

Université de Montréal

Électrofilage de complexes de polymères

par
Hélène Antaya

Université de Montréal
Faculté des arts et des sciences
Département de chimie

Mémoire présenté la Faculté des études supérieures et postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de M.Sc.
en chimie

Août 2010

© Hélène Antaya, 2010

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et post-doctorales

Ce mémoire intitulé :

Électrofilage de complexes de polymères

par
Hélène Antaya

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Président-rapporteur :
Pr. Robert É. Prud'homme

Directeur de recherche :
Pr. Christian Pellerin

Membre du jury :
Pr. Radu I. Iftimie

Résumé

Ce travail a permis de démontrer que l'électrofilage, ainsi que l'électronébulisation, sont des méthodes faciles et efficaces de préparation de complexes entre des polymères et des petites molécules. En effet, la plupart des méthodes de préparation de complexes donnent des mélanges inhomogènes à cause de la cristallisation cinétiquement favorisée des petites molécules. Or, un mélange inhomogène peut être très difficile à caractériser.

Dans ce travail, l'électrofilage a été utilisé pour la première fois avec succès pour obtenir des nanofils de complexe entre le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) et le NaSCN (PEO-NaSCN) ainsi qu'entre le PEO et l'hydroquinone. L'électronébulisation a été utilisée pour obtenir du complexe entre la polycaprolactone (PCL) et l'urée. L'électrofilage n'était pas possible pour le système PCL-urée parce que la solubilité n'était pas suffisante pour atteindre la viscosité minimale requise pour l'électrofilage. L'électronébulisation peut donc compléter l'électrofilage et rendre la technique applicable à encore plus de systèmes.

Les systèmes ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (FT-IR), par diffraction de rayons X (XRD), par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par microscopies optique et électronique à balayage.

Mots-clés : Electrofilage, Electronébulisation, Complexes, Nanofils, Poly(oxyde d'éthylène), Polycaprolactone

Abstract

This work has allowed to show that electrospinning, as well as electrospraying, are easy and efficient methods for preparing complexes between polymers and small molecules. Most complex preparation methods yield inhomogeneous mixtures because of the kinetically favoured crystallization of small molecules. An inhomogeneous mixture can be very difficult to characterize.

In this work, electrospinning was used for the first time to obtain nanofibres of complexes between poly(ethylene oxide) (PEO) and NaSCN (PEO-NaSCN) as well as between PEO and hydroquinone. Electrospraying was used to obtain a complex between polycaprolactone (PCL) and urea. Electrospinning was not possible for the PCL-urea system because the solubility was not sufficient to attain the minimal viscosity required for electrospinning. Electrospraying can thus be used as a complementary technique to electrospinning, making this approach applicable to a much wider range of systems.

The systems were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and microscopy (optical and scanning electronic microscopy).

Keywords : Electrospinning, Electrospraying, Complex, Nanofibres, Poly(éthylène oxide), Polycaprolactone

Table des matières

Résumé.....	I
Abstract	II
Table des matières.....	III
Table des tableaux.....	VI
Table des figures.....	VII
Liste des abréviations.....	X
Remerciements.....	XI

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Complexes formés entre des polymères et des petites molécules.....	1
1.2 Électrofilage.....	5
1.3 Formation de complexes par électrofilage.....	10
1.4 Orientation moléculaire.....	12
1.5 Caractérisation des complexes.....	13
1.5.1 Caractérisation des ponts hydrogène et des forces électrostatiques par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	13
1.5.2 Mesure qualitative par microscopie optique polarisée (MOP).....	14
1.5.3 Mesure quantitative par diffraction de rayons X (XRD).....	16
1.6 Objectifs et présentation des résultats.....	18
1.7 Références.....	19

Chapitre 2 : Electrospinning as a New Method for Preparing Pure Polymer Complexes

2.1 Résumé.....	21
2.2 Abstract.....	22
2.3 Introduction.....	23
2.4 Experimental section.....	24
2.5 Characterization.....	25
2.6 Results and discussion.....	26
2.6.1 PEO-hydroquinone complex.....	26
2.6.2 PEO-NaSCN complex.....	31
2.7 Conclusion.....	34
2.8 Acknowledgements.....	34
2.9 References.....	34

Chapitre 3 : Résultats supplémentaires pour les complexes PEO-hydroquinone, PEO-NaSCN et PEO-NaI

3.1 Orientation.....	36
3.2 PEO-NaSCN : Autres formes cristallines.....	40
3.3 Conductivité du complexe PEO-NaSCN (nanofils et films).....	51
3.4 Étude du complexe PEO-NaI.....	57
3.5 Références.....	62

Chapitre 4 : Preparation of the Pure Poly(ϵ -caprolactone)-Urea Complex by Electrospray

4.1 Résumé.....	63
4.2 Abstract.....	64
4.3 Introduction.....	65
4.4 Experimental section.....	66
4.5 Results and discussion.....	67
4.6 Conclusion.....	74
4.7 Acknowledgements.....	75
4.8 References.....	75

Chapitre 5 : Résultats supplémentaires pour le complexe polycaprolactone-urée

5.1 Sélection du solvant.....	76
5.2 Investigation de l'orientation des échantillons et d'un effet orienteur potentiel.....	82
5.3 Références.....	85

Chapitre 6 : Conclusions et perspectives

6.1 Conclusions.....	86
6.2 Perspectives.....	88

Table des tableaux

Tableau 3.1 Valeurs de conductivité pour le complexe PEO-NaSCN.....	57
---	----

Table des figures

Figure 1.1 Canaux d'urée assemblés par des ponts hydrogène.....	1
Figure 1.2 Vue schématique de l'intercalate PEO—2-méthylrésorcinol.....	2
Figure 1.3 Structure du complexe cristallin PEO ₆ -LiAsF ₆	3
Figure 1.4 Schéma d'un montage d'électrofilage.....	5
Figure 1.5 Effet de la concentration en PEO (m/v) sur la morphologie de nanofils de complexe PEO-hydroquinone.....	7
Figure 1.6 Illustration de trois régimes de concentration possibles.....	8
Figure 1.7 Collecteurs permettant l'alignement de nanofils.....	10
Figure 1.8 Indicatrices uniaxes (a et b) et indicatrice biaxe (c).....	15
Figure 1.9 Indicatrice positive sur un nanofil.....	15
Figure 1.10 Patron de diffraction en rayons X (XRD) d'un polymère isotrope.....	17
Figure 1.11 Patron de diffraction d'un échantillon isotrope (droite) versus un échantillon du même matériau mais fortement orienté (gauche).....	18
Figure 2.1: SEM images of PEO-hydroquinone samples electrospun from solutions with 0.5%, 1%, 3.6%, 5%, and 7% m/v of PEO in methanol (A to E, respectively), and of a PEO-NaSCN electrospun sample (F).....	26
Figure 2.2: X-ray diffraction profiles of the PEO-hydroquinone film and fibers and of the pure products.....	27
Figure 2.3 Infrared spectra of the PEO-hydroquinone film and fibers and of the pure products.....	28
Figure 2.4 DSC thermograms of a PEO-hydroquinone film and of fibers exposed to different thermal histories.....	30
Figure 2.5 X-ray diffraction profiles of the PEO-NaSCN complex and of the pure products.....	33
Figure 2.6 Infrared spectra of the PEO-NaSCN complex and of the pure products.....	34
Figure 3.1 : Patron de diffraction en 2D du complexe PEO-NaSCN (2θ entre 0 et 30)..	37

Figure 3.2 : Spectre en rayons X de l'intégration en 2 theta du patron de diffraction 2D pour les nanofils orientés de PEO-NaSCN.....	38
Figure 3.3 : Patron de diffraction 2D du PEO-hydroquinone avec un $\langle P_2 \rangle$ de 0.33 (2θ entre 0 et 30).....	40
Figure 3.4: Spectre XRD du PEO-NaSCN en chauffe/refroidissement.....	42
Figure 3.5 : Spectre IR de fibres de PEO-NaSCN de forme I avant la chauffe à 200°C et après refroidissement.....	44
Figure 3.6: Photomicrographies d'échantillons de fibres de PEO-NaSCN pures en traitement thermique, observées en MOP sous polarisation croisée avec un objectif 10X.....	46
Figure 3.7 : Courbes DSC du complexe PEO-NaSCN en chauffe et en refroidissement.....	47
Figure 3.8 : Patrons XRD de chauffe à 300°C, puis refroidissement à la température ambiante.....	48
Figure 3.9: Courbes DSC en chauffe/refroidissement du PEO-NaSCN (10°C/min).....	49
Figure 3.10 : Spectres infrarouge de nanofils de PEO-NaSCN obtenus par électrofilage de diverses solutions.....	51
Figure 3.11 : Canaux des complexes cristallins conducteurs. (gauche) Vue en coupe des canaux. (droite) Vue le long des chaînes montrant leur conformation.....	52
Figure 3.12 : Canaux dans le PEO-NaSCN.....	53
Figure 3.13 : Courbes de conductivité pour différents complexes. (gauche) PEO-NaI (●) et PEO-NaSCN (○). (droite) PEO-KSCN (●) et PEO-NH ₄ (○).....	55
Figure 3.14 : Dispositif à 4 pointes (deux pointes ont été utilisées) pour la mesure de la conductivité. Image fournie par Alexis Laforgue (NRC).....	56
Figure 3.15 : Patrons de diffraction de rayons X du PEO-NaI et du PEO pur.....	59
Figure 3.16 : Spectres IR du PEO-NaI comparé à celui du PEO pur.....	61
Figure 3.17 : Comparaisons entre différents spectres IR de complexes PEO-sel.....	62
Figure 4.1 : DSC thermograms of PCL-urea samples electrospayed from solutions with different molar ratios.....	69

Figure 4.2: X-ray diffraction profiles of the electrospayed PCL-urea complex and of the pure products.....	71
Figure 4.3: Infrared spectra of the PCL-urea complex and of the pure products.....	73
Figure 4.4: Phase diagram of the PCL-urea system.....	74
Figure 5.1 : Patron XRD des nanofils de PCL-U 1 :1.8 électrofilés dans l'acide acétique glacial comparé aux patrons XRD des produits de base.....	78
Figure 5.2 : Patrons XRD de nanofils de PCL-U 1 :1.75 (en masse) dans un solvant chloroforme-acide acétique (2:1 en volume) versus patrons de l'urée et de la PCL pure.....	81
Figure 5.3: Patron de diffraction en 2D du PCL-U dans un mélange chloroforme-acide acétique (2:1 en volume).....	82
Figure 5.4 : MOP d'un paquet de nanofils PCL-U 1 :1.8 (en masse) pris dans deux quadrants à 90° un de l'autre.....	84
Fig 5.5 :MOP d'un paquet de nanofils de PCL pur.....	85

Liste des abréviations

ATR : réflectance totale atténuée

c^* : concentration critique de recouvrement

c_e : concentration critique d'enchevêtrements

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

FT-IR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MOP : microscopie optique polarisée

N : indice de réfraction

PCL : polycaprolactone

PEO : poly(oxyde d'éthylène)

Ponts H : ponts hydrogène

PTHF : poly(tétrahydrofurane)

R_g : rayon de giration

SEM : microscopie électronique à balayage

U : urée

V_c : voltage critique

XRD : diffraction de rayons X

γ : tension de surface

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier le Pr. Christian Pellerin pour son encadrement et sa grande disponibilité tout au long du projet. C'est très apprécié.

Je remercie aussi les stagiaires qui ont travaillé avec moi, Dany Garnier et Marie Richard-Lacroix, pour avoir préparé et caractérisé certains des échantillons de PEO-sel et PEO-hydroquinone. Merci aussi à Alexis Laforgue pour son aide dans les mesures de conductivité, Thierry Maris pour le XRD haute résolution, Sylvain Essiembre pour son aide en caractérisation et Xiaoxiao Wang pour la microscopie électronique à balayage.

Un grand merci aussi aux étudiants que j'ai eu la chance de croiser lors de mes deux années passées dans le groupe du Pr. Pellerin, tout particulièrement Yang Liu qui m'a bien encadrée lors de mon stage à l'été 2007 et m'a donné envie de poursuivre sur ce projet.

Finalement, j'aimerais remercier très chaleureusement mes parents et mes amis pour leur appui.

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Complexes formés entre des polymères et des petites molécules

Certains polymères, comme le poly(oxyde d'éthylène), peuvent former une grande variété de complexes avec de petites molécules organiques ou inorganiques. Ces complexes peuvent être liés par des ponts hydrogène^[1-4], des forces électrostatiques^[5-6] ou tout simplement des forces de van der Waals. La structure cristalline de ces complexes est différente de la structure des polymères et des petites molécules correspondantes.

Les complexes assemblés par des ponts hydrogène peuvent avoir une grande variété de structures cristallines. Une structure courante est le «complexe d'inclusion» dans lequel les petites molécules s'organisent sous forme de canaux stabilisés par des ponts hydrogène et encapsulent les chaînes polymériques. La figure 1.1 montre une vue en coupe d'un canal formé par des molécules d'urée. Les chaînes polymériques se trouvent à l'intérieur de ces canaux.

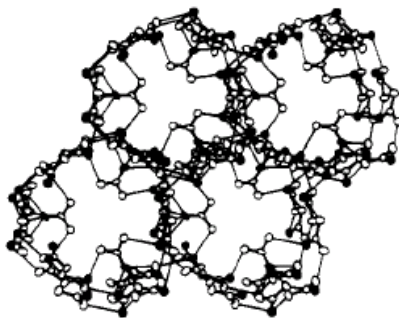


Figure 1.1 : Canaux d'urée assemblés par des ponts hydrogène^[7].

Les complexes d'inclusion ont tous la même structure générale (des chaînes polymériques insérées dans des canaux de petites molécules), mais la structure cristalline peut varier d'un complexe à l'autre. Par exemple, le poly(oxyde d'éthylène)-urée de forme α (PEO-U α), de stoechiométrie 4-9 (molaire), prend la forme de canaux avec une structure cristalline trigonale^[8]. Le poly(tétrahydrofurane)-

urée (PTHF-U) de stoechiométrie 1-4 prend aussi la forme de canaux, mais de structure hexagonale^[8].

Il est intéressant de noter que la température de fusion de ces complexes est supérieure à la fois à celle de l'urée (132°C) et à celle des polymères d'inclusion (autour de 65°C pour le PEO et de 25°C pour le PTHF). En effet, le PEO-U α fond à 143°C et le PTHF-U à 135°C-138°C. Ceci est dû au fait que le polymère inclus dans les canaux les stabilise par des ponts H, retardant leur fusion. De leur côté, les canaux d'urée isolent et tiennent en place les chaînes polymères, retardant leur fusion bien au-delà de la température de fusion normale du polymère.

Les complexes formés par des ponts hydrogène ne sont pas tous des complexes d'inclusion. Une autre structure possible est une intercalation de couches polymères et de couches de l'autre molécule. Par exemple, le complexe PEO—2-méthylrésorcinol^[2] a une structure en couches, comme illustré à la figure 1.2.

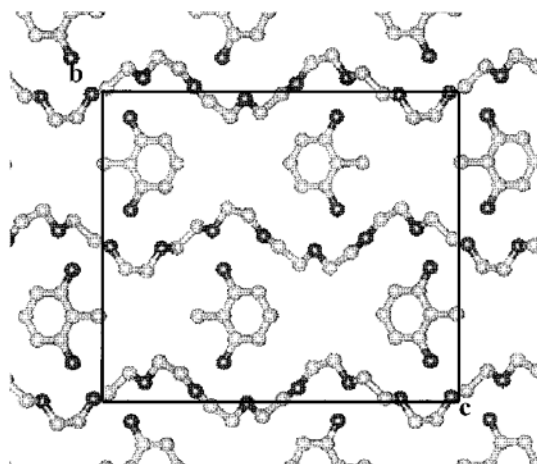


Figure 1.2: Vue schématique de l'intercalate PEO—2-méthylrésorcinol^[2].

Pour ce qui est des complexes assemblés par des forces électrostatiques, ils ont aussi une variété de structures possibles. Les complexes de poly(oxyde d'éthylène)-NaI (PEO-NaI) et poly(oxyde d'éthylène)-NaSCN (PEO-NaSCN) étudiés ici ont une structure en tunnels, où les chaînes polymériques sont enroulées autour des cations. Ces cations sont coordonnés à un certain nombre d'oxygène éther du

PEO (ce nombre varie selon le complexe) et peuvent aussi être coordonnés aux anions. La figure 1.3 illustre la structure d'un complexe en tunnels, le $\text{PEO}_6\text{-LiAsF}_6$.

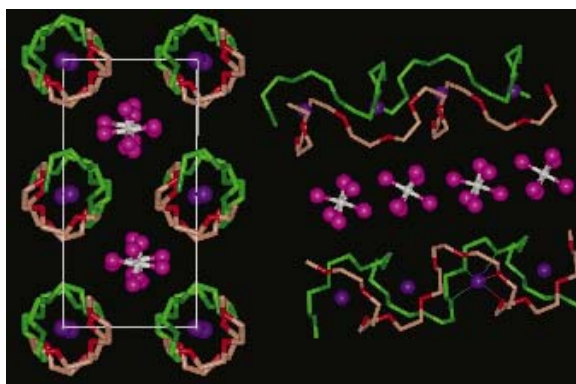


Figure 1.3: Structure du complexe cristallin $\text{PEO}_6\text{-LiAsF}_6$ ^[9].

En général, les complexes sont préparés par co-cristallisation, par imprégnation de films ou par évaporation de solvant. La co-cristallisation consiste à mélanger une solution d'un polymère avec une solution de la petite molécule. Si le complexe est thermodynamiquement favorisé, il se formera avec le temps et précipitera de la solution. Cependant, la cristallisation des petites molécules est souvent cinétiquement favorisée par rapport à la cristallisation du complexe. Ainsi, puisque la co-cristallisation se fait sur une longue période de temps, il peut arriver que les petites molécules cristallisent et que ces cristaux viennent se mêler à ceux du complexe, et il n'est pas toujours simple de les séparer.

Dans la méthode d'imprégnation de films, un film polymère est trempé dans une solution de sel. Avec le temps, le sel s'intègre au polymère pour former le complexe.

La préparation de films par évaporation de solvant consiste tout simplement à préparer une solution de polymère et de petite molécule, puis à laisser évaporer le solvant à l'air libre ou sous flux d'azote. Évidemment, la cristallisation cinétique des petites molécules peut aussi nuire dans cette méthode. Les petites molécules

cristallisent parfois en premier lieu, puis le complexe, puis enfin le résidu de polymère.

Une troisième méthode de préparation est le refroidissement à partir du fondu, dans lequel un mélange homogène de polymère et de petites molécules est porté au-delà du point de fusion de ses constituants et du complexe, puis refroidi afin d'obtenir le complexe. Selon la vitesse de refroidissement, la cristallisation des petites molécules peut être un problème plus ou moins important.

Évidemment, dans les systèmes où la fusion est incongruente, les petites molécules cristallisent avant le complexe. Cependant, même dans les cas où la fusion est congruente, il peut arriver qu'il y ait une cristallisation cinétique des petites molécules lors du refroidissement.

Dans le cas d'un refroidissement à partir du fondu, la cristallisation des petites molécules peut être (partiellement) contrecarrée en faisant un refroidissement très rapide (une trempe) mais l'efficacité peut en être limitée. En effet, la vitesse de refroidissement peut rarement dépasser 100°C/min, même avec des instruments très performants.

Donc, pour plusieurs systèmes, des difficultés sont rencontrées lorsqu'on essaie de les préparer, et ce avec différentes méthodes de synthèse différentes. Or, pour plusieurs méthodes de caractérisation, il est préférable ou même essentiel d'avoir des échantillons de complexe pur. Par exemple, pour faire une détermination de structure cristalline par diffraction des rayons X à haute résolution, l'échantillon doit être parfaitement pur. Dans le cas idéal, l'échantillon devrait être un monocristal de complexe.

Il est donc important de trouver des méthodes de préparation qui permettent de contrecarrer les effets cinétiques et d'obtenir seulement le complexe, qui est le produit thermodynamique voulu. Des méthodes comme l'électrofilage ou

l'électronébulisation, dans lesquelles la formation du complexe peut se faire dans des temps de l'ordre de la milliseconde, deviennent alors très intéressantes.

1.2 Electrofilage

L'électrofilage est une technique de mise en oeuvre de polymères qui permet de produire des nanofils de dimensions de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de nanomètres. La figure 1.4 présente un montage typique d'électrofilage.

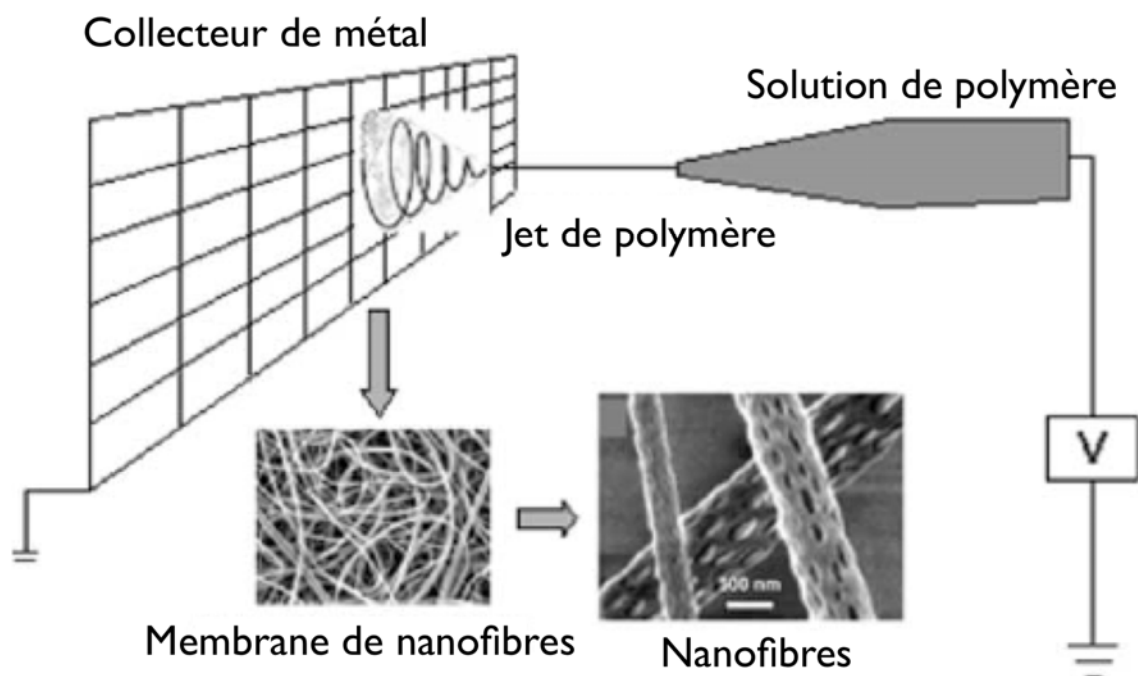


Fig 1.4: Schéma d'un montage d'électrofilage^[10].

Le montage est constitué d'une source à haut voltage (typiquement entre 10 et 20 kV) connectée à une seringue ou à un tube capillaire rempli de polymère en solution. Le débit d'éjection du jet est contrôlé par une pompe dans laquelle la seringue est insérée. De l'autre côté, un collecteur est placé mis à terre ou sous voltage opposé (-2 kV, par exemple). Sous l'effet du champ électrique, un jet de solution est éjecté de la seringue et commence à voyager vers le collecteur.

Le trajet du jet vers le collecteur varie selon le système, mais n'est jamais linéaire. En effet, le jet est soumis à de nombreuses instabilités qui le tordent dans un long trajet entre le bout de l'aiguille et le collecteur. Sous l'effet de ces forces d'élongation intenses, le jet s'amincit et le solvant s'évapore très rapidement.

À son arrivée au collecteur, le jet est typiquement sec. En effet, son rapport surface/volume extrêmement élevé favorise l'évaporation rapide du solvant, en particulier si le solvant est volatil (méthanol ou chloroforme, par exemple). L'aspect des nanofils à leur arrivée au collecteur dépend de nombreux facteurs, dont la viscosité, le voltage et l'humidité ambiante.

Afin d'obtenir des nanofils de bonne qualité, il est donc important de bien comprendre et de contrôler ces paramètres. Les paramètres optimaux peuvent varier beaucoup d'un polymère à l'autre. Afin de réussir à avoir un bon contrôle, il est utile de comprendre les bases de la physique des polymères et de la dynamique des fluides, sur lesquels le processus d'électrofilage est basé.

La première chose à considérer est le voltage appliqué sur l'aiguille de la seringue. Le voltage critique (V_c) est le voltage seuil qui doit être atteint afin de générer un champ électrique suffisant pour permettre l'électrofilage. Il est donné par l'équation suivante^[10] :

$$V_c^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - 1.5 \right) (0.117 \pi R \gamma)$$

où H (cm) est la distance entre l'aiguille et le collecteur, L (cm) la longueur de l'aiguille, R (cm) son rayon interne et γ (dyn/cm) la tension de surface de la solution.

Le champ électrique appliqué génère des charges dans la solution. Par exemple, si un champ électrique positif est appliqué, les électrons de la solution migrent vers le voltage positif appliqué. La solution se trouvera alors avec un excès

de charges positives, ce qui entraînera des répulsions électrostatiques intenses dans la solution.

Les molécules se repoussent donc entre elles et, en même temps, sont attirées par le collecteur qui a un voltage opposé. Sous le voltage seuil, ces répulsions ne sont pas suffisantes pour surmonter la tension de surface qui favorise la forme sphérique de la goutte. Dans ce cas, la goutte tombe tout simplement par terre. Mais si les répulsions sont assez intenses, les molécules s'organisent en une structure conique au bout de la goutte (cône de Taylor) et commencent à voyager vers le collecteur.

