du PVPh pourrait être complétée au cours du temps expérimental car les chaînes sont beaucoup plus courtes. Cependant, ces calculs approximatifs ne prennent aucunement en considération les effets du mélange.

4.2.2 L'orientation au temps initial

La figure 3.12 montre que l'orientation du PEO à $t = 0,8$ s varie entre 0,12 et 0,16, selon la composition. On confirme par le fait même l'observation faite par Rinderknecht et Brisson¹⁹ que le PEO possède une orientation non négligeable dans le mélange PEO/PVPh. Ces auteurs avaient attribué ce phénomène à la présence de liens hydrogène gênant la relaxation rapide du PEO. Au contraire, Zhao, Jasse et Monnerie ont constaté que l'orientation du PEO dans le mélange PEO/PMMA, à des températures similaires, était impossible à détecter.²⁰ Une autre explication possible est le fait que le PVPh diminue le nombre des enchevêtrements effectifs sur la chaîne de PEO.^{8,10} Le temps de relaxation τ_e , tel que proposé par Doi-Edwards (éq. 1.70), augmente proportionnellement à N_e^2 . Par conséquent, en augmentant la taille de la sous-chaîne, la relaxation de type Rouse se fait beaucoup plus lentement.

L'orientation du PEO à $\lambda = 1,5$ mesurée au cours de cette étude est presque deux fois plus importante que celle rapportée par Rinderknecht et Brisson. Cependant, Rinderknecht et coll. devaient étirer et tremper les échantillons. Ce procédé prenait entre 6 et 16 s, selon l'étirement. Durant ce temps, une part substantielle de l'orientation avait le temps de relaxer.

Néanmoins, une particularité du mélange PEO/PVPh observée par Rinderknecht et Brisson, mais absente de nos résultats, est le maximum d'orientation à $x_{\text{PEO}} = 0,30$. Comme il a été mentionné précédemment, l'erreur est généreuse dans la zone de la courbe de relaxation où sont prélevées les données par rapport à l'orientation initiale par PM-IRLD. L'étude d'échantillons trempés permet au contraire d'acquérir un grand nombre de spectres et de réduire beaucoup l'incertitude. Ainsi, l'erreur pourrait expliquer la disparité entre les résultats. Une autre explication possible pour la différence de comportement est que les masses molaires des polymères utilisés étaient différentes au cours des deux études. De plus, la méthode de déformation et de trempage des échantillons en IRLD est plus propice à l'erreur que la déformation *in situ* utilisée en PM-IRLD. Peut-être que le maximum observé était dû à un processus de déformation et trempage non adéquat.

On peut aussi mentionner la différence de comportement observée par Pellerin et coll. dans les mélanges PS/PVME en fonction de la température de référence utilisée.²¹ En effet, ils ont rapporté que lorsque T_g est utilisée comme température de référence, l'orientation du PS s'accroît de façon importante avec l'ajout de PVME au mélange. Néanmoins, lorsque T_{gf} est utilisée comme température de référence, l'orientation du PS à $T_{gf} + 4^\circ\text{C}$ est comparable pour toutes les compositions entre 50 à 100 % de PS. Ce phénomène a été attribué à des fluctuations de concentration (modèle Lodge-McLeish²²) et à une T_g effective ressentie par les segments variant selon la composition locale. Puisque nous avons utilisé T_{gf} comme température de référence alors que Rinderknecht et Brisson ont utilisé T_g , il est possible que ce phénomène intervienne pour expliquer la différence de comportement de l'orientation en fonction de la fraction massique. Cependant, la transition vitreuse dans les mélanges de PEO/PVPh est étroite et varie peu en fonction de la composition (voir tableau 3.3). De plus, aucun effet de relaxation enthalpique n'a pu être observé. Ces observations portent à croire que le mélange PEO/PVPh est plus homogène à une échelle plus petite que le mélange PS/PVME et que les fluctuations de concentration sont plus faibles.

L'orientation du PVPh mesurée par PM-IRLD est aussi supérieure à celle mesurée par IRLD par Rinderknecht et Brisson, mais tel que discuté ci-haut, la différence est probablement due au temps de préparation de l'échantillon en IRLD. La figure 3.12 montre que l'ajout de PEO au mélange accroît l'orientation du PVPh. Zhao, Jasse et Tassin ont rapporté en 1989 un phénomène d'augmentation d'orientation lors de l'incorporation de PEO au PMMA : l'orientation du PMMA était exacerbée à 5 % en masse de PEO puis rediminuait pour atteindre de nouveau le niveau du PMMA pur à 20 %.²⁰ Dans le cas du mélange PEO/PVPh, le PVPh ne présente cependant pas de maximum d'orientation, mais le $\langle P_2 \rangle$ augmente régulièrement sur tout l'intervalle de compositions à l'étude. Zhao, Prud'homme et Bazuin ont proposé que l'orientation d'un polymère n'est affectée par la composition que s'il se trouve des enchevêtrements hétérogènes.²³ On peut donc en induire que le PVPh et le PEO font des enchevêtrements hétérogènes puisque le $\langle P_2 \rangle$ du PVPh est visiblement dépendant de la composition.

Puisque l'orientation pouvant être induite dans un polymère amorphe est inversement proportionnelle à M_e ²⁴, l'augmentation d'orientation du PVPh avec l'ajout de PEO trahit une diminution de la M_e effective sur les chaînes, en directe corrélation avec les données rhéologiques de Cai, Aït-Kadi et Brisson.^{8,10}

Un autre paramètre ayant un effet sur l'orientation dans un mélange de polymères est le coefficient de friction ζ . Par exemple, Abtal et Prud'homme²⁵ ont relié le maximum d'orientation mesuré dans le mélange PS/PVME au maximum atteint par l'énergie d'interaction. Pedrosa et coll. ont démontré à l'aide d'analogues de petites masses du

PEO (éthers) et du PVPh (4-éthylphénol (EPH)) que la densité d'énergie d'interaction B entre les analogues va décroissant (plus grande et plus négative) avec la fraction en EPH.¹ Selon Cai et coll., le coefficient de friction déterminé à partir de mesures de rhéologie sur les mélanges suit cette même tendance, mais présente un maximum à $x_{\text{PEO}} = 0,20$.^{8,10} Au contraire, il a été démontré que le nombre de liens hydrogène entre le PEO et le PVPh augmente avec la concentration en PEO jusqu'à un maximum très large à $x_{\text{PEO}} \approx 0,50$.⁹ Ainsi, la dépendance du coefficient de friction sur les interactions spécifiques est plus complexe qu'une simple proportionnalité. L'orientation supérieure mesurée au temps initial pour les deux composantes dans les mélanges plus riches en PEO comparativement aux mélanges plus pauvres en PEO est en contradiction avec la chute du coefficient de friction. Par conséquent, la diminution de la masse molaire entre les enchevêtrements M_e est probablement la raison de l'accroissement de l'orientation initiale du PEO et du PVPh lorsque la fraction massique de PEO augmente.

Il demeure néanmoins probable que les liens hydrogène jouent aussi un rôle, mais non pas par l'entremise de ζ . On peut imaginer facilement qu'ils créent des enchevêtrements temporaires ou qu'ils ralentissent la relaxation des segments en les rigidifiant. Cependant, leur effet demeure indéterminé car il n'apparaît que dans les propriétés globales des mélanges.

4.2.3 La relaxation d'orientation

Les résultats présentés à la section 3.3.3 montrent la relaxation d'orientation individuelle des composantes du mélange PEO/PVPh à différentes compositions, températures et masses molaires du PEO.

De nombreuses interrogations subsistent dans le domaine de la dynamique des polymères. Parmi celles qui seront abordées au cours de cette discussion, on retrouve l'attribution des temps caractéristiques des courbes de relaxation^{26,27} et l'effet des interactions spécifiques sur la relaxation d'orientation dans un mélange.

Afin d'adresser ces problèmes, la forme des courbes sera d'abord discutée puis l'applicabilité de certains modèles théoriques sera passée en revue. Finalement, on considérera certains phénomènes qui ne sont pas encore couverts par les modèles théoriques mais qui, croit-on, jouent un rôle dans la relaxation du mélange PEO/PVPh.

La forme des courbes

À la section 3.3.3, nous avons proposé de séparer les courbes de relaxation en sections droites en suivant les changements de pente les plus évidents. Cette approche a permis la description des courbes de relaxation en 3 ou 4 sections, dont la plupart avaient des pentes communes avec les sections correspondantes aux autres compositions. Cette méthode, malgré son aspect fort subjectif, permet de se soustraire aux besoins de trouver une forme mathématique propice à l'ajustement afin de comparer la forme grossière des courbes et d'abstraire de l'analyse la fluctuation des données.

La relaxation d'orientation du PEO La relaxation du PEO présente d'abord un court plateau (la section A), de longueur variable selon la composition, où la perte d'orientation se fait lentement (voir figure 3.13) signifiant que les processus de relaxation sont faiblement activés. La pente de ce plateau est comparable aux 4 compositions étudiées. Les chaînes se trouvent donc dans un même régime de relaxation dans les limites de cette section.

La longueur de la section A s'accroît avec la composition en PEO. On en conclut que la présence du PEO inhibe l'activation du processus de relaxation en cours dans la section B, beaucoup plus inclinée. Le PEO en retarde l'activation, mais non l'efficacité car toutes les sections B présentent une pente similaire, ce qui indique qu'un même processus de relaxation est à l'œuvre.

Considérant la grande dimension de la chaîne de PEO, un seul processus de relaxation prévu par Doi-Edwards devrait avoir lieu à l'échelle de temps des sections A et B : la relaxation de type Rouse d'une sous-chaîne de dimension N_e . L'équation 1.70 prédit que la relaxation de la sous-chaîne se fera plus rapidement lorsque ζ et N_e décroissent, le contraire de ce qui a été observé. Dans un intervalle de composition de $x_{\text{PEO}} = 0,25$ à $0,40$, il a été déterminé que le coefficient de friction et la masse molaire entre les enchevêtrements du mélange diminuent.^{8,10,18} Par conséquent, en interprétant selon la théorie de Doi-Edwards, l'augmentation du τ_e doit se traduire par soit la seule augmentation de la longueur du segment de Kuhn b , soit par la seule diminution de la température T ou soit par l'accumulation de ces deux effets. Pour des raisons qui seront exposées plus loin, on ne croit pas que la diminution de la température de travail puisse expliquer seule le ralentissement de la relaxation de l'orientation, bien qu'elle devrait avoir une influence certaine car l'énergie thermique joue un rôle évident dans la dynamique moléculaire. Les deux premières hypothèses sont donc rejetées en faveur de la dernière.

La longueur de la section B n'est pas la même pour toutes les courbes de relaxation. Elle est plus courte à une fraction massique de 25 % en PEO et plus longue à 35 %. À 40 % en PEO, elle est similaire en longueur à celle de 35 %. La relaxation atteint par conséquent un plateau (le début de la section C) plus rapidement à PEO25% et PEO30% qu'à PEO35%. La courbe de relaxation du PEO à $x_{\text{PEO}} = 0,40$ a une section C clairement différente de celle des autres courbes. Il est beaucoup plus long, il s'étire jusqu'à la fin du temps expérimental. Sa pente, plus faible que celle des autres sections C, s'apparente à la pente des sections D aux autres compositions.

On propose que la section C apparaissant à PEO25, 30 et 35% soit la combinaison mal résolue d'un plateau constituant la fin du processus de relaxation de la section B et d'une courte relaxation d'orientation se terminant au point d'intersection avec la section D. Cette dernière section possède une pente comparable aux trois compositions les plus faibles en PEO et à la pente de la section C de la courbe de PEO40%.

En résumé, les courbes de relaxation du PEO à $x_{\text{PEO}} = 0,25, 0,30$ et $0,35$ semblent présenter deux processus de relaxation : le premier expliquant la pente abrupte de la section B alors que le deuxième aurait cours à la fin de la section C. À $x_{\text{PEO}} = 0,40$, une seule relaxation est présente, similaire au premier processus observé dans les autres courbes. Les deux processus seraient clairement retardés par l'incorporation du PEO puisqu'ils sont décalés vers des temps supérieurs aux plus fortes concentrations. Le deuxième processus n'est plus observé à PEO40%, probablement parce qu'il intervient hors du temps expérimental.

La faible pente observée au cours des sections A et D peut être attribuée à un phénomène de relaxation d'orientation induit par la matrice. Par exemple, il pourrait s'agir de la conséquence d'un phénomène de relâche de contrainte. Ce type de relaxation devrait être présent sur toute la largeur du temps expérimental. Une autre possibilité est que la relaxation du PEO soit entraînée par le PVPh par l'entremise d'interactions nématiques (ou « long range order »).

La relaxation d'orientation du PVPh Contrairement au PEO, le PVPh n'exhibe pas de processus de relaxation bien séparés. La perte d'orientation la plus rapide se fait dès le début de la courbe de relaxation alors que la pente est la plus accentuée pour toutes les compositions. Les sections subséquentes possèdent une pente de plus en plus douce. La vitesse de relaxation du PVPh est en général plus faible que celle du PEO, du moins pour la section correspondante. L'incorporation de PEO semble retarder tout le mécanisme de relaxation du PVPh. Comme dans le cas du PEO, on ne croit pas que seule la diminution de la température puisse expliquer le ralentissement

de la relaxation. À PEO35% et PEO40%, seulement trois sections sont nécessaires pour modeler le comportement de la courbe du PVPh.

Des approximations à partir de la théorie de Doi-Edwards montrent que la reptation d'un polymère dont la masse molaire est très près de la M_e , comme l'est le PVPh ici, se complète rapidement, à l'échelle du temps expérimental. De cette façon, les processus de relaxation devraient être très rapprochés les uns des autres dans le temps. La technique du PM-IRLD ne dispose probablement pas d'une résolution temporelle suffisante pour résoudre les processus de relaxation.

Néanmoins, les courbes expérimentales de relaxation du PVPh montrent que la relaxation d'orientation de cette composante est presque complète à la fin du temps expérimental puisque le $\langle P_2 \rangle$ se rapproche beaucoup de 0. Ainsi, le PVPh retrouve presque son état isotrope initial. Les processus de relaxation observés au cours de l'expérience englobent donc probablement la relaxation de type Rouse, la rétraction de la chaîne dans le tube et la reptation de la chaîne hors du tube orienté (au moins en partie). L'orientation résiduelle est de moins de 0,005 dans tous les cas. Elle peut être expliquée par un biais expérimental (si la ligne de base est incorrecte par exemple), par la reptation incomplète ou par des interactions nématiques avec le PEO qui demeure considérablement orienté. Les segments de chaîne orientés de PEO peuvent induire l'orientation des segments de PVPh qui interagissent fortement avec des groupes éther du PEO. L'orientation résiduelle du PVPh semble s'accroître légèrement avec la concentration en PEO, ce qui conforte cette hypothèse, d'autant plus que le nombre de liens hydrogène hétérogènes augmente aussi avec la concentration en PEO. Il est à noter que la baisse en température cause aussi une augmentation de l'orientation résiduelle.

