

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

La cristallisation du poly(1,3)dioxolanne

par

Bilonda Kalala

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

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

Mai, 2009

© Bilonda Kalala. 2009



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

La cristallisation du poly(1,3)dioxolanne

présenté par :
Bilonda Kalala

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Pr. Christian Pellerin, président-rapporteur
Pr. Robert E. Prud'homme, directeur de recherche
Pr. Julian Zhu, membre du jury

Résumé

Ce mémoire porte sur la cristallisation du poly(1,3)dioxolanne (PDOL). Ce polymère semi-cristallin a pour particularité de présenter sous des conditions spécifiques quatre morphologies (I, II_a, II_b et III), observées de 21 à 29°C.

La caractérisation de ces morphologies se fait tout d'abord à l'aide du microscope optique polarisant où la morphologie I, qui est un sphérolite initial de biréfringence négative, se voit entourée par la suite d'une couronne de faible biréfringence caractérisant la morphologie II_a. Cette dernière se transforme complètement en morphologie II_b de biréfringence élevée qui favorise par la suite la croissance autour d'elle de la morphologie III de structure sphérolitique classique, de biréfringence négative. La transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b est très rapide et cette dernière agit comme un agent de germination de la morphologie III. Par contre, il n'est pas possible de prédire le moment de cette transformation vu qu'elle se produit aléatoirement. Les trois morphologies du PDOL (I, II_b et III) présentent des vitesses de croissance radiale distinctes, mais deux ordres de grandeur inférieurs à celle de la transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b.

La microscopie à force atomique présente les deux morphologies II_a et II_b comme héritiques avec des dislocations à vis à leur surface, mais la surface de la morphologie II_b présente quelques craquelures, entourées de germes cristallins, qui pourraient être attribuées à un changement de structure cristalline du PDOL dû à la transformation complète de la morphologie II_a en morphologie II_b.

Mots-clés : poly(1,3)dioxolanne, cristallisation, microscopie optique polarisante, microscopie à force atomique, morphologie.

Abstract

This study deals with the investigation of the crystallization of poly(1,3) dioxolan (PDOL). This semicrystalline polymer gives four morphologies (I, II_a, II_b and III) observed between 21 and 29°C under specific conditions.

The characterization of these morphologies was evaluated by polarizing optical microscopy where Morphology I, which is made of the initial spherulite of negative birefringence, is surrounded by a crown of low birefringence characterizing Morphology II_a. The latter is then transformed completely into Morphology II_b of high birefringence. Morphology III, having a traditional spherulitic structure with a negative birefringence, can thereafter grow. The transformation from Morphology II_a into Morphology II_b is very fast, and the latter acts as an agent of nucleation for Morphology III. Furthermore, it is not possible to predict at what time this transformation will occur. The three morphologies of PDOL (I, II_b and III) have distinct growth rates that are two orders of magnitude lower than the transformation from Morphology II_a to Morphology II_b.

Morphologies II_a and II_b were also investigated by atomic force microscopy, which shows the presence of screw dislocations on their surface. The surface of Morphology II_b also shows some cracks, surrounded by crystal nuclei, which could be due to a change of crystalline structure of PDOL due to the complete transformation from Morphology II_a into Morphology II_b.

Keywords: poly(1,3)dioxolan, crystallization, polarizing optical microscopy, atomic force microscopy, morphology.

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures.....	vii
Liste des abréviations.....	ix
Remerciements.....	xi
CHAPITRE 1 : Introduction.....	1
1.1. Généralités vers le poly(1,3)dioxolanne.....	1
1.2. Synthèse du poly(1,3)dioxolanne.....	2
1.3. Cristallisation et morphologie des polymères.....	3
1.4. Cristallisation et morphologie du poly(1,3)dioxolanne.....	10
1.5. Objectifs de notre étude.....	13
CHAPITRE 2 : Partie expérimentale.....	15
2.1. Les échantillons utilisés.....	15
2.2. Caractérisation structurale des échantillons de poly(1,3)dioxolanne.....	15
2.2.1. Chromatographie par perméation de gel.....	15
2.2.2. La spectrométrie de masse : méthode de désorption-ionisation laser.....	16
2.2.3. Résonance magnétique nucléaire.....	18
2.2.4. Analyse thermogravimétrique.....	18
2.2.5. Calorimétrie différentielle à balayage.....	19

2.3.	Cristallisation du poly(1,3)dioxolanne.....	20
2.3.1.	Préparation des films.....	20
2.3.2.	Étude de la cristallisation.....	20
CHAPITRE 3 : Résultats et discussion.....		23
3.1.	Caractérisation.....	23
3.1.1.	Détermination de la masse molaire par GPC.....	23
3.1.2.	Spectres MALDI-TOF.....	24
3.1.3.	Spectre RMN ¹ H du poly(1,3)dioxolanne.....	26
3.1.4.	Stabilité thermique.....	28
3.1.5.	Analyse calorimétrique différentielle.....	30
3.2.	Morphologies cristallines.....	32
3.2.1.	Microscopie optique polarisante.....	32
3.2.1.1.	Cristallisation à 25°C.....	32
3.2.1.2.	Morphologies du PDOL cristallisé sous diverses conditions.....	35
3.2.1.3.	Temps d'apparition des morphologies (II _a , II _b et III).....	37
3.2.1.4.	Vitesse de croissance radiale du poly(1,3)dioxolanne.....	42
3.2.1.5.	Vitesse de croissance radiale de la morphologie II _a	48
3.2.1.6.	Détermination de la température de fusion des morphologies II _b et III.....	49
3.2.2.	DSC du poly(1,3)dioxolanne.....	52
3.2.2.1.	Température de fusion du poly(1,3)dioxolanne.....	52
3.2.3.	Microscopie à force atomique du poly(1,3)dioxolanne.....	53
CHAPITRE 4 : Conclusion générale.....		58

Bibliographie..... 63

Annexes..... 66

Liste des tableaux

Tableau 2-I : Caractéristiques des colonnes GPC utilisées.....	16
Tableau 2-II : Mélange de peptides utilisés pour l'étalonnage de l'appareil MALDI-TOF	17
Tableau 3-I : Caractéristiques des échantillons de poly(1,3)dioxolanne, par GPC	24
Tableau 3-II : Degré de cristallinité X_{cr} des échantillons PDOL	31
Tableau 3-III : Dimensions de la morphologie I des films de PDOL cristallisés à différentes températures de cristallisation T_{cr} , après un passage à une température de germination de 10°C pendant 0 s. Un seul essai est rapporté à chaque température, sauf à 25°C, où il y en a cinq.	37
Tableau 3-IV : Début de transformation de la morphologie II _a en morphologie II _b sur des films de PDOL cristallisés à 25°C.....	42
Tableau 3-V : Vitesse de croissance G obtenue lors de la cristallisation du PDOL à 25°C, après un saut à T_{nu} pendant un temps t_{nu}	47

Liste des figures

Figure 1-1 : Chaînes repliées dans un cristal polymère. L, dimension latérale, et l, épaisseur du cristal.....	4
Figure 1-2 : Microphotographie d'un sphérolite, provenant de nos propres travaux au microscope optique polarisant, avec une biréfringence négative.....	6
Figure 1-3 : Microphotographie d'un sphérolite avec une biréfringence positive, provenant de la Référence 18 vu au microscope optique polarisant.....	6
Figure 2-1 : Conditions de cristallisation du PDOL-6, au microscope optique à lumière polarisée. T_{cr} est la température de cristallisation; T_{nu} est la température de germination (10, 11 ou 12°C).....	22
Figure 3-1 : Courbe d'étalonnage du PEG par GPC.....	23
Figure 3-2 : Spectres MALDI-TOF du PDOL-6 A) en mode réflectron, B) en mode réflectron, dans un intervalle de m/z compris entre 970 – 1050 g.mol ⁻¹	25
Figure 3-3 : Spectre RMN ¹ H du PDOL (400 MHz, CDCl ₃ , à 25°C).....	27
Figure 3-4 : Spectre RMN ¹³ C du PDOL (100 MHz, CDCl ₃ , à 25°C).....	28
Figure 3-5 : Courbe TGA de poly(1,3)dioxolanne (PDOL-6) à une vitesse de 10°C.min ⁻¹	29
Figure 3-6 : Courbe DSC du PDOL-6, à une vitesse de 10°C.min ⁻¹	30
Figure 3-7 : Microphotographies d'un film de PDOL, d'épaisseur 2 µm, cristallisé à 25°C, après un séjour à 10°C pendant 0 s.....	33
Figure 3-8 : Microphotographies de films de PDOL, d'épaisseur 2 µm, cristallisés à 25°C, après un passage, pendant 0 s, à une température de A) 10°C, B) 11°C, C) 12°C.....	35
Figure 3-9 : Microphotographies prises à un intervalle de 0,5 s sur l'évolution de la transformation de la morphologie II _a en morphologie II _b , et de l'apparition de la morphologie III; lors de la cristallisation du PDOL à 25°C.....	39

Figure 3-10 : Microphotographies, prises à un intervalle de 30 s, de la transformation complète de la morphologie II _a en morphologie II _b suite à sa rencontre avec une morphologie III lors d'une cristallisation du PDOL à 25°C.....	40
Figure 3-11 : Rayon en fonction du temps, lors de la cristallisation du PDOL à 25°C, après un passage à 10°C pendant 0, 30 ou 60 s.	43
Figure 3-12 : Rayon en fonction du temps, lors de la cristallisation du PDOL à 25°C, après un passage à 11°C pendant 0, 30 ou 60 s	44
Figure 3-13 : Rayon en fonction du temps, lors de la cristallisation du PDOL à 25°C, après un passage à 12°C pendant 0, 30 ou 60 s	45
Figure 3-14 : Vitesse de croissance radiale de la morphologie II _a en fonction de la température de cristallisation (T _{cr}) du PDOL après un passage à 10°C pendant 0 s	48
Figure 3-15 : Microphotographies du PDOL cristallisé à 25°C, puis fondu à une vitesse de chauffe de 1°C.min ⁻¹	51
Figure 3-16 : Analyse DSC du PDOL, cristallisé à 25°C, chauffé à 1°C.min ⁻¹	52
Figure 3-17 : Image AFM en amplitude, obtenue lors de la cristallisation du PDOL à 25°C. Focalisation sur les morphologies II _b (à gauche) et III (à droite).	54
Figure 3-18 : Images AFM en amplitude obtenues lors de la cristallisation du PDOL à 25°C a) de la morphologie III, b) de la morphologie II _a et c) de la morphologie II _b	55
Figure 3-19 : Images AFM focalisées sur une zone de craquelures présentes en II _b a) en amplitude et b) en phase.....	56
Figure 4-1 : Schéma des morphologies (I, II et III) du PDOL obtenues à partir de 21°C, sous les conditions de cristallisation de notre étude.....	58

Liste des abréviations

AFM	Microscopie à force atomique
ΔH_f	Enthalpie de fusion du polymère
ΔH_f^0	Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin
DP_n	Degré de polymérisation moyen en nombre
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
G	Vitesse de croissance radiale
$G_{(I)}$	Vitesse de croissance radiale de la morphologie I
$G_{(IIa)}$	Vitesse de croissance radiale de la morphologie II _a
$G_{(III)}$	Vitesse de croissance radiale de la morphologie III
GPC	Chromatographie par perméation de gel
I_p	Indice de polymolécularité
i-PP	Polypropylène isotactique
MALDI-TOF	Spectrométrie de masse : méthode de désorption-ionisation laser
\overline{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre
\overline{M}_p	Masse molaire moyenne en poids
MNTC	5-méthyl-2-[(2-nitrophényl)amino]-3-thiophèncarbonitrile
MOP	Microscope optique polarisant
PBT	Polybutylène téréphthalate
PDOL	Poly(1,3)dioxolanne
PE	Polyéthylène

PEG	Polyéthylène glycol
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
R	Red : phase morphologique spécifique du MNTC
RMN	Résonance magnétique nucléaire
ROY	Red-Orange-Yellow : phase morphologique spécifique du MNTC
T_{cr}	Température de cristallisation
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
TGA	Analyse thermogravimétrique
T_{nu}	Température de germination
t_m	Temps de germination
Y04	Yellow-2004 : phase morphologique spécifique du MNTC
YN	Yellow Needle : phase morphologique spécifique du MNTC

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de recherche, le Professeur Robert E. Prud'homme, pour m'avoir confié ce projet et donné les moyens financiers pour arriver à le réaliser.

J'en profite pour remercier les docteurs Carole Fraschini et Damien Maillard pour leur disponibilité et leurs conseils scientifiques, mais aussi Sylvain Essiembre tout comme le docteur Alexandra Furtos pour leur soutien technique.

Je tiens également à remercier toutes les personnes aimables, que j'ai eu à rencontrer tout au long de mon travail, qui ont rendu mon séjour ici agréable, particulièrement Jie Zhang, Jian Chen, Yongri Liang, Ximin Chen, Isadora Rodrigues, Aïcha Ouakrim et Saverio Seminara.

Et pour finir, je remercie mon frère Makabu KALALA et ma sœur Mbombo KALALA qui m'ont toujours soutenue moralement tout au long de mes études universitaires, tout comme mes parents Nzaji et Nsampi KALALA respectivement mon père et ma mère. Enfin je ne peux oublier Carlos Felix Kapangu qui m'a soutenue moralement afin de réaliser ce projet.

CHAPITRE 1 : Introduction

1.1. Généralités vers le poly(1,3)dioxolanne

Des polyoxydes d'alkylène de formule générale $-[(CH_2)_mO]_n-$, les plus connus sont sans aucun doute le polyoxyméthylène ($m = 1$) et le polyéthylène glycol ($m = 2$). Le polyoxyméthylène fait aussi partie de la famille des polyformals dont la structure chimique est $[O-CH_2-O-(CH_2)_m]_n$. Les premiers membres de la série sont le polyoxyméthylène, le poly(1,3)dioxolanne, le poly(1,3)dioxanne, le poly(1,3)dioxépane, le poly(1,3)dioxocanne, et le poly(1,3)dioxonanne, pour lesquels m a des valeurs entières allant respectivement de 1 à 6.

De tous ces polymères, le plus connu et étudié est le polyéthylène glycol, utilisé pour un grand nombre d'applications, incluant des applications biologiques et médicales¹. Quant au poly(1,3)dioxolanne (PDOL), c'est un polymère semi-cristallin soluble dans un grand nombre de solvants². Il présente une température de transition vitreuse (T_g) de -64°C pour une masse molaire moyenne de $2800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ³. Des études ont permis de confirmer sa capacité à former des complexes d'inclusion cristallins, de structure colonnaire, avec les formes α , β et γ de la cyclodextrine⁴; le poly(1,3)dioxolanne pourrait aussi être utilisé dans le domaine des électrolytes comme hôte des sels de lithium^{5,6} tels que le perchlorate de lithium (LiClO_4) et le trifluorométhanesulfonate de lithium (LiCF_3SO_3). Des études faites avec le complexe PDOL/ LiClO_4 mentionnent qu'il est semi-cristallin et que sa cristallinité change avec la concentration en sel⁵. Des études plus détaillées sur le complexe PDOL/ LiCF_3SO_3 indiquent qu'il présente une augmentation de la température de transition vitreuse, et des structures cristallines qui dépendent de la composition du sel⁶. Un complexe semi-cristallin obtenu avec une composition de sel de 2 ou de 5% se caractérise par une structure cristalline du PDOL, une morphologie sphérolitique et une température de fusion

de 50°C correspondant à celle du PDOL. Ce complexe présente une conductivité ionique croissante avec l'élévation de la température. Une conductivité encore plus élevée est observée avec un complexe de composition de 12% en sel, de structure cristalline similaire au PDOL pur, qui possède une faible température de fusion à 33°C suite à une perturbation du cristal par le sel.

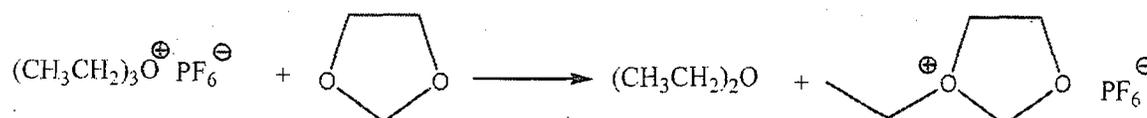
À des compositions allant de 12 à 46% en sel, des espèces ioniques du type $[(Li)_2CF_3SO_3]^+$ et $[Li(CF_3SO_3)_2]^-$ sont formées; elles garantissent le transport ionique de même qu'une conductivité approximativement constante malgré l'existence du complexe cristallin $(PDOL)_3/LiCF_3SO_3$ notamment à partir d'une composition de 30% en sel. Finalement, à une composition de 58%, le complexe $(PDOL)_3/LiCF_3SO_3$ prépondérant ne présente pas la même structure cristalline que celle du PDOL, ce qui serait à l'origine de sa faible conductivité.

Cette application du PDOL, comme polymère électrolyte, repose sur la structure cristalline spécifique formée; il est donc important de bien comprendre et de caractériser finement les morphologies du PDOL et de pouvoir les contrôler.

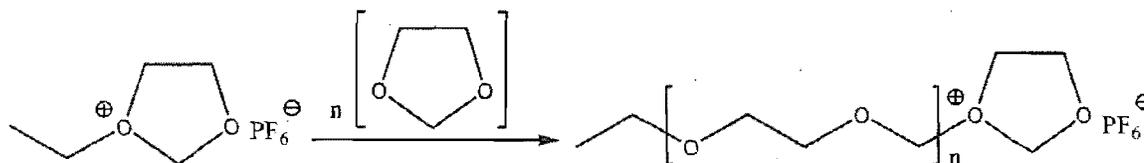
1.2. Synthèse du poly(1,3)dioxolanne

La synthèse du poly(1,3)dioxolanne est généralement réalisée par ouverture de cycle du dioxolanne par polymérisation cationique⁷⁻¹¹ amorcée par un acide de Lewis, comme l'hexafluorophosphate de triéthyle oxonium⁷. Cette polymérisation cationique est conduite sous vide, selon le mécanisme¹² suivant :

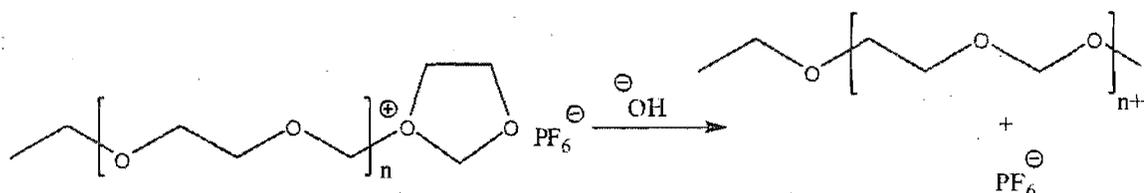
Étape 1 : Amorçage par l'hexafluorophosphate de triéthyle oxonium



Étape 2 : Propagation par ouverture du cycle dioxolanne



Étape 3 : Terminaison par ajout d'un alcool primaire



Après la réaction de polymérisation, le polymère est récupéré par filtration, puis séché dans un four, sous vide.

1.3. Cristallisation et morphologie des polymères

Un polymère semi-cristallin présente un arrangement régulier des chaînes polymères, bien qu'une certaine proportion présente un arrangement désordonné, donc amorphe. L'existence de la fraction amorphe est aussi influencée par la polymolécularité du polymère et par des facteurs cinétiques lors de la cristallisation. Cette dualité entre fraction amorphe et cristalline lors de la cristallisation et l'agencement entre ces deux phases conduit à des morphologies cristallines spécifiques.

La très grande majorité des morphologies polymères sont composées des lamelles cristallines dont les chaînes sont repliées¹³⁻¹⁵ (figure 1-1).

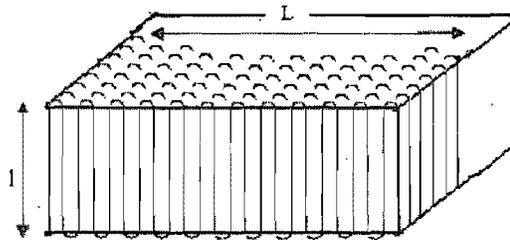


Figure 1-1 : Chaînes repliées dans un cristal polymère. L, dimension latérale, et l, épaisseur du cristal.

