

Université de Montréal

**La cristallisation de quatre poly(1,3-dioxolannes) de masses molaires
différentes**

par

Liliana Jiménez

Département de chimie

Faculté des arts et sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc)
en chimie

Décembre 2010

©Liliana Jiménez, 2010

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**La cristallisation de quatre poly(1,3-dioxolanes) de masses molaires
différentes**

Présenté par :

Liliana Jiménez

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Pr. Christian Pellerin

Président-rapporteur

Pr. Robert E. Prud'homme

Directeur de recherche

Suzane Giasson

Membre du jury

RÉSUMÉ

Le poly(1,3-dioxolanne) (PDOL) est un polymère semi-cristallin présentant à l'état solide quatre morphologies différentes (Phases I, IIa, IIb et III). Les transformations d'une phase à l'autre ont été suivies par microscopie optique polarisée (MOP) et microscopie à force atomique (AFM) en fonction de la température de cristallisation et de la masse molaire. La Phase I présente une morphologie sphérolitique tandis que la Phase IIa peut croître à partir de la Phase I ou spontanément. De façon inattendue, la Phase IIa, devient très biréfringente et cette nouvelle morphologie est appelée Phase IIb. Quand la transformation IIa-IIb est terminée, une nouvelle phase, la Phase III, croît à partir de la Phase IIb. La Phase III n'a jamais été observée sans la présence de Phase IIb; en outre, la Phase IIb remplace toujours la Phase IIa. Ce phénomène est appelé germination croisée. La mesure de la température de fusion des phases par MOP a permis d'établir leur stabilité relative: IIb > III > IIa.

La vitesse de croissance (G) des sphérolites a été mesurée sur une plage de températures de 10,0 à 24,0 °C et montre une grande dépendance avec la masse molaire. Ces mesures ont révélé l'existence d'une masse molaire critique, autour de 5000 g.mol⁻¹, en-dessous de laquelle nous avons observé $G_{IIa} > G_{III}$ et au-dessus de laquelle la relation est inversée avec $G_{III} > G_{IIa}$.

Finalement, nous avons exploré l'influence de l'ajout d'un deuxième polymère amorphe sur l'évolution des phases optiques dans des mélanges PDOL-PMMA, PDOL-PVC et PDOL-PVAc. Nous avons observé les mêmes transitions de phases que pour le PDOL pur et un certain degré de compatibilité dans le cas du PDOL-PMMA et du PDOL-PVC.

Mots-clés : poly(1,3-dioxolanne), cristallisation, morphologie, polymorphisme, microscopie optique polarisante, mélanges polymères.

ABSTRACT

Poly(1,3-dioxolan) (PDOL) is a semi-crystalline polymer exhibiting in the solid state four different morphologies (Phases I, IIa, IIb and III). Transformations from one phase to another were followed by Polarized Optical Microscopy (POM) and Atomic Force Microscopy (AFM) as a function of crystallization temperature and molecular weight. Phase I shows a spherulitic morphology whereas Phase IIa normally grows radially from Phase I but it can also occur in the absence of Phase I. Its birefringence depends on the molecular weight of PDOL. Unexpectedly, at one point during the crystallization of Phase IIa, at constant temperature, it becomes highly birefringent, and this new morphology is called Phase IIb. When the transformation is completed, a new phase, Phase III, grows radially from Phase IIb; Phase III has never been observed without the presence of Phase IIb. Similarly, Phase IIb always replaces Phase IIa. This phenomenon is called cross-nucleation. The relative stability of the phases has been established as $\text{IIb} > \text{III} > \text{IIa}$.

The growth rate of polymer spherulites was measured over a range of temperatures, from 10.0 to 24.0 °C, and showed remarkable molecular weight dependence. We found a critical molecular weight, around 5000 g.mol⁻¹, below which the growth rate of Phase IIa is slower than that of Phase III but, at higher molecular weight, the trend is reversed.

Finally, we explored the influence of the addition of a second amorphous polymer on the evolution of optical phases in some blends: PDOL-PMMA, PDOL-PVC and PDOL-PVAc. We found the same phase transformations as with pure PDOL and some degree of compatibility for the PMMA-PDOL and PDOL-PVC blends.

Keywords: poly(1,3-dioxolan), crystallisation, morphology, polymorphism, Polarized Optical Microscopy, polymer blends.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je voudrais remercier mon directeur de recherche, le professeur Robert E. Prud'homme, pour sa confiance, ses exigences, sa patience et son soutien tout au long de cette maîtrise. Son encadrement a permis que cette maîtrise soit une expérience très épanouissante scientifiquement, professionnellement et personnellement.

Je remercie également Carole Fraschini pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements. Aussi, Sylvain et Pierre pour leur soutien technique en tout temps.

Je tiens également à remercier l'apport important de tous mes collègues de laboratoire qui ont su, par les discussions que nous avons eues, faire sortir le meilleur de moi-même.

Un très grand merci à Sébastien, Damien, Gwen, Melinda, Franz et Marie qui ont rendu ces années si extraordinaires et inoubliables.

Je souhaite finalement remercier de tout cœur les membres de ma famille pour leur soutien moral et leur amour infini même à distance. Enfin, un grand merci à Giovanni pour son amour, sa compréhension et sa présence.

À vous tous, mes plus sincères remerciements.

TABLE DE MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
ABSTRACT	ii
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xi
1 INTRODUCTION	1
1.1 Généralités	1
1.2 Structure et morphologie des polymères semi-cristallins	2
1.2.1 Lamelles cristallines	2
1.2.2 Sphérolites	3
1.2.2.1 Propriétés optiques des sphérolites	5
1.3 Cinétique globale de cristallisation	7
1.3.1 Germination	7
1.3.2 Croissance cristalline	7
1.3.2.1 Modèle d'Avrami-Evans	10
1.4 Polymorphisme	11
1.5 Le poly(1,3-dioxolanne)	15
1.5.1 Généralités	15
1.5.2 Propriétés du poly(1,3-dioxolanne)	16
1.6 Objectifs	18
2 PARTIE EXPÉRIMENTALE	21
2.1 Polymères utilisés	21

3.7.2.1 Influence d'un polymère amorphe sur l'apparition des morphologies IIb et III	74
3.7.3 Influence d'un polymère amorphe sur la vitesse de croissance des morphologies IIa et III	77
4 CONCLUSIONS	80
BIBLIOGRAPHIE	85

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Masses molaires moyennes des échantillons de PDOL	21
Tableau 3.1 : Rayons de la Phase IIa du PDOL pour lequel la transformation IIa-IIb a lieu à différentes températures de cristallisation	43
Tableau 3.2 : Vitesse de croissance des Phases IIa et III du PDOL	45
Tableau 3.3 : Températures de fusion des Phases IIb et III du PDOL	55
Tableau 3.4 : Température de transition vitreuse du PDOL	69
Tableau 3.5 : Vitesse de croissance des mélanges PDOL-PMMA et PDOL-PVC.....	78

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Représentation de l'organisation des lamelles cristallines formées de repliements de chaînes	3
Figure 1.2 : Deux modèles proposés pour la formation des sphérolites	4
Figure 1.3 : Microphotographies des sphérolites ayant différents signes de biréfringence	6
Figure 1.4 : Régimes de croissance cristalline	8
Figure 1.5 : Courbe théorique de l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température de cristallisation	10
Figure 1.6 : Représentation schématique de la théorie d'Ostwald	12
Figure 1.7 : Représentation schématique de la théorie des polymorphes concomitants	12
Figure 1.8 : Représentation schématique de la théorie de germination croisée	13
Figure 1.9 : Structure du poly(1,3-dioxolanne)	16
Figure 2.1 : Cycle thermique utilisé lors de l'analyse de la morphologie des échantillons de PDOL par MOP	24
Figure 2.2 : Cycle thermique utilisé lors de l'analyse de la morphologie des échantillons de PDOL par DSC	28
Figure 2.3 : Cycle thermique utilisé lors de l'analyse de la morphologie des échantillons de PDOL par DSC modulée	29
Figure 3.1 : Microphotographies de la Phase IIa du PDOL-1 (9 300 g.mol ⁻¹)	30
Figure 3.2 : Microphotographies de la Phase IIb du PDOL-1 (9 300 g.mol ⁻¹)	32
Figure 3.3 : Séquence de microphotographies lors de la cristallisation isotherme du PDOL-1 (9 300 g.mol ⁻¹)	33

Figure 3.4 : Microphotographies prises à des intervalles de 0,5 s lors de la cristallisation isotherme du PDOL-1 (9 300 g.mol ⁻¹)	37
Figure 3.5 : Phase IIa des quatre échantillons de PDOL	39
Figure 3.6 : Phases IIb et III des quatre échantillons de PDOL	40
Figure 3.7 : Microphotographies du PDOL-1 à différentes températures de cristallisation	41
Figure 3.8 : Évolution du rayon des sphérolites des phases IIa et III du PDOL	44
Figure 3.9 : Vitesse de croissance des Phases IIa et III en fonction de la masse molaire	46
Figure 3.10 : Microphotographies prises à un intervalle approximatif de 0,3 s du PDOL-2 (6 100 g.mol ⁻¹)	49
Figure 3.11 : Transformation de Phase IIa-IIb pour le PDOL-4	51
Figure 3.12 : Vitesse de croissance des Phases IIa et III pour le PDOL-2 (6 900 g.mol ⁻¹) en fonction de la température de cristallisation	52
Figure 3.13 : Microphotographies prises lors de la fusion du PDOL-1	54
Figure 3.14 : Variation de la température de fusion de la Phase IIb en fonction de la température de cristallisation	56
Figure 3.15 : Microphotographies prises lors de deux séries d'expériences de fusion du PDOL-4 cristallisé à 10 °C	58
Figure 3.16 : Températures de fusion des Phases IIb pour le PDOL- 4 à différentes températures de cristallisation	59
Figure 3.17 : Microphotographies AFM de la Phase IIa du PDOL-1	60
Figure 3.18 : Microphotographies AFM en amplitude de la Phase IIb du PDOL	61

Figure 3.19 : Microphotographies AFM en amplitude de la Phase IIb du PDOL	62
Figure 3.20 : Microphotographies AFM en amplitude de la Phase III du PDOL	62
Figure 3.21 : Microphotographies AFM en amplitude de la frontière entre la Phase III et la Phase I	63
Figure 3.22 : Spectre de diffraction des rayons X du PDOL-1	64
Figure 3.23 : Thermogramme du PDOL-2 analysé par TGA	65
Figure 3.24 : Endothermes de fusion du PDOL	66
Figure 3.25 : Thermogramme DSC du PDOL-1 dans la zone de la température de transition vitreuse	69
Figure 3.26 : Thermogrammes DSC du PMMA 100 % et du PDOL-PMMA (95-5)	70
Figure 3.27 : Microphotographies des mélanges de composition (95-5) grossissement 10x	72
Figure 3.28 : Microphotographies des mélanges de composition (95-5) grossissement 25x	72
Figure 3.29 : Microphotographies prises lors de la cristallisation isotherme du mélange PDOL - PMMA (95 - 5)	75
Figure 3.30 : Microphotographies prises lors de la cristallisation isotherme du mélange PDOL – PVC	76
Figure 4.1 : Représentation schématique de l'évolution des phases du PDOL.....	82

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AHEC	Acétate d'hydroxyéthyl cellulose
AFM	Microscopie à force atomique
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
ΔG	Énergie de Gibbs
Δn	Biréfringence
n_o	Indice de réfraction ordinaire
n_e	Indice de réfraction extraordinaire
δ	Retard optique
g	Vitesse latérale de déposition de chaînes
G	Vitesse de croissance
G_I	Vitesse de croissance de la Phase I
G_{IIa}	Vitesse de croissance de la Phase IIa
G_{IIb}	Vitesse de croissance de la Phase IIb
G_{III}	Vitesse de croissance de la Phase III
i	Vitesse de dépôt des germes secondaires
iPP	Polypropylène isotactique
I_p	Indice de polymolécularité
\bar{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre
\bar{M}_p	Masse molaire moyenne en poids
MOP	Microscopie optique à lumière polarisée
PDOL	Poly(1,3-dioxolanne)

PEO	Poly(oxyde d'éthylène)
PCL	Poly(ϵ -caprolactone)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PVAc	Poly(acétate de vinyle)
PVC	Poly(chlorure de vinyle)
ROY	5-méthyl-2-[(2-nitrophényl)amino]-3-thiophèncarbonitrile
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
SEM	Microscopie électronique à balayage
T _c	Température de cristallisation
T _f [°]	Température de fusion d'équilibre
TGA	Analyse thermogravimétrique
T _g	Température de transition vitreuse

1. INTRODUCTION

1.1 Généralités

Il est bien connu que de nombreux polymères peuvent cristalliser à partir de l'état fondu. Ces matériaux sont caractérisés par la coexistence d'une partie amorphe désordonnée et d'une partie cristalline qui présente des chaînes ordonnées, d'où le nom de polymères semi-cristallins. Ces derniers ont de meilleures propriétés mécaniques que les polymères amorphes correspondants; cette amélioration des propriétés est directement reliée à la microstructure du matériau du point vue morphologique.^{1,2} L'étude de la morphologie des polymères est essentielle pour mieux comprendre l'organisation macromoléculaire et sa relation avec leurs propriétés.

Différents modèles ont été développés afin d'interpréter la morphologie des polymères semi-cristallins. Tout d'abord, le modèle des micelles à franges³ «fringed micelles» a été proposé : il correspond à des zones cristallines de 5-50 nm, représentées par un cœur où les chaînes sont alignées parallèlement les unes aux autres. Ce n'est que dans les années '50 que le concept de repliement de chaînes a été proposé par Schlesinger,⁴ Keller⁵ et Jaccodine.⁶ Keller a observé des monocristaux de polyéthylène cristallisés à partir de solutions diluées de xylène à haute température. Ces cristaux ont la forme d'un diamant avec une épaisseur comprise entre 10 et 20 nm. Les analyses de diffraction électronique ont montré que l'axe principal de la chaîne polymère est perpendiculaire à la face plane du cristal. Étant donné que la longueur des chaînes est de 200 nm et l'épaisseur des cristaux est entre 10 et 20 nm, Keller a conclu que les molécules dans le cristal sont obligatoirement pliées sur elles-mêmes. Cette conclusion a donné naissance au modèle de chaînes repliées avec

deux possibilités de repliements : d'une part, le modèle de repliements serrés («adjacent reentry») selon lequel la chaîne se replie à la surface de la lamelle pour former une courte boucle, et d'autre part, le modèle de repliements désordonnés («random switchboard») selon lequel la chaîne se replie dans la lamelle de façon plus aléatoire. Dans ce dernier cas, une même chaîne peut participer à la fois à la phase amorphe et à la phase cristalline.⁷ Bien que ces modèles aient été controversés, le concept des repliements de chaînes permet d'expliquer l'existence des sphérolites et autres entités cristallines.

1.2 Structure et morphologie des polymères semi-cristallins

Suite aux travaux des cinquante dernières années, la structure des polymères semi-cristallins peut être décrite comme une organisation à plusieurs niveaux, correspondant à des ordres de grandeur différents : la maille cristalline qui est une organisation à l'échelle atomique, les lamelles cristallines avec des épaisseurs de l'ordre de 10-20 nm et les sphérolites dont la taille varie entre micromètres et millimètres.

1.2.1 Lamelles cristallines

Les chaînes polymères ont tendance à s'empiler lors de la cristallisation pour former des paquets lamellaires ou des fibrilles (figure 1.1). Ce phénomène s'explique par une cinétique favorable au repliement bien que la forme cristalline la plus stable soit celle dans laquelle les chaînes sont étendues.⁸

L'épaisseur et la régularité des lamelles dépendent des conditions de cristallisation, de la température et aussi de la rigidité de la chaîne.⁹ La longueur de chaîne étant très grande par rapport à l'épaisseur des lamelles, une même macromolécule peut appartenir à plusieurs lamelles. Les chaînes partagées

servent à relier les lamelles entre elles. Ces liens, ainsi que d'autres chaînes mal repliées, des chaînes formant de longues boucles, ou encore des bouts de chaînes, forment une phase amorphe inter-lamellaire.

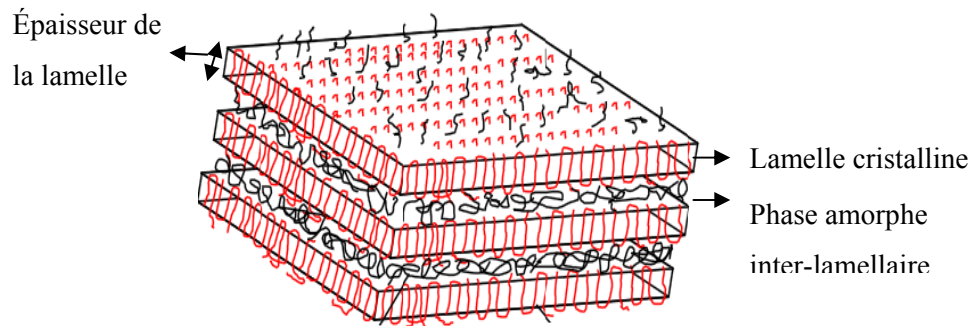


Figure 1.1 : Représentation de l'organisation des lamelles cristallines formées de repliements de chaînes.

1.2.2 Sphérolites

Les sphérolites sont observés depuis longtemps dans de nombreux matériaux. Ils ont été trouvés dans les roches volcaniques, les minéraux de silicate, les métaux, les molécules organiques et différents types de macromolécules (polymères naturels, homopolymères synthétiques, copolymères et mélanges polymères).¹⁰

De façon générale, nous pouvons affirmer qu'il sont omniprésents dans les polymères semi-cristallins quand ils sont cristallisés à partir de l'état fondu ou à partir des solutions avec une faible sursaturation.¹⁰

Les sphérolites, comme leur nom l'indique, sont généralement de forme sphérique, formés de lamelles qui croissent radialement, à partir du centre vers l'extérieur.¹¹ De nombreuses études ont suggéré l'existence de deux catégories de sphérolites (figure 1.2) : la première croît de façon radiale à partir du site de

germination, avec une série de branchements intermittents. Dans la deuxième catégorie, on observe une croissance initiale de fibres filiformes qui forment de nouveaux grains sur le front de cristallisation jusqu'au développement complet de la structure sphérolitique.¹²

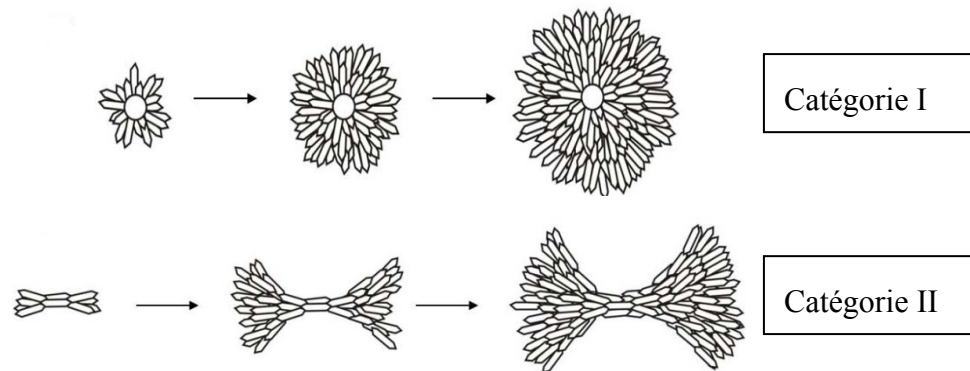


Figure 1.2 : Deux modèles proposés pour la formation des sphérolites.

Parmi les nombreuses modélisations du phénomène de cristallisation des sphérolites, la théorie la plus acceptée est celle de Keith et Padden¹³ selon laquelle les impuretés et les défauts moléculaires sont rejetés par les lamelles en croissance et forment une «barrière». Cette barrière, de forte concentration en impuretés de toutes sortes, provoque un ralentissement de la croissance. Lorsqu'une protubérance traverse la barrière, elle cristallise plus vite dans une certaine direction, favorisant la formation des «fibrilles» qui composent le sphérolite. Néanmoins, à partir d'observations sur la croissance sphérolitique dans des liquides très purs, Magill¹⁰ a montré que la théorie de Keith et Padden ne constitue pas une explication générale de la croissance des sphérolites. Magill a plutôt suggéré le besoin d'une viscosité critique, caractéristique d'une haute surfusion, pour que la formation d'un sphérolite soit possible. Dans le même sens, l'existence de germination «secondaire» sur le front de croissance, ainsi que de branchements lamellaires non cristallographiques, ont été suggérés

par de nombreux auteurs comme une des conditions fondamentales pour la formation des sphérolites.^{10,14,15}

1.2.2.1 Propriétés optiques des sphérolites

Les sphérolites sont observables par microscopie optique en lumière polarisée parce que leurs dimensions sont généralement supérieures au micron; ils présentent des extinctions en forme de croix de malte selon les axes du polariseur et de l'analyseur, caractéristique générale des polymères semi-cristallins sphérolitiques.

Le microscope optique à lumière polarisée permet de déterminer l'orientation des lamelles grâce à la mesure de la biréfringence (Δn), définie comme la différence entre les deux indices de réfraction du matériau. Ces deux indices sont appelés indice ordinaire (n_o) et indice extraordinaire (n_e). La biréfringence est, donc, $\Delta n = n_e - n_o$, où n_o est l'indice de réfraction de la polarisation perpendiculaire à l'axe optique du matériau (aussi appelé indice de réfraction tangentiel, n_t), tandis que n_e est l'indice de la polarisation parallèle (aussi appelé indice de réfraction radiale, n_r), cas des matériaux uniaxes.^{16,17}

La lumière polarisée arrivant sur un matériau anisotrope est décomposée en une composante de faible vitesse et une autre rapide, qui vibrent en direction des axes de polarisabilité. Compte tenu de la différence d'indice de réfraction du matériau (n_e et n_o), ces deux composantes traversent l'échantillon à des vitesses différentes et en sortent avec un retard optique (δ) spécifique.¹¹

Le signe de la biréfringence peut être déterminé par la relation entre les indices de réfraction radiaux et tangentiels du sphérolite. Quand la composante lente de la lumière de la lame d'onde est parallèle à la direction lente locale dans le sphérolite, le retard optique de la lame d'onde s'additionne à celui du sphérolite, ($n_r > n_t$), une coloration bleue s'observe dans les premier et troisième

quadrants et le sphérolite est dit positif. Au contraire, quand la composante lente de la lumière de la lame d'onde est parallèle à la direction rapide locale dans le sphérolite, le retard optique de la lame d'onde est compensé par celui dans le sphérolite, ($n_r < n_t$), le sphérolite présente une couleur jaune-orange aux premier et troisième quadrants et est dit négatif (figure 1.3a-b).

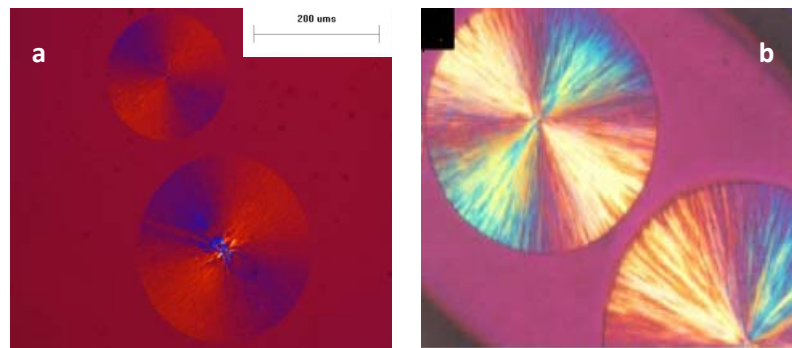


Figure 1.3 : Microphotographies des sphérolites ayant différents signes de biréfringence. **a.** Sphérolite négatif de PDOL. **b.** Sphérolite positif de polystyrène isotactique.¹⁸

Un même polymère peut présenter différents signes de biréfringence en fonction de la température de cristallisation. Par exemple, le poly(éthylène adipate) présente, à une température de cristallisation de 0 °C, une biréfringence négative tandis que, lorsqu'il est cristallisé à 16 °C, on obtient une morphologie positive.¹⁶ Ces transitions sont souvent associées à un changement correspondant de la structure cristalline.