La section A allonge avec la composition en PEO alors que la section B raccourcit. La section C semble avoir une longueur similaire à toutes les compositions. Seules les courbes à PEO25% et PEO30% nécessitent une section D pour décrire leurs formes correctement.

Fait intéressant, la fin de la section A du PVPh, à toutes les compositions, coïncide grossièrement avec la fin de la section B du PEO. Cela peut suggérer que la relaxation de la section A du PVPh est reliée à la relaxation des sections A et B du PEO. Néanmoins, les temps de relaxation que l'on peut calculer à partir des paramètres déterminés par rhéologie démontrent que les premiers temps de relaxation pour le PEO et le PVPh devraient être similaires (entre 3 et 10 s d'écart) à des compositions entre PEO25% et PEO40% (voir tableau 4.1). Expérimentalement, la différence est difficilement détectable et peut par conséquent expliquer la coïncidence entre ces sections. Par contre, cette explication implique que les sections A et B du PEO et A du PVPh soient bel et

Composition	Polymère	τ_e (s)	τ_R (s)	τ_d (s)
PEO25%	PEO	39	3,4E5	9,4E7
	PVPh	42	71	280
PEO30%	PEO	33	3,5E5	1,1E8
	PVPh	41	72	290
PEO35%	PEO	24	3,2E5	1,1E8
	PVPh	33	66	280
PEO40%	PEO	7,2	1,3E5	5,3E7
	PVPh	11	27	130

Tableau 4.1 – Estimation des temps de relaxation prévus par la théorie de Doi-Edwards à partir de diverses données expérimentales.^{8,10}

bien dus à la relaxation de type Rouse.

Les sections B et C suffisent selon toute vraisemblance à compléter la description de la relaxation du PVPh. Au cours de la section D, l'orientation est très faible et presque constante. Par conséquent, il est tentant d'assigner les processus de relaxation de rétraction et de reptation, que ce soit individuellement ou en combinaison, aux sections B et C. Cette hypothèse est appuyée par le fait que les temps impliqués correspondent grosso modo à ceux que l'on peut calculer à partir des données rhéologiques.

Tel que mentionné plus haut, il ne serait pas étonnant que les segments orientés de PEO aient une influence sur certains segments du PVPh en leur imposant une orientation résiduelle à la fin de leur relaxation, d'où une orientation faible, mais mesurable, au cours de la section D.

Des modèles théoriques

Le modèle de Doi-Edwards est le plus couramment cité lorsqu'il est question de dynamique des polymères. Le paradigme du tube introduit de manière implicite par De Gennes et subséquemment explicité mathématiquement par Edwards est un concept élégant permettant de faire abstraction de la complexité d'un milieu aux si nombreux degrés de liberté.

Le mode de mouvement fondamental de cette théorie est la reptation. Le temps requis pour compléter la relaxation d'orientation par ce procédé est proportionnel à

M_w^3 . Par conséquent, la reptation du PEO utilisé au cours de cette étude se produit beaucoup plus tard que l'échelle du temps expérimental. Cependant, les chaînes du PVPh sont assez courtes pour que l'on puisse, dans un milieu homogène et un temps raisonnable, observer une relaxation complète.

D'autres mécanismes de relaxation peuvent avoir cours avant que la reptation n'entre en jeu. Outre les relaxations d'ordre segmentaires, trop rapides pour être observées par spectroscopie IR, le mécanisme de relaxation le plus rapide que l'on peut recenser est la relaxation d'une sous-chaîne de taille M_e par les modes de vibration décrits par le traitement de Rouse. Le mode de vibration de type Rouse le plus lent possède un temps de relaxation τ_e proportionnel à M_e^2 . Les calculs à partir des expériences en rhéologie de Cai, Aït-Kadi et Brisson montrent que les τ_e du PEO et du PVPh à des composition entre 25 et 40 % varient entre 7 et 42 s. La technique du PM-IRLD est suffisamment rapide pour observer des variations de $\langle P_2 \rangle$ dans cet ordre de grandeur de temps et il est ainsi probable que le mécanisme soit visible dans les courbes de relaxation expérimentales.

Finalement, plusieurs auteurs ont rapporté avoir observé le processus de rétraction de la chaîne de polymère dans le tube pour des expériences d'élongation uniaxe.²⁷⁻³⁰ Ce mécanisme a été décrit dans le cadre de la théorie de Doi-Edwards dans le cas de déformations plus rapides que le temps de relaxation de Rouse τ_R , proportionnel à M_w^2 , c'est-à-dire dans le domaine de la viscoélasticité non linéaire. Encore une fois, en raison de la masse molaire, on s'attend à ce que la rétraction du PEO soit beaucoup trop lente pour être observée à l'intérieur du temps expérimental. Par contre, si elle a lieu, la rétraction du PVPh devrait survenir suffisamment rapidement pour être présente dans la courbe expérimentale mais pourrait être mal résolue.

La quantité de stress qui sera perdu par le phénomène de rétraction dépend du taux d'élongation λ par l'entremise du tenseur d'orientation $Q_{yz}(\vec{E})$ et du taux d'élongation microscopique $\alpha(\vec{E})$ ³¹, où $\vec{E}$ est le gradient de déformation égal à

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} \sqrt{\lambda} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix}.$$

Ainsi, hormis une coïncidence des temps de relaxation impliqués, il nous est impossible d'assigner avec certitude une particularité de la courbe à la rétraction car un seul taux d'élongation ($\lambda = 1,5$) a été exploré.

Le modèle à trois décroissances exponentielles et sa relation avec la théorie de Doi-Edwards Messé, Pézolet et Prud'homme ont proposé que les courbes de

relaxation expérimentales provenant tant de la biréfringence que du PM-IRLD puissent être simulées grâce à une sommation de trois décroissances exponentielles de temps caractéristiques différents.²⁶⁻²⁸ Ils ont attribué au premier temps caractéristique τ_1 la relaxation de type Rouse et au troisième temps caractéristique τ_3 , la rétraction de la chaîne dans le tube. Le deuxième temps caractéristique n'a pu être attribué à aucun processus connu, bien qu'ils aient suggéré qu'il soit relié à la relaxation des bouts de chaînes.

Cette approche a été suivie au cours de cette étude et il a été trouvé qu'une fonction de trois décroissances exponentielles représente bien les courbes expérimentales du PEO et du PVPh. Les temps caractéristiques provenant de la régression non linéaire sont présentés à la section 3.3.3 (figures 3.18, 3.19 et 3.20). Cependant, il paraît évident suite à la discussion de la forme des courbes que l'accord de cette méthode *ad hoc* avec l'expérience est plutôt fortuit dans le cas du PEO/PVPh car, au mieux, deux processus de relaxation sont visuellement distinguables dans les courbes de relaxation du PEO et ceux du PVPh sont mal résolus.

Le premier temps caractéristique τ_1 Le premier temps caractéristique du PEO démontre une croissance presque linéaire en fonction de la composition. Celui du PVPh s'accroît de 25 à 35 %, où il atteint un maximum, et diminue à 40 % en masse de PEO. Si ce temps caractéristique est attribuable à la relaxation de type Rouse, alors le terme variable pouvant expliquer le comportement du $\langle P_2 \rangle$ est $\frac{\zeta N_e^2}{T}$ (voir équation 1.70). La température expérimentale n'est pas constante à travers toutes les compositions : plus il y a de PEO, plus la température de travail sera basse afin de maintenir un même volume libre. Cependant, la variation de température n'est pas suffisante pour expliquer l'augmentation de τ_1 . Puisque τ_e est inversement proportionnel à T , le produit de τ_e et de T devrait donner une constante si la dynamique du mélange n'était pas dépendante de la composition. Or, le produit $3\pi^2 k_B T \tau_1$ (voir figure 4.4) suit la forme de la courbe des temps caractéristiques en fonction de la composition pour les deux composantes du mélange. Par conséquent, on peut conclure que la différence des τ_1 mesurés à différentes compositions est due non seulement à la température, mais aussi à la variation des paramètres ζ , N_e et b .

Il est déjà connu que la valeur moyenne de M_e diminue avec l'incorporation de PEO.^{8,10} Intuitivement, cette tendance est correcte car le PVPh a une M_e très élevée alors qu'elle est très basse pour le PEO. Il est donc normal que la M_e des mélanges se trouve entre les deux. La masse molaire en poids M_w ainsi que la M_e propres à chacun des polymères étant connues, il est possible de calculer le nombre d'enchevêtrements effectifs en moyenne sur une chaîne $Z = M_w/M_e$. Cependant, il est important de préciser

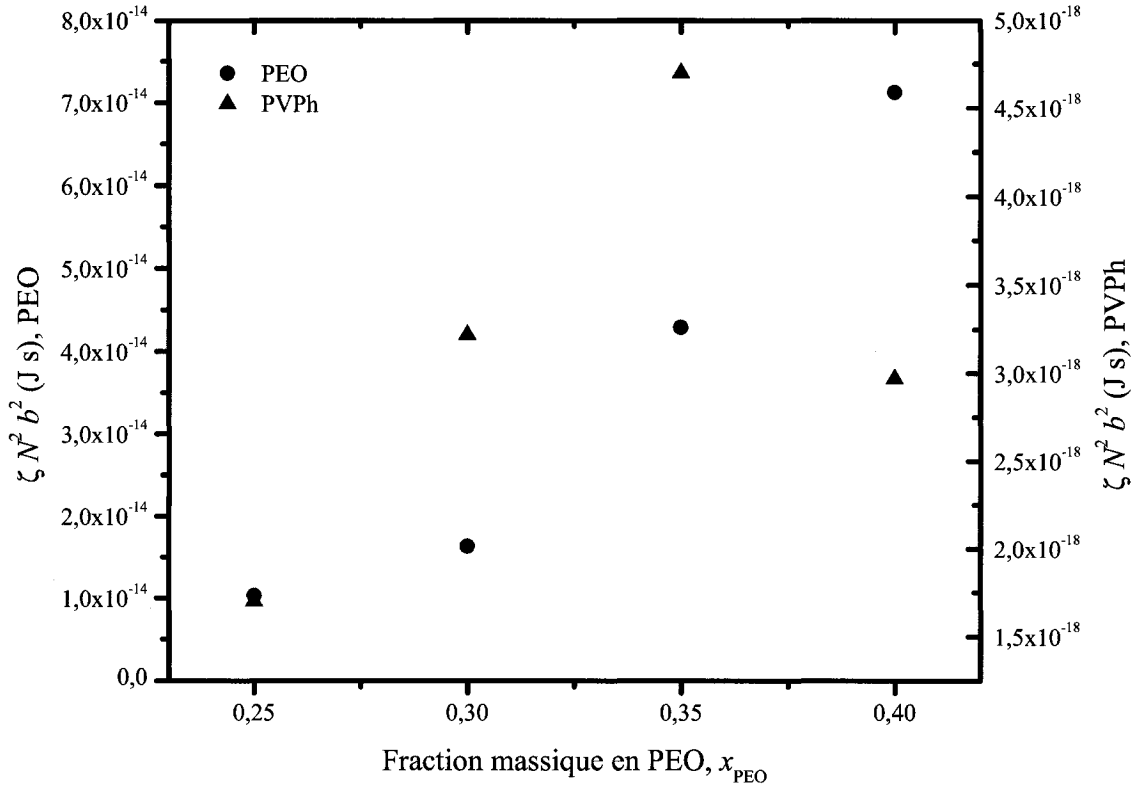


Figure 4.2 – Terme $\zeta N^2 b^2$ isolé à partir du premier temps caractéristique τ_1 , de la température T et du nombre d'enchevêtrements Z .

que la M_e et le coefficient de friction ζ ont été évalués par Cai, Ait-Kadi et Brisson à partir du modèle de Tsenoglou³². On prend donc comme hypothèse que le modèle comportant un terme d'interactions de Tsenoglou décrit bien notre système. Or il n'a pas été prouvé qu'il en soit. Le temps de relaxation du processus de type Rouse, τ_e , peut être exprimé en fonction de Z au lieu de N_e , qui est inconnu, afin que l'information à propos de l'enchevêtrement des chaînes soient présente :

$$\tau_e = \frac{\zeta N^2 b^2}{3 \pi^2 k_B T Z^2}. \quad (4.1)$$

Comme la température est connue de façon précise (à plus ou moins 1 °C) et que l'on considère $\tau_e \equiv \tau_1$, il est possible d'isoler le terme $\zeta N^2 b^2$ en se servant de la M_e propre à chaque polymère (figure 4.2). Les courbes de la figure 4.2 conservent les principales caractéristiques de τ_1 en fonction de la composition en PEO. Ainsi, l'évolution de $\zeta N^2 b^2$ pour le PEO et le PVPh laisse présager que le caractère croissant de τ_1^{PEO} et le maximum présenté par τ_1^{PVPh} en fonction de la composition seraient dus à l'évolution concurrente du coefficient de friction ζ et de la rigidité des chaînes tel qu'exprimé par N et b .

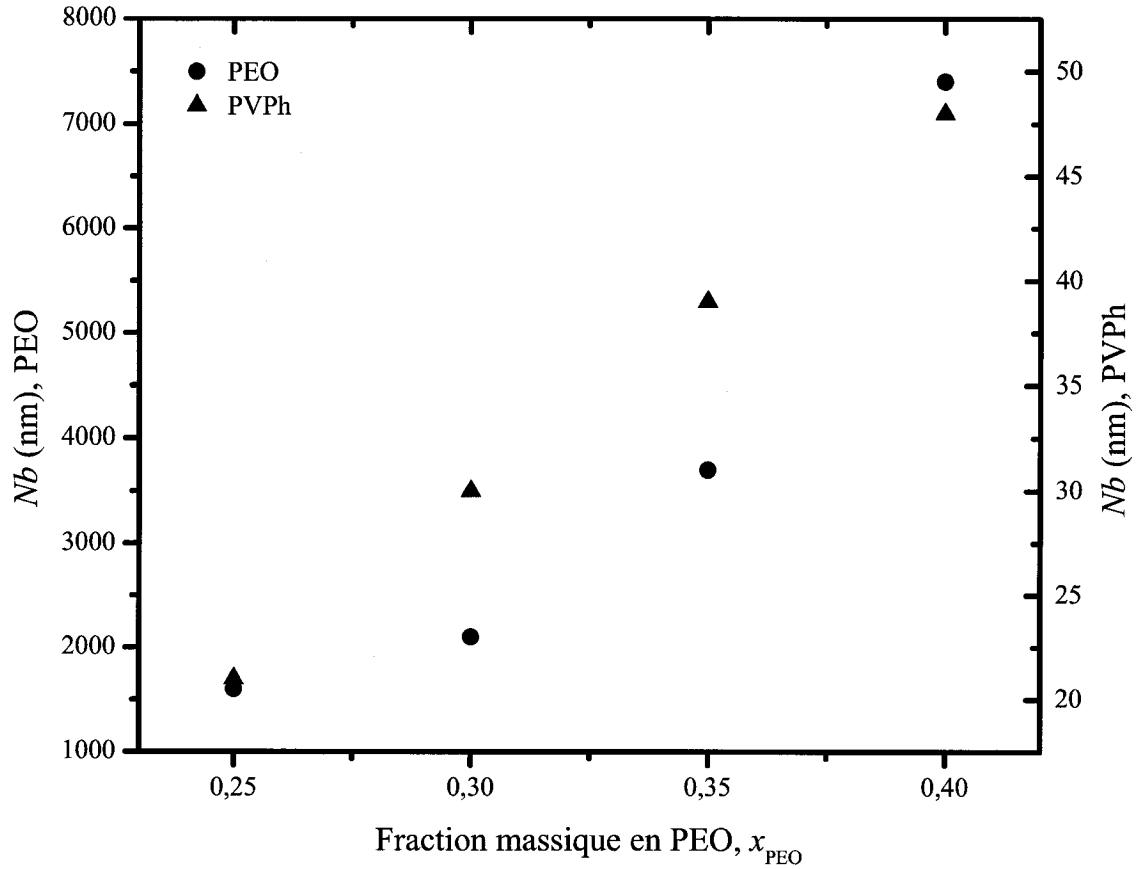


Figure 4.3 – Longueur en pleine extension de la chaîne Nb isolée à partir du coefficient de friction ζ déterminé par rhéologie.