Cette notion de repliement des chaînes fait de l'épaisseur des lamelles cristallines un paramètre important pour la stabilité thermodynamique du cristal. Un cristal polymère thermodynamiquement stable est composé de chaînes complètement étendues mais, en pratique, un tel cristal est quasi inexistant suite à la présence de facteurs cinétiques¹⁴ comme :

- le besoin de créer un germe de taille critique. Ce facteur est défavorable entropiquement ($\Delta S < 0$), puisque le système de départ, soit le fondu, se trouve dans un désordre complet et doit par la suite changer son organisation pour favoriser un germe de cristal. De plus, la formation de ce germe nécessite un apport d'énergie de surface.

- le transport des segments des chaînes. Ce facteur est lié à l'effet de la viscosité, plus importante aux basses températures, qui réduit la mobilité des segments de chaînes, de même que leur transport sur le lieu de germination.

D'où une évolution de la vitesse de croissance radiale (G) en fonction de la température de cristallisation (T_{cr}) sous forme de cloche. Les très faibles vitesses de G se rencontrent aux températures au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) et en dessous de la température de fusion (T_f). Aucune cristallisation ne peut avoir lieu en dehors de la gamme comprise entre la T_g et la T_f du polymère.

Lors d'une cristallisation, les morphologies cristallines les plus courantes sont le monocristal, habituellement obtenu à partir d'une solution, et le sphérolite, obtenu à partir de l'état fondu^{13,14}. Le monocristal se décrit comme une plaquette avec des faces latérales sur lesquelles s'additionnent les chaînes lors de sa croissance. L'interface de la plaquette est constituée des secteurs présentant chacun une orientation particulière des chaînes réentrantes dans la plaquette. Très souvent, la forme de la plaquette est celle de la maille cristalline du polymère. Quant au sphérolite, sa germination a souvent lieu à partir d'une impureté autour de laquelle les lamelles parentes s'agencent. Cette organisation assez complexe du sphérolite lui confère une croissance radiale qui, en trois dimensions, le fait apparaître comme une sphère et, en deux dimensions, comme un disque. Le sphérolite, observé à l'aide du microscope optique polarisant (MOP), se caractérise par une croix de Malte avec quatre quadrants indépendamment de la rotation conférée au sphérolite sur la platine du microscope¹⁶.

L'organisation des lamelles orientées dans le sphérolite, qui est centrosymétrique se détermine par une mesure de la biréfringence. La biréfringence, B , est la différence des deux indices de réfraction ($\eta_{//} - \eta_{\perp}$), $\eta_{//}$ et η_{\perp} étant respectivement les indices de réfraction parallèle et perpendiculaire à l'axe optique du polymère¹⁶. En MOP, on mesure le phénomène de retard optique (R) tel que $R = B t$ avec t l'épaisseur de l'échantillon. Une lame d'onde (de retard $R_L = 550$ nm), intercalée à 45° entre l'analyseur et le polariseur du MOP, provoque un déphasage et confère aux sphérolites, dont le retard intrinsèque est souvent de l'ordre de 150 nm, deux couleurs distinctes, bleue et jaune, causées respectivement par un phénomène de retard additionnel (700 nm) et compensationnel (400 nm) lesquels se définissent comme $R_{total} = R_L \pm R_S$ où R_S est le retard du sphérolite. Dans un sphérolite de biréfringence négative, l'axe optique de la lamelle (celle située dans le premier quadrant, orientée à 45°) est parallèle à celui de la lame d'onde, ce qui provoque un retard additionnel, alors que, dans un sphérolite de biréfringence positive, l'axe optique de la lamelle est perpendiculaire à celui de la lame d'onde, ce qui provoque un retard compensationnel. Un sphérolite de biréfringence négative permet de visualiser une couleur

bleue aux premier et troisième quadrants et une couleur jaune aux deux autres quadrants, alors que pour un sphérolite de biréfringence positive, une couleur jaune est visualisée aux premier et troisième quadrants et une couleur bleue aux deux autres quadrants. Les sphérolites ont, le plus souvent, une biréfringence négative ($\eta_{//} < \eta_{\perp}$) (figure 1-2) mais une biréfringence positive ($\eta_{\perp} < \eta_{//}$) (figure 1-3) a été observée, par exemple dans des sphérolites de polystyrène¹⁷ et de polyéthylène téréphthalate¹⁸.

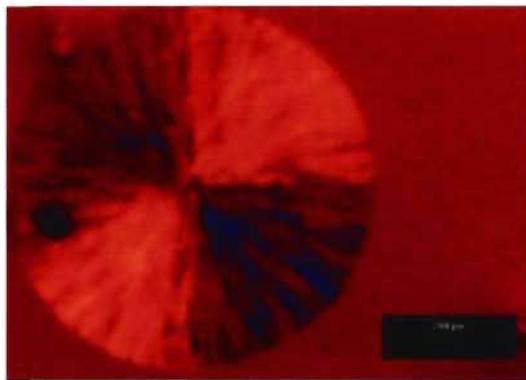


Figure 1-2 : Microphotographie d'un sphérolite, provenant de nos propres travaux au microscope optique polarisant, avec une biréfringence négative.

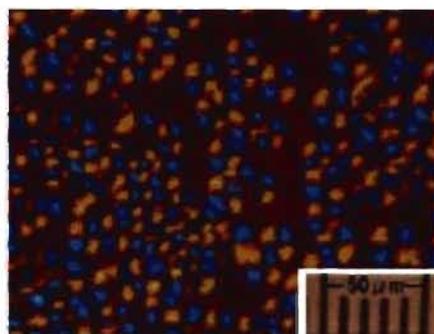


Figure 1-3 : Microphotographie d'un sphérolite avec une biréfringence positive, provenant de la Référence 18 vu au microscope optique polarisant.

Les mesures de biréfringence permettent aussi de caractériser des morphologies axialites, également appelées hédrites. L'hédrite est intermédiaire en complexité entre le monocristal et le sphérolite. Il se caractérise par une faible biréfringence. Il est dû au fait que la lamelle de départ, ayant une dislocation à vis, s'organise en parallèle sur la surface, tout comme les autres lamelles qui s'en suivent¹⁹.

Très souvent, les axialites sont observés à des températures de cristallisation élevées, comme dans le cas du polyoxyméthylène où la morphologie sphérolitique est observée à 158°C, et la morphologie hédritique au-dessus de 158°C²⁰.

La cristallisation des polymères implique souvent qu'une seule morphologie soit associée à une certaine température de cristallisation, mais certains polymères, comme le polypropylène isotactique (i-PP), présentent dans l'intervalle de température allant de 134 à 138°C, lors d'une cristallisation isotherme, des sphérolites, de biréfringence mixte^{21,22}. Ces sphérolites se caractérisent par deux phases optiques dont la première, interne, est sphérolitique à biréfringence positive, autour de laquelle croît la seconde, externe, sphérolitique à biréfringence négative²². Autre exemple, le polyfluorure de vinylidène (PVDF), cristallisé à une température supérieure à 155°C, présente à la fois des morphologies sphérolitiques classiques avoisinant des morphologies sphérolitiques annelées²³. L'existence d'une ou de plusieurs morphologies peut trouver son origine dans la nature du cristal formé lors de la cristallisation.

Il peut aussi arriver qu'un même polymère semi-cristallin présente plusieurs structures cristallines stables et métastables dépendamment des conditions de cristallisation ; ce phénomène est appelé polymorphisme^{21,23-31}. Les structures cristallines métastables sont souvent caractérisées par un plus faible niveau d'ordre que les cristaux stables, une plus faible compacité et une plus faible température de fusion. Les cristaux métastables se transforment aisément en cristaux stables. La transformation peut avoir lieu au fil du temps, mais elle est souvent accélérée par certains facteurs²⁸ tels que la température qui permet d'accroître la mobilité des chaînes polymères et ainsi favoriser leur

réorganisation, ou encore l'étirement de la chaîne polymère du cristal métastable pour induire un changement de volume et une augmentation de la compacité du cristal.

Il arrive aussi qu'une structure cristalline α soit thermodynamiquement stable sur un intervalle de température A et que la structure β le soit sur l'intervalle de température B. La cristallisation dans l'intervalle B donne normalement la structure β , qui se transforme spontanément en structure α si la température de l'échantillon est amenée dans l'intervalle A.

Plusieurs exemples du polymorphisme des polymères semi-cristallins ont été rapportés dans la littérature dont, pour les polyoléfines, le polyéthylène (PE) qui présente deux structures cristallines dont la structure stable orthorhombique qui, suite à une déformation par un processus de cisaillement dans la direction normale à l'axe de la chaîne, se transforme en cristal métastable monoclinique. Autre exemple, celui du polypropylène isotactique (i-PP) qui a différentes structures cristallines dont la forme stable α , de maille monoclinique^{24,28}, et la forme métastable β , de maille hexagonale, obtenue à des températures de cristallisation n'excédant pas 130°C, ou lors de l'utilisation d'agents de germination spécifiques comme l'acide pimélique^{21,24,28}. L'application d'une contrainte, à température élevée, à des cristaux de i-PP de forme β favorise la relaxation et la mobilité des chaînes pour conduire à un cristal plus ordonné de forme α ³². Des études réalisées par Ferrer-Ballas et coll. font mention d'une autre forme cristalline, dite smectique, obtenue par un très rapide refroidissement à partir du fondu; à des températures de recuit élevées, cette phase se transforme en cristal stable α , suite à l'augmentation de l'épaisseur du cristal³³.

Dans le cas des polyesters, un exemple fameux est celui du polybutylène téréphthalate (PBT) qui possède deux formes cristallines dont la forme stable α , qui présente des chaînes de polymère dans une conformation gauche-trans-gauche, alors que la forme métastable β présente des chaînes de polymère uniquement en conformation trans. Des études suggèrent que l'étirement des filaments de PBT à une température élevée allant

de 120°C à 140°C favorise une réduction de la forme β , vu que la chaîne de polymère relaxe et opte pour la conformation thermodynamiquement stable α ²⁸.

Un dernier exemple souvent cité dans la littérature est celui du polyfluorure de vinylidène (PVDF) avec quatre formes cristallines dont les plus connues sont la forme stable α qui est une phase non polaire, due à une conformation twistée des chaînes, et la forme métastable β , qui est une phase polaire due à une orientation spécifique des dipôles électriques, ce qui lui confère des propriétés piézoélectriques. La limite de stabilité de la forme β métastable se trouve à des températures de cristallisation n'excédant pas 100°C; l'application d'un étirement au delà de 130°C conduit à une activation de la relaxation mécanique de la phase cristalline du PVDF, et à la transformation de phase β en phase α .

De ces exemples, il importe de constater que certains changements structuraux induisent également un changement de conformation des chaînes dans le cristal formé. Tel est le cas du PBT et du PVDF et non celui du i-PP ou du PE. Saraf et Porter ont effectué une comparaison entre le cristal de départ et le cristal polymère formé, lors d'une déformation, et ont classifié ces comportements en catégories²⁵ :

- les deux cristaux ont la même conformation, ils contiennent le même nombre des chaînes mais leur morphologie est différente. Le PE se retrouve dans cette catégorie.
- les deux cristaux ont la même conformation de chaîne, mais diffèrent en nombre des chaînes contenues. Le i-PP se retrouve dans cette catégorie.
- la déformation provoque un changement de conformation des chaînes qui cristallisent dans une nouvelle structure cristalline contenant possiblement un nombre différent de chaînes que le cristal précédent. La stabilité du cristal formé dépend de la contrainte imposée ou résiduelle dans la morphologie. Le PBT et le PVDF se retrouvent dans cette catégorie.

Tous ces exemples de polymorphisme mettent en évidence l'importance de l'étude de la cristallisation des polymères^{34,35}. Cependant l'existence de plusieurs morphologies

n'implique pas obligatoirement la présence de polymorphisme puisqu'une même structure cristalline peut présenter plusieurs morphologies^{21,25}.

1.4. Cristallisation et morphologie du poly(1,3)dioxolanne

Les études sur la cristallisation du poly(1,3)dioxolanne sont peu nombreuses, et la plupart ont été réalisées par Sasaki et coll.³⁶, Prud'homme et coll.^{8,37,38} et Alamo et coll.³⁹.

Prud'homme et coll. ont étudié la cristallisation isotherme de poly(1,3)dioxolannes de masses molaires de 10 000 et 30 000 g.mol⁻¹, sur une gamme de températures allant de 0 à 35°C. Leur étude cinétique, par calorimétrie et dilatométrie, a permis de déterminer l'exposant d'Avrami (n) qui se décrit par l'équation générale :

$$-\ln(1-X) = K t^n \quad (1)$$

où X est le degré de cristallinité, K est une constante de croissance et t est le temps de cristallisation. La détermination de l'exposant n permet de déterminer le type de croissance associée à la cristallisation isothermale considérée.

Des études faites en calorimétrie par Prud'homme et coll. donnent une valeur de n égale à 2, obtenue à des intervalles de température allant de 0 à 21°C³⁷; en dilatométrie, n varie de 3 à 4 à partir de 25°C. Ces valeurs différentes sont dues, d'après ces auteurs, à une cristallisation en deux dimensions en calorimétrie comparativement à une cristallisation en trois dimensions en dilatométrie⁸. En effet d'après ces auteurs, les quantités utilisées dans la capsule DSC conduisent à un échantillon dix fois plus mince que la taille des morphologies générées de telle sorte que l'échantillon est considéré bidimensionnel et non tridimensionnel.

Au microscope optique polarisant, ces auteurs observent des sphérolites classiques, en dessous de 25°C, ayant des dimensions relativement grandes par rapport à l'épaisseur de

l'échantillon, d'où une croissance bi-dimensionnelle. À des températures allant de 25 à 35°C, des sphérolites non réguliers sont observés et sont caractérisés par deux phases optiques différentes. La phase externe, dite Phase II, est celle d'un sphérolite classique avec une croix de Malte, et une biréfringence négative. La phase interne ou centrale, dite Phase I, est composée d'un grand nombre de lamelles désordonnées, sans croix de Malte apparente. La Phase I a pour germe une structure faiblement biréfringente, décrite comme un hédrite, qui par la suite se transforme en ovoïde, de faible biréfringence mais plus élevée que celle de l'hédrite, et se caractérise par des lamelles ayant un arrangement perpendiculaire à la surface. Une fois que cette transformation a eu lieu, la Phase II croît autour de la Phase I⁸. Cependant l'existence de ces deux phases (Phase I et Phase II) peut aussi se faire simultanément avec pour conséquence une accélération de la transformation dans la Phase I lors de la rencontre de ces deux phases⁴⁰.

Ces mêmes auteurs ont aussi caractérisé les deux phases optiques par deux températures de fusion distinctes telles qu'un PDOL cristallisé à 27°C présente une fusion complète de la Phase II à 59°C, et une fusion de la Phase I à 61°C; ces valeurs sont obtenues par calorimétrie différentielle à balayage au sommet des deux pics de fusion^{8,38}. Ces études ont permis de confirmer que la Phase II est thermodynamiquement plus stable que la Phase I en faisant un recuit à une température de 35°C pendant plusieurs jours qui résulte en une augmentation de l'intensité du premier pic à 59°C et une diminution du second pic.

Cette modification des pics de fusion a alors été associée à un changement structural du cristal. En considérant les études cristallographiques du PDOL faites par Sasaki et coll.³⁶, la Phase II a été associée à une maille élémentaire orthorhombique de groupe spatial *Pbca*, avec les dimensions de $a = 9,07$, $b = 7,79$, et $c = 9,85$ Å, contenant quatre chaînes polymères par maille. D'autre part, la Phase I a été assignée à une maille élémentaire hexagonale, de dimensions $a = b = 8,07$ Å, $c = 29,53$ Å, $\gamma = 120^\circ$, contenant trois chaînes polymères par maille.

Ces deux phases diffèrent également par leur vitesse de croissance, la vitesse de croissance de la Phase I étant plus élevée que celle de la Phase II. Cette différence devient plus prononcée au fur et à mesure que la température de cristallisation augmente.

Quant aux études de cristallisation faites par Alamo et coll., elles décrivent l'influence de la masse molaire sur la cinétique de cristallisation du PDOL. La gamme de masses molaires étudiées est comprise entre 8 800 et 120 000 g.mol⁻¹ sur une gamme de températures allant de 10 à 40°C. Des études faites par calorimétrie et dilatométrie leur ont permis d'obtenir un exposant d'Avrami égal à 3, indépendamment de la masse molaire et de la température de cristallisation³⁹. Des études faites uniquement par calorimétrie ont permis à Alamo et coll. de déterminer deux régimes distincts de cristallisation dont le Régime II en dessous de 30°C, associé à une structure sphérolitique, et le Régime I, au-dessus de 30°C, associé à une toute autre morphologie³⁹.

A l'aide de la diffusion de lumière à l'état solide, ces mêmes auteurs ont montré des patrons caractérisés par un trèfle à quatre feuilles qui, à basses températures, représentent des sphérolites classiques alors qu'à hautes températures, ce patron devient circulaire et est associé à une morphologie autre que sphérolitique.

Au microscope optique polarisant, ils observent des sphérolites classiques aux plus faibles températures alors qu'à des températures élevées, ils observent deux phases optiques, tout comme Geil⁴⁰ et Prud'homme et coll.³⁸; ils suggèrent que l'apparition de la Phase II pourrait aussi avoir lieu lorsque la Phase I atteint une dimension critique³⁹. L'apparition de ces deux phases optiques dépend à la fois de la masse molaire du PDOL et de la température de cristallisation. Dans les conditions d'observation de cette morphologie à deux phases, Alamo et coll. observent que la vitesse de croissance la Phase II est plus élevée que celle de la Phase I alors que Prud'homme et coll. observent le contraire. L'observation de cette morphologie à deux phases optiques, selon Alamo et coll., pour des masses molaires allant de 8 800 à 12 000, a lieu pour des températures allant de 15 à 36°C; alors que pour de masses molaires plus élevées, elle est observée à partir de 18°C jusqu'à

40°C. Une différence de quelques degrés avec Prud'homme et coll. qui avaient observé cette transition à 25°C⁸.

1.5. Objectifs de notre étude

Nous voulons poursuivre les études citées ci-dessus, clarifier à la fois les conditions d'obtention de plusieurs phases optiques du PDOL et leur nature.

De façon plus spécifique, nous voulons identifier chacune des phases optiques obtenues en fonction de la température de cristallisation : morphologie, stabilité thermique (fusion) et structure cristalline. Nous voulons aussi les caractériser cinétiquement (vitesse d'apparition). Nous voulons enfin savoir s'il y a des phénomènes d'épitaxie, c'est-à-dire si l'apparition d'une phase A est requise pour l'apparition de la phase B.

Pour ce faire, nous disposons de huit échantillons préalablement synthétisés à l'Université Laval^{7,8}. Ces échantillons ont été caractérisés par différentes techniques décrites au chapitre suivant, lequel a été divisé en deux parties : a) une description exhaustive de différentes analyses structurales et thermiques auxquelles ont été soumis les échantillons, et b) une description des techniques utilisées pour caractériser les morphologies cristallines du PDOL obtenues lors d'une cristallisation isotherme. Les conditions de cristallisation sont telles qu'une température de germination (T_{nu}) est nécessaire avant d'atteindre la température de cristallisation (T_{cr}).

Tous les résultats obtenus seront rapportés au chapitre III et, en ce qui concerne la cristallisation du PDOL, nous décrirons quatre morphologies (I, II_a, II_b et III) observées au microscope optique polarisant. La cinétique de ces morphologies au MOP sera étudiée en déterminant leur vitesse de croissance radiale, de même que la manière dont cette vitesse évolue dépendamment des morphologies. Une bonne partie de notre étude au MOP portera également sur la manière dont a lieu la transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b, responsable à son tour de l'apparition de la morphologie III. Des

microphotographies et des images AFM, nous guiderons pour conclure sur la différence entre ces deux morphologies. Ces études seront complétées par des analyses par calorimétrie différentielle à balayage qui permettront de déterminer la température de fusion de la morphologie correspondante au cours de la transformation. Les températures de fusion des morphologies II_b et III seront également déterminées par MOP. Ceci permettra de discuter de la stabilité relative des morphologies du PDOL.

Enfin, au chapitre IV, nous résumerons les résultats obtenus, les comparerons à ceux obtenus dans la littérature, nous les discuterons et, aussi, décrirons les perspectives envisageables pour mieux comprendre ces morphologies cristallines du PDOL.

CHAPITRE 2 : Partie expérimentale

2.1. Les échantillons utilisés

Nous disposons de huit échantillons de poly(1,3)dioxolanne, préalablement synthétisés à l'Université Laval par polymérisation cationique⁷. Un seul de ces échantillons (PDOL-6), disponible en quantité suffisante, a été utilisé pour cette étude.