La viscosité de la solution a un effet très important sur la taille et la morphologie des nanofils obtenus. La figure 1.5 présente l'effet de la viscosité sur l'aspect de nanofils fabriqués en variant la concentration d'un polymère (PEO) dans le méthanol et en gardant les mêmes conditions (débit, voltage, température, humidité). Toutes les images ont été obtenues en microscopie SEM avec un grossissement de 1600X.

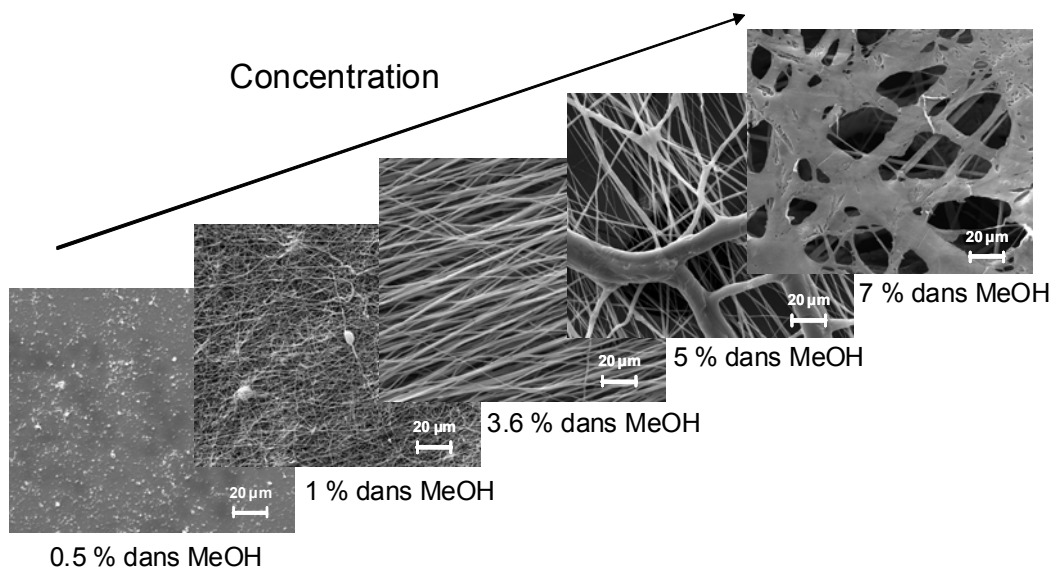


Figure 1.5 : Effet de la concentration en PEO (m/v) sur la morphologie de nanofils de complexe PEO-hydroquinone.

La figure 1.6 présente trois situations différentes qui peuvent être rencontrées selon la concentration de la solution. Dans la figure, R_g représente le rayon de giration d'une chaîne de polymère, c représente la concentration en polymère de la solution, c^* la concentration critique de recouvrement à laquelle les chaînes commencent à se toucher, et c_e la concentration critique d'enchevêtrements (à partir de laquelle les chaînes s'enchevêtrent).

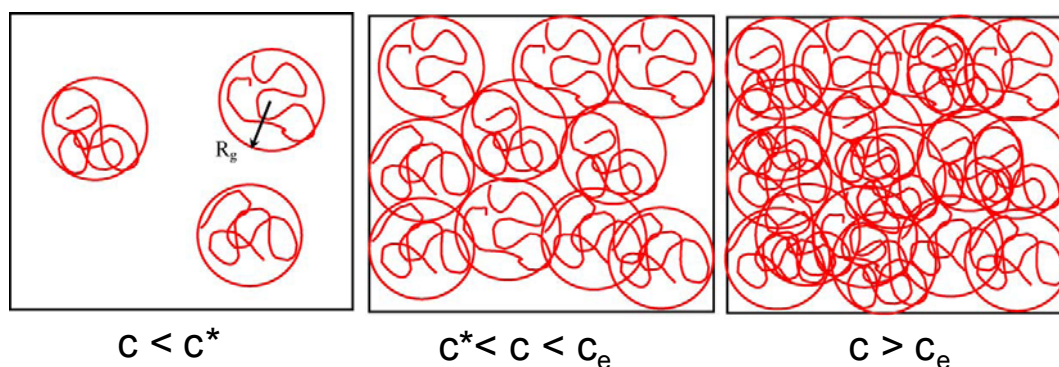


Figure 1.6 Illustration de trois régimes de concentration possibles^[11].

Si la concentration de polymère est très faible ($c < c^*$), les chaînes polymériques ne se touchent pas dans la solution. La solution est alors tout simplement éjectée en gouttes vers le collecteur, c'est l'électronébulisation. C'est ce qui est observé à la figure 1.5 pour la concentration 0.5%. L'électronébulisation est une technique similaire à la peinture électrostatique et à la spectrométrie de masse.

Pour une concentration légèrement supérieure ($c^* < c < c_e$), une situation intermédiaire entre l'électronébulisation et l'électrofilage se produit. Les chaînes commencent à se toucher, mais il n'y a pas d'enchevêtrements significatifs dans la solution. La solution a alors tendance à s'agglomérer en gouttes sous l'effet de la tension de surface. Ce phénomène peut donc soit former des perles sur les nanofils (dus à la contraction du jet sous l'effet de la tension de surface), soit former des gouttelettes de produit. Un mélange d'électronébulisation et de nanofils perlés est alors recueilli sur le collecteur, tel que montré à la figure 1.5 pour la concentration de 1%.

Il est possible de diminuer la formation des perles par l'ajout d'un sel ou d'un surfactant.

Pour le troisième régime ($c > c_e$), les enchevêtrements deviennent assez importants pour contrecarrer la tension de surface de la solution. Des nanofils lisses, sans perles, sont alors obtenus (concentration 3.6 % à la figure 1.5).

Cependant, si on augmente encore davantage la concentration, un autre effet peut être observé. En effet, à concentration très élevée (7 % à la figure 1.5), la solution devient très visqueuse. Cette viscosité extrême nuit à l'évaporation du solvant lors de l'électrofilage. Le solvant reste alors piégé dans le jet, et les fibres mouillées qui atteignent le collecteur s'aplatissent sous l'impact, formant des rubans.

La figure 1.5 montre aussi que la taille des nanofils augmente avec la concentration, toutes autres conditions étant égales. La concentration optimale dépend du polymère utilisé, du voltage et du solvant, et doit être déterminée expérimentalement.

L'humidité a aussi un impact significatif sur la morphologie des nanofils. Si l'humidité est trop grande^[12], des gouttes d'eau peuvent se condenser sur le jet. Lorsque ces gouttes d'eau s'évaporent, elles peuvent laisser des pores sur les nanofils. Pour certains polymères hygroscopiques, l'humidité peut même empêcher complètement l'électrofilage, formant seulement un gel humide sur le collecteur. Cette situation peut être corrigée en faisant l'électrofilage dans une enceinte fermée, sous un flux constant d'air sec ou d'azote.

Des facteurs comme l'humidité, le voltage et la viscosité peuvent donc donner un contrôle assez vaste de la morphologie des nanofils obtenus. Pour ce qui est de l'agencement macroscopique des nanofils, il est possible de le contrôler en variant le collecteur utilisé.

Le collecteur en métal présenté dans le montage de la figure 1.4 récolte un tapis de nanofils désordonnés. En effet, puisque toute la surface est en métal, les nanofils n'ont aucune raison de se déposer dans une direction plutôt que dans une autre. Pour les mesures d'orientation en diffraction des rayons X, il est nécessaire de bien aligner les nanofils afin de prendre la mesure. La figure 1.7 présente deux types de collecteurs permettant d'aligner les nanofils.

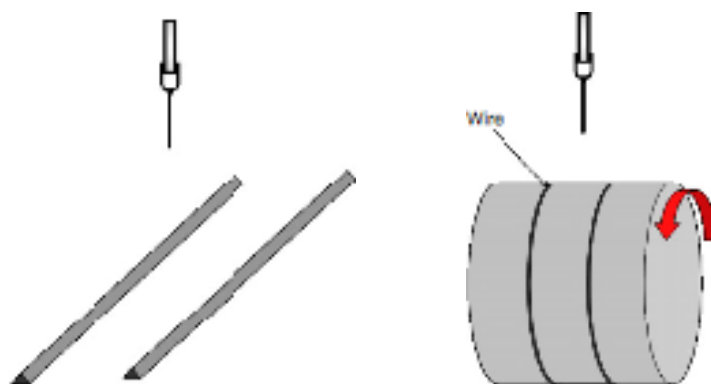


Fig 1.7: Collecteurs permettant l'alignement des nanofils^[13].

Le collecteur à deux tiges (gauche de la figure 1.7) est celui qui a été employé dans nos mesures d'orientation puisqu'il aligne bien et facilement les nanofils. En effet, les deux tiges, placées sous voltage de -2 kV attirent les fibres qui viennent se tendre entre les deux. Quant au collecteur rotatif, il induit aussi un assez grand degré d'alignement en étirant les nanofils dans le sens de la rotation. Le collecteur rotatif a aussi un effet de réduction de la taille des nanofils, puisqu'il les étire si la vitesse de rotation linéaire est plus grande que celle de formation du jet.

1.3 Formation de complexes par électrofilage

L'évaporation de solvant, les forces d'élongation intenses et le champ électrique en jeu lors de l'électrofilage ont un impact important sur la structure des systèmes polymériques formés. En effet, il peut arriver que des conformations ou des formes cristallines inhabituelles puissent se former lors de l'électrofilage. Par exemple, le poly-1-butène^[14] donne une forme cristalline métastable du polymère

lorsqu'il est électrofilé, tandis qu'un film du même polymère donne un échantillon thermodynamiquement stable.

L'évaporation rapide de solvant est très utile dans un contexte de formation de complexes d'inclusion. En effet, dans les mélanges de polymères et de petites molécules, les petites molécules ont souvent une cinétique de cristallisation bien supérieure au polymère et au complexe. Ainsi, lors de la co-cristallisation ou de la formation d'un film par évaporation lente de solvant, les petites molécules ont souvent plus tendance à cristalliser entre elles qu'avec le polymère.

Évidemment, ce phénomène nuit à la formation de complexe. En effet, les petites molécules qui cristallisent entre elles ne peuvent pas participer à la formation de complexe supplémentaire. À la fin, on se retrouve donc avec un mélange de complexe, de cristaux des petites molécules et de polymère excédentaire, cristallin ou amorphe.

Cependant, en électrofilage, le jet s'amincit sous l'effet de forces d'élongation intenses, ce qui lui donne un rapport surface/volume de plus en plus élevé. Cette surface de contact avec l'air élevée se traduit par une évaporation ultrarapide du solvant.

Ainsi, l'évaporation rapide de solvant permet de circonvenir la cristallisation des petites molécules. En d'autres termes, l'évaporation du solvant est plus rapide que la cristallisation. Donc, lors de l'électrofilage, seulement le complexe, qui est thermodynamiquement favorisé, se forme. L'évaporation rapide du solvant peut être vue comme analogue à une trempe rapide vers de basses températures, qui permettrait de supprimer la cristallisation des petites molécules.

1.4 Orientation moléculaire

L'orientation moléculaire d'un polymère décrit l'alignement de ses unités structurales (chaînes ou cristaux) par rapport à une direction donnée. Ainsi, par exemple, un polymère dont toutes les chaînes sont étirées dans la même direction présente une forte orientation moléculaire.

La plupart des films polymères ne présentent pas une forte orientation moléculaire. En effet, même un polymère possédant un haut taux de cristallinité ne sera typiquement pas orienté, car ses cristaux, bien qu'étant eux-mêmes fortement anisotropes, sont éparpillés dans une mer amorphe.

Il existe une variété de moyens d'induire de l'orientation dans un échantillon polymère. Une des méthodes consiste simplement à étirer un film, ce qui aura pour résultat d'orienter physiquement les chaînes dans la direction de l'élongation. Il existe aussi des méthodes de synthèse spécialisées, employant par exemple des patrons moléculaires ou via des synthèses à l'état solide.

Il est à noter que l'électrofilage, qui soumet les polymères à des forces d'élongation extrêmes, est un bon moyen d'étirer les polymères dès leur mise en oeuvre et ainsi d'obtenir des échantillons ayant une orientation appréciable.

L'électrofilage de complexes d'inclusion soumet les échantillons à un effet double : d'une part, les forces d'élongation appliquées lors de l'électrofilage et, d'autre part, l'inclusion dans des complexes moléculaires. Il est intéressant de vérifier si la formation de complexes d'inclusion peut avoir un effet orienteur additionnel.

L'orientation d'un échantillon peut se mesurer de diverses façons, mais cette mesure peut devenir très complexe dans les cas de double ou de triple orientation. Ici, seulement les mesures de l'orientation uniaxe (comme c'est le cas pour les nanofils électrofilés) seront présentées. Pour différents échantillons, l'orientation a été

mesurée de façon quantitative (par diffraction des rayons X) et qualitative (par microscopie optique polarisée).

1.5 Caractérisation des complexes

Les complexes obtenus par électrofilage ont été étudiés par diverses techniques. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a permis de caractériser leur comportement thermique. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a permis de détecter la formation des ponts hydrogène ainsi que le changement de conformation des polymères pour plusieurs des systèmes étudiés. La diffraction des rayons X à haute ou basse résolution a permis de mesurer l'orientation des nanofils ainsi que de caractériser la structure cristalline des complexes formés. Enfin, la microscopie optique polarisée (MOP) ainsi que la microscopie électronique (SEM) ont permis de prendre des images des nanofils afin de caractériser leur taille ainsi que leur morphologie.

1.5.1 Caractérisation des ponts hydrogène et des forces électrostatiques par spectroscopie infrarouge (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est un outil indispensable pour détecter la formation de ponts hydrogène et de liens électrostatiques.

Lorsqu'il y a formation d'un pont hydrogène, il y a changement de la densité électronique autour du groupement donneur et du groupement accepteur. Le groupement donneur subit un déplacement des bandes d'élongation vers des nombres d'onde plus bas et un élargissement des bandes. Ce déplacement peut se comprendre à l'aide de la loi de Hooke. En effet, lorsqu'un pont H est créé entre un groupement donneur et un groupement accepteur, le groupement donneur s'affaiblit, donnant ainsi

une constante de force k plus faible. Dans un spectre IR, ceci se traduit par un déplacement vers des nombres d'onde plus faibles pour le groupement donneur.

Lorsqu'il y a formation d'un pont hydrogène, la bande associée est très large (élargissement inhomogène) parce qu'un échantillon contient un nombre élevé de molécules et que la force du pont hydrogène varie. La bande dans le spectre IR est donc une moyenne de toutes les absorptions correspondant à des forces de liens différents. Puisque, selon la loi de Hooke, le nombre d'onde varie en fonction de la constante de force k , la bande apparaît donc fortement élargie.

1.5.2 Mesure qualitative par microscopie optique polarisée (MOP)

La microscopie optique polarisée est un moyen simple de caractériser l'orientation moyenne globale d'un échantillon polymérique. La méthode se base sur la différence des indices de réfraction.

En effet, l'indice de réfraction (n) quantifie le ralentissement d'un faisceau lumineux par les électrons d'une molécule. Ce ralentissement est différent selon la densité électronique, et dépend de la polarisabilité. Pour une molécule asymétrique, l'indice de réfraction est donc différent pour les trois axes, ce qui définit trois indices de réfraction (n_x , n_y et n_z).

Pour un échantillon isotrope, les molécules sont placées dans des directions aléatoires, donc globalement $n_x = n_y = n_z$. Cependant, si l'échantillon est anisotrope, l'indice de réfraction peut varier selon l'angle d'observation. L'orientation peut être uniaxe ($n_x = n_y \neq n_z$) ou biaxe ($n_x \neq n_y \neq n_z$). Afin de mieux visualiser l'axe optique et les indices de réfraction, ils sont représentés par des indicatrices ellipsoïdales (figure 1.8).

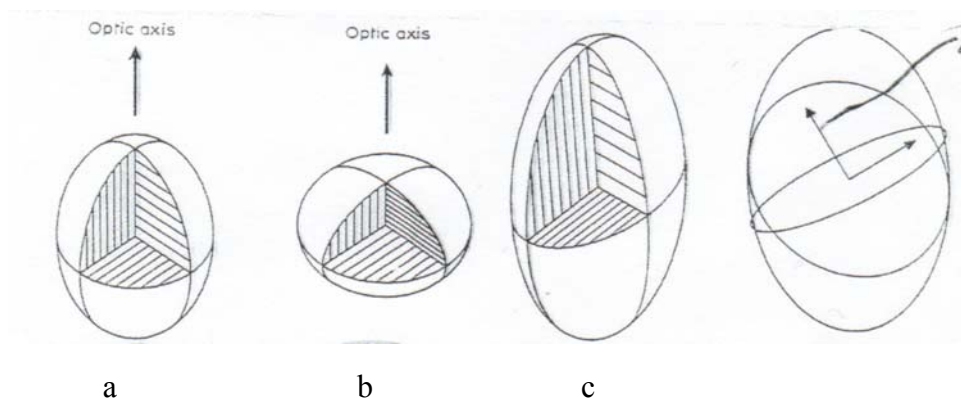


Figure 1.8: Indicatrices uniaxes (a et b) et indicatrice biaxe (c)^[15].

Les nanofils électrofilés de complexe sont considérés comme uniaxes, et leur axe optique est l'axe de la fibre. Pour un nanofil, l'indicatrice est souvent positive dans le sens de la fibre, puisque les chaînes polymériques sont toutes étirées dans la direction de la fibre (figure 1.9). Il peut cependant arriver que l'indicatrice soit négative dans le sens de la fibre si les chaînes polymériques sont dotées de groupements latéraux polarisables importants.

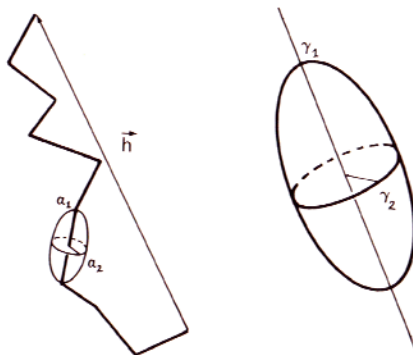


Figure 1.9 : Indicatrice positive sur un nanofil^[16].

La biréfringence est observée par microscopie optique en insérant la fibre et une lame d'onde λ entre des polariseurs croisés. Si l'indicatrice est positive et que la fibre est orientée dans les 1^{er} et 3^e quadrants, les retards optiques dus à la fibre et à la lame d'onde s'additionnent et la fibre apparaît souvent bleue (sur fond rose). En tournant la fibre dans les deuxième et quatrième quadrants, les retards optiques se

compensent et elle devient jaune. La couleur dépend de la biréfringence et de l'épaisseur de la fibre (échelle de Michel-Lévy).

1.5.3 Mesure quantitative par diffraction de rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD) est une des méthodes de caractérisation des plus efficaces pour sonder la structure d'un matériau à l'échelle atomique. Si le matériau est cristallin, il présente un patron de diffraction contenant des pics bien définis. La position de ces pics est prédite par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X, d la distance entre les plans cristallins et θ l'angle de déviation du faisceau (ou angle de Bragg).

Dans le cas d'un matériau amorphe, il n'y a pas de répétition de plans cristallins et le faisceau est fortement dévié. Seul un halo amorphe (pas de pic net) est alors observé. Un polymère n'étant jamais cristallin à 100%, son patron de diffraction contient toujours un halo amorphe plus ou moins important selon la proportion de matériel amorphe. À ce halo se superposeront les pics caractéristiques de la partie cristalline du polymère, s'il y a lieu.

Chaque structure cristalline donne lieu à une distribution précise de positions θ de pics cristallins. Si l'échantillon analysé est pur (une seule forme cristalline), le patron de diffraction permet de déterminer sa structure cristalline.

Mais la diffraction des rayons X conduit aussi à la mesure (qualitative et quantitative) de l'orientation d'un échantillon. Dans le cas de nanofils électrofilés, il faut cependant recueillir les nanofils dans des faisceaux alignés dans la même direction car la source de rayons X utilisée n'est pas assez puissante pour mesurer l'orientation dans un nanofil unique.

Il est bien évident que le fait d'avoir des faisceaux de nanofils introduit une certaine incertitude sur la mesure, même si les nanofils sont recueillis avec un collecteur à deux tiges, qui est la meilleure façon d'optimiser leur alignement. Bien entendu, cet alignement macroscopique n'est jamais parfait, ce qui peut causer une sous-évaluation des valeurs d'orientation.

En XRD, le faisceau de rayons X se propage perpendiculairement à l'échantillon et le patron de diffraction est recueilli sur le détecteur. Ce patron est unique et représente la structure cristalline de l'échantillon ainsi que son orientation. Pour un polymère, le patron prend la forme d'une série de cercles concentriques caractérisés par deux angles, l'angle 2θ et l'angle ρ (angle azimuthal).

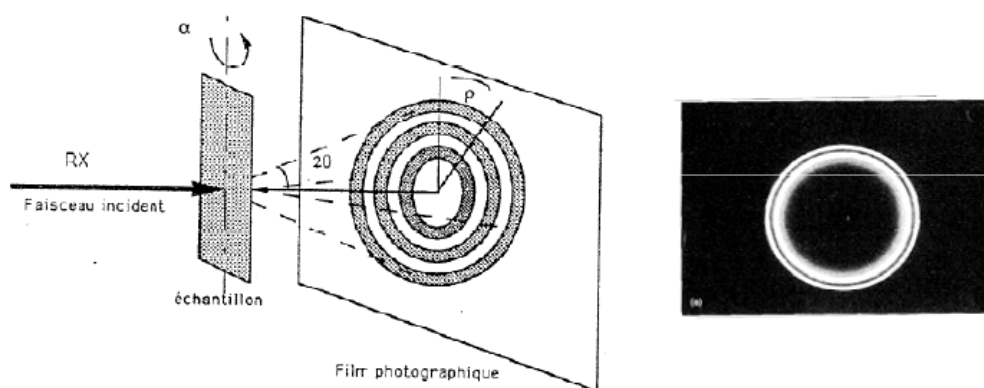


Figure 1.10: Patron de diffraction en rayons X (XRD) d'un polymère isotrope^[17].

La figure 1.10 présente le patron de diffraction d'un polymère isotrope puisque les cercles sont pleins. Dans le cas d'un échantillon isotrope, le faisceau de rayons X frappe des mailles désordonnées, donc le patron présente des cercles concentriques pleins.

Cependant, quand l'échantillon est orienté, les mailles cristallines sont positionnées dans une direction privilégiée, donc l'intensité du faisceau diffracté est plus grande pour certains angles azimuthaux que pour d'autres. Si l'échantillon est anisotrope (orienté), le patron prend la forme d'une série d'arcs de cercle (figure 11). Les angles 2θ (position des cercles) sont les mêmes puisqu'ils sont propres à la structure cristalline du matériau.

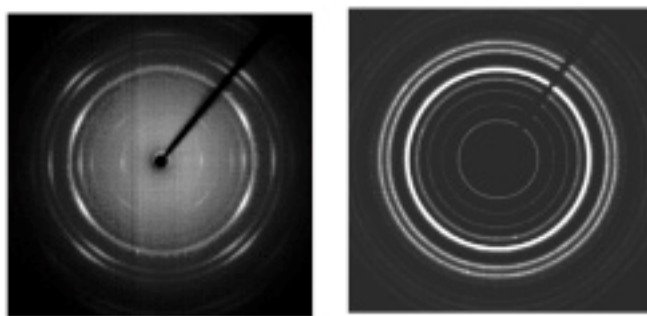


Figure 1.11: Patron de diffraction d'un échantillon isotrope (droite) versus un échantillon du même matériau mais fortement orienté (gauche)^[18].

L'étendue des arcs de cercles permet déjà de se faire une idée qualitative de l'orientation de l'échantillon. Des arcs très étroits sont symptomatiques d'une orientation très élevée. À l'autre extrême, des arcs de cercle pleins sont signe d'un échantillon complètement isotrope. Une intégration de l'intensité sur un cercle (donc un angle 2θ donné) en fonction de l'angle azimuthal permet de mesurer quantitativement l'orientation de l'échantillon. La procédure sera illustrée plus loin pour un échantillon de PEO-NaSCN.

1.6 Objectifs et présentation des résultats

Le premier objectif du projet était de fabriquer des nanofils de complexe d'inclusion pur et homogène entre des polymères et de petites molécules. Les méthodes de fabrication visées étaient l'électrofilage et l'électronébulisation, puisque ce sont des méthodes permettant une évaporation rapide du solvant, permettant ainsi de circonvier à la cristallisation des petites molécules. L'obtention d'échantillons de complexes purs facilite grandement la détermination de leur structure cristalline par diffraction des rayons X.

Le second objectif était de caractériser les nanofils obtenus. En premier lieu, il s'agissait de mesurer leur orientation afin de voir si le fait de former des complexes d'inclusion ne pourrait pas avoir un effet orienteur sur les chaînes polymériques. Il s'agissait aussi de caractériser les nanofils par DSC, FT-IR, MOP et XRD pour étudier la formation des ponts hydrogène ou la formation de liens électrostatiques en jeu lors de la formation des complexes.

Nos résultats seront présentés sous forme de deux articles et de deux chapitres supplémentaires. Le premier article "Electrospinning as a New Method for Preparing Pure Polymer Complexes" a été publié dans *Macromolecules* (H. Antaya, M. Richard-Lacroix et C. Pellerin, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4986). Pour celui-ci, j'ai fait une partie des manipulations et de la rédaction. Le second article "Preparation of the Pure Poly(ϵ -caprolactone)-Urea Complex by Electrospray" a été soumis au périodique *Soft Materials*. Pour celui-ci, j'ai fait la totalité des manipulations et une partie de la rédaction.