Le coefficient de friction ζ a été mesuré globalement pour le mélange PEO/PVPh par Cai, Aït-Kadi et Brisson.^{8,10} Il a été trouvé dans l'intervalle de composition entre PEO25% et PEO40% que le coefficient de friction global diminuait. Cependant, l'erreur sur les mesures de ζ est très grande et on ne peut pas se fier aux valeurs obtenues. En utilisant l'équation 4.1 et $\tau_e \equiv \tau_1$ ainsi que les ζ , Z et τ_1 déterminés expérimentalement, on peut tenter d'isoler Nb . Nb représenterait la longueur d'une chaîne de Rouse de N unités de longueur effective b en plein extension. Le résultat de l'isolement de Nb est présenté à la figure 4.3. On remarque que Nb augmenterait à la fois pour le PEO et le PVPh à l'ajout de PEO aux mélanges.

L'interprétation requiert de faire appel aux lois de la mise à l'échelle (« scaling »). Si $N' = N/\lambda$ (où λ est ici une simple constante de proportionnalité et N' est le nouveau nombre d'unités de la chaîne à l'échelle) et que $b' = \sqrt{\lambda} b$ (où b' est la longueur effective des unités constituant la nouvelle chaîne)³¹, la longueur en totale extension de la nou-

velle chaîne de Rouse est de $Nb/\sqrt{\lambda}$. Par conséquent, lorsque b augmente, la longueur de la chaîne de Rouse en pleine extension diminue et vice versa. Cela a pour impact que la rigidité des chaînes de PEO et de PVPh irait décroissante avec l'ajout de PEO et que la tortuosité deviendrait plus importante.

Selon le raisonnement ci-haut, le ralentissement de la relaxation de type Rouse des deux polymères serait la conséquence de l'accroissement du nombre d'unités de Rouse N de la chaîne au complet résultant de la diminution de la rigidité du squelette de la chaîne. De cette façon, à la fois le nombre d'enchevêtrements ainsi que la tortuosité de la chaîne augmenteraient lorsque la concentration en PEO irait croissante. Bien que des sous-chaînes de Rouse plus courtes signifient normalement une relaxation de type Rouse plus rapide, la tortuosité de la chaîne contrecarrerait cet effet et ralentirait ce procédé de relaxation. Le PVPh semble présenter un maximum de τ_1 à PEO35%. Bien que la différence est significative dans les limites de l'erreur mesurée, on peut quand même s'interroger sur la crédibilité du maximum en raison des méthodes de calcul utilisées qui font appel à de nombreuses approximations. Cependant, il est possible qu'il soit attribuable aux effets inverses de l'évolution de la masse molaire entre enchevêtrements et du coefficient de friction versus la perte de rigidité de la chaîne et le gain de tortuosité.

Si on réévalue les données sur de nouvelles bases en conservant ζ comme inconnue, on arrive à isoler un terme qui serait proportionnel à $\zeta a^4 b^{-2}$ en multipliant τ_1 par $3\pi^2 k_B T$ (figure 4.4) car :

$$\tau_e = \frac{\zeta a^4}{3\pi^2 k_B T b^2}. \quad (4.2)$$

L'évolution de ce terme avec la concentration en PEO suit tout à fait celle du temps caractéristique τ_1 . Par conséquent, trois phénomènes peuvent expliquer la forme de la courbe. La fonction est directement proportionnelle au coefficient de friction. Puisque la fonction est croissante, cela suggère que ζ s'accroît avec l'ajout de PEO pour les deux polymères et jusqu'à un maximum pour le PVPh à 35 % en masse de PEO. Cette explication est satisfaisante intuitivement car il y a plus de liens hydrogène formés entre les chaînes des deux différentes espèces à plus haute concentration de PEO, ce qui devrait aider à gêner la relaxation. La fonction du temps caractéristique est aussi inversement proportionnelle au carré de la longueur effective d'une unité de Rouse b . Pour que le temps caractéristique augmente, il faut que b^2 diminue. Des unités de Rouse plus courtes conduisent à des chaînes plus souples et plus tortueuses, ralentissant ainsi la relaxation de l'orientation. Finalement, un accroissement de a^4 permet des mouvements de segments de chaînes latéraux plus amples. Il faut plus de temps aux segments pour ressentir l'effet des obstacles topiques du tube et le τ_e s'en trouve ainsi augmenté. Cependant, il est peu probable que ce soit le cas pour ce système car il a été mesuré que la M_e (dont est directement dépendant a) diminue avec l'incorporation de PEO.

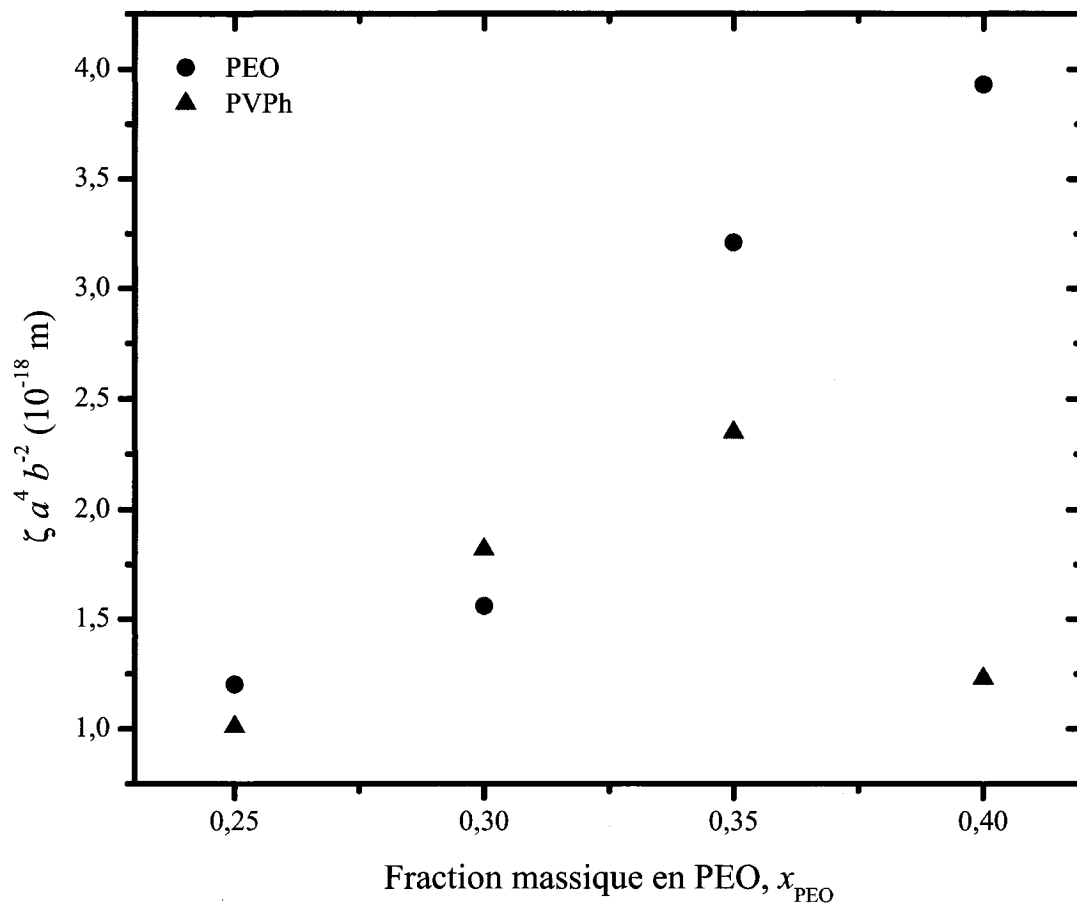


Figure 4.4 – Terme $\zeta a^4 b^{-2}$ isolé à partir des données expérimentales.

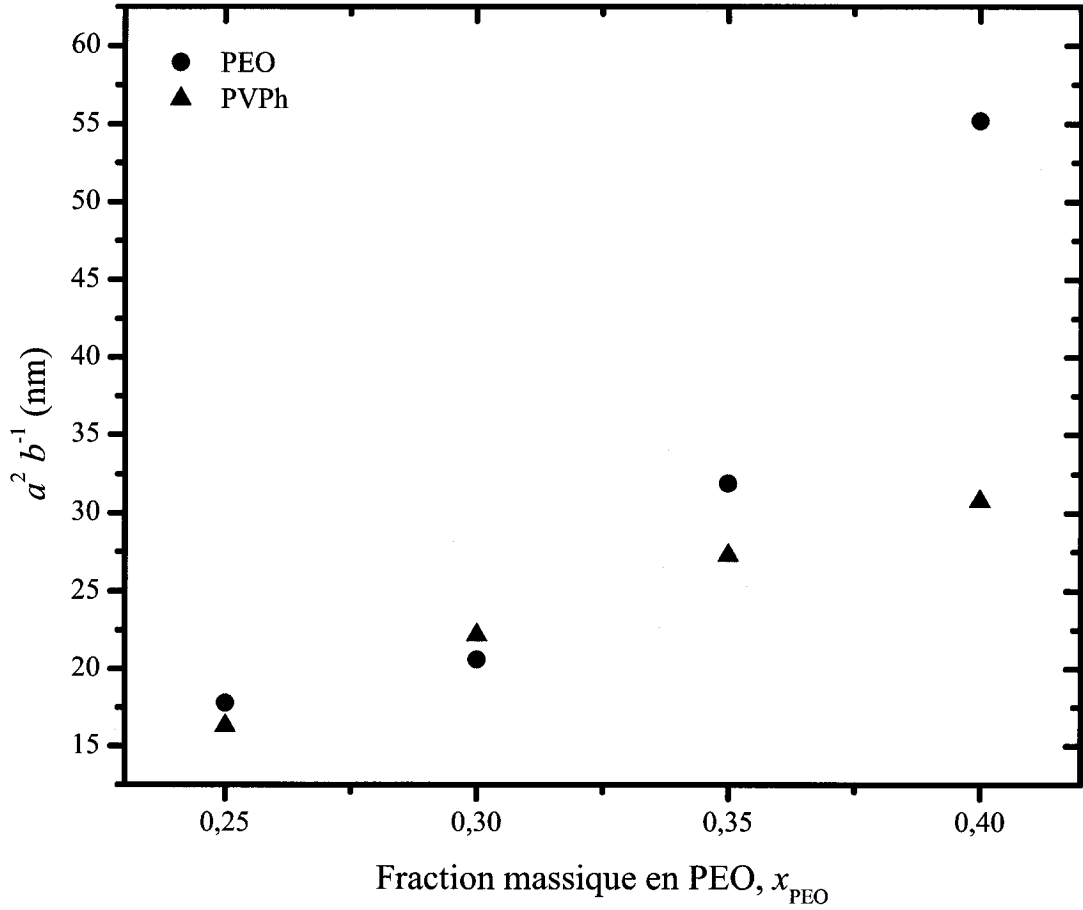


Figure 4.5 – Évolution du terme $a^2 b^{-1}$ isolé à partir des données expérimentales en fonction de la fraction massique en PEO.

Il est déjà connu que N_e et ζ diminuent avec l'incorporation de PEO.^{8,10} Ainsi, l'opération $\frac{3\pi^2 k_B T \tau_1}{\zeta}$ devrait résulter, si l'assignation $\tau_1 \equiv \tau_e$ est correcte, en le terme $a^4 b^2$. Puisque N_e diminue et que la densité du mélange ρ augmente, alors le paramètre de maille a , que l'on peut imaginer comme le diamètre du tube, devrait diminuer laissant uniquement la diminution de la longueur b des segments de Kuhn comme possibilité pour satisfaire la tendance vue dans la figure 4.5. Cependant, les mesures du coefficient de friction par Cai comportent une erreur très forte et on ne peut se permettre d'inférer trop largement sur les résultats découlant de leur utilisation.

Le deuxième temps caractéristique τ_2 Pour le PEO, il est très difficile d'associer τ_2 à un des trois processus de relaxation de la théorie de Doi-Edwards. En effet, nos calculs démontrent que la rétraction, le mécanisme subséquent à la relaxation de type

Rouse, devrait survenir, pour des chaînes de $M_w \approx 830\,000$ g/mol dans un ordre de grandeur de 10^5 s, c'est-à-dire quelques semaines à la température de travail, ce qui est beaucoup plus grand que le temps expérimental. Par conséquent, le τ_2 du PEO ne peut être expliqué par la rétraction de la chaîne dans le tube. Cependant, d'autres processus peuvent expliquer la relaxation d'orientation après la relaxation de type Rouse et ils seront discutés plus loin. La tendance observée dans la figure 3.19 est la même que l'évolution suivie par le $\tau_{1\text{PEO}}$ (figure 3.18), ce qui logiquement pourrait s'expliquer par un procédé relatif à la mécanique de Rouse.