2.2. Caractérisation structurale des échantillons de poly(1,3)dioxolanne

2.2.1. Chromatographie par perméation de gel

La chromatographie par perméation de gel (GPC) permet d'obtenir la distribution des masses molaires d'un échantillon polymère, et d'en tirer son indice de polymolécularité (I_p). La GPC consiste à séparer les macromolécules, en fonction de leur rayon hydrodynamique, à travers des billes poreuses. L'échantillon polymère, dissout dans un solvant, est injecté dans une colonne contenant des billes poreuses de différentes dimensions. Les macromolécules de dimensions inférieures ou égales à celles des pores sont retenues longtemps dans les colonnes alors que les macromolécules de dimensions supérieures sont maintenues dans le volume d'exclusion (ou mort) et ensuite éluées de la colonne.

La détermination de la masse molaire d'un polymère par GPC nécessite un étalonnage utilisant des standards de masses molaires connues. L'instrument utilisé était muni d'un réfractomètre différentiel Waters 2414, d'une pompe Waters 1525, et de trois

colonnes HR de Waters remplies de styragel, de dimensions 300 mm x 7,8 mm, et montées en série. Les gammes de séparation des colonnes utilisées sont données au tableau 2-I :

Tableau 2-I : Caractéristiques des colonnes GPC utilisées.

Colonnes	Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
HR6	$\sim 2 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^7$
HR4	$\sim 2 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^5$
HR3	$\sim 6 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$

La température interne de l'instrument était maintenue constante à 35°C, le solvant d'élution utilisé était le tétrahydrofurane (THF) et le débit d'analyse de 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Le logiciel utilisé pour l'analyse des données était Breeze II.

La concentration des solutions était de 4 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$. Le standard utilisé consistait en un mélange de polyéthylène glycol avec des masses molaires comprises entre 1 100 et 89 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le volume de la solution injectée était de 100 μl .

2.2.2. La spectrométrie de masse : méthode de désorption-ionisation laser

La spectrométrie de masse : méthode de désorption-ionisation laser (MALDI-TOF) permet d'obtenir la distribution des masses molaires d'un échantillon polymère, avec pour avantage la possibilité de déterminer l'unité répétitive et la nature des bouts de chaînes du polymère. Un mélange de matrice et de polymère, préalablement cristallisé, est placé dans l'instrument sous haut vide. Des impulsions laser, en frappant le mélange, permettent la désorption de la matrice sous forme d'un nuage de molécules, entraînant avec elles les macromolécules de l'échantillon polymère. Les molécules de matrice transfèrent ensuite leur énergie aux polymères qui s'ionisent par collision avec les cations ou anions présents dans le milieu. Les nouveaux ions formés sont accélérés, en mode linéaire, par un champ

électrique traversent le tube de vol et atteignent le détecteur dépendamment de leur masse molaire. La résolution du MALDI-TOF est accrue en mode réflectron car un champ électrique supplémentaire est appliqué en sortie du tube de vol de sorte que seules les molécules ionisées sont déviées et atteignent le second détecteur. L'ionisation du polymère peut être facilitée par l'ajout d'un sel dans le mélange.

L'instrument utilisé était un appareil Autoflex de la compagnie Bruker Daltonics, muni d'un laser à l'azote (N_2) de longueur d'onde de 337 nm et d'un tube de vol de 100 cm, et contrôlé par le logiciel Flex Control Version 3.0.

La matrice utilisée était l'acide α -cyano-4-hydroxycinnamique dissoute dans un mélange eau/solvant, constitué de 33% en volume d'acétonitrile avec 0,1% d'acide trifluoroacétique, la concentration finale de la solution étant de 10 mg.ml⁻¹. Le sel utilisé était le nitrate d'argent dissout dans l'eau à une concentration 1 mg.ml⁻¹. Le poly(1,3)dioxolanne était dissout dans le dichlorométhane à une concentration de 5 mg/ml.

L'étalon était un mélange de peptides dissout dans un mélange équivolumique d'acétonitrile et d'une solution aqueuse de 0.1% d'acide trifluoroacétique. Les étalons utilisés sont les suivants :

Tableau 2-II : Mélange de peptides utilisés pour l'étalonnage de l'appareil MALDI-TOF.

Étalons	Masses molaires (g.mol ⁻¹)
Bradikinine	1060
Gramicidine	1214
Tétradécapeptide (rénine)	1759
Insuline B oxydée	3496

Les mélanges étaient préparés à partir d'une solution de 5 μ l de polymère, 10 μ l de matrice et de 1 μ l de sel pour les échantillons, et d'une solution de 5 μ l d'étalon et de 10 μ l de matrice pour l'étalonnage. Ces mélanges étaient déposés sur une plaque inoxydable, puis

laissés à l'air libre pour cristalliser. L'analyse était effectuée en mode réflectron sous un vide d'environ 10^{-7} mbar, avec application d'une vingtaine d'impulsions laser et d'une différence de potentiel de 17 kV, en mode positif.

2.2.3. Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'obtenir de l'information structurale sur la chaîne polymère. Elle consiste à faire vibrer un noyau de spin non nul à la fréquence de Larmor, dite ν_L . Cette fréquence ν_L dépend de l'environnement chimique dans lequel se trouve le noyau au sein de la molécule et se traduit sur un spectre RMN par des raies ayant des déplacements chimiques différents. La référence utilisée pour la RMN du proton est le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont indexés sur le signal du chloroforme.

L'instrument utilisé, pour la RMN ^1H et ^{13}C , était un appareil Bruker Avance 400, et les mesures ont été effectuées à 25°C dans du chloroforme deutérié à une concentration de 10 mg pour 1 ml de solvant. L'analyse des spectres a été faite avec le logiciel XWINNMR. La fréquence d'opération était de 400,13 MHz en ^1H et de 100 MHz en ^{13}C , avec un délai de relaxation de 10 s dans le premier cas et de 60 s dans le deuxième.

2.2.4. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) consiste à déterminer la stabilité et la dégradation thermique d'un polymère, en enregistrant sa perte de masse lorsqu'il est chauffé.

L'instrument utilisé était un appareil Hi-Res TGA 2950 de la compagnie TA Instruments. Les mesures ont été réalisées avec 4 à 8 mg d'échantillon. L'échantillon était

positionné sur un plateau ouvert de platine, puis chauffé de 25 à 500°C, à une vitesse de 10°C.min⁻¹, sous une purge d'azote.

2.2.5. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer les transitions thermiques d'un échantillon polymère, en le soumettant à un balayage thermique. La variation de capacité calorifique est visualisée sur le thermogramme dont l'ordonnée constitue la dérivée de l'enthalpie par rapport à la température.

L'instrument initialement utilisé était un appareil DSC 2910 de TA Instruments, purgé à l'azote. L'étalonnage a été réalisé avec un échantillon d'indium (température de fusion de 156,6°C, enthalpie de fusion de $28,7 \pm 0,5 \text{ J.g}^{-1}$). Les conditions sont telles que l'échantillon, de 2 à 4 mg, était chauffé jusqu'à 100°C pendant cinq minutes, à une vitesse de 10°C.min⁻¹, afin d'effacer son histoire thermique. Il est ensuite refroidi à -50°C pendant cinq minutes de sorte qu'il puisse cristalliser, à une vitesse de 40°C min⁻¹, puis chauffé de nouveau jusqu'à 100°C pendant cinq minutes, à une vitesse de 10°C.min⁻¹, de manière à déterminer sa cristallinité.

L'instrument utilisé pour les études de cristallisation était un appareil Q 2000 de TA Instruments, muni du logiciel Advantage for Q-series version 2.8, et purgé à l'azote. L'étalonnage était réalisé avec l'indium. Cet instrument permet d'obtenir une vitesse de refroidissement supérieure à celle du DSC 2910, jusqu'à environ 80°C.min⁻¹. Les conditions sont telles que l'échantillon de 1,9 mg est cristallisé à 25°C, suivant le protocole appliqué à la section 2.3.2 (exactement les mêmes conditions en calorimétrie et en microscopie optique), puis chauffé à différentes vitesses de chauffe (1, 5, 10 et 20°C.min⁻¹). Les données étaient traitées avec le logiciel Universal Analysis 2000 version 7.0 de TA Instruments.

2.3. Cristallisation du poly(1,3)dioxolanne

2.3.1. Préparation des films

Des films épais de polymère ont été préparés sur un substrat de verre ou de silicium, par évaporation lente de solvant. Après évaporation, les films sont ensuite placés dans un four à vide, à température ambiante pendant un minimum de six heures, pour éliminer toute trace de solvant résiduel.

L'épaisseur des films (e) de PDOL-6 est calculée comme suit :

$$e = m / [\pi d R^2] \quad (2)$$

où d est la densité du poly(1,3)dioxolanne (soit $d = 1,33$ ou $1,41 \text{ g.cm}^{-3}$ dépendamment de la structure cristalline du PDOL³⁶), R est le rayon de la boîte à pétri utilisée (soit $R = 45 \text{ mm}$) et m est la masse de PDOL utilisée. Une masse de PDOL de 18 mg correspond à un film d'une épaisseur de $2,0 \text{ }\mu\text{m}$ en utilisant $d = 1,33 \text{ g.cm}^{-3}$.

L'épaisseur choisie, tout au long de notre étude de cristallisation du PDOL, permet la visualisation de ses morphologies spécifiques sous les conditions décrites à la figure 2-1.

2.3.2. Étude de la cristallisation

La microscopie optique polarisante (MOP) est réalisée avec un microscope optique muni d'un analyseur et d'un polariseur placés à 90° l'un de l'autre. Cette particularité permet d'obtenir des informations sur l'orientation des chaînes polymères au sein de l'échantillon. Il est également possible de déterminer la vitesse de croissance radiale, G , des différentes structures observées.

L'appareil utilisé était un microscope Axioskop 2 Plus de Zeiss, muni d'une caméra digitale Q-Imaging MicroPublisher 3.3 RTV, reliée à un logiciel d'acquisition d'images Image Pro Plus. Une lame d'onde (de retard $R_L = 550$ nm) était intercalée entre l'analyseur et le polariseur du microscope.

La cristallisation était effectuée au moyen d'une platine chauffante THMS 600 de Linkam Scientific Instruments. Le contrôle de la température était possible grâce au module Linkam TMS94 fonctionnant à l'azote liquide.

Le cycle de température utilisé est présenté à la figure 2-1. Le film de PDOL était chauffé à 70°C pendant 5 minutes, de façon à éliminer son histoire thermique, puis refroidi à la température T_{nu} (10, 11 ou 12°C), pendant 0, 30 ou 60 s, à une vitesse de $40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, puis chauffé à la température T_{cr} à une vitesse de $80^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, pour être cristallisé. Le choix de cet intervalle de T_{nu} s'explique par le fait qu'à une T_{nu} plus élevée que 12°C , la germination est trop lente pour l'observation, alors qu'à une T_{nu} plus faible que 10°C , la germination est trop rapide et induit un trop grand nombre de germes.

La microscopie à force atomique (AFM) a également été utilisée dans ce travail. Elle permet d'obtenir des images topographiques de la surface d'un échantillon dont la résolution atteint une dizaine de nanomètres. La caractérisation de la surface de polymère dépend des déflexions mesurées par le photodétecteur. Ces déflexions du microlevier proviennent des interactions créées lors du balayage de la surface polymère par la pointe. Les mesures AFM se font généralement en mode "tapping" qui consiste à faire vibrer le levier à sa propre fréquence de résonance. L'interaction de la pointe avec la surface de l'échantillon génère des modifications de l'amplitude du levier donnant des informations topographiques de la surface étudiée.

L'instrument utilisé était un appareil Multimode Nanoscope IIIa de Digital Instruments, et le scanner utilisé est de type J. L'analyse était effectuée en mode tapping, et le traitement de données était fait à l'aide du logiciel Nanoscope Control. La préparation

des films se fait par évaporation de solvant sur des substrats de silicium (une épaisseur de 2 μm).

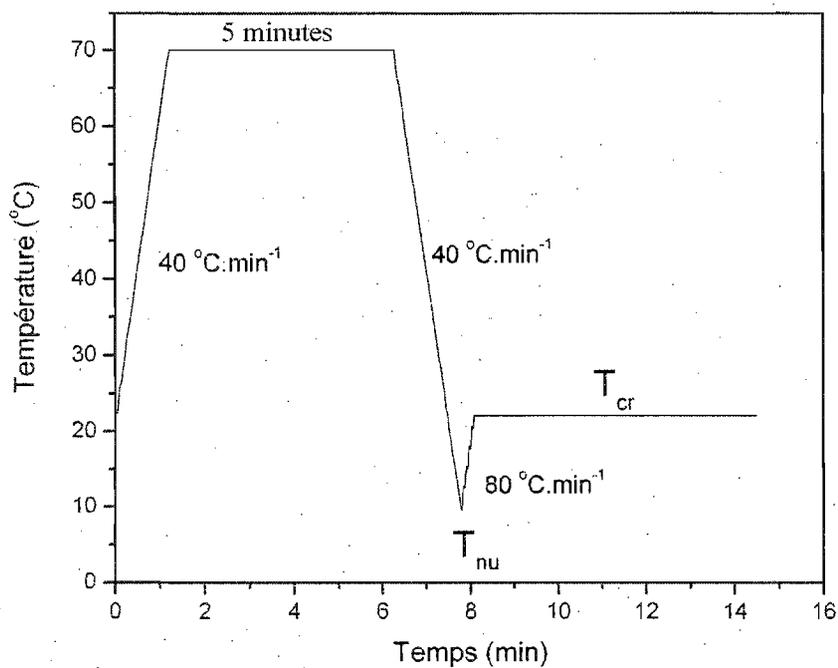


Figure 2-1 : Conditions de cristallisation du PDOL-6, au microscope optique à lumière polarisée. T_{cr} est la température de cristallisation; T_{nu} est la température de germination (10, 11 ou 12°C).

CHAPITRE 3 : Résultats et discussion

3.1. Caractérisation

3.1.1. Détermination de la masse molaire par GPC

La figure 3-1 présente la courbe d'étalonnage GPC obtenue avec le mélange de standards de polyéthylène glycol (PEG). Cette courbe, faite à partir d'un mélange de PEG de masses allant de 1,1 à $89,5 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, peut être exprimée par une équation de troisième ordre (donnée sur la figure).

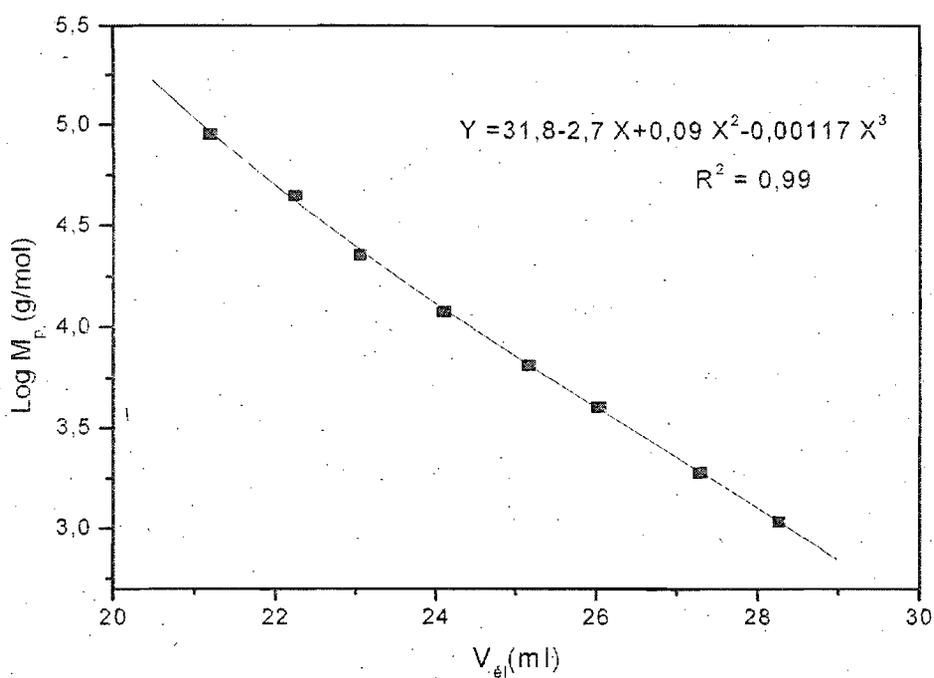


Figure 3-1 : Courbe d'étalonnage du PEG par GPC.

À partir de la figure 3-1, les masses molaires moyennes en nombre et en poids des échantillons de PDOL ont été caractérisées et sont rapportées au tableau 3-I. Toutes les masses molaires moyennes, en nombre et en poids, obtenues sont comprises entre 3 100 et 16 000 g.mol⁻¹; l'indice de polymolécularité (I_p) calculé pour chaque échantillon varie de 1,4 à 2,1, ce qui indique une certaine polymolécularité. Ces valeurs sont souvent obtenues en polymérisation cationique⁴¹.

Tableau 3-I : Caractéristiques des échantillons de poly(1,3)dioxolanne, par GPC.

Échantillon	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$	$\overline{M}_p \times 10^{-3}$	I_p	DP_n
1	6,9	14,2	2,1	94
2	9,3	15,3	1,6	126
3	4,8	9,3	1,9	66
4	4,0	6,5	1,6	54
5	3,1	4,3	1,4	41
6	5,1	8,4	1,6	69
7	3,2	4,6	1,4	44
8	16	29,9	1,9	216

L'échantillon numéro 6 (PDOL-6), retenu pour l'étude de cristallisation, a ainsi une masse molaire en nombre de 5 100 g.mol⁻¹ et un indice de polymolécularité de 1,6.

3.1.2. Spectres MALDI-TOF

Le spectre MALDI-TOF de l'échantillon PDOL-6, en mode réflectron, est donné à la figure 3-2 :

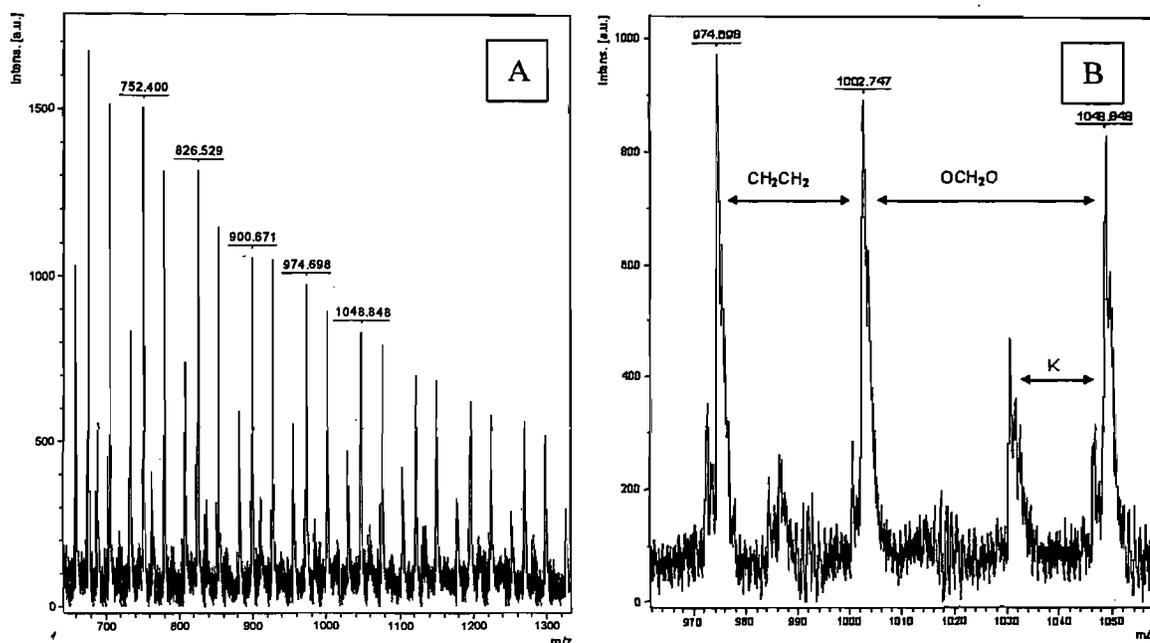


Figure 3-2 : Spectres MALDI-TOF du PDOL-6 A) en mode réflectron, B) en mode réflectron, dans un intervalle de m/z compris entre 970 – 1050 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La figure 3-2A nous présente un spectre MALDI-TOF de PDOL, où nous observons une distribution des pics asymétriques vu que les conditions d'analyse ne peuvent favoriser l'ionisation de toutes les macromolécules de l'échantillon, notamment les molécules de masses molaires élevées. C'est d'ailleurs pourquoi les masses molaires des échantillons n'ont pu être déterminées par cette méthode. Cette figure présente aussi des pics d'intensités variables dont certains sont séparés entre eux par une différence de masse de 74 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondant à la masse molaire de l'unité répétitive du PDOL; ces pics sont identifiés sur la figure 3-2A par leur rapport m/z . Quant à la figure 3-2B, elle présente une partie du spectre MALDI-TOF du PDOL dans un intervalle de masse, compris entre 970 et 1050, où nous observons quatre pics avec des valeurs approximatives de 974,7; 1002,7; 1010,0 et 1048,8 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La différence entre certains pics correspond à des segments de l'unité répétitive du PDOL. La différence de 28 entre les pics de valeurs 974,7 et 1002,7 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspond au segment CH_2CH_2 , et celle de 46 entre les pics de valeurs 1002,7 et

1048,8 g.mol⁻¹ correspond au segment OCH₂O. Suite à la présence d'ions dans le milieu afin de favoriser l'ionisation du polymère en MALDI-TOF, nous avons une différence avoisinant 19 entre les pics 1010,0 et 1048,8, correspondant au cation potassium K⁺.