1.3 Cinétique globale de cristallisation

Le processus de cristallisation des polymères se décompose en deux étapes : la germination et la croissance.

1.3.1 Germination

L'apparition des germes cristallins est reliée à la diminution de l'énergie de Gibbs (ΔG). Or, la diminution de l'énergie libre est fonction d'une taille critique de germe. Au-dessous d'une certaine taille, le germe se résorbe de lui-même, et la germination stable ne se produit pas. Donc, pour qu'un germe croisse, il doit avoir une taille supérieure à la taille critique.¹⁹

Il existe deux types de germination : la germination homogène quand les germes apparaissent spontanément à cause des fluctuations thermiques; ce type de germination n'a pas besoin de substrat. Par contre, dans la germination hétérogène, le germe croît à partir de la surface d'un corps étranger ou d'un cristal du même polymère (agents de germination). Il est généralement admis que ce dernier mode est le principal mécanisme de germination des polymères.¹⁹

1.3.2 Croissance cristalline

Selon la théorie proposée par Lauritzen et Hoffman,²⁰ une fois le germe primaire formé, la croissance cristalline se fait par dépôts successifs des segments de chaînes sur le front de croissance cristallin.

Ce dépôt est régi par la vitesse i de dépôt des germes secondaires et par la vitesse latérale g de déposition de chaînes (remplissage d'une couche). Compte

tenu de ces deux paramètres, on peut identifier trois régimes de croissance cristalline suivant le degré de surfusion ou la température²¹ (figure 1.4).

- Régime I : Pour de faibles surfusions, le remplissage g est beaucoup plus rapide que la création d'un germe secondaire i ($g > i$). Pour se stabiliser, les germes ont tendance à s'accoler à un germe d'une même couche sur le substrat pour compléter la couche existante (figure 1.4a). Dans ce cas, la vitesse de croissance des lamelles, G , est proportionnelle à la vitesse de dépôt i ($G \propto i$).

- Régime II : Pour des températures de surfusion intermédiaires, la vitesse de remplissage g est comparable avec la vitesse de dépôt des germes i ; il n'y a pas un type de germination dominant. Le remplissage d'une couche a donc lieu en même temps que la création de couches additionnelles, ce qui rend la surface plus irrégulière (figure 1.4b). La vitesse de croissance s'écrit alors : $G \propto (i g)^{1/2}$.

- Régime III : Pour des températures de surfusion plus élevées, la vitesse de dépôt est très grande ($i > g$), le remplissage d'une couche devient plus lent et, par conséquent, le facteur déterminant dans le processus de cristallisation est la vitesse de dépôt ($G \propto i$). En d'autres mots, le segment a tendance à déposer de nouveaux germes pour former une nouvelle couche avant que le remplissage de la couche précédente ne soit achevé (figure 1.4c).

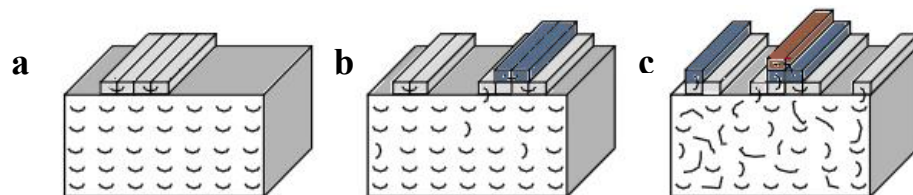


Figure 1.4 : Régimes de croissance cristalline. **a.** Régime I; **b.** Régime II; **c.** Régime III.

La figure 1.4 montre l'organisation en surface des lamelles cristallines telle qu'envisagée par la théorie de Lauritzen et Hoffman. L'organisation des

chaînes se fait par repliements plus ou moins réguliers lors du dépôt de chaque segment; on note que le repliement de chaînes à la surface des lamelles dépend du régime de cristallisation.

Plusieurs polymères présentent des transitions entre l'un et l'autre régime; cette transition est caractérisée par un changement de la morphologie. Généralement, la morphologie sphérolitique est associée au Régime II.²²

Il faut noter que, pour que les segments de chaînes cristallines puissent être déposés sur le front cristallin, la chaîne doit se déplacer dans le fondu par diffusion. Pour cette raison, la théorie de Lauritzen et Hoffman tient compte du transport par diffusion des chaînes et de la cinétique de cristallisation pour décrire la vitesse de croissance des lamelles (G). Cette vitesse peut être exprimée par l'équation suivante :

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)} \right] \exp \left[\frac{-K_g}{fT_c\Delta T} \right] \quad (1.1)$$

où U^* est l'énergie d'activation des mouvements dans le fondu, G_0 est une constante, R la constante des gaz parfaits, T_∞ température à laquelle la viscosité est infinie (généralement égale à $T_g - 30$ °C), K_g une constante correspondant à $2 b_0 \sigma_e \sigma$ ou à $4 b_0 \sigma_e \sigma$, qui dépend du régime de croissance, f égale $2T/(T+T_f^0)$ où T_f^0 est la température de fusion à l'équilibre, T_c la température de cristallisation et ΔT le degré de surfusion.

Dans cette équation, on peut observer que la vitesse de croissance est réduite aux basses températures par la diminution de la diffusion des chaînes (augmentation de la viscosité). D'autre part, dans le fondu et à hautes températures, la vitesse de croissance est réduite par la difficulté à former des germes de taille critique (germination secondaire), donnant comme résultat une

courbe de G en fonction de T_c en forme de cloche, avec un maximum au centre, tel que montré à la figure 1.5.

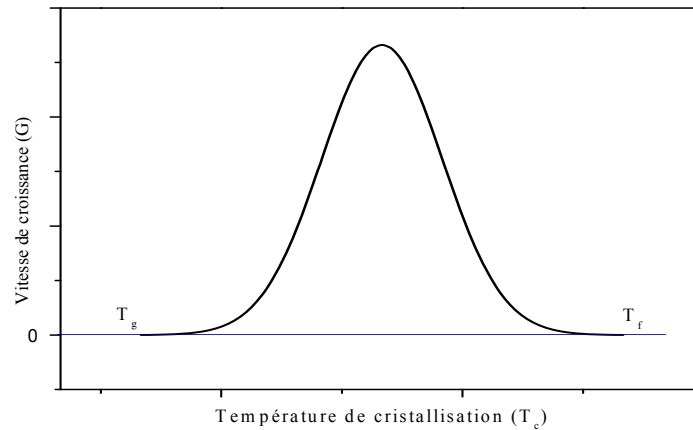


Figure 1.5 : Courbe théorique de l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température de cristallisation.

1.3.2.1 Modèle d'Avrami-Evans

Dans le cas d'une cristallisation isotherme, le modèle d'Avrami-Evans permet de modéliser globalement la cinétique de cristallisation. L'idée principale est de regarder l'évolution du taux de cristallinité (X_c) (ou de la fraction volumique transformée en entités cristallines) en fonction du temps, à une température donnée. Généralement, le comportement peut être décrit par l'équation suivante :

$$X_c = 1 - \exp(-K_{avrami}(T)t^n) \quad (1.2)$$

où n est l'exposant d'Avrami et K_{avrami} est la constante d'Avrami qui dépend de la température, de la géométrie, de la concentration en germes, et du type de cristallisation.²³ L'exposant d'Avrami (n), qui est une donnée expérimentale,

est sensible à de nombreux phénomènes; dans le cas des polymères qui présentent une germination hétérogène, si $1 \leq n \leq 2$, la croissance est à une dimension, si $(2 \leq n < 3)$, la croissance est à deux dimensions et, si $(3 \leq n \leq 4)$, la croissance est à trois dimensions. Dans le cas d'une germination homogène, si $n = 2$, la croissance est à une dimension, si $n = 3$ à deux dimensions, et si $n = 4$ à trois dimensions.

La théorie d'Avrami ne tient cependant pas compte de la cristallisation secondaire et ne permet pas de donner des informations spécifiques sur les mécanismes ou les régimes de cristallisation, tels que décrits par la théorie de Lauritzen-Hoffman.

1.4 Polymorphisme

Le premier exemple de polymorphisme d'une molécule organique a été découvert par Wölmer et Leibig lors de leurs travaux sur la benzamide. Mais ce n'est qu'en 1965 que la première définition rigoureuse du polymorphisme a été donnée par McCrone qui a défini le polymorphisme comme «la possibilité qu'ont les molécules d'exister sous au moins deux structures cristallines distinctes».²⁴ Plus tard, Corradini²⁵ a complété cette définition en incluant les polymorphes de conformation dans lesquels les molécules flexibles peuvent adopter différentes conformations.

De nombreuses théories ont été proposées pour expliquer le mécanisme de cristallisation des systèmes polymorphiques. La première de ces théories, introduite par Ostwald, stipule qu'une forme chimique ne tend pas directement vers l'état le plus stable avec la plus faible énergie de Gibbs, mais se dirige plutôt vers un état métastable avec une énergie de Gibbs proche de celle de l'état initial, puis vers un état moins instable et ainsi de suite jusqu'à l'atteinte de l'état final.²⁶ La figure 1.6 représente l'énoncé de la loi d'Ostwald.

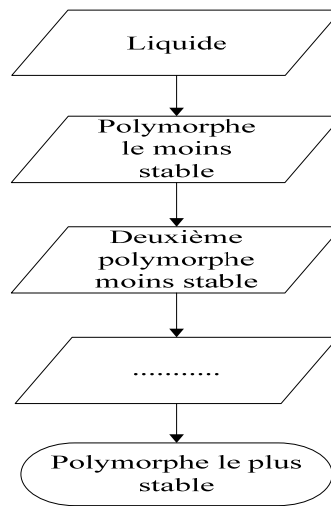


Figure 1.6 : Représentation schématique de la théorie des états d'Ostwald.

Il existe de nombreux exemples qui satisfont cette loi. Par exemple, Chung et coll.²⁷ ont rapporté récemment la cristallisation de LiFePO_4 qui présente plusieurs formes intermédiaires, tel que prédit par la loi d'Ostwald, mais il y a aussi de nombreuses exceptions.^{28,29}

Suivant une autre théorie, appelée la théorie des polymorphes concomitants^{30,31} la germination des polymorphes est homogène et leur présence dépend purement de la cinétique. En d'autres mots, selon cette théorie, la formation des polymorphes est le résultat de processus concurrents et indépendants de la germination, comme le montre la figure 1.7.

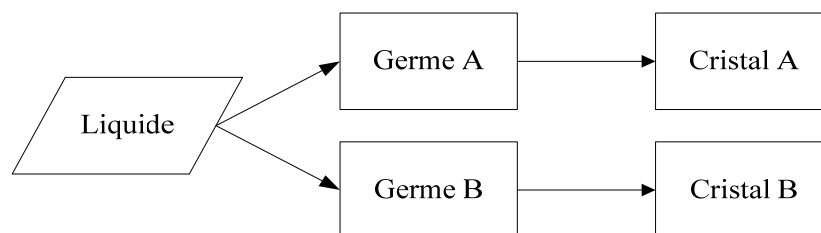


Figure 1.7 : Représentation schématique de la théorie des polymorphes concomitants.

Cette théorie indique que la loi d'Oswald est valide dans certains intervalles de sursaturation; néanmoins, il y existe une combinaison de paramètres pour laquelle la loi d'Oswald ne s'applique jamais.

Plus récemment, Yu³² a proposé un mécanisme de germination croisée («cross-nucleation») pour les systèmes polymorphiques. Dans ce cas, un nouveau polymorphe peut germer sur un polymorphe en croissance parce que le premier polymorphe ne consomme pas tout le liquide existant; le deuxième polymorphe peut être plus ou moins stable que le premier. Le mécanisme de germination croisée est de nature hétérogène, induit par des cristaux de même composition mais en phase différente. Une représentation de cette théorie est illustrée à la figure 1.8.

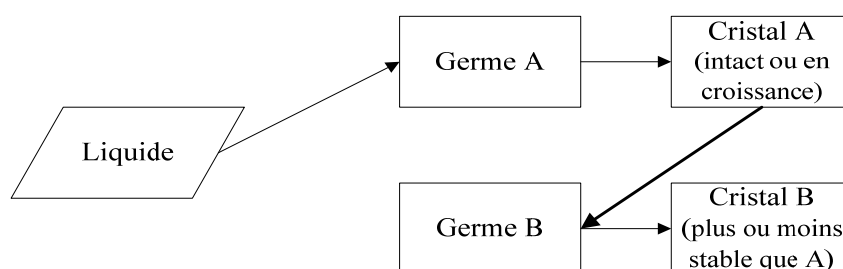


Figure 1.8 : Représentation schématique de la théorie de germination croisée.

Afin de mieux comprendre le phénomène, deux années plus tard, ce groupe a rapporté l'étude de la cristallisation du 5-méthyl-2-[(2-nitrophényl)amino]-3-thiophénecarbonitrile (ROY) qui avait, à cette époque, dix structures polymorphes résolues (Y, YN, Y04, ON, OP, ORP, RPL, R, YT04 et RO5). ROY est un composé idéal pour l'étude du polymorphisme car tous ses polymorphes présentent des couleurs différentes.

Ces auteurs ont ainsi montré que la germination croisée est sélective; la facilité de faire germer un autre polymorphe n'est présente que dans certains polymorphes. Dans le cas du ROY, Y04, YN et ON germent de façon

spontanée, mais le seul polymorphe capable de générer un nouveau polymorphe, R et R05, est Y04. Ensuite R, qui a une vitesse de croissance plus élevée que Y04, fait germer un autre polymorphe, YN, qui peut aussi germer spontanément à une vitesse inférieure à celle de Y04. Le polymorphe R05, peut se transformer en R en quelques heures à la température ambiante.

Une autre observation importante de ce groupe a été la forte influence de la température sur le mécanisme de germination croisée. Prenons comme exemple le polymorphe OP : au-dessus de 80 °C, OP demeure pur mais, en-dessous de 80 °C, le polymorphe Y peut germer à sa surface, résultant en un mélange de polymorphes.

En ce qui concerne la stabilité des polymorphes, ces mêmes auteurs ont observé deux types de germination croisée dans le cas du ROY: 1) un polymorphe métastable qui germe sur un polymorphe stable; 2) un polymorphe stable qui germe sur un polymorphe métastable. Donc, c'est un autre exemple où la loi d'Ostwald est contredite.

Étant donné que la germination croisée n'est pas contrôlée par la stabilité thermodynamique relative des polymorphes, les auteurs ont examiné l'influence de la vitesse de croissance sur le phénomène et trouvé qu'il dépend fortement de la vitesse relative de croissance du nouveau polymorphe par rapport à l'original.

Malgré ces importantes observations et de nombreuses études postérieures, la compréhension du phénomène de germination croisée reste incomplète et des travaux sont toujours nécessaires pour mieux comprendre le mécanisme.

1.5 Le poly(1,3-dioxolanne) (PDOL)

1.5.1 Généralités

Le polyéther le plus étudié est le poly(oxyde d'éthylène) (PEO). Il possède une haute concentration en oxygène et celle-ci a un impact important sur ses propriétés chimiques et physiques. Une des applications du PEO est l'obtention de solutions conductrices en présence d'un sel alcalin (exemple : LiClO_4). Ces solutions présentent des résistances acceptables, même si ces matériaux possèdent une conductivité relativement faible à température ambiante comparativement aux électrolytes aqueux.

Silva et coll.^{33,34} ont rapporté des conductivités similaires à celles du PEO pour le PDOL complexé avec LiClO_4 ou LiCF_3SO_3 , trouvant ainsi une relation entre la cristallinité du PDOL et la conductivité. La conductivité des complexes PDOL/ LiCF_3SO_3 avec une composition massique en sel de 2, 5 et 12%, une morphologie sphérolitique et une structure cristalline similaire à celle du PDOL pur, augmente de 10^{-6} (2%) à $6 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ (12%) à 300 K. Entre 12% et 46%, la conductivité reste constante. Pour une composition en sel de 58%, la formation du complexe PDOL₃/ LiCF_3SO_3 , qui ne présente pas la même structure cristalline que le PDOL pur, est observée; les mesures de conductivité montrent une diminution associée au changement de structure cristalline.

La relation entre le mécanisme du transport ionique, la conformation structurale et la structure cristalline des polymères est toujours sujet d'études. Dans ce contexte, la compréhension du phénomène de cristallisation est essentielle pour contrôler les propriétés des matériaux.

1.5.2 Propriétés du poly(1,3-dioxolanne) (PDOL)

Le PDOL peut être préparé par polymérisation cationique par ouverture du cycle du dioxolanne amorcée par un acide de Lewis.³⁵ Ce polymère semi-cristallin a la structure chimique suivante :

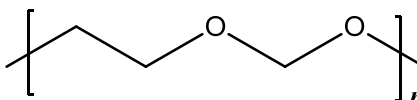


Figure 1.9 : Structure du poly(1,3-dioxolanne).

La première étude sur la cristallisation du PDOL a été rapportée par Geil³⁶ en 1963. Geil a décrit le processus de cristallisation et de croissance sphérolitique en observant l'existence de deux phases par microscopie optique et diffraction des rayons X. Par la suite, des études structurales ont montré la formation de trois modifications cristallines différentes.³⁷ La modification II, qui est la forme la plus stable, peut être obtenue à partir de la cristallisation du polymère fondu. Un mélange des modifications I et III peut être obtenu en étirant l'échantillon fondu dans le méthanol à environ -45 °C alors que la modification III pure est obtenue à partir du recuit du mélange entre 35 et 45 °C. La modification III est une forme métastable et se transforme lentement en modification II en quelques semaines. Dans ce même travail, les auteurs ont associé la modification II au groupe spatial *Pbca*, ayant une maille élémentaire orthorhombique de dimensions $a = 9,07$, $b = 7,79$, $c = 9,85$ Å, contenant quatre chaînes de polymère par maille. En outre, une maille élémentaire hexagonale de dimensions $a = b = 8,07$, $c = 29,53$ Å et $\gamma = 120^\circ$, et contenant trois chaînes par maille, a été attribuée à la modification III.

Des études plus détaillées faites par Prud'homme³⁸ ont montré que la cristallisation du PDOL, à des températures entre 0 et 21°C, conduit à une

morphologie sphérolitique associée à la modification II. Entre 25 et 35 °C, Prud'homme a rapporté la présence de sphérolites de tailles élevées contenant deux phases optiques. La phase centrale, Phase I, qui a été associée à la modification III, est composée de lamelles désordonnées, et la phase externe, Phase II, qui a été associée à la modification II, est caractérisée par une structure sphérolitique classique.

Un peu plus tard, Archambault et coll.³⁹ ont décrit la cristallisation du PDOL plus en détail. Cette dernière débute par la Phase I qui est de faible biréfringence; par la suite, la Phase I se transforme, donnant une biréfringence plus élevée, caractérisée par des lamelles perpendiculaires à la surface. Une fois la transformation finie, la Phase II croît autour de la Phase I. Ces deux phases (I et II) possèdent différentes vitesses de croissance en fonction de la température de cristallisation. Ces auteurs ont toujours observé $G_I > G_{II}$.

Alamo et coll.^{40,41} ont également observé deux phases optiques et, par calorimétrie, deux régimes de cristallisation. La structure sphérolitique a été associée au régime II et la structure non sphérolitique au régime I. De plus, les auteurs décrivent l'influence de la masse molaire dans l'apparition de différentes phases optiques : ils ont observé les deux phases entre 15 et 36 °C pour des masses molaires entre 8 800 et 12 000 g.mol⁻¹ alors que, pour des masses molaires plus élevées, ils les ont observées à partir de 18 °C.

Quant à la vitesse de croissance, Alamo et coll. ont observé deux comportements différents dépendant de la masse molaire. Pour des températures de cristallisation en dessous de 36 °C et des masses molaires élevées, la vitesse de croissance de la Phase II est toujours plus grande que celle de la Phase I ($G_{II} > G_I$). Pour de faibles masses molaires à des températures de cristallisation ≥ 30 °C, la droite qui représente la vitesse de croissance n'est linéaire que dans la première partie et la vitesse de croissance de la morphologie I change avec le temps.

Un peu plus tard, l'étude de la cristallisation du PDOL de masse molaire $5\ 100\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ faite par Kalala⁴² a mis en évidence quatre morphologies (I, IIa, IIb, III) pour une cristallisation autour de $25\ ^\circ\text{C}$, après passage à une température de germination d'environ $10\ ^\circ\text{C}$.

Selon les observations de Kalala, la morphologie I est un sphérolite de biréfringence négative. Après un certain temps, la morphologie IIa (Phase I pour Prud'homme et Alamo), de faible biréfringence, apparaît autour de la phase I. Cette Phase IIa se transforme en morphologie IIb, de biréfringence élevée. Par la suite, la Phase IIb induit la croissance de la Phase III (Phase II pour Prud'homme et Alamo) autour d'elle. Ce comportement est indépendant de la température de germination (dans l'intervalle de température exploré, soit de 10 à $12\ ^\circ\text{C}$). L'évolution de la vitesse de croissance radiale observée est $G_I > G_{IIa} > G_{III}$, en accord avec les résultats rapportés par Prud'homme. Par contre, les paramètres de la germination croisée sont demeurés inexplicables.

1.6 Objectifs

Comme décrit dans les paragraphes précédents, la compréhension du phénomène de cristallisation des polymères semi-cristallins est fondamentale pour mieux comprendre son influence sur leurs propriétés mécaniques. Or, peu d'études ont été effectuées sur la cristallisation du poly(1,3-dioxolanne), et les résultats obtenus ne permettent pas de donner des explications concluantes au phénomène de polymorphisme que présente ce polymère.

Dans cette étude, nous allons poursuivre les études sur la cristallisation du PDOL de Kalala⁴² afin de mieux comprendre le mécanisme de cristallisation de ce polymère qui est caractérisé par la présence de trois phases optiques (IIa, IIb et III) à des températures au-dessus de $17,0\ ^\circ\text{C}$. Il offre aussi des conditions

expérimentales idéales pour travailler à des températures suffisamment éloignées de la température de fusion.

Pour accomplir ce travail, nous avons choisi une série de quatre échantillons dont les masses molaires varient entre 4 000 et 10 000 g.mol⁻¹. Nous utiliserons comme technique principale la microscopie optique à lumière polarisée qui permet d'observer directement les phases optiques et de les identifier clairement. Les aspects expérimentaux de ce travail, à savoir la description des échantillons, des méthodes d'analyse et des conditions expérimentales utilisées seront présentés au deuxième chapitre, tandis que les résultats seront regroupés et discutés au chapitre III.

Dans un premier temps, nous allons caractériser par microscopie optique l'évolution des phases optiques du polymère de masse molaire la plus élevée (9 300 g.mol⁻¹) pendant sa cristallisation à 10,0 et 24,0 °C afin d'avoir un point de référence fiable. Par la suite, nous allons explorer le comportement de chaque phase optique en fonction de la masse molaire en terme de biréfringence.

Notre objectif principal est de déterminer la stabilité relative de chacune des phases et les conditions de leur obtention. En particulier, les travaux antérieurs suggèrent des phénomènes de germination croisée bien que cela ne fut jamais clairement établi. Les travaux antérieurs de Prud'homme³⁸ et de Alamo et coll.⁴⁰ se contredisent également sur les vitesses de croissance relatives des phases en présence; nous allons clarifier cette situation et déterminer l'origine de résultats auparavant contradictoires. Les mesures de cinétique de cristallisation et de température de fusion nous éclaireront sur la stabilité relative des phases.