Le PVPh dispose de chaînes beaucoup plus courtes que le PEO et par conséquent relaxe beaucoup plus rapidement que ce dernier. Ainsi, les mécanismes de relaxation requérant le mouvement d'une chaîne dans son ensemble, tels que la rétraction et la reptation, ont la possibilité d'être observables au cours du temps expérimental. Nos calculs prédisent des temps de relaxation τ_R de l'ordre de quelques dizaines de secondes (entre 70 (PEO25%) et 30 s (PEO40%) avec un maximum à PEO30%, voir figure 4.1) pour la rétraction du PVPh alors que la reptation devrait avoir lieu en quelques centaines de secondes (entre 275 (PEO25%) et 128 s (PEO40%) avec un léger maximum à PEO30%, voir figure 4.1). Les τ_2 mesurés se situent entre les prédictions pour la rétraction et la reptation. Il est cependant impossible avec les données disponibles de distinguer si le temps caractéristique provient de la contribution de la rétraction ou de la reptation. La rétraction est, d'après la théorie de Doi-Edwards, sensible à la vitesse de la déformation. Plus la déformation se fait rapidement, plus la rétraction sera importante.³³ Ainsi, il pourrait être possible de départager les deux mécanismes en effectuant une étude en fonction de la vitesse d'étirement, ce qui n'a pas été fait au cours de ce travail. Cependant, puisque la forme de la courbe ressemble globalement à celle de $\tau_{1\text{PVPh}}$ en fonction de x_{PEO} , on peut suggérer qu'il s'agit d'un processus répondant à la statistique de Rouse, soit la rétraction. La reptation devrait résulter en une forme de courbe différente puisque la dépendance sur la masse molaire de la chaîne est cubique plutôt que carrée.

Bien que non exact, il est possible d'appliquer le même traitement que précédemment afin d'extraire le terme Nb , mais cette fois en l'isolant à partir de l'équation 1.71. Celui-ci résulte encore en l'observation de l'augmentation de la longueur totale L de la chaîne, conséquence de la diminution de b et de l'augmentation proportionnelle de N , tel que discuté ci-haut. Cependant, il est à noter que les valeurs résultantes diffèrent de celles déterminées précédemment par un facteur d'approximativement 10.

Le troisième temps caractéristique τ_3 Pour le PEO, le troisième temps caractéristique de la régression non linéaire à trois exponentielles ne peut être attribué à

partir de la stricte théorie de Doi-Edwards. En effet, tel qu'énoncé ci-haut, la rétraction à cette température et masse molaire devrait se produire beaucoup trop lentement comparativement au temps expérimental. Quant à la reptation, le dernier processus de relaxation d'orientation possible, elle devrait se dérouler dans un temps de l'ordre de 10^8 s, soit quelques années. En corrélation avec le fait que trois sections suffisent à décrire la forme de la courbe de relaxation du PEO à $x_{\text{PEO}} = 0,40$, le τ_3 à cette composition est très élevé, de telle manière qu'il n'est pas essentiel à l'obtention d'une bonne régression.

En ce qui concerne le PVPh, à toutes les compositions, τ_3 semble être assignable à la reptation à l'intérieur d'un doute raisonnable. Assurément, l'orientation résiduelle du PVPh à la fin du temps expérimental est faible et le polymère est presque de retour à l'état isotrope. Les temps caractéristiques $\tau_{3_{\text{PVPh}}}$ mesurés sont cependant plus élevés que ceux prédits par calculs. De surcroît, l'évolution observée du τ_3 en fonction de la composition est contraire aux prédictions. Clairement, les calculs à partir des données rhéologiques, du moins dans le cas d'un mélange aux fortes interactions, ne peuvent que fournir une idée de l'ordre de grandeur des temps de relaxation car l'interdépendance des processus de relaxation des composantes rend les choses beaucoup plus complexes que la simple théorie de Doi-Edwards. Cependant, les valeurs que prennent les $\tau_{3_{\text{PVPh}}}$ sont aux limites du temps expérimental et reposent en partie sur l'extrapolation de la courbe de relaxation au cours de la régression. Par conséquent, l'erreur est très importante car on ne sait quelle forme possède la courbe après la fin de l'expérience. Ainsi, il est hasardeux d'extraire des conclusions plus précises de ces données.

En conclusion, seul le τ_1 du PEO peut être raisonnablement assigné à un mécanisme de relaxation (relaxation de type Rouse) de la théorie de Doi-Edwards, les τ_2 et τ_3 étant trop grands pour apparaître au cours du temps expérimental. Ils devront être expliqués par d'autres types de processus.

Quant au PVPh, il est possible que les trois procédés principaux soient observés au cours de l'expérience. Cependant, il est pratiquement impossible de les départager avec certitude, bien que le premier temps (τ_1) puisse raisonnablement être assigné à la relaxation de type Rouse et qu'il soit probable que le dernier (τ_3) soit dû à la reptation.

Les coefficients A_1 , A_2 et A_3 Les coefficients A_1 , A_2 et A_3 sont des préfacteurs aux exponentielles proportionnels, du moins mathématiquement, à l'importance du processus de relaxation associé au cours du retour à l'état isotrope du système. Par contre, leur interprétation demeure floue dans le cadre d'une théorie concrète. Par exemple, Doi et Edwards³¹ stipulent que le stress anisotropique pendant le processus de la rétraction

s'écrit ainsi (entre τ_e et τ_R) :

$$\sigma_{\alpha\beta}(t) = \frac{c}{N} \frac{3k_B T}{Nb^2} \langle L(t) \rangle^2 Q_{\alpha\beta}(\vec{E}). \quad (4.3)$$

$\sigma_{\alpha\beta}$ est le stress anisotropique, c la concentration, $\langle L(t) \rangle$ la longueur moyenne de la chaîne primaire et $Q_{\alpha\beta}(\vec{E})$ un tenseur d'orientation. On remarque dans l'équation précédente que la longueur $\langle L(t) \rangle$ est au carré. Sachant que cette longueur répond à la statistique de Rouse, c'est-à-dire que $\langle L(t) \rangle \propto \exp(-t/\tau_R)$, il devient évident que le modèle à trois décroissances exponentielles ne procure pas *a priori* une forme convenable à apposer à la théorie de Doi-Edwards comprenant le processus de rétraction car il ne porte pas au carré le terme $\exp(-t/\tau_3)$.

Le modèle de Tassin-Monnerie et sa relation avec la théorie de Doi-Edwards

Tassin et Monnerie ont proposé une équation (équation 3.13)³⁴ qui nécessite l'emploi d'une variable de moins que le modèle à trois décroissances exponentielles. L'équation de Tassin et Monnerie respecte dans son ensemble les propositions de Doi-Edwards. Par exemple, l'expression en rapport avec τ_2 est portée au carré tout comme la forme proposée par Doi et Edwards pour la rétraction (équation 4.3).

Les coefficients de l'équation de Tassin-Monnerie possèdent tous une explication physique plus évidente que les préfacteurs de l'équation 3.12. Le paramètre d'ordre du réseau $\langle P_2 \rangle^{\text{réseau}}$ représente l'ordre régnant dans le système à la fin du processus de relaxation de type Rouse (après τ_e). À partir de ce moment, le retour à l'état isotrope est totalement dépendant du passage des bouts de chaînes à un point précis, c'est-à-dire la fin du tube topique de la chaîne en question. Tel que présenté à la figure 3.25, le $\langle P_2 \rangle^{\text{réseau}}$ du PVPh est dépendant de la composition en PEO, ce qui indique que la tortuosité de la chaîne est affectée par des enchevêtrements hétérogènes avec le PEO.²³ Cette observation corrobore l'analyse faite précédemment résultant en la conclusion que la rigidité des chaînes devait diminuer afin de satisfaire l'accroissement de L avec l'ajout de PEO. On n'observe pas le même comportement pour le PEO car il s'agit du constituant dilué dans le PVPh, le nombre d'enchevêtrements du PVPh avec le PEO devant être sensiblement le même à toutes les compositions étudiées.

Le deuxième paramètre de l'équation de Tassin-Monnerie est le taux d'élongation microscopique $\alpha(\lambda)$. Il demeure constant en fonction de la composition pour le PVPh alors que celui du PEO diminue avec l'incorporation de PEO (figure 3.26). Il semble logique que la diminution de α^{PEO} aille de paire avec l'augmentation de $L = Nb$ car la déformation peut être répartie sur un plus grand nombre de segments de chaîne. Cela signifie que la déformation totale est le résultat d'une petite déformation sur un grand nombre de segments de chaîne plutôt qu'un plus petit nombre de segments subisse une

plus grande déformation microscopique. Il est intéressant aussi que α^{PEO} soit inférieur ou égal à $\alpha^{\text{PVP}^{\text{h}}}$ à toutes les compositions malgré que le PEO possède une orientation plus élevée.

Les différences entre les temps caractéristiques déterminés par régression des deux modèles (décroissance exponentielle du troisième ordre et Tassin-Monnerie) ne sont pas significatives et les temps suivent la même évolution dans les deux cas. Les courbes de régression déterminées par les deux méthodes sont quasi identiques, sauf pour quelques exceptions. Ces facteurs militent en faveur de l'équivalence des deux expressions, mais comme le modèle de Tassin-Monnerie possède une variable en moins, il devrait être préféré.

Le problème majeur que l'on encourt avec l'utilisation du modèle de Tassin-Monnerie est que les courbes de relaxation sont modelées à l'aide de l'expression complète alors que, pour le PEO, il est évident que la rétraction et la reptation ne peuvent avoir lieu au cours du temps expérimental. Par conséquent, cela démontre bien la faiblesse des régressions non linéaires en ce sens qu'il est difficile de discerner ce qui est nécessaire et inutile dans l'équation afin d'obtenir un bon accord entre le modèle et les données. Il est par conséquent de n'utiliser les régressions que pour caractériser la forme des courbes.

D'autres modèles Des études de la relaxation d'orientation par biréfringence^{27,35} et PM-IRLD^{21,27-29,35,36} de plusieurs types de systèmes de polymères ont démontré que les processus de relaxation de la théorie de Doi-Edwards n'étaient pas suffisants pour décrire la forme de la courbe au cours du temps expérimental. Conséquemment, de nouveaux modèles sont nécessaires à l'interprétation des données expérimentales. Plusieurs propositions existent dans la littérature. Les principales tournent généralement autour des fluctuations de la longueur de chaîne³⁷⁻³⁹, de relaxation de la matrice (relâche de contrainte thermique^{40,41} et convective⁴²⁻⁵¹, dilatation du tube^{46,52-55}) et des interactions de courte distance ou nématiques^{33,56,57}.

Les effets de relaxation de la matrice sont répartis sur toute la largeur du spectre de relaxation. Ils ne présentent pas par conséquent de caractéristiques spécifiques (comme une forme exponentielle, par exemple) dans la courbe de relaxation. Cependant, ils pourraient être tenus pour responsable de la pente observée lors des paliers entre les relaxations plus importantes. Puisqu'on est en présence d'un système à deux distributions de masses molaires, il est probable que le polymère de plus faible masse molaire, qui de plus est le constituant majoritaire du mélange, entraîne la relaxation plus rapide de celui de plus haute masse par le biais de la relâche de contraintes thermique et cinétique.

En support à cette hypothèse, on peut évoquer que l'orientation des deux composantes est corrélée tout au long de la relaxation à plus forte composition en PVPh alors que l'on perd cette coopérativité au fur et à mesure que du PEO est ajouté au mélange.

On considère généralement que les fluctuations de la longueur de chaîne se produisent dans l'ordre de grandeur du temps de Rouse τ_R . Bien que, dans le cas du PEO, le processus de relaxation supplémentaire se produit plus tôt, entre τ_e et τ_R , les fluctuations de la longueur de chaîne ne sont pas à rejeter pour autant. À partir de τ_e , toute la relaxation d'orientation provenant de mouvements de la chaîne elle-même se résume à la résolution d'un problème de premier passage des bouts de la chaîne aux limites extrêmes du tube topique, après lequel un segment du tube est détruit. Afin d'accomplir la régénération du tube et le retour à l'état isotrope, le principal mode de mouvement est la reptation, mais la rétraction et la fluctuation de longueur permettent aussi la destruction de segments du tube déformé. Les fluctuations de la longueur de chaîne libèrent aussi du stress de la matrice car elles sont incluses dans le procédé de relâche de contraintes thermiques. Incidemment, l'inclusion de ce processus justifie une complétion d'une relaxation plus rapide que prédite par la stricte théorie de Doi-Edwards.

Doi et Watanabe ont proposé que les effets des interactions nématiques sont grands sur les propriétés optiques, mais faibles sur les propriétés viscoélastiques.⁵⁶ Merrill et coll. ont développé un modèle prenant compte du couplage de l'orientation localement.⁵⁸ Ce faisant, ils en sont arrivés à la conclusion que de nouveaux phénomènes de relaxation résultant du couplage de l'orientation peuvent être observés lors de la relaxation individuelle de composantes d'un mélange à plusieurs distributions de masses molaires. Les expériences d'Ylitalo et coll.^{59,60} sur la relaxation de systèmes bimodales de poly(éthylènepropylène) par biréfringence et dichroïsme tendent à supporter cette hypothèse. En effet, des contributions de l'autre composante apparaissent à la fois dans les courbes de relaxation de la plus courte et de la plus longue composante. Notre système est effectivement composé de deux éléments de masses molaires distancées et suffisamment élevées ($M_w > M_e$). De plus, la variation du $\langle P_2 \rangle$ des constituants en fonction de la composition laisse suggérer qu'il existe beaucoup d'enchevêtrements dissimilaires entre les chaînes (figure 3.12).^{23,61} Ainsi, le système PEO/PVPh tel qu'étudié est susceptible de présenter lui aussi des processus de relaxation dus au couplage de l'orientation entre les composantes. La figure 3.13 montre la relaxation du PEO dans les mélanges. Il a été suggéré que les sections C de la courbe de relaxation aux compositions de 25, 30 et 35 % en masse de PEO sont dus à un phénomène de relaxation distinct retardé au fur et à mesure de l'inclusion de PEO dans le mélange. À 40 %, cette section a disparu de la courbe. Il est possiblement décalé à l'extérieur du temps expérimental. Les différences de la forme des courbes de relaxation du PEO deviennent frappantes lorsqu'elles sont normalisées (figure 3.15). À 40 %, il devient apparent que la

relaxation ne se fait pas de la même manière à partir d'une centaine de secondes. Or, il a été démontré que l'orientation au cours de la relaxation à PEO40% n'est plus couplée, contrairement aux compositions PEO25% et PEO30% (figures 3.32 à 3.35). On propose par conséquent que la relaxation ayant cours durant la section C des courbes de relaxation du PEO puisse être l'incidence du couplage de l'orientation du PEO avec le PVPh. Le couplage de l'orientation peut aussi expliquer l'orientation résiduelle du PVPh à la fin du temps expérimental, le PEO demeurant assez fortement orienté jusqu'à la fin de l'expérience.

On ne peut passer sous le silence non plus la contribution de McLeish et ses divers collaborateurs.^{41,62-64} Bien qu'ils n'aient pas à proprement parler proposé de nouveaux processus de relaxation pour les polymères linéaires, ils ont beaucoup travaillé à intégrer les différents modèles en un seul et à tester la théorie contre l'expérience en utilisant des méthodes mathématiques analytiques et numériques. Ces analyses n'ont pas été effectuées sur notre système.

4.3 Les interactions spécifiques et la dynamique des polymères : les liens hydrogène et le mélange PEO/PVPh

Il est maintenant légitime de se questionner sur le rôle des interactions spécifiques sur la dynamique des polymères. Plus précisément, quel effet ont les liens hydrogène sur la relaxation d'un mélange de polymères ?