De la figure 3-2B, nous pouvons déterminer la nature des bouts de chaînes de l'échantillon de PDOL en considérant le pic de masse 974 g.mol⁻¹ auquel nous avons associé 12 unités répétitives du PDOL. Nous calculons une masse restante de 85 g.mol⁻¹. La présence de l'ion potassium dans le milieu, dont la masse est soustraite à 85 g.mol⁻¹, donne finalement lieu à une masse restante de 46 g.mol⁻¹ qui est la somme des bouts de chaînes supposés du PDOL, soit: CH₃CH₂O- (45 g.mol⁻¹) et H- (1 g.mol⁻¹).

3.1.3. Spectres RMN du poly(1,3)dioxolanne

Afin d'identifier l'unité répétitive du poly(1,3)dioxolanne, un spectre RMN du proton du PDOL-6 est présenté à la figure 3-3. Nous y observons deux pics singulets de déplacements chimiques de 4,78 et 3,74 ppm, présentant un rapport d'intensité de 1:2. Le déplacement à 4,78 ppm est associé aux deux protons du segment OCH₂O, et le déplacement à 3,74 ppm est associé aux quatre protons du segment OCH₂CH₂O^{11,42}, ce qui permet de confirmer l'existence de l'unité répétitive du PDOL dans les échantillons.

Afin d'étudier la microstructure du polymère et de démontrer l'absence d'enchaînements tête-à-queue dans les chaînes polymères de PDOL, nous avons aussi enregistré un spectre RMN ¹³C (figure 3-4). La faible proximité des atomes de carbone confère à la RMN du carbone 13 une plus grande sensibilité aux modifications structurales que la RMN ¹H. Sur le spectre ¹³C, deux signaux singulets de déplacements chimiques 67,2 et 95,9 ppm sont observés. Le déplacement chimique à 95,9 ppm est associé au carbone du segment O-CH₂-O tandis que le déplacement chimique à 67,2 ppm correspond aux carbones du segment O-CH₂-CH₂-O, tous deux caractéristiques d'un enchaînement tête-à-

queue (-O-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-O-CH₂-CH₂-): Aucun signal additionnel correspondant à un enchaînement tête-à-tête (CH₂-CH₂-O-CH₂-O-CH₂-O-CH₂-CH₂- ou CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-) n'est observable, ce qui confirme que la polymérisation cationique du PDOL procède uniquement par la scission de la liaison O₁-C₂ du cycle 1,3-dioxolanne, comme démontré précédemment⁴³.

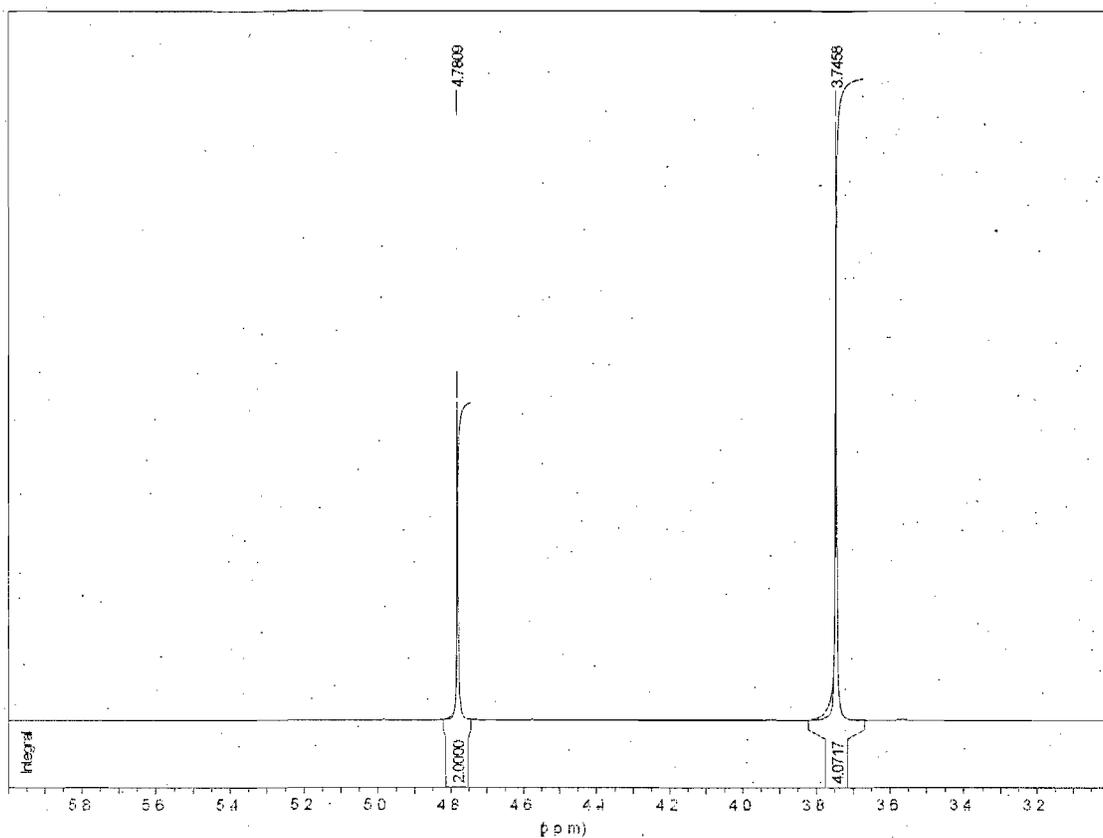


Figure 3-3 : Spectre RMN ¹H du PDOL (400 MHz, CDCl₃, à 25°C).

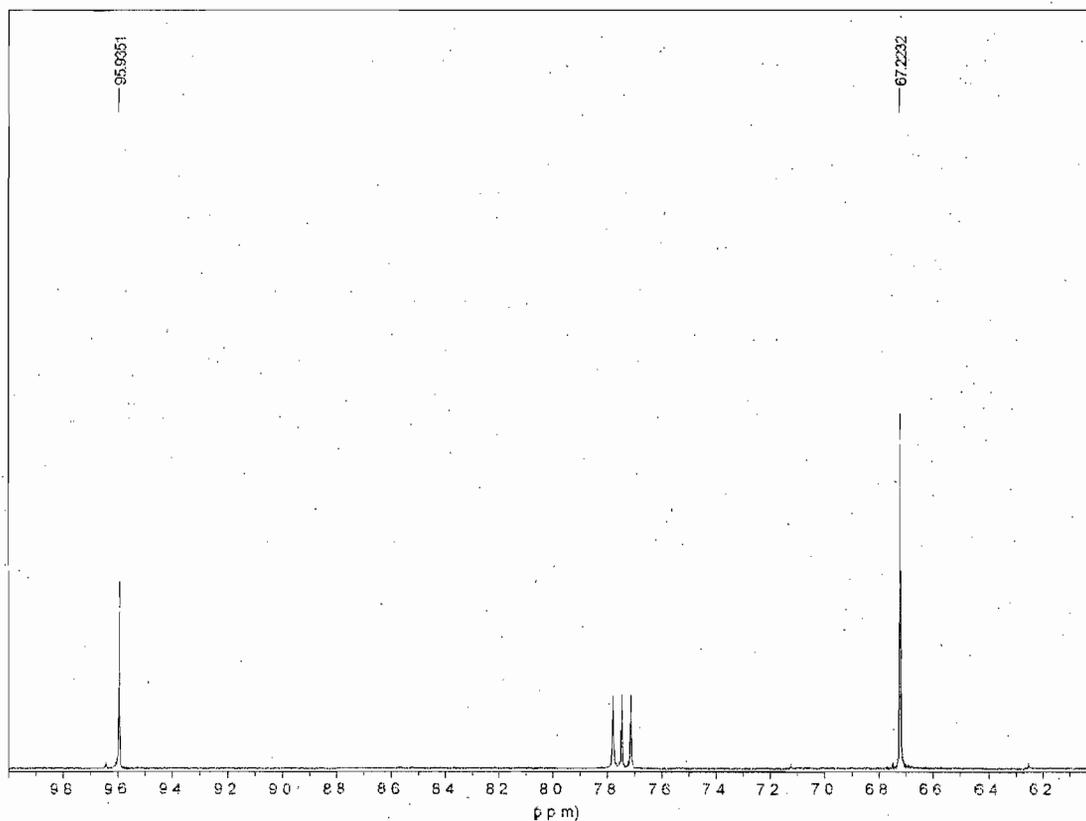


Figure 3-4 : Spectre RMN ^{13}C du PDOL (100 MHz, CDCl_3 , à 25°C).

3.1.4. Stabilité thermique

Les courbes TGA de tous les échantillons de PDOL sont similaires. Seul l'échantillon 6 est présenté à la figure 3-5, laquelle nous montre une courbe résultant de la dégradation en une seule étape du PDOL de 25 à 500°C , à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

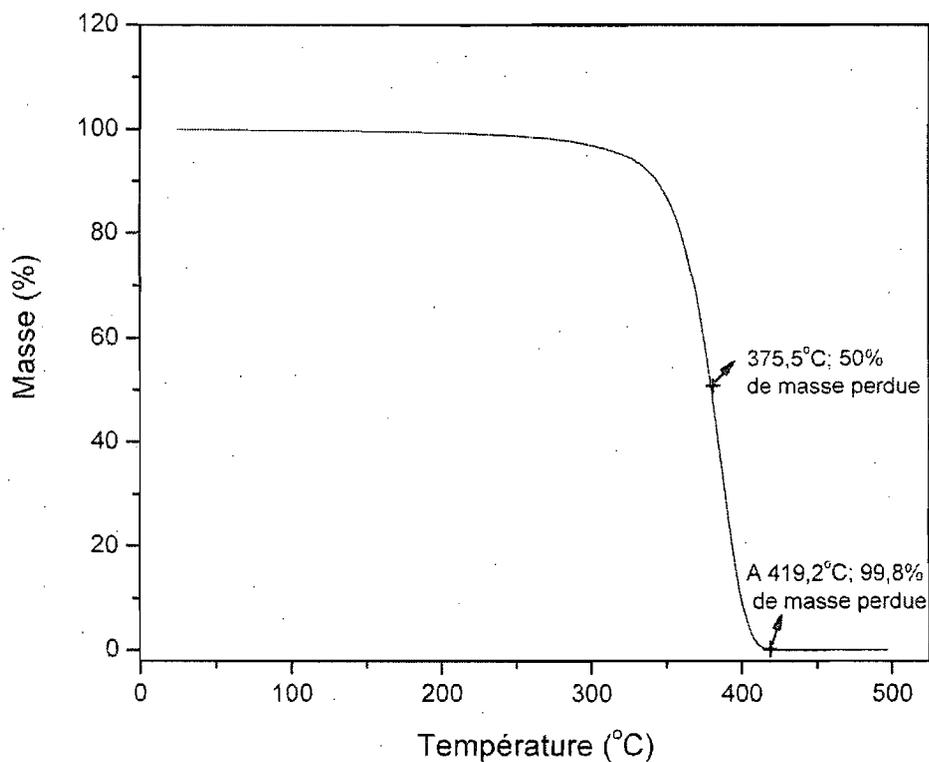


Figure 3-5 : Courbe TGA de poly(1,3)dioxolanne (PDOL-6) à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Cette courbe montre une légère perte de masse jusqu'à 250°C suite à une éventuelle perte de solvant pouvant rester dans l'échantillon. Une chute importante, caractérisant la dégradation du PDOL en une seule étape, est observée de 250 à 410°C . À $379,5^{\circ}\text{C}$, il y a déjà une perte de masse de 50%. À $419,2^{\circ}\text{C}$, pratiquement toute la masse est perdue, vu qu'il ne reste plus que 0,2% de masse initiale. La dégradation thermique du PDOL donne lieu à un grand nombre de produits dont CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, C_2H_4 , C_2H_6 , CO_2 ⁴⁴.

3.1.5. Analyse calorimétrique différentielle

La figure 3-6 présente le thermogramme de l'échantillon PDOL-6 et nous montre deux pics dont un exotherme et un endotherme.

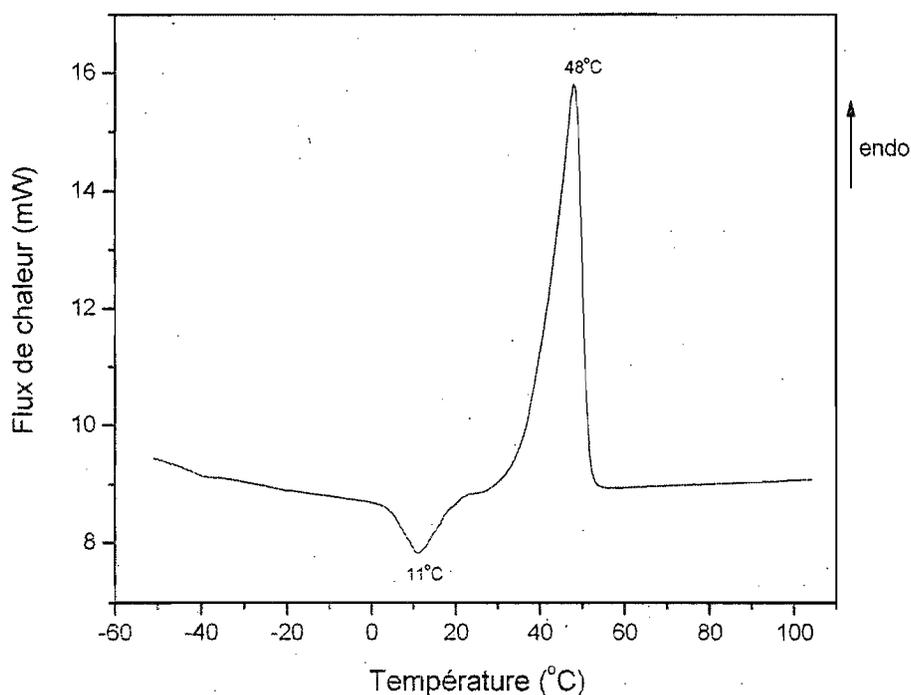


Figure 3-6 : Courbe DSC du PDOL-6, à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le pic exotherme représente la température de cristallisation du PDOL à la température de 11°C . Quant au pic endotherme, il représente la température de fusion du PDOL, à une valeur au sommet de 48°C et à la fin du pic de 53°C . L'aire sous le pic de fusion permet de déterminer la cristallinité du PDOL, X_{cr} , telle que $X_{\text{cr}} = (\Delta H_{\text{f}} / \Delta H_{\text{f}}^{\circ})$, avec $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ l'enthalpie de fusion du PDOL 100% cristallin qui est de $230,6 \text{ J/g}^3$. Le PDOL-6 a un

ΔH_f de 110,3 J/g, ce qui lui donne un degré de cristallinité de 48%. Les échantillons de PDOL, ayant subi le traitement thermique mentionné à la section 2.2.5, présentent tous un pic endotherme permettant de déterminer leur degré de cristallinité, X_{cr} , tel que présenté au tableau 3-II, et leurs thermogrammes sont joints en annexe.

Tableau 3-II : Degré de cristallinité X_{cr} des échantillons PDOL.

Échantillon	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	X_{cr} %
1	6,9	55	105,4	46
2	9,3	59	107,5	47
3	4,8	57	110,5	48
4	4,0	53	114,2	50
5	3,1	47	82,0	35
6	5,1	53	110,3	48
7	3,2	51	91,6	40
8	16	59	102,9	45

Tous les échantillons de PDOL ont un degré de cristallinité voisinant $54 \pm 4\%$, sauf le PDOL-5 dont la valeur est plus faible. On note aussi que le PDOL-5 est l'échantillon de plus faible masse molaire, soit de $3,1 \cdot 10^3$ g.mol⁻¹, et qui présente la plus faible température de fusion (40°C); il est suivi de près par PDOL-7, dont la masse molaire est de $3,2 \cdot 10^3$ g.mol⁻¹, lequel présente un degré de cristallinité (40%) et une température de fusion (43°C) plus faibles. L'échantillon de plus haute masse molaire, le PDOL-8, ne présente pas un degré de cristallinité (45%) ni une température de fusion (55°C) particulièrement élevés. Il ne semble donc pas y avoir une corrélation spécifique dans cette série entre masse molaire et degré de cristallinité ou température de fusion.

Le PDOL a une faible température de fusion, tout comme le polyéthylène glycol, ce qui n'est pas le cas du polyoxyméthylène qui fond à 180°C^{20,45}.

3.2. Morphologies cristallines

3.2.1. Microscopie optique polarisante

3.2.1.1. Cristallisation à 25°C

Dans cette partie, nous décrivons les morphologies obtenues du PDOL cristallisé à 25°C, à partir de films d'épaisseur de 2 µm. Avant la cristallisation, ces films sont fondus à 70°C pendant 5 minutes de façon à effacer leur histoire thermique, puis amenés à la température de cristallisation de 25°C, après un passage à 10°C pendant 0 s. Sous ces conditions, quatre morphologies différentes sont observées et montrées à la figure 3-7.

Au début de la cristallisation isotherme à 25°C, une morphologie sphérolitique de biréfringence négative est observée (figures 3-7a et b). À la figure 3-7c, apparaît autour de la morphologie sphérolitique une couronne de faible biréfringence. Cette couronne est la seconde morphologie qui croît, et qui prend à la figure 3-7d des dimensions considérables, environ 500 µm. À la figure 3-7e, il y a apparition d'une coloration plus intense, sur une zone de la deuxième morphologie, qui marque le début de la transformation de la deuxième en une troisième morphologie. Cette dernière, caractérisée par une biréfringence plus élevée, finit par remplacer complètement la deuxième morphologie (figure 3-7f). Croît par la suite la quatrième morphologie qui est un sphérolite de biréfringence négative (figures 3-7g et 3-7h) autour de la structure précédente, et qui va finir par occuper tout l'espace non encore cristallisé.