Dans un deuxième temps, nous allons explorer l'influence de l'ajout d'un deuxième polymère amorphe sur l'évolution des phases optiques dans des mélanges avec le PDOL. Les polymères choisis sont le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le poly(chlorure de vinyle) (PVC) et le poly(acétate de

vinyle) (PVAc). La miscibilité des mélanges sera évaluée par DSC en déterminant la température de transition vitreuse (T_g) des polymères purs et des mélanges. Nous allons suivre la cinétique de croissance par microscopie optique.

Le quatrième chapitre fera d'abord un résumé de principaux résultats. Suivra une discussion mettant l'accent sur la stabilité relative des phases, la présence de germination croisée et une comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 Polymères utilisés

Quatre échantillons de PDOL ont été choisis dans une plage de masses molaires moyennes en nombre (\bar{M}_n) comprises entre 4 000 et 9 300 g.mol⁻¹. Tous les échantillons ont été synthétisés par polymérisation cationique par Binet et coll. à l'Université Laval.³⁵ Les masses molaires ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel, spectrométrie de masse et résonance magnétique nucléaire au sein de notre groupe.⁴² Au tableau 2.1, les masses molaires moyennes, en nombre (\bar{M}_n) et en masse (\bar{M}_p) ainsi que l'indice de polymolécularité (I_p) des différents échantillons sont résumés.

Tableau 2.1. Masses molaires moyennes des échantillons de PDOL

Échantillon	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_p (g.mol ⁻¹)	I_p
PDOL-1	9 300	15 300	1,6
PDOL-2	6 900	14 200	2,1
PDOL-3	5 100	8 400	1,6
PDOL-4	4 000	6 500	1,6

Les polymères utilisés pour les mélanges avec le PDOL-1 (M_n 9 300 g.mol⁻¹) sont le **poly(méthacrylate de méthyle)** (PMMA), $\bar{M}_p = 12\ 000$ g.mol⁻¹,

le poly(chlorure de vinyle) (PVC), $\bar{M}_p = 48\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, et le poly(acétate de vinyle), (PVAc) $\bar{M}_p = 50\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, les trois provenant de la compagnie Aldrich Chemical Products. Le mélange PDOL-PMMA a été solubilisé dans le chloroforme, le mélange PDOL-PVC dans le tétrahydrofurane, et le mélange PDOL-PVAc dans le toluène.

2.2 Suivi de la morphologie du PDOL

La morphologie des quatre échantillons de PDOL, ainsi que des trois mélanges de polymères ayant différents rapports volumiques, a été caractérisée par microscopie optique à lumière polarisée, microscopie à force atomique et diffraction des rayons X.

2.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés par évaporation lente de chloroforme, en utilisant comme substrat des lamelles de verre dans des boîtes de pétri.

Des quantités de polymère identiques ont été utilisées pour tous les films de manière à maintenir une épaisseur de film quasi-constante ($2 \mu\text{m}$). Nonobstant ce qui précède, pour étudier l'influence de l'épaisseur du film sur la morphologie initiale, nous avons utilisé différentes quantités de polymère.

Pour les films obtenus à partir des mélanges, nous avons procédé de la même manière en changeant le solvant de chaque paire de polymères selon sa solubilité. Des rapports volumiques de 99 : 1, 98 : 2, 95 : 5 et 90 : 10, ont été préparés à partir de solutions mères, dont la concentration était 3.6 mg.ml^{-1} . Note : le polymère majoritaire est toujours le PDOL-1.

2.2.2 Microscopie optique à lumière polarisée (MOP)

La microscopie optique utilise le rayonnement transmis ou réfléchi de la lumière visible pour étudier un objet via un jeu de lentilles produisant une image agrandie de l'échantillon. La lentille la plus proche de l'échantillon, l'objectif, fournit une première image agrandie de l'objet; celle-ci sera agrandie une seconde fois par l'oculaire.

Le mode d'observation le plus classique de la morphologie semi-cristalline des polymères est par lumière transmise. Par contre la lumière réfléchie peut être utilisée pour observer la surface des échantillons.

Dans les deux modes, dans notre étude, la lumière incidente est polarisée et la lumière sortante est analysée avec un second polariseur «croisé» faisant un angle de 90° avec le premier polariseur; cette disposition permet d'obtenir des informations sur la biréfringence des cristaux.

Le microscope utilisé est un appareil Axioskop 2 Plus de Zeiss possédant un objectif PLAN-NEOFLUAR 10x/0,30 Pol et une lame d'onde de retard optique de 550 nm. Les échantillons ont été placés sur une platine chauffante THMS-600 de Linkam Scientific Instrument, couplée à un contrôleur de température Linkam TMS94 sous un flux d'azote. Afin de suivre l'évolution des sphérolites au cours de la cristallisation et de déterminer les vitesses de croissance, des photos ont été prises à intervalles de temps réguliers à l'aide d'une caméra Q-imaging MicroPublisher 3.3 RTV avec le logiciel Image Pro. Les expériences de cristallisation-fusion ont été effectuées selon le cycle thermique suivant, en trois étapes (figure 2.1) :

Suppression de l'histoire thermique : isotherme à $70,0^\circ\text{C}$ pendant 5 min.

Cristallisation : refroidissement à une vitesse de $40,0^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température de cristallisation désirée (entre $10,0$ et $25,0^\circ\text{C}$), puis isotherme jusqu'à la cristallisation complète.

Fusion : chauffe à 40,0 °C/min jusqu'à 30,0 °C, suivie d'une rampe à 1°C/min, avec une minute de stabilisation entre chaque saut de température, jusqu'à la fusion complète.

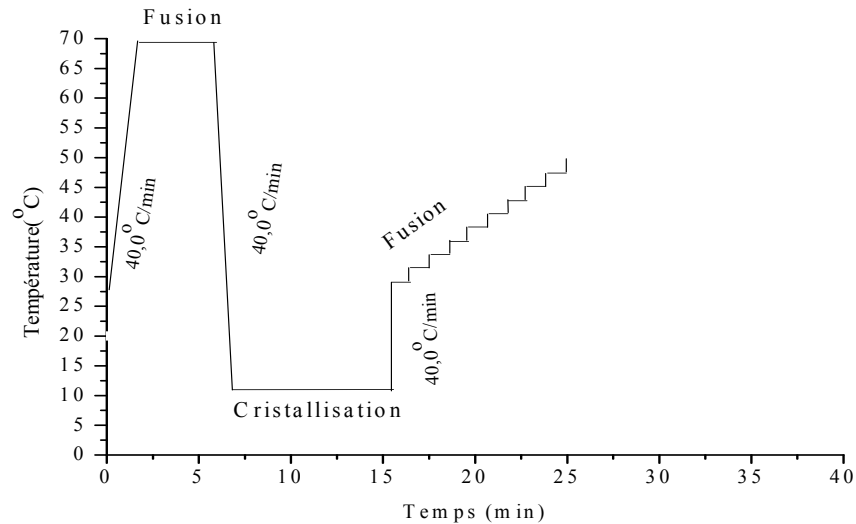


Figure 2.1 : Exemple de cycle thermique utilisé lors de l'analyse de la morphologie des échantillons de PDOL par MOP.

2.2.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique consiste à balayer la surface d'un échantillon par une pointe située à l'extrémité d'un levier flexible et sensible à des forces aussi faibles que les forces interatomiques. La déflexion du levier est suivie par un faisceau laser qui est réfléchi sur un miroir placé sur la face supérieure du levier, le faisceau tombant par la suite sur des photodétecteurs qui enregistrent la position du signal lumineux. Les déplacements en x , y , z sont régis par une céramique piézo-électrique.

Nous avons réalisé les mesures sur un appareil AFM Nanoscope IIIa de type Multimode de Digital Instruments. Le scanner utilisé est le «Model J», opéré à température ambiante. Les images ont été réalisées en mode contact

intermittent («tapping») et les échantillons ont été préparés de la même façon que ceux pour la microscopie optique. La cristallisation a été effectuée sur la platine chauffante du microscope optique et, une fois le premier sphérolite apparu, l'échantillon était transporté immédiatement vers le microscope à force atomique afin de suivre la transformation IIa-IIb et l'apparition de la Phase III.

2.2.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode permettant d'étudier la structure des matériaux et l'organisation cristalline des polymères à une échelle moléculaire.

La position des pics de diffraction dépend de la distance interréticulaire d_{hkl} du réseau cristallin et de la longueur d'onde λ du rayonnement X. Il y a diffraction si la loi suivante, appelée loi de Bragg, est vérifiée :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

où n est un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction et θ l'angle d'incidence sur une famille de plans cristallins hkl .

Les échantillons ont été cristallisés à 24,0 °C sur la plaque chauffante du microscope optique afin d'obtenir les Phases Ia, Ib et III et analysés sur un diffractomètre D8 Discover (Bruker), équipé d'une source au cuivre (radiation $\text{CuK}\alpha$), d'une plateforme XYZ pour déplacer l'échantillon selon les trois directions et d'un détecteur bidimensionnel.

2.3 Analyse thermique

2.3.1 Préparation des échantillons

Pour l'analyse thermique des mélanges, les échantillons ont été préparés tel que présenté précédemment, dans des boîtes de pétri, sauf qu'après l'évaporation complète du solvant, la poudre résultante a été recueillie dans des capsules adéquates pour l'analyse thermogravimétrique (TGA) ou la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon le cas.

Les échantillons du PDOL pur ont été analysés directement à partir de la poudre initiale. Les analyses par DSC ont été effectuées avec environ 10 mg d'échantillon, sauf pour l'étude dont l'objectif était d'évaluer l'influence de la quantité d'échantillon sur la réponse de l'instrument où nous avons utilisé entre 2,6 et 20 mg de produit.

2.3.2 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Avant l'analyse par DSC, tous les échantillons ont été caractérisés par mesure directe de leur perte de masse en fonction de la température. L'instrument utilisé est un appareil Hi-Res TGA 2950 de TA Instruments. Environ 4 mg d'échantillon ont été introduits dans le plateau en platine avant d'être placés dans le four de l'appareil. Ils ont ensuite été chauffés, dans l'air, jusqu'à 700 °C à une vitesse de 10 °C/min.

2.3.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La technique DSC permet d'accéder aux propriétés thermiques d'un échantillon telles que la capacité calorifique, l'enthalpie, et les températures de transition vitreuse, de cristallisation, et de fusion.

Ces analyses ont été réalisées à l'aide de deux appareils : un DSC7 de Perkin-Elmer et un Q2000 de TA Instruments. Ces appareils sont tous deux munis d'un système de refroidissement à l'azote liquide permettant d'atteindre plus facilement et plus rapidement la température minimale.

Le DSC Perkin-Elmer est composé de deux fours à compensation de puissance. Le premier contient une capsule vide qui sert de référence et le deuxième l'échantillon à analyser. La température est contrôlée séparément à l'aide d'une résistance chauffante sous chacun des deux supports. Au moment du balayage, la température de chacun des supports est ajustée à chaque instant par un apport d'énergie électrique; ainsi, le système maintient un état d'équilibre thermique. Par contre, dans le Q2000, les deux supports sont dans un seul four et sont chauffés ensemble. Au moment du balayage, la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence se traduit par une différence de température qui est mesurée en fonction de la température ou du temps.

Les instruments ont été étalonnés, en température et en enthalpie de fusion (ΔH_f), avant chaque série d'expériences à l'aide d'un échantillon d'indium pur ($T_f = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta H_f = 28,4 \text{ J/g}$).

Le programme de température utilisé dans toutes les expériences est le suivant : la première étape a été la suppression de l'histoire thermique pendant une isotherme de 10 minutes à $70 \text{ }^\circ\text{C}$, suivie d'un refroidissement à une vitesse de $40 \text{ }^\circ\text{C/min}$ jusqu'à la température de cristallisation désirée, voir la figure 2.2. Dans le cadre de cette étude, l'intervalle de température de cristallisation a été

choisi entre 10 et 25 °C afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux de microscopie.

Compte tenu de la température de cristallisation, la durée des isothermes a été ajustée pour assurer la cristallisation complète des échantillons : 15 minutes pour des températures inférieures à 18 °C, et 60 minutes pour les températures supérieures à 18 °C. Par la suite, l'échantillon a été soumis à un balayage à 40°C/min jusqu'à 30 °C pour fixer la morphologie et, finalement, une rampe à 1 °C/min jusqu'à 65 °C a été imposée pour observer la température de fusion.

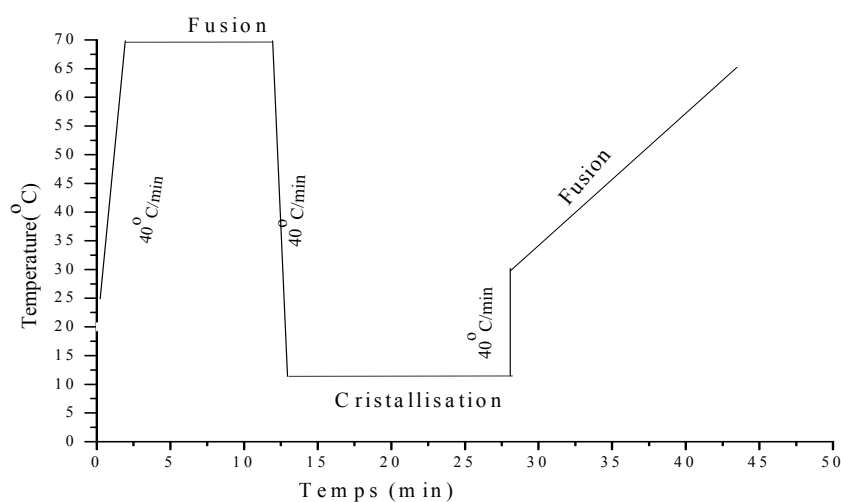


Figure 2.2 : Cycle thermique utilisé lors de l'analyse des échantillons de PDOL par DSC.

La température de transition vitreuse (T_g) a été déterminée par DSC modulée. Cette dernière utilise une rampe de température classique sur laquelle est superposée une modulation. Pendant la modulation, le flux de chaleur oscille de façon sinusoïdale permettant de déterminer les composants réversibles et non réversibles des transitions. Grâce à la modulation, les signaux faibles en DSC conventionnelle deviennent beaucoup plus intenses. Le cycle thermique utilisé est le suivant (figure 2.3) :

Suppression de l'histoire thermique : isotherme à 70°C pendant 10 min.

Cristallisation : refroidissement à une vitesse de 50 °C/min jusqu'à -120 °C, suivie d'un isotherme de 15 minutes.

Modulation : +/- 0,53°C chaque 40 s.

Fusion : chauffe à 5 °C/min jusqu'à 70 °C.

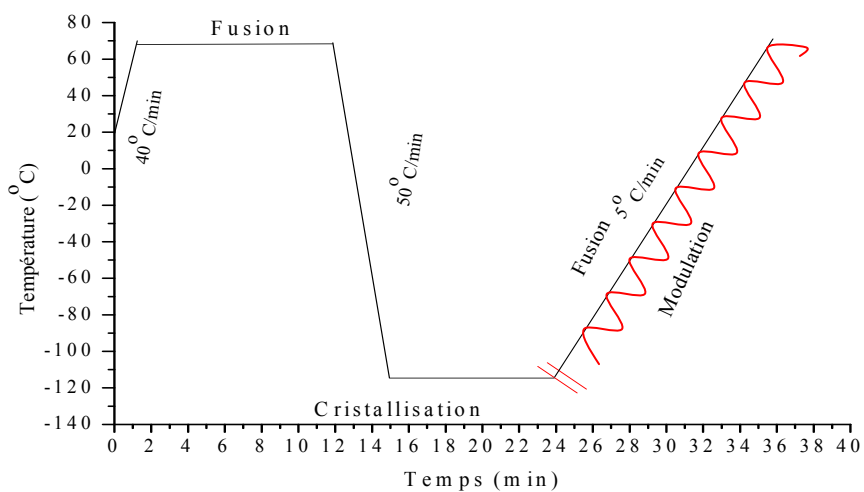


Figure 2.3 : Cycle thermique utilisé lors de l'analyse des échantillons de PDOL par DSC modulée.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Suivi de la morphologie du PDOL

3.1.1 Différentes phases lors de la cristallisation du PDOL

Lors de la cristallisation du PDOL à partir de l'état fondu, trois morphologies sont observées. Afin de conserver la nomenclature utilisée dans les travaux précédents au sein du laboratoire, nous les nommerons Phases IIa, IIb et III. La température à laquelle ces morphologies apparaissent ainsi que leur structure initiale varient selon la masse molaire, mais ce point sera discuté plus loin.

Prenons comme exemple le cas du PDOL-1 cristallisé à 24,0 °C. La première morphologie, Phase IIa, de biréfringence négative, avec une structure sphérolitique caractérisée par une extinction en forme de croix de malte (figure 3.1), apparaît de façon spontanée.

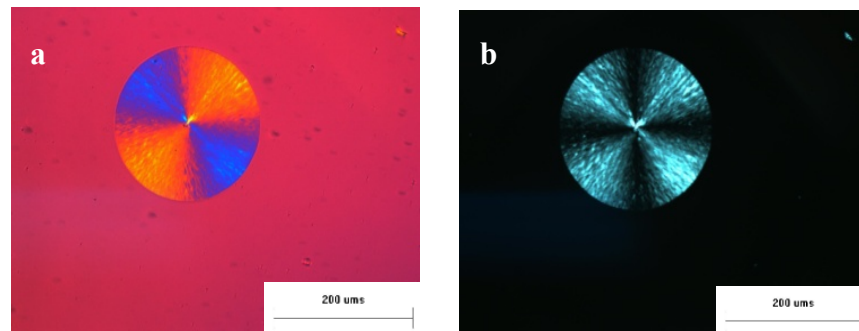


Figure 3.1: Microphotographies de la Phase IIa du PDOL-1 ($9\ 300\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). **a.** Avec lame d'onde; **b.** Sans lame d'onde. Température de cristallisation = 24,0 °C.

Cette texture est le signe d'une organisation cristalline à symétrie centrale, qui indique une orientation ordonnée des lamelles à cette température de cristallisation.

La Phase IIa croît linéairement en fonction du temps à une vitesse moyenne de $0,84 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $24,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Après un temps imprévisible, qui peut aller d'une ou deux minutes jusqu'à une heure, cette morphologie subit une transformation spontanée, caractérisée par la disparition du patron de couleurs caractéristiques d'un sphérolite négatif et l'apparition aléatoire des zones bleues et orangées qui se propagent, de façon radiale, du centre du sphérolite vers l'extérieur, remplaçant complètement la morphologie IIa; la morphologie résultante est appelée Phase IIb. Il faut noter que cette deuxième phase est appelée IIb, et non pas III, parce qu'elle occupe exactement le même volume que la Phase IIa. C'est en quelque sorte une réorganisation (et la disparition) de la Phase IIa. Il est important de remarquer qu'on observe le même processus de transformation IIa-IIb par contact avec la Phase III d'un sphérolite voisin. La vitesse de transformation spontanée ou par contact est de l'ordre de $26,5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $24,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (transformation complète en moins de dix secondes), soit 30 fois plus rapide que la croissance de la Phase IIa.

La Phase IIb (figure 3.2) ne présente pas la croix de malte caractéristique d'une organisation sphérolitique; donc, la Phase IIb est composée de lamelles désordonnées, avec plusieurs zones d'extinction aléatoires.

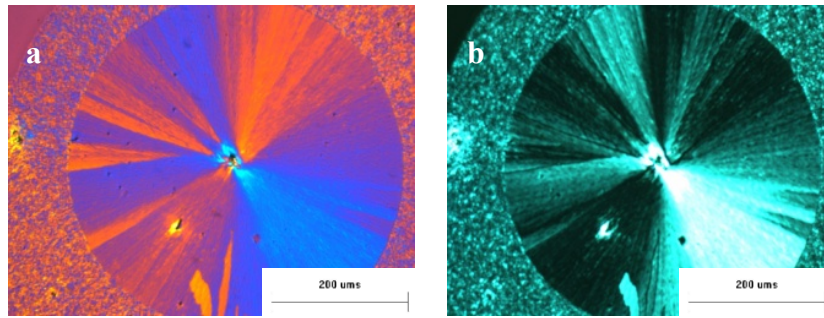


Figure 3.2 : Microphotographies de la Phase IIb du PDOL-1 ($9\,300\text{ g.mol}^{-1}$). **a.** Avec lame d'onde; **b.** Sans lame d'onde. Température de cristallisation = $24,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Finallement, dès que la transformation de la Phase IIa à IIb est complète, une troisième et dernière morphologie, nommée Phase III, croît autour de la Phase IIb. La vitesse de croissance de cette morphologie est de $1,73\text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$ à $24,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nous avons observé une variation importante de cette vitesse en fonction de la masse molaire. Nous reviendrons sur ce sujet au paragraphe 3.2.2.

L'apparition de la morphologie III ne se produit jamais tant que la transformation IIa-IIb n'est pas complète. Lorsque la Phase III se propage par les zones non cristallisées, la rencontre de cette morphologie avec une zone de morphologie IIa induit la transformation IIa-IIb et la croissance de la Phase III.

En résumé, le processus de cristallisation du PDOL, à des températures entre $17,0$ et $24,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, peut être divisé en trois grandes étapes, comme illustré à la figure 3.3 :

- Croissance initiale de la Phase IIa (figs. 3.3a et 3.3b)
- Propagation de la biréfringence (transformation IIa-IIb) et, par conséquent, arrêt de la croissance de la Phase IIa. (figs. 3.3c et 3.3d)
- Croissance sphérolitique (Phase III) (figs. 3.3e et 3.3h)

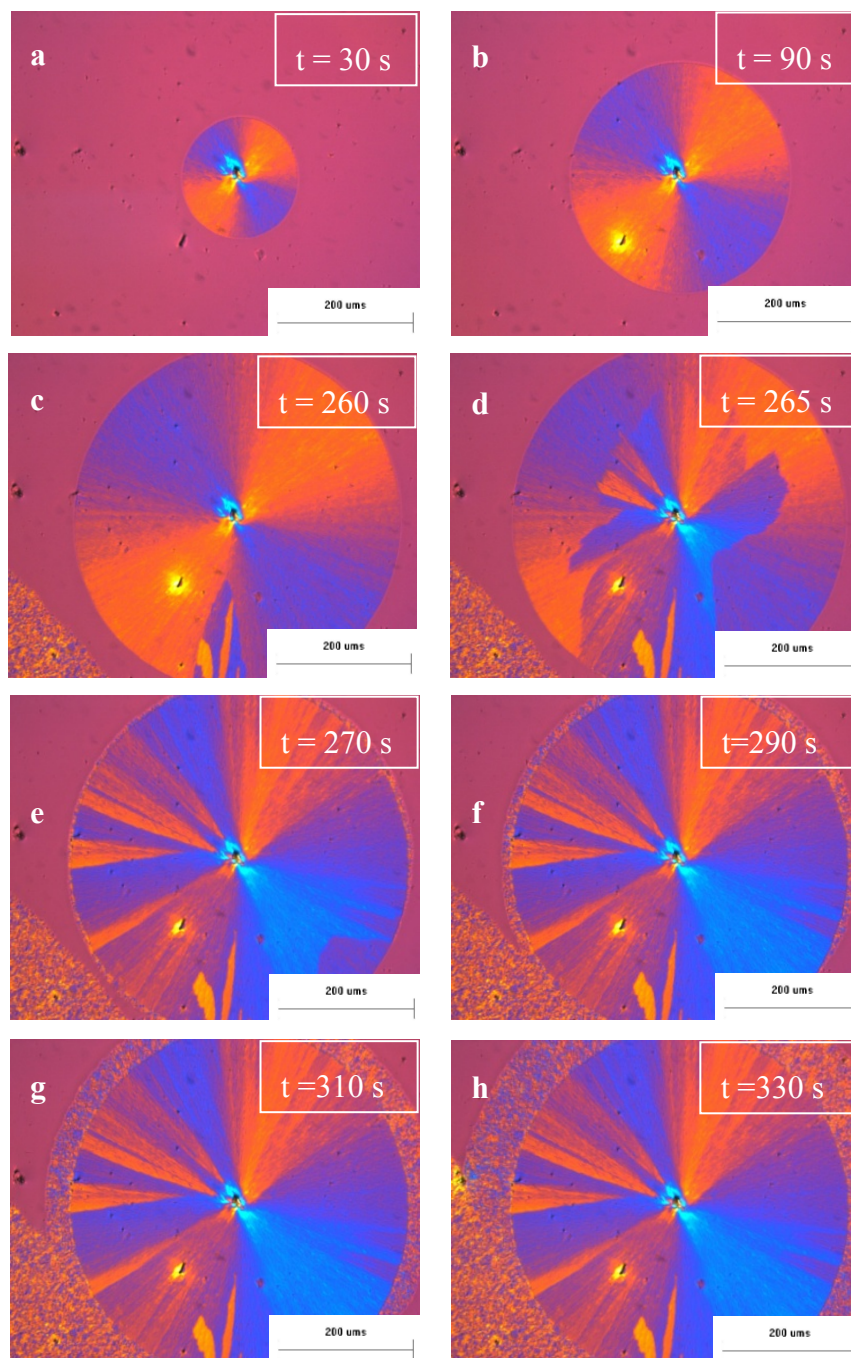


Figure 3.3 : Séquence de microphotographies lors de la cristallisation isotherme du PDOL-1 ($9\,300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Température de cristallisation = $24,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La transformation IIa-IIb a été attribuée dans la littérature à une transition hédrite – ovoïde (l'axe *c* du cristal changeant son orientation de normale à tangentielle dans le film), sans changement significatif du degré de cristallinité déterminé par dilatométrie.^{39,40} Cette explication, si elle peut être valable pour certains des nos échantillons, en particulière pour les masses molaires les plus faibles, ne peut pas constituer une explication générale.