Les liens hydrogène assurent la compatibilité du système en fournissant une enthalpie favorable au mélange. Ils sont probablement aussi responsables du mixage intime des deux composantes au niveau de domaines nanométriques. Par contre, à la lumière du raisonnement précédemment exposé, il semblerait que l'influence des liens hydrogène sur la relaxation de l'orientation des deux composantes dans le mélange soit limitée.

En effet, le comportement global en relaxation, c'est-à-dire la relaxation presque complète du PVPh et celle beaucoup plus lente du PEO, tient surtout à la différence de masse molaire et de la densité des enchevêtrements. L'autre facteur majeur influençant la relaxation, le coefficient de friction, tel que mesuré par Cai et coll. pour le mélange PEO/PVPh, évolue à l'inverse de la concentration des liens hydrogène. Ces derniers n'agissent par conséquent probablement pas à ce niveau.

Le mélange PEO/PVPh présente un couplage de l'orientation à PEO25% et PEO30% alors que les deux polymères démontrent un découplage de relaxation à 35 et 40 % en masse de PEO (voir figures 3.32 à 3.35). Il devient apparent que l'accroissement de la concentration des liens hydrogène ne suffit pas à assurer un couplage de l'orientation. L'explication la plus plausible serait que l'augmentation de la concentration de PEO cause la formation de domaines de plus en plus grands, bien que toujours indétectables par DSC. Cependant, ils seraient suffisamment larges pour que la dynamique des chaînes en soit affectée. On peut se référer à la théorie de Lodge-McLeish portant sur la variation de concentration dans les mélanges de polymères²² pour plus de détails sur la formation de domaines locaux.

Dans un autre ordre d'idée, Pedrosa et coll.¹ rapportent que la densité d'énergie d'interaction B des mélanges modèles entre l'EPH (un équivalent de faible masse du PVPh) et les équivalents de PEO (des éthers de faibles masses) décroît avec la fraction d'EPH. C'est-à-dire que plus il y a d'EPH dans le mélange, plus la densité d'énergie B est grande et négative. Ceci est en directe corrélation avec la tendance observée à ce que les temps de relaxation s'écartent et avec la perte de coopérativité lors de la décroissance du contenu en PVPh dans le mélange de polymères. Peut-être que la concentration des liens hydrogène ne fait pas augmenter le coefficient de friction de façon appréciable, mais plutôt que c'est la façon dont les composantes sont mélangées qui a la plus grande influence sur la façon dont ils interagissent. Par exemple, à plus forte concentration en PVPh, le PEO se trouve à être plus dilué dans la matrice de PVPh et la pelote du PEO risque d'être plus interpénétrée par le PVPh qu'à plus faibles concentrations en celui-ci. Par conséquent, le coefficient de friction en serait affecté par le biais de la densité d'énergie d'interaction.

Bibliographie

- [1] P. PEDROSA, J. A. POMPOSO, E. CALAHORRA et M. CORTAZAR. On the Glass Transition Behavior, Interaction Energies, and Hydrogen-Bonding Strengths of Binary Poly(P-vinylphenol)/Polyether Blends. *Macromolecules* **27** 102–9 (1994).
- [2] P. PEDROSA, J. A. POMPOSO, E. CALAHORRA et M. CORTAZAR. Crystallization of Poly(ethylene oxide) in Binary Blends Containing Poly(p-vinyl phenol). *Polymer* **36** 3889–97 (1995).
- [3] C. QIN, A. T. N. PIRES et L. A. BELFIORE. Morphological and Physicochemical Interactions in Semicrystalline Polymer-Polymer Blends. *Polymer Communications* **31** 177–82 (1990).

- [4] J. J. SOTELE, V. SOLDI et A. T. N. PIRES. Characterization and Morphology of Novolak or Poly(vinyl phenol)/Poly(ethylene oxide) Blends. *Polymer* **38** 1179–1185 (1997).
- [5] X. ZHANG, K. TAKEGOSHI et K. HIKICHI. Composition Dependence of the Miscibility and Phase Structure of Amorphous/Crystalline Polymer Blends as Studied by High-Resolution Solid-State Carbon-13 NMR Spectroscopy. *Macromolecules* **25** 2336–40 (1992).
- [6] X. ZHANG, K. TAKEGOSHI et K. HIKICHI. Molecular Motion in a Blend of Poly(vinylphenol) and Poly(ethylene oxide) as Studied by High-Resolution Solid-State Carbon-13 NMR Spectroscopy. *Macromolecules* **26** 2198–201 (1993).
- [7] S. RINDERKNECHT. *Étude de l'orientation dans un mélange de polymères à interactions par liaisons hydrogène*. Mémoire de maîtrise, Université Laval (1997).
- [8] H. CAI, A. AIT-KADI et J. BRISSON. Dynamic Rheological Analysis of a Miscible Blend Showing Strong Interactions. *Polymer* **44** 1481–1489 (2003).
- [9] H. CAI et J. BRISSON. Quantitative Analysis of Hydrogen Bonding in Poly(4-vinylphenol) Blends Using Near Infrared Spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **11** 183–191 (2003).
- [10] H. CAI, A. AIT-KADI et J. BRISSON. Rheological Quantification of Molecular Parameters : Application to a Hydrogen Bond Forming Blend. *Journal of Applied Polymer Science* **93** 1623–1630 (2004).
- [11] P.-G. DE GENNES. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, London (1979).
- [12] H. DONG, J.-K. HYUN, C. DURHAM et R. A. WHEELER. Molecular Dynamics Simulations and Structural Comparisons of Amorphous Poly(ethylene oxide) and Poly(ethylenimine) Models. *Polymer* **42** 7809–7817 (2001).
- [13] S. KAWAGUCHI, G. IMAI, J. SUZUKI, A. MIYAHARA, T. KITANO et K. ITO. Aqueous Solution Properties of Oligo- and Poly(ethylene oxide) by Static Light Scattering and Intrinsic Viscosity. *Polymer* **38** 2885–2891 (1997).
- [14] J. BANDRUP, E. H. IMMERGUT et E. A. GRULKE. *Polymer Handbook*. John Wiley & Sons, New York, Toronto, 4^e édition (1999).
- [15] Y. TAKAHASHI, I. SUMITA et H. TADOKORO. Structural Studies of Polyethers. IX. Planar Zigzag Modification of Poly(ethylene oxide). *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **11** 2113–22 (1973).

- [16] Y. TAKAHASHI et H. TADOKORO. Structural Studies of Polyethers, $-(\text{CH}_2)_m\text{-O-}$ $_n$. X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **6** 672–5 (1973).
- [17] J. D. FERRY. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 3^e édition (1980).
- [18] H. CAI. *Rheological and NIR Investigations of the Hydrogen Bond Forming Poly(vinyl phenol)/Poly(ethylene oxide) Blend*. Thèse de doctorat, Université Laval (2002).
- [19] S. RINDERKNECHT et J. BRISSON. Orientation of a Miscible Polymer Blend with Strong Interchain Hydrogen Bonds : Poly(vinylphenol)-Poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **32** 8509–8516 (1999).
- [20] Y. ZHAO, C. G. BAZUIN et R. E. PRUD'HOMME. Infrared Dichroic Study of Orientation Using Ionomers. *Macromolecules* **22** 3788–93 (1989).
- [21] C. PELLERIN, I. PELLETIER, M. PÉZOLET et R. E. PRUD'HOMME. Influence of the Reference Temperature on the Orientation and Relaxation of Miscible Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Blends. *Macromolecules* **36** 153–161 (2003).
- [22] T. P. LODGE et T. C. B. MCLEISH. Self-Concentrations and Effective Glass Transition Temperatures in Polymer Blends. *Macromolecules* **33** 5278–5284 (2000).
- [23] Y. ZHAO, R. E. PRUD'HOMME et C. G. BAZUIN. Infrared Dichroism Study of Orientation and Relaxation in Miscible Polymer Blends Containing a Small Amount of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). *Macromolecules* **24** 1261–8 (1991).
- [24] J. P. FAIVRE, Z. XU, J. L. HALARY, B. JASSE et L. MONNERIE. Orientation and Relaxation in Uniaxially Stretched Poly(o-chlorostyrene)-Polystyrene Blends. *Polymer* **28** 1881–6 (1987).
- [25] E. ABTAL et R. E. PRUD'HOMME. Study of the Orientation of Poly(styrene)/Poly(vinyl methyl ether) Blends Relative to the Glass Transition Temperature. *Macromolecules* **27** 5780–6 (1994).
- [26] L. MESSÉ. *Orientation et relaxation dans le polystyrène et des mélanges miscibles à base de polystyrène : étude par modulation de polarisation infrarouge et biréfringence*. Thèse de doctorat, Université Laval (1998).
- [27] L. MESSÉ, M. PÉZOLET et R. E. PRUD'HOMME. Molecular Relaxation Study of Polystyrene : Influence of Temperature, Draw Rate and Molecular Weight. *Polymer* **42** 563–575 (2000).

- [28] L. MESSE et R. E. PRUD'HOMME. Orientation and Relaxation Study of Polystyrene : Polystyrene/Poly(Phenylene Oxide) Blends. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **38** 1405–1415 (2000).
- [29] C. PELLERIN, R. E. PRUD'HOMME et M. PÉZOLET. Orientation and Relaxation Study of Miscible Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Blends. *Macromolecules* **33** 7009–7015 (2000).
- [30] J. F. TASSIN, L. MONNERIE et L. J. FETTERS. Infrared Dichroism Study of the Relaxation of Selected Segments along a Stretched Polymer Chain and Comparison with Theoretical Models. *Macromolecules* **21** 2404–12 (1988).
- [31] M. DOI et S. F. EDWARDS. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, Oxford University Press, Oxford, New York, reprint with corrections édition (1986).
- [32] C. TSENOGLOU. Network Architecture and Modulus of Miscible Heteropolymer Blends. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **26** 2329–39 (1988).
- [33] M. DOI, D. PEARSON, J. KORNFIELD et G. FULLER. Effect of Nematic Interaction in the Orientational Relaxation of Polymer Melts. *Macromolecules* **22** 1488–90 (1989).
- [34] J. F. TASSIN et L. MONNERIE. Molecular Weight Effects in the Relaxation of Orientation of Polystyrene Chains as Revealed by Infrared Dichroism. *Macromolecules* **21** 1846–54 (1988).
- [35] A. K. OULTACHE, X. KONG, C. PELLERIN, J. BRISSON, M. PÉZOLET et R. E. PRUD'HOMME. Orientation and Relaxation of Orientation of Amorphous Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymer* **42** 9051–9058 (2001).
- [36] C. DUCHESNE, X. KONG, J. BRISSON, M. PÉZOLET et R. E. PRUD'HOMME. Molecular Orientation and Relaxation of Poly(ethylene terephthalate) by Polarization Modulation Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* **35** 8768–8773 (2002).
- [37] M. DOI. Explanation for the 3.4 Power Law of Viscosity of Polymeric Liquids on the Basis of the Tube Model. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition* **19** 265–73 (1981).
- [38] M. DOI. Explanation for the 3.4-Power Law for Viscosity of Polymeric Liquids on the Basis of the Tube Model. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **21** 667–84 (1983).
- [39] S. T. MILNER et T. C. B. MCLEISH. Reptation and Contour-Length Fluctuations in Melts of Linear Polymers. *Physical Review Letters* **81** 725–728 (1998).

- [40] W. W. GRAESSLEY. Entangled Linear, Branched and Network Polymer Systems - Molecular Theories. *Advances in Polymer Science* **47** 67–117 (1982).
- [41] A. E. LIKHTMAN et T. C. B. MCLEISH. Quantitative Theory for Linear Dynamics of Linear Entangled Polymers. *Macromolecules* **35** 6332–6343 (2002).
- [42] P. G. DE GENNES. Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model. *Macromolecules* **9** 587–93 (1976).
- [43] M. DAOUD et P. G. DE GENNES. Some Remarks on the Dynamics of Polymer Melts. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **17** 1971–81 (1979).
- [44] M. RUBINSTEIN. Discretized Model of Entangled-Polymer Dynamics. *Physical Review Letters* **59** 1946–9 (1987).
- [45] M. RUBINSTEIN et R. H. COLBY. Self-Consistent Theory of Polydisperse Entangled Polymers : Linear Viscoelasticity of Binary Blends. *Journal of Chemical Physics* **89** 5291–306 (1988).
- [46] J. L. VIOVY, M. RUBINSTEIN et R. H. COLBY. Constraint Release in Polymer Melts : Tube Reorganization versus Tube Dilation. *Macromolecules* **24** 3587–96 (1991).
- [47] G. IANNIRUBERTO et G. MARRUCCI. On Compatibility of the Cox-Merz Rule with the Model of Doi and Edwards. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **65** 241–246 (1996).
- [48] G. IANNIRUBERTO et G. MARRUCCI. Convective Orientational Renewal in Entangled Polymers. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **95** 363–374 (2000).
- [49] G. IANNIRUBERTO et G. MARRUCCI. A Multi-Mode CCR Model for Entangled Polymers with Chain Stretch. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **102** 383–395 (2002).
- [50] G. MARRUCCI. Dynamics of Entanglements : A Nonlinear Model Consistent with the Cox-Merz Rule. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **62** 279–89 (1996).
- [51] D. W. MEAD, R. G. LARSON et M. DOI. A Molecular Theory for Fast Flows of Entangled Polymers. *Macromolecules* **31** 7895–7914 (1998).
- [52] G. MARRUCCI et J. J. HERMANS. Nonlinear Viscoelasticity of Concentrated Polymeric Liquids. *Macromolecules* **13** 380–7 (1980).
- [53] G. MARRUCCI. Relaxation by Reptation and Tube Enlargement : A Model for Polydisperse Polymers. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **23** 159–77 (1985).

- [54] J. L. VIOVY, L. MONNERIE et J. F. TASSIN. Tube Relaxation : A Necessary Concept in the Dynamics of Strained Polymers. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **21** 2427–44 (1983).
- [55] J. L. VIOVY. Tube Relaxation : A Quantitative Molecular Model for the Viscoelastic Plateau of Entangled Polymeric Media. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **23** 2423–42 (1985).
- [56] M. DOI et H. WATANABE. Effect of Nematic Interaction on the Rouse Dynamics. *Macromolecules* **24** 740–4 (1991).
- [57] J. P. JARRY et L. MONNERIE. Effects of a Nematic-like Interaction in Rubber Elasticity Theory. *Macromolecules* **12** 316–20 (1979).
- [58] W. W. MERRILL, M. TIRRELL, J. F. TASSIN et L. MONNERIE. Diffusion and Relaxation in Oriented Polymer Media. *Macromolecules* **22** 896–908 (1989).
- [59] C. M. YLITALO, J. A. KORNFIELD, G. G. FULLER et D. S. PEARSON. Molecular Weight Dependence of Component Dynamics in Bidisperse Melt Rheology. *Macromolecules* **24** 749–58 (1991).
- [60] C. M. YLITALO, J. A. ZAWADA, G. G. FULLER, V. ABETZ et R. STADLER. Oligomers as Molecular Probes of Orientational Coupling Interactions in Polymer Melts and Networks. *Polymer* **33** 2949–60 (1992).
- [61] H. SAITO, H. MIYASHITA et T. INOUE. Cooperative Chain Relaxation in a Single-Phase Mixture of Dissimilar Polymers : Definition and Implication of the Cooperativity. *Macromolecules* **25** 1824–7 (1992).
- [62] T. C. B. MCLEISH. Tube Theory of Entangled Polymer Dynamics. *Advances in Physics* **51** 1379–1527 (2002).
- [63] A. E. LIKHTMAN, S. T. MILNER et T. C. B. MCLEISH. Microscopic Theory for the Fast Flow of Polymer Melts. *Physical Review Letters* **85** 4550–4553 (2000).
- [64] R. S. GRAHAM, A. E. LIKHTMAN, T. C. B. MCLEISH et S. T. MILNER. Microscopic Theory of Linear, Entangled Polymer Chains under Rapid Deformation Including Chain Stretch and Convective Constraint Release. *Journal of Rheology (New York, NY, United States)* **47** 1171–1200 (2003).