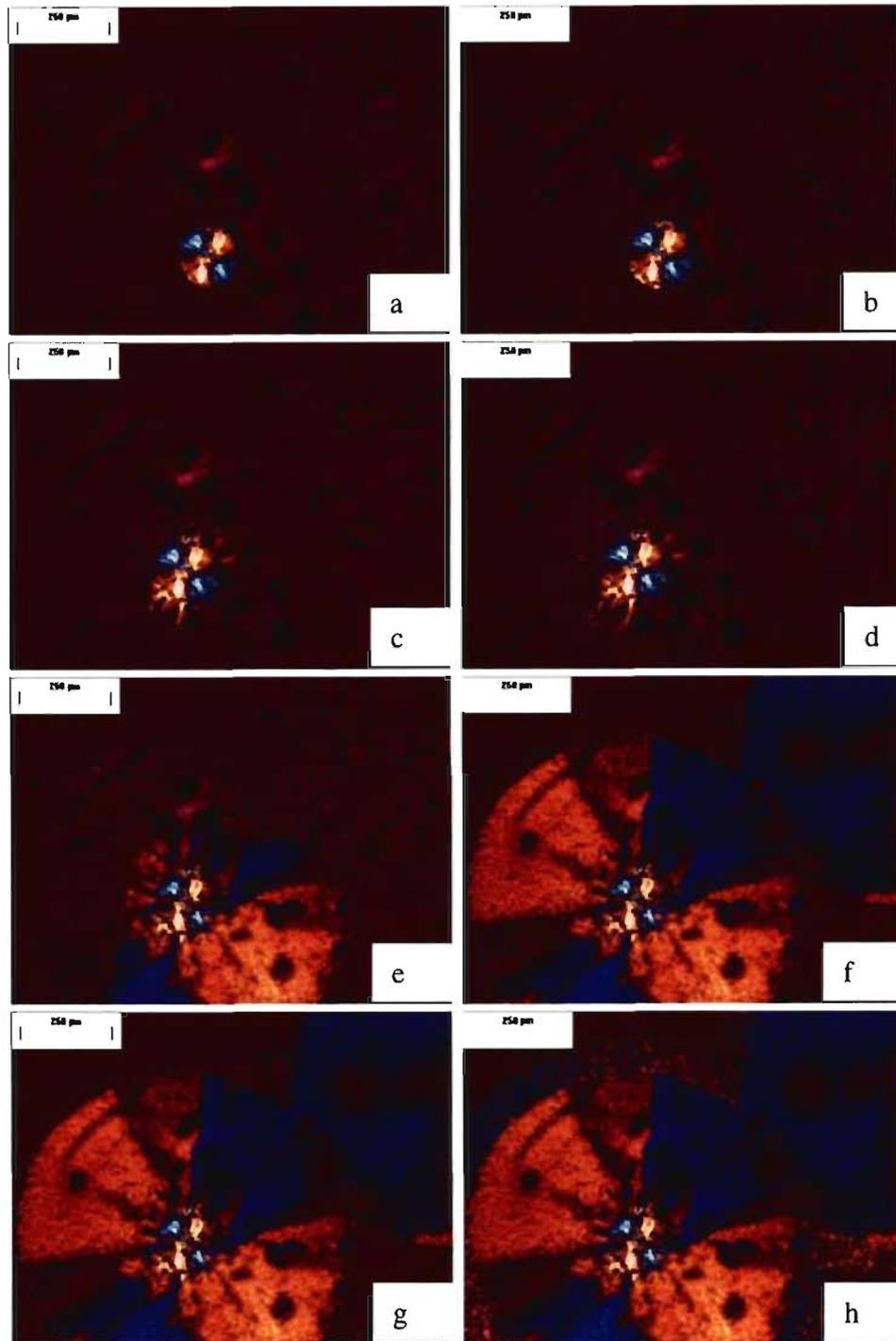


Figure 3-7 : Microphotographies d'un film de PDOL, d'épaisseur 2 μm , cristallisé à 25°C, après un séjour à 10°C pendant 0 s; les microphotographies ont été prises à des temps de a) 0, b) 30, c) 180, d) 690, e) 1740, f) 1770, g) 1800 et h) 2490 s.

Ces changements morphologiques seront discutés dans les paragraphes suivants et seront ainsi notés :

-morphologie I, le sphérolite initial de biréfringence négative;

-morphologie II_a, la deuxième morphologie de faible biréfringence formant une couronne autour de la morphologie I;

-morphologie II_b, la troisième morphologie avec une biréfringence plus élevée que celle de la morphologie II_a, se caractérise souvent par une distribution aléatoire des zones bleues et orangées. Elle est observée au MOP lorsque la morphologie II_a se transforme complètement en changeant de biréfringence;

-morphologie III, le sphérolite de biréfringence négative apparaissant autour de la morphologie II_b.

Il faut noter que cette identification des morphologies observées est différente de celle jusqu'ici utilisée dans la littérature et décrite à la section 1.4.

L'apparition de la morphologie III ne se produit jamais tant que la transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b n'est pas complétée. Cette transformation, caractérisant le changement de biréfringence au MOP de la morphologie II_a en morphologie II_b (figure 3-7f) est très rapide comparativement à la vitesse de croissance des morphologies I, II_a ou III; nous reviendrons sur ce sujet à la section 3.2.1.3. Par contre quand le milieu cristallisant contient des entités cristallines séparées, il peut y avoir des entités où la cristallisation en est déjà rendue à la morphologie III (après les étapes usuelles des morphologies I → II_a → II_b → III) alors que d'autres entités en sont encore à la morphologie II_a. Nous reviendrons aussi plus loin sur ce sujet en relation avec la figure 3.10.

Sur chacune des microphotographies de la figure 3-7, nous voyons des taches noires qui sont des poussières provenant des échantillons. Ces poussières n'influent pas sur les morphologies observées et nous n'en tiendrons pas compte par la suite.

Ces trois morphologies (II_a, II_b et III) sont décrites par Prud'homme et coll., tout comme par Alamo et coll., comme deux phases optiques telles que la Phase I débute par une morphologie de faible biréfringence qui, par la suite, se transforme en une morphologie, de biréfringence plus élevée, laquelle favorise la croissance autour d'elle de la Phase II qui est un sphérolite de biréfringence négative.

3.2.1.2. Morphologies du PDOL cristallisé sous diverses conditions

Les morphologies I, II et III ont été obtenues sous diverses conditions de cristallisation, à des températures de cristallisation variant de 21 à 29°C, à des températures de germination de 10, 11 ou 12°C.. D'une série de conditions à l'autre, le phénomène demeure essentiellement le même mais l'importance relative des trois morphologies est modifiée. Par exemple, la figure 3-8 présente des microphotographies de films de PDOL cristallisé à 25°C après le passage à des températures de germination de 10, 11 et 12°C, pendant 0 s.

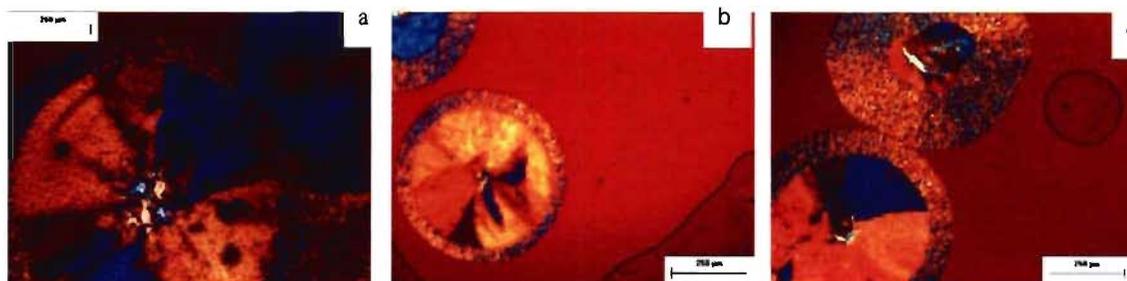


Figure 3-8 : Microphotographies de films de PDOL, d'épaisseur 2 µm, cristallisés à 25°C, après un passage, pendant 0 s, à une température de A) 10°C, B) 11°C, C) 12°C.

Dans chacun de cas de la figure 3-8, nous observons une morphologie I sphérolitique au centre, de dimensions variables. À la figure 3-8a, le sphérolite central a

une dimension $110 \mu\text{m}$, et il devient de faible dimension en 3-8b où il est de $20 \mu\text{m}$, et encore moins visible en 3-8c avec une dimension d'à peu près $13 \mu\text{m}$ (nous verrons à la page suivante que la tendance observée à la figure 3-8 n'est pas représentative). Autour du sphérolite, la morphologie II_b occupe la majorité de la surface de la figure 3-8a; elle est constituée de zones bleue et orangée, les zones orangées aux premier et troisième quadrants et des zones bleues aux deux autres quadrants, ce qui la présente comme un sphérolite à biréfringence positive. En comparaison aux figures 3-8b et 3-8c, il y a une distribution beaucoup plus aléatoire des zones bleues et orangées. Cette morphologie a une dimension de $380 \mu\text{m}$, à la figure 3-8a, et des dimensions respectives de 220 et $260 \mu\text{m}$ aux figures 3-8b et 3-8c (en bas à gauche); dans les trois cas, elle porte une couronne caractérisant la morphologie III. Cette couronne a une largeur de $100 \mu\text{m}$ à la figure 3-8a et de 60 et $80 \mu\text{m}$ respectivement aux figures 3-8b et 3-8c. Elle est à son tour entourée du polymère fondu non encore cristallisé.

À la figure 3-8b, une deuxième entité cristalline apparaît (en haut, à gauche) caractérisée par des morphologies I et II_b de très faibles dimensions (le diamètre de la morphologie II_b est d'environ $120 \mu\text{m}$) et une morphologie III de couronne épaisse d'environ $70 \mu\text{m}$.

L'existence, dans chacun des cas, des deux morphologies II_b et III s'explique par le fait que la transformation complète de la morphologie II_a a déjà eu lieu.

Le tableau 3-III présente le rayon de la morphologie I obtenu à différentes températures de cristallisation, après un passage à une température de germination de 10°C . Une dimension de $51,4 \mu\text{m}$ est observée aux températures T_{cr} de 21 et 29°C , alors qu'une dimension de $30,8 \mu\text{m}$ est observée de 22 à 24°C , et de petites dimensions de $5,9$ et $8,6 \mu\text{m}$ à, respectivement, 25 et 26°C . De ces résultats, il importe de constater qu'aucune corrélation n'est possible entre la température T_{cr} et les dimensions de la morphologie I; en d'autres mots, l'apparition de la morphologie II est aléatoire (la figure 3-8 en fait foi), bien que la séquence $\text{I} \rightarrow \text{II}_a \rightarrow \text{II}_b \rightarrow \text{III}$ soit récurrente.

Tableau 3-III : Dimensions de la morphologie I des films de PDOL cristallisés à différentes températures de cristallisation T_{cr} , après un passage à une température de germination de 10°C pendant 0 s. Un seul essai est rapporté à chaque température, sauf à 25°C , où il y en a cinq.

Température T_{cr} ($^{\circ}\text{C}$)	Rayon de la morphologie I (μm)
21	51,4
22	30,8
23	30,8
24	30,8
25*	102,8; 109,6; 6,8; 53,5; 5,9
26	8,6
27	13,7
28	20,5
29	51,4

Il importe de plus de mentionner, avec le nombre d'essais effectués à 25°C , que les dimensions de la morphologie I ne sont pas reproductibles même avec des T_{cr} et T_{nu} fixes. Nous pouvons donc nous retrouver à la fin de la cristallisation avec une couronne épaisse ou fine de la morphologie II_b , et un contour de la morphologie III peu ou assez important. Nous y reviendrons par la suite.

3.2.1.3. Temps d'apparition des morphologies (II_a , II_b et III)

Dans cette partie, nous tenterons de caractériser les étapes de la transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b puisqu'aucun auteur travaillant sur la cristallisation du PDOL ne s'est penché sur la manière dont a lieu cette transformation.

Les microphotographies, prises à un intervalle de temps de 0,5 s, lors de la cristallisation du PDOL à 25°C après un passage à 10°C pendant 0 s, présentent l'évolution de la transformation d'une morphologie II_a en morphologie II_b (figure 3-9). Un point de coloration bleue apparaît d'abord sur le pourtour de l'entité cristalline, à la figure 3-9b.

Cette coloration bleue se répand sur le reste de la section, figure 3-9c, en atteignant le centre de la structure. La propagation, en éventail, continue de façon radiale, en partant du centre, à la figure 3-9d jusqu'à ce que tout ou presque prenne une coloration bleue, figure 3-9e, sauf une couleur jaune, apparaissant aux quadrants deux et quatre à la figure 3-9f, donnant lieu à l'observation de la morphologie II_b. Une fois complète, de petits cristaux caractérisant la morphologie III apparaissent autour de la morphologie II_b, à la figure 3-9g, et continuent de croître, à la figure 3-9h.

De ces microphotographies, nous constatons que la transformation la morphologie II_a en morphologie II_b est très rapide; à la figure 3-9, la transformation totale a lieu dans environ 2 s. La vitesse de croissance cristalline de la morphologie II_b est donc de l'ordre de $13\,800 \pm 600 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, soit trois ordres de grandeur plus rapide en comparaison de valeurs d'environ $14 \pm 1,4$, $9,4 \pm 0,9$ et $6,3 \pm 0,6 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ correspondant respectivement à la vitesse de croissance radiale des morphologies I, II_a, et III (voir les détails à la section 3.2.1.4).

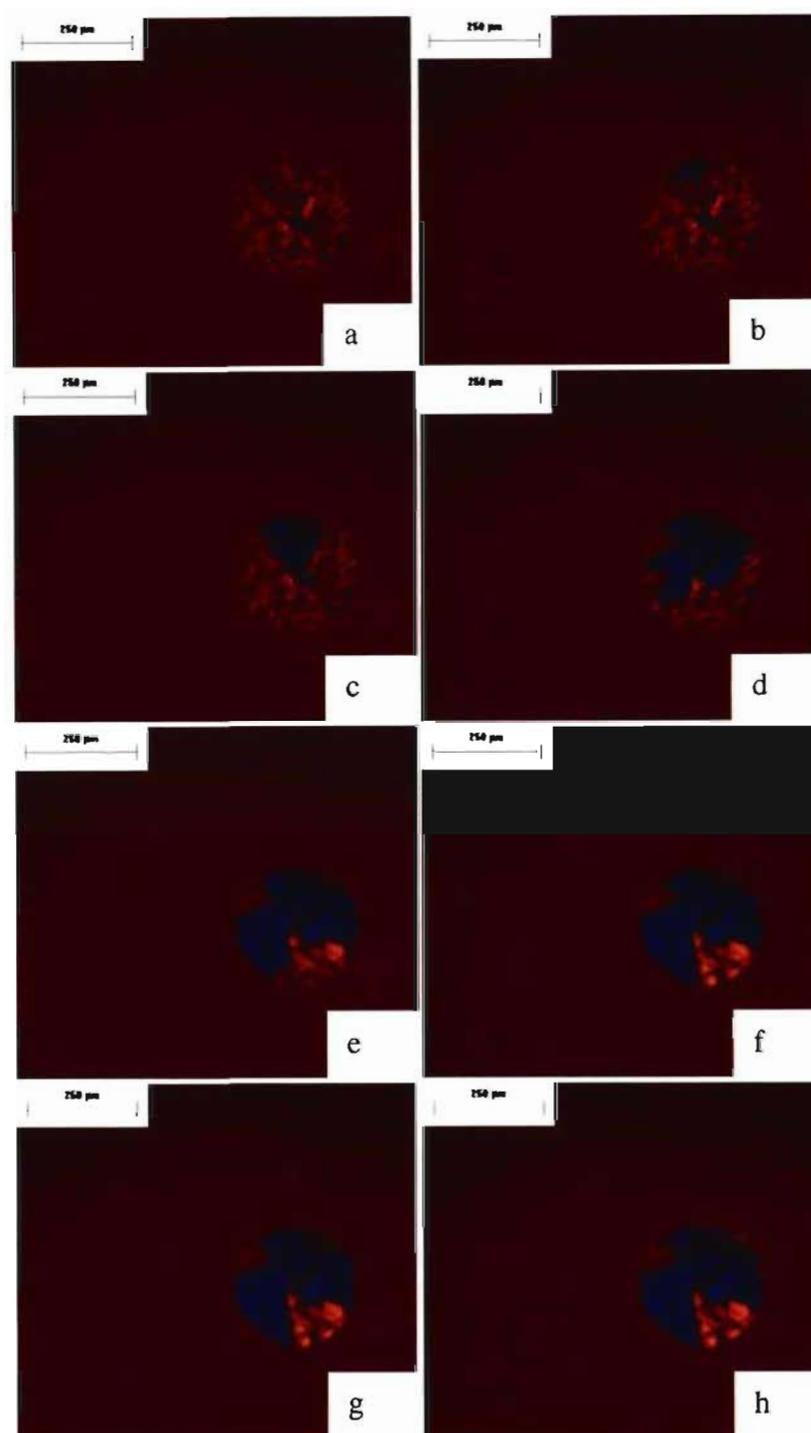


Figure 3-9 : Microphotographies prises à un intervalle de 0,5 s sur l'évolution de la transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b, et de l'apparition de la morphologie III; lors de la cristallisation du PDOL à 25°C. La figure 3-9a présente uniquement la morphologie II_a, la figure 3-9h la morphologie II_b, les autres figures voir le texte pour plus de détails.

Tout comme Archambault et Prud'homme⁸ l'avaient suggéré mais aussi Geil⁴⁰, il est clair que l'apparition de la morphologie III nécessite cette transformation; il semble donc que la morphologie II_b agit comme un agent de germination de la morphologie III, ce que ne peut faire la morphologie II_a. La figure 3-10 présente les différentes étapes d'une transformation obtenue lors d'une rencontre de deux morphologies II_a et III, lors de la cristallisation du PDOL à 25°C après un passage à 10°C pendant 0 s. La figure 3-10a présente deux zones distinctes dont une avec une morphologie II_a autour d'une morphologie I (en haut à gauche), l'autre avec une morphologie III sur une morphologie II_b (en bas à droite) vu que la transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b a déjà eu lieu, c'est la très fine couche "bleuâtre" en bordure du cercle.

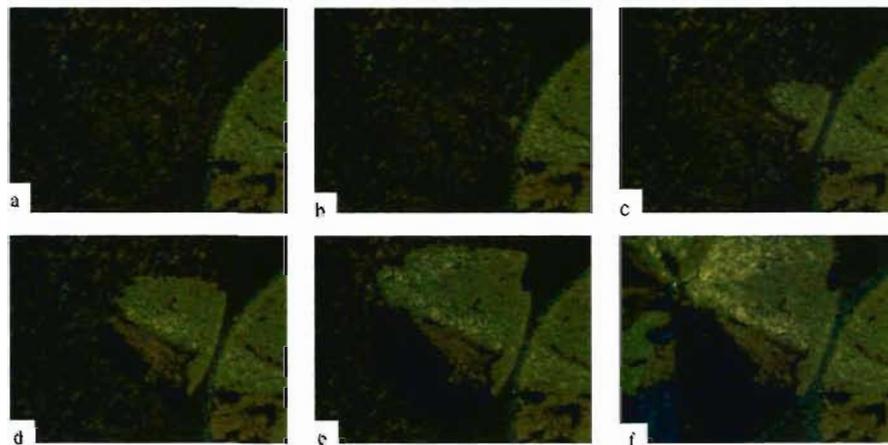


Figure 3-10 : Microphotographies, prises à un intervalle de 30 s, de la transformation complète de la morphologie II_a en morphologie II_b suite à sa rencontre avec une morphologie III lors d'une cristallisation du PDOL à 25°C. Le réglage de la luminosité du microscope ressort la couleur jaune foncée en verte.

La rencontre de la morphologie II_a avec la morphologie III, figure 3-10b, induit le début de la transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b par un début de coloration verte à l'extrémité de la morphologie II_a, au point de rencontre entre les deux

entités. Cette coloration se propage, à la figure 3-10c, et occupe une grande proportion de la zone touchée, à la figure 3-10d, pour atteindre le centre, à la figure 3-10e, et se compléter à la figure 3-10f avec l'apparition instantanée de la morphologie III. Tout au long de cette transformation, de la figure 3-10b à la figure 3-10e, la morphologie III déjà existante, à la figure 3-10a, continue de croître.

Des figures 3-10, nous concluons, tout comme Geil⁴⁰ l'avait suggéré, que la rencontre entre deux morphologies II_a et III favorise la transformation immédiate, voire dans un court délai, de la morphologie II_a en morphologie II_b. Suite à l'existence simultanée de ces deux morphologies II_a et III, nous excluons la possibilité de pouvoir attribuer une dimension critique, comme l'avait suggérés Alamo et coll.³⁹, à la morphologie II_a afin d'amorcer sa transformation en morphologie II_b.

Nous avons déjà évoqué à plusieurs reprises la difficulté de prédire quand se produit la transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b (sections 3.2.1.1 et 3.2.1.2). En effet, le phénomène semble aléatoire, se produisant quelques fois quelques minutes seulement après le début de la croissance de la morphologie II_a et, d'autres fois, plus d'une heure plus tard. Pour illustrer cette variabilité, des mesures détaillées faites sur douze films de PDOL cristallisés à 25°C sont présentées au tableau 3-IV. Le temps moyen auquel se produit la transformation est de 36 ± 24 min, mais avec des variations énormes (comme l'indique d'ailleurs l'écart type), avec les valeurs de 2,5 ou 5 minutes à une extrémité et de 65 ou 85 minutes à l'autre extrémité; ces résultats confirment à nouveau que la transformation débute de façon aléatoire comme mentionné par Geil⁴⁰.