Ce processus, sous certaines conditions, est similaire à la transformation solide-solide rapportée pour le polyéthylène (PE).⁴³ La cristallisation du PE commence toujours dans la phase hexagonale montrant une biréfringence élevée. Après un temps indéterminé, la phase hexagonale se transforme en phase orthorhombique (temps de transformation entre 1 et 2 minutes dépendamment de la température de surfusion). La transformation s'effectue par germination contrôlée et montre un changement drastique en terme de biréfringence tout comme le PDOL; une fois la transformation complétée, les cristaux en phase orthorhombique arrêtent de croître. Dans le cas du PE, les auteurs ont démontré qu'à une certaine épaisseur critique, la phase hexagonale stable ne l'est plus, permettant l'apparition de la forme orthorhombique. Il semble que le processus de transformation soit fortement lié à la taille du cristal et au degré de surfusion. Malgré certaines similarités avec le PDOL, le caractère aléatoire de la transformation dans ce dernier cas ne nous permet pas de pousser plus loin l'analogie.

Quoiqu'il en soit, la Phase IIb du PDOL se comporte comme un agent de germination de la morphologie III car nous n'avons jamais observé la transformation directe IIa-III. Un comportement similaire se retrouve chez les polymorphes du 5-méthyl-2-[(2-nitriphényl)amino]-3-thiophénecarbonitrile (ROY), où les polymorphes R et R05 ne peuvent jamais germer sans l'aide du Y04.³² Cette sélectivité peut être expliquée en termes de germination croisée (cross nucleation).

Dans ce mécanisme, un premier polymorphe (A) ne consomme pas la totalité du liquide, mais induit un autre polymorphe (B), plus ou moins stable thermodynamiquement. Généralement, pour que la germination croisée soit possible, il faut que la vitesse de croissance du polymorphe le plus stable soit supérieure ou égale à celui du polymorphe le moins stable. Par contre, dans notre cas, la Phase IIb (la phase la plus stable) croît moins vite que la Phase III. Cette différence peut être le résultat des barrières cinétiques non incluses dans la théorie classique (ex : barrières dues aux changements conformationnels requis pour la cristallisation).⁴⁴

3.1.2 Cristallisation à basse température

La caractérisation des différentes phases du PDOL, telle que rapportée à la section 3.1.1, a été complétée par des essais de cristallisation à plus basses températures. De façon générale, à partir de 10,0 °C jusqu'à 17,0 °C, on observe toujours la Phase IIa, de biréfringence négative, de structure sphérolitique.

La taille des sphérolites cristallisés à basses températures est plus petite que celle des sphérolites obtenus au-dessus de 17,0 °C à cause d'une plus grande densité de germes primaires. De plus, la vitesse de croissance augmente de façon drastique en diminuant la température : la vitesse de croissance de la Phase IIa du PDOL-1 cristallisé à 10,0 °C est de $10,6 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ comparativement à $0,84 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à 24,0 °C. Cette augmentation est due au facteur entropique qui rend plus facile la formation de nouveaux germes (secondaires) lorsqu'on est loin de la température de fusion.

La figure 3.4 montre une série de microphotographies du PDOL-1 cristallisé à 10,0 °C. La cristallisation prend fin en moins de 4 s, une fois que tout l'espace est rempli. Comme la cristallisation est très rapide, on ne voit

jamais de transformation IIa - IIb et, par conséquent, jamais la Phase III. Cette transformation et la Phase III se verront à partir de 17,0 °C.

Il faut noter que la morphologie IIa de la figure 3.4 est similaire à la morphologie I observée par Kalala⁴², lors de la cristallisation du PDOL-3 (5 900 g.mol⁻¹) à une température de cristallisation de 25 °C après un passage à une température de germination de 10 °C pendant 0 s. Dans ce cas, la morphologie I était un sphérolite de biréfringence négative autour duquel la Phase IIa formait une couronne de faible biréfringence lorsque le polymère atteignait sa température de cristallisation. Dans notre cas, la température de germination est égale à la température de cristallisation; en d'autres mots, nous n'avons pas passage à 10 °C, donc nous observons la même morphologie (sphérolitique de biréfringence négative) lors de la cristallisation à basses températures qu'au-dessus de 17,0 °C. À cause de la similarité entre la Phase I observée par Kalala et la Phase IIa observée tout au long de notre travail, ainsi que l'évidence d'une possible transformation IIa - IIb à basses températures de cristallisation, qui sera discutée plus loin au paragraphe 3.2.2.1, nous nommons la morphologie obtenue à basses températures de cristallisation Phase IIa.

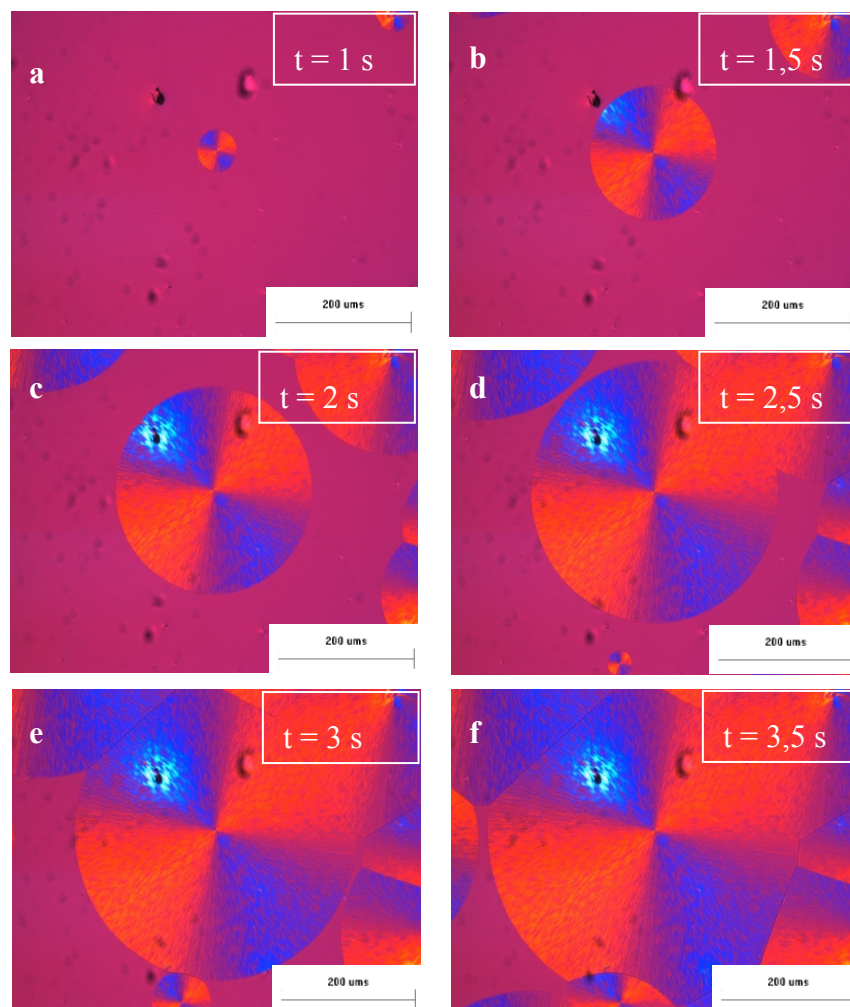


Figure 3.4 : Microphotographies prises à des intervalles de 0.5 s lors de la cristallisation isotherme du PDOL-1 ($9\ 300\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Température de cristallisation = $10,0\ ^\circ\text{C}$.

3.1.3 Influence de la masse molaire du PDOL sur la morphologie IIa

La cristallisation du PDOL a été réalisée en suivant le même protocole pour quatre masses molaires différentes ($4\ 000$, $5\ 100$, $6\ 900$ et $9\ 300\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dans chacun des cas, nous avons observé la séquence IIa \rightarrow IIb \rightarrow III de façon récurrente.

À la figure 3.5, nous montrons le début de la cristallisation des quatre PDOL considérés, avant que la transformation de phase ne se produise; nous voyons donc, dans tous les cas, la Phase IIa. Il faut noter, l'évolution de l'intensité de la biréfringence de la Phase IIa dans la plage de masses molaires étudiées. En effet, l'intensité diminue avec la masse molaire à tel point que, dans le cas du PDOL-4, la présence de la Phase IIa ne devient évidente qu'une fois que la transformation en IIb commence.

De nombreuses études ont montré que la masse molaire peut affecter des paramètres comme le repliement des chaînes, la réorganisation des cristaux et la cinétique de cristallisation.⁴⁵⁻⁴⁷ Étant donné que la biréfringence est directement reliée à l'orientation des lamelles à l'intérieur du sphérolite et que cette orientation peut être affectée par l'organisation qu'adoptent les chaînes, il est probable d'observer un changement de la biréfringence à cause d'un changement de la masse molaire.

Cette observation est en accord avec les résultats d'Alamo et coll.⁴⁰ qui ont mis en évidence la forte influence de la masse molaire sur la morphologie du PDOL. En effet, ils ont observé deux structures supramoléculaires dépendantes de la masse molaire et de la température de cristallisation pour une plage de masses molaires jusqu'à $120\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: des sphérolites bien définis avec des extinctions en forme de croix de malte à des températures de cristallisation entre 18 et 40 °C; et des structures irrégulières à des températures au-dessus de 40 °C.

Il faut noter que l'apparition de différentes morphologies ne dépend pas de la biréfringence initiale de la Phase IIa. On a observé la séquence IIa-IIb-III sur toute la plage de masses molaires. La figure 3.6 montre des sphérolites lors de la cristallisation de chacun des polymères à 24,0 °C. Nous observons dans tous les cas les Phases IIb et III.

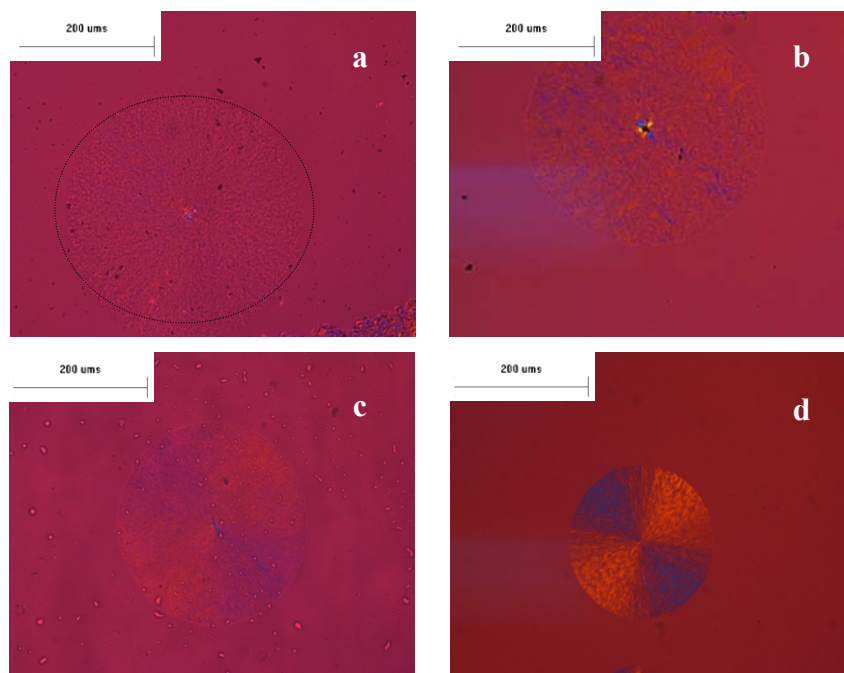


Figure 3.5 : Phase IIa des quatre échantillons de PDOL. **a.** PDOL-4 ($4\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); **b.** PDOL-3 ($5\ 100\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); **c.** PDOL-2 ($6\ 900\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); **d.** PDOL-1 ($9\ 300\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Température de cristallisation = $24,0\ ^\circ\text{C}$. Un cercle noir a été ajouté autour de la Phase IIa (photo **a**) pour en faciliter l'observation.

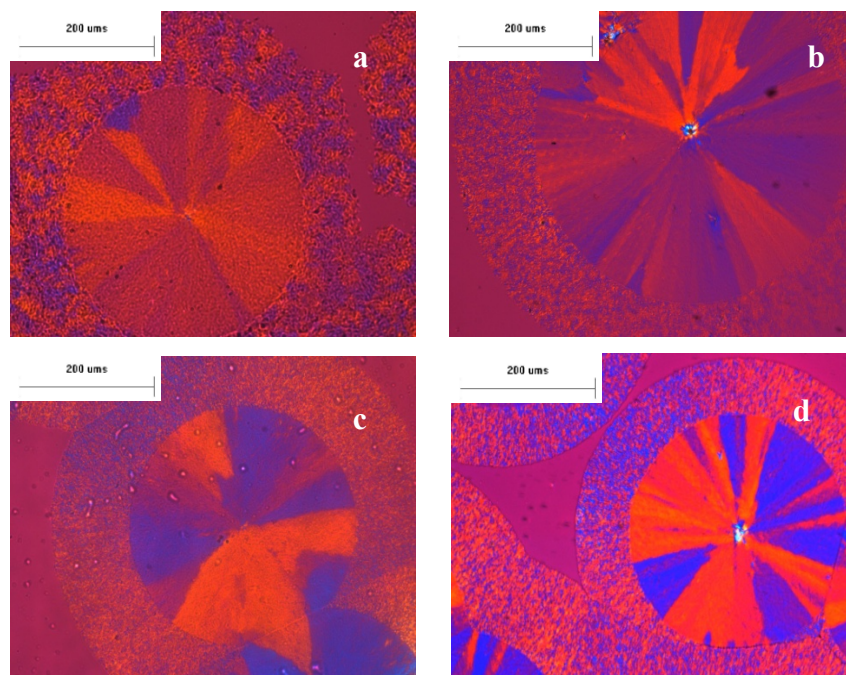


Figure 3.6 : Phases IIb et III des quatre échantillons de PDOL. **a.** PDOL-4 (4 000 g.mol⁻¹); **b.** PDOL-3 (5 100 g.mol⁻¹); **c.** PDOL-2 (6 900 g.mol⁻¹); **d.** PDOL-1 (9 300 g.mol⁻¹). Température de cristallisation = 24,0 °C.

3.2 Cinétique de cristallisation du PDOL

3.2.1 Taille des sphérolites

La présence de sphérolites dépend des conditions de cristallisation et des paramètres moléculaires. La taille des sphérolites est liée à la densité de germination, qui correspond au nombre de germes primaires formés par unité de volume; ce nombre dépend principalement de la thermodynamique et de la présence ou non d'agents de germination, c'est-à-dire du type de germination : hétérogène (due aux impuretés, quelles qu'elles soient, ou à la présence d'une interface) ou homogène (due à des fluctuations thermiques à l'état fondu).

Pour des cristallisations isothermes, la température de cristallisation est alors le paramètre déterminant sur la taille des sphérolites : plus la température de cristallisation augmente (surfusion (ΔT) faible), plus le nombre de germes diminue et, par conséquent, plus le diamètre des sphérolites est élevé. La température est donc la façon la plus utilisée pour contrôler la taille des sphérolites.⁴⁸

La figure 3.7 montre des sphérolites obtenus lors de la cristallisation du PDOL-1 à différentes températures. Les microphotographies ont été prises dans une même zone pour mettre en évidence la diminution du nombre de germes par unité de volume. Comme expliqué ci-dessus, lorsque la température de cristallisation diminue, le diamètre des sphérolites diminue aussi à cause de l'augmentation de la densité de germination. Dans ce cas, la germination est le processus prépondérant.

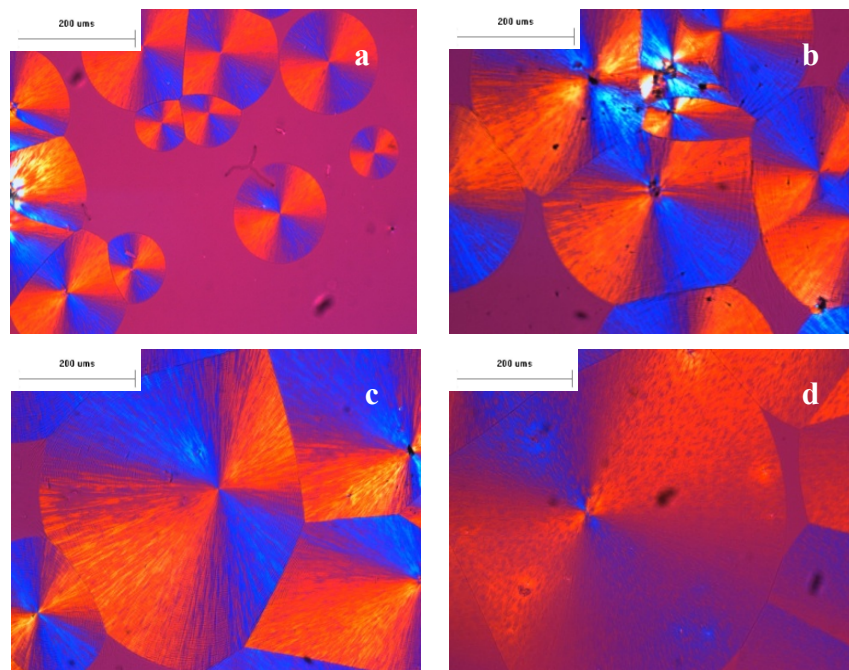


Figure 3.7 : Microphotographies du PDOL-1 **a.** $T_c = 1,0$ °C; **b.** $T_c = 10,0$ °C; **c.** $T_c = 18,0$ °C; **d.** $T_c = 24,0$ °C.

Bien qu'on observe un changement des dimensions de la morphologie IIa avec la température de cristallisation, la transformation IIa-IIb qui ne se produit qu'au-dessus de 17,0 °C, comme noté à la section 3.1.2, reste toujours indépendante de la taille de la Phase IIa. Par exemple, pour une température de cristallisation de 20,0 °C, la transformation est également observée pour un rayon initial de la Phase IIa de 124 µm, 196 µm ou 284 µm. D'autres exemples sont présentés au tableau 3.1, entre 17,0 et 26,0 °C.

Étant donné le caractère aléatoire de la transformation IIa-IIb en termes de la taille de la Phase IIa, aucune corrélation n'est possible entre la température de cristallisation, la taille de la Phase IIa et la transformation IIa-IIb. Nonobstant, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas de taille critique à laquelle la transformation IIa-IIb est favorisée.

Tableau 3.1 : Rayon de la Phase IIa pour lequel la transformation IIa-IIb a lieu pour le PDOL-1 à différentes températures de cristallisation. Les trois valeurs de rayon correspondent à trois mesures différentes.

Température de cristallisation (°C)	Rayon de la Phase IIa (µm)
17,0	252; 390; 588
18,0	220; 300; 450
19,0	220; 400; 452
20,0	124; 196; 284
21,0	188; 292; 400
22,0	236; 440; 544
23,0	260; 320; 620
24,0	367; 450; 576
25,0	716; 789; 1097
26,0	290; 456; 660

3.2.2 Vitesse de croissance du PDOL

Tout d'abord, les vitesses de croissance en conditions isothermes ont été déterminées par mesure de l'évolution du rayon d'un sphérolite, d'abord en Phase IIa, puis en Phase III, en fonction du temps de cristallisation. Des prises

de vue à intervalles de temps réguliers ont été effectuées, grâce au logiciel Image Pro.

Nous avons mesuré cette évolution pour les échantillons de PDOL de différentes masses molaires cristallisés à une température de 24,0 °C. La figure 3.8 résume la variation du rayon des sphérolites en fonction du temps pour chaque masse molaire. Les pentes des droites correspondent aux vitesses de croissance (G) des sphérolites.

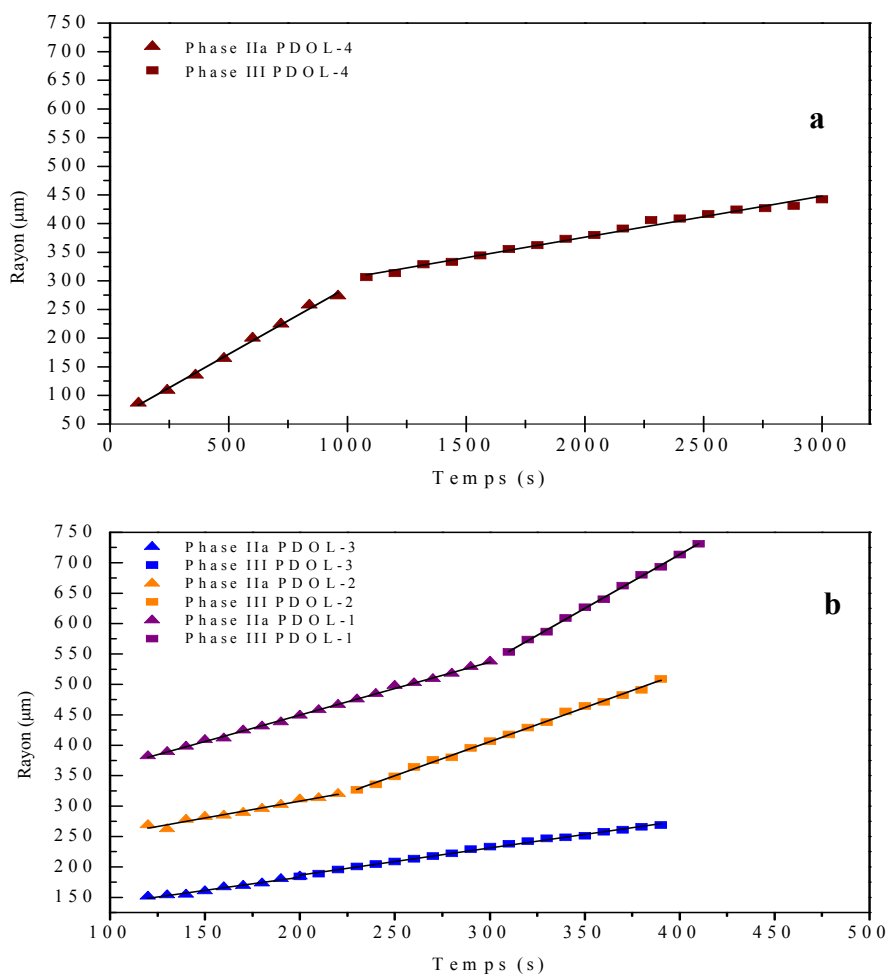


Figure 3.8 : Évolution du rayon des sphérolites des Phases IIa et III du **a.** PDOL-4; **b.** PDOL-1,-2 et-3. Température de cristallisation = 24,0 °C.