Conclusion et perspectives

Conclusion

Le phénomène de relaxation d'orientation dans un mélange de polymères formant des liens hydrogène a été étudié par PM-IRLD. Le PM-IRLD, une technique de spectroscopie infrarouge, permet des mesures de dichroïsme rapides (à des intervalles d'environ 1,6 s) grâce à la double modulation du signal induite par l'interféromètre de Michelson (modulation à basse fréquence) et par le PEM (modulation à haute fréquence $\nu_{eff} = 100$ kHz). Parmi les principaux avantages du PM-IRLD figure la possibilité de mesurer simultanément l'orientation de différentes composantes d'un mélange, si une vibration appropriée est disponible.

Le mélange PEO/PVPh a été étudié car il présente la particularité de former des liens hydrogène contribuant à rendre le mélange miscible à des fractions massiques de PEO allant de 0 à 50 % en masse. Dans ce domaine de compositions, le système n'exhibe par DSC qu'une seule T_g relativement étroite, confirmant ainsi la miscibilité à une échelle de 20 à 30 nm¹ des mélanges préparés par évaporation d'une solution 8 % m/V dans l'alcool benzylique. Aucun pic de cristallinité n'est observé en deçà d'une fraction massique de 50 % en PEO. Les spectres infrarouge montrent que les vibrations associées à la structure cristalline du PEO disparaissent lors du mélange avec le PVPh pour adopter le profil du spectre du PEO amorphe. Aussi loin que le permettent d'assurer les techniques de DSC et de spectroscopie infrarouge, le mélange est complètement amorphe aux compositions étudiées.

Les films autosupportés préparés par pressage, d'une épaisseur de 20 à 30 μm , ont été déformés à une température de référence de $T_{gf} + 2, 6$ et 10 °C jusqu'à un taux d'élongation de $\lambda = 1,5$. La masse molaire M_w du PEO a été variée entre 830 000 g/mol et 340 000 g/mol alors que celle du PVPh était de 32 800 g/mol. À l'inverse, la masse molaire entre enchevêtrements M_e du PEO (2 200 g/mol) était beaucoup plus faible que celle du PVPh (29 300 g/mol), signifiant que le PEO est beaucoup plus enchevêtré que

le PVPh dans l'homopolymère. Si on applique le modèle de Tsenoglou² à ce système, on trouve que la M_e de chacun des constituants dans le mélange, à une composition donnée, se trouve à une valeur intermédiaire entre ces deux extrêmes.³

Une orientation de symétrie uniaxe est ainsi induite par élongation tel qu'en fait foi la grandeur et le signe de la différence dichroïque ΔA des vibrations propres à chacun des polymères (951 cm^{-1} pour le PEO et 3 021 cm^{-1} pour le PVPh). Le ΔA observé à 951 cm^{-1} est positif corroborant un angle α , formé entre la vibration et l'axe de la chaîne, de 48° ainsi qu'une orientation préférentielle des segments dans la direction de la déformation. Celui mesuré à 3 021 cm^{-1} est négatif, en harmonie avec un angle α de 90° et une orientation préférentielle des segments dans la direction de la déformation. L'intensité du ΔA des deux composantes diminuait au cours du temps expérimental, indiquant une relaxation de l'orientation. À la fin du temps expérimental, le ΔA n'était plus détectable pour la vibration du PVPh, signifiant un retour à l'état isotrope du polymère alors que le ΔA de la vibration du PEO demeurait mesurable, ce qui veut dire que les segments du PEO possèdent encore une orientation préférentielle.

Il a été démontré que, suite à la déformation, le PEO est beaucoup plus orienté que le PVPh à toutes les concentrations. Ce phénomène a été attribué au fait que le PEO relaxe moins en raison d'une valeur de M_e beaucoup plus faible que celle du PVPh. Par ailleurs, il a été observé que l'inclusion de PEO dans le mélange promeut l'orientation du PVPh par l'accroissement du nombre d'enchevêtrements hétérogènes.⁴

Au cours de la relaxation d'orientation, le PVPh retourne à un état isotrope à l'intérieur du temps expérimental. Il a été suggéré que les trois processus de relaxation proposés par Doi et Edwards, la relaxation de type Rouse, la rétraction et la reptation, surviennent pour cette composante durant l'expérience afin que $\langle P_2 \rangle^{\text{PVPh}} \approx 0$. Cependant, ils seraient trop rapprochés dans le temps pour que la courbe de relaxation du PVPh présente distinctement les profils caractéristiques de ceux-ci.

Quant au PEO, dont la M_w est beaucoup plus élevée et la M_e beaucoup plus basse, il n'aurait le temps que de compléter la relaxation du type Rouse. Pour un polymère de cette taille et de M_e comparable, on calcule que, à la température de travail, la rétraction devrait se faire dans un ordre de grandeur de semaines alors que la reptation serait complétée dans l'ordre de grandeur d'une année. Cependant, l'interprétation du profil de la courbe de relaxation du PEO suggère qu'un processus de relaxation supplémentaire surviendrait après la relaxation de type Rouse. L'hypothèse a été émise que ce processus de rétraction soit entraîné par la relaxation plus rapide du PVPh par le biais d'interactions nématiques.⁵

Il a été observé que la relaxation des deux polymères était retardée par l'inclusion de PEO au mélange. Afin d'expliquer ce phénomène, on a proposé que le PEO, possédant une M_e plus élevée, rend les chaînes des deux composantes plus tortueuses et enchevêtrées dans le mélange. Il a été impossible de relier explicitement l'accroissement de la concentration de liens hydrogène au retard de la relaxation.

Deux modèles mathématiques ont été utilisés et comparés afin d'extraire les temps caractéristiques des courbes de relaxation. Il a été trouvé qu'ils donnaient des résultats semblables, bien que le modèle de Tassin-Monnerie nécessite une variable ajustable de moins que le modèle à trois décroissances exponentielles. Le premier temps caractéristique τ_1 du PEO augmente constamment avec la fraction massique en PEO, entre PEO25% et PEO40%. Le τ_1 du PVPh montre un maximum à PEO35%, que l'on attribue à une compétition entre les effets de la M_e et du coefficient de friction ζ d'un côté et de la diminution de la température de travail de l'autre. Le deuxième temps caractéristique τ_2 des deux polymères suit la même évolution que le τ_1 respectif. L'erreur sur le troisième temps caractéristique τ_3 a été jugée trop importante pour tirer des conclusions de ce paramètre.

Il a été trouvé qu'il y a couplage de l'orientation à des concentrations de PEO25% et PEO30% alors que le couplage est perdu aux concentrations plus fortes en PEO. La raison qui est évoquée en hypothèse est qu'il commencerait à avoir la formation de domaines riches en PEO et non détectables par DSC. La dynamique des chaînes s'en trouverait affectée car la concentration locale ressentie par les segments de chaîne ne serait plus homogène au travers de l'échantillon, affectant localement les propriétés.^{6,7} On peut donc déduire de cette observation que l'accroissement de la concentration de liens hydrogène PEO/PVPh ne suffit pas à assurer un couplage de l'orientation entre les composantes de ce système à toutes les concentrations.

Finalement, malgré que la concentration de liens hydrogène PEO/PVPh varie avec la composition en PEO dans le mélange, il semblerait que la dynamique des chaînes soit encore grandement dominée par la M_w des composantes ainsi que par la variation de la M_e en fonction de la fraction massique en PEO. Il est difficile de dégager le véritable rôle des liens hydrogène dans la relaxation d'un mélange de polymères. Néanmoins, ils ont un effet concret sur la miscibilité et l'échelle à laquelle le mélange est homogène. Ils ont peut-être une influence sur l'efficacité des interactions de longue portée des segments, par exemple.

Perspectives

Afin de répondre un certain nombre de questions demeurées ouvertes suite à cette étude, il serait intéressant de suggérer quelques voies à explorer.

Certaines de nos hypothèses nécessiteraient une connaissance plus approfondie de la morphologie du mélange PEO/PVPh à l'échelle nanométrique afin d'être validées. Par exemple, il pourrait être possible de teindre préférentiellement à l'aide d'oxyde d'osmium ou d'oxyde de rubidium les domaines riches en une composante afin d'obtenir une différence de contraste suffisante pour des images en microscopie électronique à transmission. De plus, la microscopie à force atomique en mode différence de phase pourrait être utilisée pour visualiser les domaines sur la facette d'une fracture.

En ce qui concerne les liens hydrogène, il serait intéressant d'avoir un meilleur contrôle sur leur concentration. On pourrait y arriver par divers moyens. Tout d'abord, on pourrait étudier comparativement le comportement de mélanges fait à partir de PVPh et de poly(oxyéthylène), poly(oxyéthylène) et poly(oxypropylène). La densité de groupements éther comparativement aux CH_2 aliphatiques pourrait avoir un effet sur la formation des liens hydrogène et tous ces polymères sont supposés avoir une fenêtre de miscibilité convenable avec le PVPh. Deuxièmement, on pourrait utiliser un solvant approprié afin de briser les liens hydrogène de manière contrôlée. Cependant, cette méthode aurait comme grand désavantage que le solvant agirait très certainement comme plastifiant et modifierait par le fait même la viscoélasticité de l'échantillon. Une autre option serait de mesurer la concentration des liens H dans le NIR comme l'a fait Haijun Cai en se servant d'harmoniques des elongations OH en temps réel, au cours de l'elongation et de la relaxation d'orientation subséquente.

La diffusion de neutrons est une expérience qu'il serait extrêmement intéressant de mener sur des chaînes étiquetées par du deutérium. Elle permettrait de mesurer le rayon de gyration d'une pelote de polymère à l'intérieur du mélange et de suivre la dynamique des segments étiquetés.

Une autre méthode plus accessible de mesure d'orientation que l'on pourrait mettre à profit est la spectroscopie Raman. Ce type de spectroscopie permettrait de mesurer le $\langle P_2 \rangle$ et le $\langle P_4 \rangle$ d'échantillons trempés. Le $\langle P_4 \rangle$ améliorerait l'approximation que l'on fait de la distribution d'orientation $N(\theta)$.

Un autre point qui permettrait d'améliorer l'étude serait de faire de simples mesures en traction sur les échantillons à différentes températures et de mesurer les courbes de

la force imposée à l'échantillon pour le conserver à une longueur donnée. Ce type de mesures, surtout si elles sont effectuées en même temps que les mesures spectroscopiques, pourraient établir si le $\langle P_2 \rangle$ varie bel et bien linéairement avec le stress tel que le stipulent Doi et Edwards (hypothèse de l'alignement indépendant). De plus, il pourrait être possible d'établir si certains temps caractéristiques (tel que le τ_2 suggéré par Messé et coll.) ne seraient pas spécifiques aux mesures optiques alors que les processus qui leur sont associés seraient indétectables par rhéologie.

Afin de mettre à profit encore le PM-IRLD, on pourrait faire une expérience où une chaîne serait incluse dans une matrice réticulée. La chaîne aurait alors tout le loisir de procéder aux processus de relaxation proposés par Doi-Edwards sans bénéficier des effets de la matrice tels que les relâches de contrainte car l'environnement immédiat de la chaîne ne pourrait procéder à la rétraction ni à la reptation. De plus, on pourrait faire des mesures de relaxation d'orientation sur une matrice complètement réticulée dont le seul processus de relaxation disponible en théorie serait la relaxation de type Rouse, sur une matrice partiellement réticulée, dont certaines branches auraient la possibilité de procéder à la rétraction et sur le polymère analogue non réticulé qui disposerait de toute la gamme des processus de relaxation naturellement disponibles à une chaîne. Ces expériences permettraient de découpler les effets des différents processus et de la matrice et de les « isoler » le mieux possible.

D'autres systèmes qui pourraient présenter un intérêt à étudier en PM-IRLD incluent les polymères rigides, afin de tester l'influence de la rigidité d'un segment et de la tortuosité de la chaîne sur la relaxation, et les polymères étoilés, afin de tester la théorie que Milner-McLeish ont récemment proposée afin d'expliquer la relaxation mesurée par rhéologie.

Finalement, la microscopie à force atomique pourrait de plus être utilisée afin d'étudier les forces en jeu dans le dégagement et l'élongation d'une chaîne unique. Si cette chaîne était à l'origine emprisonnée dans une matrice d'un polymère et que le bout de la chaîne était fonctionnalisé de manière qu'il serait possible d'« accrocher » la chaîne à la pointe du microscope, il serait alors possible en effectuant une traction de la dégager. Par ce fait même, les forces mesurées donneraient des indications sur la friction ressentie par la chaîne et de l'effet des enchevêtrements.

Bibliographie

- [1] W. J. MACKIGHT, F. E. KARASZ et J. R. FRIED. Solid State Transition Behavior of Blends. Dans D. R. PAUL et S. NEWMAN (rédacteurs), *Polymer Blends*, tome 1,

page 178. Academic Press, New York (1978).

- [2] C. TSENOGLOU. Network Architecture and Modulus of Miscible Heteropolymer Blends. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **26** 2329–39 (1988).
- [3] H. CAI, A. AIT-KADI et J. BRISSON. Dynamic Rheological Analysis of a Miscible Blend Showing Strong Interactions. *Polymer* **44** 1481–1489 (2003).
- [4] Y. ZHAO, R. E. PRUD'HOMME et C. G. BAZUIN. Infrared Dichroism Study of Orientation and Relaxation in Miscible Polymer Blends Containing a Small Amount of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). *Macromolecules* **24** 1261–8 (1991).
- [5] M. DOI, D. PEARSON, J. KORNFIELD et G. FULLER. Effect of Nematic Interaction in the Orientational Relaxation of Polymer Melts. *Macromolecules* **22** 1488–90 (1989).
- [6] T. P. LODGE et T. C. B. MCLEISH. Self-Concentrations and Effective Glass Transition Temperatures in Polymer Blends. *Macromolecules* **33** 5278–5284 (2000).
- [7] C. PELLERIN, I. PELLETIER, M. PÉZOLET et R. E. PRUD'HOMME. Influence of the Reference Temperature on the Orientation and Relaxation of Miscible Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Blends. *Macromolecules* **36** 153–161 (2003).