1.7 Références

- [1] L. Paternostre, P. Damman et M. Dosière, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1999**, *37*, 1197.
- [2] L. Paternostre, P. Damman et M. Dosière, *Macromolecules* **1999**, *32*, 153.
- [3] C. Choi, D. D. Davis et A. E. Tonelli, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1468.
- [4] N. Vasanthan, I. D. Shin et A. Tonelli, *Macromolecules* **1996**, *29*, 263.
- [5] Y. Chatani et S. Okamura, *Polymer* **1987**, *28*, 1815.
- [6] Y. Chatani, Y. Fujii, T. Takayanagi et A. Honma, *Polymer* **1990**, *31*, 2238.
- [7] A. Chenite et F. Brisse, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2221.
- [8] H. Lei et A. Tonelli, *Polymer Reviews* **1998**, *38*, 781.
- [9] Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall et P. G. Bruce, *Nature* **2001**, *412*, 520.
- [10] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki et S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology* **2003**, *63*, 2223.

- [11] P. Gupta, C. Elkins, T. E. Long et G. L. Wilkes, *Polymer* **2005**, *46*, 4799.
- [12] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim et Z. Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific Publishing Co., **2005**.
- [13] W.-E. Teo et S. Ramakrishna, *Nanotechnology* **2006**, *17*, R89.
- [14] K. H. Lee, C. M. Snively, S. Givens et D. B. Chase, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2590.
- [15] R. E. Prud'homme, *Microscopie, notes de cours CHM6475*.
- [16] G. H. Meeten, *Optical Properties of Polymers*, Elsevier Applied Science Publishers, **1986**.
- [17] C. Pellerin, *Orientation, notes de cours CHM6472*.
- [18] Y. Liu et C. Pellerin, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8886.

Chapitre 2 : Electrospinning as a New Method for Preparing Pure Polymer Complexes

2.1 Résumé

Dans ce travail, nous démontrons que l'électrofilage est une méthode simple et efficace de préparation de complexes de polymères purs. Ces complexes sont souvent difficiles à préparer par les méthodes conventionnelles à cause de la cristallisation cinétiquement favorisée des petites molécules. Par exemple, des nanofibres des complexes de poly(oxyde d'éthylène) avec l'hydroquinone et le thiocyanate de sodium (NaSCN) ont été préparés. La spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X ainsi que la calorimétrie différentielle à balayage ont été utilisés pour confirmer la pureté des complexes électrofilés et pour démontrer l'applicabilité générale de cette nouvelle stratégie. Notre conclusion principale est que l'évaporation rapide du solvant est le facteur critique permettant la formation du complexe pur. Ce travail permet une meilleure compréhension des complexes dans le contexte de la conduction ionique à l'état solide.

Mots-clés: Electrofilage, Complexes, Poly(oxyde d'éthylène), Hydroquinone, Nanofils.

H. Antaya, M. Richard-Lacroix et C. Pellerin, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4986

2.2 Abstract

In this work, we demonstrate that electrospinning is a simple and efficient method of preparing pure polymer complexes. Such complexes are often difficult to prepare by conventional methods because of the kinetically favored crystallization of small molecules. As proof-of-concept examples, nanofibers of the complexes of poly(ethylene oxide) with hydroquinone and sodium thiocyanate (NaSCN) were produced. Infrared spectroscopy, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry were used to confirm the purity of the electrospun complexes and to establish the general applicability of this new strategy. It is concluded that the fast solvent evaporation is the critical factor enabling pure complex formation. This work should enable a better understanding of host/guest polymer complexes, in the context of ionic conduction in the solid state.

Keywords: Electrospinning, Host/guest complex, Poly(ethylene oxide), Hydroquinone, Nanofibers.

2.3 Introduction

Electrospinning is a technique that allows fabrication of continuous polymer fibers with small diameters typically in the range of a few hundred nanometers. These nanofibers are already applied in many technological areas where a high surface-to-volume ratio is desirable, for instance in wound dressing, high performance filters, drug delivery, and sensor technology.^[1] The intense electric field, elongational forces and rapid solvent evaporation that occur during the electrospinning process sometimes lead to unusual or metastable crystalline forms of polymers. For instance, electrospinning poly(vinylidene fluoride) promotes the formation of β -phase crystals, whereas other methods primarily yield α and γ crystals.^[2] The electrospinning of nylon-6^[3] and poly-1-butene^[4] has also been shown to lead to unusual or metastable structures. Electrospinning could therefore become a simple yet powerful means of preparing desirable structures if it could be performed in a reliable and predictable way. This is particularly true for systems where there is a kinetic competition between the crystallization of different compounds or polymorphs.

Polymer complexes with small organic or inorganic molecules, which are self-assembled through electrostatic forces, hydrogen bonding or van der Waals interactions, constitute a class of materials that suffers from such a kinetic competition.^[5] Indeed, many polymer complexes present a phase diagram with an incongruent melting point and can only form partially by melt-cooling or cocrystallization because of the much faster crystallization of the small molecule (or of another stoichiometric complex).^{[6],[7]} In a recent paper, we have observed that electrospinning can be used to prepare pure samples of the β complex between poly(ethylene oxide) (PEO) and urea.^[8] In contrast, conventional methods such as solvent casting, melt-cooling and cocrystallization all lead to various mixtures. It was revealed that the pure β complex is thermodynamically stable rather than metastable as suggested in previous studies.^[9] The preparation of pure complexes by electrospinning could therefore yield much deeper insight into their phase behavior.

In this work, we demonstrate that electrospinning is widely applicable to the preparation of thermodynamically stable but kinetically-prevented polymer complexes. As proof-of-concept examples, pure fibers are prepared and characterized for two peritectic PEO complexes: the PEO-hydroquinone complex assembled through hydrogen bonds, and the PEO-NaSCN complex held by electrostatic interactions. In both cases, pure samples could not be obtained by melt-cooling, cocrystallization, or solvent casting but were readily prepared by electrospinning.^{[7],[10]}

2.4 Experimental section

Sample preparation. PEO with an average molecular weight of 400 000 g/mol (Scientific Polymer Products) and NaSCN (Fisher Scientific) were used as received and stored under vacuum. Hydroquinone (Fisher Scientific) easily degrades when exposed to light, oxygen or humidity and becomes pinkish at the onset of degradation. When necessary, it was recrystallized twice in acetone to form a 1:1 hydroquinone:acetone complex, and acetone was evaporated under reduced pressure. Pure hydroquinone was stored under a constant nitrogen flow and shielded from light with an aluminum foil. Methanol (Fisher Scientific) was used without purification. Unless specified otherwise, solutions were prepared by dissolving 0.2 g of PEO and either 0.2255 g of hydroquinone or 0.1226 g of NaSCN in 5.5 ml of methanol. This leads to solutions with 3.6% m/v of the polymer and a 2:1 or 3:1 PEO:host stoichiometry for the hydroquinone and NaSCN complexes, respectively. For comparison, electrospinning was also conducted using solutions of the PEO-hydroquinone system with other PEO w/v fractions (0.5%, 1%, 5%, and 7%), always maintaining the appropriate stoichiometry.

The solutions were introduced in a 5 ml glass syringe equipped with a flat-ended needle. A voltage of 15 ± 2 kV was applied on the needle using a CZE 100R high voltage power supply (Spellman High Voltage Electronics) while a -2 kV potential was imposed on a two-rod collector with a 3 cm gap. The working distance between the collector and the needle was 15 cm and the flow rate was adjusted using a PHD 2000 syringe pump

(Harvard Apparatus). Electrospinning was performed under constant nitrogen flow to reduce the relative humidity below 25% since the fibers are hygroscopic. Only a wet gel was collected on the rods when the relative humidity level exceeded approximately 30%. All fibers were prepared at room temperature. For comparison, thin films were also prepared by solvent-casting and spin-coating the 3.6% solutions in methanol under a constant nitrogen flow.

Methanol was selected for this study because it is a good solvent for PEO, hydroquinone, and NaSCN, and its low boiling point allows for good fiber formation. Electrospinning was also attempted for the PEO-hydroquinone system using other solvents, but we faced problems of insufficient solubility at the stoichiometric ratio (chloroform), limited electrospinnability (diethyl ether, ethanol), and hydroquinone degradation (water). The best results were obtained by electrospinning solutions in acetone, for which fused ribbons could be prepared. IR spectroscopy revealed that they were essentially composed of pure complex, as will be shown for the methanol solutions (vide infra).

2.5 Characterization

Scanning electron microscopy (SEM) images were recorded using a FEI Quanta 200 FEG environmental scanning electron microscope. A thin layer of gold (Sputter Coater, Agar Scientific) was deposited on the samples to improve image quality. Infrared spectra with a 4 cm^{-1} resolution were recorded using a Tensor 27 FT-IR spectrometer (BrukerOptics) equipped with a liquid nitrogen-cooled HgCdTe detector and a MIRacle (Pike Technologies) attenuated total reflection (ATR) accessory. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out using TA Instruments Q1000 or Perkin Elmer DSC7 calorimeters calibrated with ultrapure indium. The heating rate was $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and the cooling rates varied between 5 and $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Wide-angle X-ray diffraction (XRD) measurements were performed using a Bruker AXS diffractometer (Siemens Kristalloflex 780 generator) operated at 40kV and 40 mA.

The Cu K α (0.1542 nm) radiation was collimated by a 0.5 mm pinhole and a graphite monochromator. A HI-STAR detector was used to capture the diffraction patterns. A scattering background was subtracted from the collected patterns.

2.6 Results and discussion

2.6.1 PEO-hydroquinone complex

The phase diagram of the PEO-hydroquinone complex shows a single complex with a 2:1 molar stoichiometry.^[10] This complex melts incongruently at 79 °C to yield hydroquinone crystals in a liquid phase, which makes it hard to prepare pure and homogeneous complex samples. For instance, Paternostre et al. reported that samples obtained by cooling melts of PEO and hydroquinone contained residual hydroquinone crystals.^[10] A rapid quench reduced hydroquinone crystallization but did not suppress it completely.

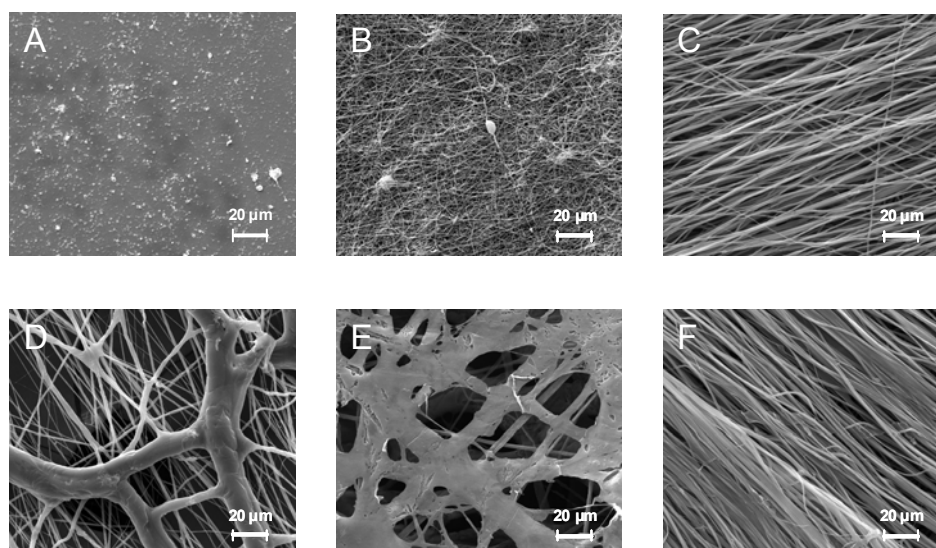


Figure 2.1: SEM images of PEO-hydroquinone samples electrospun from solutions with 0.5%, 1%, 3.6%, 5%, and 7% m/v of PEO in methanol (A to E, respectively), and of a PEO-NaSCN electrospun sample (F).

Solutions of PEO and hydroquinone with the appropriate stoichiometric molar ratio were electrospun to prepare nanofibers. Figure 2.1 shows representative SEM

images of the samples obtained when electrospinning solutions at various concentrations in methanol, a volatile solvent. As expected, a very low concentration (0.5%) led to electrospray rather than electrospinning because of the lack of entanglements in the solution. A 1% solution led to the formation of nanofibers with occasional beads, while a 3.6% solution produced smooth and bead-free fibers with an average diameter of $1.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$. Beyond this concentration electrospinning yielded a mixture of partially interconnected fibers with thick, film-like, ribbons. These ribbons and interconnections are likely due to incomplete solvent evaporation during electrospinning. The wet fibers are flattened upon impact with the collector, forming thick ribbons.^[11] Based on these observations, the characterization was primarily focused on the 3.6% solutions in methanol, unless otherwise mentioned.

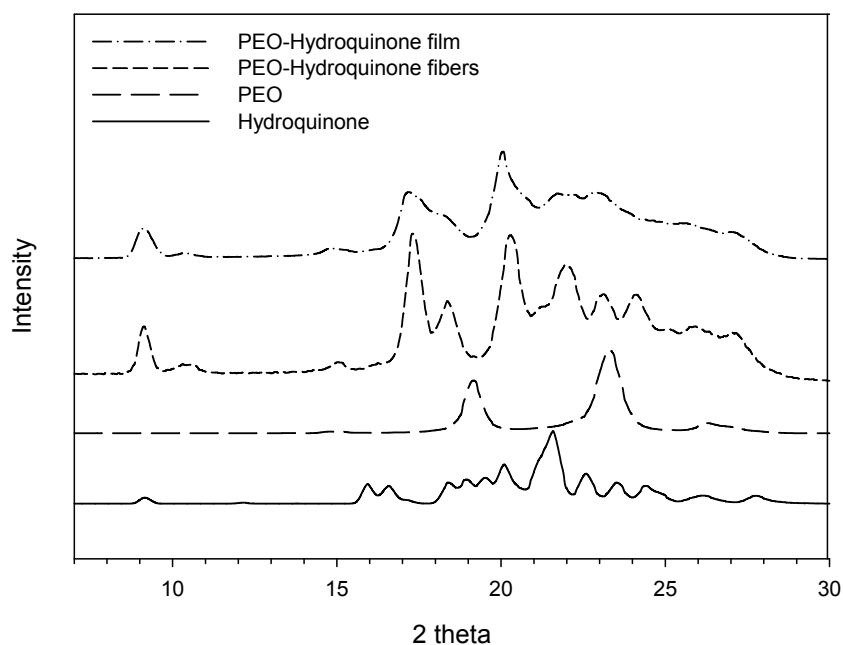


Figure 2.2: X-ray diffraction profiles of the PEO-hydroquinone film and fibers and of the pure products.

Figure 2.2 compares the XRD pattern recorded for the fibers with those of the starting products and of a solvent-cast film. It can be observed that the fibers are composed of the inclusion complex, as revealed by the most intense peaks at 17.4° and 20.4° , and that they do not contain a significant amount of residual crystalline starting

products. This is confirmed by the absence of the characteristic peaks of pure PEO and hydroquinone at 19.2° and 19.6° , respectively.

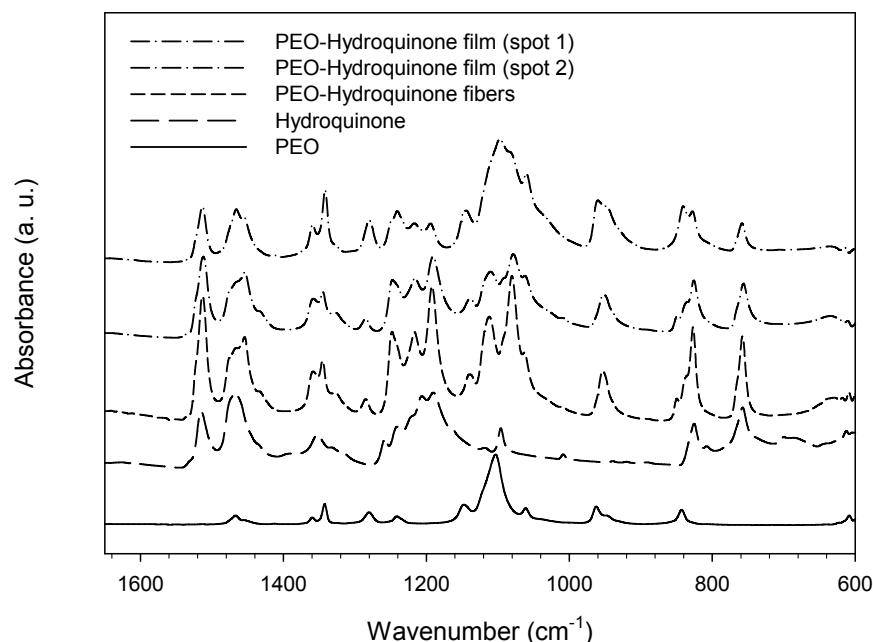


Figure 2.3: Infrared spectra of the PEO-hydroquinone film and fibers and of the pure products.

The IR spectra of Figure 2.3 confirm the formation of the complex in the nanofibers. In particular, a significant shift of the C-O-C stretching band from 1103 cm^{-1} in pure PEO to 1083 cm^{-1} in the complex reveals the formation of new hydrogen bonds between the PEO ether and the hydroxyl groups of hydroquinone. A shift of the OH stretching band from 3183 cm^{-1} to 3355 cm^{-1} (not shown) suggests that these new H bonds are weaker than those in pure hydroquinone. The homogeneity of the nanofibers was confirmed by observing identical IR spectra and XRD patterns at different spots on the fiber bundles.

In contrast with the nanofibers, peaks due to both the complex and pure hydroquinone are present in the XRD pattern (Figure 2.2) for the solvent-cast film. These are highly overlapped, in particular in the $20\text{-}24^\circ$ region. The two-dimensional patterns (not shown) contain a series of discrete diffraction spots that confirm the

presence of small hydroquinone crystals dispersed in the film. The lack of a significant peak at 19.2° suggests that the residual PEO is mostly present in an amorphous phase or in small PEO crystals. Figure 2.3 shows that the IR spectra recorded in different regions of the film are clearly different, indicating inhomogeneity within the sample. While one spectrum (spot #2) is quite similar to that of the nanofibers, indicating good complex purity, the other (spot #1) shows intense bands due to uncomplexed PEO such as those at 1103 and 840 cm^{-1} .

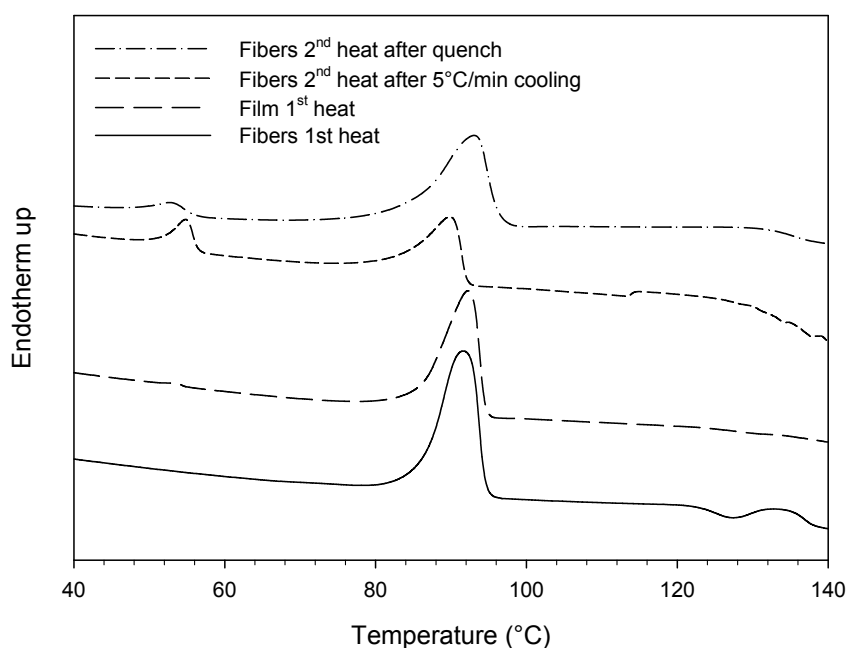


Figure 2.4: DSC thermograms of a PEO-hydroquinone film and of fibers exposed to different thermal histories.

Figure 2.4 shows the DSC thermograms recorded for PEO-hydroquinone nanofibers and film during the first heating scan, as well as subsequent heating scans following a slow cooling at $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ or a quench at $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. The first heating curve for the fibers shows an endothermic peak around $89\text{ }^\circ\text{C}$ due to the incongruent melting of the complex but no PEO melting peak (which should be around $53\text{ }^\circ\text{C}$), as expected from the XRD pattern of Figure 2.2. The peritectic reaction leads to the formation of hydroquinone crystals dispersed in a PEO-rich liquid phase. Melting (or solubilization) of these new crystals occurs over a broad temperature range up to around $135\text{ }^\circ\text{C}$. In

contrast, the first heating scan for the film shows the presence of a weak but significant PEO melting event at 54 °C, confirming the presence of crystalline PEO as revealed by the IR spectra of Figure 2.3.

The second heating thermograms both show a significant PEO melting peak around 53 °C, proving that the complex does not reform completely by melt-crystallization even at a rapid (100°C/min) cooling rate. Indeed, upon cooling from the liquid state, the system must go through a region of the phase diagram where the equilibrium species are solid hydroquinone and a PEO-rich melt. As the crystallized hydroquinone molecules do not contribute to complex formation, residual PEO chains are able to crystallize when a sufficiently low temperature is reached. A faster cooling rate limits hydroquinone crystallization but does not completely suppress it. As a consequence, the PEO melting peak is noticeably smaller after the quench, in agreement with the results of Paternostre et al.^[10] This confirms that melt-cooling is not an appropriate method for preparing pure samples of the PEO-hydroquinone complex. In addition, the thermal stability of hydroquinone is limited and partial degradation was observed even for relatively short periods of time at temperatures close to or above its melting point, further limiting the applicability of this method.

Electrospinning involves the application of a large electric field, of mechanical forces, and a rapid solvent evaporation that occurs on a millisecond time scale due to the very high surface/mass ratio of nanofibers. It is the latter that explains why the complex can form easily by electrospinning and poorly with other methods such as solvent casting or melt-cooling. The ultrafast solvent evaporation can be likened to an extremely fast temperature quench that almost completely prevents the formation of hydroquinone crystals. This interpretation is well supported by the IR spectra recorded for the various samples shown in Figure 2.1A-F. The spectra of samples prepared from 0.5% to 5% solutions were all indicative of complex formation with little or no residual starting products. In contrast, the spectrum recorded for the highest concentration (7%) showed signs of inhomogeneity, albeit to a much lesser extent than the solvent-cast film in Figure 2.3. This is reasonable since Figure 2.1E showed that this sample is composed of

film-like bundles of ribbons which are caused by solvent trapping in the electrospinning jet.^[11] The solvent evaporation rate is therefore slower than for the other spun samples, but not as slow as during the solvent casting process which led to highly inhomogeneous samples.

It is noteworthy that the complex readily formed during the electrospinning of the most diluted methanol solution, indicating that the ultrarapid solvent evaporation is the determining factor and not the formation of fibers. This interpretation can be further validated by spin-coating a stoichiometric PEO-hydroquinone solution with the objective of reaching an evaporation rate similar to that during electrospinning. As hypothesized, the IR spectrum was identical to that of the fibers shown in Figure 3, revealing the formation of a pure complex. Spin-coating therefore constitutes a simple alternative method to electrospinning or electrospinning to produce pure complex samples. Its main limitation is that it does not produce the bulk samples required for XRD or DSC characterization, so that both methods can be complementary for characterizing the structure and morphology of polymer complexes.

2.6.2 PEO-NaSCN complex

In order to demonstrate more generally the potential of electrospinning for the preparation of pure polymer complexes, fibers of the PEO-NaSCN complex were also studied. This complex presents a 3:1 PEO:NaSCN molar ratio and is stabilized by electrostatic interactions.^[12] Robitaille et al. showed that the pure complex can be prepared by solvent-casting when using low molecular weight (4000 g/mol) PEO, but that the entanglement network prevents it for high molecular weight PEO such as the one used in this work.^[7] For instance, highly heterogeneous films with a low degree of crystallinity were obtained by Lee and Crist when using 600 000 g/mol PEO, leading to an erroneous determination of the complex stoichiometry.^{[7],[13]} Pure complex could not be obtained by melt-cooling a stoichiometric blend since large crystals of NaSCN form during the first peritectic melt of the blends. These crystals are subsequently encapsulated in the complex and cannot participate in the formation of further

complex.^[7] A partial degradation is also observed when heating at temperatures close to or above the NaSCN melting point, further limiting the potential of this method.

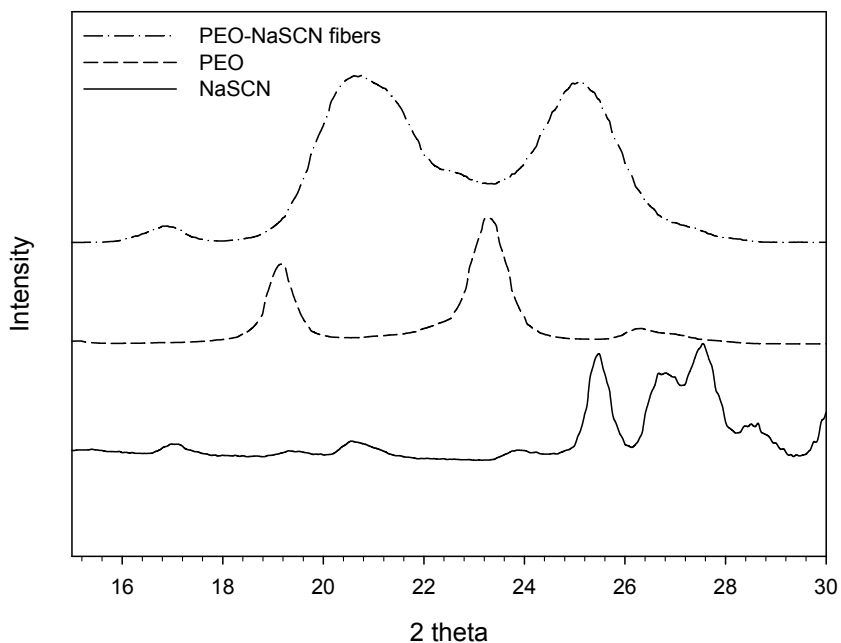


Figure 2.5: X-ray diffraction profiles of the PEO-NaSCN complex and of the pure products.