Nous avons tracé le comportement du PDOL-4 sur un graphique différent car la vitesse de croissance de ce dernier est quatre fois plus faible que celle des autres polymères. Par conséquent, sa comparaison ne peut pas être faite sur une même échelle.

De façon générale, pour les polymères de faibles masses molaires (PDOL-4 et PDOL-3), la pente décroît lorsque la morphologie III apparaît. Par contre, dans le cas des polymères avec une masse molaire plus élevée, la pente augmente lorsque la morphologie III apparaît. Au tableau 3-2, nous résumons ce comportement pour les quatre polymères à une température de cristallisation de 24,0 °C.

Tableau 3.2 : Vitesse de croissance des Phases IIa et III du PDOL. Température de cristallisation = 24,0 °C.

\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)		G (μ.s⁻¹) ±0,01	
		Phase IIa	Phase III
PDOL-4	4 100	0,24	0,07
PDOL-3	5 100	0,51	0,40
PDOL-2	6 900	0,55	1,12
PDOL-1	9 300	0,84	1,73

Les valeurs montrées au tableau 3.2 ont été reportées à la figure 3.9. Ce graphique met en évidence l'inversion de la vitesse de croissance des Phases IIa et III aux alentours de 5 000 g.mol⁻¹. Ce comportement suggère l'existence d'une masse molaire critique autour de 5 000 g.mol⁻¹ en dessous de laquelle la vitesse de croissance de la Phase III est plus faible que celle de la Phase IIa et au-dessus de laquelle le comportement inverse est vrai.

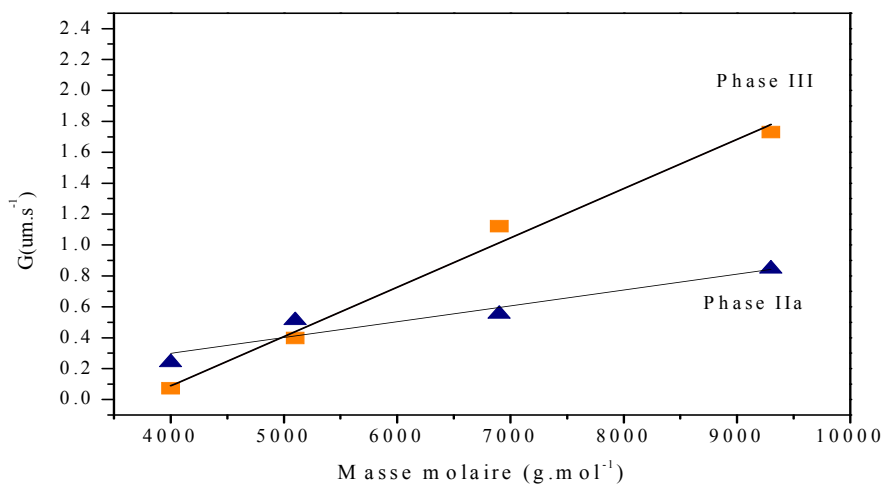


Figure 3.9 : Vitesse de croissance des Phases IIa et III en fonction de la masse molaire. Température de cristallisation = 24,0 °C.

Ces résultats sont en accord avec Archambault et coll.³⁹ et Alamo et coll.⁴⁰ : les premiers ont caractérisé les deux phases du PDOL à basse masse molaire (9 400 g.mol⁻¹) et ont trouvé que la vitesse de la Phase IIa était toujours plus grande que celle de la Phase III ($G_{IIa} > G_{III}$), ce qui est le cas du PDOL-3 et du PDOL-4. Quant à Alamo et coll., ils observent la tendance contraire ($G_{III} > G_{IIa}$) pour des polymères ayant des masses molaires jusqu'à 120 000 g.mol⁻¹ (masses molaires déterminés par osmométrie) tout comme le PDOL-1 et le PDOL-2. Par contre, la valeur de la masse molaire critique est plus faible dans ce travail que ce qui a été rapporté dans la littérature. Cette différence peut être due au fait que les masses molaires ont été déterminées par des méthodes différentes dans les trois cas : Archambault et coll. ont utilisé la viscosité intrinsèque, Alamo et coll. l'osmométrie et, dans notre cas, la masse molaire a été déterminée par Kalala par GPC.

Malgré l'existence d'une masse molaire critique, nous observons une tendance générale pour les quatre échantillons : la vitesse de croissance augmente avec la masse molaire. En effet, de nombreux auteurs^{46,47,49,50} ont étudié la dépendance de la vitesse de croissance par rapport à la masse molaire

et au degré de surfusion. Ils ont observé que la relation entre la vitesse de croissance sphérolitique, la masse molaire et la température de cristallisation suit un patron similaire, pour un grand nombre de polymères, quand étudiés sur une plage de masses molaires suffisamment grande. Ils ont conclu qu'il existe une plage de masses molaires où la vitesse augmente avec la longueur de la chaîne, une région où la vitesse peut être constante, et une région où la vitesse de cristallisation diminue. Cependant, l'intervalle où l'on peut observer les différents comportements dépend de chaque polymère et de la plage de température de cristallisation étudiée.

Aux faibles masses molaires, la croissance rapide est favorisée par la capacité des chaînes à se replier, donc par l'augmentation de la masse molaire. On peut dire que plus la masse molaire augmente, plus le nombre (possible) de repliements augmente, donc la croissance est thermodynamiquement favorisée, ce qui est le cas du PDOL dans la plage de masses molaires étudiées. Aux hautes masses molaires, la vitesse de croissance est contrôlée par la cinétique. Une augmentation de la masse molaire se traduit par une augmentation de la viscosité qui défavorise le transport des macromolécules vers la surface des cristallites en croissance et, par conséquent, une chute de la vitesse de croissance est observée.

Cette particularité a été observée, entre autres, par Yu et coll.⁴⁶ pour le PEO, dans le cadre d'une étude sur le comportement cinétique de ce polymère pour une plage de masses molaires comprises entre 6 000 et 20 000 g.mol⁻¹. Ils observent une augmentation de la vitesse de croissance dans la région de 6 000 à 15 000 g.mol⁻¹. Dans notre cas, on a observé cette augmentation dans la région de 4 000 à 9 300 g.mol⁻¹. Une fois la vitesse maximale atteinte, ils ont observé une diminution progressive de la vitesse de croissance.

Nous concluons que la gamme de masses molaires sur laquelle nous avons travaillé est trop limitée pour observer plus d'une tendance. Cependant, nous pouvons quand même corroborer la forte influence de la masse molaire

sur la cinétique et la morphologie de cristallisation du PDOL. Pour arriver à une étude complète sur la relation masse molaire, vitesse de croissance et degré de surfusion, il faudrait préparer des polymères possédant une gamme de masses molaires plus large.

3.2.2.1 Vitesse de croissance de la transformation IIa-IIb

Dans la séquence de microphotographies présentées à la figure 3.10, on peut observer la transformation IIa-IIb pour le PDOL-2, à une température de cristallisation de 24,0 °C. À la figure 3.10a, nous voyons que la rencontre de la morphologie IIa avec la morphologie III induit le début de la transformation, caractérisée par l'apparition d'une couleur bleue intense à l'extrémité supérieure droite; cette tranche bleue est encore plus visible à la figure 3.10b où la coloration se propage pour atteindre le centre du sphérolite. Ensuite, aux figures 3.10c-f, la coloration bleue atteint le centre et se propage de façon radiale vers l'extérieur du sphérolite pour remplacer complètement la Phase IIa. Finalement, comme montré aux figures 3.10g-h, dès que la Phase IIb occupe tout l'espace, la morphologie III croît de façon instantanée.

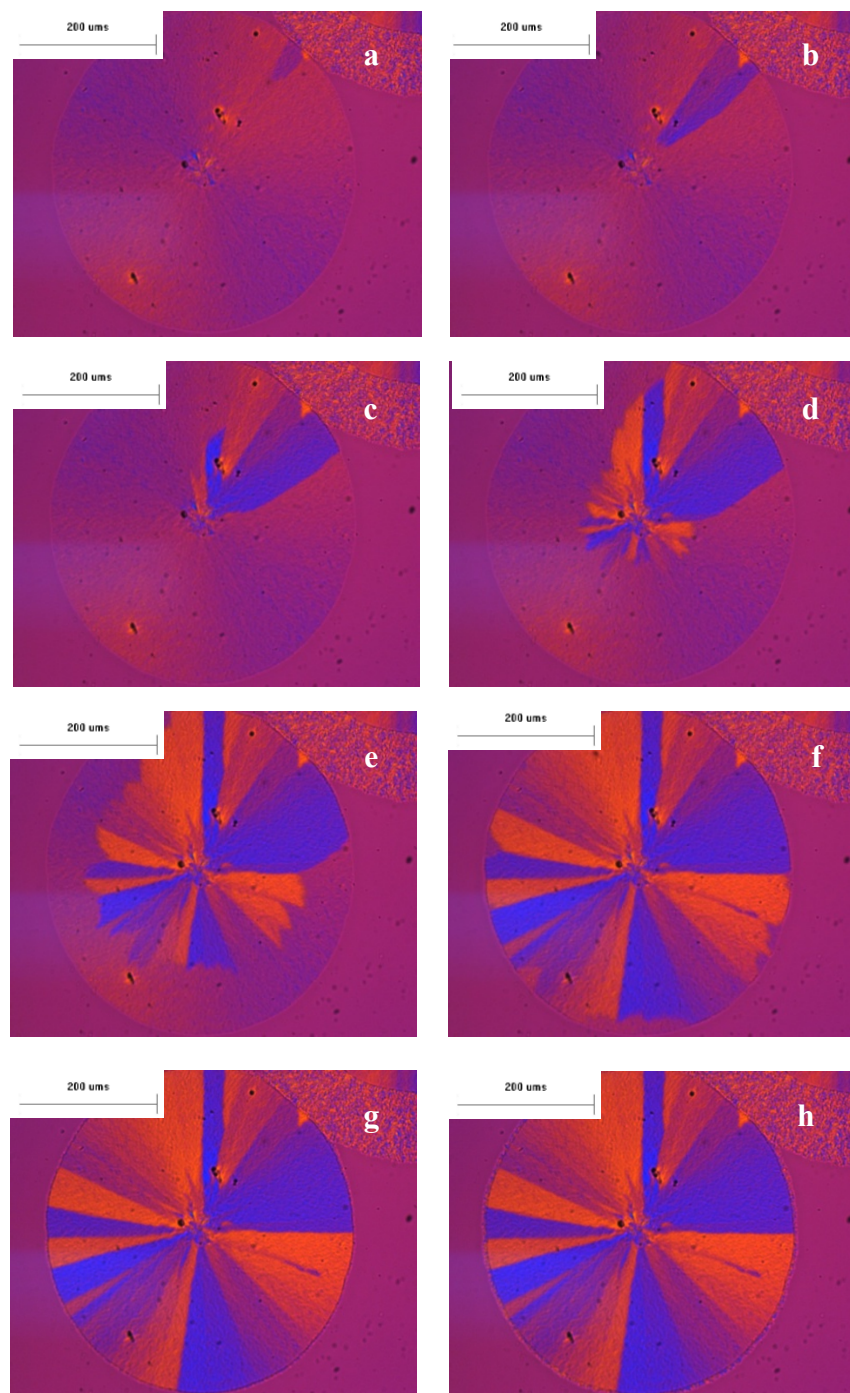


Figure 3.10 : Microphotographies prises à un intervalle approximatif de 0,3 s du PDOL-2 ($6 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Température de cristallisation = $24,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans les travaux précédents, incluant le mémoire de Kalala⁴², la transformation IIa-IIb n'était rapportée qu'à partir de 20 °C; dans ce travail-ci, nous l'avons clairement vu à partir de 17,0 °C (section 3.1.1). Or, nous croyons que cette transformation apparaît bien avant, à partir de 10,0 °C, même si son observation est plus subtile.

Pour clarifier cette affirmation, la figure 3.11 montre comment, après 18 minutes de cristallisation du PDOL-4 à 10,0 °C, la Phase IIa présente un changement de couleur caractéristique. Aux figures 3.11a-b, nous observons deux sphérolites de biréfringence négative qui croissent à une vitesse de 9.5 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Après 5 s de cristallisation, il n'est plus possible de suivre le front de cristallisation sans perdre de vue le centre du sphérolite. C'est pour cette raison qu'à la figure 3.11c, nous avons changé la zone d'observation afin de vérifier le comportement des sphérolites lorsque les deux structures IIa se touchent. Cependant, comme le montrent les figures 3.11c-d, aucun changement n'a été observé pendant 15 minutes. Après 18 minutes de cristallisation (figure 3.11e), on observe un changement de couleur débutant à la fois en haut à gauche et en haut à droite (flèches sur la figure 3.11e). Finalement, comme montré dans la figure 3.11f, un changement complet de couleur a lieu (bien que moins évident que celui observé à 24,0 °C, à la figure 3.10). Ce changement est accompagné de craquelures qui montrent probablement un changement dans l'organisation des chaînes et des lamelles. On reviendra sur les craquelures au paragraphe de microscopie à force atomique. Il faut se rappeler que la transformation IIa-IIb est aléatoire, donc le temps nécessaire pour commencer la transformation tout au long de cette étude pourrait changer.

Nous associons le changement de couleur observé à la transformation IIa-IIb. Par contre, la Phase III n'a plus d'espace pour croître parce que cet espace a été rempli précédemment par la Phase IIa qui, comme nous l'avons dit précédemment, présente une vitesse de cristallisation élevée à cette température de cristallisation. En fait, à la figure 3.11, à 10,0 °C, la surface complète du film

est couverte de cristaux en environ 1 minute. Cette affirmation a été confirmée avec la détermination des températures de fusion et on y reviendra au paragraphe 3.3.

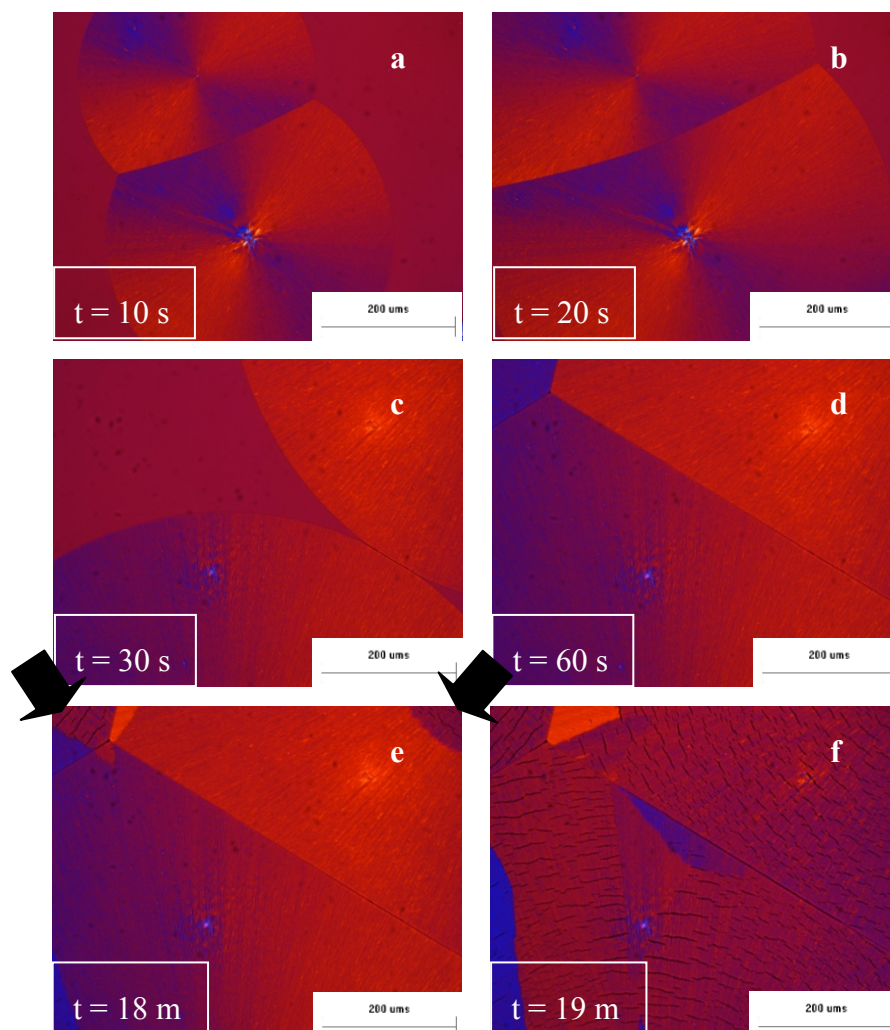


Figure 3.11 : Transformation de Phase IIa-IIb pour le PDOL-4. Température de cristallisation = 10,0 °C.

3.2.2.2 Vitesse de croissance en fonction de la température de cristallisation

Afin de compléter le profil cinétique de chaque polymère, la vitesse de croissance a été mesurée en fonction de la température de cristallisation (figure 3.12). Tel que prédit par la théorie de Lauritzen-Hoffman²⁰, la vitesse de croissance diminue lorsque la température de cristallisation augmente. Pour des températures inférieures à T_m° , la variation d'énergie de Gibbs (ΔG) favorise la germination. Lorsque la température de cristallisation s'approche de la température de fusion les germes sont plus instables; ils apparaissent et disparaissent au hasard des fluctuations thermiques.

Des mesures de G au-dessous de 10,0 °C n'ont pas été possibles à cause des vitesses de cristallisation trop élevées. Nous présentons ici une seule série de résultats puisque les quatre polymères suivent le même comportement.

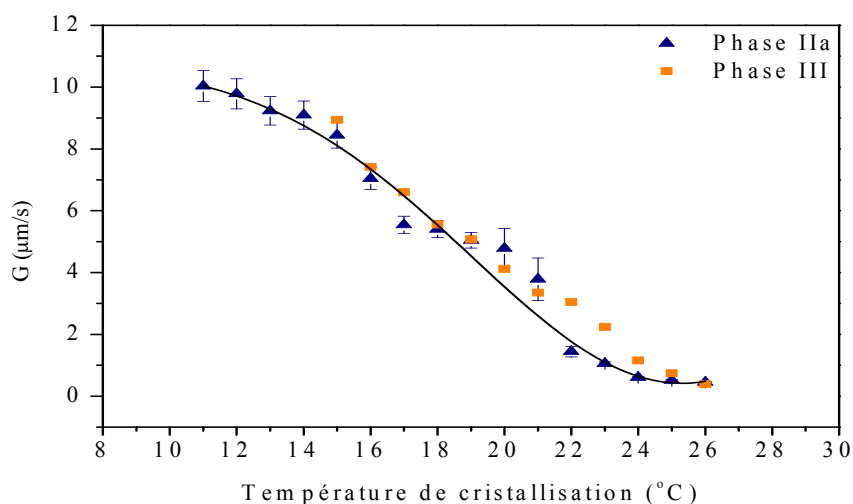


Figure 3.12 : Vitesse de croissance des Phases IIa et III pour le PDOL-2 (6 900 g.mol⁻¹), en fonction de la température de cristallisation.

3.3 Détermination des températures de fusion par microscopie optique (MOP)

Pour chaque polymère étudié, la Phase III présente une température de fusion plus basse que celle de la Phase IIb (figure 3.13). Prenons comme exemple le profil de fusion du PDOL-1 ($9\ 300\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) cristallisé à $24,0\ ^\circ\text{C}$. Nous observons à $24,0\ ^\circ\text{C}$ la morphologie III, de biréfringence négative, autour de la Phase IIb (figure 3.13a). À $38,0$ et $49,0\ ^\circ\text{C}$ (figures 3.13b-c), les deux morphologies sont encore présentes sans aucun signe visible de changement. À $52,0\ ^\circ\text{C}$ (figure 3.13d), une atténuation de la couleur de la morphologie III marque le début de la fusion, atténuation qui se fait plus visible à $54,3\ ^\circ\text{C}$ (figure 3.13e). Au même moment, un changement dans la frontière des morphologies IIb et III marque le début de la fusion de la Phase IIb (figure 3.13e). La fusion complète de la Phase III est observée à $55,4\ ^\circ\text{C}$ (figure 3.13f) tandis que la disparition complète de la Phase IIb est observée à $56,5\ ^\circ\text{C}$ (figure 3.13h).

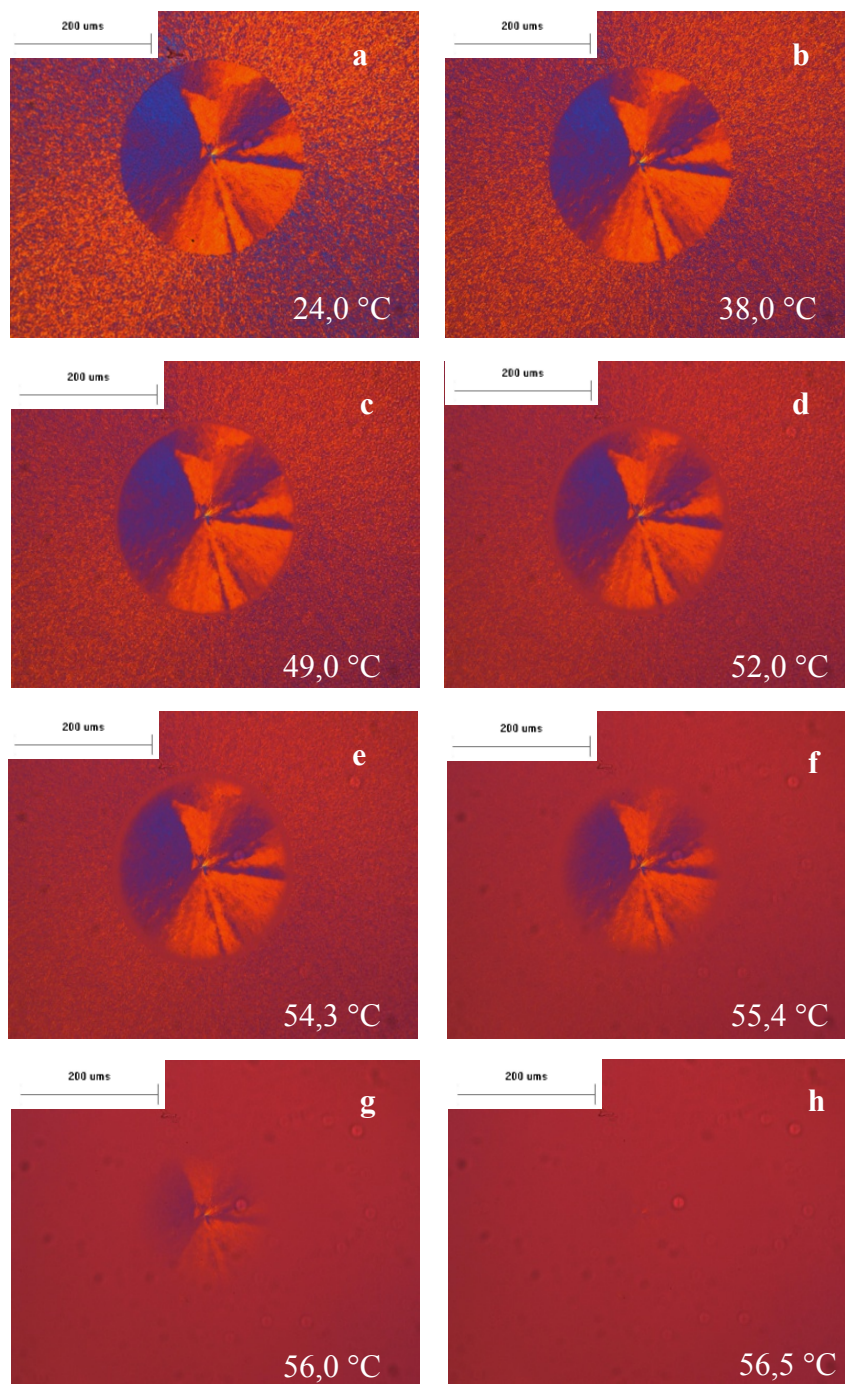


Figure 3.13 : Microphotographies prises lors de la fusion du PDOL-1.
Température de cristallisation = 24,0 °C.