Annexe A

La fonction de corrélation

Les mesures d'une valeur physique A appartenant à un système à l'équilibre varieront dans le temps autour de la valeur moyenne $\langle A \rangle$. Pour ce paramètre, il est possible de définir une fonction de corrélation dans le temps telle que

$$C_{AA}(t) = \langle A(t)A(0) \rangle. \quad (\text{A.1})$$

La fonction de corrélation est donc la moyenne dans le temps du produit $A(t)A(0)$ sur plusieurs mesures. À $t = 0$, la corrélation est totale et $C_{AA}(0) = \langle A^2 \rangle$. Plus le temps avance, moins le produit est corrélé et $C_{AA}(t)$ finit par tendre vers $C_{AA}(t) = \langle A(t) \rangle \langle A(0) \rangle = \langle A \rangle^2$. L'expression générale pour calculer la fonction de corrélation est la suivante :

$$\langle A(t)A(0) \rangle = \int dx \int dx' A(x) A(x') G(x, x'; t) \Psi_{eq}(x'), \quad (\text{A.2})$$

où $A(x)$ et $A(x')$ sont les valeurs de A quand le système est dans l'état x et x' respectivement, $\Psi_{eq}(x')$ est la fonction de distribution de la conformation du polymère à l'état d'équilibre et $G(x, x'; t)$ est la fonction de Green. La fonction de Green est une fonction de partition. Dans le cas présent, elle représente le poids statistique d'un système qui était dans l'état x' au temps $t = 0$ et qui se trouve dans l'état x au temps t . Le temps t auquel $C_{AA}(t) - \langle A \rangle^2$ sera égal à $1/e (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)$ est le temps caractéristique de corrélation τ_C pour lequel

$$\langle A(t)A(0) \rangle \propto \exp\left(\frac{-t}{\tau_C}\right). \quad (\text{A.3})$$

Annexe B

Protocole expérimental en PM-IRLD

Toutes les mesures en spectroscopie sont faites sur le montage du PM-IRLD (voir 1.2). La dimension de l'iris et la gain du préamplificateur doivent demeurer constants tout au long des manipulations.

B.1 Préparation de l'appareil

Installer tous les accessoires nécessaires, dont l'étireuse, sur le spectromètre. S'assurer que les raccordements sont correctement effectués et que le polariseur du PEM est en position p. Asseoir le détecteur approprié sur son support et le remplir d'azote liquide. Laisser le détecteur refroidir pendant une vingtaine de minutes. Le spectromètre demeure généralement allumé, s'il est éteint, remédier à la situation. Allumer, dans l'ordre, les filtres électroniques, l'amplificateur synchrone, le contrôleur du PEM, l'alimentation du détecteur et l'ordinateur. Le spectromètre devrait être ajusté à une résolution de 8 cm^{-1} et à une vitesse de miroir de $1,0 \text{ cm/s}$. La vitesse du miroir est sélectionnée grâce à une boîte électrique spécialement conçue. Ajuster les paramètres des filtres électriques en fonction du domaine spectral à l'étude, tel que donnés dans le tableau 2.1. Ouvrir l'iris du spectromètre à un diamètre approprié (entre 1,0 et 2,5 cm) de façon à pouvoir conserver le même diamètre avec et sans l'échantillon. Il faut l'ajuster afin d'éviter que le détecteur ne sature, tout en étant assez large afin d'obtenir un signal suffisamment fort en présence de l'échantillon. Un diamètre d'environ 2 cm est généralement approprié pour travailler avec des échantillons de mélange PEO/PVPh de

30 μm d'épaisseur. Si le détecteur MCT de Belov est utilisé (le seul à utiliser un préamplificateur réglable), ajuster le gain du préamplificateur à « B ». À l'aide de la fonction « Intensity Adjustment » du logiciel d'acquisition « Acquire », régler la position du détecteur afin d'obtenir le signal maximal.

B.2 Notes sur les conditions d'acquisition de spectres

Les spectres statiques font l'objet de 200 balayages à une résolution de 8 cm^{-1} , à raison de 150 balayages par seconde. Les conditions des spectres dynamiques sont variables et adaptées à chaque tranche de temps. La relaxation est, dans le cas de cette étude, divisée en trois parties : B, C et D. Dans la partie B, on fait l'acquisition de 180 spectres représentant la sommation de quatre balayages au rythme d'un spectre toutes les 1,6 s pour un total de 288 s. Les 90 spectres de la partie C sont l'accumulation de 30 balayages chacun. Il y a un écart de 12 s entre chaque spectre et le temps d'acquisition pour cette partie est de 1 080 s. Finalement, la partie D est constituée de 80 spectres de 75 balayages de 30 s. Elle dure 2 400 s pour une durée totale de mesure de relaxation d'un peu plus d'une heure. Parfois, la durée de la partie D est doublée.

Le canal A transporte le signal I_{DC} , soit le signal semblable au simple faisceau en IRTF et le canal B transporte le signal I_{AC} , c'est-à-dire le signal démodulé par l'amplificateur synchrone. Les signaux des canaux A et B seront sauvegardés respectivement dans des fichiers avec les terminaisons *.rwa et *.rwb.

B.3 Signal de fond

Lorsque le signal est optimisé, s'assurer que tout le montage est en place et acquérir sur les canaux A et B le signal de fond lorsque le PEM est en place (spectre A2, la lettre majuscule suivie d'un chiffre dénote le suffixe apposé à l'identifiant de l'échantillon servant à créer un nom unique pour le spectre). Ajouter ensuite un polariseur dans le montage et enregistrer les spectres de calibration en polarisation s et p (spectres A3 et A4). Enlever le PEM du chemin optique et enregistrer le signal de fond avec un polariseur en position p et s (spectres P1 et S1) et finalement sans PEM et sans polariseur (spectre X1). Pour les spectres de type Px, Sx et Xx, seul le canal A (fichier *.rwa) est nécessaire.

B.4 Échantillon isotrope

Insérer l'échantillon dans l'étireuse, ajuster le contrôleur à la température de travail et laisser la température s'équilibrer (généralement, au moins 45 minutes). Lorsque la température est stable à $\pm 0,1$ °C, attendre 15 minutes supplémentaires et acquérir un spectre simple faisceau de l'échantillon seul (spectre X2). Ajouter alors le polariseur dans chemin optique et prendre des spectre simple faisceau de l'échantillon en polarisation s et p (spectres S2 et P2). Enlever le polariseur, remettre le PEM à sa place et acquérir le spectre A5 de l'échantillon sur les canaux A et B.

B.5 Déformation et mesure de la relaxation

On s'apprête par la suite à acquérir la partie B de la relaxation d'orientation. Il faut entrer les paramètres d'acquisition des spectres et s'assurer que le contrôleur de l'étireuse est ajusté aux bons réglages (se référer à la section 2.3.1). Démarrer, simultanément, l'acquisition des spectres, la déformation et le chronomètre. Noter que les quelques premiers spectres seront mesurés au cours de la période de déformation d'une durée de 6,4 s. À la fin de la partie B, entrer immédiatement les paramètres pour la partie C et recommencer l'acquisition. Noter le temps auquel l'acquisition de la partie C débute et répéter pour la partie D. Il est important de procéder rapidement afin que l'intervalle où il n'y a aucune mesure soit le plus petit possible.

B.6 Après la relaxation

Après la mesure de la relaxation, prendre un spectre statique du canal A et B avec le PEM en place (spectre A6). Enlever par la suite le PEM et prendre un spectre simple faisceau X3 de l'échantillon seul. Ajouter un polariseur, enregistrer un spectre P3 en position p et un spectre S3 en position s. Démonter finalement l'échantillon de l'étireuse. Mesurer les distances entre les marques afin de vérifier le taux d'élongation et l'homogénéité de la déformation. Enregistrer de nouveau les signaux de fond en polarisation s et p (spectres S4 et P4) et sans polariseur (spectre X4).

B.7 Traitement préliminaire des spectres

En utilisant le logiciel « Acquire », on fait le ratio des spectres *.rwb par *.rwa pour obtenir la quantité S , telle que définie par l'éq. 1.94, qui sera stockée dans le fichier *.trb correspondant. On fait ce traitement uniquement pour les spectres portant les suffixes Ax , Bx , Cx et Dx .

Quant aux spectres de suffixes Px , Sx et Xx , il s'agit de spectres simple faisceau. On peut donc calculer la transmittance pour chaque ensemble de spectres en divisant le spectre avec échantillon par le spectre de signal de fond correspondant. En prenant le négatif du logarithme de la transmittance, on obtient donc les spectres en absorbance à partir desquels on peut calculer le rapport dichroïque (à l'aide des paires Px et Sx) ou observer un spectre en absorbance classique de l'échantillon (spectres Xx).

Annexe C

Courbes de relaxation expérimentales et régressions non linéaires

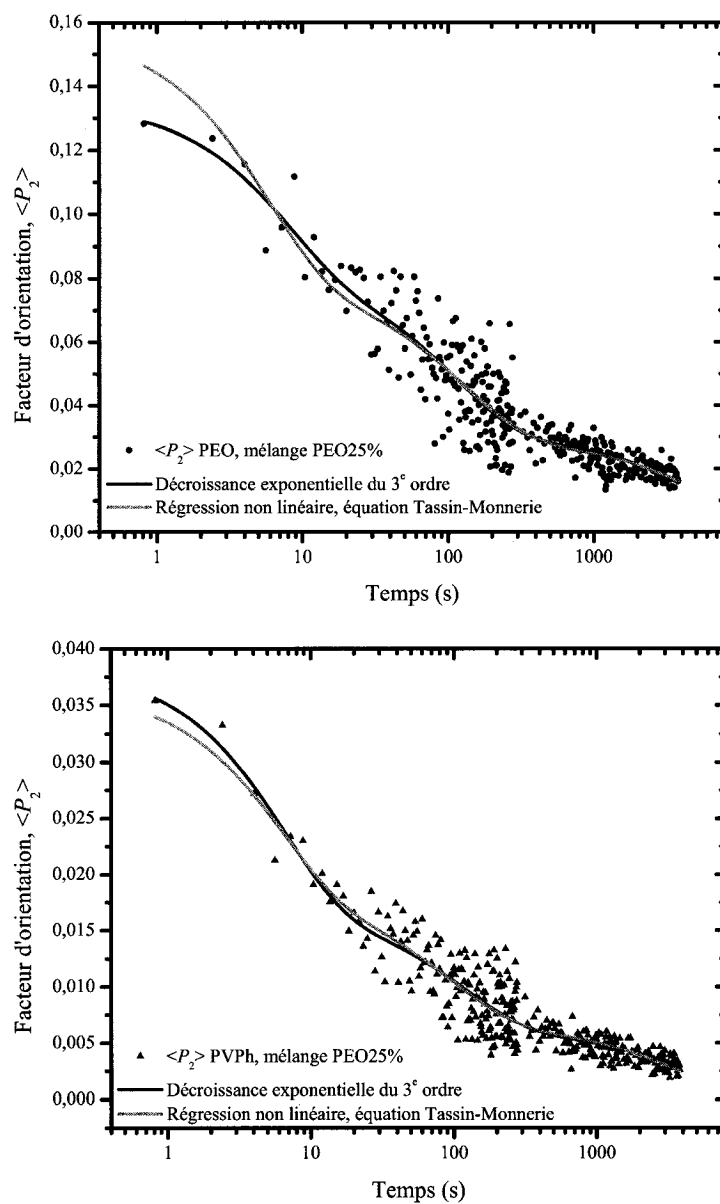


Figure C.1 – Courbes de relaxation expérimentales à la fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,25$. $T = T_{g_f} + 2$ °C, $\lambda = 1,5$, $M_{w_{\text{PEO}}} = 830\,000$ g/mol. L'axe du temps est logarithmique. (a) PEO. (b) PVPh.

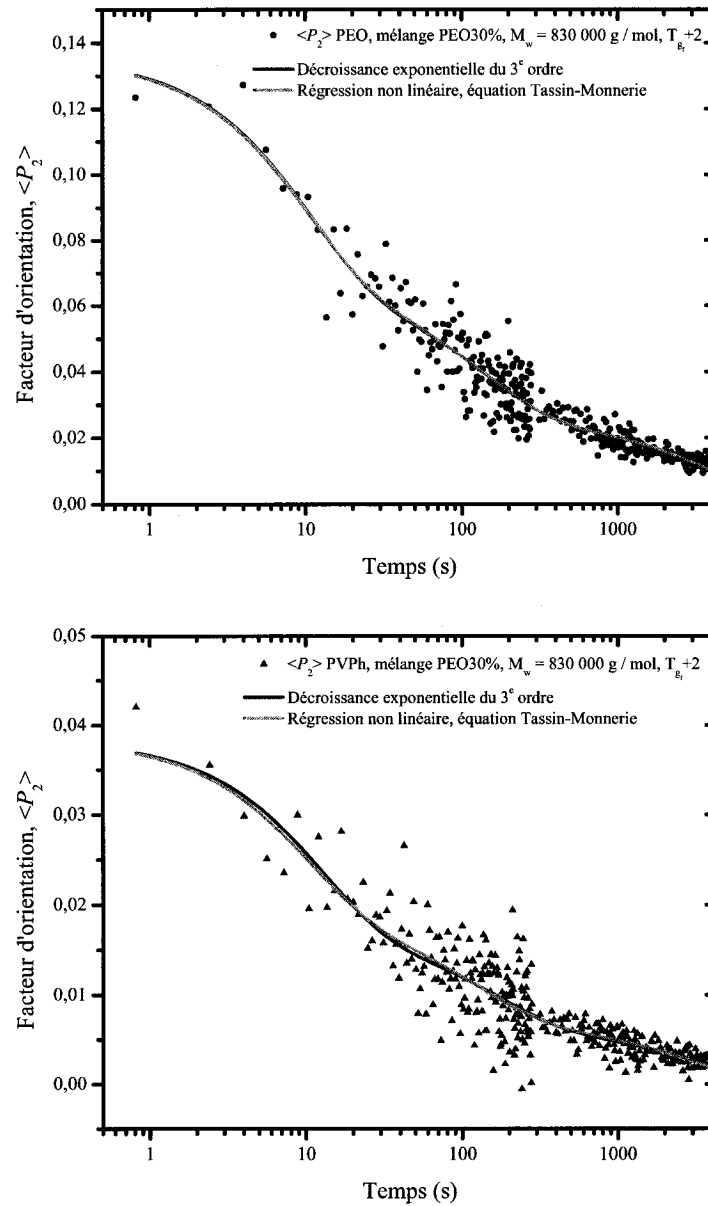


Figure C.2 – Courbes de relaxation expérimentales à la fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,30$. $T = T_{gf} + 2$ °C, $\lambda = 1,5$, $M_{w_{\text{PEO}}} = 830\,000$ g/mol. L'axe du temps est logarithmique. (a) PEO. (b) PVPh.