As for the PEO-hydroquinone system, the electrospinning of a stoichiometric solution of PEO (3.6% w/v) and NaSCN in methanol yields pure and homogeneous fibers. Figure 1F shows an SEM image of the PEO-NaSCN nanofiber bundles. The fibers are mostly smooth with an average diameter of $0.8 \pm 0.1 \mu\text{m}$, but occasional ribbons with a diameter as high as $2.5 \mu\text{m}$ can be observed. Figure 2.5 shows that the XRD pattern of the electrospun nanofibers is completely different from those of the starting constituents, indicating formation of the PEO-NaSCN complex. The absence of the characteristic PEO (19.2°) and NaSCN (27.6°) peaks shows that the fibers do not contain a significant amount of residual crystalline PEO or NaSCN. It is noteworthy that the fiber peaks are very broad, suggesting that the complex crystals are small and/or contain defects. We are currently investigating the possibility of improving the crystal quality by annealing the fibers.

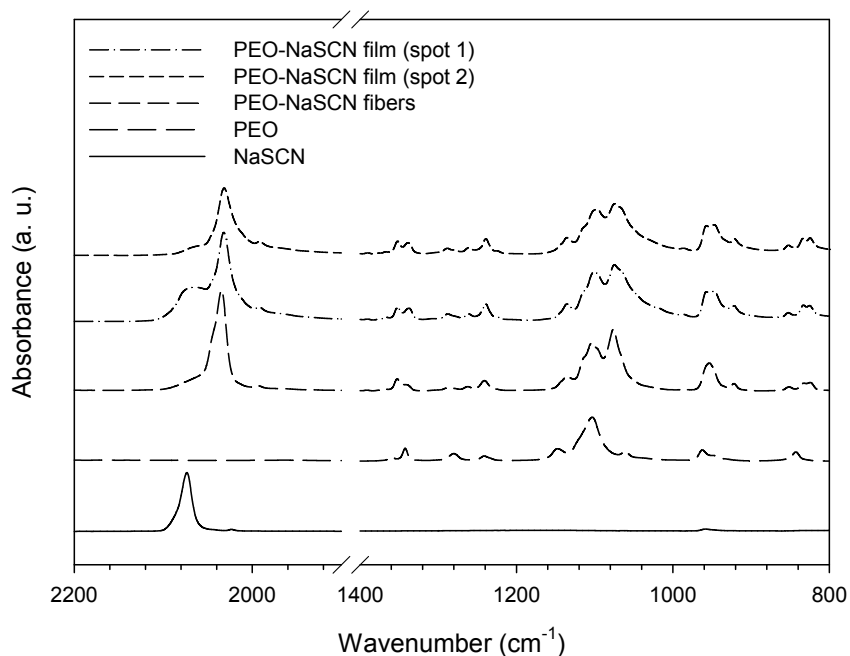


Figure 2.6: Infrared spectra of the PEO-NaSCN complex and of the pure products.

The IR spectra of Figure 2.6 confirm the complex formation in the nanofibers. The CN stretching band shifts from 2072 cm^{-1} in pure NaSCN to 2035 cm^{-1} (with a shoulder at 2045 cm^{-1}) in the nanofibers, as previously reported for the complex.^[12] Only a weak band appears at 2072 cm^{-1} in the nanofibers spectrum, indicating that they contain a limited amount of uncomplexed NaSCN. In contrast, this band is clearly present in some sections of solvent-cast films (see in particular spot #1) due to incomplete complex formation when using high molecular weight PEO. The bands due to PEO also show large differences upon complexation, for instance the appearance of a strong C-O-C stretching band at 1076 cm^{-1} due to the interactions between the lone electron pairs with the Na^+ ions. The CH_2 wagging vibration, which is split at 1357 and 1341 cm^{-1} in pure PEO, becomes dominated by a single mode at 1352 cm^{-1} in the complex. This suggests a significant departure from the trans-gauche-trans conformation found in pure crystalline PEO and is consistent with the wrapping of the Na^+ ions in the PEO helix in the PEO-NaSCN complex.^[12] Because of the rapid solvent evaporation, electrospinning suppresses most NaSCN crystallization and allows obtaining practically pure samples even for high molecular weight PEO.

2.7 Conclusion

This work has demonstrated that electrospinning is a simple and efficient method of preparing pure polymer complexes. The method appears to be generally applicable to challenging samples such as polymer complexes presenting an incongruent melting point. This ability to make pure and homogeneous nanofibers could become very useful both for fundamental studies of the complexes and for potential applications. In particular, PEO-salt binary systems are heavily studied for applications as solid polymer electrolytes and could benefit from this novel preparation method.

2.8 Acknowledgments

This work was supported by a grant and a graduate scholarship (HA) from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). We are grateful to S. Essiembre and X. Wang for their technical assistance.

2.9 References

- [1] A. Greiner et J. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670.
- [2] W. A. Yee, M. Kotaki, Y. Liu et X. Lu, *Polymer* **2007**, *48*, 512.
- [3] J. S. Stephens, D. B. Chase et J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2004**, *37*, 877.
- [4] K. H. Lee, C. M. Snively, S. Givens et D. B. Chase, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2590-2595.
- [5] A. Chenite et F. Brisse, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2221-2225.
- [6] Y. Chatani et S. Okamura, *Polymer* **1987**, *28*, 1815-1820.
- [7] C. Robitaille, S. Marques, D. Boils et J. Prudhomme, *Macromolecules* **1987**, *20*, 3023-3034.

- [8] Y. Liu, H. Antaya et C. Pellerin, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2008**, *46*, 1903-1913.
- [9] H. M. Ye, M. Peng, J. Xu, B. H. Guo, Q. Chen, T. L. Yun et H. Ma, *Polymer* **2007**, *48*, 7364-7373.
- [10] L. Paternostre, P. Damman et M. Dosière, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1999**, *37*, 1197-1208.
- [11] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim et Z. Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific Publishing Co., **2005**, p.
- [12] J. Wang, H. Zhang, H. Zheng et X. Xuan, *Chem. Phys.* **2006**, *325*, 538.
- [13] Y. L. Lee et B. J. Crist, *Appl. Phys.* **1986**, *60*, 2683.

Chapitre 3 : Résultats supplémentaires pour les complexes PEO-Hydroquinone, PEO-NaSCN et PEO-NaI

3.1 Orientation

L'orientation d'un échantillon décrit l'alignement de ses unités structurales (chaînes ou cristaux) par rapport à une direction donnée. En général, le fait d'orienter un échantillon polymérique améliore ses propriétés mécaniques, optiques et électriques.

Afin de quantifier l'orientation des nanofils de PEO-NaSCN, des patrons de diffraction des rayons X ont été pris de faisceaux alignés récoltés sur un collecteur à deux tiges permettant d'aligner les nanofils.

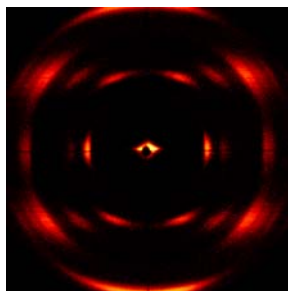


Figure 3.1 : Patron de diffraction en 2D du complexe PEO-NaSCN (2θ entre 0 et 30).

Le patron de diffraction alors obtenu (figure 3.1) n'est pas constitué de cercles pleins, mais plutôt d'arcs de cercles très étroits, indiquant que l'échantillon est fortement orienté. Sur le patron en 2D, la position de chaque arc de cercle correspond à un angle de diffraction 2θ précis. Afin de quantifier cette orientation, l'intensité du signal a été intégrée sur l'arc de cercle correspondant à l'angle $10.0 \pm 0.5^\circ$. L'angle azimuthal (sur le cercle) variait entre 0° et 180° puisque la figure est symétrique.

La figure 3.2 présente l'intensité en fonction de l'angle azimuthal pour ce plan cristallin. Le pic de haute intensité correspond à l'arc brillant et la ligne de base à la partie sombre de l'arc de cercle. Plus le pic est étroit, plus l'orientation est élevée.

Il est à noter qu'un écran avec un butoir (« beam stop ») en forme de croix a été utilisé dans l'appareil. Donc, le signal est absorbé par ce butoir autour de 0°, 90°, 180° et 270°, ce qui explique la déformation du pic à 90°. Afin de compenser pour cet effet, la

courbe a été approximée par une gaussienne d'équation $B + A \exp\left(\frac{-(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$, avec $B = 25$, $A = 3000$, $\mu = 1.586$ et $\sigma = 0.118$.

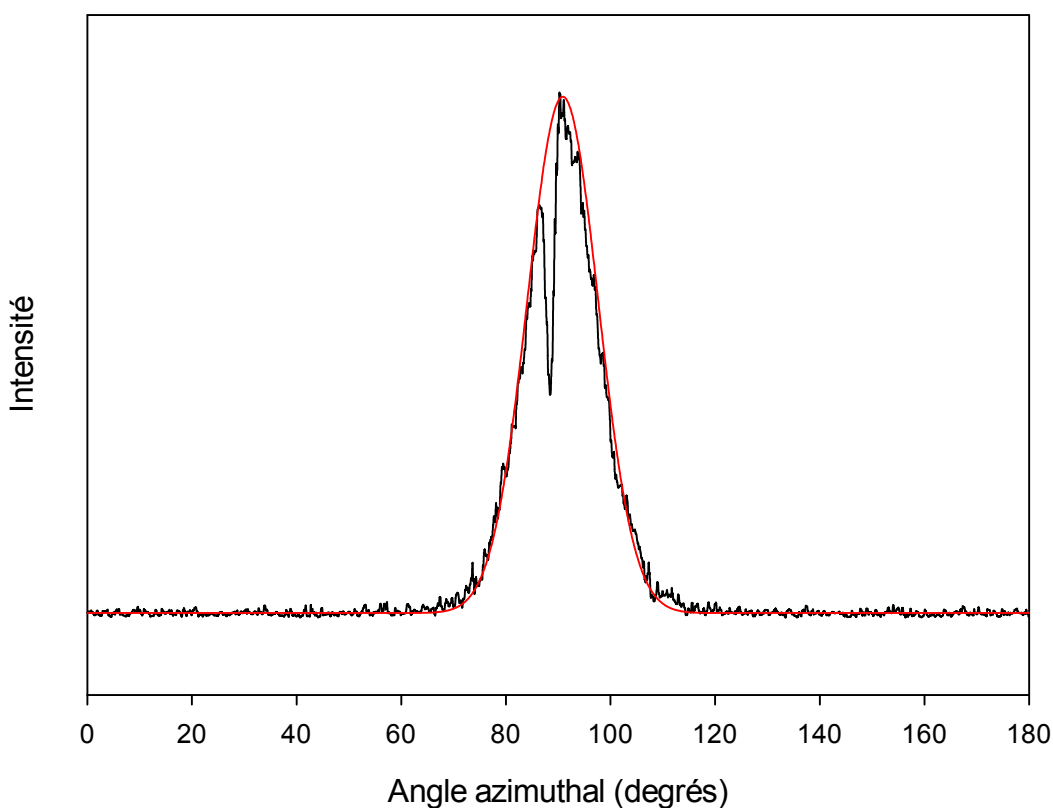


Figure 3.2 : Spectre en rayons X de l'intégration en 2 theta du patron de diffraction 2D pour les nanofils orientés de PEO-NaSCN.

Puisque le matériau étudié ici est un faisceau de nanofils obtenus par électrofilage, l'orientation est uniaxe. De ce fait, l'équation suivante est utilisée pour quantifier l'orientation^[10]:

$$\langle P_2(\cos\varphi) \rangle_c = \frac{2}{3\cos^2\sigma - 1} \frac{3\langle \cos^2\phi \rangle - 1}{2}$$

où σ est l'angle entre l'axe c (axe de la fibre) et la normale au plan cristallin, qui est 90° . Le $\langle \cos^2\phi \rangle$ est une distribution moyenne de l'orientation, donnée par l'équation suivante^[10]:

$$\langle \cos^2\phi \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\varphi) \cos^2\varphi \sin\varphi d\varphi}{\int_0^\pi I(\varphi) \sin\varphi d\varphi}$$

Cette valeur a été calculée par intégration numérique en utilisant Excel. Elle a ensuite été utilisée pour obtenir le terme $\langle P_2(\cos\varphi) \rangle_c$, qui est en fait une estimation expérimentale du second terme d'une fonction de distribution d'orientation. Ce terme varie entre -0.5 et 1 et permet de quantifier l'orientation. Une valeur de 0 représente un échantillon complètement isotrope, alors qu'une valeur de 1 représente un échantillon complètement orienté.

La valeur obtenue de la figure 3.2 est $\langle P_2(\cos\varphi) \rangle_c = 0.907$. La procédure a été répétée pour deux autres échantillons de PEO-NaSCN recueillis sur le collecteur à tiges dans les mêmes conditions. Des valeurs similaires ont été obtenues, pour une valeur moyenne de $\langle P_2(\cos\varphi) \rangle_c$ calculée de 0.90 ± 0.01 .

Des mesures d'orientation ont aussi été effectuées sur des nanofils alignés du complexe PEO-hydroquinone. La figure 3.3 montre un patron de diffraction du complexe PEO-hydroquinone. Les arcs de cercle sont clairement plus étendus que dans le patron du complexe PEO-NaSCN, ce qui est symptomatique d'une orientation plus faible. La valeur de $\langle P_2(\cos\varphi) \rangle_c$ obtenue pour ce complexe est de 0.33. Cependant, des

mesures effectuées avec d'autres échantillons n'ont pas donné des résultats concordants. En effet, d'autres résultats typiques étaient de 0.58 ou 0.71.

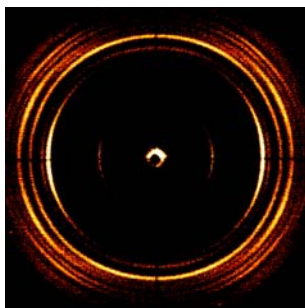


Figure 3.3 : Patron de diffraction 2D du PEO-hydroquinone avec un $\langle P_2 \rangle$ de 0.33 (2θ entre 0 et 30).

Ces différences sont probablement dues à des qualités et des alignements variables des nanofils. En effet, il semble que les nanofils de PEO-hydroquinone soient sujets aux effets de l'humidité et de l'air ambiant. Une observation des nanofils obtenus en MOP a clairement montré que des domaines de cristallinité se forment très rapidement sur une fibre. Ainsi, dépendamment de l'endroit sur une fibre où la mesure en XRD est prise, les résultats d'orientation sont différents.

Une valeur de 0.33 est typique de ce qui est normalement observé pour des faisceaux de nanofils. Par exemple, Fennessy et al.^[1] ont obtenu une valeur de 0.23 pour des nanofils de polyacrylonitrile collectés sur un collecteur rotatif.

La valeur de $\langle P_2(\cos\varphi) \rangle_c$ de 0.90 ± 0.01 obtenue pour les nanofils de PEO-NaSCN est, par contre, exceptionnellement élevée. Liu et al.^[2] ont aussi obtenu une valeur de 0.89 pour des nanofils du complexe PEO-urée de forme α .

L'erreur dans les mesures par diffraction des rayons X est souvent majoritairement attribuable à l'alignement différent des nanofils d'une mesure à l'autre. Un alignement imparfait des nanofils est inévitable et fausse la mesure. Cet effet est négligeable pour le PEO-NaSCN, qui a une incertitude de seulement 1%. Cependant il

cause une erreur appréciable pour le PEO-hydroquinone. Pour les systèmes comme le polycaprolactone-urée (voir section 5.2), où il est impossible d'aligner correctement les nanofils, la mesure devient impossible. Il est donc souhaitable d'avoir une méthode permettant de mesurer l'orientation d'un seul nanofil.

La microscopie optique polarisée ne permet qu'une caractérisation qualitative de l'orientation d'un nanofil. Cependant, la spectroscopie Raman polarisée permet de mesurer quantitativement l'orientation d'un nanofil avec une incertitude acceptable.

3.2 PEO-NaSCN : Autres formes cristallines

Tel que démontré au chapitre 2, il est possible d'obtenir directement le complexe PEO-NaSCN 3:1 molaire (forme I) par électrofilage d'une solution de rapport stoechiométrique approprié. Chatani^[3] et Bogdanov^[4] prévoient la formation d'une autre forme cristalline lorsque le complexe de PEO-NaSCN 3:1 molaire (forme I) est fondu, puis recristallisé. Bogdanov précise qu'un chauffage à 200°C suivi d'un refroidissement permet de former cette deuxième forme cristalline. Cette affirmation a été faite sur la base de différences observées en spectroscopie IR avant et après recristallisation^[4].

Puisque l'électrofilage permet d'obtenir des nanofils purs du complexe PEO-NaSCN de forme I, des études en chauffe/refroidissement sur les fibres électrofilées de PEO-NaSCN ont été effectuées pour vérifier si un échantillon de forme II peut être obtenu.

Le complexe a été porté à 210°C afin de s'assurer de sa fusion complète, puis refroidi à la température ambiante. Chaque patron a été pris avec un temps d'acquisition de 1 h. La figure 3.4 compare les données obtenues en chauffe/refroidissement en XRD à plusieurs températures.

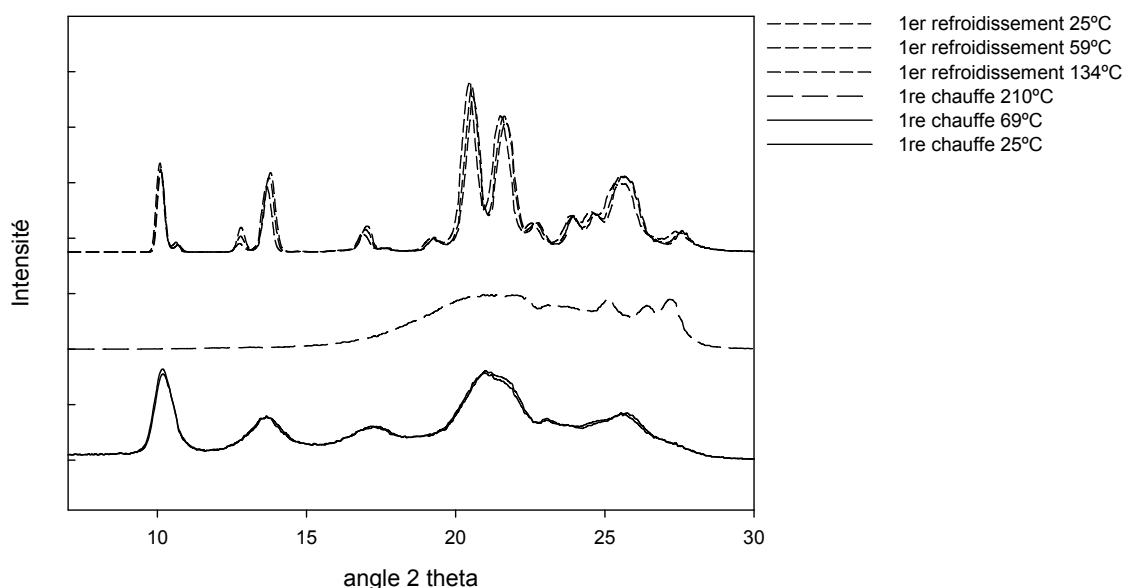


Figure 3.4: Spectre XRD du PEO-NaSCN en chauffe/refroidissement.

Les courbes à 25°C, 59°C et 134°C montrent la présence de la forme cristalline PEO-NaSCN 3:1 molaire. Ensuite, à 210°C on distingue la présence de sel cristallin dans une mer amorphe, en accord avec le résultat attendu. En effet, le diagramme de phases^[5] du PEO-NaSCN prévoit une fusion péritectique du complexe à 182°C, donnant des cristaux de NaSCN dans un fondu enrichi en PEO. Ces cristaux se solubilisent autour de 279°C selon nos données DSC.

Cependant, une comparaison entre les courbes avant fusion et après recristallisation donne un résultat assez inattendu. En effet, le patron cristallin après le cycle de chauffe/refroidissement semble être le même que celui de départ, sauf que les pics y sont nettement plus fins. Ces résultats ne suggèrent donc pas la formation d'une nouvelle forme cristalline, mais plutôt la formation de cristaux plus gros du même complexe sous l'effet d'un recuit.

Cette interprétation est basée sur l'équation de Debye-Scherrer, qui lie la largeur des pics à mi-hauteur $\beta_{1/2}$ à la grosseur des cristaux D_p :

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

où λ représente la longueur d'onde de la radiation (ici, 1.5418 Å pour le Cu), $\beta_{1/2}$ l'épaisseur du pic à mi-hauteur et θ l'angle de diffraction du pic. K est une valeur sans dimension dépendant de la géométrie du cristal étudié. Elle peut varier entre 0.89 et 1.39^[6] selon la forme du cristal diffractant. Ici, le K est posé comme étant le même puisqu'on compare deux échantillons cristallins du même complexe.

Pour un pic donné, la largeur est donc inversement proportionnelle à la grosseur du cristal. Puisque la largeur de pics diminue visiblement après une chauffe à 210°C suivie d'un refroidissement, les résultats en XRD suggèrent donc que les cristaux sont constitués du même complexe, mais sont plus gros et plus organisés.

L'effet d'une chauffe puis d'un refroidissement a aussi été investigué par spectroscopie IR. Les échantillons ont été chauffés à 200°C, puis refroidis à la température ambiante. Le chauffage à 210°C n'était pas possible avec l'accessoire utilisé. Les courbes obtenues avant et après chauffe sont présentées dans la figure 3.5.

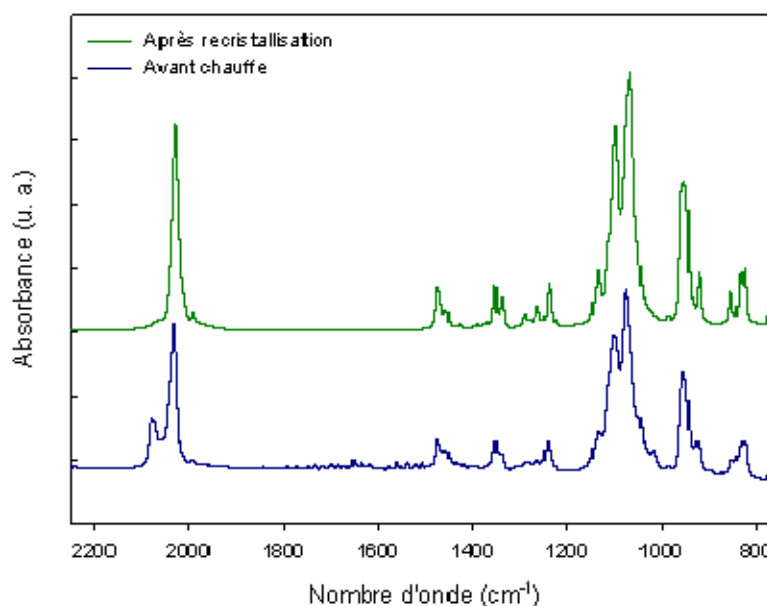


Figure 3.5 : Spectre IR de fibres de PEO-NaSCN de forme I avant la chauffe à 200°C et après refroidissement.

La bande à 2071 cm^{-1} représente le NaSCN cristallin. Alors que la bande du NaSCN complexé est déplacée vers 2035 cm^{-1} . Donc, en examinant cette région, il est possible de déterminer rapidement la présence ou non du sel. Dans l'échantillon avant chauffe, on voit la présence à la fois du complexe et d'un excès de sel. Cependant, après la chauffe à 200°C et la recristallisation, l'échantillon contient seulement du complexe.

Ces données suggèrent la reformation complète du complexe I, et non pas une nouvelle forme cristalline. De plus, le raffinement des bandes observé dans la courbe de refroidissement suggère que les cristaux sont plus gros et mieux organisés qu'avant la chauffe. En effet, les cristaux étant mieux définis, la distribution d'environnements devient plus étroite et les bandes s'amincissent. Cette interprétation est cohérente avec les patrons de diffraction des rayons X, qui montrent aussi la formation de plus gros cristaux après recuit.

La région qui a été soumise à une chauffe, puis à un refroidissement avait subi une recristallisation locale du NaSCN, ce qui est possible quand les fibres sont exposées à l'humidité de l'air ambiant. Après la recristallisation, le complexe s'était reformé.

Il est à noter aussi que le PEO utilisé par Bogdanov et al. était de très haute masse molaire, donc les films obtenus par évaporation de solvant étaient inhomogènes^[8, 12]. Un pic de NaSCN est d'ailleurs visible dans leurs données IR^[12]. Or, un échantillon de complexe pur ne peut pas être obtenu par fusion et recristallisation d'un mélange stoechiométrique de PEO et de NaSCN. Donc, il est possible que certaines des différences observées par Bogdanov et al. soient dues à une inhomogénéité trop grande des échantillons de départ.

Les données en diffraction des rayons X et en spectroscopie IR suggèrent ainsi toutes les deux que la même forme cristalline est obtenue après recuit, mais que les cristaux sont plus gros et plus organisés. Elles semblent aussi impliquer que le complexe se reforme complètement et ne contient pas de traces de sel ou de PEO.

Or, selon le diagramme de phases du système PEO-NaSCN^[5], la fusion du PEO-NaSCN est incongruente. Donc, quand le complexe fond, des cristaux de NaSCN sont obtenus dans un mélange fondu. Ensuite, au refroidissement, on s'attendrait à ce que ces cristaux soient emprisonnés dans le produit recristallisé.

Afin de vérifier si la reformation du complexe était complète après le recuit ou si du NaSCN s'est recristallisé, des études en microscopie optique polarisée (MOP) ont été effectuées. Un échantillon de fibres de PEO-NaSCN a été chauffé à 10°C/min jusqu'à 200°C avec isotherme de 30 minutes. Ensuite, il a été refroidi à 10°C/min jusqu'à la température ambiante. Les résultats sont présentés à la figure 3.6.