Pour résumer, la température de fusion observée par microscopie, dans le cas du PDOL-1, $T_c = 24,0 \text{ °C}$, est de $56,5 \text{ °C}$ pour la Phase IIb alors que la Phase III présente une température de fusion de $55,4 \text{ °C}$.

Afin de mieux comprendre la relation de la température de fusion avec la masse molaire, nous avons déterminé la température de fusion des polymères de différentes masses molaires pour une même température de cristallisation, ainsi que les températures de fusion pour différentes températures de cristallisation.

Au tableau 3.3 nous montrons les températures de fusion des PDOL pour une même température de cristallisation. Nous observons que la température de fusion évolue en fonction de la masse molaire, augmentant légèrement avec la masse molaire. Cette évolution est due aux extrémités des chaînes qui agissent comme des défauts et déstabilisent légèrement le cristal.

Tableau 3.3 : Températures de fusion des Phases IIb et III du PDOL. Température de cristallisation = $24,0 \text{ °C}$.

$\bar{M}_n \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$		Température de fusion MOP ($^{\circ}\text{C}$) ± 0.5		Température de fusion DSC ($^{\circ}\text{C}$) ± 1
		Phase IIb	Phase III	Phase IIb
PDOL-4	4 100	54,5	51,0	54
PDOL-3	5 100	55,7	53,5	55
PDOL-2	6 900	55,8	54,0	56
PDOL-1	9 300	56,5	55,4	57

De plus, à la figure 3.14, nous observons, pour chacun des PDOL, pour la Phase IIb, que, plus la température de cristallisation est élevée, plus la

température de fusion augmente. L'augmentation est la même pour chacun des quatre polymères.

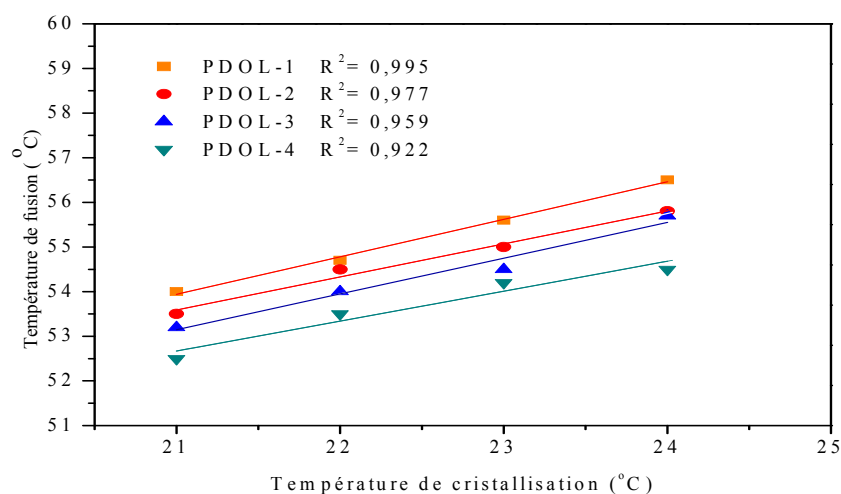


Figure 3.14 : Variation de la température de fusion de la Phase IIb en fonction de la température de cristallisation.

Nos résultats sont en accord avec ceux reportés par Prud'homme et coll.³⁸, pour une masse molaire de 30 000 g.mol⁻¹ et une température de cristallisation de 27 °C. Ces auteurs observent que la Phase IIb présente une fusion complète à 61 °C. Ils observent aussi que la Phase III fond à 59 °C, soit 2 °C au-dessous de la température de fusion de la Phase IIb. Ces résultats sont cohérents avec la tendance observée dans notre étude, puisque le tableau 3.3 nous montre des différences de 1,1, 1,8, 2,3, et 3,5 °C pour une différence moyenne de 2,2 °C entre la fusion des Phases IIb et III.

En outre, pour confirmer que le changement de couleur décrit au paragraphe 3.2.2.1 est dû à la transformation IIa-IIb, nous avons déterminé la température de fusion de la Phase IIa pour des températures de cristallisation comprises entre 10,0 et 17,0 °C, à différents temps de cristallisation (après 1 min et 18 min).

À la figure 3.15, on observe la séquence de microphotographies illustrant la fusion de la Phase IIa après 1 min de cristallisation à 10,0 °C; dans ces conditions, la cristallisation du fondu n'est pas complète et des sphérolites sont isolés dans une matrice de PDOL non cristallisée. Pour arrêter la croissance des sphérolites après seulement une minute de cristallisation, nous avons monté la température rapidement (80 °C.min^{-1}) jusqu'à 30,0 °C afin de diminuer la vitesse de croissance et obtenir des sphérolites isolés.

La fusion de la Phase IIa débute à une température de 39,0 °C (figure 3.15a) et sa disparition complète est observée à 43,0 °C (figure 3.15d). Pour le même échantillon, après 18 min de cristallisation (tout l'espace étant alors rempli avec la Phase IIa), le début de la fusion est à 45,0 °C (figure 3.15f) et la morphologie disparaît à 50,5 °C (figure 3.15h).

Cette observation permet de conclure que la température de fusion de 43,0 °C, correspondant à un sphérolite isolé et obtenu à une température de cristallisation de 10,0 °C après 1 minute de cristallisation (figure 3.15a-d), peut être attribuée à la fusion de la Phase IIa; par contre, la température obtenue après 18 min de cristallisation (50,5 °C) peut être attribuée à la fusion de la Phase IIb.

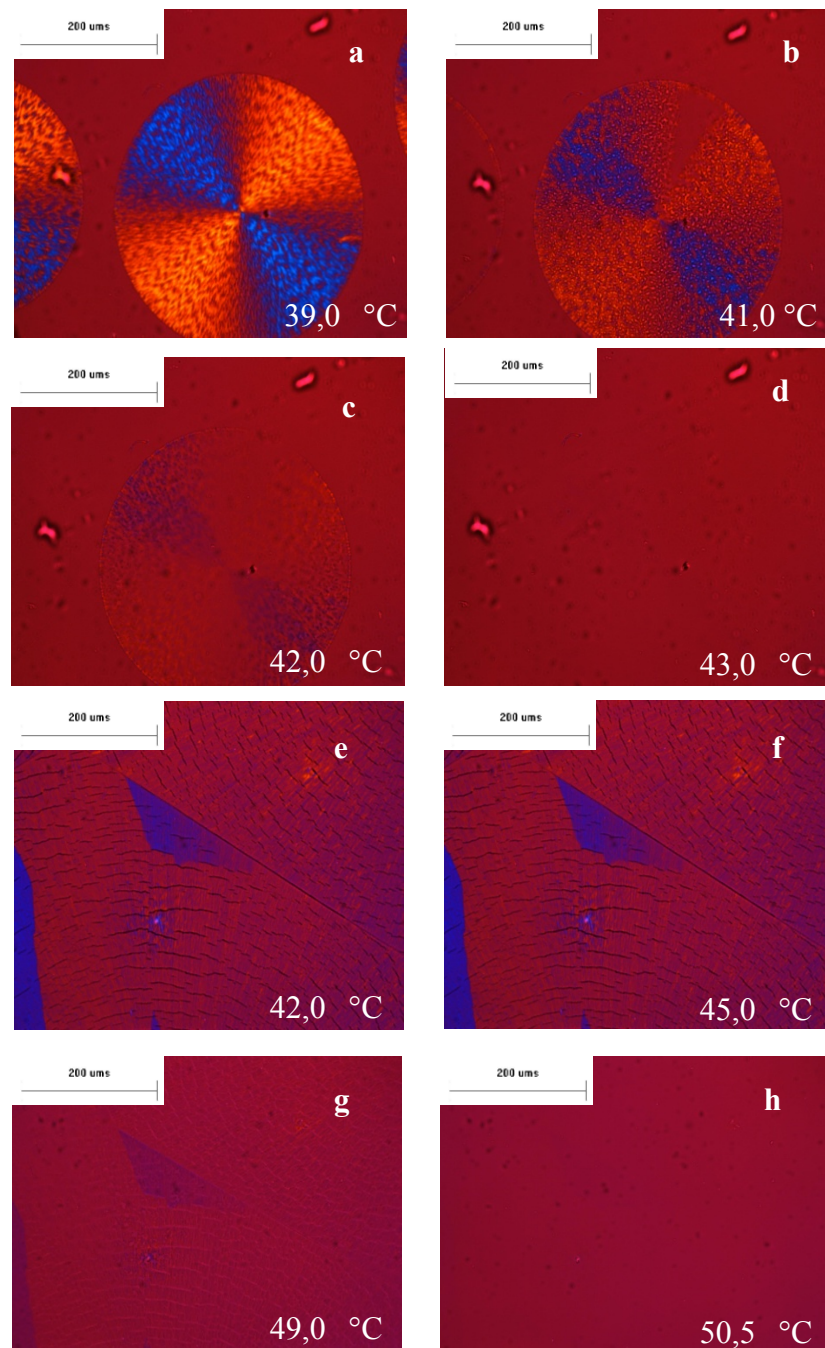


Figure 3.15 : Microphotographies prises lors de deux séries d'expériences de fusion du PDOL-4 cristallisé à 10,0 °C. **a-c.** Temps de cristallisation = 1 minute; **e-h.** Temps de cristallisation = 18 minutes.

La figure 3.16 montre la série complète des températures de fusion pour différentes températures de cristallisation pour le PDOL-4. Les températures de fusion rapportées pour les températures de cristallisation en-dessous de 17,0 °C ont été prises après 18 min de cristallisation. Comme peut être observé à la figure 3.16, les résultats sont cohérents avec l'évolution de la température de fusion de la Phase IIb en fonction de la température de cristallisation du PDOL-4. Donc, nous réaffirmons que le changement de couleur de la Phase IIa observé à partir de 10,0 °C est dû à la transformation Ila-IIb.

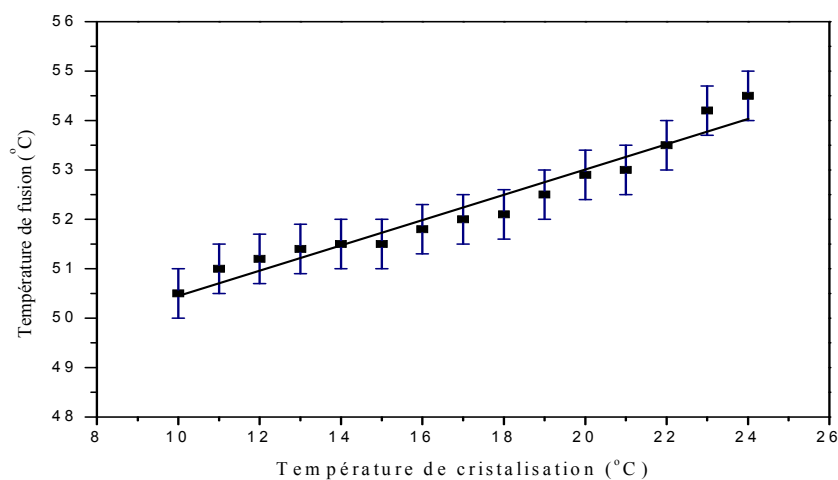


Figure 3.16 : Températures de fusion de la Phase IIb pour le PDOL-4 à différentes températures de cristallisation.

3.4 Microscopie à force atomique (AFM)

Les observations par microscopie à force atomique (AFM) permettent de comparer qualitativement la microstructure des morphologies IIa, IIb et III, en particulier, la topographie de surface des échantillons.

La figure 3.17a montre l'image en amplitude de la morphologie IIa du PDOL-1 cristallisé à 24,0°C. Des empilements de lamelles à plat, comportant de nombreuses dislocations, peuvent être observés. L'épaisseur des lamelles peut être estimée par microscopie AFM sur la figure 3.17b : la valeur moyenne est de l'ordre de 9 nm.

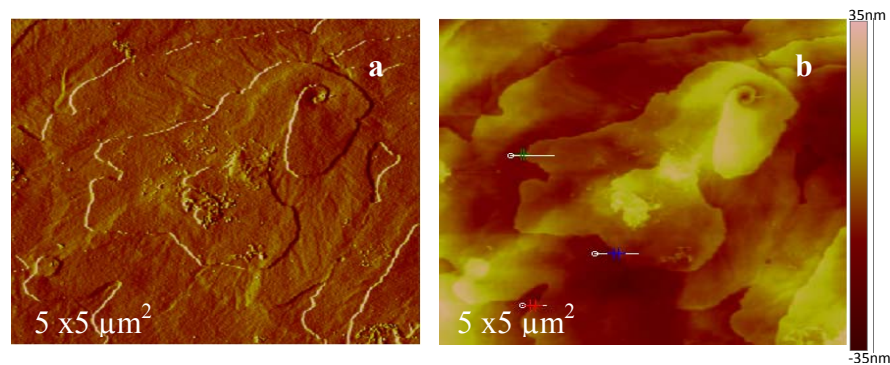


Figure 3.17 : Microphotographies AFM de la Phase IIa du PDOL-1 **a.** en amplitude; **b.** en hauteur. Température de cristallisation = 24,0 °C.

Lors de la transformation IIa-IIb, nous n'observons pas une différence marquée entre la microstructure avant et après la transformation. La figure 3.18 présente des images de la Phase IIb avec des lamelles à plat, tout comme la morphologie IIa. L'image agrandie de la zone marquée par un carré noir montre un ensemble de lamelles du même ordre d'épaisseur que celles de la Phase IIa (figure 3.18 b), avec une organisation en multicouches.

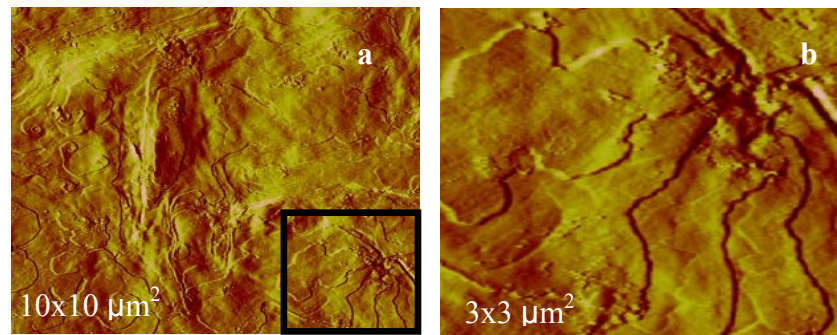


Figure 3.18 : Microphotographies AFM en amplitude de la Phase IIb du PDOL-1 **a.** échelle de 10 μm ; **b.** échelle de 3 μm . Température de cristallisation = 24,0 °C.

Malgré la similitude entre les images de la Phase IIa (figure 3.17) et de la Phase IIb (figure 3.18), une observation plus détaillée d'une même zone de cristallisation montre l'apparition de craquelures de différentes profondeurs (flèches sur la figure 3.19). Ces craquelures sont vraisemblablement le résultat des mouvements des chaînes et des lamelles qui changent leur orientation pendant la transformation, produisant une tension dans la surface que se libère sous forme de craquelures. Ces craquelures viennent expliquer les hypothèses émises après les observations de microscopie optique où nous avons relié le changement de biréfringence à des changements d'orientation des chaînes moléculaires.

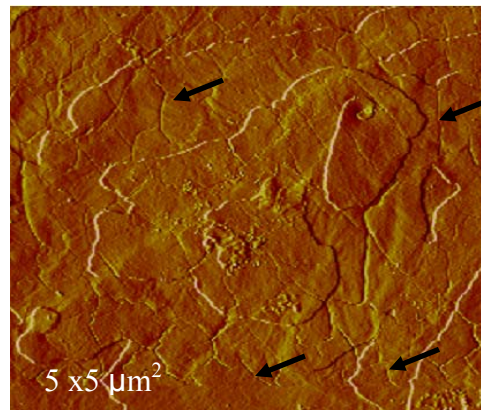


Figure 3.19 : Microphotographies AFM en amplitude de la Phase IIb du PDOL-1. Température de cristallisation = 24,0 °C.

Finalement, les microphotographies de la Phase III (figures 3.20a-b) montrent une surface composée d'un mélange de lamelles à plat (flèches rouges) et de lamelles sur la tranche (flèches bleues) complètement désorganisées. Il faut noter que nous n'avons pas observé de lamelles sur la tranche avec les morphologies IIa et IIb.

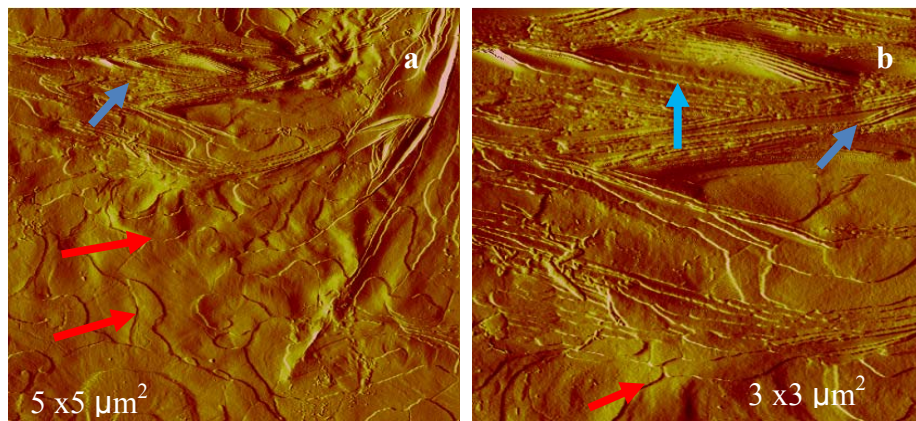


Figure 3.20 : Microphotographies AFM en amplitude de la Phase III du PDOL-1. Température de cristallisation = 24,0 °C.

La figure 3.21 montre d'une façon plus claire les différents arrangements lamellaires présents dans les morphologies IIb et III. Du côté droit de la

microphotographie, nous observons la Phase IIb qui présente des lamelles à plat, délimités par une ligne pointillée qui a été ajoutée pour indiquer la frontière où la Phase III débute sa croissance. Du côté gauche de la microphotographie, nous observons donc la Phase III caractérisée par le mélange de lamelles à plat et sur la tranche, comme décrit précédemment.

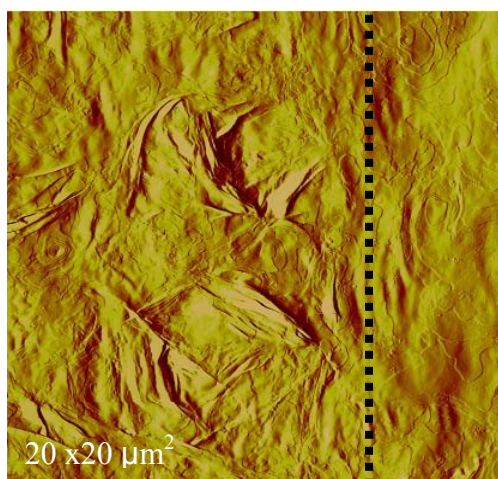


Figure 3.21 : Microphotographie AFM en amplitude de la frontière entre la Phase III (à gauche) et la Phase IIb (à droite).

3.5 Analyse par diffraction des rayons X

Dans le but de compléter l'information structurale du PDOL, nous avons tenté de caractériser sa structure cristalline par diffraction des rayons X à la température ambiante. Malheureusement, les résultats obtenus ne sont pas concluants à cause de la faible intensité du signal due au bruit du fond produit par la lame de verre utilisée comme substrat (même si le spectre du substrat a été soustrait du spectre de l'échantillon).

Au départ, on s'attendait à observer deux pics caractéristiques des Modifications II et III à environ $2\theta = 22,8^\circ$ et $22,0^\circ$ respectivement, comme

rapporté par Sasaki et coll.³⁷ Mais comme le montre la figure 3.22 pour le PDOL-1 cristallisé à 24 °C, nous n'observons qu'un seul signal caractéristique de la Modification II à $2\Theta = 22,7^\circ$. Rappelons que, dans la littérature³⁹, le signal à $22,8^\circ$ a été associée à la Phase III et celui à $22,0^\circ$ à la Phase IIb.

Ce résultat ne permet malheureusement pas de vérifier si les différentes phases sont associées à des structures cristallines différentes. Une analyse par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) serait aussi très utile pour avoir des informations concluantes quant à la nature des lamelles cristallines des phases.

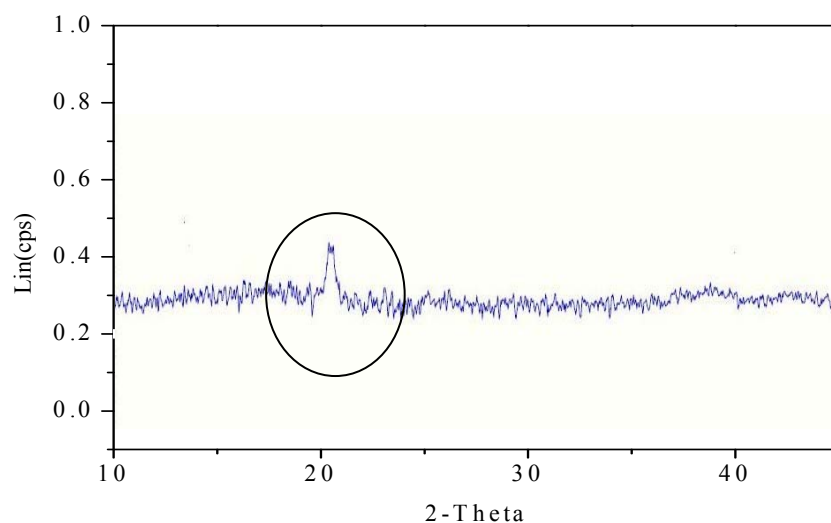


Figure 3.22 : Spectre de diffraction des rayons X du PDOL-1 (température de cristallisation = 24,0 °C) à la température ambiante.

3.6 Analyse thermique du PDOL

3.6.1 Analyse thermogravimétrique

Comme indiqué au chapitre 2, nous avons réalisé l'analyse thermogravimétrique de tous les échantillons avant les analyses par DSC. Tous les échantillons ont présenté le même comportement thermique. À la figure 3.23, nous pouvons observer que jusqu'à 100 °C, les échantillons sont très stables et n'évoluent pas avec le temps. On peut observer une perte de masse presque totale de 99,7 % entre 167 et 407 °C.