Tableau 3-IV : Début de transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b sur des films de PDOL cristallisés à 25°C.

Film de PDOL cristallisé	Temps (min)*
1	35
2	25
3	20
4	20
5	40
6	40
7	45
8	5
9	2,5
10	65
11	55
12	85

* temps à partir du moment où l'échantillon atteint 25°C.

3.2.1.4. Vitesse de croissance radiale du poly(1,3)dioxolanne

Cette partie consiste à mesurer la variation de la taille des morphologies obtenues (I, II ou III) en fonction du temps. Cette mesure permettra de calculer la vitesse de croissance de chacune : G_I , G_{II} et G_{III} . Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de PDOL cristallisés à 25°C, après un bref passage (pour la germination) à 10, 11 et 12°C (figures 3-11, 3-12 et 3-13 respectivement).

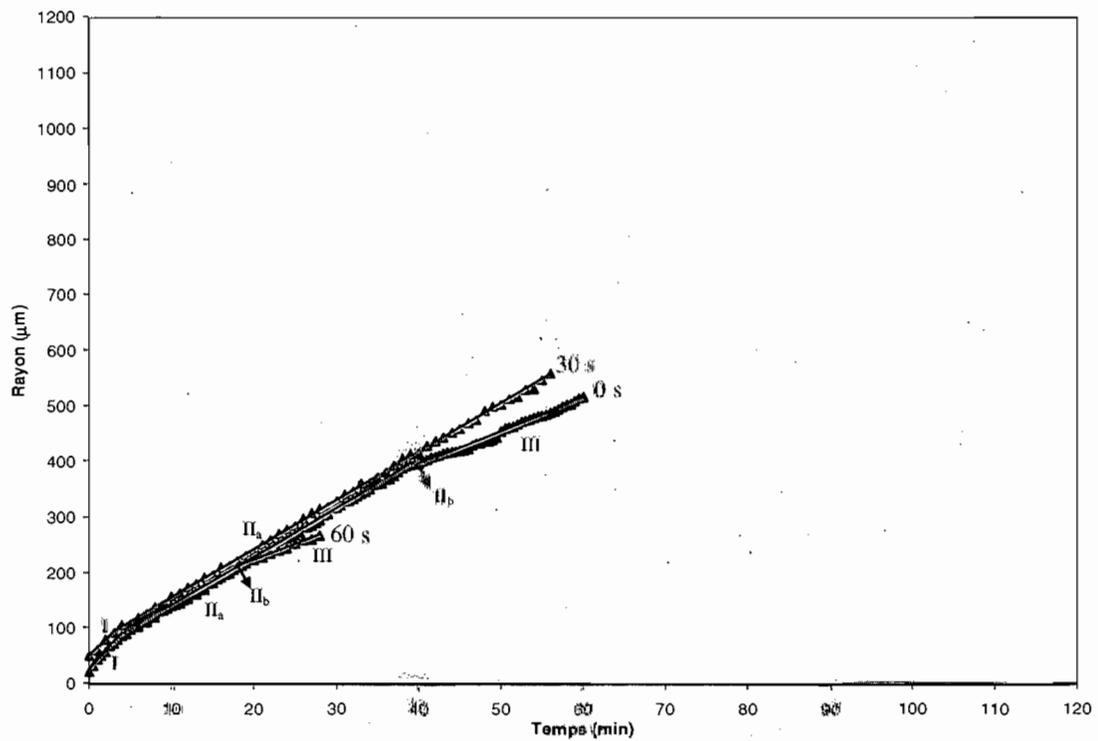


Figure 3-11 : Rayon en fonction du temps, lors de la cristallisation du PDOL à 25°C, après un passage à 10°C pendant 0, 30 ou 60 s. Il faut noter que les mêmes échelles ont été choisies pour les figures 3-11, 3-12 et 3-13 afin d'en faciliter la comparaison. De plus, les courbes s'arrêtent quand les entités cristallines entrent en contact les unes avec les autres ou que la taille des sphérolites devient grande et déborde du champ d'observation du microscope, et que l'observation devient impossible.

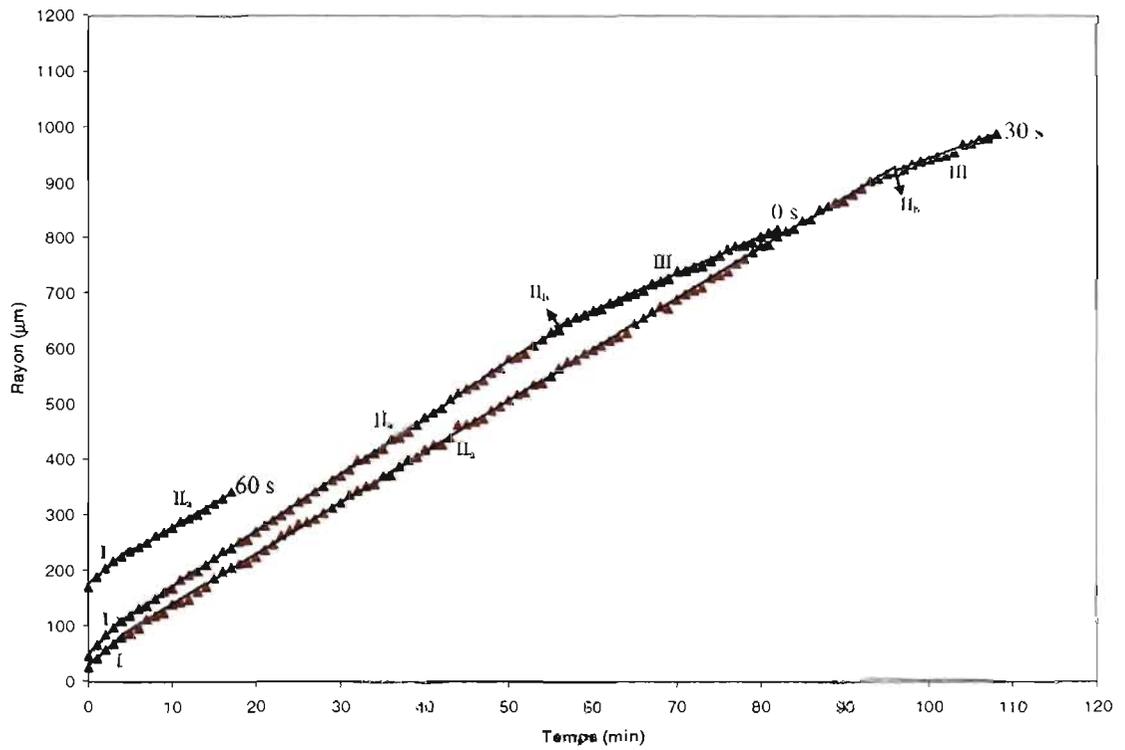


Figure 3-12 : Rayon en fonction du temps, lors de la cristallisation du PDOL à 25°C , après un passage à 1.1°C pendant 0, 30 ou 60 s.

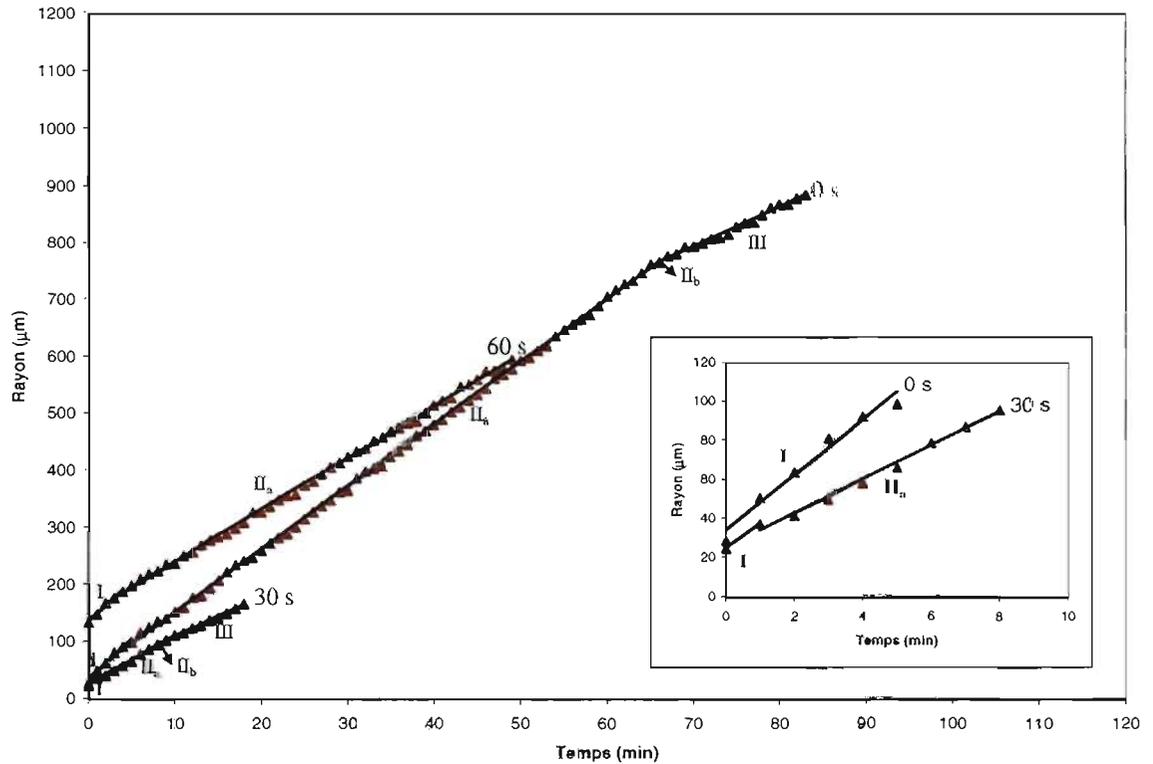


Figure 3-13 : Rayon en fonction du temps, lors de la cristallisation du PDOL à 25°C, après un passage à 12°C pendant 0, 30 ou 60 s.

Les figures 3-11, 3-12 et 3-13 montrent la variation du rayon des entités cristallines en fonction du temps, et chacune des droites représente la croissance d'une morphologie dont la pente est la vitesse de croissance. On remarque d'abord, dans tous les cas, que la pente décroît lorsque la morphologie suivante apparaît. Le point d'intersection observé entre deux droites correspondant à la croissance des morphologies II_a et III représente la morphologie II_b.

Or, le temps d'apparition de la morphologie II_b est dans tous les cas variable. La figure 3-11, obtenue sous des conditions de cristallisation à 25°C, après un passage à 10°C, permet d'observer une morphologie II_a qui apparaît toujours à un maximum de temps n'excédant pas 4 minutes, alors que les figures 3-12 et 3-13, obtenues après cristallisation à

25°C, après un passage à 11 et 12°C respectivement, présentent une morphologie II_a qui apparaît toujours autour de la morphologie I à un maximum de temps n'excédant pas 5 minutes.

Les valeurs spécifiques de G obtenues des figures 3-11, 3-12 et 3-13 sont rapportées au tableau 3-V. Les valeurs de G présentent pour chaque morphologie (I, II ou III) une très faible variation. La vitesse de croissance G, indépendamment de T_{nu} et de t_{nu}, évolue de sorte que $G_{(I)} > G_{(IIa)} > G_{(III)}$, avec des valeurs respectives de $14,0 \pm 1,4 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, $9,4 \pm 0,9 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ et $6,3 \pm 0,6 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, à 25°C. Comme déjà décrit à la section 3.2.1.3, les vitesses de croissance des morphologies (I, II_a et III) sont beaucoup plus faibles que celle de la transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b.

Archambault et Prud'homme⁸ ont également observé deux phases optiques dans le PDOL dont une Phase I débutant par une morphologie de faible biréfringence qui, en se transformant en morphologie de biréfringence élevée, favorise autour d'elle la croissance de la Phase II qui est un sphérolite classique. Ils ont caractérisé les deux phases du PDOL par deux vitesses de croissance radiale de $0,255 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (soit $15,3 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) pour la Phase I et de $0,24 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (soit $14,4 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) pour la Phase II. L'évolution de ces valeurs de G est en accord avec celles obtenues dans notre étude, à savoir $G_{(IIa)} > G_{(III)}$. Quant à Alamo et coll., ils observent également ces deux phases optiques, mais aussi que $G_{(III)} > G_{(IIa)}$, en contradiction avec nos résultats. Ils proposent finalement une taille critique, de dimension non spécifiées de la Phase I (morphologie II_a) pouvant induire sa transformation complète et la croissance instantanée de la Phase II³⁹ (morphologie III); cette proposition est en contradiction avec les résultats obtenus sous les conditions décrites dans l'étude actuelle.

Tableau 3-V : Vitesse de croissance G obtenue lors de la cristallisation du PDOL à 25°C, après un saut à T_{nu} pendant un temps t_{nu} .

T_{nu} (°C)	t_{nu} (s)	G	
		mode	$\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$
10	0	I	16,3
10	30	I	14,2
10	60	I	-
11	0	I	15,5
11	30	I	13,3
11	60	I	12,6
12	0	I	14,1
12	30	I	12,5
12	60	I	13,6
10	0	II _a	8,7
10	30	II _a	8,8
10	60	II _a	9,0
11	0	II _a	10,2
11	30	II _a	9,2
11	60	II _a	8,9
12	0	II _a	11,0
12	30	II _a	8,7
12	60	II _a	9,1
10	0	III	6,0
10	30	III	-
10	60	III	5,6
11	0	III	6,7
11	30	III	5,6
11	60	III	-
12	0	III	7,0
12	30	III	6,8
12	60	III	-

3.2.1.5. Vitesse de croissance radiale de la morphologie II_a

La vitesse de croissance radiale de la morphologie II_a a été non seulement mesurée à 25°C, tel que rapporté dans les paragraphes précédents, mais aussi de 21 à 29°C. La figure 3-14 présente la variation de la vitesse $G_{(II_a)}$ en fonction de la température T_{cr} , lors de la cristallisation du PDOL après un passage à 10°C pendant 0 s.

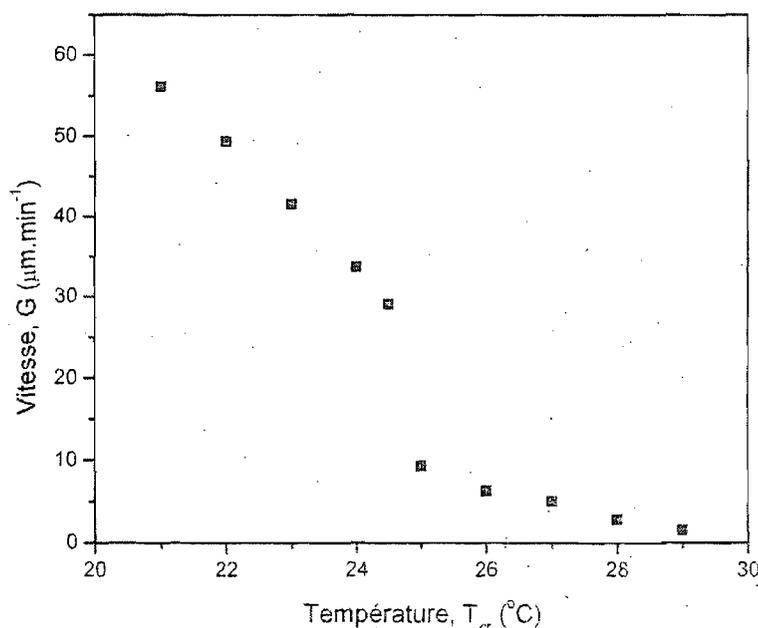


Figure 3-14 : Vitesse de croissance radiale de la morphologie II_a en fonction de la température de cristallisation (T_{cr}) du PDOL après un passage à 10°C pendant 0 s.

La courbe obtenue montre une décroissance de la vitesse avec une élévation de la température avec des valeurs de $G_{(II_a)}$ se situant entre 53,4 et 1,8 $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ pour des températures allant de 21 à 29°C respectivement. La décroissance de G devient notamment

prononcée en passant de 24 à 25°C où G varie de 33,8 à 8,6 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Bien qu'il puisse apparaître, à première vue, qu'il y a une chute drastique de G , pour des raisons inconnues, des mesures additionnelles effectuées par D^r Fraschini⁴⁶ ont montré une diminution régulière de G en fonction de la température comme c'est toujours le cas pour les polymères¹⁴. La décroissance de G avec l'élévation de la température de cristallisation est due au facteur entropique qui rend difficile la formation d'un germe stable lorsqu'on approche de la température de fusion.

Archambault et Prud'homme⁸ observent également une décroissance de la vitesse G de la Phase I de 0,255 à 0,0021 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (soit 15,3 à 0,126 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) avec une élévation de la température allant de 25 à 34°C, et ces résultats sont en accord avec les nôtres si ce n'est qu'ils diffèrent d'un facteur de moins de 2.

3.2.1.6. Détermination de la température de fusion des morphologies II_b et III

La figure 3-15 présente des microphotographies du PDOL cristallisé à 25°C, après un passage à 10°C pendant 0 s, puis chauffé de 53 à 60°C, à une vitesse de chauffe de 1°C.min⁻¹.

Nous observons à 53°C, à la figure 3-15a, deux zones distinctes présentant chacune une morphologie III sphérolitique de biréfringence négative formant une couronne autour de la morphologie II_b, deux cercles dont l'un est majoritairement bleu, en bas à gauche, et l'autre est majoritairement orange, en haut à droite; au centre de la morphologie II_b, la morphologie I sphérolitique présente de très faibles dimensions; en fait elle est à peine visible au centre des deux cercles de morphologie II_b. À 54°C, à la figure 3-15b, un début d'atténuation de la coloration de la morphologie III est observée. Cette atténuation s'accroît à 55°C, à la figure 3-15c, et encore plus à 56°C, à la figure 3-15d. À 57°C, à la figure 3-15e, l'atténuation est autant plus prononcée qu'il devient difficile de visualiser la morphologie III, qui va complètement disparaître à 58°C, à la figure 3-15f. C'est

uniquement sur cette microphotographie que la frontière entre les zones du haut et du bas des morphologies III disparaît complètement pour simplement laisser la place à du polymère fondu. Quant à la morphologie II_b, aucun changement n'est observé de 53 à 56°C. Ce n'est qu'à partir de 57°C, à la figure 3-15e, que les pourtours de la morphologie II_b deviennent flous et que sa coloration s'atténue légèrement, et à 58°C, à la figure 3-15f, où la zone de morphologie II_b semble rétrécir. Ses dimensions se réduisent d'autant plus à 59°C, à la figure 3-15g, et disparaissent complètement à 60°C, à la figure 3-15h.

En résumé, dans ces microphotographies (figure 3-15), la morphologie II_b est caractérisée par une température de fusion allant de 57 à 60°C alors que la morphologie III se caractérise par une température de fusion allant de 54 à 57°C.

Les études faites au MOP sur la cristallisation du PDOL à 27°C par Prud'homme et coll.³⁸ montrent une fusion complète du sphérolite caractérisant la Phase II à 59°C, suivi par une fusion à 61°C de la phase interne caractérisant la Phase I. Donc ces auteurs s'attribuent une température de fusion de la Phase I (ici morphologie II_b) plus élevée que celle de la Phase II (morphologie III), en accord avec nos propres résultats bien que les températures de fusion ici observées soient moins élevées de 1 ou 2 degrés. Ces différences pourraient être dues à des conditions de cristallisation légèrement différentes ou à des échantillons de masses molaires différentes. En effet Prud'homme et coll.³⁸ mentionnent des masses molaires de 10 000 et 30 000 g.mol⁻¹ alors que nous avons déterminé (tableau 3-I) une valeur de 5 100 g.mol⁻¹. Il n'est pas impossible que les échantillons de PDOL se soient légèrement dégradés au cours des années.