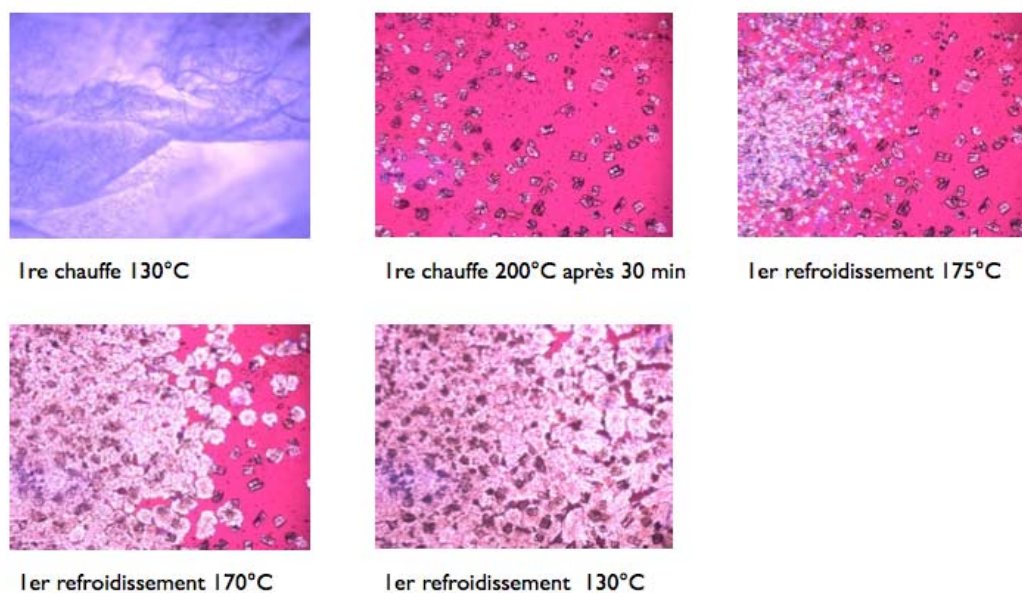


Figure 3.6: Photomicrographies d'échantillons de fibres de PEO-NaSCN pures en traitement thermique, observées en MOP sous polarisation croisée avec un objectif 10X.

À 130°C, on voit les fibres avant la fusion. À 200°C, on voit la présence de cristaux de NaCN dans une mer de fondu, tel que prévu par le diagramme de phases.

Ensuite, lors du refroidissement, la germination de recristallisation commence à partir d'environ 175°C. Vers 170°C, la recristallisation est bien entamée et il est clair

que des cristaux de NaSCN sont emprisonnés dans les cristaux de complexe. Ensuite, quand le refroidissement est poursuivi, les cristaux restent emprisonnés, comme on peut le voir dans l'image à 130°C.

À première vue, les résultats obtenus en diffraction des rayons X et en spectroscopie IR semblent contradictoires avec les résultats obtenus en microscopie optique polarisée (MOP). Cependant, il est important de noter que la précision n'est pas très grande avec l'appareil de diffraction des rayons X utilisés. Donc, on peut dire que ces résultats sont cohérents si on présume que la quantité de cristaux de NaSCN emprisonnés dans le complexe est sous la limite de détection de l'appareil XRD. Cet exemple vient rappeler que la diffraction des rayons X à elle seule n'est pas suffisante pour prouver la pureté d'un complexe. Pour ce qui est des résultats en spectroscopie IR, il est possible que la pointe de l'accessoire agisse comme centre de germination des cristaux, ce qui expliquerait que du complexe pur est détecté, alors que l'échantillon contient en fait encore des cristaux de NaSCN pur.

Une étude en DSC d'échantillons de nanofils de complexe a également été effectuée. L'échantillon a été chauffé à 210°C à une vitesse de 20°C/min, puis recristallisé à des vitesses de 5 et 10°C/min. Les courbes de recristallisation obtenues présentent un seul pic, lié à la recristallisation du complexe.

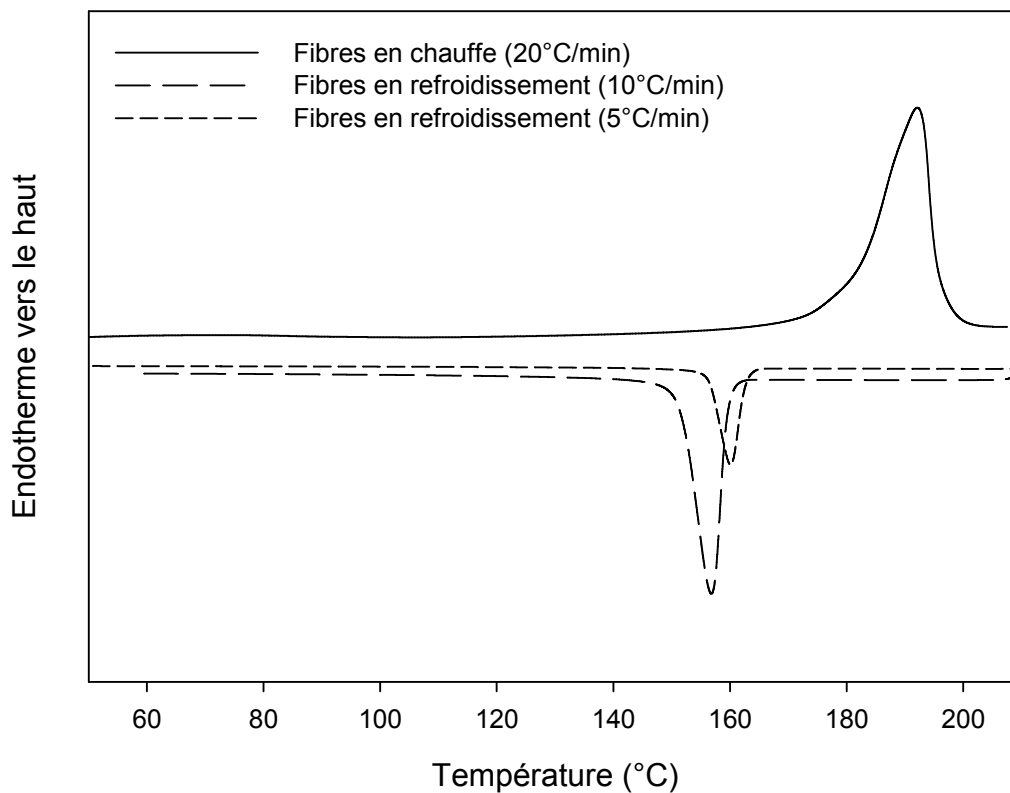


Figure 3.7 : Courbes DSC du complexe PEO-NaSCN en chauffe et en refroidissement.

Des études thermiques ont également été faites pour voir ce qui passe lorsque l'échantillon est chauffé au-delà de la température de solubilisation du NaSCN, puis refroidi à la température ambiante. Sur la base des études DSC (voir la figure 3.7), nous avons déterminé qu'à 295°C, le complexe et le sel étaient complètement fondus. L'échantillon utilisé ici était celui qui a été recristallisé lors de la première étape, d'où les pics étroits. La figure 3.8 présente les patrons de diffraction de l'échantillon à quelques températures clefs.

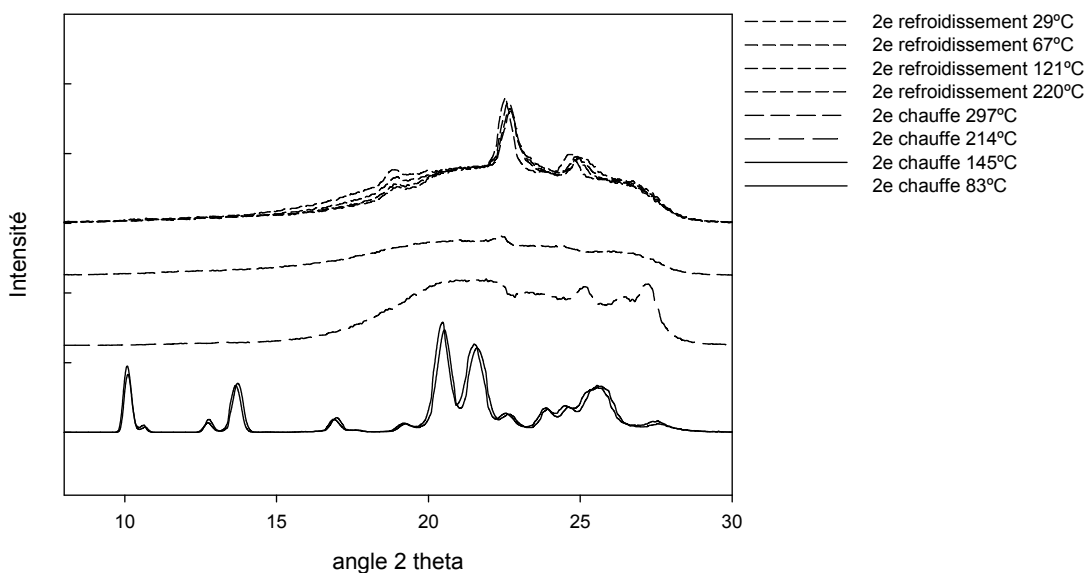


Figure 3.8 : Patrons XRD de chauffe à 300°C, puis refroidissement à la température ambiante.

Les patrons de diffraction ont tous été pris pendant 1 h, sauf celui à 297°C qui a été laissé seulement 30 minutes afin d'éviter une trop grande dégradation de l'échantillon. Tel qu'attendu, l'échantillon à 214°C présente toujours des traces de sels cristallins, dû à la fusion incongruente du complexe. L'échantillon à 297°C présente seulement un halo amorphe avec un ou des pics à peine discernables.

Cependant, en refroidissement, un patron de diffraction complètement distinct apparaît. En effet, trois nouveaux pics apparaissent vers 19, 22,7 et 24,9°. Ces pics baignent dans une mer amorphe.

Après refroidissement, l'échantillon avait subi un changement de couleur (de blanc à brun-noir). La TGA (analyse thermogravimétrique) atteste d'une perte de masse de 0.88 % à cette température en balayage à 10°C/min, mais lorsque l'échantillon est laissé à cette température pendant 30 minutes, la dégradation est beaucoup plus importante. Donc, la formation de la nouvelle forme cristalline se faisant dans un environnement où la dégradation est importante, il est peu probable qu'il soit possible

d'isoler cette forme cristalline. Il est aussi possible que cette forme cristalline soit issue de sous-produits de la dégradation.

La formation d'un composé distinct a pu être confirmée en DSC, par une chauffe à 320°C à 10°C/min, suivie d'un refroidissement à 10°C/min (figure 3.9). En effet, la courbe de refroidissement montre bien la présence de deux pics partiellement superposés, vers 132,6 et 143,3°C. À 320°C, la dégradation de l'échantillon est de 1.026% selon un balayage en TGA à 10°C/min. À sa sortie de l'instrument, l'échantillon commençait à prendre une coloration brunâtre.

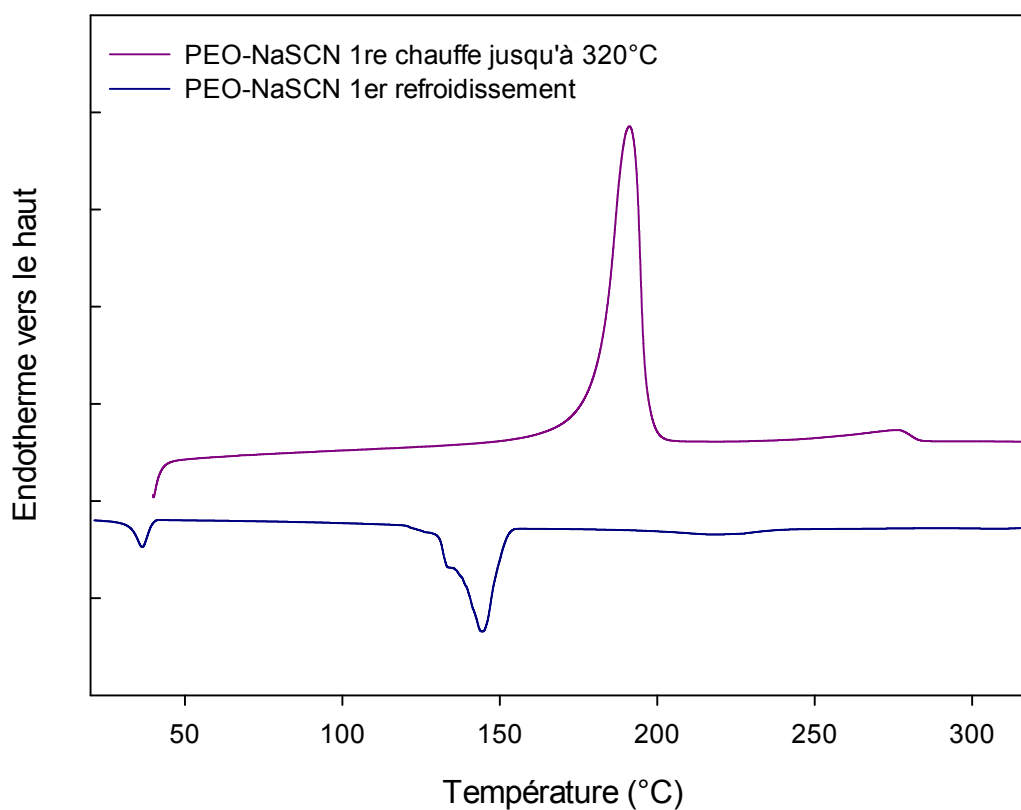


Figure 3.9: Courbes DSC en chauffe/refroidissement du PEO-NaSCN (10°C/min).

La courbe DSC en chauffe à 300°C présentait aussi un très faible pic supplémentaire en refroidissement, mais les résultats étaient moins concluants. Il semble que le produit doit rester assez longtemps à 300°C ou plus afin de former l'autre composé. Cependant, en DSC il est très hasardeux pour l'instrument de dégrader une trop

grande partie d'un échantillon ; donc, contrairement au XRD, l'échantillon n'a pas pu être laissé au-delà de 300°C pendant 30 minutes.

Il est à noter que Chatani et al.^[3] ont aussi remarqué la formation d'une troisième forme cristalline entre le PEO et le NaSCN de stoechiométrie 1:1 molaire, obtenue lorsqu'un filament orienté du complexe de PEO-NaSCN était maintenu sous haute tension dans une solution d'isopropylamine saturé avec du NaSCN. Cette forme cristalline a été déterminée comme étant monoclinique, tout comme la forme conventionnelle 3:1 molaire.

L'électrofilage de solutions de PEO-NaSCN 1 :1 molaire a donc été tenté afin de voir s'il serait possible d'obtenir cette forme cristalline par électrofilage, puisque l'électrofilage permet souvent d'obtenir des formes cristallines métastables^[7] ou inhabituelles^[8].

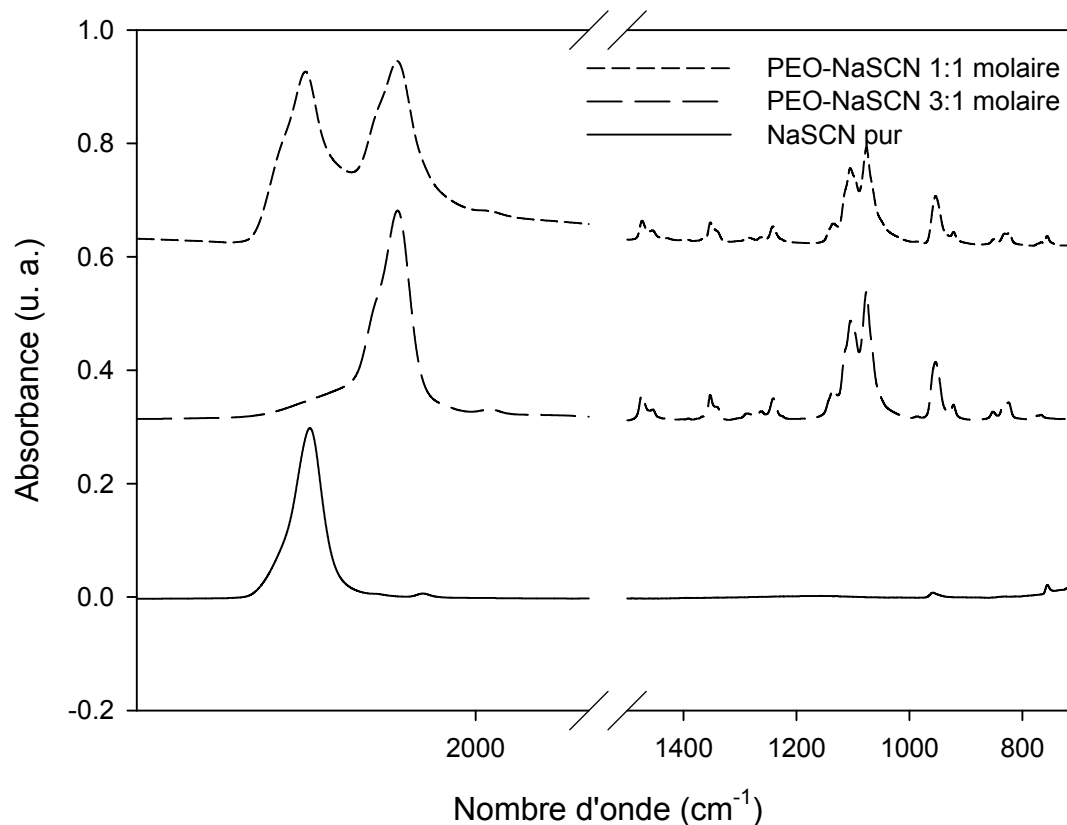


Figure 3.10 : Spectres infrarouge de nanofils de PEO-NaSCN obtenus par électrofilage de diverses solutions.

La figure 3.10 montre un spectre IR des nanofils obtenus. Afin de limiter la conversion possible du complexe 1:1 métastable en complexe 3:1, le spectre a été pris aussi rapidement que possible après l'électrofilage. Cependant, il montre bien que l'échantillon contient seulement un mélange de NaSCN cristallin avec du complexe PEO-NaSCN 3:1 molaire.

En effet, la bande à 2075 cm^{-1} indique la présence de NaSCN cristallin non complexé, tandis que la bande à 2035 cm^{-1} indique la présence du complexe 3:1 molaire. Un examen de la région entre 700 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} a révélé que le spectre du complexe 1:1 molaire était le même que le 3:1 molaire dans cette région.

3.3 Conductivité du complexe PEO-NaSCN (nanofils et film)

Les systèmes PEO-sel sont très étudiés pour leur conductivité ionique. Cependant, il est généralement accepté que la conductivité ionique se produit uniquement dans la partie amorphe de ces systèmes, à des températures au-dessus de la T_g du polymère. En effet, les hautes températures créent un environnement où les chaînes polymères ont des mouvements segmentaux dynamiques, créant un milieu désordonné qui permet le passage des ions. Au contraire, le complexe cristallin est souvent considéré comme un isolant.

Donc, à première vue, l'électrofilage, qui produit des complexes purs hautement cristallins, n'est pas une voie intéressante de production de nanofibres ayant une conductivité ionique appréciable.

Cependant, il a été démontré très récemment que, pour certains complexes, comme le PEO-LiAsF₆ 6:1 molaire^[9] et le PEO-NaAsF₆ 8:1 molaire^[10], la structure du matériau permet la conductivité dans les régions cristallines. En fait, pour ces complexes, la conductivité cristalline est même plus grande que la conductivité amorphe.

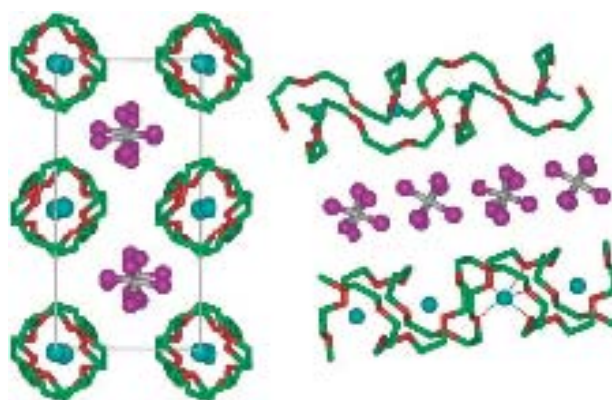


Figure 3.11 : Canaux des complexes cristallins conducteurs^[11]. **(gauche)** Vue en coupe des canaux. **(droite)** Vue le long des chaînes montrant leur conformation.

Les complexes conducteurs sont caractérisés par une structure de canaux bien définis dans lesquels les cations peuvent sauter d'un site de coordination à un autre^[10]. Par exemple, dans la structure du PEO:LiAsF₆ 6:1 molaire (figure 3.11), les cations Li⁺ sont englobés dans des canaux formés par deux chaînes de PEO enroulées. Ces cations sont coordonnés à 5 atomes d'oxygène du PEO (deux d'une des chaînes et trois de l'autre), et ne sont pas coordonnés du tout aux anions. Ceci est la situation idéale pour la conductivité ionique.

Il est à noter que le complexe de PEO-NaSCN comprend aussi des canaux de PEO enroulés autour des cations Na⁺^[3]. Cependant, selon Chatani et al., il y a coordination entre les cations et les anions. Ainsi, chacun de ces cations est coordonné avec 4 atomes d'oxygène provenant du PEO et deux atomes d'azote provenant de l'anion SCN⁻^[3]. Donc, on s'attend à une moindre conductivité ionique que pour le complexe PEO:LiAsF₆.

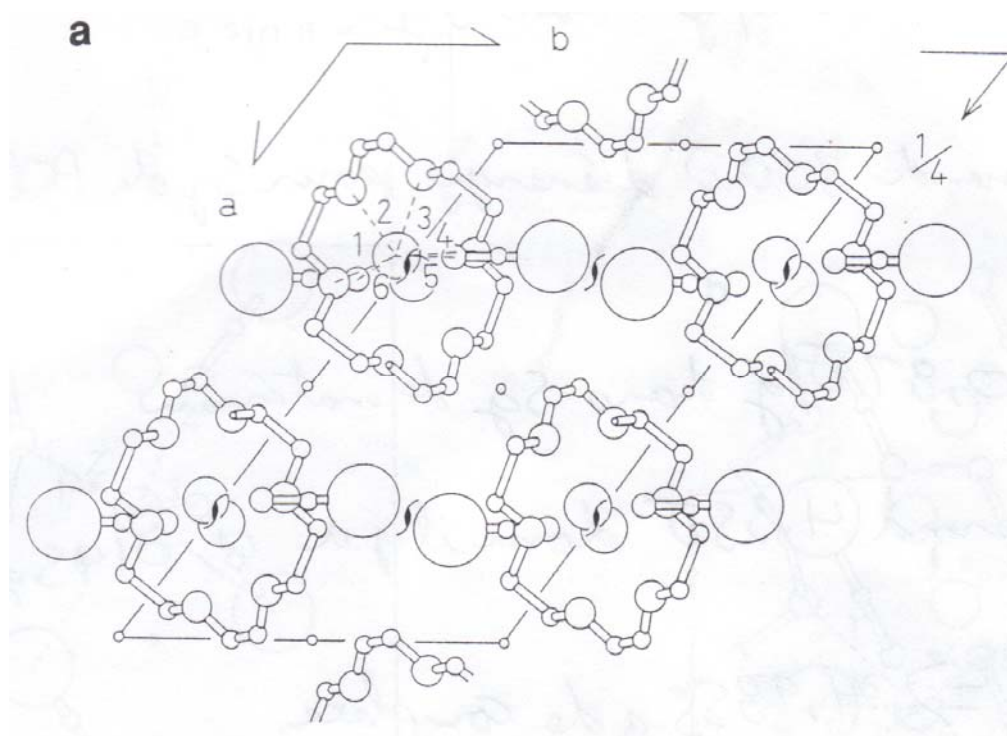


Figure 3.12 : Canaux dans le PEO-NaSCN^[3].

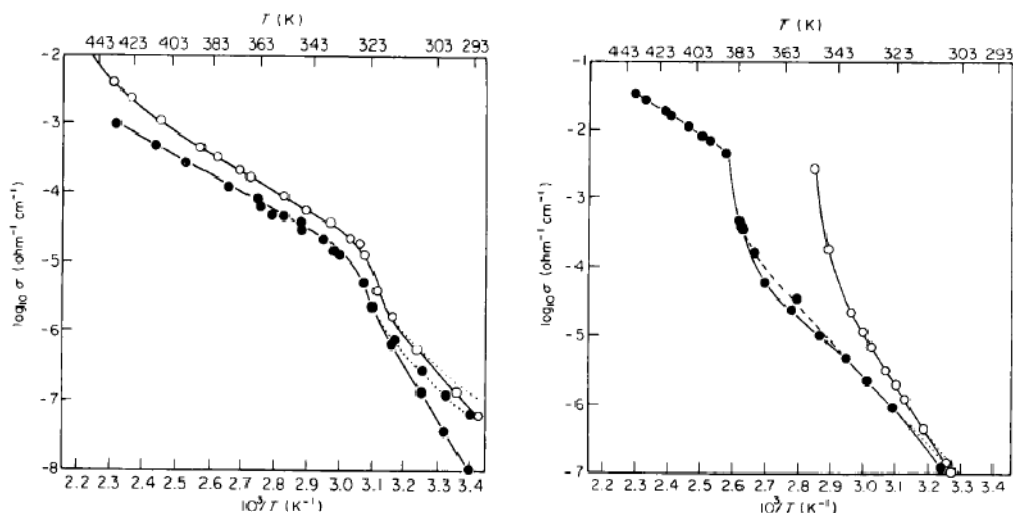
Des études portant sur la nature de la conductivité dans les complexes PEO-NaSCN et PEO-NaI ont suggéré que la conductivité du complexe cristallin pourrait être

importante^[12]. En effet, une étude de conductivité en fonction de la température avait été faite sur plusieurs films préparés par évaporation de solvant de solutions de méthanol contenant du sel et du PEO dans un rapport stoechiométrique de PEO-sel 1:4 molaire.