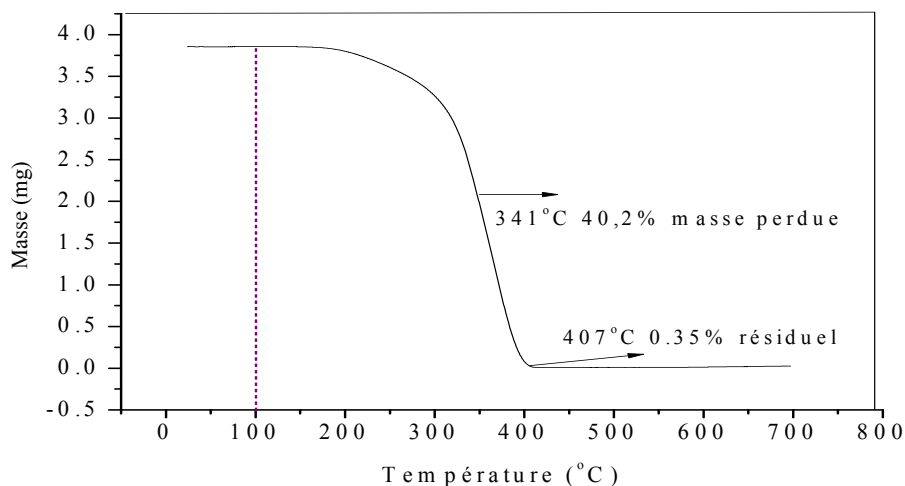


Figure 3.23 : Thermogramme du PDOL-2 analysé par TGA

3.6.2 Détermination de la température de fusion par DSC

Cette section vise à déterminer les températures de fusion de chaque polymère afin de les comparer à celles obtenues par MOP.

La figure 3.24 présente les thermogrammes obtenus en chauffage à une vitesse de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. après une cristallisation isotherme pendant 10 minutes à $24\text{ }^{\circ}\text{C}$, conditions de chauffe semblables à celles utilisées en MOP. Les températures rapportées sont les températures de fin de fusion, correspondant à la température à laquelle la disparition des cristaux est complète.

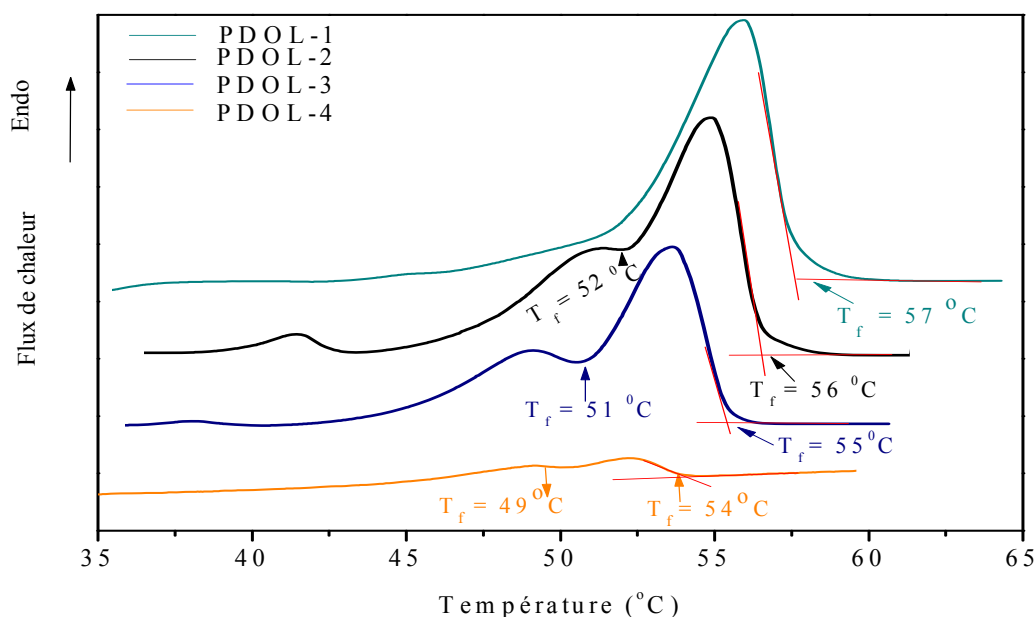


Figure 3.24 : Endothermes de fusion du PDOL-1 ($9\ 300\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); PDOL-2 ($6\ 900\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); PDOL-3 ($5\ 100\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); PDOL-4 ($4\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Température de cristallisation = $24\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dans le thermogramme du PDOL-4 (figure 3.24), nous observons deux pics à environ 49 et $54\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce pic à $49\text{ }^{\circ}\text{C}$ étant moins intense que celui à $54\text{ }^{\circ}\text{C}$. La courbe de fusion du PDOL-3 présente aussi deux pics à 51 et $55\text{ }^{\circ}\text{C}$; la différence d'intensité entre ces deux pics est beaucoup plus grande que dans le cas précédent. Dans le cas du PDOL-2, on observe deux pics à 52 et $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ beaucoup plus superposés. Finalement, le PDOL-1 n'exhibe qu'un seul pic à $57\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Considérant les résultats obtenus par MOP, nous avons associé le pic à haute température à la fusion de la Phase IIb, alors que le pic à basse température a été assigné à la fusion de la Phase III. Malheureusement, le chevauchement des pics ne permet pas de déterminer de façon précise les valeurs à la fin de la fusion du pic III. Les températures de la Phase III montrées à la figure 3.24 ont été estimées pour donner une idée approximative de la tendance.

Quant à la Phase IIb, le tableau 3.3 montre une comparaison entre les températures de fusion obtenues par DSC et par MOP. Nous observons que les valeurs sont proches et suivent la même tendance : une légère augmentation en fonction de la masse molaire.

3.7 Étude de mélanges

Les polymères sont souvent utilisés sous forme de mélanges avec une petite molécule ou un autre polymère afin d'en modifier les propriétés sans avoir recours à des méthodes de polymérisation complexes. Cette étude a été menée dans le but de vérifier l'influence de l'addition d'un deuxième polymère amorphe sur le comportement morphologique du PDOL, à savoir le **poly(méthacrylate de méthyle)** (PMMA), le poly(chlorure de vinyle) (PVC), et le poly(acétate de vinyle) (PVAc). La miscibilité des mélanges a été évaluée par DSC tandis que la morphologie et la cinétique de cristallisation ont été observées par microscopie à lumière polarisée.

3.7.1 Détermination de la miscibilité des mélanges par DSC

La température de transition vitreuse (T_g) est un critère important pour caractériser la miscibilité de deux polymères : une seule T_g apparaît dans le thermogramme, qui se trouve entre les T_g des polymères purs, si les deux polymères sont miscibles. Pour cette raison, nous avons déterminé les températures de transition vitreuse du PDOL et des polymères amorphes.

Dans le but de déterminer la T_g des échantillons de PDOL, l'échantillon a d'abord été refroidi, à partir du fondu, à -120 °C pendant 15 minutes, avant de le chauffer à 5 °C/min jusqu'à 70 °C .

La figure 3.25 montre le thermogramme obtenu pour le PDOL-1, la T_g trouvée étant de -60 °C . Nous avons ajouté (en bas à droite sur la figure) le thermogramme obtenu pour toute la plage de température étudiée, le carré noir montre la zone où se trouve la T_g pour notre polymère. La même analyse DSC a été effectuée pour les quatre masses molaires. Le tableau 3.4 montre les valeurs ainsi mesurées. On observe que l'augmentation de la masse molaire n'influe pas sur la T_g dans la plage de masses molaires étudiées.

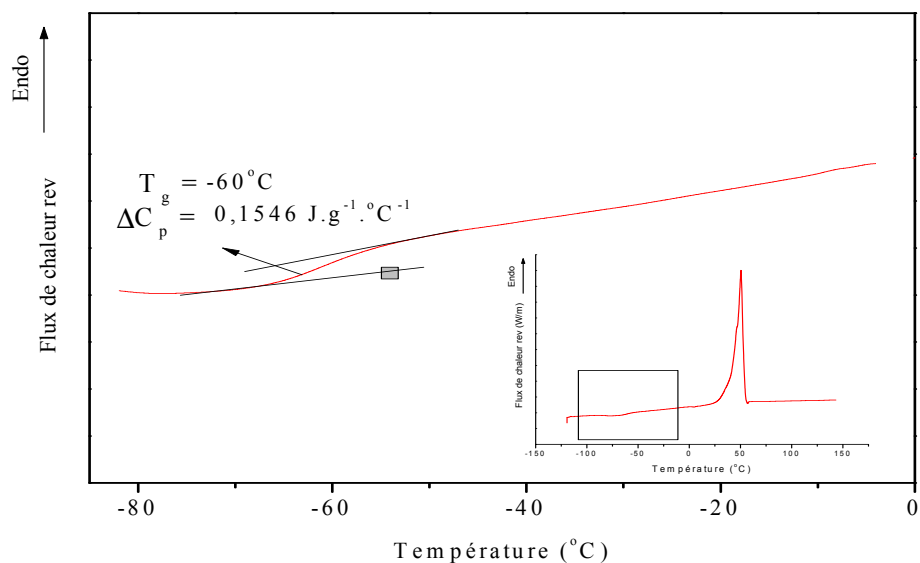


Figure 3.25: Thermogramme DSC du PDOL-1 dans la zone de la température de transition vitreuse.

Tableau 3.4 : Température de transition vitreuse du PDOL

	$\bar{M}_n \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	$T_g \text{ (}^\circ\text{C)} \pm 1$
PDOL-1	9 300	-60
PDOL-2	6 900	-60
PDOL-3	5 100	-61
PDOL-4	4 000	-62

Ces résultats sont en accord avec ceux de Clegg et coll.⁵¹ qui ont rapporté une valeur de -64°C pour une masse molaire de $2\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les T_g du PMMA, du PVC et du PVAc purs ont aussi été déterminées, ayant respectivement comme valeurs 91 , 85 et 29°C .

Suivant la théorie, et l'équation de Fox⁵², qui décrit l'évolution de la T_g d'un mélange miscible en fonction de sa composition et des T_g des polymères purs, si le mélange PDOL-PMMA (95-5) est miscible, une seule T_g sera observée autour de $-56\text{ }^\circ\text{C}$. Or à la figure 3.26, nous observons que le mélange PDOL-PMMA présente deux T_g identiques en température à celles observées pour chacun des polymères purs. Donc, nous concluons de l'analyse DSC du mélange PDOL-PMMA que le mélange n'est pas miscible. Toutefois, étant donné le faible pourcentage du polymère amorphe présent dans le mélange, la technique DSC pourrait ne pas avoir une précision suffisante pour détecter de petits changements de T_g . De plus, à ces faibles pourcentages, la mesure de T_g ne permet pas de voir de faibles fluctuations de concentration, c'est-à-dire un léger élargissement de la zone de T_g .

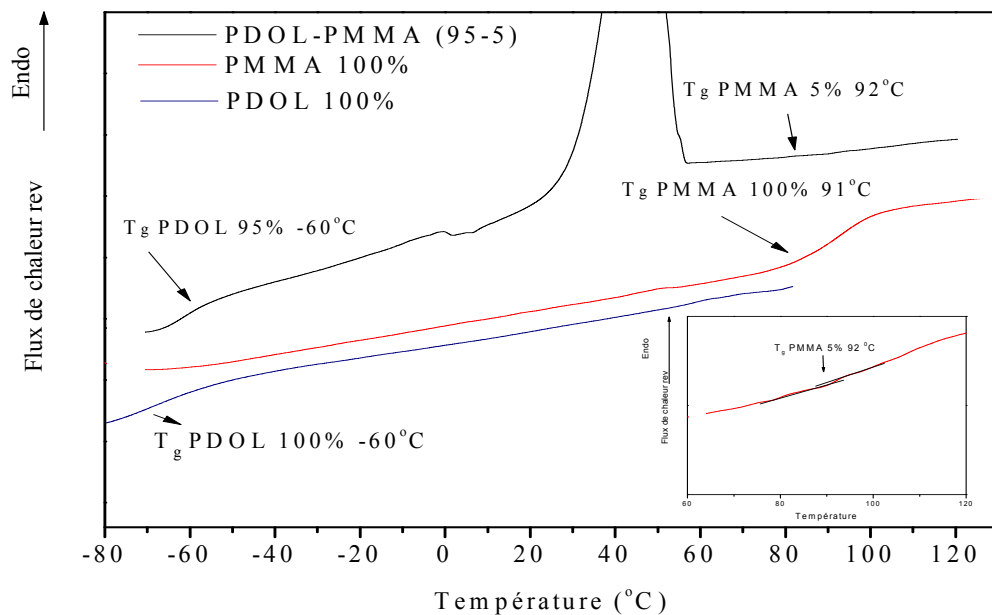


Figure 3.26: Thermogrammes DSC du PMMA 100 % et du PDOL-PMMA (95-5) dans la zone de la température de transition vitreuse.

Pour les mélanges PDOL-PVC et PDOL-PVAc, nous avons observé le même comportement, c'est-à-dire deux T_g identiques à celles des polymères purs.

Différents auteurs ont montré que, malgré la miscibilité partielle ou encore l'immiscibilité, la vitesse de croissance des mélanges et leur morphologie peut être affectées en ajoutant un polymère amorphe.^{53,54} Pendant la cristallisation, les molécules du composant amorphe sont rejetées ou incorporées par les sphérolites, ce qui perturbe la cinétique de croissance et la morphologie.

Afin de vérifier l'influence des composants amorphes sur la morphologie et la cinétique du PDOL dans les mélanges, nous avons poursuivi les analyses par MOP, tel que décrit dans la section suivante.

3.7.2 Suivi de la morphologie des mélanges par MOP

Dans un premier temps, différents mélanges binaires comprenant le PDOL-1 et un polymère amorphe en proportion massique 95-5 ont été analysés. La figure 3.27 montre les microphotographies de chaque mélange cristallisé à 10,0 °C. À la figure 3.28, nous observons des microphotographies des mélanges avec PMMA et PVC avec un grossissement plus grand (25x), ce qui rend plus facile l'observation de la morphologie résultante.

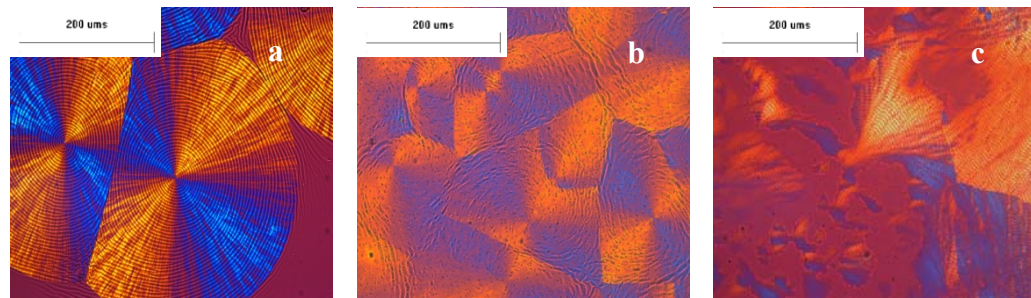


Figure 3.27: Microphotographies des mélanges de composition (95-5) (grossissement 10x); **a.** PDOL-PMMA; **b.** PDOL-PVC; **c.** PDOL-PVAc. Température de cristallisation = 10,0 °C. Temps de cristallisation 2 s.

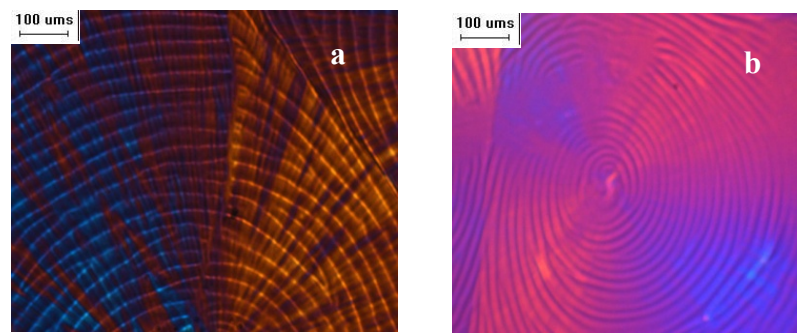


Figure 3.28: Microphotographies des mélanges de composition (95-5) prises avec un grossissement plus grand (25x): **a.** PDOL-PMMA; **b.** PDOL-PVC. Température de cristallisation = 10,0 °C. Temps de cristallisation 3 s.

Dans le cas des mélanges PDOL-PMMA et PDOL-PVC (figures 3.27a-b), nous observons, tout comme dans le cas du PDOL-1 100%, des sphérolites de biréfringence négative avec une vitesse de croissance d'environ $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ comparable avec celle de la Phase IIa du polymère pur ($10,6 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Cependant, nous avons remarqué que les sphérolites obtenus, après le mélange avec des polymères amorphes, sont annelés (figure 3.28), ce qui n'est pas

observé pour le PDOL pur (figure 3.4). Ce type de structure est associé à la torsion spatiale des lamelles.⁵⁵

Le mécanisme conduisant à des sphérolites annelés est encore en discussion et n'a pas encore été clairement élucidé. Les explications données à ce phénomène peuvent être divisées en deux groupes.⁵⁶ Pour le premier groupe, la torsion des lamelles est associée à des dislocations à vis isochirales.^{57,58} Pour le deuxième groupe, Keith et coll.^{55,59} ont proposé que ce phénomène est dû à un stress en surface produit par la force de résistance du fondu ou par la couche de repliements. Ces derniers provoquent des pressions et dilatations sur les faces de la lamelle et induisent sa distorsion.⁶⁰

Des comportements similaires (développement de sphérolites annelés en présence d'un polymère amorphe) ont été très souvent observés pour des mélanges miscibles^{60,61}, et en quelques occasions pour des mélanges partialement miscibles.^{53,62} Par exemple, Xiao et coll.⁶² ont rapporté ce comportement pour le mélange poly(ϵ -caprolactone)-acétate d'hydroxyéthyl cellulose (PCL-AHEC) pour lequel l'analyse DSC montre deux T_g différentes, indiquant à première vue l'immiscibilité du système. Des analyses postérieures par microscopie électronique à balayage (SEM) ont montré que, dans les mélanges PCL-AHEC, avec moins de 5% d'AHEC, ce dernier ne pouvait être différencié tandis que, pour de mélanges contenant plus de 5% d'AHEC, deux zones différentes étaient clairement observées. Les auteurs ont conclu que pour des concentrations inférieures à 5%, de petites quantités d'AHEC sont dispersées dans la matrice de PCL, une certaine compatibilité étant ainsi mise en évidence. Ils ont aussi conclu que le fait de ne pas observer un changement significatif de la T_g à faibles concentrations est le résultat des mesures DSC qui ne sont pas suffisamment sensibles pour détecter de petits changements.

Compte tenu du comportement des mélanges PDOL-PMMA et PDOL-PVC, nous pouvons conclure que la présence du PMMA et du PVC induit

l'apparition de sphérolites annelés via une torsion des lamelles à cause de leur incorporation dans la matrice du PDOL. Donc, il semble y avoir un certain degré de compatibilité pour des quantités au-dessous de 5% du polymère amorphe. De plus, nous concluons, tout comme Xiao et coll., que les changements que produisent les polymères amorphes, en petites quantités, sur la T_g sont très faibles et difficilement détectables par DSC.

Par contre, cette affinité n'a pas été observée pour le mélange PDOL-PVAC (figure 3.27c) où les deux polymères forment des zones macroscopiques distinctes dans le film. Les zones ayant une couleur bleue et orange sont attribuées au PDOL et les autres zones (roses dû à la lame d'onde) sont dues au PVAc. Dans ce dernier cas, il y a donc clairement séparation de phases.

3.7.2.1 Influence d'un polymère amorphe sur l'apparition des morphologies IIb et III

En considérant les résultats et, afin de savoir si l'évolution des morphologies IIa, IIb et III est affectée par la présence d'un polymère amorphe, nous avons cristallisé à 24,0 °C différentes compositions des mélanges PDOL-PMMA et PDOL-PVC (99,5 - 0,5, 99 - 1, 98 - 2 et 95 - 5).

La figure 3.29 montre, tout comme la figure 3.3 pour le PDOL pur, la séquence d'apparition des morphologies du mélange PDOL-PMMA (95-5). La Phase IIa (figures 3.29a-b), qui montre une biréfringence élevée, se transforme de façon imprévisible en Phase IIb (figures 3.25c-d). Une fois la transformation finie, la Phase III, de biréfringence négative, apparaît autour de la Phase IIb (figure 3.29e-f). Ce résultat est très semblable à ce qui a été observé à la figure 3.3 pour le PDOL-1 pur. Nous pouvons donc conclure que la présence de PMMA n'affecte pas la séquence d'apparition des morphologies du PDOL. Ce

comportement a été observé pour toutes les compositions étudiées. (99,5 - 0,5, 99 - 1, 98 - 2 et 95 - 5).

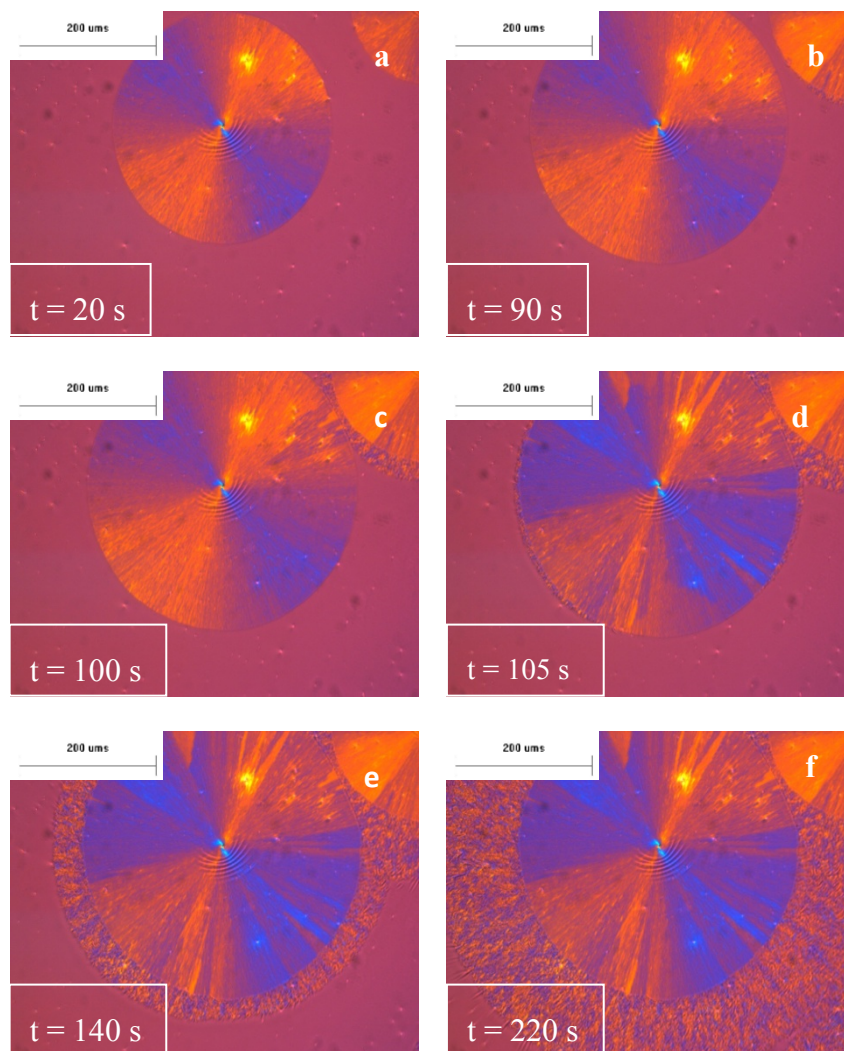


Figure 3.29: Microphotographies prises lors de la cristallisation isotherme du mélange PDOL - PMMA (95 - 5). Température de cristallisation = 24,0 °C.