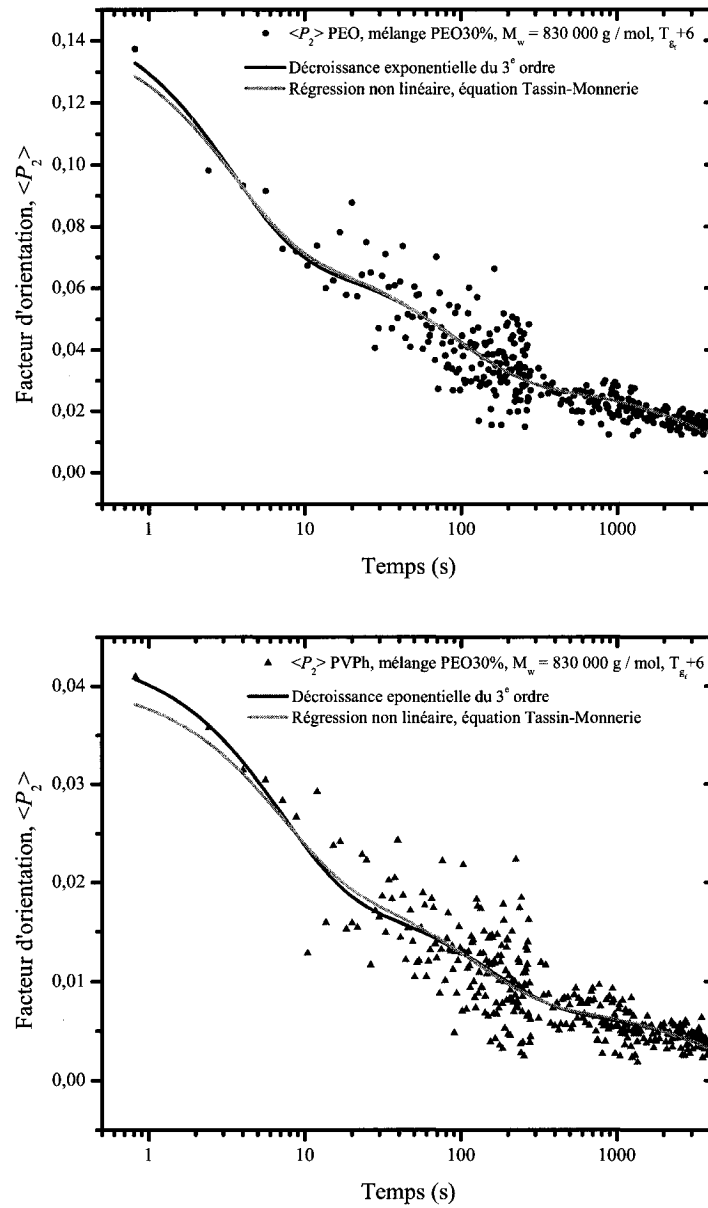


Figure C.3 – Courbes de relaxation expérimentales à la fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,30$. $T = T_{gf} + 6$ °C, $\lambda = 1,5$, $M_{w\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol. L'axe du temps est logarithmique. (a) PEO. (b) PVPh.

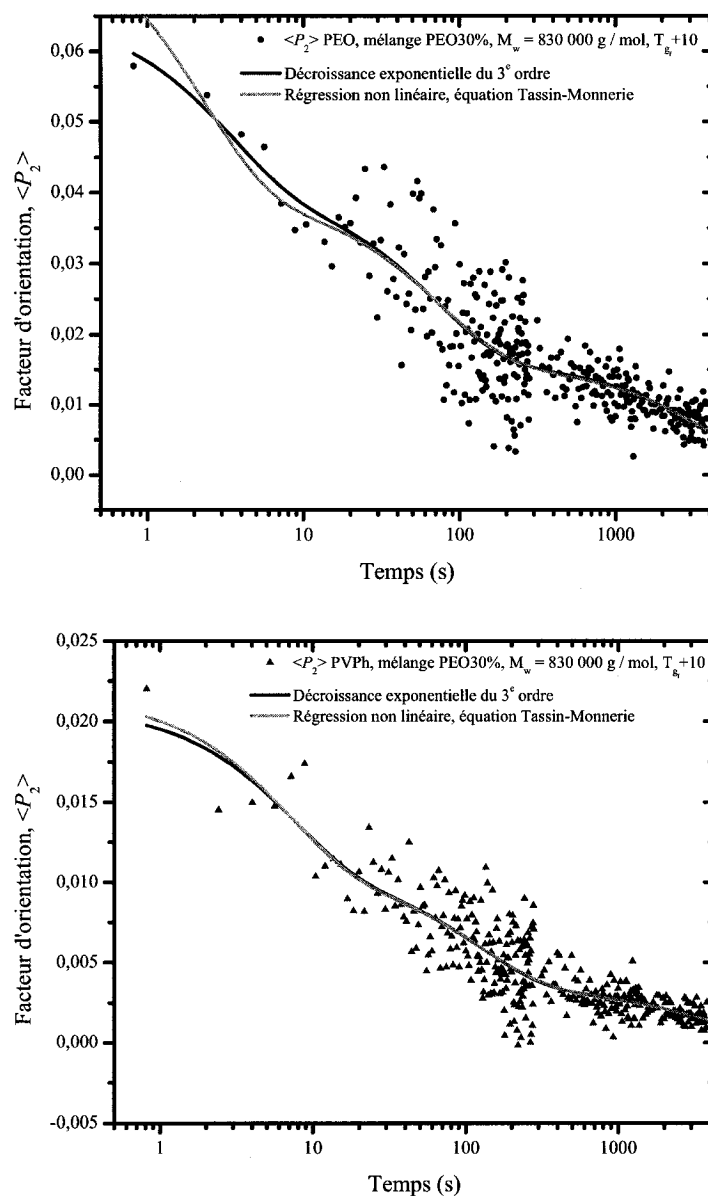


Figure C.4 – Courbes de relaxation expérimentales à la fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,30$. $T = T_{gf} + 10$ °C, $\lambda = 1,5$, $M_{w\text{PEO}} = 830\,000$ g/mol. L'axe du temps est logarithmique. (a) PEO. (b) PVPh.

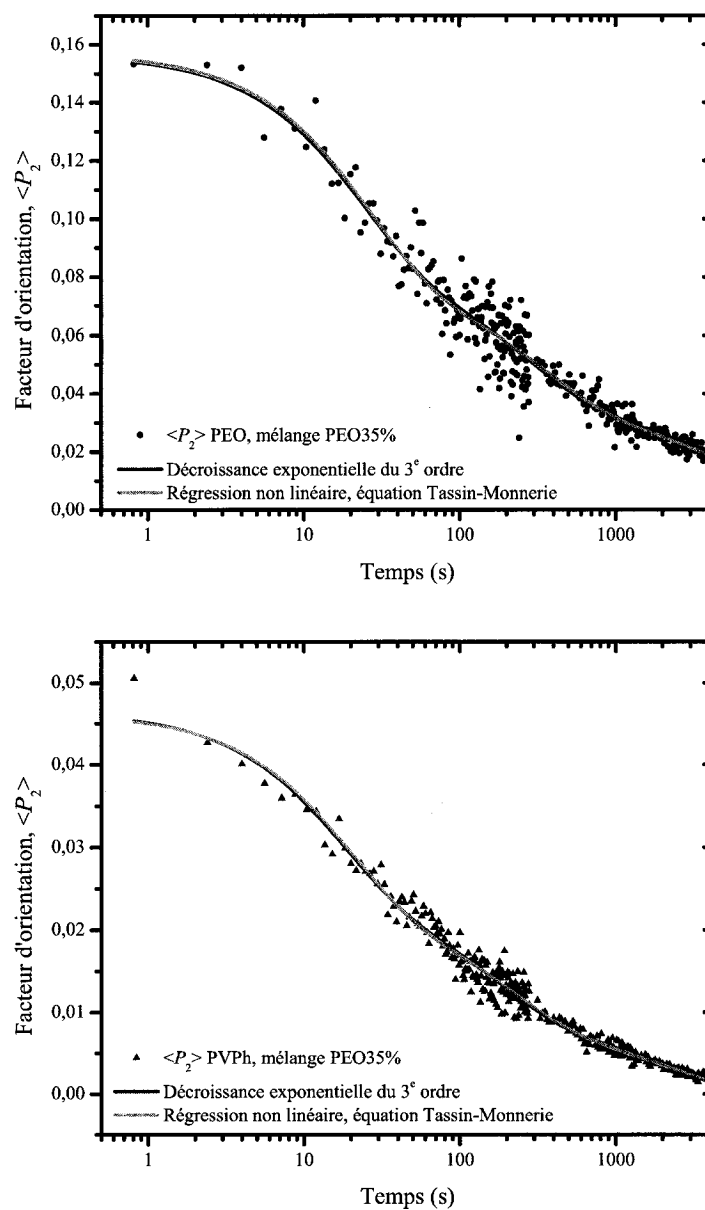


Figure C.5 – Courbes de relaxation expérimentales à la fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,35$. $T = T_{g_f} + 2$ °C, $\lambda = 1,5$, $M_{w_{\text{PEO}}} = 830\,000$ g/mol. L'axe du temps est logarithmique. (a) PEO. (b) PVPh.

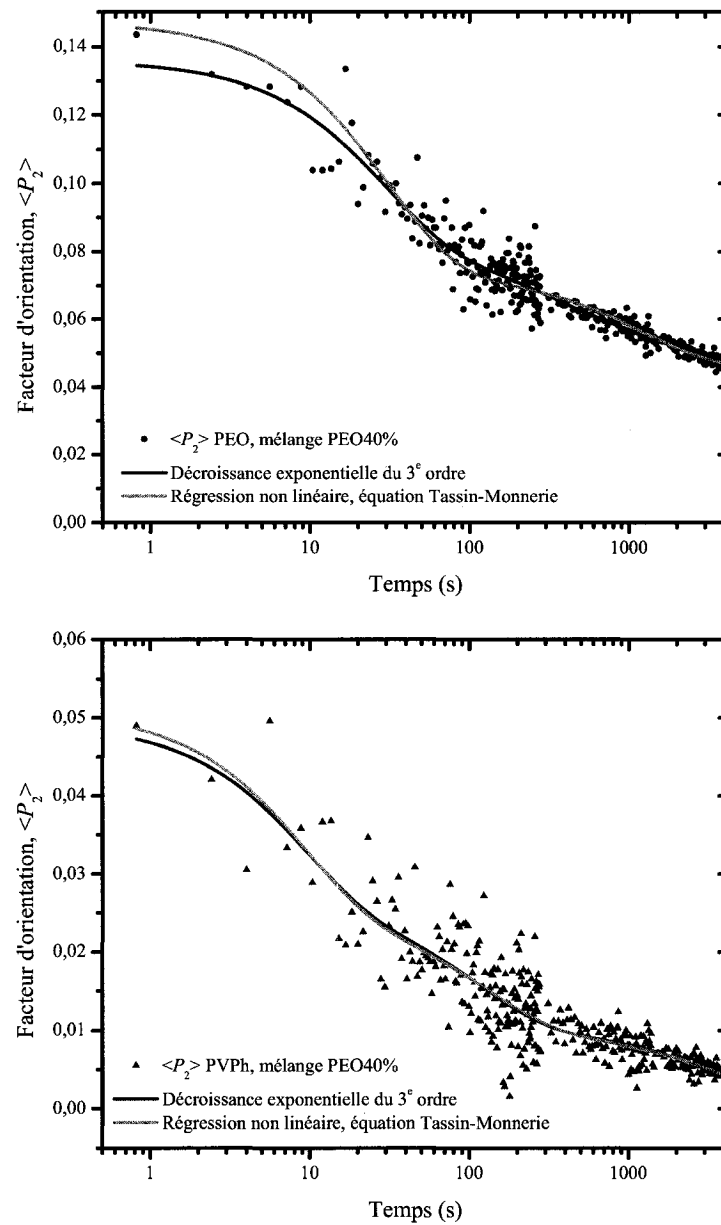


Figure C.6 – Courbes de relaxation expérimentales à la fraction massique $x_{\text{PEO}} = 0,40$. $T = T_{g_f} + 2$ °C, $\lambda = 1,5$, $M_{w_{\text{PEO}}} = 830\,000$ g/mol. L'axe du temps est logarithmique. (a) PEO. (b) PVPh.

Acronymes et symboles

$\parallel$ parallèle

$\perp$ perpendiculaire

AC courant alternatif

ADC convertisseur analogue-numérique

ATR spectroscopie infrarouge en réflectance totale interne atténuée

DC courant continu

DSC analyse enthalpique différentielle

DMSO diméthylsulfoxyde

DMTA analyse thermo-mécanique dynamique

EPH 4-éthylphénol

G *gauche*

GPC chromatographie d'exclusion stérique

HDPE polyéthylène haute densité

HPLC chromatographie à haute pression en phase liquide

I_{AC} signal modulé aux fréquences du PEM et aux fréquences de Fourier

I_{DC} signal modulé aux fréquences de Fourier

IR infrarouge

IRRAS spectroscopie infrarouge en réflectance à angle rasant

IRLD dichroïsme linéaire infrarouge

IRTF spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

LCST température critique de solution basse

UCST température critique de solution haute

MCT mercure-cadmium-tellure

M_e masse molaire entre enchevêtrements

M_n masse molaire moyenne en nombre

M_w masse molaire moyenne en poids

NA non applicable

ND non disponible

NIR IR rapproché

p parallèle

$\langle P_2 \rangle$ paramètre d'ordre

$\langle P_4 \rangle$ coefficient de Legendre d'ordre 4

$\langle P_n \rangle$ coefficient de Legendre d'ordre n

PDI indice de polydispersité

PE polyéthylène

PEG poly(éthylène glycol)

PEM modulateur photoélastique

PEO polyoxyéthylène

PM-IRLD dichroïsme linéaire infrarouge à modulation de polarisation

PMMA poly(méthyl méthacrylate)

PMP poly(méthyl pentène)

PP polypropylène

PS polystyrène

PSD détecteur sensible à la phase

PVME poly(vinyl éther de méthyl)

PVPh poly(4-hydroxystyrène)poly(vinyl phénol)

RMN spectroscopie à résonance magnétique nucléaire

s perpendiculaire

τ_e temps de relaxation entre enchevêtrements

T *trans*

TOA analyse thermo-optique

T_g température de transition vitreuse

T_{gf} température finale de transition vitreuse

T_{gi} température initiale de transition vitreuse

THF tétrahydrofurane

T_f température de fusion

TGT *trans-gauche-trans*

TTT *trans-trans-trans*

URS-FTIR spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à balayage ultra-rapide

V vitesse de déplacement du miroir mobile

$\tilde{\nu}$ nombre d'onde