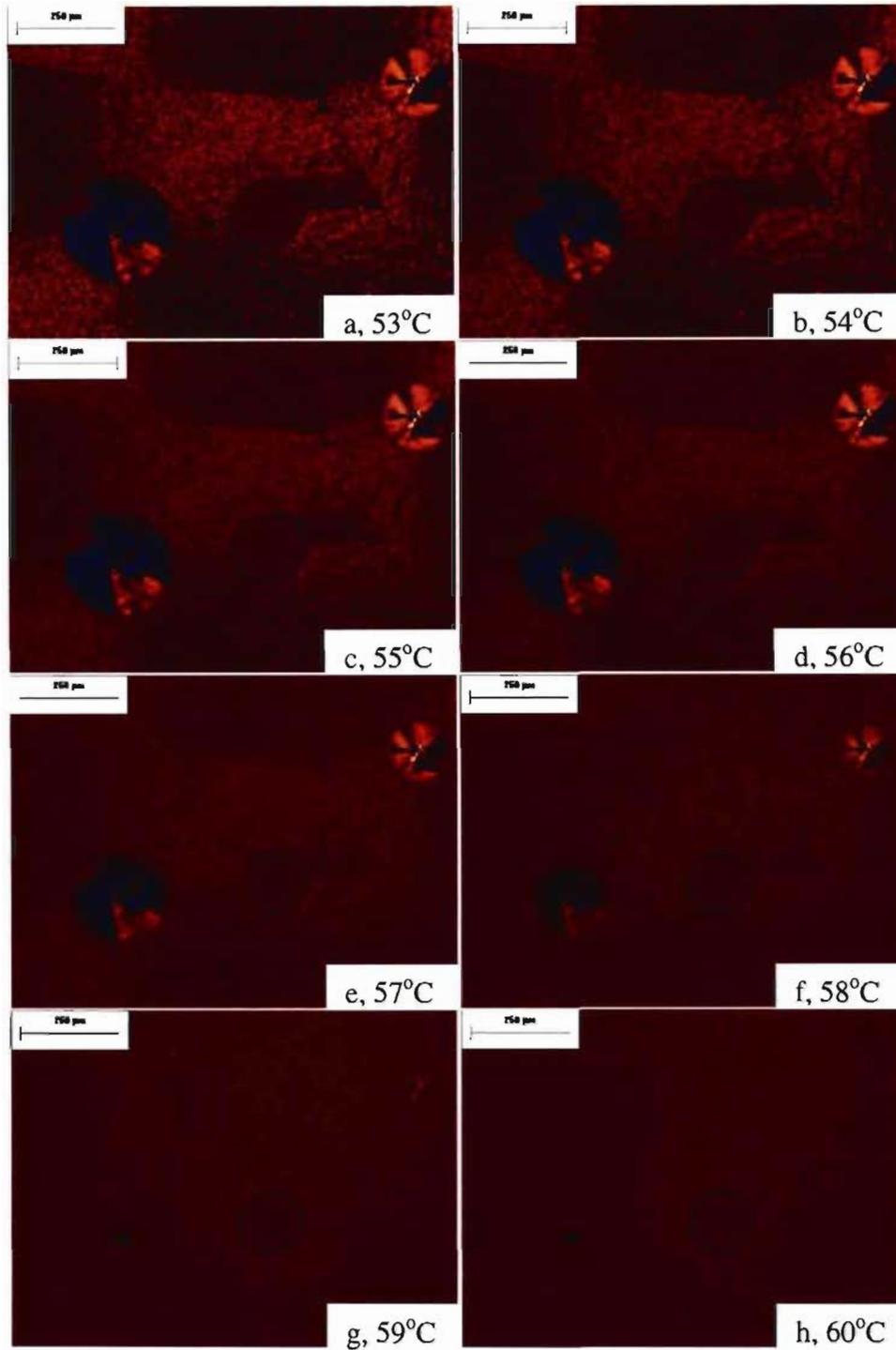


Figure 3-15 : Microphotographies du PDOL cristallisé à 25°C, puis fondu à une vitesse de chauffe de 1°C.min⁻¹. Les microphotographies ont été prises aux températures indiquées au coin inférieur droit, le quasi-cercle au centre de la photo est une bulle d'air qu'il faut ignorer.

3.2.2 DSC du poly(1,3)dioxolanne

3.2.2.1. Température de fusion du poly(1,3)dioxolanne

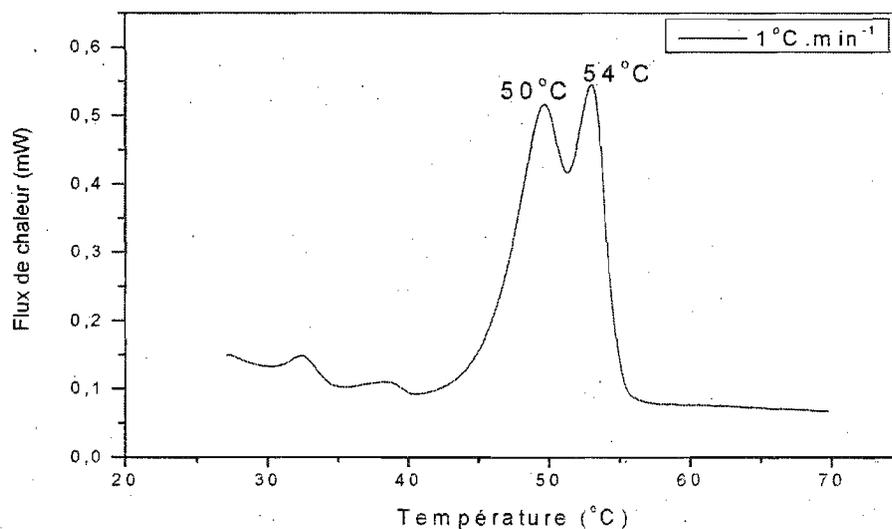


Figure 3-16 : Analyse DSC du PDOL, cristallisé à 25°C, chauffé à 1°C.min⁻¹.

Afin de confirmer les températures de fusion observées par microscopie, la figure 3-16 présente un thermogramme du PDOL cristallisé à 25°C, après un passage à 10°C pendant 0 s, chauffé à une vitesse de 1°C.min⁻¹. Ce thermogramme montre deux pics de fusion de forte intensité, proches et voisins. Ces pics ont des valeurs au sommet respectives de 50 et 54°C, et ils ont également été obtenus à des vitesses de chauffe de 5, 10 et 20°C.min⁻¹.

La désignation des pics se fait en considérant les résultats obtenus au MOP, et permet ainsi d'associer la morphologie III au pic de basse température alors que la morphologie II_b est associée au pic de haute température. La différence de température de fusion entre le MOP et la DSC serait peut-être due au support utilisé pour cristalliser le PDOL dans ces deux techniques dans la mesure où une lame de verre est utilisée comme support du PDOL lors de sa cristallisation au MOP, et une capsule d'aluminium comme support du PDOL lors de sa cristallisation en DSC.

Au vu de ces résultats, il semble que la morphologie II_b ait une stabilité plus élevée que la morphologie III. Par contre, Prud'homme et coll. observent également deux pics de fusions distincts, et suite à un recuit à 35°C, ils constatent une Phase II plus stable que la Phase I, avec une intensité de Phase II croissante alors que celle de la Phase I se réduit considérablement³⁸. Ce comportement suggère, à l'inverse, une Phase II (morphologie III) plus stable que la Phase I (ici morphologie II_b), malgré les températures de fusion respectives de ces deux phases.

La figure 3-16 montre, en plus des pics principaux à 50 et 54°C, deux pics de faible intensité à 33 et 40°C; ils sont reproductibles. Nous n'en connaissons pas la source.

3.2.3. Microscopie à force atomique du poly(1.3)dioxolanne

Afin de mieux caractériser la nature des morphologies II_a, II_b, et III, et la transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b, nous avons utilisé la microscopie AFM. La figure 3-17, montre une morphologie II_b à gauche de l'interface et une morphologie III à droite.

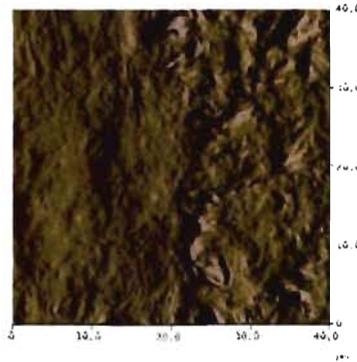


Figure 3-17 : Image AFM en amplitude, obtenue lors de la cristallisation du PDOL à 25°C. Focalisation sur les morphologies II_b (à gauche) et III (à droite).

La morphologie II_b présente une surface avec des lamelles à plat, et des dislocations vis, alors que la morphologie III montre une surface avec un mélange de lamelles sur la tranche et à plat.

La figure 3-18 présente des images focalisées sur les surfaces des morphologies II_a, II_b et III. La surface de la morphologie III, à la figure 3-18a, montre des lamelles à plat et sur la tranche, comme à la figure 3-17, et ces lamelles sont posées dans un désordre complet. La surface de la morphologie II_a, à la figure 3-18b, montre des dislocations vis (*flèche bleue sur la figure 3-18b*), comme à la surface de la morphologie II_b, à la Figure 3-18c, (*flèches bleues sur la figure 3-18c*).

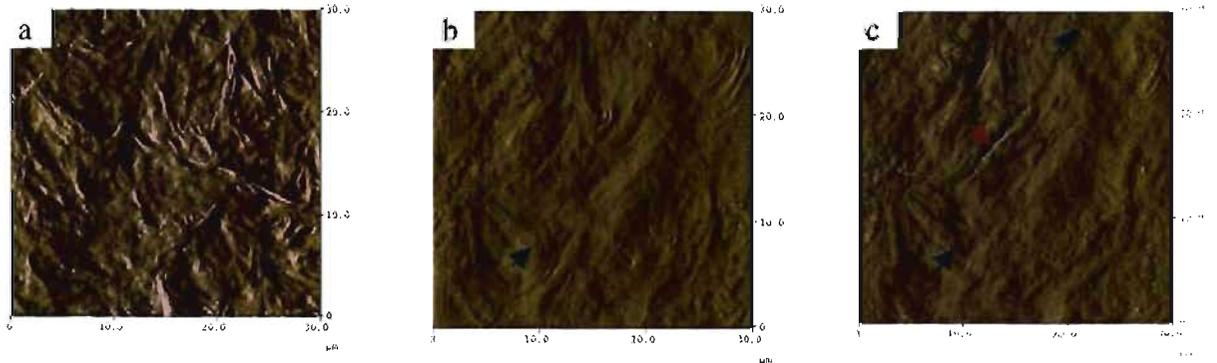


Figure 3-18 : Images AFM en amplitude obtenues lors de la cristallisation du PDOL à 25°C a) de la morphologie III, b) de la morphologie II_a et c) de la morphologie II_b.

Ces figures 3-18 permettent de différencier la morphologie III des deux autres morphologies (II_a et II_b), mais elles ne différencient pas la morphologie II_a de la morphologie II_b. En effet, sans savoir laquelle des microphotographies correspond à quelle morphologie, il s'avère impossible d'en faire l'attribution.

Or, nous savons, par nos observations en MOP, que la morphologie III est sphérolitique. Quant aux morphologies II_a et II_b, le microscope optique polarisant (MOP) indique un changement visuel (voir les sections 3.2.1.1 et 3.2.1.3) qui permet de les caractériser, mais ce changement important ne se traduit pas sur les images AFM. Le seul changement notable à la surface de ces morphologies héritiques, lors de la transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b, est l'observation de l'apparition de quelques craquelures (*flèche rouge sur la figure 3-18c*). Geil a également observé la cristallisation du PDOL au microscope électronique⁴⁰, et a observé des craquelures à la surface de la morphologie II_b.

Nous complétons ces observations par des images AFM en amplitude et en phase, focalisées sur ces craquelures tel que présenté à la figure 3-19.

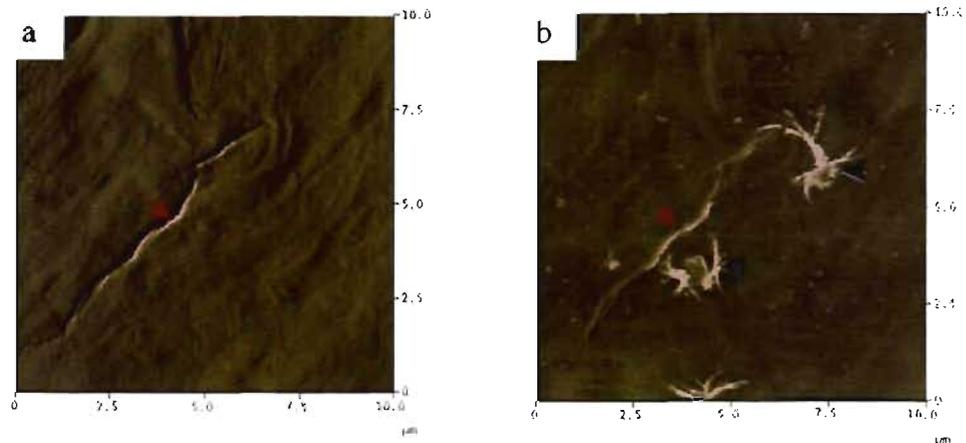


Figure 3-19 : Images AFM focalisées sur une zone de craquelures présentes en II_b , a) en amplitude et b) en phase.

Ces images AFM montrent en amplitude, à la figure 3-19a les craquelures comme des dislocations vis alors qu'en phase, à la figure 3-19b, en plus des mêmes observations qu'en amplitude, elles montrent aux alentours des craquelures des germes dans un espace réduit sans éventuelle croissance (flèches noires sur la figure 3-19b). L'apparition de germes à la surface de la morphologie II_b pourrait être due à un nouveau réarrangement de la chaîne de PDOL, lequel est également associé, selon Saraf et Porter²⁵, à un nouveau réseau cristallin présentant des dimensions différentes que le cristal précédent, de même qu'une nouvelle compacité du nouveau cristal qui serait peut être à l'origine des craquelures. Selon Saraf et Porter²⁵, le PDOL fait partie de la catégorie de polymères pour lesquels un changement de conformation de chaîne induit aussi un changement de structure cristalline lors de la déformation.

Il serait intéressant de comparer des résultats de cristallisation du PEG et du POM avec ceux du PDOL puisque, comme démontré en introduction, le PDOL est le copolymère statistique de ces deux polymères. Le POM présente une T_f de 180°C ^{20,45}, donc beaucoup plus élevée que celle du PDOL. Par contre, le PEG a une T_f semblable à celle du PDOL. Des études de cristallisation et de morphologie existent pour ces deux polymères⁴⁷, mais

elles sont beaucoup plus nombreuses dans le cas du PEG. Dans ces deux cas, plusieurs morphologies, ont été rapportées, exemple sphérolites, hédrites, etc⁴⁷. Ces morphologies sont habituellement obtenues suite à des cristallisations isothermes à des températures différentes. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'exemples où deux morphologies différentes étaient obtenues par cristallisation isotherme, ou d'exemple de transformation morphologique ultérieure à la cristallisation initiale, comme rapporté pour le PDOL dans ce mémoire.

CHAPITRE 4 : Conclusion générale

Notre étude sur la cristallisation a porté sur un échantillon de PDOL de masse molaire moyenne en nombre de 5100 g.mol^{-1} . Les conditions de cristallisation isotherme sont telles que le film de PDOL est d'abord amené brièvement, avant la cristallisation (T_{cr}) entre 21 et 29°C, à une température de germination de 10, 11 ou 12°C afin d'induire rapidement la germination.

L'étude de la cristallisation, suivie principalement par microscopie optique polarisante, a mis en évidence quatre morphologies (I, II_a, II_b et III) à partir d'une température de cristallisation de 21°C, tel qu'illustré à la figure 4-1.

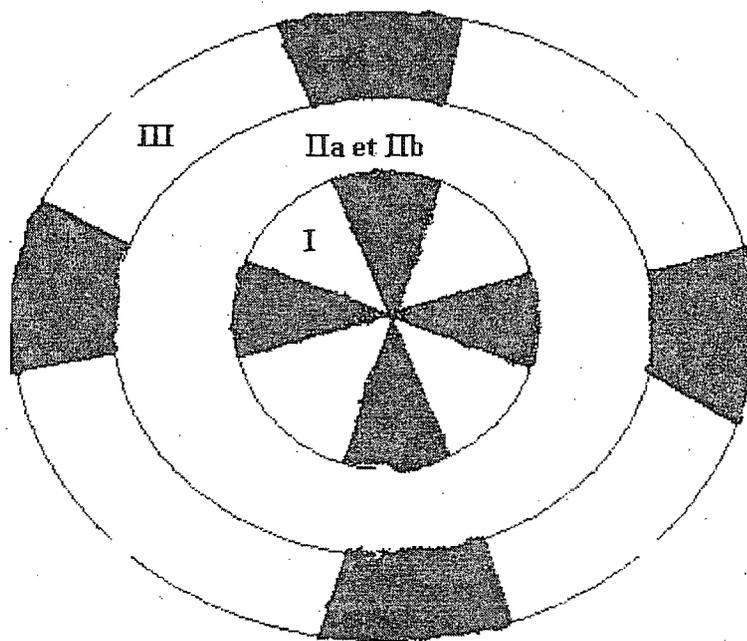


Figure 4-1 : Schéma des morphologies (I, II et III) du PDOL obtenues à partir de 21°C, sous les conditions de cristallisation de notre étude.

La morphologie I est un sphérolite, de biréfringence négative, autour duquel croît en couronne la morphologie II_a, de faible biréfringence. Par la suite, la morphologie II_a se transforme complètement en morphologie II_b, de biréfringence élevée. La morphologie II_b induit par la suite la croissance autour d'elle de la morphologie III, également sphérolitique, de biréfringence négative.

Les morphologies I, II_a et III sont caractérisées par une vitesse de croissance radiale qui évolue suivant $G_{(I)} > G_{(II_a)} > G_{(III)}$, avec des valeurs respectives de $14,0 \pm 1,4$, $9,4 \pm 0,9$ et $6,3 \pm 0,6 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, lors de la cristallisation du PDOL à 25°C. Ces vitesses sont beaucoup plus faibles que celle de la transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b, qui est de l'ordre de $230 \pm 10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à 25°C. La transformation de la morphologie II_a en morphologie II_b, décrite comme agent de germination de la morphologie III, se produit de façon sectorielle et radiale. Elle débute par l'apparition d'une coloration à l'extrémité d'une zone du pourtour de la morphologie II_a, puis se répand jusqu'au centre tout en se propageant en éventail. La distribution des couleurs bleue ou orangée, en microscopie optique polarisante, dans la morphologie II_b procède très souvent de façon aléatoire mais, parfois, donne lieu à la formation d'un sphérolite de biréfringence positive caractérisant la morphologie II_b.

Une fois la transformation complétée, les morphologies II_b et III ont une température de fusion, T_f , observée en microscopie, allant respectivement de 57 à 60°C et de 54 à 57°C. Des résultats similaires sont obtenus en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) où deux pics, avec des valeurs au sommet respectives de 54 et 50°C, se retrouvent dans la zone de fusion allant de 42,3 à 55,4°C, et cela peu importe la vitesse de chauffe (1, 5, 10 ou 20°C·min⁻¹). La morphologie III est associée au pic de basse température alors que la morphologie II_b est associée au pic de haute température.

Le microscope à force atomique (AFM) a permis de caractériser les surfaces des morphologies II_a, II_b et III. La surface de la morphologie III montre des lamelles à plat et sur la tranche, typique d'une morphologie sphérolitique, alors que les deux morphologies II_a et II_b montrent des surfaces sur lesquelles se trouvent uniquement des lamelles à plat

avec des dislocations vis, caractéristiques des morphologies héritiques. La surface de la morphologie II_b présente des craquelures sur les images AFM en amplitude; il en est de même des images AFM en phase si ce n'est qu'elles présentent en plus des germes autour de ces craquelures. Une explication plausible de cette différence pourrait être due à un nouveau réarrangement de la chaîne de PDOL dans un nouveau réseau cristallin puisque, selon Saraf et Porter²⁵, le PDOL change de structure cristalline suite à la déformation.

Ces deux phases sont caractérisées par deux vitesses de croissance qui évoluent telles que $G_{(\text{Phase I})} > G_{(\text{Phase II})}$; les mesures de vitesse de la morphologie II_a, à partir de 25°C, faites par Archambault et Prud'homme⁸ montrent des résultats semblables aux nôtres, la différence étant de moins d'un facteur 2. Ils observent une vitesse de transformation de la Phase I du PDOL cristallisé à 25°C, de l'ordre de $3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, qui est plus élevée que celles de deux phases optiques⁸.

La transformation d'une morphologie à une autre lors de la cristallisation d'un polymère tel qu'observée dans cette étude n'a pas, à notre connaissance, d'équivalent chez un autre polymère. L'exemple le plus semblable est celui du polypropylène isotactique (i-PP) qui, dans un intervalle de température allant de 134 à 138°C, lors d'une cristallisation isotherme, présente des sphérolites de biréfringence mixte^{21,22}. Ces sphérolites sont caractérisés par deux phases optiques dont une phase interne sphérolitique à biréfringence positive, autour de laquelle croît une phase externe, sphérolitique, à biréfringence négative²². L'existence de ces deux phases dans le i-PP ne se fait pas à travers un changement de morphologie de la phase interne comme dans le cas du PDOL.