Nous avons observé essentiellement le même comportement dans les mélanges PDOL-PVC, avec, cependant, une diminution importante de la biréfringence. Prenons comme exemple le mélange PDOL-PVC (98-2)

crystallisé à 24,0 °C. À la figure 3.30a, nous observons difficilement la Phase IIa et cette phase ne devient évidente qu'une fois que la transformation en IIb commence. Ce résultat est différent de ce qui a été observé à la figure 3.3 pour le PDOL-1 pur où la Phase IIa a une biréfringence très élevée. Ce résultat nous a surpris, par conséquent nous avons répété l'expérience, mais les résultats étaient reproductibles.

À la figure 3.30b, nous observons le début de la transformation IIa-IIb, tout comme dans le cas du PDOL pur. À la figure 3.30c, on peut observer la Phase IIb, suivie de la croissance de la Phase III (figure 3.26d). Ce comportement a été observé pour toutes les compositions analysées, (99,5 - 0,5, 99 - 1, 98 - 2 et 95 - 5).

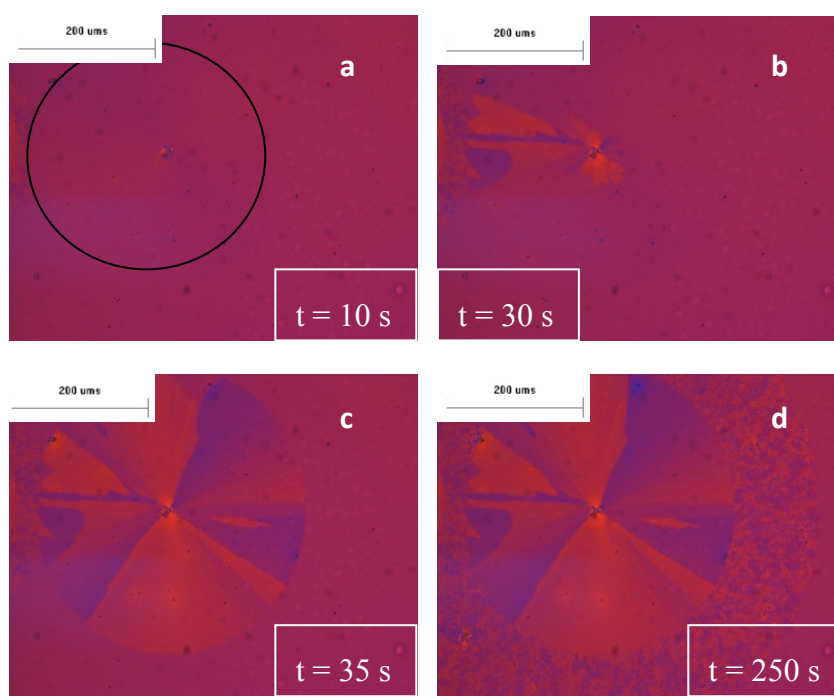


Figure 3.30 : Microphotographies prises lors de la cristallisation isotherme du mélange PDOL - PVC. Température de cristallisation = 24,0 °C. Un cercle noir a été ajouté autour de la Phase IIa (photo **a**) pour en faciliter l'observation.

Le changement d'intensité de la biréfringence peut impliquer un changement de l'organisation des lamelles et des chaînes, produit par la présence du PVC. Malgré ce changement, qui n'est pas observé avec le PMMA, l'évolution des différentes morphologies reste la même.

Il faut remarquer que la cristallisation à 24,0 °C ne produit pas des sphérolites annelés pour les deux mélanges (PDOL-PMMA et PDOL-PVC) alors que la cristallisation à 10,0 °C (figures 3.27, 3.28) donne cette structure dans le deux cas. Ce phénomène peut être dû au fait que la vitesse de croissance à 24,0 °C est beaucoup moins élevée, comparativement à celle des mélanges cristallisés à 10,0 °C. Par conséquent, l'incorporation ou le rejet du polymère amorphe peut se faire plus progressivement et ne produit pas la torsion des lamelles.

3.7.3 Influence d'un polymère amorphe sur la vitesse de croissance des morphologies IIa et III

Une fois l'évolution des différentes morphologies établie, nous avons vérifié si la présence du PMMA et du PVC influençait la vitesse de croissance. Le tableau 3.5 montre les vitesses de croissance des Phases IIa et III pour les deux mélanges. Nous observons une légère augmentation de la vitesse de croissance des Phases IIa et III en fonction du pourcentage de PMMA dans le mélange, jusqu'à 2 % de PMMA. Pour des concentrations supérieures en PMMA, la vitesse devient inférieure à celle du PDOL pur. Quant au mélange PDOL-PVC, le tableau 3.5 montre que, contrairement au PMMA, la présence de faibles quantités de PVC provoque une diminution de la vitesse de croissance, moins prononcée cependant aux compositions 95 - 5 et 90 - 10.

Tableau 3.5: Vitesse de croissance des mélanges PDOL-PMMA et PDOL-PVC Température de cristallisation = 24,0 °C.

Composition du mélange	G ($\mu\text{m.s}^{-1}$) \pm 0,01 PDOL-PMMA		G ($\mu\text{m.s}^{-1}$) \pm 0,01 PDOL-PVC	
	Phase IIa	Phase III	Phase IIa	Phase III
100 - 0	0,84	1,73	0,84	1,73
99,5 - 0,5	0,93	1,90	0,35	0,69
99 - 1	0,91	1,91	0,45	0,78
98 - 2	0,97	2,07	0,44	0,69
95 - 5	0,81	1,79	0,60	1,04
90 - 10	0,80	1,71	0,67	1,23

En accord avec le modèle de Hoffman et Lauritzen²⁰, la vitesse de croissance dans un mélange polymère dépend de l'énergie reliée au transport des chaînes vers le cristal en croissance et de la barrière d'énergie nécessaire pour la création d'un germe secondaire de taille critique, corrigé par la concentration du polymère non cristallisable. Ces deux premiers termes sont fonction des caractéristiques moléculaires de chaque composant.

L'augmentation de la vitesse de croissance en présence d'un polymère amorphe est inhabituelle, et n'a été rapportée que pour quelques mélanges.^{53,61,63} Ce phénomène, dans des mélanges partiellement miscibles ou encore immiscibles, est dû majoritairement aux changements d'énergie libre. Les zones du composant non-cristallisable doivent être incluses ou rejetées dans les sphérolites du composant cristallisable, ce qui demande un changement d'énergie libre,⁶⁴ ce qui est le cas du PDOL-PMMA.

De nombreuses études ont rapporté une diminution de la vitesse de croissance en présence d'un polymère amorphe, ce qui est le cas du PDOL-PVC, pour différents mélanges, entre autres les mélanges PCL - PVC⁶⁵ et iPP-poly(α -pinène).⁶⁴ Cette diminution a été attribuée à une augmentation de la T_g qui produit une diminution de la mobilité de chaînes. Cette mobilité affecte l'énergie nécessaire pour le transport des chaînes du polymère cristallisable à travers l'interface liquide-solide. Donc, la diffusion à partir du fondu vers le cristal est limitée par la friction entre macromolécules voisines et, en conséquence, la vitesse de croissance décroît.⁶⁶

Ces résultats montrent que la cinétique de cristallisation et la morphologie des mélanges sont fonction de plusieurs propriétés, donc spécifiques à chaque système. Des paramètres comme la composition, la masse molaire, les températures de transition vitreuse, jouent un rôle fondamental qu'il n'est pas toujours possible de prédire.

4. CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons étudié la cristallisation de quatre échantillons de PDOL possédant des masses molaires comprises entre 4 000 et 10 000 g.mol⁻¹.

La cristallisation du PDOL, observée par POM, montre clairement, à partir d'une température de cristallisation de 17,0 °C, trois morphologies différentes (IIa, IIb et III), en accord avec la littérature³⁹⁻⁴². La Phase IIa est caractérisée par une biréfringence négative et une structure sphérolitique; par contre, la biréfringence varie beaucoup avec la masse molaire, étant nettement plus faible pour l'échantillon de 4 000 que pour l'échantillon de 10 000 g.mol⁻¹. Cette morphologie se transforme spontanément ou par contact avec la Phase III, en Phase IIb qui est composée de plusieurs zones d'extinction et caractérisée par une biréfringence plus élevée que celle de la Phase IIa. Lors de la transformation complète IIa-IIb, la morphologie IIb induit la croissance de la Phase III.

À des températures de cristallisation inférieures à 17,0 °C, par exemple à 10,0 °C, les mêmes transformations n'apparaissent pas. Il semble à première vue que la Phase IIa se maintienne tout au cours de la cristallisation. Cependant, la cristallisation du PDOL-4 (4 000 g.mol⁻¹) à 10,0 °C montre un changement subtil de coloration attribué à la transformation IIa-IIb. Les résultats observés nous ont donc permis d'établir pour la première fois que la transformation IIa-IIb peut avoir lieu à des températures au-dessous de 17,0 °C (la température de cristallisation la plus basse étudiée ici a été 10,0 °C). Pour les échantillons de plus hautes masses molaires, si la transformation IIa-IIb a lieu, le changement de biréfringence correspondant est tellement faible que nous n'avons pas réussi à le détecter.

La transformation de la Phase IIa en Phase IIb a été interprétée comme une transformation solide-solide qui est similaire, sous certaines conditions, à la transformation du polyéthylène (PE)⁴³. Dans ce cas, les auteurs ont montré un fort lien entre la transformation et la taille du cristal. Dans le cas du PDOL, le caractère aléatoire de la transformation n'a permis d'établir aucune corrélation entre la taille du cristal et d'autres paramètres comme le temps de cristallisation ou la température de cristallisation.

D'autre part, nous avons déterminé que la Phase IIb se comporte comme un agent de germination de la morphologie III. Ce phénomène est relié au phénomène de germination croisée³². Dans ce mécanisme, un polymorphe peut germer sur un autre plus ou moins stable, puisque le premier polymorphe ne consomme pas tout le liquide existant. Dans le cas du PDOL, nous avons observé que la Phase IIb présente des températures de fusion toujours plus élevées que celles de la Phase III, ce qui semble indiquer que la Phase IIb est plus stable que la Phase III.

L'analyse de la Phase IIa montre que sa température de fusion est toujours inférieure à celle des Phases IIb et III. Prenons comme exemple le PDOL-1 ($9\ 300\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), $T_c = 24,0\ ^\circ\text{C}$, dont les températures de fusion sont : Phase IIa ($T_f = 49,0\ ^\circ\text{C}$), Phase IIb ($T_f = 56,5\ ^\circ\text{C}$), et Phase III ($T_f = 55,4\ ^\circ\text{C}$). Il faut noter que ce comportement est le même pour les quatre masses molaires. Donc, en suivant la théorie de la germination croisée, nous pouvons dire que la stabilité des phases, en termes de la température de fusion, pendant la cristallisation isotherme du PDOL, est $\text{IIb} > \text{III} > \text{IIa}$.

Une autre caractéristique de la germination croisée est sa sélectivité. En d'autres mots, certains polymorphes ne peuvent exister sans la germination sur un autre polymorphe. Nous n'avons jamais observé la Phase IIb sans la présence de la Phase IIa, ni la croissance de la Phase III sans la présence antérieure de la Phase IIb : un autre indice de la présence de germination croisée dans la cristallisation du PDOL. Une représentation schématique de

l'évolution des phases pendant la cristallisation du PDOL suivant la théorie de la germination croisée est illustrée à la figure 4.1.

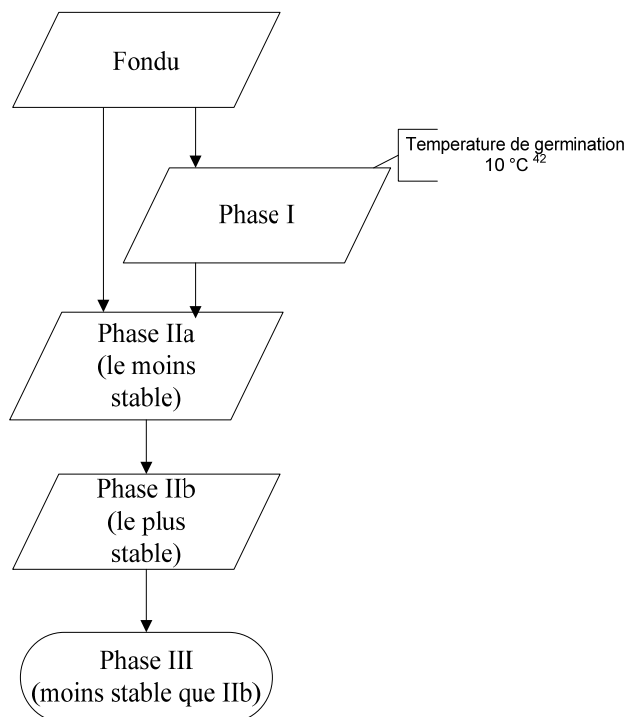


Figure 4.1 : Représentation schématique de l'évolution des phases du PDOL.

Nous avons caractérisé la topographie de surface des différentes morphologies par microscopie à force atomique (AFM). La surface de la Phase IIa, cristallisée à 24,0 °C, montre des empilements de lamelles à plat avec des dislocations vis. Quant à la surface de la Phase IIb, nous avons observé la même organisation à plat mais, cette fois, avec des craquelures de différentes profondeurs. Ces résultats nous ont permis de confirmer l'hypothèse que le changement de biréfringence, observé par microscopie optique, est dû à des changements dans l'orientation des chaînes moléculaires. La Phase III montre une surface composée d'un mélange de lamelles à plat et de lamelles sur la tranche, donc un nouveau réarrangement au niveau des chaînes moléculaires.

Les analyses par diffraction des rayons X n'ont pas donné d'information quant aux structures cristallines associées à ces morphologies. Il serait donc intéressant d'analyser les échantillons par diffraction des rayons X sur une source plus puissante (Synchrotron) ou par diffraction de rayons X aux petits angles (SAXS).

Quant à la vitesse de croissance, nous avons établi que la masse molaire influence de façon prononcée la vitesse de croissance des différentes morphologies. Pour de basses masses molaires ($4\,000$ et $5\,100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), la Phase IIa croît toujours plus rapidement que la Phase III ($G_{IIa} > G_{III}$) alors que, pour de masses molaires supérieures, nous avons trouvé que $G_{III} > G_{IIa}$. Cette observation a permis de résoudre une contradiction de la littérature. En effet, Archambault et coll.³⁹ avaient observé $G_{IIa} > G_{III}$, pour de basses masses molaires tandis qu'Alamo et coll.⁴⁰ avaient rapporté $G_{III} > G_{IIa}$, pour de masses molaires jusqu'à $120\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et Kalala⁴² avait observé $G_{IIa} > G_{III}$, pour une masse molaire de $5\,100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nous suggérons l'existence d'une masse critique qui, dans notre cas, se situe autour de $5\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, où la vitesse de croissance est inversée. Avec cette hypothèse, nous arrivons à concilier les résultats, à ce jour, apparemment, contradictoires.

Les mesures de vitesse de croissance à différentes masses molaires montrent une augmentation de la vitesse avec la masse molaire. Ce comportement est dû au fait qu'à faibles masses molaires, la vitesse de croissance est favorisée par la capacité des chaînes à se replier. Une étude complète de relation masse molaire et cinétique de croissance serait désirable pour arriver à une meilleure compréhension du phénomène.

Quant aux mélanges PDOL-PMMA, PDOL-PVC et PDOL-PVAc, même si d'après les observations par DSC, les mélanges ne sont pas miscibles puisque les valeurs de T_g observées dans les mélanges sont identiques à celles des polymères purs, les observations de la morphologie par MOP des mélanges PDOL-PMMA et PDOL-PVC montrent des sphérolites annelés. Ce résultat

nous a permis de conclure qu'il existe un certain degré de compatibilité pour des quantités du polymère amorphe au-dessous de 5%. Nous avons observé que la présence de PMMA et de PVC n'affecte cependant pas l'évolution des morphologies IIa, IIb, et III pour des compositions jusqu'à 5% de polymère amorphe. La vitesse de croissance des phases augmente en présence du PMMA et diminue en présence du PVC. Il serait intéressant d'approfondir sur le comportement de la cinétique et la morphologie des mélanges puisque les changements sont spécifiques à chaque système.

En conclusion, nous avons réussi à caractériser l'évolution des différentes phases du PDOL, à des températures de cristallisation supérieures ou égales à 10,0 °C. En particulier, nous avons réussi à réconcilier des résultats, à ce jour contradictoires, sur leur vitesse de croissance, en établissant pour la première fois, l'existence d'une masse molaire critique où $G_{IIa} > G_{III}$ si $\bar{M}_n < 5\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ et $G_{III} > G_{IIa}$ si $\bar{M}_n > 5\,000 \text{ g.mol}^{-1}$. Finalement, nous proposons que la Phase III se conforme à la théorie de la germination croisée, c'est-à-dire que son apparition requiert la présence préalable de la Phase IIb sur laquelle son germe peut se former.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Bassett, D. C. *Macromol. Symp.* **2004**, 214, 5.
- (2) Keller, A.; Kolnaar, J. *Progress in Colloid & Polymer Science* **1993**, 92, 81.
- (3) Mandelkern, L. J. *Appl. Phys.* **1955**, 26, 443.
- (4) Schelesinger, W.; Leeper, H. M. *J. Polym. Sci.* **1953**, 36, 552.
- (5) Keller, A.; Waring, J. R. S. *J. Polym. Sci.* **1955**, 17, 447.
- (6) Jaccodine, R. *Nature* **1955**, 176, 305.
- (7) Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*; John Wiley and Sons, New York, Chapter 6, 2006.
- (8) Avenas, P. *Colloque de physique* **1978**, 39, C2-37.
- (9) Flory, P. *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 305.
- (10) Magill, J. *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 3143.
- (11) Marentette, J. M.; Brown, G. R. *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 539.
- (12) Gránásy, L.; Pusztai, T.; Tegze, G.; Warren, J.; Douglas, J. F. *Phys. Rev.* **2005**, E72, 1.
- (13) Keith, H. D.; Padden, F. J. *J. Appl. Phys.* **1964**, 35, 1287.
- (14) Hosier, I. L.; Bassett, D. C.; Vaughan, A. S. *Macromolecules* **2000**, 33, 8781.
- (15) Li, L.; Chan, C.-M.; Yeung, K. L.; Li, J.-X.; Ng, K.-M.; Lei, Y. *Macromolecules* **2000**, 34, 316.
- (16) Murayama, E. *Polymer Preprints Japan* **2002**, 51, 460.

- (17) Taillet, R. *Optique physique: Propagation de la lumière*; De Boeck, Belgique, Chapitre 6, 2006.
- (18) Yamato, M.; Kimura, T. *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2006**, *7*, 337.
- (19) Kausch, H.; Heymans, N.; Plummer, C. J.; Decroly, P. *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*; Presses Polytechnique et universitaires romandes, Suisse, 2001.
- (20) Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I. J. *Treatise on Solid State Chemistry*; New York, Chapter 7, 1976.
- (21) Hoffman, J. D. *Polymer* **1983**, *24*, 3.
- (22) Gan, Z.; Abe, H.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2001**, *1*, 704.
- (23) Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103.
- (24) Bernstein, J. *Polymorphism in Molecular Crystals*; Oxford University Press, 2002.
- (25) Corradini, P. *Chem. Ind. (Milan)* **1973**, *55*, 122.
- (26) Threlfall, T. *Org. Proc. Res. & D.* **2003**, *7*, 1017.
- (27) Chung, S.-Y.; Kim, Y.-M.; Kim, J.-G.; Kim, Y.-J. *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 68.
- (28) Kitamura, M. *Cryst. Eng. Comm* **2009**, *11*, 949.
- (29) Roelands, C. P. M.; ter Horst, J. H.; Kramer, H. J. M.; Jansens, P. J. *AIChE Journal* **2007**, *53*, 354.
- (30) Cardew, P. T.; Davey, R. J. *General Discussion. Faraday Discuss.* **1993**, *95*, 160.
- (31) Horst, J. H. t.; Kramer, H. J. M.; Jansens, P. J. *Cryst. Growth Des.* **2002**, *2*, 351.
- (32) Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6380.

- (33) Silva, R. A.; Goulart Silva, G.; Pimenta, M. A. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3352.
- (34) Silva, R. A.; Goulart Silva, G.; Furtado, C. A.; Moreira, R. L.; Pimenta, M. A. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 1493.
- (35) Binet, R.; Léonard, J. *Polymer* **1973**, *14*, 355.
- (36) Geil, P. H. *Polymer Single Crystals*; Interscience: New York, 1963.
- (37) Sasaki, S.; Takahashi, Y.; Tadokoro, H. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* **1972**, *10*, 2363.
- (38) Prud'homme, R. E. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* **1977**, *15*, 1620.
- (39) Archambault, P.; Prud'homme, R. E. *J. Polym. Sci. Phys. Ed* **1980**, *18*, 35.
- (40) Alamo, R.; Fatou, J. G.; Guzman, J. *Polymer* **1982**, *23*, 374.
- (41) Alamo, R.; Fatou, J. G.; Bello, A. *Polym. J.* **1983**, *15*, 491.
- (42) Kalala, B., Mémoire de M.Sc., Université de Montréal, 2009.
- (43) Rastogi, S.; Kurelec, L. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 5121.
- (44) Yu, L. *Cryst.Eng.Comm.* **2007**, *9*, 847.
- (45) Du, Z. X.; Yang, Y.; Xu, J. T.; Fan, Z. Q. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 2986.
- (46) Yu, K.; Godovsky, G.; Slonimsky, L.; Garbar, N. M. *J. Polym. Sci.: Part C* **1972**, *38*, 1.
- (47) Cheng, S. Z. D.; Wu, S. S.; Chen, J.; Zhuo, Q.; Quirk, R. P.; von Meerwall, E. D.; Hsiao, B. S.; Habenschuss, A.; Zschack, P. R. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5105.
- (48) Shultz, J. M. *Polym. Eng. Sci.* **1984**, *24*, 770.
- (49) Schultz, J. M. *Polymer* **2003**, *44*, 433.

- (50) Unemoto, S.; Kobayashi, N.; Okui, N. *J. Macromol. Sci.: Part B* **2002**, *41*, 923.
- (51) Clegg, G. A.; Melia, T. P. *Polymer* **1969**, *10*, 912.
- (52) Gordon, J. M.; Rouse, G. B.; Gibbs, J. H.; Risen, W. M., Jr. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4971.
- (53) Sun, W.-H.; Qiao, X.-p.; Cao, Q.-k.; Liu, J.-P. *Chin. J. Chem. Phys* **2010**, *23*, 107.
- (54) Raimo, M.; Cascone, E.; Martuscelli, E. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 3591.
- (55) Keith, H. D.; Padden, F. J. *Polymer* **1984**, *25*, 8.
- (56) Lotz, B.; Cheng, S. Z. D. *Polymer* **2005**, *46*, 577.
- (57) Bassett, D. C.; Hodge, A. M. *Polymer* **1978**, *19*, 469.
- (58) Bassett, D. C. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1994**, *348*, 29.
- (59) Keith, H. D.; Padden, F. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7776.
- (60) Maillard, D., Thèse de Ph.D., Université de Montréal, 2008.
- (61) Yang, J.-M.; Chen, H.-L.; You, J.-W.; Hwang, J. C. *Polym. J.* **1997**, *29*, 657.
- (62) Xiao, Q.; Yan, S.; Rogausch, K. D.; Peterman, J.; Huang, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 1681.
- (63) Cimino, S.; Di Pace, E.; Karasz, F. E.; Matruscelli, E.; Silvestre, C. *Polymer* **1993**, *34*, 972.
- (64) Di Lorenzo, M. L. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *28*, 663.
- (65) Keith, H. D.; Padden, F. J. *J.* **1989**, *22*, 666.
- (66) Alfonso, G. C.; Russell, T. P. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1143.