Il est important de noter que le rapport stoechiométrique véritable pour les complexes PEO-NaI et PEO-NaSCN est de 1:3 molaire^[5, 13]. Il y avait donc un excès de sel. En effet, cet article se basait sur des données erronées de stoechiométrie pour ces deux complexes. Les films contenaient une quantité élevée de complexe, avec un taux de cristallinité d'approximativement 90%.

Dans ce même article, la conductivité des films de PEO-KSCN et PEO-NH₄SCN subissait une augmentation abrupte à la température de fusion du complexe, coïncidant avec l'hypothèse d'une conductivité plus élevée dans la phase amorphe. Cependant, une différence importante a été notée pour les complexes de PEO-NaSCN et de PEO-NaI car, pour ces deux complexes, la conductivité augmentait brusquement vers 55°C. Lee et al. ont aussi observé un changement de pente de la conductivité vers 55°C à partir de films de composition PEO:NaSCN 8:1^[14].

Cette température est bien en dessous de la température de fusion du complexe (200°C dans le cas du PEO-NaSCN), mais coïncide avec la température de fusion du PEO non complexé. La figure 3.13 compare les courbes de conductivité obtenues par Wright pour ces différents complexes.



Figu

Figure 3.13 : Courbes de conductivité pour différents complexes. (**gauche**) PEO-NaI (●) et PEO-NaSCN (○). (**droite**) PEO-KSCN (●) et PEO-NH₄ (○)^[8].

Dans les courbes du PEO-NaI et du PEO-NaSCN, on voit un épaulement prononcé autour de 60°C, après lequel la conductivité devient de l'ordre de 10^{-5} S/cm. Cet épaulement n'était pas présent dans le PEO-KSCN et PEO-NH₄. L'auteur avait attribué la hausse de conductivité surprenante soit à une augmentation des mouvements des chaînes libres de PEO dans les régions amorphes donnant ainsi lieu à une conductivité accrue (par transport des ions de sel non complexé par exemple), soit à une conductivité significative prenant place dans la région cristalline.

Il peut donc être intéressant de tenter de comprendre pourquoi il y a une différence entre ces complexes, et si cette différence pourrait être partiellement attribuable à une conductivité non négligeable dans la région cristalline des complexes PEO-NaSCN et PEO-NaI.

Puisque l'électrofilage permet d'obtenir des nanofils de complexe de PEO-NaSCN pur, on peut s'en servir pour vérifier si oui ou non il y a de la conductivité dans la région cristalline. En effet, il est très difficile de trancher quand les échantillons étudiés contiennent un mélange cristallin et amorphe et des quantités importantes de PEO et/ou de sel pur. De plus, vu l'orientation très élevée de ces complexes, il est aussi intéressant de voir s'il pourrait y avoir anisotropie de la conductivité. En effet, de façon

générale, un échantillon orienté voit sa conductivité électrique ou ionique augmenter dans la direction de l'orientation^[10].

La conductivité d'une portion de film préparé par évaporation de solvant a aussi été mesurée. Du PEO de masse molaire de 400 000 g/mol a été utilisé, puisque la masse molaire élevée utilisée dans des études précédentes^[5] (4 millions g/mol) gêne la formation du complexe pur. La portion de film choisie contenait un haut rapport de complexe pur, même si le complexe n'était pas parfaitement pur. Ceci a été confirmé en prenant des spectres IR à différents endroits sur le film.

La valeur de conductivité du film a alors été comparée à la conductivité dans le sens de la fibre et dans le sens perpendiculaire à la fibre d'un échantillon électrofilé orienté. Un dispositif à 4 pointes a été utilisé pour mesurer la résistance des échantillons.

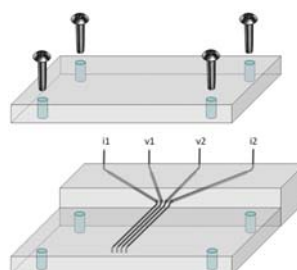


Figure 3.14 : Dispositif à 4 pointes (deux pointes ont été utilisées) pour la mesure de la conductivité. Image fournie par Alexis Laforgue (NRC).

En connaissant les dimensions de l'échantillon, il est possible d'évaluer sa conductivité σ (en S/cm) à l'aide de la formule^[15] :

$$\sigma = \frac{L}{l * h} \frac{1}{R}$$

où l est la longueur de l'échantillon (ici, la distance entre les deux tiges, donc 0.2 mm), L sa largeur et h son épaisseur. R représente l'inverse de la résistance.

Un inconvénient de cette mesure est que la résistance mesurée (en Ω) est en fait la somme de la résistance réelle du matériau et la résistance de l'interface

matériau/électrode. Ainsi, dépendamment de la qualité des contacts dans l'instrument, il est possible que la mesure de conductivité soit sous-évaluée.

Afin d'évaluer l'effet de l'anisotropie des fibres sur la conductivité, cette valeur a été mesurée dans le sens de l'alignement des fibres ainsi que dans le sens perpendiculaire. La conductivité a alors été calculée.

Tableau 3.1 : Valeurs de conductivité pour le complexe PEO-NaSCN

	L (mm)	l (mm)	h (μm)	Conductivité (S/cm)
Film	0.2	3	60	10×10^{-4}
Nanofils/parr	0.2	4	115	3.6×10^{-4}
Nanofils/perp	0.2	3	110	2.4×10^{-4}

La conductivité du film était appréciablement plus grande, autour de 10×10^{-4} S/cm, que celle des nanofils. Ceci ne veut pas forcément dire que la conductivité dans le film est plus grande que celle dans les nanofils. En effet, il faut aussi tenir compte de la porosité des paquets de nanofils, faisant en sorte que ces paquets peuvent contenir aussi peu que 25% de la masse de films de même grandeur du même matériau^[11].

Ces résultats semblent suggérer que la partie cristalline du complexe PEO-NaSCN conduit. Cependant, les résultats obtenus devraient être répétés et comparés avec d'autres valeurs de référence pour une conclusion définitive.

3.4 Étude du complexe PEO-NaI

Le PEO-NaI est un autre complexe d'intérêt puisqu'il présente une structure similaire à celle du complexe PEO-NaSCN. Malheureusement, il est encore moins résistant à l'humidité que le complexe de PEO-NaSCN, au point de subir un jaunissement visible après quelques secondes d'exposition à l'humidité ambiante. Ce jaunissement est dû à l'oxydation de l'ion Γ pour donner du I_2 ^[8].

La quantité d'informations pouvant en être tirée reste donc assez limitée à cause des contraintes expérimentales. En effet, bien que l'électrofilage de nanofils de qualité soit possible dans une boîte fermée sous flux constant d'azote, la plupart des instruments de caractérisation utilisés n'offrent pas la possibilité de prendre des mesures sous azote.

De plus, les tentatives de caractérisation du complexe et du sel NaI par diffraction des rayons X se sont frappées à une contrainte importante. En effet, en règle générale, les atomes lourds absorbent fortement la radiation. Donc on peut s'attendre à ce que le Γ , dont le numéro atomique est de $Z = 53$, ait une forte absorption, quantifiée par le coefficient d'absorption (μ).

La relation entre l'intensité incidente du faisceau de rayons X (I_0) et l'intensité transmise (I) est décrite par la relation suivante, apparentée à l'équation de Beer-Lambert:

$$I/I_0 = \exp[-\mu t]$$

où t est l'épaisseur de l'échantillon et μ le coefficient d'absorption.

Plus la quantité μt est grande, plus le rapport I/I_0 sera faible. En d'autres termes, si on a un matériau qui a un fort coefficient d'absorption, son épaisseur doit être plus faible afin de laisser passer le faisceau. Bien sûr, l'épaisseur ne peut pas être réduite indéfiniment et il faut tenir compte de la limite de détection de l'appareil.

Pour une radiation du Cu incidente de 8 keV, le coefficient d'absorption du I est de 1461 cm^{-1} , alors que celui du Na est 30 cm^{-1} et celui du C est de 10 cm^{-1} . Le coefficient d'absorption d'un composé (comme le NaI ou le PEO-NaI) se calcule par une simple règle additive tenant compte de chaque atome présent^[16-17].

Ainsi, $\mu = 936.7 \text{ cm}^{-1}$ pour le NaI. Ceci veut dire que, pour une épaisseur de $7,4 \mu\text{m}$ d'échantillon, l'intensité est déjà diminuée de moitié lors de son passage dans le sel. À $24 \mu\text{m}$, l'intensité devient 1/10 de l'intensité incidente. Donc, il peut être très difficile d'avoir un bon patron de diffraction du NaI par diffraction des rayons X.

Pour cette raison, les patrons de diffraction du NaI acquis étaient peu intenses et de qualité douteuse. Cependant, il a été possible d'obtenir des patrons de diffraction pour le PEO-NaI, pour lequel $\mu = 341.1 \text{ cm}^{-1}$. Le patron de diffraction des fibres électrofilées est présenté à la figure 3.15.

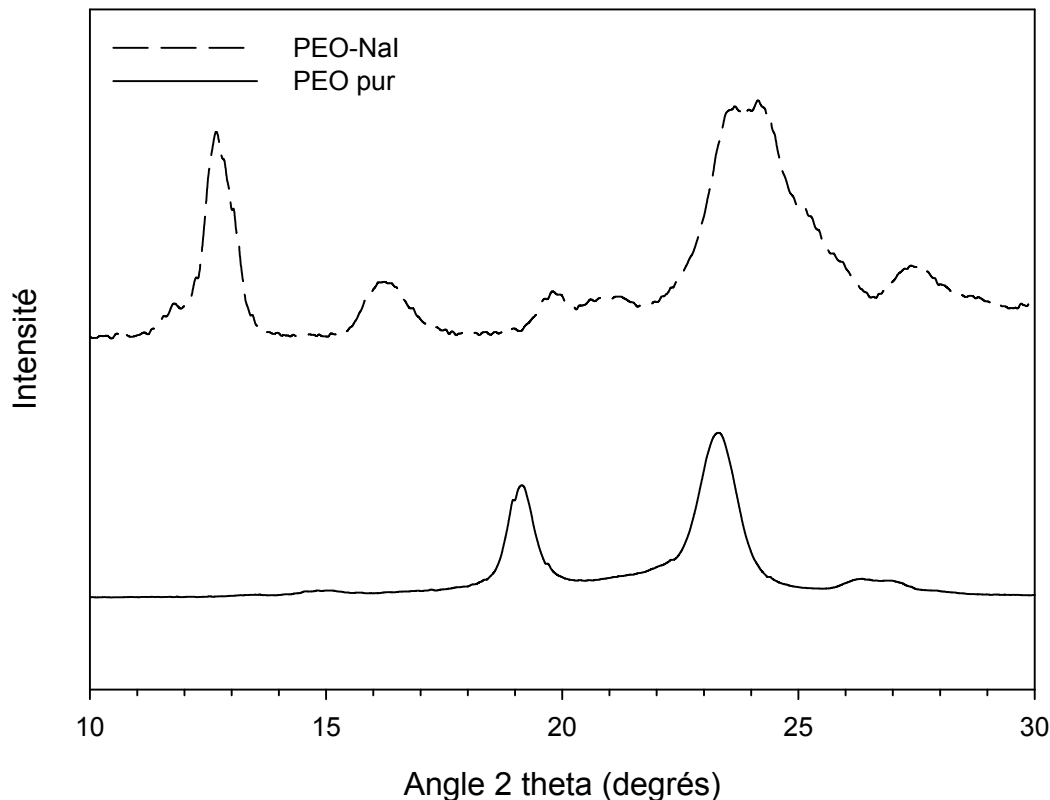


Figure 3.15 : Patron de diffraction des rayons X du PEO-NaI et du PEO pur.

Le patron de diffraction du complexe PEO-NaI présente de nouveaux pics attribuables à la formation du complexe, comme ceux à 12.7° et à 16.3° , et ne semble pas contenir une quantité significative de PEO cristallin.

Un spectre infrarouge des nanofils de PEO-NaI a aussi été enregistré. La figure 3.16 présente le résultat obtenu comparé à un spectre de PEO pur. Le NaI n'ayant pas de liens covalents, il n'apparaît pas dans cette région en infrarouge. Donc, le spectre mesuré pour le PEO-NaI décrit simplement la conformation du PEO dans le complexe.

Cependant, la qualité des fibres ayant été considérablement dégradée par l'exposition à l'humidité de l'air ambiant, il est important de comprendre que l'échantillon ne contient pas du complexe pur, mais plutôt un mélange de complexe et de PEO, puisque l'air humide oxyde très facilement le I^- en I_2 ^[18]. Cependant, les résultats en IR et en XRD suggèrent que, malgré cela, le PEO est resté partiellement dans sa conformation de complexe.

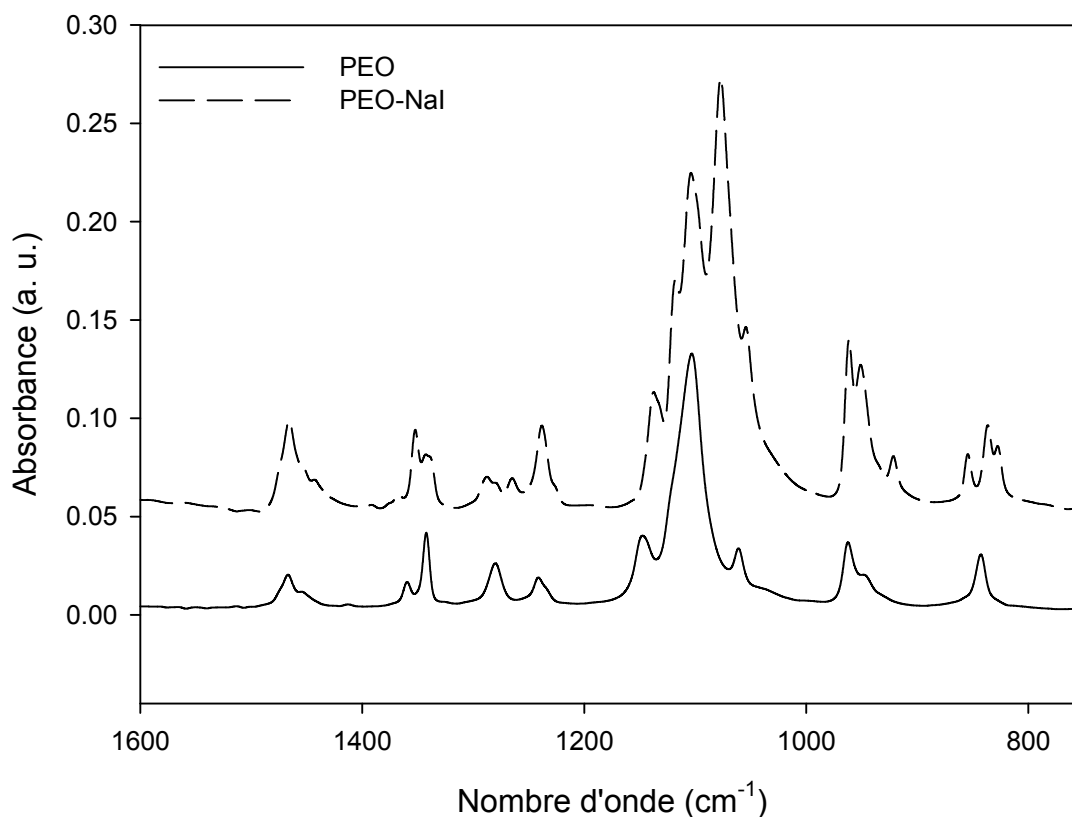


Figure 3.16 : Spectres IR du PEO-NaI comparé à celui du PEO pur.

On remarque par exemple un déplacement de la bande associée aux étirements de la bande C-O-C de 1104 cm^{-1} dans le PEO pur vers 1076 cm^{-1} dans le PEO-NaI. Ce déplacement reflète la diminution de la densité électronique des liens C-O, due aux fortes interactions électrostatiques entre l'oxygène et les cations (Na^+) autour desquels la chaîne de PEO est enroulée^[7].

Afin d'étudier l'effet du sel sur la conformation du PEO dans le complexe, une comparaison a été faite entre les spectres IR du PEO-NaI, du PEO-NaSCN et du PEO-KSCN. Les spectres IR obtenus sont présentés à la figure 3.17.

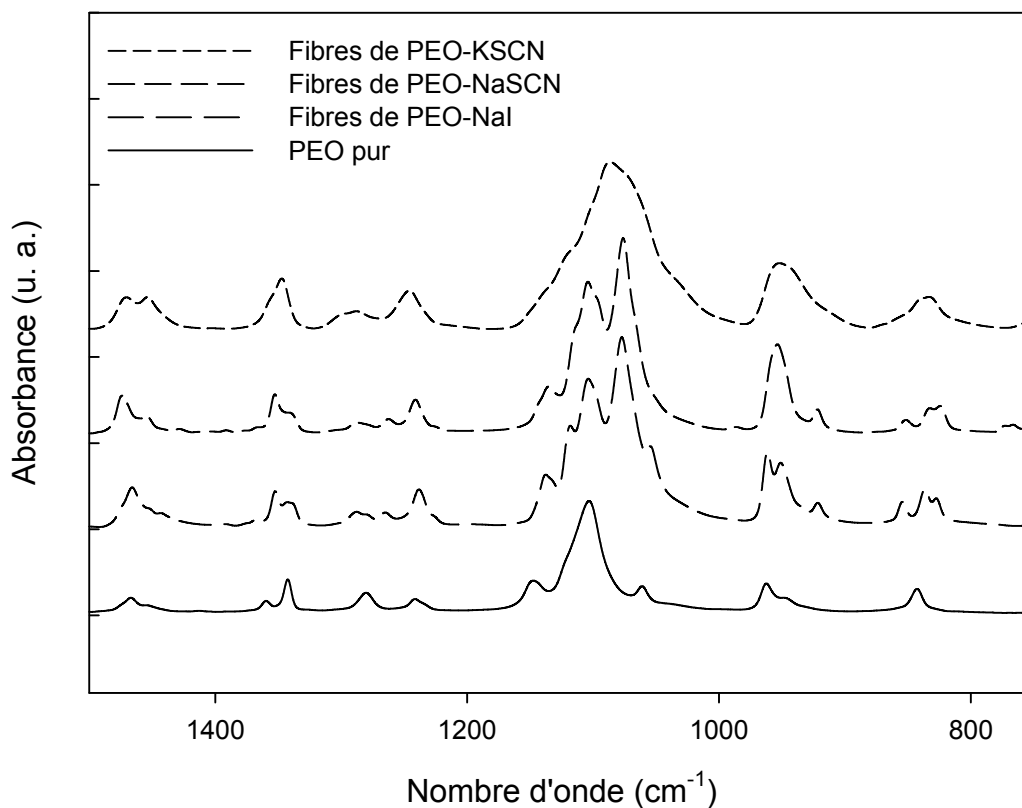


Figure 3.17 : Comparaisons entre différents spectres IR de complexes PEO-sel.

Il est intéressant de noter que les déplacements sont très similaires dans le spectre IR du PEO-NaI et le spectre IR du PEO-NaSCN, impliquant que le PEO a la même structure hélicoïdale dans les deux complexes.

En revanche, dans le complexe de PEO-KSCN qui a la même structure générale, le déplacement est moins prononcé, soit de 1104 cm^{-1} vers 1086 cm^{-1} . Ce déplacement moins intense est sans doute dû au fait que le K^+ étant plus gros que le Na^+ , sa densité de charge est plus faible et donc les interactions électrostatiques entre le K^+ et l'oxygène du PEO sont également plus faibles. L'effet sur le lien C-O est donc moins prononcé.

Ceci vient fortement appuyer l'idée que c'est la force des interactions électrostatiques entre le cation et l'oxygène qui détermine la configuration des liens C-O-C et non pas la nature de l'anion.

3.5 Références

- [1] S. F. Fennessey et R. J. Farris, *Polymer* **2004**, *45*, 4217.
- [2] Y. Liu et C. Pellerin, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8886-8888.
- [3] Y. Chatani, Y. Fujii, T. Takayanagi et A. Honma, *Polymer* **1990**, *31*, 2238-2244.
- [4] B. Bogdanov, C. Uzov et G. Gavrilova, *Acta Polymer* **1994**, *45*, 381.
- [5] C. Robitaille, S. Marques, D. Boils et J. Prud'homme, *Macromolecules* **1987**, *20*, 3023-3034.
- [6] http://www.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal_club/xray.pdf.
- [7] K. H. Lee, C. M. Snively, S. Givens et D. B. Chase, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2590-2595.
- [8] J. S. Stephens, D. B. Chase et J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2004**, *37*, 877.
- [9] Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall et P. G. Bruce, *Nature* **2001**, *412*, 520-523.
- [10] C. Zhang, S. Gamble, A. Ainsworth, A. M. Z. Slawin, Y. G. Andreev et P. G. Bruce, *Nature Materials* **2009**, *8*, 580.
- [11] E. Staunton, Y. G. Andreev et P. G. Bruce, *Faraday Discuss.* **2007**, *134*, 143.
- [12] B. Wright, *Br. Polym. J.* **1975**, *7*, 319.
- [13] Y. Chatani et S. Okamura, *Polymer* **1987**, *28*, 1815-1820.
- [14] Y. L. Lee et B. J. Crist, *Appl. Phys.* **1986**, *60*, 2683.
- [15] A. Laforgue, L. Robitaille, A. Mokrini et A. Ajji, *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 1229.
- [16] <http://csrri.iit.edu/cgi-bin/mucal-form?name=C&ener=8>.
- [17] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/chap2.html>.

Chapitre 4 : Preparation of the Pure Poly(ϵ -caprolactone)-Urea Complex by Electrospray

4.1 Résumé

Dans ce travail, nous avons démontré que l'électronébulisation est une méthode simple et efficace de préparation de complexes supramoléculaires entre des polymères et des petites molécules. De tels complexes sont souvent difficiles à préparer par les méthodes conventionnelles à cause de la cristallisation cinétiquement favorisée des petites molécules. Par contre, l'évaporation rapide du solvant lors de l'électronébulisation peut empêcher la cristallisation des petites molécules. Des échantillons de complexe de poly(caprolactone)-urée pur ont été préparés avec succès, pour la première fois, par électronébulisation. La spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et la calorimétrie différentielle à balayage ont été utilisés pour confirmer la pureté du complexe électronébulisé et pour tracer un diagramme de phases pour ce système. La méthode d'électronébulisation est similaire à la méthode d'électrofilage que nous avons proposée récemment, mais elle promet d'être applicable à une gamme plus large de systèmes puisque trouver les bonnes conditions pour l'électrofilage peut être difficile.

Mots-clé: Complexe supramoléculaire, Poly(ϵ -caprolactone), Urée, Électronébulisation, Diagramme de phases.

H. Antaya et C. Pellerin, accepté pour publication dans *Soft Materials* **avril 2011**

4.2 Abstract

In this work, we demonstrate that electrospray is a simple and efficient method for preparing pure supramolecular complexes between a polymer and a small molecule. Such complexes are often difficult to prepare by conventional methods because of the kinetically favored crystallization of the small molecules. However, the fast solvent evaporation involved in electrospray can circumvent small molecule crystallization. Pure samples of the poly(ϵ -caprolactone)-urea complex were successfully prepared for the first time using the electrospray technique. Infrared spectroscopy, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry were used to confirm the purity of the electrosprayed complex and to determine the phase diagram for this system. The electrospray method is similar in concept to the electrospinning approach that we have recently demonstrated, but it promises to be more widely applicable to a range of other systems since finding the right conditions for electrospinning can be challenging.

Keywords: Supramolecular complex, Poly(ϵ -caprolactone), Urea, Electrospray, Phase diagram.

4.3 Introduction

Many polymers can form supramolecular complexes with small organic or inorganic molecules through electrostatic forces, hydrogen bonding or van der Waals interactions^[1]. Various methods have been used to prepare such complexes, including cocrystallization from concentrated solutions, melt-cooling, solvent casting, and impregnating a polymer film in a solution of the small molecule. For instance, pure samples of the complex between poly(ethylene oxide) (PEO) and urea (α form) can readily be obtained by cocrystallization, including large single crystals^[2-3]. In contrast, the PEO complexes with urea (β form)^[4-6] and thiourea^[7-8] proved challenging to obtain in a pure state by conventional approaches because of their incongruent melting point. This is well illustrated by the PEO-thiourea system, which possesses an incongruent melting point of 110 °C, much below that of pure thiourea at 178 °C. Crystallization of thiourea is therefore thermodynamically spontaneous during the cooling of a stoichiometric melt of this system.

We have recently demonstrated that electrospinning is a simple but highly efficient method for preparing pure and homogeneous nanofibers of supramolecular complexes with incongruent melting points. This was first observed for the PEO complexes with urea^[9-10] and thiourea^[11] and was later generalized by preparing pure samples of the complexes with hydroquinone and NaSCN^[12]. It was concluded that the ultrafast solvent evaporation, which occurs on a millisecond time scale, acts as an extremely efficient quench and prevents the crystallization of the small molecule.

Complexes with incongruent melting points are intrinsically difficult to prepare because of thermodynamic considerations. It should nevertheless be realized that even complexes with a congruent melting event can be challenging because of the large difference in crystallization kinetics between small molecules and polymers. This is well exemplified by the complex between poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and urea. Tonelli et al. were the first to prepare this complex by cocrystallization and by film impregnation^[13-14]. They showed that the complex melts at 143 °C, as compared to 59 and 133 °C for

pure PCL and urea, respectively, and suggested a 1:4 PCL:urea stoichiometry. Nevertheless, their results always revealed the presence of residual starting compounds (mostly urea) which prevented the drawing of a phase diagram.

The PCL-urea would appear at first as an ideal candidate for electrospinning. Unfortunately, electrospinning is not an ideal method for all complexes, including the PCL-urea system, since it requires highly concentrated solutions to form an entangled network. In this paper, we have therefore used the electrospray method to prepare pure samples of the PCL-urea complex for the first time. A complete phase diagram was determined and confirmed the 1:4 stoichiometry first proposed by Tonelli et al^[13-14].

4.4 Experimental section

PCL with a weight-average molecular weight of 120 000 g/mol (Scientific Polymer Products) and urea (Fisher Scientific) were used as received. Solutions were prepared by dissolving 0.2 g of PCL and appropriate masses of urea in 7 or 10 mL of glacial acetic acid and introduced in a 5 ml glass syringe equipped with a flat-ended needle. A voltage of 20 ± 2 kV was applied on the needle using a CZE 100R high voltage power supply (Spellman High Voltage Electronics) while a -2 kV potential was imposed on an aluminum foil counter-electrode. The working distance between the collector and the needle was 15 cm and the flow rate was maintained constant using a PHD 2000 syringe pump (Harvard Apparatus). For comparison, thin films were prepared by solvent-casting 7% solutions in glacial acetic acid.

Infrared spectra with a 4 cm^{-1} resolution were recorded using a Tensor 27 FT-IR spectrometer (Bruker Optics) equipped with a liquid nitrogen-cooled HgCdTe detector and a MIRacle (Pike Technologies) attenuated total reflection accessory. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out using a TA Instruments Q1000 calorimeter calibrated with ultrapure indium at a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate. High resolution powder X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a Bruker AXS

D8 Advance powder diffractometer. The samples were grounded into a fine powder before analysis.

4.5 Results and discussion

Solutions of PCL and urea with various molar ratios were prepared in glacial acetic acid and electrospayed in order to obtain the pure complex and to draw a phase diagram. Figure 4.1 shows the DSC thermograms of representative samples across the composition range. For samples with a low molar fraction of urea, a pure PCL melting peak can be observed around 57 °C in addition to the melting peak of the complex at 140 °C. The melting point of PCL in these electrospayed samples is clearly lower than for a pure PCL film cast from chloroform (64 °C). This is due to the fact that the PCL crystals are larger and better ordered in the film than in samples electrospayed from dilute solutions. In the latter, PCL crystals only form from residual quantities of the polymer and their growth is hindered by the presence of PCL-urea cocrystals which most probably form earlier during the electrospaying process. The melting peak for the complex is also slightly lower in these PCL-rich samples than in the pure complex. This is explained by the higher entropy of mixing (in the liquid phase) generated by the presence of a large amount of liquid PCL chains when the complex begins melting.

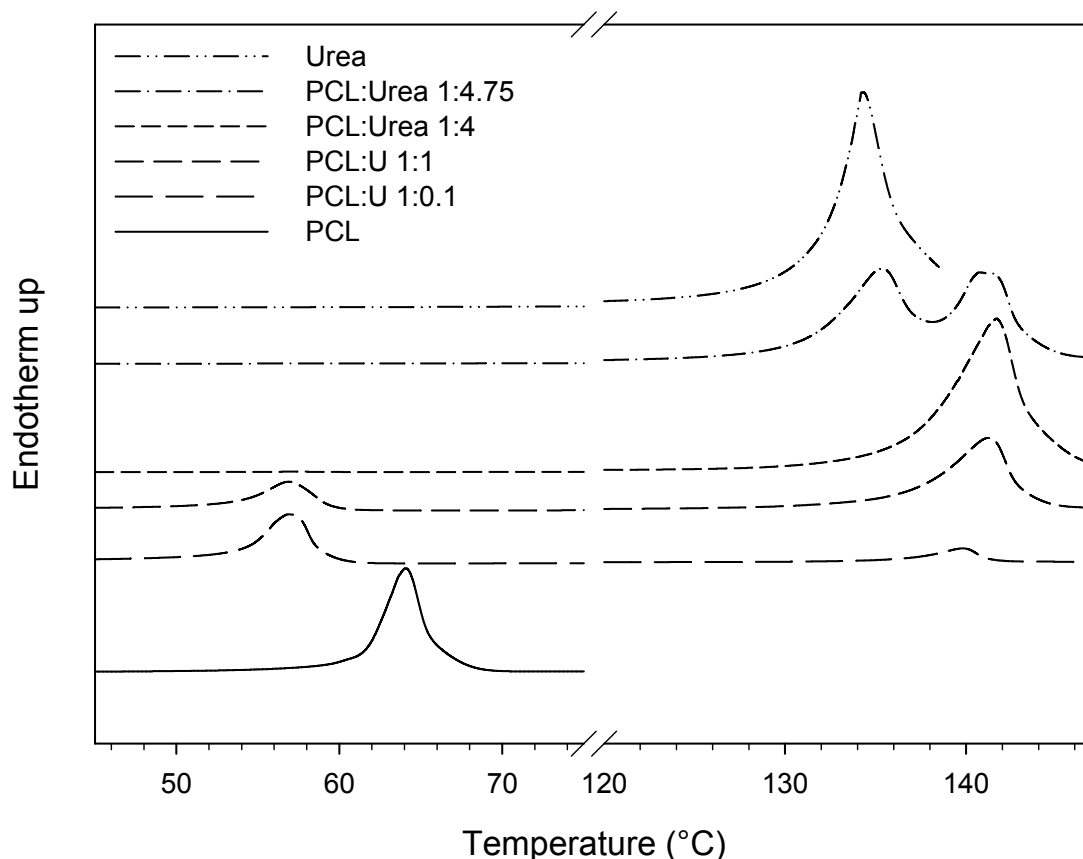


Figure 4.1: DSC thermograms of PCL-urea samples electrospayed from solutions with different molar ratios.

As expected, two melting peaks are also observed in urea-rich samples for pure urea and for the complex at 136 and 141 °C, respectively. Only the sample with a 1:4 PCL:urea molar ratio presents a single melting peak at 141.9 °C and must therefore correspond to the pure complex. This composition is identical to that calculated by Tonelli et al., in spite of the heterogeneous nature of their samples, using DSC and infrared spectroscopy. ^[13-14] The melting enthalpy measured directly for the pure complex, assuming that the 100% crystallinity is 218.4 J/g. This is in good agreement with the 226 J/g value previously reported^[13].

Caution should be exercised when evaluating the purity of a complex based on DSC data. Indeed, thermograms (not shown) recorded for highly inhomogeneous mixtures (containing PCL, urea, and the PCL-urea complex) show a complex

exothermic crystallization peak at around 90 °C. At this temperature, liquid PCL reacts with excess urea, even if it is in the solid state, to yield more complex at the expense of the pure products. The melting enthalpy of the PCL peak is therefore representative of the quantity of pure polymer crystals present, but the lack of a pure urea melting peak should not be taken as a proof of its absence in the initial sample. This is reminiscent of the situation observed in melt-quenched samples of the PEO-urea α complex^[15]. In this inhomogeneous sample, the β complex reacts with urea to reform the α complex in a solid-solid transition, coincidentally also at 90 °C.

The purity of the complex was therefore confirmed by XRD and infrared spectroscopy. The high-resolution X-ray diffraction pattern of the complex is compared to those of the pure polymer and host molecule in Figure 4.2. As expected, the complex diffraction pattern is completely different from those of PCL and urea. Importantly, it does not show any trace of the very intense and narrow urea peak at 22.3°, or of the most intense isolated PCL peak at 23.7°. This shows unambiguously that the complex does not contain a significant amount of (crystalline) PCL or urea.

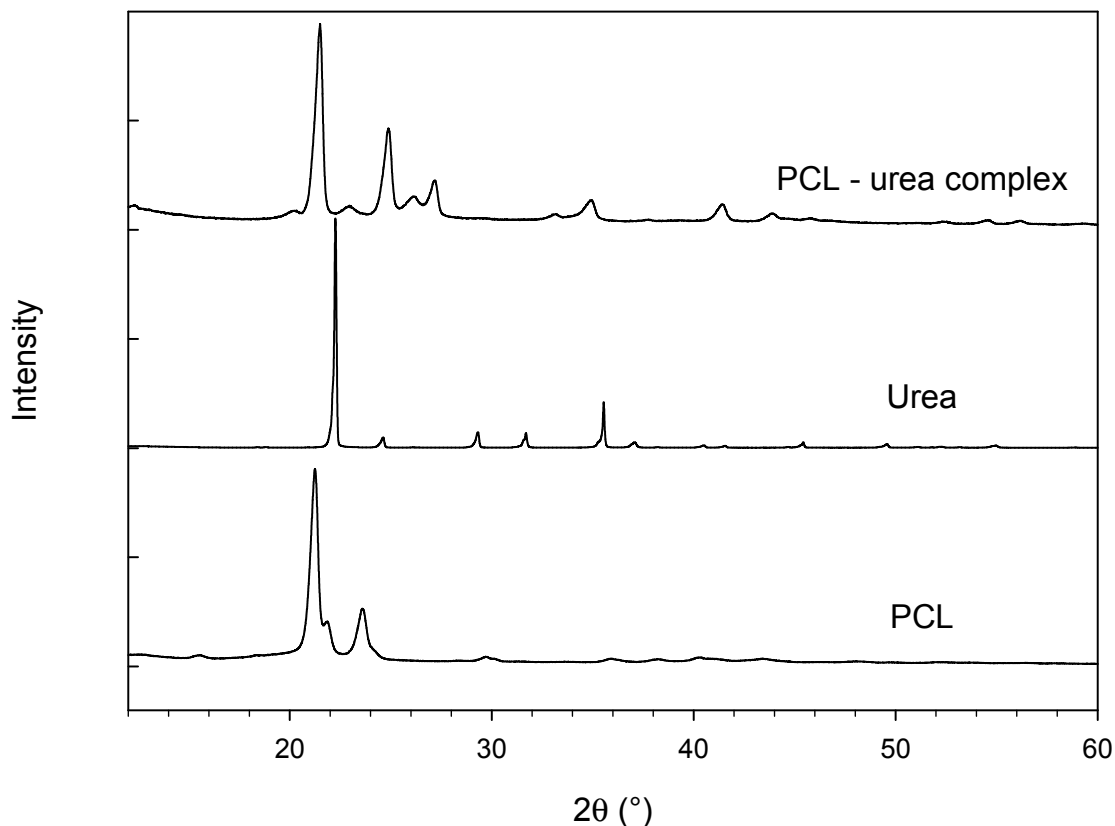


Figure 4.2: X-ray diffraction profiles of the electrospayed PCL-urea complex and of the pure products.

It can be noted that the diffraction peaks for the PCL-urea complex are broad as compared to those of pure urea. According to the Debye-Scherrer equation, the peak width at half-height, $\beta_{1/2}$, is inversely proportional to crystal size, D_p , as:

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

where λ is the source wavelength, θ the diffraction angle of the peak, and K is a unitless value describing the crystal shape. The broad peaks observed for the complex are therefore indicative of relatively small crystals. This is not so surprising since electrospay involves an extremely rapid solvent evaporation and the droplets contain a very small quantity of material. The presence of a high-molecular weight polymer in the complex also leads to much more defects in the crystals, as could be expected by observing broad peaks for pure PCL even if the sample was prepared by slow solvent

casting. The improbability of forming large crystals, let alone good single crystals, is a serious drawback of the electrospray method since it makes it harder to determine the crystalline structure of the complex.

The formation of the complex in the electrosprayed samples is further confirmed by the infrared spectra of Figure 4.3. The spectrum of the complex shows a shift of the N-H and C-N stretching bands from 3434 and 1462 cm^{-1} in pure urea to 3364 and 1487 cm^{-1} in the complex, respectively. This shows a disruption of the H-bonding network upon forming the host structure in the complex. However, the blue shift of the PCL carbonyl stretching from 1723 to 1735 cm^{-1} does not suggest strong H-bonding interactions between the two species. The higher melting point for the complex as compared to pure urea (Figure 4.1) is therefore mostly due to a smaller melting entropy because of the presence of the polymer chains. In contrast with electrosprayed samples, infrared spectra recorded at various spots on films prepared by solvent-casting from glacial acetic acid revealed a high degree of inhomogeneity. For instance, the N-H and C-N stretching bands characteristic of pure urea are prominent in the spectrum at spot 2 but much less in spot 1, which is dominated by the complex. Attempts to obtain pure complex by cocrystallisation from various solvents and by rapidly cooling a stoichiometric melt were not successful either.

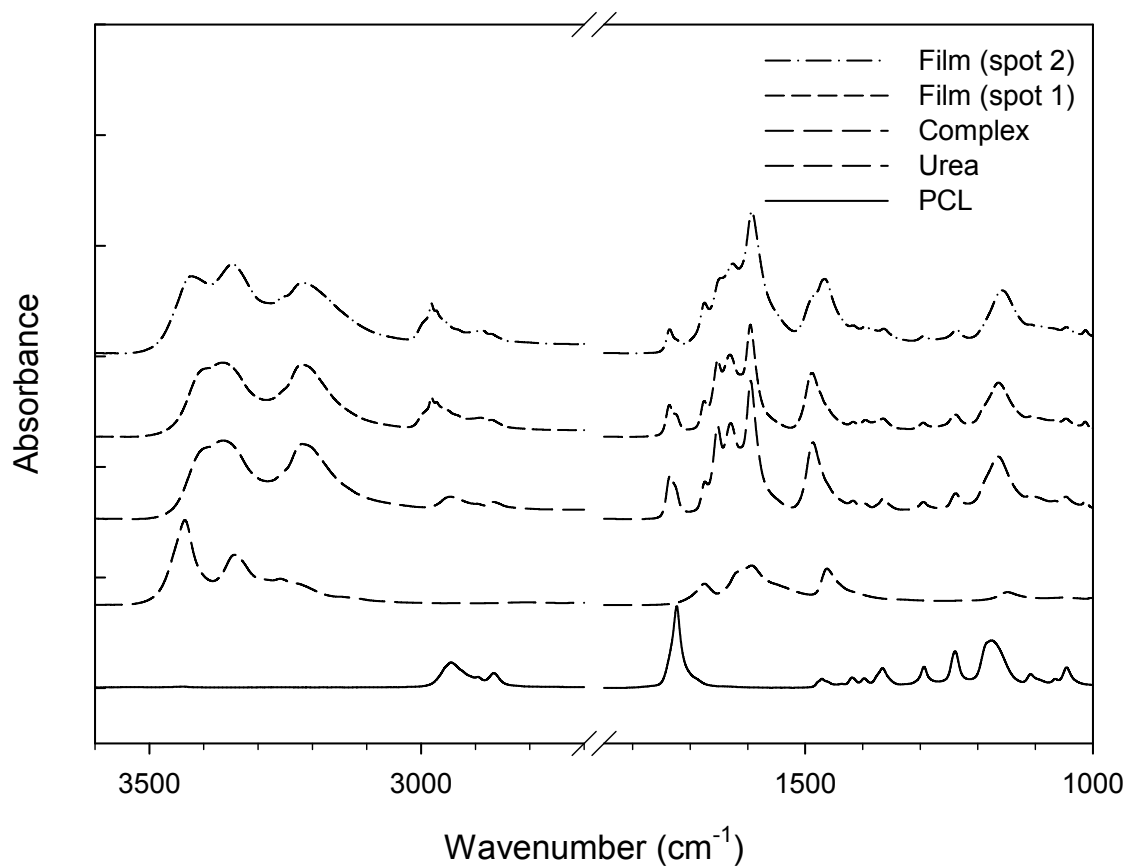


Figure 4.3: Infrared spectra of the PCL-urea complex and of the pure products.

DSC thermograms were measured for a series of samples electrospayed from solutions with an excess of either PCL or urea in order to draw the first complete phase diagram for this system. Infrared spectroscopy and XRD were used to confirm the nature of the phases in presence based on the observations of Figures 4.2 and 4.3. The phase diagram of Figure 4.4 is rather simple and shows the formation of a single complex at a 1:4 PCL:urea molar ratio.

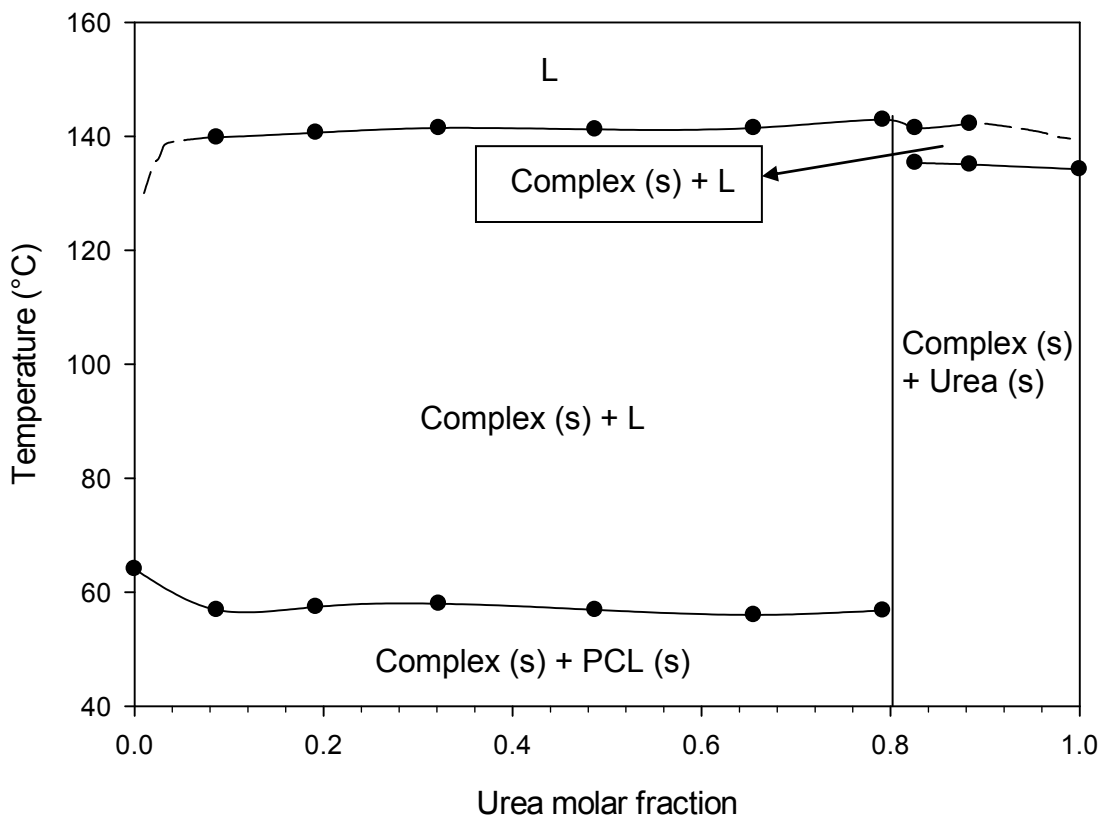


Figure 4.4: Phase diagram of the PCL-urea system.

An interesting observation is that the electrospray method did not yield kinetically frozen samples containing residues of both starting materials, in contrast with other methods for which it was frequent to observe both PCL and urea in addition to the complex. This is explained by the kinetic competition between crystallization of the complex and of urea. The crystallization rate of a small molecule is usually much higher than that of a polymer. In fact, most polymers (and their complexes) require a large undercooling, usually tens of degrees, before reaching their maximum crystallization rate. In consequence, pure urea starts crystallizing at an earlier point than the complex during a melt-cooling or a slow solvent evaporation, even if the complex possesses a higher melting temperature. A mixture of urea, complex, and residual PCL (which could not be included in the complex due to a lack of host molecules) is therefore obtained when reaching room temperature or when the solvent is fully evaporated. This can be observed under standard preparation conditions unless a large excess of the polymer prevents crystallization of the guest molecules. In contrast, the ultrafast solvent

evaporation that occurs during electrospray acts like an ultrafast quench that prevents the formation of urea crystals by very rapidly reaching a level of "undercooling" at which the complex crystallization is favored both thermodynamically and kinetically.

We have recently shown that electrospinning enables the formation of inclusion complexes in many cases where other methods are inapplicable or impractical^[12]. The results presented here show that electrospray can extend this concept even further to systems where electrospinning cannot be realized. In particular, low molecular weight polymers can not provide the entangled solutions that are a prerequisite for electrospinning, but they can in principle be electrosprayed conveniently. For other host/guest systems, it can be hard to find a solvent (or solvent mixture) that can dissolve both components at a sufficiently high concentration for electrospinning. In the specific case of the PCL-urea complex, a concentration of 17 wt% in PCL was required to produce fibers in good yield by electrospinning. This implies that the solution must contain in addition 35 wt% of urea, which leads to obvious solubility problems during electrospinning. Such issues are conveniently avoided when applying the electrospray method.

4.6 Conclusion

This work has demonstrated that electrospray is a simple and efficient method that allows preparing pure samples of the complex between poly(ϵ -caprolactone) and urea. A complete phase diagram containing a single complex with a 1:4 PCL:urea stoichiometry could be determined. The electrospray method should be generally applicable to challenging samples that cannot be prepared by conventional methods or even by electrospinning. In particular, the preparation of complexes with low-molecular weight polymers and those for which solubility is too low can be very challenging using electrospinning, but could easily be tackled by electrospray.

4.7 Acknowledgments

This work was supported by a grant and a graduate scholarship (HA) from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). We thank Dr. T. Maris and S. Essiembre for their help with the XRD and DSC measurements.

4.8 References

- [1] J.-M. Guenet in *Polymer-Solvent Molecular Compounds*, (Ed. Elsevier), Amsterdam, **2008**.
- [2] A. Chenite et F. Brisse, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2221-2225.
- [3] H. Tadokoro, T. Yoshihara, Y. Chatani et S. Murahashi, *J. Polym. Sci. B* **1964**, *2*, 363-368.
- [4] B. Bogdanov, M. Michailov, C. Uzov et G. Gavrilova, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1992**, *195*, 165-170.
- [5] N. Vasanthan, I. D. Shin et A. E. Tonelli, *Macromolecules* **1996**, *29*, 263-267.
- [6] H. M. Ye, M. Peng, J. Xu, B. H. Guo, Q. Chen, T. L. Yun et H. Ma, *Polymer* **2007**, *48*, 7364-7373.
- [7] A. Campo, J. Fretti et N. Vasanthan, *Polymer* **2008**, *49*, 374-377.
- [8] F. E. Bailey, Jr. et H. G. France, *J. Polym. Sci.* **1961**, *49*, 397-406.
- [9] Y. Liu, H. Antaya et C. Pellerin, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2008**, *46*, 1903-1913.
- [10] Y. Liu et C. Pellerin, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8886-8888.
- [11] Y. Liu, H. Antaya et C. Pellerin, *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 2373-2378.
- [12] H. Antaya, M. Richard-Lacroix et C. Pellerin, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4986-4990.
- [13] C. Choi, D. D. Davis et A. E. Tonelli, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1468-1470.
- [14] N. Vasanthan, I. D. Shin et A. E. Tonelli, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6515-6519.
- [15] Y. Liu et C. Pellerin, *Polymer* **2009**, *50*, 2601-2607.

Chapitre 5 : Résultats supplémentaires pour le complexe polycaprolactone-urée (PCL-U)

Comme il a été démontré au chapitre 4, l'électronébulisation permet d'obtenir et de caractériser le complexe PCL-urée pur. Des tentatives ont aussi été faites pour obtenir des nanofils alignés de PCL-urée. La caractérisation de nanofils alignés aurait permis de déterminer si la présence du complexe d'inclusion pouvait réussir à mieux orienter les chaînes de polycaprolactone. Cependant, l'électrofilage de ce complexe n'a pas donné les résultats escomptés.

5.1 Sélection du solvant

Le défi principal pour former des nanofils était de trouver un solvant qui permettrait de dissoudre à la fois la polycaprolactone et l'urée à hautes concentrations. L'électronébulisation peut se faire même si la quantité soluble est relativement faible. Cependant, pour permettre l'électrofilage, une quantité élevée de polycaprolactone (environ 16%) et d'urée (environ 34%) était requise en solution pour former des nanofils de complexe pur.

Du point de vue de la solubilité, l'acide acétique glacial s'est rapidement imposé. En effet, c'est un des rares solvants permettant de dissoudre des rapports stœchiométriques polycaprolactone-urée se rapprochant de celui qui est estimé comme correspondant au complexe (PCL-U 1:2.1 en masse)^[1].

La figure 5.1 présente un patron de diffraction XRD obtenu par électrofilage d'une solution polycaprolactone-urée d'un rapport PCL-U 1 :1.8 en masse comparé à des patrons de diffraction de l'urée et de la polycaprolactone pure. Il est évident que le patron du complexe est différent de ceux des produits de départ. En effet, on note l'absence du pic à 23.6° associé à la polycaprolactone et à 22.1° associé à l'urée. On

peut donc affirmer que les nanofils ne contiennent pas une quantité significative d'urée ou de polycaprolactone cristallin.

Il est à noter cependant que l'instrument utilisé ne permet pas d'établir la stoechiométrie du complexe avec une précision acceptable. En effet, le patron des nanofils laisse penser qu'ils contiennent du complexe pur, alors qu'ils contiennent en fait un mélange de complexe et de polycaprolactone (le complexe est formé de PCL-U 1 :2.1 en masse).

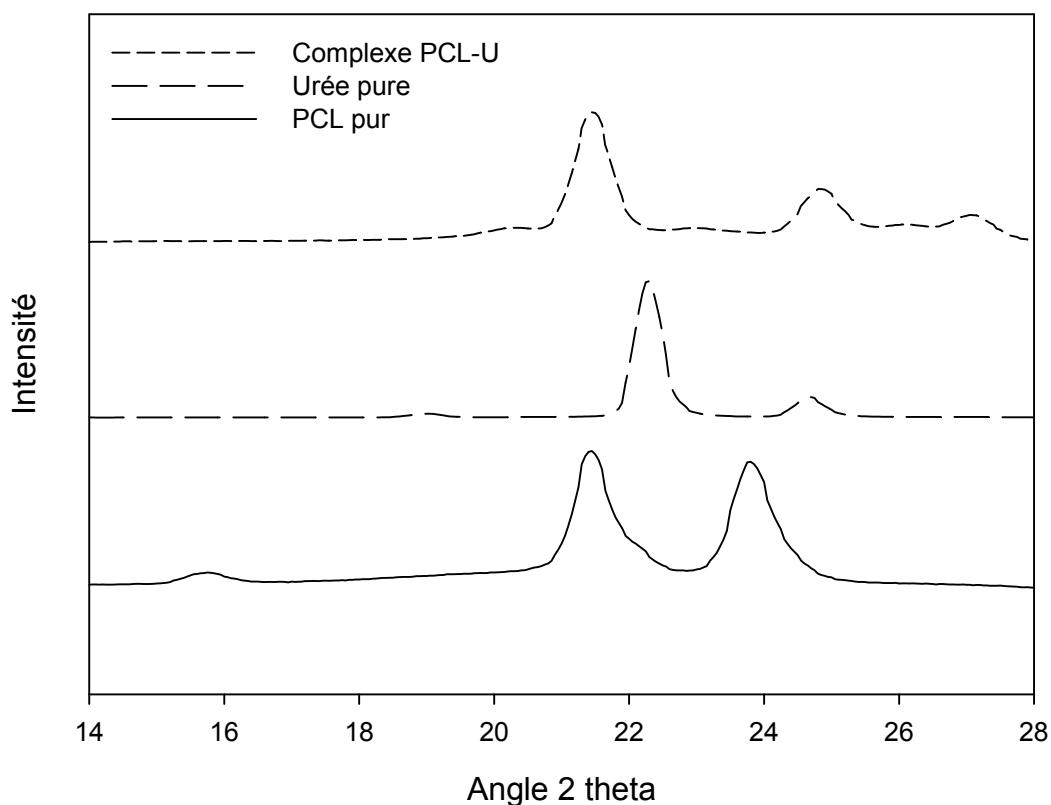


Figure 5.1 : Patron XRD des nanofils de PCL-U 1 :1.8 électrofilés dans l'acide acétique glacial comparé aux patrons XRD des produits de base.

L'électrofilage d'une solution de polycaprolactone et d'urée dans de l'acide acétique permet donc de former directement des nanofils. Par contre, il n'a pas été possible d'y dissoudre le rapport stoechiométrique correspondant au complexe (1:2.1 en

masse). Les échantillons de complexe pur ont donc seulement pu être obtenus par électronébulisation, tel que décrit dans le chapitre 4.

Des tentatives ont quand même été faites pour aligner et caractériser des nanofils de PCL-U 1 :1.8 en masse. Cependant, du point de vue de l'électrofilage, l'acide acétique glacial n'est pas un excellent choix. En effet, l'acide acétique glacial a une conductivité électrique très faible, puisque l'absence d'eau empêche la dissociation de l'acide et la formation de cations H_3O^+ . Il est impossible de simplement ajouter de l'eau, puisque même une faible quantité d'eau fait précipiter la polycaprolactone.

Or, une faible conductivité des solutions gêne fortement la transmission de la charge, rendant l'électrofilage difficile. Il n'est pas possible de compenser pour cet effet simplement en augmentant le voltage^[2], et l'ajout d'un sel pourrait perturber la formation du complexe.

De plus, ce solvant a une volatilité relativement faible (point d'ébullition à 118°C), ce qui nuit aussi à l'électrofilage. Avec ce solvant, il a donc été impossible d'obtenir des nanofils alignés sur un collecteur à tiges, ce qui aurait permis de prendre des mesures d'orientation en diffraction des rayons X.

De façon générale, des solvants comme le chloroforme et le méthanol, volatils et meilleurs conducteurs, sont de meilleurs choix pour l'électrofilage. Des efforts ont donc été faits pour trouver un solvant ou mélange de solvants qui serait plus volatil que l'acide acétique glacial et qui permettrait possiblement d'aligner les nanofils.

Le solvant (ou mélange) devait contenir un solvant organique dissolvant la polycaprolactone à froid (chloroforme, acide acétique, THF) ou à chaud (acétone). Il devait aussi contenir un solvant pour l'urée (eau, acide acétique, alcools). Puisque la polycaprolactone devait être présente à une concentration de 16% et l'urée à 34 % (idéalement) dans le mélange de solvant final, les contraintes étaient importantes. Une série de tests exploratoires de solubilité ont déterminé que le mélange de solvant doit

contenir une certaine quantité d'acide acétique, qui est (parmi ceux qui ont été testés) le seul solvant commun entre la polycaprolactone et l'urée.

Des mélanges ont donc été préparés entre l'acide acétique et différents solvants (eau, méthanol, éthanol, acétone et chloroforme). L'eau a été choisie car elle est un excellent solvant pour l'urée. Cependant, elle s'est vite avérée comme étant un très mauvais choix puisqu'une seule goutte fait précipiter la polycaprolactone. Avec un rapport PCL-U 1 :1.8 (en masse), des fibres ont été obtenues à partir de mélanges acétone-acide acétique (2:1 en volume) ainsi que chloroforme-acide acétique (2:1 en volume).

Des analyses des nanofibres obtenues par électrofilage de mélanges dans le solvant acétone/acide acétique (2:1 vol) ont donné des fibres qui contenaient beaucoup de complexe pur (déterminé par IR). Cependant, la qualité des fibres était la même que celles obtenues avec l'acide acétique glacial, et il n'a pas été possible d'obtenir des nanofibres alignées. Il est déjà connu^[3] que l'électrofilage de la polycaprolactone dans l'acétone donne lieu à des effets inattendus.

En effet, lors de l'électrofilage, des instabilités électriques produisent des torsions du jet et la fusion de différents segments de ce jet. Au final, une guirlande de polymère duvetée et désordonnée est recueillie sur le collecteur^[3]. Il est donc facile de comprendre pourquoi un mélange de solvants acétone-acide acétique ne donne pas l'effet espéré pour l'électrofilage de la polycaprolactone. Ce solvant ne semblait donc pas présenter d'avantages clairs par rapport à l'acide acétique glacial.

Par contre, l'électrofilage avec un solvant chloroforme-acide acétique (2:1 en volume) a permis d'obtenir des nanofils bien alignés sur un collecteur rotatif. En effet, le chloroforme est sans doute le meilleur solvant pour l'électrofilage de la polycaprolactone. Cependant, les fibres obtenues n'étaient pas pures. Ceci a été confirmé par diffraction des rayons X (figure 5.2) et par spectroscopie IR (pas montrés ici).

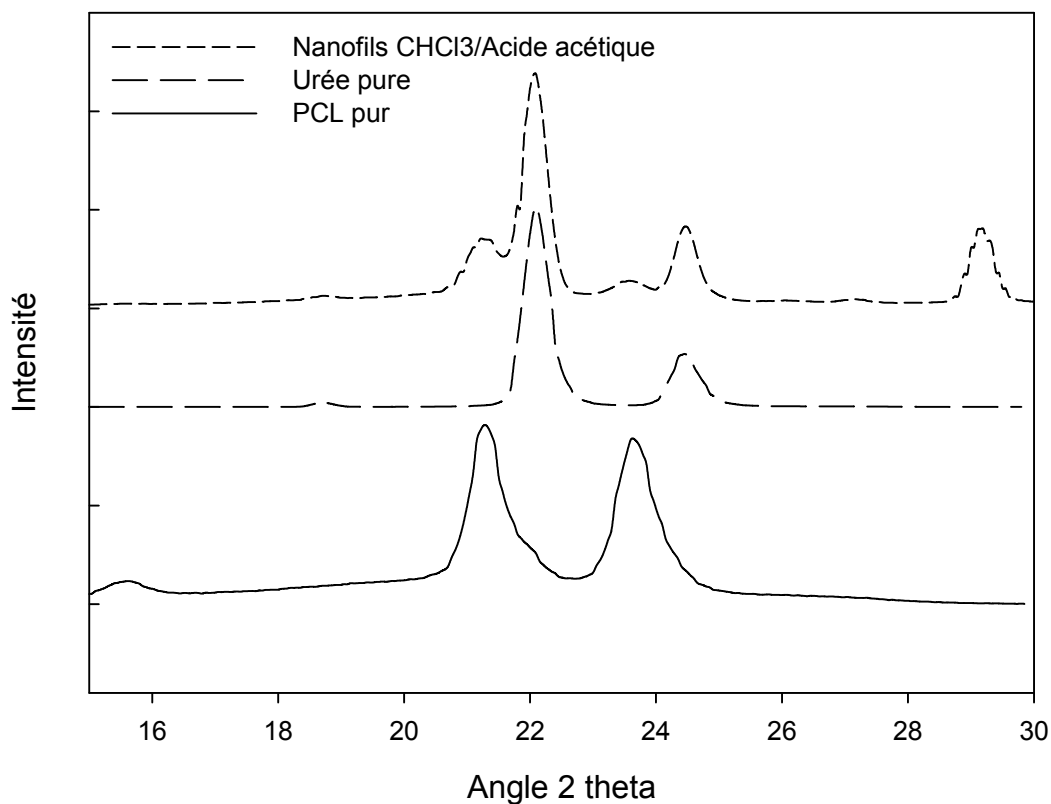


Figure 5.2 : Patrons XRD de nanofils de PCL-U 1 :1.75 (en masse) dans un solvant chloroforme-acide acétique (2:1 en volume) versus patrons de l'urée et de la PCL pure.

Il est évident ici que le patron de diffraction des nanofils obtenus dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique est en fait un mélange de polycaprolactone et d'urée pure, avec une très faible quantité de complexe. En effet, le patron de ces fibres montre à la fois des pics à 21.3 et 23.6° (polycaprolactone) et 22.1 et 24.5° (urée). Le patron des nanofils du complexe presque pur, obtenus par électrofilage à partir de l'acide acétique glacial, est complètement différent.

Sur le patron de diffraction en 2D des nanofils obtenus dans le mélange de chloroforme et d'acide acétique (figure 5.3), on voit une série de taches brillantes indicatifs de la présence d'urée. Le patron montre aussi des signes d'orientation, puisque des arcs de cercle peuvent s'y distinguer. Cependant, il n'est pas clair si cette orientation

est due à une orientation des chaînes de polycaprolactone elles-mêmes ou à une orientation induite par la présence des cristaux d'urée ou du complexe d'inclusion.

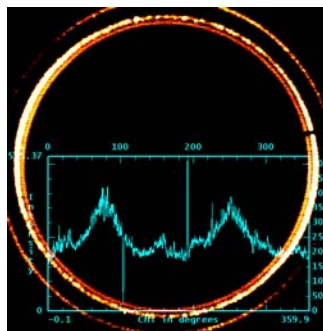


Figure 5.3: Patron de diffraction en 2D du PCL-U dans un mélange chloroforme-acide acétique (2:1 en volume).

L'usage de chloroforme dans les solutions aurait pu améliorer la qualité des fibres et la facilité avec laquelle elles s'électrofilent, mais il est clair que le solvant chloroforme-acide acétique (2:1 en volume) ne permet pas d'avoir du complexe pur. Il est probable que ce résultat soit dû à des volatilités très différentes des deux solvants. En effet, l'évaporation inégale des deux solvants change la composition de la solution en cours d'électrofilage. Ainsi, le chloroforme s'évapore en premier, laissant seulement un faible volume d'acide acétique. L'urée n'étant plus entièrement soluble dans cette faible quantité d'acide acétique, elle précipite en premier, donnant des nanofils inhomogènes.

Des efforts ont donc été entrepris pour trouver un azéotrope pouvant agir comme solvant ayant une évaporation uniforme lors de l'électrofilage. Cependant, ces efforts n'ont pas porté fruit puisqu'aucun des azéotropes investigués n'avait la composition nécessaire pour dissoudre la quantité requise de polycaprolactone et d'urée. Devant ces échecs, les tentatives d'électrofilage dans un mélange de solvants ont été abandonnées.

Une caractérisation complète du produit obtenu par électronebulisation de l'acide acétique a montré que le complexe pur se forme de cette façon et donc peut permettre de le caractériser. Cependant, des nanofils de complexe pur n'ont pas été obtenus. Seulement des nanofils de ratio 1:1.8 (en masse) ont été obtenus. De plus, ces nanofils étaient de piètre qualité et contenaient une certaine quantité d'électronebulisation, ce qui n'a pas permis d'obtenir des échantillons alignés, même avec le collecteur à tiges. Donc,

l'orientation des nanofils a été caractérisée de façon qualitative (par microscopie optique polarisée) mais une caractérisation quantitative avec une précision acceptable est difficile.

5.2 Investigation de l'orientation des échantillons et d'un effet orienteur potentiel

Les complexes d'inclusion en forme de canaux ont une structure selon laquelle les chaînes de polymères sont encapsulées dans des canaux d'urée rectilignes et rigides. Ces chaînes sont maintenues en place par des ponts hydrogène. Il est donc raisonnable d'imaginer que les chaînes polymériques encapsulées dans ces canaux rigides pourraient avoir une orientation plus grande que les chaînes polymériques dans du polycaprolactone semi-cristallin pur. Il est donc intéressant de comparer l'orientation des nanofils de ce complexe avec celle de nanofils de polycaprolactone pur électrofilés dans les mêmes conditions.

L'orientation est ici mesurée de façon qualitative par microscopie optique polarisée (MOP) ou quantitative par diffraction des rayons X (XRD). Il est à noter qu'une approximation quantitative de l'orientation est aussi obtenue par MOP, mais qu'une mesure quantitative en XRD lui est de loin préférable. La mesure par MOP demande seulement de pouvoir collecter quelques nanofils, alignés ou non. La mesure par XRD demande d'obtenir un faisceau de nanofils bien alignés d'une épaisseur d'une centaine de microns approximativement, sans quoi l'appareil ne sera pas assez sensible.

L'alignement macroscopique des nanofils se fait par l'intermédiaire d'un collecteur spécial à tiges parallèles. Cependant, tel que discuté dans la section 5.1, la qualité des nanofils obtenus n'était pas assez bonne pour les aligner. Quelques minces faisceaux de nanofils désordonnés ont tout de même pu être recueillis pour des analyses qualitatives en microscopie.

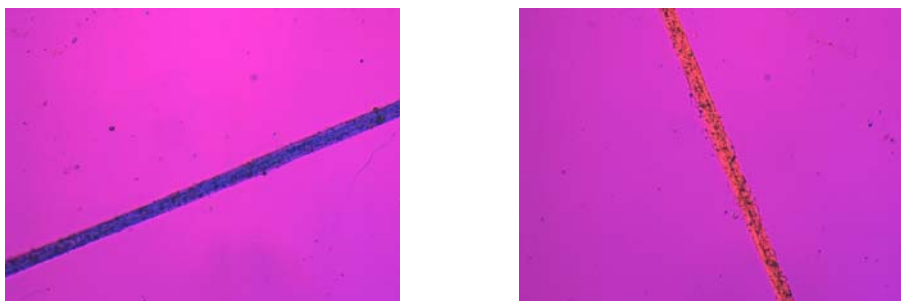


Figure 5.4 : MOP 20 X d'un faisceau de nanofils PCL-U 1 :1.8 (en masse) pris dans deux quadrants à 90° un de l'autre

La figure 5.4 montre la biréfringence de nanofils obtenus en électrofilant du PCL-urée 1:1.8 (en masse) à une concentration en polycaprolactone de 16% dans l'acide acétique glacial. Les nanofils sont donc constitués de complexe mélangé avec une petite quantité de polycaprolactone. Les photos ont été prises en polarisation croisée sur un microscope optique polarisé (MOP) avec un objectif 20X. Les figures montrent de petits points brillants de couleur. Si on prend par exemple la figure de droite, où les fibres sont jaunes, on y voit un grand nombre de petits points bleus. Ces petits points sont causés par la présence d'électronébulisation. Cette situation a aussi pu être remarquée avec d'autres échantillons similaires. Il est donc clair que, à cause notamment du manque de volatilité du solvant, l'électronébulisation soit inévitable.

Cependant, cette situation n'empêche pas la formation de complexe. En effet, tel que démontré au chapitre 4, l'électronébulisation a permis de fabriquer et de caractériser du complexe pur. Ceci est sans doute dû au fait que les gouttes électronébulisées sont très fines et ont une surface de contact très grande avec l'air, permettant l'évaporation rapide du solvant.

Afin d'évaluer si le fait d'électrofiler un complexe d'inclusion pouvait avoir un effet orienteur sur les chaînes polymériques de la polycaprolactone, les MOP du complexe ont été comparées à des MOP de polycaprolactone pur. Afin de faire une comparaison valide, les deux ont été obtenus selon les mêmes conditions expérimentales (voltage, débit, concentration, solvant).

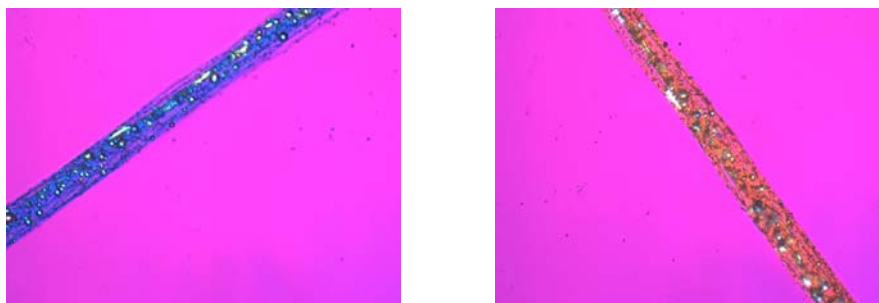


Fig 5.5 :MOP 20X d'un faisceau de nanofils de PCL pur.

Les MOP de la figure 5.5 montrent que les nanofils de polycaprolactone pure électrofilés dans de l'acide acétique glacial ont eux aussi une forte biréfringence. En règle générale, plus les nanofils de polycaprolactone sont minces et fortement cristallins, plus ils ont un degré d'orientation élevé^[4]. Une comparaison visuelle entre l'intensité des couleurs bleue et jaune dans les MOP des nanofils de polycaprolactone pure versus celle dans les nanofils de complexe PCL-U ne permet pas de croire que l'orientation des chaînes de polymère dans le complexe soit plus grande que celles du polymère pur.

Il est possible dans certains cas d'utiliser les images en MOP pour faire un quantification de l'orientation. Cependant, dans le cas des nanofils, la diffusion de la lumière est trop importante pour pouvoir faire une quantification avec une précision acceptable. Ainsi, les images en MOP ont seulement permis d'avoir une appréciation qualitative de l'orientation des nanofils. Il est encore possible que les complexes d'inclusion aient un faible effet orienteur. Pour trancher, il faudrait quantifier l'orientation, par exemple en prenant des patrons de diffraction en rayons X sur des faisceaux de nanofils alignés. Cependant, à cause de la piètre qualité des nanofils et de la forte composante d'électronébulisation, il est impossible d'obtenir des nanofils bien alignés pour ce système, même en utilisant un collecteur à deux tiges.

Il est à noter également que, tout comme les MOP du complexe d'inclusion (figure 5.4), les MOP de la polycaprolactone pure (figure 5.5) montrent aussi des traces d'électronébulisation. Cette observation vient donc confirmer que l'électronébulisation

et la piètre qualité des fibres est une caractéristique du solvant utilisé, et non pas du fait d'électrofiler un complexe d'inclusion.

5.3 Références

- [1] C. Choi, D. D. Davis et A. E. Tonelli, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1468-1470.
- [2] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki et S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology* **2003**, *63*, 2223-2253.
- [3] D. H. Reneker, W. Kataphinan, A. Theron, E. Zussman et A. L. Yarin, *Polymer* **2002**, *43*, 6785.
- [4] C. T. Lim, E. P. S. Tan et S. Y. Ng, *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 141908.

Chapitre 6: Conclusions et perspectives

6.1 Conclusions

Il a été démontré que l'électrofilage et l'électronébulisation permettent de fabriquer des complexes polymère-petite molécule pure pour divers systèmes. Ce résultat est particulièrement utile pour les systèmes où les voies de fabrication traditionnelles, comme la co-cristallisation, le refroidissement à partir du fondu ou la formation de films par évaporation de solvant, échouent.

Des nanofils du complexe pur de PEO-hydroquinone et de PEO-NaSCN ont été obtenus par électrofilage. Dans les deux cas, il a été démontré que ces complexes ne pouvaient pas être obtenus par refroidissement à partir du fondu ou par formation de films par évaporation de solvant. L'électrofilage permet donc une préparation du complexe pur et, ainsi, une caractérisation plus poussée que ce qui est possible avec d'autres méthodes de préparation.

L'orientation des nanofils du complexe de PEO-NaSCN a été mesurée par diffraction des rayons X (XRD). Une valeur de $\langle P_2(\cos\varphi) \rangle_c$ de 0.90 ± 0.01 a été obtenue, ce qui est énorme. L'électrofilage a donc le potentiel de former des nanofils hautement orientés de complexes PEO-sel. Pour le PEO-hydroquinone, la valeur de $\langle P_2(\cos\varphi) \rangle_c$ mesurée n'était que de 0.5 ± 0.2 . Mais, cette mesure était peu reproductible.

La conductivité des nanofils orientés de PEO-NaSCN a été mesurée. Une valeur de 3.6×10^{-4} S/cm a été obtenue dans le sens parallèle aux nanofils et 2.4×10^{-4} S/cm dans le sens perpendiculaire. Pour un film préparé par évaporation de solvant, une valeur de 1×10^{-3} S/cm a été obtenue. Si on tient compte de la porosité élevée des nanofils, leur conductivité est plus élevée que celle du film. Ces valeurs dépassent de plusieurs ordres de grandeur les valeurs de conductivité ionique précédemment mesurées pour des échantillons amorphes du même complexe. Ces résultats semblent donc impliquer que la

partie cristalline du complexe PEO-NaSCN a une conductivité ionique non négligeable. Cependant, les mesures de conductivité sont très difficilement comparables d'un instrument à l'autre. Ainsi, afin d'être certains de la validité de ces résultats, il faudrait comparer la conductivité obtenue pour un échantillon de PEO-NaSCN amorphe avec la conductivité d'un échantillon de PEO-NaSCN cristallin mesurés sur le même instrument.

L'électrofilage, bien qu'étant une méthode très utile pour obtenir certains complexes d'inclusion à l'état pur, n'est pas toujours possible. En effet, pour certains systèmes, il est difficile de trouver un solvant permettant de dissoudre la quantité requise de polymère et de petites molécules pour avoir le bon ratio stoechiométrique et atteindre une viscosité suffisante.

Ainsi, il a été impossible d'électrofiler le complexe polycaprolactone-urée, puisqu'il aurait fallu trouver un solvant permettant de dissoudre 16% de polycaprolactone et 34% d'urée. L'électronébulisation a alors été utilisée. En effet, lors de l'électronébulisation, des gouttelettes très fines de solution sont projetées vers le collecteur, ce qui permet quand même d'avoir une évaporation de solvant très rapide et d'obtenir un produit pur.

Des échantillons de complexe pur de polycaprolactone-urée ont été obtenus et caractérisés pour la première fois. Un patron de diffraction des rayons X à haute résolution a été obtenu. Ces informations seront utiles pour une détermination éventuelle de la structure cristalline du complexe.

6.2 Perspectives

Ce travail a permis de démontrer que l'électrofilage et l'électronébulisation sont des moyens intéressants pour obtenir et caractériser des complexes de plusieurs systèmes. Les ramifications de ce projet sont nombreuses et plusieurs autres pistes n'ont pas été explorées faute de temps.

Tout d'abord, le fait que l'électronébulisation permette d'obtenir du complexe polymère-petite molécule pur ouvre des portes pour d'autres types de complexes. En effet, dans plusieurs systèmes de complexes petite molécule-petite molécule, il est très difficile d'obtenir du complexe pur, notamment à cause de la cristallisation cinétiquement favorisée d'une des petites molécules. Ceci est gênant notamment en pharmaceutique, où de tels complexes sont souvent utilisés.

Il serait donc intéressant de tenter d'électronébuliser des solutions de ces petites molécules dans le bon ratio stoechiométrique pour contrecarrer les cristallisations cinétiques parasites et ainsi obtenir du complexe pur.

Bien que l'électronébulisation puisse être un substitut valable à l'électrofilage si le but est tout simplement d'obtenir du complexe pur, il est souvent intéressant d'obtenir des nanofils de complexe polymère-petite molécule pur. En effet, pour plusieurs systèmes, les nanofils ont une orientation moléculaire très élevée, ce qui leur confère des propriétés mécaniques, optiques et électriques intéressantes.

Or, l'électrofilage de solutions est limité par la solubilité des polymères et des petites molécules dans un solvant commun. Il serait donc intéressant de tout simplement électrofiler un mélange homogène fondu de polymère et de petites molécules. En effet, l'électrofilage peut se faire aussi bien avec du polymère fondu qu'avec une solution de polymère. Lors de l'électrofilage d'un mélange fondu, le jet aura aussi un rapport surface sur volume extrêmement élevé, donc le refroidissement devrait se faire très rapidement, contrevenant à la cristallisation cinétique des petites molécules.

Cette technique pourrait s'avérer intéressante pour plusieurs systèmes. Cependant, elle serait sans doute peu applicable pour les systèmes polymère-urée. En effet, à sa température de fusion, l'urée se sublime ou même dégrade partiellement.

Pour les systèmes où il a été possible d'obtenir des nanofils, nous aurions pu pousser la caractérisation encore plus loin. En effet, les nanofils de PEO-NaSCN par exemple ont une orientation extrêmement élevée, avec une valeur de $\langle P_2(\cos\varphi) \rangle_c$ de 0.90. Il serait donc sans doute pertinent de faire des essais de résistance à l'étirement et de comparer les valeurs obtenues à des films ou à des échantillons électrofilés de PEO pur.

De plus, le fait d'avoir des nanofils de complexe PEO-sel hautement orientés est intéressant du point de vue de la conductivité. En effet, il a été démontré récemment que certains complexes cristallins avaient une conductivité élevée, alors qu'il avait longtemps été assumé que la conductivité ionique était confinée à la partie amorphe des systèmes. Il faudrait donc mesurer la conductivité ionique de nanofils hautement orientés de ces complexes.