Cependant, dans le cas des petites molécules, Chen et coll. se sont posés des questions sur la germination croisée, notamment sur la sélectivité faisant que certains polymorphes ne peuvent exister sans la germination d'un autre polymorphe, et sur la stabilité de ces polymorphes n'obéissant pas nécessairement à la loi d'Ostwald selon laquelle un polymorphe moins stable se convertit par la suite en un polymorphe de stabilité plus élevée⁴⁸. Leur étude a été faite avec une molécule du nom de 5-méthyl-2-[(2-nitrophényl)amino]-3-thiophénecarbonitrile (ROY pour "Red, Orange, Yellow")⁴⁸ qui

présente différentes structures cristallines associées chacune à une couleur rouge, jaune, ou orange. Parmi ces structures, il existe le cristal Y04 pour "Yellow-2004" de couleur jaune, qui croît spontanément à la température ambiante lors d'une cristallisation dans le fondu. Ce cristal se convertit par la suite en un cristal R pour "Red", de couleur rouge, lequel favorise autour de lui la croissance instantanée du cristal YN pour "Yellow Needle", de couleur jaune. Bien que le polymorphe R ait une vitesse de croissance beaucoup plus rapide que celle du Y04, sa vitesse est plus faible que celle du polymorphe YN. Des mesures d'énergie libre en fonction de la température octroient au polymorphe R une stabilité plus élevée que celle du polymorphe YN.

Il existe certaines similitudes entre nos conclusions sur la cristallisation du PDOL et les observations sur le ROY. En effet, nous avons par exemple observé que la croissance de la morphologie III nécessite la présence de la morphologie II_b, et, de la même façon, la morphologie II_a ne peut exister sans la morphologie I. Il s'agit donc d'une situation où il y a sélectivité dans la séquence d'apparition des morphologies, via un phénomène de germination croisée.

Par contre, la morphologie II_b a une température de fusion plus élevée que la morphologie III, ce qui semble indiquer que cette dernière a une stabilité moins élevée que la morphologie II_b. Ce résultat semble être en contradiction avec la loi d'Ostwald suivant laquelle on doit passer à des polymorphes de stabilité de plus en plus grande. Dans le cas du ROY, cet ordre de stabilité n'est pas non plus respecté. Autre différence entre le PDOL et le ROY; dans ce dernier cas, chaque nouveau polymorphe croît à une vitesse plus rapide que le précédent, ce qui pourrait expliquer l'absence du polymorphe précédent pour des raisons purement cinétiques. Dans le cas du PDOL, l'ordre est inversé et la vitesse de croissance ne peut expliquer la présence du nouveau polymorphe.

À première vue, les morphologies I et III semblent très semblables, étant toutes deux sphérolitiques et de biréfringence négative. Seule la diffraction des rayons X permettra de dire s'il s'agit d'une seule et unique structure cristalline bien que des mesures de fusion, en MOP ou DSC, devraient indiquer si la température de fusion est la même.

Les hypothèses élaborées plus haut doivent être confirmées par la détermination des structures cristallines associées à chacune des quatre morphologies du PDOL (I, II_a, II_b et III). Cette détermination de structure du PDOL pourrait se faire par diffraction des rayons X aux grands angles, ou par microscopie à transmission électronique, pour obtenir les patrons de diffraction électronique du cristal formé. De telles études pourraient confirmer finalement si oui ou non la cristallisation du PDOL, sous nos conditions de cristallisation, obéit à la loi d'Ostwald.

Bibliographie

- (1) Parveen, S.; Sahoo, S. K. *Clin. Pharmacokinet.* **2006**, *45*, 965.
- (2) Alamo, R.; Fatou, J. G.; Bello, A. *Polym. J.* **1983**, *15*, 491.
- (3) Clegg, G. A.; Melia, T. P. *Polymer* **1969**, *10*, 912.
- (4) Li, J.; Yan, D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1542.
- (5) Silva, R. A.; Silva, G. G.; Pimenta, M. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3352.
- (6) Silva, R. A.; Silva, G. G.; Furtado, C. A.; Moreira, R. L.; Pimenta, M. A. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1493.
- (7) Binet, R.; Léonard, J. *Polymer* **1973**, *14*, 355.
- (8) Archambault, P.; Prud'homme, R. E. *J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18*, 35.
- (9) Goulart, G.; Sanchez, J.-Y.; Armand, M. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1589.
- (10) Vuluga, D. M.; Hamaide, T.; Pantiru, M.; Novat, C. *Polym. Bull.* **2002**, *47*, 399.
- (11) Megherbi, R.; Belbachir, M.; Meghabar, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 78.
- (12) Fontanille, M.; Gnagnou, Y. *Chimie et physico-chimie des polymères*; Dunod.; Paris, 2002; p.300.
- (13) Keith, H. D.; Padden, F. J. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 2409.
- (14) Bassett, D. C. *Macromol. Symp.* **2004**, *214*, 5.
- (15) Hoffman, J. D.; Miller, R. L. *Polymer* **1997**, *38*, 3151.

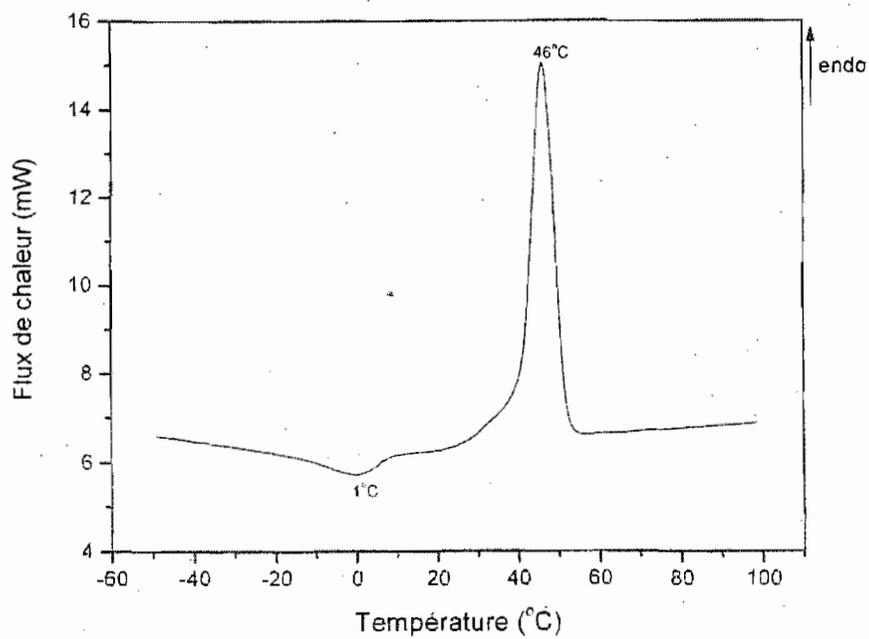
- (16) Schultz, J. M. *Polymer Crystallization : The Development of Crystalline order in Thermoplastic Polymers*; Oxford University Press, 2001.
- (17) Wang, C.; Chen, C.-C.; Cheng, Y.-W.; Liao, W.-P.; Wang, M.-L. *Polymer* **2002**, *43*, 5271.
- (18) Hsu, G.-H.; Yang, Y.-N., Yu, T. L. and Lin, H. L. *J. Polym. Res.* **2006**, *13*, 361.
- (19) Galeski, A.; Kryszewski, M. *J. Polym. Sci. , Part B : Polym. Phys.* **1974**, *12*, 455.
- (20) Pelzbauer, Z.; Galeski, A. *J. Polym. Sci. : Part C* **1972**, *38*, 23.
- (21) Yeh, C. F.; Su, A. C.; Chen, M.; Sugimoto, R. *J. Polym. Res.* **1995**, *2*, 139.
- (22) Li, H.; Sun, X.; Wang, J.; Yan, S.; Schultz, J. M. *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.* **2006**, 1114.
- (23) Gregorio, R.; Capitaio, R. C. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 299.
- (24) Varga, J. *Die Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *104*, 79.
- (25) Saraf, R. F.; Porter, R. S. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1988**, *26*, 1049.
- (26) Varga, J.; Schulek-Toth, F.; Ille, A. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269*, 655.
- (27) Gradys, A.; Sajkiewicz, P.; Minakov, A. A.; Adamovsky, S.; Schick, C.; Hashimoto, T.; Saijo, K. *Mater. Sci. Eng. A* **2005**, *413-414*, 442.
- (28) Seguela, R. *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* **2005**, *45*, 263.
- (29) Dong, T.; Kai, W.; Inoue, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8285.
- (30) Rosa, C. D.; Auriemma, F.; Ballesteros, O. R. D.; Resconi, L.; Camurati, I. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6600.
- (31) Nase, M.; Androsch, R.; Langer, B.; Baumann, H. J.; Grellmann, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 3111.

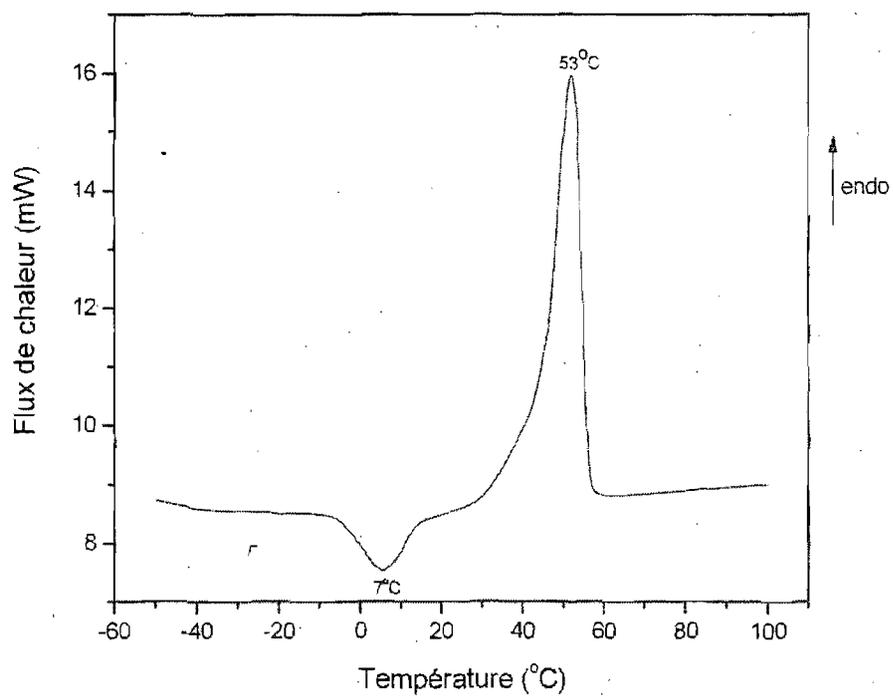
- (32) Chu, F.; Yamaoka, T.; Kimura, Y. *Polymer* **1995**, *36*, 2523.
- (33) Ferrer-Balas, D.; MasPOCH, M. L.; Martinez, A. B.; Santana, O. O. *Polymer* **2001**, *42*, 1697.
- (34) Vishweshwar, P.; McMahon, J. A.; Oliveira, M.; Peterson, M. L.; Zaworotko, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16802.
- (35) Thayer, A. M. *Chem. Eng. News* **2007**, *85*, 17.
- (36) Sasaki, S.; Takahashi, Y.; Tadokoro, H. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1972**, *10*, 2363.
- (37) Néron, M.; Tardif, A.; Prud'homme, R. E. *Eur. Polym. J.* **1976**, *12*, 605.
- (38) Prud'homme, R. E. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1977**, *15*, 1619.
- (39) Alamo, R.; Fatou, J. G.; Guzman, J. *Polymer* **1982**, *23*, 374.
- (40) Geil, P. H. *Polymer Single Crystals*; John Wiley & Sons Inc. ed.; N. Y., 1963; p. 284.
- (41) Odian, G. *Principles of polymerization*; John Wiley & Sons; N.Y., 1981; p. 358.
- (42) Jedlinski, Z.; Lukaszczyk, J.; Ogorek, J. *Polym. Bull.* **1980**, *2*, 599.
- (43) Okada, M.; Yamashita, Y.; Ishii, Y. *Makrom. Chem.* **1964**, *80*, 196.
- (44) Kumpanenko, E. N.; Varshavskaya, A. I.; Karmilova, L. V.; Enikolopyan, N. S. *J. Polym. Sci.: Part A-1* **1970**, *8*, 2375.
- (45) Marentette, J. M.; Brown, G. R. *Polymer* **1998**, *39*, 1405.
- (46) Fraschini, D., Communication privée.
- (47) Geil, P. H. *Polymer Single Crystals*; John Wiley & Sons; N.Y., 1963.
- (48) Chen, S.; Xi, H.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17439.

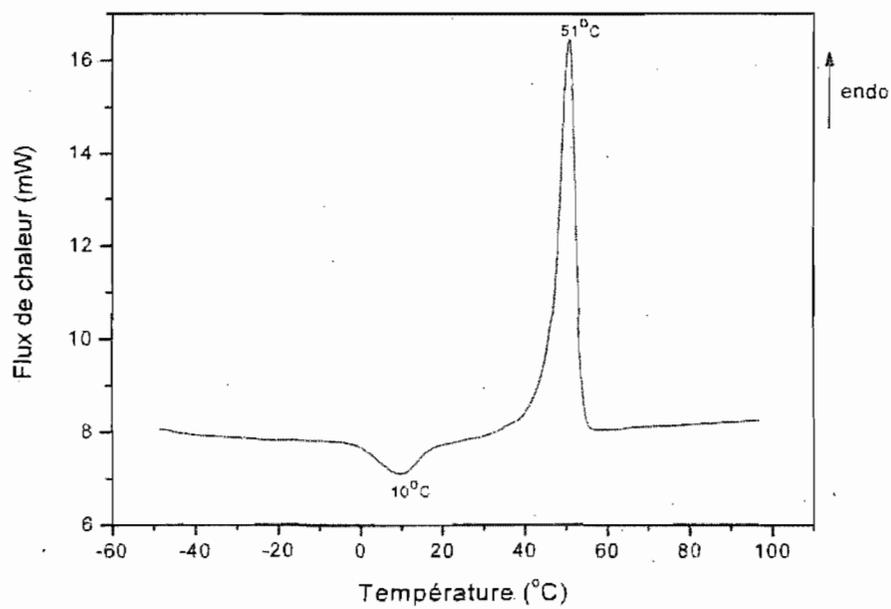
Annexes

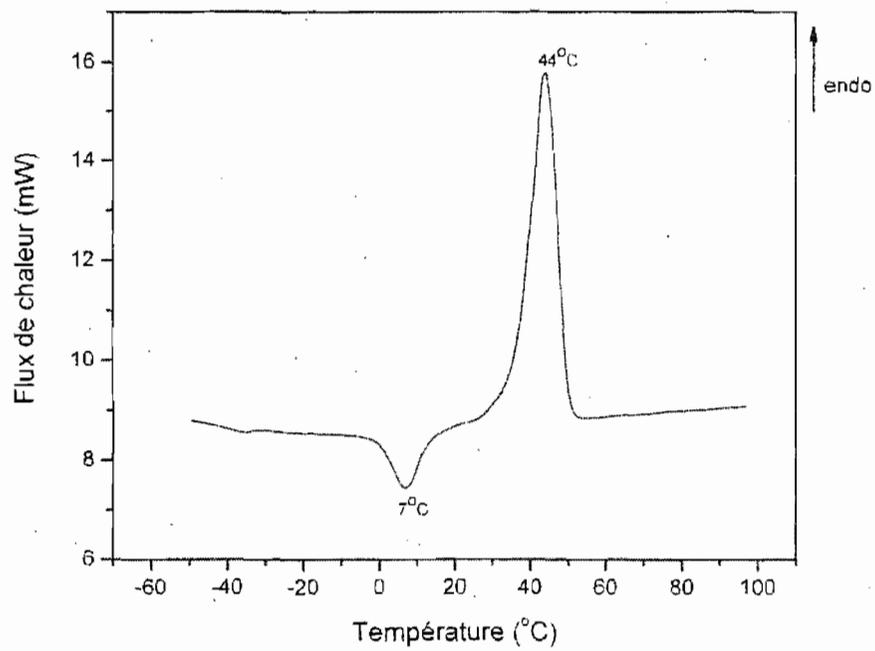
1. Les thermogrammes des échantillons PDOL sous les conditions décrites au point 2.2.5.:

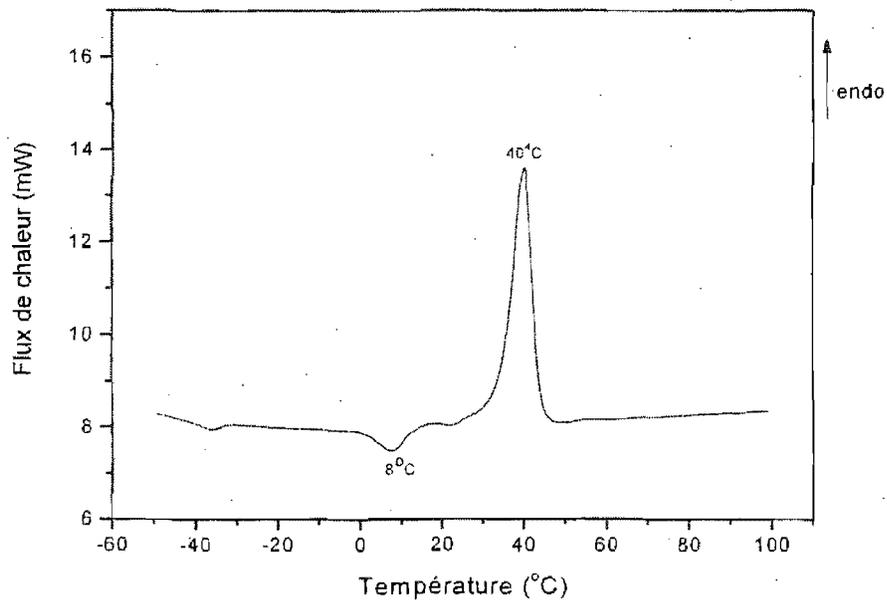
1.1 Courbe DSC du PDOL-1, à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$:

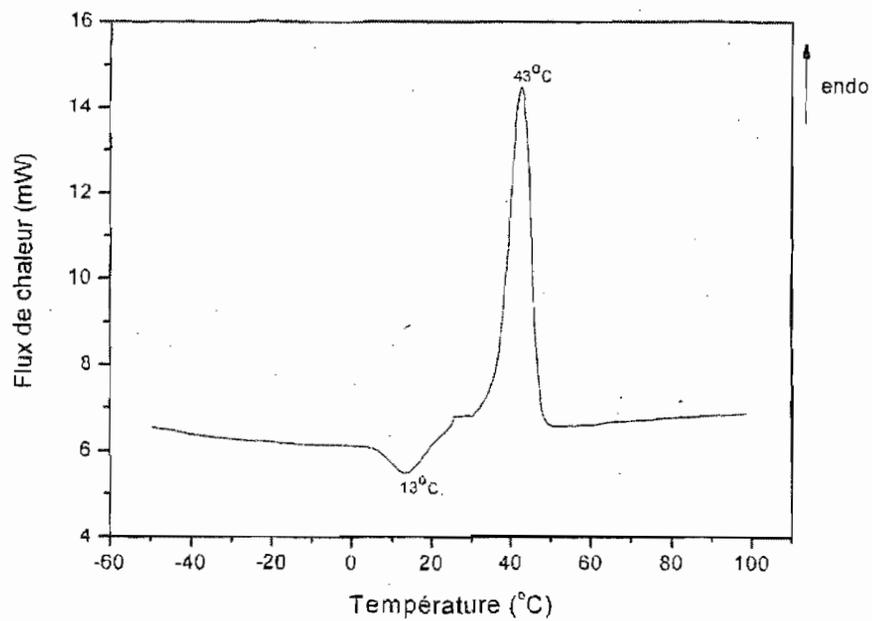


1.2 Courbe DSC du PDOL-2, à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$:

1.3 Courbe DSC du PDOL-3, à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$:

1.4 Courbe DSC du PDOL-4, à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$:

1.5 Courbe DSC du PDOL-5, à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$:

1.6 Courbe DSC du PDOL-7, à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$:

1.7 Courbe DSC du PDOL-8, à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: