

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

Mise en place et application d'un spectromètre de dichroïsme linéaire infrarouge avec modulation de la polarisation pour l'étude de l'orientation des mélanges polymères

par

Damien Mauran

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 maître ès science (M. Sc.)
en chimie

Septembre 2008

© Damien Mauran



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Mise en place et application d'un spectromètre de dichroïsme linéaire infrarouge avec
modulation de la polarisation pour l'étude de l'orientation des mélanges polymères

présenté par :

Damien Mauran

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Pr. Robert E. Prud'homme
Président-rapporteur

Pr. Christian Pellerin
Directeur de recherche

Pr. Françoise Winnik
Membre du jury

RÉSUMÉ

Au cours de ce projet, nous avons mis au point un spectromètre de dichroïsme linéaire infrarouge avec modulation de la polarisation (PM-IRLD) afin d'étudier l'influence de la température de référence sur l'orientation et la relaxation d'orientation des mélanges polymères. Une étude systématique de l'impact de plusieurs facteurs instrumentaux a été nécessaire pour optimiser le spectromètre. Sa fonctionnalité a été confirmée par une étude de la déformation du polystyrène (PS) à différentes températures au-dessus de la transition vitreuse (T_g). L'analyse thermique a permis de caractériser la T_g et l'élargissement de la région de transition vitreuse des mélanges de PS avec le poly(2,6-diméthyle-1,4-oxyde de phénylène) (PPO), de même que de déterminer la température de fin de transition (T_{gf}) par la méthode des recuits. Une étude préliminaire de l'influence de la température de référence sur l'orientation et la relaxation du mélange PS-PPO a montré que la relaxation du PS à l'état pur et dans le mélange est différente lorsque T_g sert de température de référence, alors qu'elle est identique lorsque la référence est T_{gf} . Une interprétation a été suggérée sur la base du modèle de Lodge et McLeish. Le spectromètre PM-IRLD a enfin permis le développement d'une nouvelle technique, la spectroscopie d'absorbance structurale par modulation de la polarisation (PM-IRSAS), qui permet d'obtenir des informations structurales avec une résolution temporelle de 200 ms.

Mots-clés : Spectroscopie infrarouge, mélanges polymères, orientation, dichroïsme linéaire infrarouge avec modulation de la polarisation, spectroscopie d'absorbance structurale par modulation de la polarisation.

ABSTRACT

A polarization modulation infrared linear dichroism (PM-IRLD) spectrometer was set up with the goal of studying the influence of the reference temperature on the orientation and relaxation of polymer blends. Optimisation of the spectrometer required the systematic evaluation of several instrumental parameters. Its performance was verified by following the deformation and relaxation of polystyrene (PS) at different temperatures above its glass transition (T_g). Thermal analysis was used to characterize the T_g and the breadth of the T_g region in blends of PS with poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO), as well as to determine the end of the transition region (T_{g_f}) through physical aging measurements. A preliminary study of the influence of the reference temperature on the deformation of PS-PPO blends has revealed that the relaxation kinetics of PS is different in the homopolymer and in the blends when T_g is used as the reference temperature; in contrast, similar results were obtained when using T_{g_f} as the reference temperature. An interpretation based on the Lodge-McLeish model was proposed. Finally, the PM-IRLD spectrometer enabled the development of a novel technique, called polarization modulation infrared structural absorbance spectroscopy (PM-IRSAS), which can provide orientation and structural information with a 200 ms time resolution.

Keywords: Infrared spectroscopy, polymer blends, orientation, polarization modulation infrared linear dichroism, polarization modulation infrared structural absorbance spectroscopy.

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je désire remercier mon directeur de recherche, le Pr Christian Pellerin, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, ainsi que pour sa patience, sa grande disponibilité et son soutien moral permanent tout au long de cette maîtrise. Il a su me faire partager chaque jour sa passion et son enthousiasme pour la chimie et la spectroscopie.

Je voudrais remercier les assistants de recherche de choc Julie, Sylvain, et Pierre pour leur aide et leurs explications précieuses. Je remercie également Jean-François, Martin, Louis, Yves et Julien pour la réalisation extrêmement rapide des très nombreux projets que nous avons soumis. Je remercie aussi mes collègues Yang, Dominique, Yongrie, Baptiste et Hélène pour les nombreuses discussions (scientifiques et autres) que nous avons eues. Je remercie également les stagiaires d'été Bruno, Rémi et Clément ; je leur souhaite bonne chance pour la suite.

Je remercie chaleureusement Benoît, Chehla, Mickaël, Lyse, Damien, Julie, David, Héloïse, Frantz, Greg, Carole, Gwen et Seb grâce à qui j'ai passé de merveilleuses années (et le meilleur reste à venir !). Je remercie bien entendu mes parents (Brigitte et Serge) pour leur soutien de chaque jour même à longue distance. Je les remercie pour m'avoir encouragé dans mes choix toutes ces années. Enfin un merci spécial à Ophélie pour son soutien de chaque jour, pour m'avoir supporté (dans tous les sens du terme !) et tout simplement pour être là.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
ABSTRACT	ii
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
TABLE DES TABLEAUX.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES SCHÉMAS	x
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 Généralités.....	1
1.2 Mélanges polymères	2
1.3 Orientation moléculaire.....	6
1.4 Contexte et objectifs du projet	9
2. PARTIE THÉORIQUE.....	11
2.1 Orientation moléculaire.....	11
2.2 Mesure d'orientation par dichroïsme linéaire infrarouge.....	15
2.3 Dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de la polarisation (PM-IRLD) ...	19
2.3.1 Concept général du PM-IRLD	19
2.3.2 Montage optique et traitement électronique du signal	21
2.4 Transition vitreuse.....	25
2.4.1 Phénomène de transition vitreuse	25
2.4.2 Transition vitreuse dans les mélanges polymères	29
3. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	33
3.1 Préparation des échantillons.....	33
3.2 Analyse enthalpique différentielle	34
3.3 Mesures spectroscopiques.....	36
4. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	40

4.1 Mise en place du PM-IRLD	40
4.1.1 Montage linéaire.....	40
4.1.2 Des montages intermédiaires au montage final.	48
4.1.3 Dernière modification et discussion sur le PM-IRLD.....	52
4.2 Confirmation de la fonctionnalité du montage PM-IRLD	57
4.3 Spectroscopie infrarouge d'absorbance structurale par modulation de la polarisation (PM-IRSAS).....	62
4.4 Étude préliminaire de l'influence de la température de référence sur l'orientation et la relaxation du mélange PS – PPO.....	69
4.4.1 Détermination des températures de référence	69
4.4.2 Influence de la température de référence sur l'orientation du mélange PS- PPO 90-10.	74
5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	82
BIBLIOGRAPHIE	86

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Principales techniques permettant la caractérisation de l'orientation moléculaire.....	14
---	----

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Motifs de répétition A) du polystyrène et B) du poly(2,6-diméthyle-1,4-oxyde de phénylène)	3
Figure 2.1 : Angles d'Euler, (θ , ϕ , et ψ) décrivant la position d'un système d'axes a , b , c par rapport au référentiel du laboratoire X, Y, Z.	11
Figure 2.2 : Référentiel utilisé pour une mesure de dichroïsme linéaire infrarouge (IRLD). Le rayon IR est polarisé p ou s par rapport à l'axe Z.	16
Figure 2.3 : A- Modulateur photoélastique. B- Comportement de la radiation lorsque le PEM est relaxé. C- Introduction d'un retard (ou avance) de phase lorsque le cristal subit une contrainte.	20
Figure 2.4 : Montage optique et électronique d'une expérience de PM-IRLD.	21
Figure 2.5 : Variation schématique de l'enthalpie (H), du volume spécifique (V), de la capacité calorifique (C_p) et du coefficient d'expansion thermique (α) en fonction de la température (T) pour un polymère au voisinage de la T_g	26
Figure 2.6 : Représentation schématique de la variation du volume spécifique (V) ou de l'enthalpie (H) en fonction de la température (T) pour deux vitesses de refroidissement différentes.	28
Figure 2.7 : Variation du volume (V) en fonction de la température (T) pour un polymère amorphe.	29
Figure 3.1 : Détermination de T_{g_i} , T_g et T_{g_f} par DSC.	36
Figure 3.2 : Spectre infrarouge d'un film de PS et d'un film de PPO.	37
Figure 3.3 : Présentation des lignes de bases utilisées pour la détermination de ΔA pour les bandes du PS à 906 cm^{-1} et du PPO à 1305 cm^{-1} pour le mélange PS-PPO 90-10.	

Figure 4.1 : A- Spectres d'étalonnage C_{ps} et C_{pp} . B- Spectres I_{AC} et I_{DC} obtenus après transformée de Fourier sans échantillon. C- Rapport $S = I_{AC}/I_{DC}$	43
Figure 4.2 : Spectres de différence dichroïque (ΔA) d'un échantillon de PS (bleu), d'un blanc (vert) et d'un PS compensé (rouge).	44
Figure 4.3 : Comparaison du signal S sans et avec un blocage partiel du faisceau.	46
Figure 4.4 : Rapport S d'un échantillon de polystyrène faiblement orienté obtenu avec le montage PM-IRLD à trois miroirs plans.....	51
Figure 4.5 : Rapport S de l'air et d'un échantillon de PS orienté.....	54
Figure 4.6 : Influence de l'inclinaison de la fenêtre en ZnSe sur le signal I_{AC} sans échantillon.	55
Figure 4.7 : Influence de l'inclinaison de la fenêtre de ZnSe sur les spectres de ΔA d'un échantillon de PS orienté.....	57
Figure 4.9 : Effet de la température sur l'orientation du PS lors de déformations à 10 cm/min et à un taux d'élongation de 2.	59
Figure 4.10 : Effet de la température sur la relaxation du PS après une déformation à 10 cm/min et à un taux d'élongation de 2.	60
Figure 4.11 : Spectres A) parallèle (A_p), B) perpendiculaire (A_s), et C) d'absorbance structurale (A_0) obtenus en IRLD et en PM-IRSAS pour un échantillon de PET étiré à un taux d'élongation de 2.5.	68
Figure 4.12 : Évolution des températures de début (T_{gi}), du milieu (T_g), et de fin (T_{gf}) de la transition vitreuse en fonction de la composition en PPO (%). $T_{gf\ ext}$ est la T_{gf} déterminée par la méthode de recuit.	70
Figure 4.13 : Mesure d'un vieillissement physique par DSC.	71
Figure 4.14 : Évolution du pic de la relaxation enthalpique en fonction de la température de recuit pour un mélange PS-PPO 80-20.	73
Figure 4.15 : Évolution de ΔH en fonction de la température de recuit d'un échantillon PS-PPO 80-20.	74

Figure 4.16 : Influence de la température de référence sur l'orientation du mélange PS-PPO 90-10.....	75
Figure 4.17 : Influence de la température de référence sur la relaxation du mélange PS-PPO 90-10.....	77
Figure 4.18 : Courbes de relaxation normalisées du PS et du PPO dans un mélange PS-PPO 90-10 déformé à $T_g + 5\text{ }^\circ\text{C}$	78
Figure 4.19 : Courbes de relaxation du PS pur et du PS dans un mélange PS-PPO 90-10 à $T_g + 5\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_{g_f} + 5\text{ }^\circ\text{C}$	79

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma 4.1 : Représentation schématique du montage PM-IRLD linéaire.....	41
Schéma 4.2 : Schéma du montage PM-IRLD avec un miroir parabolique.....	48
Schéma 4.3 : Schéma du montage PM-IRLD avec 3 miroirs plans.....	50
Schéma 4.4: Montage PM-IRLD final.....	52

LISTE DES ABRÉVIATIONS

- A_0 : absorbance structurale
 A_p : Absorbance pour la polarisation parallèle
 A_s : Absorbance pour la polarisation perpendiculaire
 ATR : réflectance totale atténuée
 C : constante optique du montage PM-IRLD
 C_p : capacité calorifique
 C_{pp} et C_{ps} : spectres d'étalonnage
 DMTA : mesures thermomécanique dynamique
 \vec{E} : vecteur du champ électrique
 FT-IR : infrarouge à transformé de Fourier
 G_+ et G_- : paramètres de filtration électronique du montage PM-IRLD
 H : enthalpie
 $I_0(\omega)$: intensité du faisceau incident à la sortie du polariseur d'entrée dans le montage PM-IRLD
 I_{AC} : signal modulé
 I_{DC} : signal non modulé
 IRLD : dichroïsme linéaire infrarouge
 IRRAS : la spectroscopie infrarouge de réflexion absorption
 $J_n(\phi_0)$: fonctions de Bessel d'ordre n
 LCST : température critique inférieure de démixtion
 l_k : longueur d'un segment Kuhn
 \vec{M} : vecteur du moment de transition de la vibration considérée
 MCT : tellure de mercure et de cadmium
 p : polarisation parallèle
 $\langle P_n \rangle$: facteur d'orientation
 PA-IR : spectroscopie infrarouge à matrice à plan focal

PECH : polyépychlorohydrine

PEM : modulateur photoélastique

PEO : poly(oxyde d'éthylène)

PET poly(éthylène téréphthalate)

PM-IRLD : dichroïsme linéaire infrarouge avec modulation de la polarisation

PM-IRSAS : spectroscopie d'absorbance structurale par modulation de la polarisation

PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)

PPO : poly(2,6-diméthyle-1,4-oxyde de phénylène)

PS : polystyrène

PVME : poly(vinyle méthyle éther)

PVPh : poly(vinyle phénol)

R : rapport dichroïque

RMN : résonance magnétique nucléaire

s : polarisation perpendiculaire

S : signal expérimental obtenu en calculant le rapport des deux signaux I_{AC} et I_{DC} après transformée de Fourier.

T : température

T_g : transition vitreuse

T_{gf} : fin de la région de transition vitreuse

T_{gi} : début de la région de transition vitreuse

T_p : transmittance pour la polarisation parallèle

T_s : transmittance pour la polarisation perpendiculaire

UCST : température critique supérieure de démixtion

URS-FTIR : la spectroscopie FT-IR à balayage ultrarapide

V : volume

W : fraction massique

α : coefficient d'expansion thermique

θ : angle polaire

λ : taux d'élongation

ΔA : différence dichroïque

$\bar{\nu}_i$: nombre d'ondes

ϕ_0 : déphasage maximum introduit par le PEM

ϕ_{eff} : concentration effective

ϕ_i : fraction volumique

τ_i : temps de relaxation

1. INTRODUCTION

1.1 Généralités

Depuis des décennies, les polymères synthétiques connaissent une importance croissante dans notre vie quotidienne. Ils entrent dans la composition de nombreux produits de grande consommation tels que les équipements sportifs, l'automobile, l'aéronautique, etc. Cet engouement pour cette famille de matériaux est principalement dû à leurs propriétés physiques et chimiques uniques qui les rendent essentiels pour les applications énoncées précédemment.

Le concept de macromolécule, tel qu'il est connu de nos jours, fut énoncé pour la première fois par Hermann Staudinger le prix Nobel de chimie allemand. En 1920, il proposa que le caoutchouc est constitué de courtes unités liées entre elles par des liaisons covalentes, formant ainsi une longue chaîne, autrement dit une macromolécule. Cette définition fut dans un premier temps difficilement acceptée. À cette époque, la théorie la plus acceptée était celle de Naegeli, selon laquelle les hautes valeurs obtenues lors des mesures de masse molaire étaient des valeurs apparentes dues à l'agrégation des petites molécules en une structure colloïdale. Il fallut attendre les années 1930 pour que la théorie de Staudinger soit acceptée, en partie grâce aux études cristallographiques d'Herman Mark qui ont fourni la preuve de longues chaînes composées d'unités répétitives.¹

Malgré de nombreuses études fondamentales, la compréhension des phénomènes à la base des propriétés des polymères tels que la viscoélasticité, leur comportement en mélange, etc. demeure incomplète et des travaux sont toujours nécessaires pour contrôler et optimiser le comportement de ces matériaux. Le développement expérimental est un

aspect important à la compréhension de ces phénomènes. En effet, l'imagination du scientifique n'est souvent limitée que par les techniques de caractérisation dont il dispose. L'émergence des nouvelles technologies représente donc un facteur d'avancement primordial en science.

1.2 Mélanges polymères

De nos jours, les chimistes sont capables de concevoir des polymères possédant des architectures complexes et des propriétés spécifiques adaptées à une application donnée. Néanmoins, cette approche est souvent écartée aux dépens des mélanges polymères. Cette préférence est en particulier due au fait que les mélanges permettent d'obtenir des propriétés intermédiaires, voire synergiques, par rapport aux homopolymères du mélange, et ce à un coût moindre. Les mélanges sont obtenus par des procédés de production conventionnels, alors que le développement de nouveaux polymères peut nécessiter, en plus d'études préliminaires, l'acquisition de nouveaux équipements nécessaires à la synthèse ou à la mise en forme, engendrant un coût non négligeable.

Dans la plupart des cas, le mélange de deux ou plusieurs polymères donne lieu à des mélanges immiscibles, la longueur des chaînes macromoléculaires impliquant une entropie de mélange très faible. Les mélanges polymères miscibles peuvent être obtenus lorsque les chaînes macromoléculaires possèdent une masse molaire relativement faible ou lorsque des interactions spécifiques, telles des liaisons hydrogène, rendent l'enthalpie de mélange négative (ou très faiblement positive).² Les exemples les plus courants de mélanges polymères miscibles sont ceux du polystyrène avec le poly(vinyle méthyle éther) (PS-PVME), du PS avec le poly(2,6-diméthyle-1,4-oxyde de phénylène) (PS-PPO), aussi connu sous le nom industriel Noryl[®], ou encore celui formé par la poly(épychlorohydrine) et le poly(méthacrylate de méthyle) (PECH-PMMA).³

Plusieurs méthodes permettent d'établir la miscibilité d'un mélange polymère, notamment la transparence du film ou la présence d'une seule température de transition vitreuse (T_g). Il est à noter que la morphologie d'un mélange dépend de plusieurs facteurs tels que la composition, la température, et les conditions de préparation du mélange, par exemple le solvant utilisé. De nombreux mélanges polymères présentent des diagrammes de phases complexes composés de régions mono et biphasiques et caractérisés par la présence d'une température critique inférieure (LCST) ou supérieure critique de démixtion (UCST).

Le polystyrène (PS) est un polymère de grande consommation. Sa T_g étant comprise entre 95°C et 107°C, le PS se trouve à l'état vitreux à la température ambiante. Ce polymère se caractérise par sa faible résistance chimique et par sa forte tendance à la fissuration sous une contrainte. Le poly(2,6-diméthyle-1,4-oxyde de phénylène), ou PPO, est un thermoplastique possédant une bonne résistance à la chaleur puisque sa T_g se situe autour de 210°C. Cependant, cette haute température de transition vitreuse fait du PPO un polymère coûteux à mettre en œuvre. Les motifs de répétition de ces deux polymères sont présentés à la figure 1-1.

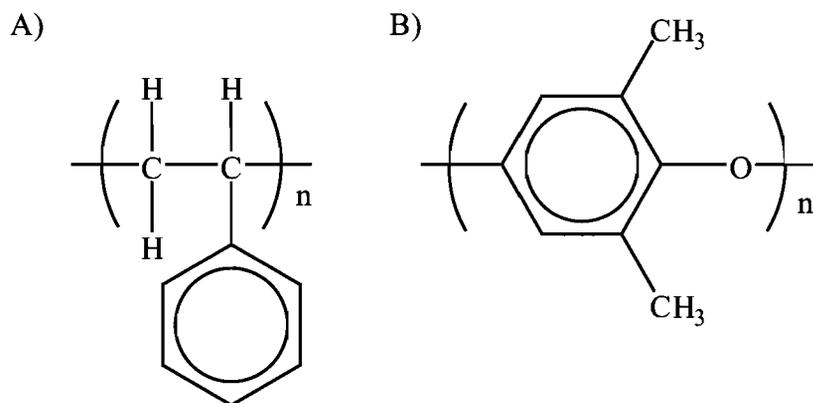


Figure 1.1 : Motifs de répétition A) du polystyrène et B) du poly(2,6-diméthyle-1,4-oxyde de phénylène)

Le mélange de ces deux polymères donne lieu à un mélange miscible, quelle que soit leur proportion relative, qui offre un nouveau matériau aux propriétés intéressantes

(grâce au PPO) et facile à mettre en œuvre (grâce au PS).³ Deux exemples industriels de ce mélange sont le Noryl[®] et le Perex[®], des matériaux développés par General Electric qui entrent notamment dans la conception de composants de sous-capots moteurs et de contenants alimentaires allant au four à micro-ondes. Au-delà de cet intérêt industriel, ce mélange a été et demeure le centre d'intérêt de nombreuses études scientifiques aussi nombreuses que variées, en particulier sur leur miscibilité.

Les premières études réalisées par Stoelting et coll. ont conduit à des résultats contradictoires. En effet, leurs mesures thermomécaniques dynamiques (DMTA) ont montré deux phases distinctes, l'une riche en PPO et l'autre riche en PS.^{3, 4} Cependant, les mesures de DSC n'ont révélé qu'une seule T_g intermédiaire à celles obtenues pour les deux polymères purs, condition permettant de qualifier un mélange polymère de miscible. Une autre étude des mêmes auteurs a également montré une seule T_g lors de la mesure de la relaxation diélectrique.^{2, 5} Cependant, les pics de relaxation diélectrique étaient plus larges dans le cas du mélange que pour les polymères purs. Ces études ont permis de conclure que, bien qu'un degré notable de miscibilité soit atteint, des fluctuations en composition donnent lieu à des domaines de microhétérogénéités.²

Au contraire, Shultz et coll. ont montré, par des mesures de DSC et d'analyse thermo-optique, la miscibilité de ce mélange sur toute la gamme de concentrations.⁶ Ils ont conclu que les inhomogénéités rapportées précédemment étaient dues à des méthodes de mélange peu efficaces ou à une légère ségrégation du PPO, dans le mélange provenant vraisemblablement de la cristallisation.⁶ Schaefer et coll ont, quant à eux, étudié par résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{13}C à l'état solide et à l'angle magique, la compatibilité des mélanges de polystyrène atactique ou isotactique avec le PPO.⁷ La miscibilité du mélange a été confirmée quelle que soit la tacticité du polystyrène. Cependant, les taux de décroissance initiaux des protons (du PS et du PPO) obtenus avec le PS atactique étaient proches de ceux obtenus pour les polymères purs alors que des valeurs intermédiaires entre celles des homopolymères ont été obtenues pour le mélange PS isotactique-PPO. Les taux de décroissance initiaux des protons déterminés pour le mélange PS atactique-PPO seraient dus à l'obtention d'un mélange

moins intime. Cependant, ces mêmes mesures donnent un plus grand taux de relaxation couplée (cross relaxation), comparées à celles obtenues avec le PS atactique, indiquant un mélange plus intime. Ces résultats contradictoires ont été attribués à la présence, dans le mélange de petites régions où le polystyrène est non uniformément dispersé. Ceci conduirait à la présence d'une séparation de phases effective, ainsi qu'à une distribution des taux de relaxation du PS.⁷

DiPaola-Baranyi et coll. ont étudié la miscibilité de ce mélange, d'un point de vue thermodynamique, par chromatographie en phase gazeuse inversée.⁸ Les résultats ont notamment permis la détermination du paramètre d'interaction polymère-polymère χ_{23} de Flory-Huggins. Des valeurs de χ_{23} positives ont été obtenues pour les mélanges contenant plus de 60% en poids en PS et des valeurs négatives pour des concentrations en PS inférieures à 60%. Bien que ce mélange soit miscible, les paramètres d'interaction indiquent des interactions spécifiques fortes dans les mélanges à forte concentration en PS mais plus faibles dans les mélanges à faible concentration de PS. Ces observations sont en accord avec l'obtention d'un élargissement de la T_g , impliquant l'augmentation des microhétérogénéités dans le mélange, avec la diminution de la composition en PS.⁸

Il est donc généralement accepté que le mélange PS-PPO est miscible sur toute la gamme de compositions. Les mesures de spectroscopie diélectrique et de DMTA ne présentent qu'un seul pic de relaxation et les mesures de DSC ne présentent qu'une seule T_g . Toutes ces transitions sont élargies avec la diminution de la composition en PS. Ce phénomène n'est pas une caractéristique propre au mélange PS-PPO. En effet, de nombreux mélanges miscibles présentent un élargissement plus ou moins important de la transition vitreuse. Ce comportement a été attribué à des fluctuations locales en concentration^{9,10} ou à un phénomène d'auto-concentration dans le mélange.¹¹

1.3 Orientation moléculaire

L'orientation moléculaire est un facteur important dans le contrôle des propriétés physiques des polymères. De manière générale, les propriétés finales d'un matériau dépendent des conditions dans lesquelles il a été mis en œuvre. Les procédés de mise en forme des polymères, tels que l'injection, l'extrusion ou l'extrusion-soufflage, induisent une orientation préférentielle au sein de la matière. Cette orientation est introduite par contrainte en cisaillement et/ou en élongation. Si elle est maintenue, cette orientation donne un caractère directionnel aux propriétés du matériau qui deviennent anisotropes.^{12, 13} Les propriétés d'un matériau dépendant de l'orientation, il est essentiel de comprendre comment elle est induite mais surtout comment la contrôler.

La déformation mécanique des polymères apporte une importante quantité d'énergie au système et les chaînes moléculaires ne se trouvent alors plus forcément dans leur état thermodynamique le plus stable. Les chaînes relaxent et augmentent ainsi leur entropie conformationnelle afin de retrouver un état thermodynamique plus stable. Ce phénomène ne peut avoir lieu que si le volume libre est suffisant pour permettre la mobilité des chaînes ; cette condition est atteinte une fois T_g atteinte et dépassée. La relaxation d'orientation entraîne donc un retour vers un état isotrope et la perte (ou l'atténuation) des propriétés acquises lors de la déformation.

De nombreuses techniques sont disponibles pour étudier l'orientation moléculaire des polymères, les plus utilisées étant la biréfringence, la diffraction des rayons X et le dichroïsme linéaire infrarouge sans (IRLD) ou avec modulation de la polarisation (PM-IRLD).¹² Cette dernière méthode est une technique très sensible permettant de mesurer l'orientation et la relaxation de l'orientation moléculaire en des temps très courts (200 ms). L'avantage majeur de cette technique est qu'elle donne accès à l'orientation de groupements spécifiques, permettant ainsi d'obtenir les courbes d'orientation pour tous les composants d'un mélange et non une réponse globale comme c'est notamment le cas de la biréfringence.¹⁴

Avant d'introduire le cas des mélanges polymères, nous exposerons des travaux ayant porté sur l'orientation et la relaxation d'orientation des homopolymères et particulièrement du polystyrène. La déformation du PS au-dessus de sa T_g a été étudiée par de nombreux groupes de recherche. Jasse et Koenig ont observé par biréfringence et IRLD que l'orientation du PS diminue avec l'augmentation de la température.¹⁵ La même observation a été faite par Lefebvre et coll. pour un taux d'élongation fixe.¹⁶ Dans cette étude, la diminution de la vitesse d'élongation entraîne une diminution de l'orientation. Ce résultat a été attribué à un processus de relaxation des chaînes durant la déformation.

Plus récemment, Messé et coll. ont établi pour la première fois des courbes de relaxation complètes en utilisant un seul échantillon par des mesures dynamiques de biréfringence et de PM-IRLD.¹⁷ Un excellent accord a été obtenu entre les résultats des deux méthodes. Une équation à triple exponentielle a permis d'exprimer les résultats de relaxation de façon satisfaisante, une équation à deux exponentielle n'étant pas suffisante pour obtenir une bonne corrélation avec la courbe expérimentale. De cette équation, trois temps de relaxation (τ_1 , τ_2 , τ_3) peuvent être extraits. τ_1 et τ_3 ont été attribués, respectivement, à la relaxation entre les points d'enchevêtrement et à la rétraction des chaînes à l'intérieur d'un tube déformé, tels que définis dans le modèle de Doi-Edwards.^{13, 18} Le temps de relaxation τ_2 a, quant à lui, été attribué à la rétraction des bouts de chaînes, qui se produirait plus rapidement que celle du centre de la chaîne. Cette attribution est en accord avec les résultats obtenus par Tassin et Monnerie. En effet, ceux-ci ont observé une relaxation plus rapide des bouts de chaînes que du centre de la chaîne pour du PS sélectivement deutérié en bouts de chaînes.¹⁹⁻²¹

Des nombreux travaux ayant porté sur la déformation des mélanges polymères, seuls quelques exemples pertinents seront présentés ici. Dans le cadre de leurs études sur l'orientation des mélanges de PS-PPO et de PS-PVME, Monnerie et coll. ont observé une augmentation de l'orientation du PS avec l'ajout de jusqu'à 25% de PPO ou de PVME.^{22, 23} Le facteur d'orientation $\langle P_2 \rangle$ du PPO demeure plus élevé que celui du PS et les deux composants sont plus orientés dans le mélange qu'à l'état pur. Dans le cas du

mélange PS-PVME, le PVME demeure si faiblement orienté qu'une mesure directe de l'orientation de ce composant a été impossible.²⁴

Zhao et coll. ont observé dans leur étude sur le mélange PS-PPO que l'orientation du PPO est indépendante de celle de la matrice de PS.²⁵ Cependant, un couplage entre le PPO et le PS a été observé lors de la relaxation de l'orientation. Ce résultat a été interprété comme étant dû à une variation de la densité d'enchevêtrements avec la composition du mélange. Cette interprétation a été étendue aux résultats obtenus par Monnerie et coll. dans le cadre de leurs études sur le PS-PVME et le PMMA-poly(oxyde d'éthylène) (PEO).^{24, 26} Messé et coll. ont utilisé pour la première fois le PM-IRLD avec comme l'objectif d'étudier la déformation de mélanges polymères. Une relaxation coopérative dans le mélange PS-PPO a une nouvelle fois été observée par cette technique.¹⁴ Une diminution de l'orientation du PS a toutefois été observée dans le mélange à très faible concentration de PPO (1 %) ; ce phénomène a été associé à un paramètre de couplage différent en orientation et en relaxation.¹⁴ Lapointe et coll. ont récemment étudié le mélange poly(vinyle phénol)-poly(oxyde d'éthylène) (PVPh-PEO), un système dont la miscibilité provient de liaisons hydrogène fortes.²⁷ Ils ont observé une augmentation des temps de relaxation avec l'augmentation de la concentration en PEO, pour toutes les concentrations pour le PEO et jusqu'à 35% en PEO pour le PVPh. Ces résultats ont été interprétés en termes d'augmentation du nombre de liaisons hydrogène, de variation de la masse molaire entre enchevêtrements et d'accroissement de la tortuosité des chaînes. Une perte de la relaxation coopérative a également été observée pour les mélanges à hautes concentrations en PEO qui serait due au fait que, lorsque le PEO est le réseau dominant, le PVPh ne suit pas la relaxation du PEO à cause d'une proportion importante de liaisons hydrogène PVPh-PVPh. Il semble donc que la variation de la densité d'enchevêtrements et du coefficient de friction, ainsi que la présence d'hétérogénéités dans le mélange soient les explications privilégiées pour les différents résultats obtenus dans les études d'orientation et de relaxation d'orientation des mélanges polymères.

Pellerin et coll. ont montré l'efficacité du PM-IRLD en mesurant pour la première fois la relaxation du PVME dans les mélanges PS-PVME allant de 50 à 100% en PS.²⁸ Les résultats montrent que les courbes de relaxation du PVME ont la même tendance que celles du PS, sans qu'une relaxation coopérative ne soit observée. Ces auteurs ont également considéré que la température de référence avait une influence majeure sur les comportements d'orientation et de relaxation des mélanges présentant un élargissement très important de la transition vitreuse.²⁹ Lorsque la T_g est utilisée comme température de référence, plus précisément lorsque l'étude est effectuée à un écart de température fixe par rapport à la T_g , une augmentation de l'orientation du PS et une diminution de la relaxation sont observées avec l'ajout de PVME dans les mélanges contenant plus de 50% en masse de PS ; sous ce pourcentage, le phénomène inverse est observé. À l'inverse, lorsque la fin de la transition vitreuse (T_g) est utilisée comme température de référence, les résultats d'orientation et de relaxation sont très similaires pour tous les mélanges étudiés. Cette différence de comportement peut être expliquée par la présence d'hétérogénéités dans ce mélange. Il a en effet été montré que l'élargissement de la T_g observé dans les mélanges polymères miscibles pouvait être dû à des fluctuations locales de la concentration^{9, 10} et/ou à de l'auto-concentration.¹¹ Ces régions possèderaient une T_g spécifique reliée à la T_g d'un mélange de composition globale égale à celle du domaine. Ce phénomène impliquerait que la T_g ne pourrait pas être considérée comme une température de référence absolue dans les mélanges polymères possédant un élargissement de la région de transition vitreuse.

1.4 Contexte et objectifs du projet

L'objectif initial de ce projet était d'étudier l'influence du choix de la température de référence sur l'orientation et la relaxation d'orientation des mélanges PS-PPO et PECH-PMMA par PM-IRLD, cette technique étant rapide, sensible, et donnant accès à l'orientation de groupements spécifiques. L'intérêt de ces deux mélanges est qu'ils présentent un faible (PS-PPO) et un très grand (PECH-PMMA) élargissement de la région de transition vitreuse, permettant une étude approfondie de l'influence de la

température de référence sur l'orientation et la relaxation d'orientation dans les mélanges polymères.

Cette étude a nécessité la mise au point d'un spectromètre PM-IRLD au sein de notre laboratoire. Au départ, nous espérions que ce montage serait rapidement mis en fonction. Ce ne fut malheureusement pas le cas, de nombreux problèmes expérimentaux ayant été rencontrés. L'atteinte des objectifs initiaux du projet s'est alors avérée impossible. Par conséquent, seule une étude préliminaire sur le mélange PS-PPO sera présentée dans ce mémoire, le mélange PECH-PMMA n'ayant pas été pour l'instant l'objet d'études d'orientation. Cependant, les différentes étapes ayant permis la mise en fonction de ce spectromètre ont permis une meilleure compréhension du PM-IRLD au sein de notre groupe de recherche.

Au prochain chapitre, les concepts théoriques de l'orientation moléculaire, du PM-IRLD, de la transition vitreuse et du vieillissement physique nécessaires à la compréhension de ce mémoire seront présentés. Les conditions expérimentales utilisées pour les études thermiques et spectroscopiques du mélange PS-PPO seront précisées au chapitre 3. Le développement d'un spectromètre PM-IRLD au sein de notre laboratoire étant un résultat important en soi, les étapes ayant conduit à la réalisation de ce système représenteront une partie non négligeable du chapitre 4. Une étude de l'influence de la température sur l'orientation et la relaxation du polystyrène sera présentée comme preuve du bon fonctionnement du système. Elle sera suivie par la présentation d'une nouvelle technique expérimentale permettant la détermination directe de l'absorbance structurale, la spectroscopie d'absorbance structurale par modulation de la polarisation (PM-IRSAS). Cette technique, dérivée du PM-IRLD, a été développée en collaboration avec le Dr Yongri Liang, chercheur postdoctoral en co-supervision entre les Pr R. E. Prud'homme et C. Pellerin. Enfin, les études thermiques ainsi que les premiers résultats obtenus pour l'étude de l'influence du choix de la température de référence sur l'orientation et la relaxation d'orientation des mélanges PS-PPO seront présentés.

2. PARTIE THÉORIQUE

2.1 Orientation moléculaire

L'orientation des axes a , b , c d'une chaîne polymère peut être définie selon les trois axes orthogonaux, X , Y , Z , du système de référence du laboratoire. Dans ce référentiel, la position des axes principaux de la chaîne polymère est décrite suivant les angles d'Euler (θ , ϕ , et ψ) comme présenté à la figure 2.1.

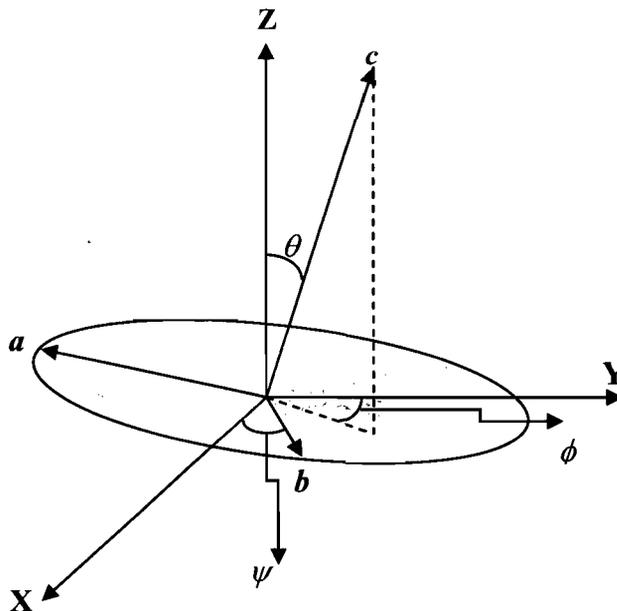


Figure 2.1 : Angles d'Euler, (θ , ϕ , et ψ) décrivant la position d'un système d'axes a , b , c par rapport au référentiel du laboratoire X , Y , Z .

L'axe Z définit la direction de déformation de l'échantillon, alors que c est communément considéré comme étant l'axe principal de la chaîne polymère. L'inclinaison de la chaîne c par rapport à l'axe de déformation Z est défini par l'angle

polaire θ ; l'angle de torsion ψ décrit la rotation des axes a et b de la molécule considérée autour de l'axe c . Finalement, l'angle azimutal ϕ est l'angle entre la projection de l'axe principal de la chaîne et l'axe Y.¹²

Dans un système polymère, les chaînes macromoléculaires ne sont pas toutes orientées de façon identique. Il est donc nécessaire de définir une fonction de distribution d'orientation $N(\theta, \phi, \psi)$ telle que :^{12, 13}

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} N(\theta, \phi, \psi) \sin(\theta) d\theta d\phi d\psi = 1 \quad (\text{eq 2.1})$$

Si la molécule considérée possède une symétrie cylindrique par rapport à son axe principal (c), il est possible de négliger l'angle ψ puisqu'il n'est plus nécessaire de définir un angle de torsion préférentiel pour les axes a et b . De plus, si l'élongation est uniaxe, la projection de l'axe c est isotrope dans le plan X, Y. En effet, l'axe azimutal θ ne possède alors aucune orientation préférentielle et seule la distribution de l'axe c par rapport à la direction d'élongation Z doit être définie. L'équation 2.1 peut alors être simplifiée sous la forme :

$$2\pi \int_0^{\pi} N(\theta) \sin(\theta) d\theta = 1 \quad (\text{eq 2.2})$$

Cette fonction de distribution peut être décomposée sous la forme d'une expansion de polynômes de Legendre :^{12, 13, 30}

$$N(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1/2)}{2\pi} \cdot \langle P_n(\cos\theta) \rangle \cdot P_n(\cos\theta) \quad (\text{eq 2.3})$$

où $P_n(\cos\theta)$ est le polynôme de Legendre d'ordre n , et $\langle P_n(\cos\theta) \rangle$, qui sera noté $\langle P_n \rangle$ tout au long de ce mémoire, est un facteur d'orientation qui représente la valeur

moyenne de la fonction $P_n(\cos\theta)$ déterminée expérimentalement. La centrosymétrie par rapport au plan XY implique des valeurs nulles pour les polynômes d'ordre n impair. Les premiers P_n d'ordre pair sont :

$$\begin{aligned} P_0(\cos\theta) &= 1 \\ P_2(\cos\theta) &= \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \\ P_4(\cos\theta) &= \frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \end{aligned} \quad (\text{eq 2.4})$$

La relation de récurrence entre les différents polynômes peut s'écrire sous la forme :

$$P_n(x) = \frac{1}{n}[(2n-1) \cdot x \cdot P_{n-1}(x) - (n-1)P_{n-2}(x)] \quad (\text{eq 2.5})$$

où $x = \cos\theta$ et $n > 1$.

Pour une distribution d'orientation $N(\theta)$ donnée, les facteurs d'orientation $\langle P_n \rangle$ sont déterminés par la relation :

$$\langle P_n \rangle = 2\pi \int_0^\pi N(\theta) \cdot P_n(\cos\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (\text{eq 2.6})$$

Selon la technique expérimentale utilisée, différents paramètres d'ordre peuvent être déterminés.^{12; 13} Il est important de préciser que plus le nombre d'ordres connus de la fonction $\langle P_n \rangle$ est grand, meilleure est la détermination de la fonction de distribution d'orientation. Une liste non exhaustive de techniques pouvant être utilisées dans le cadre de mesures d'orientation est présentée au tableau II.1. Toutes ces techniques permettent de déterminer expérimentalement le coefficient du second ordre $\langle P_2 \rangle$, aussi nommé paramètre d'ordre ou fonction d'orientation. Les valeurs limites de $\langle P_2 \rangle$ sont de 1 pour une orientation parfaite suivant l'axe de déformation, soit $\theta = 0^\circ$, de 0 dans le cas d'un

échantillon isotrope (ou dans le cas improbable d'une orientation parfaite à $\theta = 54,7^\circ$), et de -0,5 dans le cas d'une orientation parfaitement perpendiculaire à l'axe de déformation, soit $\theta = 90^\circ$.^{12, 13,1}

Tableau II.1 : Principales techniques permettant la caractérisation de l'orientation moléculaire.

Technique	$\langle P_n \rangle$	Structures caractérisées
Diffraction des rayons X	Tous les $\langle P_n \rangle$	Phase cristalline
RMN	$\langle P_2 \rangle - \langle P_8 \rangle$	Phases amorphe et cristalline ; groupements spécifiques d'un mélange
Diffusion Raman polarisée	$\langle P_2 \rangle - \langle P_4 \rangle$	Phases amorphe et cristalline ; groupements spécifiques d'un mélange
Biréfringence	$\langle P_2 \rangle$	Orientation globale
Dichroïsme linéaire infrarouge	$\langle P_2 \rangle$	Phases amorphe et cristalline ; groupements spécifiques d'un mélange

Les techniques les plus couramment utilisées en laboratoire pour étudier l'orientation moléculaire sont la diffraction des rayons X, la biréfringence et le dichroïsme linéaire infrarouge (IRLD). La diffraction des rayons X aux grands angles permet une caractérisation complète de la distribution d'orientation $N(\theta)$ des différents axes de la maille cristalline. Cependant, la partie amorphe est difficilement accessible par cette technique, ce qui la rend inutilisable pour étudier l'orientation des polymères amorphes. De plus, l'étude dynamique de l'orientation et de la relaxation d'orientation requiert l'utilisation d'une source synchrotron, ce qui ajoute un coût important à la manipulation.³¹

La biréfringence permet d'effectuer des mesures dynamiques avec une résolution temporelle pouvant atteindre l'ordre de la milliseconde.^{17, 32} Cette technique permet donc l'étude en temps réel des cinétiques d'orientation et de relaxation. Bien qu'elle puisse être indifféremment appliquée aux polymères amorphes et semi-cristallins, elle ne donne accès qu'à une valeur globale de $\langle P_2 \rangle$ sans distinction des phases en présence, ni des

constituants d'un mélange ou d'un copolymère. Ceci la rend inadéquate pour l'étude des mélanges polymères.

Le dichroïsme linéaire infrarouge permet de mesurer l'orientation de groupements spécifiques d'une phase d'un polymère semi-cristallin ou d'un composant d'un mélange polymère. Cette technique est par conséquent la plus appropriée pour l'étude dynamique de l'orientation des constituants d'un mélange amorphe. Les mesures d'IRLD sont possibles en utilisant différentes géométries telles que la transmission à incidence normale ou oblique, la réflectance totale atténuée (ATR), la spectroscopie infrarouge de réflexion absorption (IRRAS) sur surface métallique ou diélectrique, ainsi que la réflectance spéculaire. Ces différentes techniques ne donnent pas accès à la forme globale de la distribution d'orientation puisque seul le terme $\langle P_2 \rangle$ peut être obtenu. Cependant, ce paramètre est suffisant pour caractériser l'ordre dans les matériaux faiblement orientés présentant une distribution monotone, ce qui est généralement le cas avec les polymères amorphes. Les concepts théoriques à la base de cette technique seront développés dans la partie qui suit.

2.2 Mesure d'orientation par dichroïsme linéaire infrarouge

En spectroscopie infrarouge, la détermination de l'orientation d'une chaîne polymère est basée sur l'étude d'une bande vibrationnelle, caractéristique d'un groupement spécifique. Pour qu'un groupement absorbe la radiation infrarouge, la fréquence de la lumière incidente doit correspondre à celle de la vibration étudiée, et cette vibration doit donner lieu à une variation du moment dipolaire. Pour qu'une telle interaction puisse avoir lieu, il est enfin nécessaire que le vecteur du champ électrique \vec{E} possède une composante parallèle avec le vecteur du moment de transition \vec{M} de la vibration considérée. L'absorbance est alors donnée par :

$$A \propto (\vec{M} \cdot \vec{E})^2 \propto (ME)^2 \cos^2 \gamma \quad (\text{eq 2.7})$$

où γ est l'angle entre les vecteurs \vec{E} et \vec{M} .

Pour un échantillon isotrope, les moments de transition associés à une vibration donnée sont orientés aléatoirement et, par conséquent, l'absorbance est indépendante de l'état de la polarisation du faisceau incident. Par contre, si l'échantillon présente une anisotropie dans l'orientation de ses moments de transition, condition généralement rencontrée dans les polymères étirés, l'absorbance de certaines bandes dépendra de l'état de polarisation de la lumière incidente.^{12, 13, 33} Cette propriété rend possible la mesure de l'orientation par dichroïsme linéaire, que ce soit dans le domaine spectral de l'infrarouge, de l'ultraviolet, du visible ou des rayons X.

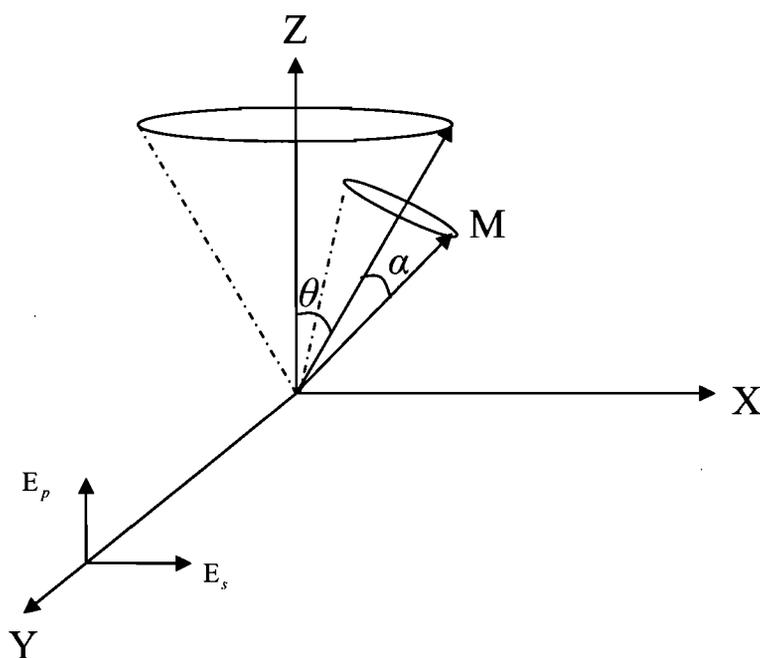


Figure 2.2 : Référentiel utilisé pour une mesure de dichroïsme linéaire infrarouge (IRLD). Le rayon IR est polarisé p ou s par rapport à l'axe Z.

La géométrie considérée lors de mesures de dichroïsme linéaire infrarouge est présentée à la figure 2.2. Afin de caractériser l'orientation d'un échantillon orienté de façon uniaxe, il est nécessaire de déterminer l'absorbance dans deux états de polarisation orthogonaux. Ces deux spectres polarisés parallèle (p) et perpendiculaire (s de

l'allemand *senkrecht*) permettent le calcul de l'un ou l'autre de deux paramètres caractéristiques du degré d'anisotropie optique présent dans un échantillon. Ces deux paramètres sont le rapport dichroïque (R) et la différence dichroïque (ΔA) et ils sont calculés suivant les relations :

$$R = \frac{A_p}{A_s} \quad (\text{eq 2.9})$$

$$\Delta A = A_p - A_s \quad (\text{eq 2.10})$$

Le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ d'un moment de transition particulier peut être déterminé suivant la relation :³³

$$\langle P_2 \rangle = \frac{R-1}{R+2} = \frac{A_p - A_s}{A_p + 2A_s} = \frac{\Delta A}{3A_0} \quad (\text{eq 2.11})$$

$$\text{Avec } A_0 = \frac{A_p + 2A_s}{3} \quad (\text{eq 2.12})$$

où A_0 est l'absorbance structurale de la vibration mesurée sans polarisation de la lumière pour un échantillon isotrope.

Si l'angle α entre le moment de transition \vec{M} de la vibration considérée et l'axe de la chaîne c est connu, et fixe, le paramètre d'ordre de la chaîne principale peut être obtenu suivant la relation :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{2}{(3 \cos^2 \alpha - 1)} \frac{R-1}{R+2} = \frac{2}{(3 \cos^2 \alpha - 1)} \frac{\Delta A}{3A_0} \quad (\text{eq 2.13})$$

Lors de la déformation, un film de polymère s'amincit et son absorbance structurale A_0 varie. Il est cependant possible, en première approximation, de considérer le film comme un solide incompressible, autrement dit que son volume total ne varie pas

avec l'élongation. De ce fait, l'épaisseur et l'absorbance du film diminuent proportionnellement à la racine carrée du taux d'élongation λ , défini comme étant le rapport de la longueur finale sur la longueur initiale de l'échantillon ($\lambda = l/l_0$). En considérant cette correction, l'équation 2.13 devient :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{2}{(3 \cos^2 \alpha - 1)} \frac{\Delta A}{3A_0} \sqrt{\lambda} \quad (\text{eq 2.14})$$

Lorsque les absorbances A_p et A_s peuvent être obtenues séparément, il est préférable de calculer l'évolution de l'absorbance structurale en fonction du temps plutôt que d'utiliser cette approximation. En effet, cette approximation n'est plus applicable dans le cas où il existe un changement de conformation ou de structure. Si cet effet n'est pas pris en considération, une erreur systématique de quantification des valeurs de $\langle P_2 \rangle$ pourra survenir.

Afin de déterminer la fonction d'orientation d'un polymère orienté par IRLD, il est nécessaire de disposer d'une bande infrarouge isolée et sensible à l'orientation. Il est également nécessaire de connaître la valeur de l'angle α . Si α est inconnu, seules des valeurs proportionnelles à $\langle P_2 \rangle$ pourront être déterminées.

Les mesures en IRLD peuvent être effectuées en mode statique en trempant d'abord l'échantillon, ou en mode dynamique, les mesures étant alors réalisées *in situ* pendant la déformation ou la relaxation de l'orientation. Dans le premier cas, l'échantillon est étiré à une température et une vitesse données, puis il est trempé sous sa T_g pour figer l'orientation des chaînes. Ceci permet d'effectuer des mesures statiques dans les deux polarisations p et s . Comme plusieurs échantillons sont nécessaires pour tracer une cinétique d'orientation et de relaxation complète, le temps de manipulation est très long, et les incertitudes dues à la durée et à la reproductibilité de la trempe sont importantes. Dans le cas des mesures *in situ*, l'acquisition des deux spectres polarisés se fait au cours (orientation) et après (relaxation) la déformation. Le temps de rotation du polariseur, ainsi que le temps d'acquisition nécessaire à l'obtention d'un bon rapport

signal sur bruit demeurent des facteurs limitants. En effet, le polymère continue de relaxer pendant le changement de polarisation, affectant les valeurs du rapport (ou de la différence) dichroïque. Dans ce cas, seules les cinétiques relativement lentes peuvent être étudiées.^{33, 34} Ceci démontre les limites de l'utilisation de l'IRLD dans l'étude des cinétiques d'orientation et de relaxation des polymères, généralement assez rapides.

2.3 Dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de la polarisation (PM-IRLD)

2.3.1 Concept général du PM-IRLD

Pour pallier aux problèmes énoncés précédemment, il est préférable d'utiliser une technique de spectrométrie différentielle. En effet, il est plus efficace de mesurer de petites différences en fonction d'un signal alternatif (*AC*) dont l'amplitude varie périodiquement que de mesurer deux signaux continus (*DC*) et de les soustraire.³⁵ Le principe d'une mesure de PM-IRLD est de moduler rapidement, à une fréquence fixe, la polarisation du faisceau infrarouge incident entre deux états extrêmes *p* et *s*. Ceci permet de mesurer directement la différence dichroïque, de même que d'éliminer les inconvénients provoqués par l'acquisition à des temps séparés des spectres A_p et A_s .^{34, 35}

En PM-IRLD, la modulation de la polarisation est obtenue en faisant passer une radiation infrarouge, préalablement polarisée linéairement, à travers un modulateur photoélastique (PEM). Le PEM, présenté à la figure 2.3, est composé d'un cristal isotrope (dans notre cas du ZnSe) qui est alternativement comprimé et étiré sous l'application d'une tension transmise par des transducteurs piézoélectriques. Cette contrainte provoque une variation des indices de réfraction du cristal le long de deux axes orthogonaux, parallèle et perpendiculaire à la direction d'application de la contrainte. Si le polariseur est placé devant le PEM à 45° par rapport aux axes de contrainte et que le cristal est relaxé, les deux composantes (E_i et E_j de la figure 2.3B)

d'une lumière incidente polarisée p sont transmises sans déphasage : la radiation demeure polarisée p . Au contraire, lorsque le cristal est comprimé ou étiré, les indices de réfraction du cristal le long des axes de contrainte varient, provoquant un déphasage entre les composantes orthogonales de la lumière incidente polarisée. Selon la figure 2.3C, lorsque le cristal est étiré, la composante parallèle à l'axe principal, E_i , voyage plus rapidement que celle de la composante perpendiculaire, E_j .

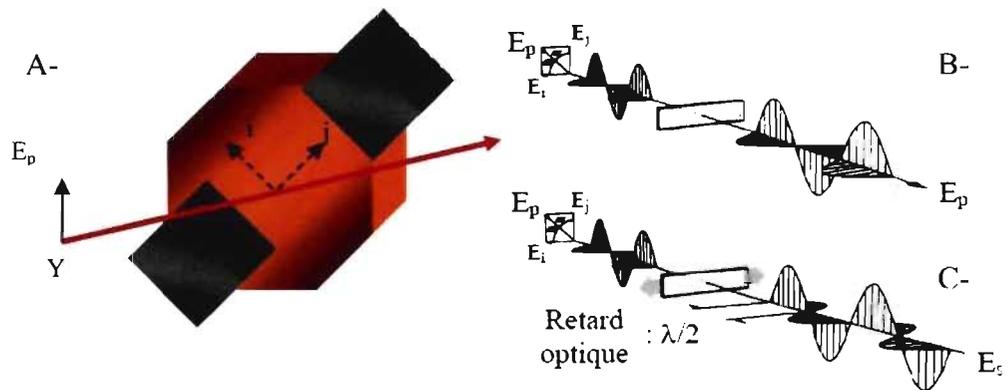


Figure 2.3 : A- Modulateur photoélastique. B- Comportement de la radiation lorsque le PEM est relaxé. C- Introduction d'un retard (ou avance) de phase lorsque le cristal subit une contrainte.

La modulation de la polarisation est obtenue par l'application d'une tension sinusoïdale $V = V_0 \cos(\omega_m t)$ à la fréquence de résonance du cristal ω_m (dans notre cas 50 kHz). L'amplitude V_0 de la contrainte appliquée est ajustée de manière à ce que le retard optique (déphasage) maximal soit égal à une demi-longueur d'onde, ce qui provoque un passage de la polarisation p à la polarisation s . Les cycles d'extension et de compression du cristal étant équivalents, le basculement de la polarisation du faisceau infrarouge incident se fait à une fréquence $f = 2 \omega_m$, soit 100 kHz dans le cas qui nous intéresse. Il est à noter que la radiation infrarouge couvre une large gamme de longueurs d'onde. Par conséquent, l'état extrême de la polarisation n'est parfaitement perpendiculaire que pour certaines longueurs d'onde discrètes, soit la fondamentale qui

est fixée en ajustant V_0 , et ses harmoniques. Pour les autres fréquences, la polarisation de la radiation infrarouge passe de parallèle à elliptique. Ce phénomène peut être pris en considération en corrigeant les spectres expérimentaux par des spectres d'étalonnage.

2.3.2 Montage optique et traitement électronique du signal

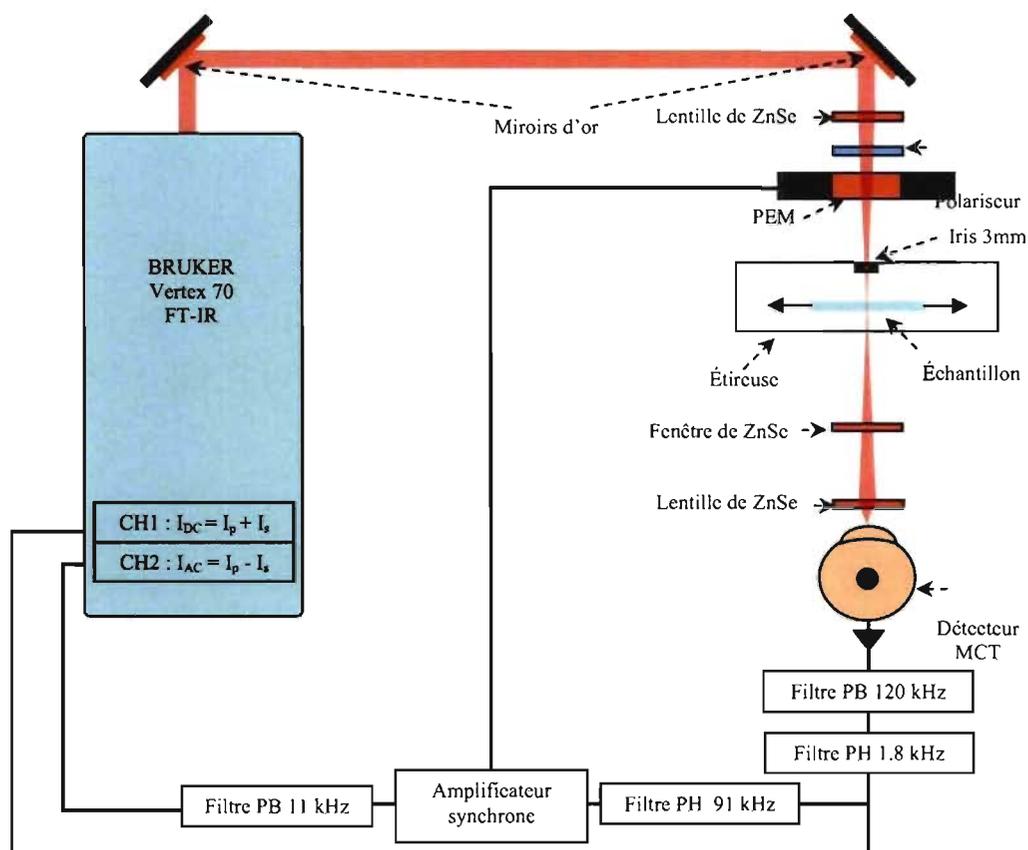


Figure 2.4 : Montage optique et électronique d'une expérience de PM-IRLD.

Le faisceau infrarouge en sortie de l'interféromètre d'un spectromètre Bruker Vertex 70 est d'abord dévié par deux miroirs plans. Il est ensuite rendu convergent par une lentille plano-convexe en ZnSe, et passe successivement à travers un polariseur à grille de ZnSe et un PEM dont l'axe optique est orienté à 45° par rapport à l'axe du polariseur et de déformation du polymère. Le faisceau passe à travers l'échantillon placé au point focal de la lentille convergente, traverse une fenêtre de ZnSe inclinée, dont le

rôle sera détaillé au chapitre 4, et il est finalement focalisé, par une deuxième lentille plano-convexe en ZnSe, sur un détecteur MCT (tellure de mercure et de cadmium) photovoltaïque refroidi à l'azote liquide.

Le signal détecté est doublement modulé. Il possède une modulation aux basses fréquences de Fourier introduites par le déplacement du miroir mobile à l'intérieur de l'interféromètre. Ces fréquences sont donnée par $\omega_i = 2\bar{v}_i V$, avec \bar{v}_i le nombre d'ondes et V la vitesse de déplacement du miroir mobile. La deuxième modulation est la modulation de la polarisation à haute fréquence introduite par le PEM. Le signal brut (I_d) ainsi détecté peut être exprimé suivant :³⁴

$$I_d = C I_0(\omega_i) \left\{ G_+ \left[(T_p + T_s) + (T_p - T_s) J_0(\phi_0) \right] + 2G_- \left[(T_p - T_s) J_2(\phi_0) \cos(2\omega_m t) \right] \right\} \quad (\text{eq 2.15})$$

où : $I_0(\omega_i)$ est l'intensité du faisceau incident à la sortie du polariseur d'entrée ;

ϕ_0 est le déphasage maximum introduit par le PEM ;

$J_n(\phi_0)$ sont les fonctions de Bessel d'ordre n générées par le PEM ;

T_p et T_s sont les transmittances pour les polarisations parallèle et perpendiculaire à la direction de déformation de l'échantillon ;

C est une constante optique du montage ;

G_+ et G_- sont des paramètres de filtration électronique ;

Après préamplification, le signal I_d est dans un premier temps filtré électroniquement par un filtre passe-bas à 120 kHz éliminant des signaux parasites. Le signal est ensuite filtré par un filtre passe-haut à 1.8 kHz qui permet d'éliminer le bruit à basses fréquences, notamment à 60 Hz et ses harmoniques qui sont introduites par la ligne électrique. Comme seul le terme en cosinus de l'équation 2.15 est modulé aux hautes fréquences par le PEM, il est possible de séparer le signal en deux canaux I_{AC} et I_{DC} .³⁴

$$\begin{aligned}
I_{AC} &= C.I_0(\omega_i)2G_- \left[(T_p - T_s)J_2(\phi_0) \cos(2\omega_m t) \right] \\
I_{DC} &= C.I_0(\omega_i)G_+ \left[(T_p + T_s) + (T_p - T_s)J_0(\phi_0) \right]
\end{aligned}
\tag{eq 2.16}$$

Le signal I_{DC} est isolé en filtrant la modulation induite par le PEM. Cette étape est directement effectuée par la carte d'acquisition car il lui est impossible de détecter les fréquences supérieures aux fréquences de Fourier du fait de la présence d'un filtre électronique passe-bas ajustable. Le signal I_{AC} est quand à lui isolé en éliminant dans un premier temps le signal I_{DC} par un filtre passe-haut à 91 kHz, ce qui permet d'éliminer la contribution du signal aux fréquences de Fourier. De ce fait, la composante isotrope de la transmittance de l'échantillon est éliminée et, par conséquent, le signal I_{AC} ne dépend que des contributions anisotropes de l'échantillon ou du montage PM-IRLD. Il en résulte un signal possédant une fréquence de modulation centrée à $2\omega_m$, qui est amplifié puis démodulé à l'aide d'une détection synchrone référencée à 100 kHz par l'alimentation du modulateur photoélastique. Cette étape permet de ramener le signal anisotrope aux fréquences de Fourier ; le signal est ensuite filtré par un filtre passe-bas à 11 kHz, avant de finalement entrer dans une seconde carte d'acquisition. Les deux cartes sont identiquement référencées par rapport au déplacement du miroir mobile de l'interféromètre, ce qui permet de numériser simultanément les deux interférogrammes I_{AC} et I_{DC} .

Après la transformée de Fourier des interférogrammes I_{AC} et I_{DC} , le signal expérimental S désiré est obtenu en calculant le rapport des deux signaux :³⁴

$$S = \frac{I_{AC}}{I_{DC}} = \frac{2G \left[(T_p - T_s) |J_2(\phi_0)| \right]}{\left[(T_p + T_s) + (T_p - T_s) J_0(\phi_0) \right]}
\tag{eq 2.17}$$

où G est une constante associée aux différents facteurs de filtration et d'amplification des signaux I_{AC} et I_{DC} . Le calcul du spectre de différence dichroïque (ΔA) nécessite l'acquisition de spectres d'étalonnage afin d'éliminer la forme des arches de Bessel que l'on retrouve toujours dans le signal S (eq 2.17). Pour cela, un second polariseur est

placé successivement en polarisation p et s par rapport à la direction de polarisation du polariseur d'entrée. Les spectres d'étalonnage C_{pp} et C_{ps} s'expriment par :³⁴

$$C_{pp} = \frac{2G'|J_2(\phi_0)|}{1+J_0(\phi_0)} \quad (\text{eq 2.18})$$

$$C_{ps} = \frac{2G'|J_2(\phi_0)|}{1-J_0(\phi_0)} \quad (\text{eq 2.19})$$

Les équations 2.18 et 2.19 sont obtenues par simplification de l'équation 2.17 lorsque T_s et T_p tendent respectivement vers une valeur nulle, puisque le second polariseur absorbe, successivement, l'une ou l'autre des composantes de la lumière polarisé.

La différence dichroïque est donnée par la relation :

$$\Delta A = -\log\left(\frac{T_p}{T_s}\right) \quad (\text{eq 2.20})$$

En la combinant avec les équations 2.17, 2.18 et 2.19, l'équation 2.20 devient :³⁴

$$\Delta A = \frac{\left(C_{ps} \left(\frac{G}{G'} C_{pp} - S \right) \right)}{\left(C_{pp} \left(\frac{G}{G'} C_{ps} + S \right) \right)} \quad (\text{eq 2.21})$$

Il est enfin possible de calculer la fonction d'orientation $\langle P_2 \rangle$ suivant la relation 2.14.

Comme mentionné précédemment, l'acquisition en fonction du temps des spectres expérimentaux en PM-IRLD, pendant et/ou après l'application d'une contrainte, permet d'obtenir directement une courbe d'orientation et/ou de relaxation avec un seul échantillon. À l'inverse, l'IRLD conventionnel nécessite autant d'échantillons que de

points expérimentaux et se limite donc à l'étude de cinétiques lentes. Le PM-IRLD permet des mesures en 200 ms par spectre, cette vitesse étant atteinte grâce à l'acquisition directe du spectre de différence dichroïque. Cette technique permet également l'étude d'échantillons faiblement orientés grâce à la très bonne sensibilité associée à la mesure du signal différentiel I_{AC} .

Nous noterons ici que le PM-IRLD n'est pas la technique de spectroscopie infrarouge la plus rapide pour l'étude de la déformation irréversible des polymères. En effet la spectroscopie FT-IR à balayage ultrarapide (URS-FTIR)³⁶ ou bien encore la spectroscopie infrarouge à matrice à plan focal (PA-IR)³⁷ permettent, respectivement, des mesures d'orientation en 10 ms et 0.6 ms. Par contre, en URS-FTIR, il faut enregistrer séparément les deux spectres polarisés, comme pour l'IRLD conventionnel. Ceci nécessite une grande reproductibilité lors de l'étirement des deux échantillons nécessaires au calcul de ΔA . De plus, il a récemment été montré par notre groupe³⁷ que la spectroscopie PA-IR peut également être une technique de choix pour l'étude de l'orientation des polymères. Cette technique permet l'acquisition simultanée des spectres polarisés p et s . Cependant, cette technique est dispersive et, par conséquent, la gamme spectrale analysable est faible, de l'ordre de 400 cm^{-1} , ce qui la rend difficile à utiliser pour l'étude de l'orientation des mélanges polymères. Ces deux aspects font du PM-IRLD la technique de choix puisqu'elle permet une détermination directe de la différence dichroïque sur une large gamme spectrale (de 850 à 3500 cm^{-1} dans notre cas) en un temps relativement rapide.

2.4 Transition vitreuse

2.4.1 Phénomène de transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_g) est l'une des caractéristiques les plus importantes des polymères et autres matériaux amorphes. Cette importance réside dans

le fait qu'elle définit la gamme de températures d'utilisation d'un produit polymère fini. La transition vitreuse est spécifique aux matériaux (ou phases) amorphes. En dessous de cette température, un polymère se présente sous la forme d'un solide vitreux, dur et cassant. Cet état est dû à l'absence de mouvement à grande échelle des chaînes macromoléculaires : les chaînes sont dites « gelées ». Au dessus de la T_g , le polymère devient malléable et les mouvements globaux des chaînes sont rendus possibles : le polymère est alors dans un état caoutchoutique ou visqueux. Le passage de la T_g donne lieu à un changement significatif de plusieurs fonctions d'état thermodynamiques, comme résumé à la figure 2.5.²

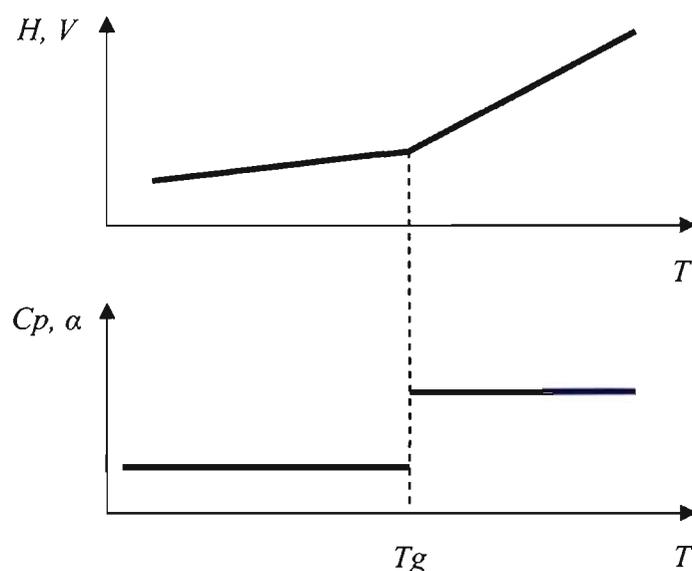


Figure 2.5 : Variation schématique de l'enthalpie (H), du volume spécifique (V), de la capacité calorifique (C_p) et du coefficient d'expansion thermique (α) en fonction de la température (T) pour un polymère au voisinage de la T_g .

Le passage de la T_g provoque une variation brusque du coefficient d'expansion thermique et de la capacité calorifique. L'augmentation brutale de C_p peut s'expliquer par le fait que la dissipation de l'énergie est facilitée au-dessus de la T_g , lorsque le polymère est à l'état caoutchoutique. Cette caractéristique rend possible la détermination de la T_g par une mesure de la variation de C_p en fonction de la température. Ces mesures sont généralement réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Des mesures de volume spécifique permettent également de déterminer la valeur T_g puisque le passage à l'état caoutchoutique d'un polymère entraîne une augmentation plus rapide du volume libre. La T_g peut enfin être déterminée par analyse thermomécanique dynamique (DMTA) ou par spectroscopie diélectrique, le passage de la T_g étant caractérisé par une chute brutale du module de conservation et un maximum du module de perte.

Notons que les transitions des fonctions thermodynamiques d'état présentées à la figure 2.5 sont des cas théoriques. En effet, la T_g a tendance à s'étendre de façon intrinsèque sur une gamme plus moins grande de températures. Cet aspect empêche de définir la T_g comme une transition thermodynamique du second ordre au sens strict du terme, car elle possède également un caractère cinétique. Cette explication cinétique a pour origine l'observation de valeurs de T_g différentes en fonction de la vitesse de la mesure. Par exemple, la vitesse de chauffe ou de refroidissement lors d'une mesure par DSC ou de volumétrie influence la valeur de T_g de plusieurs degrés comme cela est schématiquement représenté à la figure 2.6. Une augmentation de la T_g avec l'augmentation de la fréquence de perturbation peut également être observée par spectroscopie diélectrique ou par DMTA.

L'interprétation cinétique de la T_g considère que la mobilité moléculaire dépend du volume libre présent dans le matériau. Celui-ci peut être défini comme la différence entre le volume spécifique et le volume moléculaire réellement occupé par les chaînes de polymère. Le volume libre est dû à un empilement imparfait des chaînes macromoléculaires, leur permettant de se déplacer les unes par rapport aux autres. Il a été proposé par Fox et Flory³⁸ qu'au-dessus de la T_g , la diminution de la température entraîne une décroissance du volume libre mais il demeure constant en dessous de la T_g comme montré à la figure 2.7.^{1, 38} Ceci implique que lorsqu'un polymère est refroidi, le volume libre devient trop faible pour permettre le déplacement des chaînes. Ainsi, elles sont figées dans un état caractéristique de l'état liquide dans lequel elles étaient avant le passage de la T_g . Le caractère cinétique rend également possible une évolution structurale du polymère amorphe au cours du temps lorsqu'il est maintenu à une

température légèrement inférieure à la T_g . Ce phénomène important, appelé vieillissement physique ou relaxation structurale, sera repris plus en détail au chapitre 4.

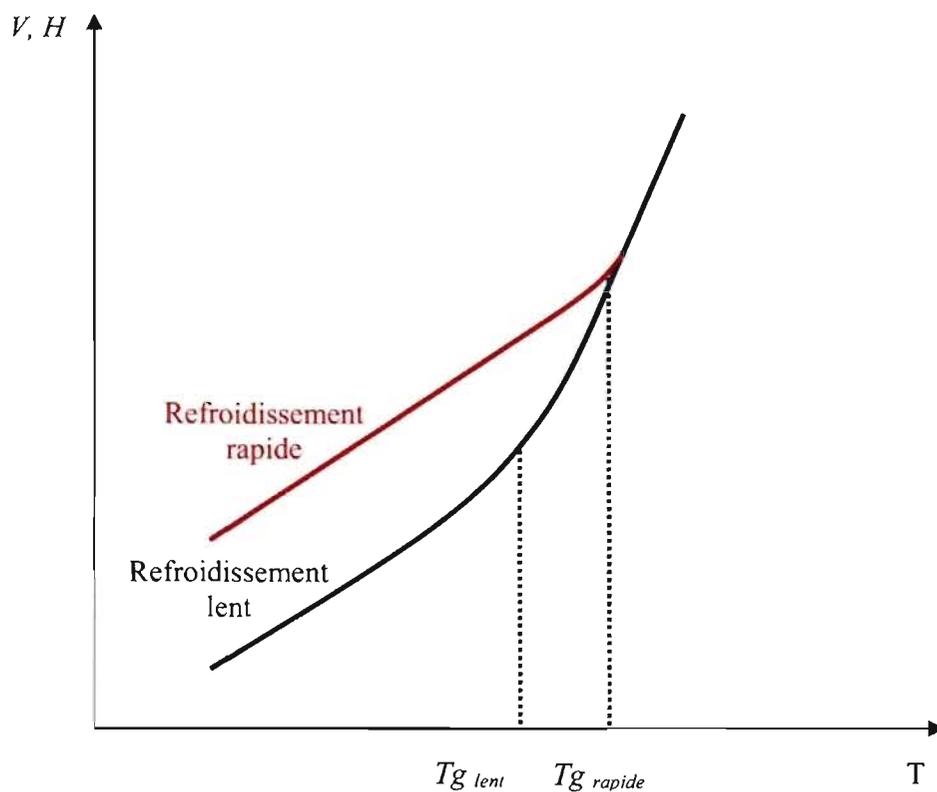


Figure 2.6 : Représentation schématique de la variation du volume spécifique (V) ou de l'enthalpie (H) en fonction de la température (T) pour deux vitesses de refroidissement différentes.

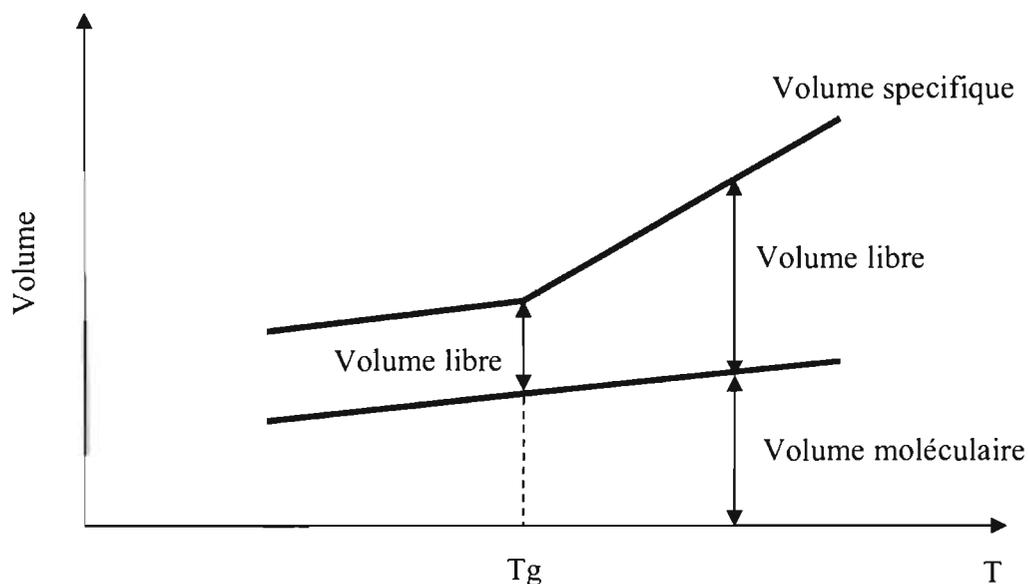


Figure 2.7 : Variation du volume (V) en fonction de la température (T) pour un polymère amorphe.

2.4.2 Transition vitreuse dans les mélanges polymères

Les mélanges polymères miscibles se caractérisent par la présence d'une T_g unique, positionnée à une température intermédiaire entre celles des polymères purs et évoluant avec la composition du mélange. À l'inverse, les mélanges immiscibles présentent deux T_g distinctes. Il faut cependant que la différence de T_g entre les deux polymères purs soit d'un minimum de 20°C pour pouvoir observer deux T_g par DSC. Dans le cas contraire, l'observation d'une seule T_g ne pourra pas être considérée comme un critère de miscibilité.³⁹

Plusieurs modèles ont été développés dans le but de corréler la T_g d'un mélange à sa composition. Couchman et Karasz ont démontré une relation générale suivant laquelle la variation de la capacité calorifique (ΔC_p) entre l'état vitreux et l'état visqueux est inversement proportionnelle à la température :⁴⁰⁻⁴²

$$\ln\left(\frac{Tg}{Tg_1}\right) = \frac{W_2 \Delta Cp_2 \ln\left(\frac{Tg_2}{Tg_1}\right)}{W_1 \Delta Cp_1 + W_2 \Delta Cp_2} \quad (\text{eq 2.22})$$

où W_i est la fraction massique du polymère i .

En utilisant l'opération logarithmique $\ln(a/b) = \ln(a) - \ln(b)$ et l'approximation linéaire $\ln(1+x) \approx x$, l'équation 2.22 peut être simplifiée sous la forme :

$$Tg \approx \frac{W_1 Tg_1 \Delta Cp_1 + W_2 \Delta Cp_2 Tg_2}{W_1 \Delta Cp_1 + W_2 \Delta Cp_2} \quad (\text{eq 2.23})$$

En utilisant la relation empirique selon laquelle $\Delta Cp_i Tg_i$ est une constante⁴³, il est possible de trouver la loi de Fox :⁴⁰

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} \quad (\text{eq 2.24})$$

Enfin, dans le cas où $\Delta Cp_1 = \Delta Cp_2$, il est possible avec l'équation 2.22 d'établir une loi linéaire, permettant de corréler approximativement la Tg d'un mélange à sa composition :

$$Tg = W_1 Tg_1 + W_2 Tg_2 \quad (\text{eq 2.25})$$

Ces différents modèles définissent relativement bien le comportement de certains mélanges polymères, mis à part la loi de l'additivité qui n'est qu'approximative. Il sera notamment confirmé par la suite que le mélange PS-PPO suit raisonnablement bien la loi de Couchman présentée à l'équation 2.23. Cependant, toutes ces relations supposent une évolution continue de la Tg du mélange en fonction de la composition, ce qui n'est pas toujours observé. Par exemple, les mélanges PS-PVME et PECH-PMMA présentent une discontinuité dans l'évolution de leur Tg et les différentes équations présentées

précédemment ne peuvent pas être appliquées pour toutes les compositions du mélange. Ce comportement a été exprimé grâce à une théorie du volume libre développée par Kovacs.⁴⁴ Suivant cette théorie, lorsque la différence de T_g entre les deux polymères du mélange est supérieure à 52 K, il existe une température critique (T_c) en dessous de laquelle le volume libre du polymère de haute T_g devient nul et même négatif si les équations conventionnelles sont considérées, ce qui n'est pas réaliste. En dessous de T_c , la T_g peut plutôt être estimée suivant :

$$T_g = T_{g_1} + \frac{\phi_2 f_{g_2} + g \phi_1 \phi_2}{\phi_1 \Delta \alpha_1} \quad \text{où } g = \frac{V_e}{V \phi_1 \phi_2} \quad (\text{eq 2.26})$$

où f_{g_2} correspond à la fraction de volume libre du polymère de haute T_g à sa T_g , g est un terme d'interaction qui s'exprime en fonction du volume spécifique (V) et de l'excès de volume (V_e), ϕ_i est la fraction volumique du polymère i et $\Delta \alpha_1$ est la différence du coefficient d'expansion volumique entre l'état liquide et l'état vitreux du composant de basse T_g . Cette équation permet donc de définir la T_g en dessous de T_c . Au-dessus de cette température critique, les équations « conventionnelles » peuvent être utilisées pour estimer la T_g du mélange.

Il a été mentionné précédemment que les mélanges polymères miscibles se caractérisent par un élargissement de la région de la transition vitreuse. Cette observation a de nombreuses fois été attribuée à des phénomènes de fluctuations en concentration et/ou à de l'auto-concentration. Zetsche et Fischer¹⁰ ont, par exemple, proposé qu'un mélange polymère miscible pouvait être divisé en sous-volumes de même dimensions, ayant chacun leur propre concentration. Dans ce modèle, la distribution de concentration évolue suivant une loi gaussienne, l'évolution de la T_g du mélange en fonction de la concentration étant supposée être identique pour chaque sous-volume. La limite principale de ce modèle est que la probabilité d'apparition des fluctuations en concentration est centrée par rapport à une valeur moyenne, ce qui est incompatible avec une distribution de concentration bimodale pourtant observée expérimentalement. Kumar et coll.⁹ ont plus tard proposé que chaque composition locale définit un volume

coopératif de taille variable. Ainsi la distribution des fluctuations en concentration n'est plus centrée sur la concentration moyenne puisqu'elle est dans ce cas asymétrique.

Plus récemment, un nouveau modèle permettant d'expliquer l'élargissement de la T_g a été développé par Lodge et McLeish (modèle L-M).¹¹ Ce modèle considère un phénomène d'auto-concentration plutôt que de fluctuations en concentration. En effet, dans un mélange, un motif de répétition A possède nécessairement deux voisins de même nature lui étant rattachés de manière covalente. Ceci implique qu'un motif A est entouré par plus de voisins de la même espèce (sauf en bouts de chaîne), et cela même dans un mélange A-B parfaitement miscible. Cette auto-concentration, qui est due à la connectivité des chaînes, implique que chaque motif de répétition possède une concentration effective, ainsi qu'une T_g effective, différente de la composition et de la T_g globale du mélange. Selon ce modèle, la dimension des sous-volumes centrés autour de chaque motif est proportionnelle à la longueur du segment de Kuhn de l'espèce considérée. Ce modèle a permis d'exprimer avec succès l'élargissement de la T_g de nombreux mélanges. De plus, le modèle L-M a permis d'exprimer la miscibilité des mélanges poly(oxyde d'éthylène)-poly(méthacrylate de méthyle) (PEO-PMMA), PEO-poly(acétate de vinyle) (PVAc) et PEO- poly(acide lactique) (PLA) malgré la présence claire de deux T_g distinctes en DSC.^{11, 45-48} Ceci implique que la règle généralement admise de considérer comme immiscible tous les mélanges qui présentent deux T_g ne doit pas être systématiquement prise en compte. En effet, d'après ce modèle, il est possible d'observer deux T_g pour certaines compositions même si le mélange est miscible.⁴⁷

3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1 Préparation des échantillons

Les polymères utilisés dans cette étude sont du polystyrène (PS) atactique monodisperse (Pressure Chemicals) ayant une masse molaire moyenne en poids (M_w) de 942 kg/mol, et du poly(2,6-diméthyle-1,4-oxyde de phénylène) (PPO) (Scientific Polymer Products) possédant une M_w de 50 kg/mol⁻¹.

Les échantillons utilisés pour les études thermiques et spectroscopiques de ce mélange ont été préparés par évaporation de solvant. L'épaisseur des films est mesurée avec un micromètre et varie entre 30 et 50 μm . Des échantillons ayant une concentration de 0 à 100 % en PS (m/m) ont été obtenus par évaporation d'une solution à 3% dans le chloroforme. Pour obtenir un film, la solution est versée dans un plat de pétri en verre ayant un diamètre de 90 mm. Une fois la solution versée, plusieurs protocoles d'évaporation ont été utilisés en fonction de la concentration en PS.

Pour les concentrations de 100% et de 90% en PS, l'évaporation s'est faite à la température ambiante avec le pétri couvert pendant 24 heures. Ensuite, les films obtenus sont placés sous vide pour 24 heures à température ambiante et sont ensuite graduellement chauffés jusqu'à $T_g + 10$ °C et laissés à cette température pendant 48 heures, toujours sous vide, afin d'évaporer les traces de solvant ainsi que d'éliminer les contraintes résiduelles. Des mesures de spectroscopie infrarouge permettent de vérifier qu'il reste moins de 0.5% de solvant dans les échantillons de PS purs et les premiers balayages DSC ont été analysés afin de s'assurer qu'il n'y avait pas de déplacement de la T_g pour tous les mélanges, confirmant ainsi l'absence de solvant.

Pour les concentrations inférieures à 90% de PS, il est nécessaire d'accélérer l'évaporation du solvant pour éviter la formation d'une phase cristalline de PPO. Si cette étape est effectuée à la température ambiante, l'évaporation du chloroforme est trop lente et le film cristallise. À l'inverse, si l'évaporation est trop rapide, il y a apparition d'irrégularités de surface, aussi nommée instabilité de plissement.⁴⁹ L'évaporation crée un gradient de concentration et de viscosité dans l'épaisseur du film impliquant que la surface de la solution a tendance à se solidifier plus rapidement que le cœur.^{49, 50} Afin d'éviter ces deux cas extrêmes, il est important de contrôler le taux d'évaporation. Pour cela, le plat de pétri est placé sur une plaque chauffante préalablement stabilisée en température à environ 55 °C. Ensuite, la solution est versée dans le pétri et la première étape de l'évaporation est effectuée sans couvercle pendant environ 1 minute. Le plat de pétri est ensuite recouvert jusqu'à condensation de la vapeur de chloroforme, puis le couvercle est retiré pour évaporer cette vapeur de chloroforme. Cette étape a pour objectif d'éliminer l'apport de chloroforme à l'état liquide qui ralentit l'évaporation et provoque la cristallisation. L'opération est répétée jusqu'à évaporation complète du solvant. Toutes ces étapes sont réalisées sous une hotte à flux laminaire afin de limiter la présence de poussières dans le film. Une fois le film « sec », il est placé sous vide pendant 24 heures à la température ambiante, puis il est graduellement chauffé jusqu'à $T_g + 10$ °C pendant 48 heures. Le PS et le PPO étant des polymères hydrophobes, les films obtenus sont décollés du plat de pétri par capillarité en ajoutant de l'eau purifiée.

3.2 Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) est une technique qui mesure la différence du flux de chaleur entre une cellule échantillon et une cellule de référence, toutes deux soumises à un programme de température contrôlé. Cette différence de flux (mW) est ajustée et mesurée par l'appareil afin de garder identiques les températures des deux cellules. Les thermogrammes obtenus par DSC sont directement proportionnels à la variation de la capacité calorifique de l'échantillon. Il est donc possible de déterminer des températures de transition telles que la température de

transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) et la température de cristallisation (T_c) de matériaux polymères par DSC.

L'étude thermique des mélanges PS-PPO a été réalisée avec une DSC Diamond de Perkin-Elmer. Les T_g des produits purs ainsi que des mélanges ont toutes été déterminées en utilisant le même protocole. Avant toute mesure, l'appareil est étalonné avec de l'indium ($T_f = 156.6$ °C et $\Delta H_f = 28.5$ °C). La valeur de la T_g est définie après un minimum de quatre balayages consécutifs entre 50 et 230 °C à 10 °C/min et sur une moyenne de trois échantillons. Il est à noter que le premier balayage sert à effacer l'histoire thermique de l'échantillon et qu'il n'est pas pris en considération lors la détermination de la T_g . La T_g est définie comme le point milieu du saut de la capacité calorifique. Les T_g du PS et du PPO obtenues suivant ce protocole sont respectivement de 107 et de 212 °C. Le début (T_{g_i}) et la fin (T_{g_f}) de la région de la transition vitreuse sont définis comme étant les intersections entre les lignes de bases, à haute et basse températures, avec la tangente au saut de la capacité calorifique. La détermination de ces différentes températures est illustrée à la figure 3.1.

Afin de déterminer T_{g_f} avec plus de précision, la méthode du recuit a été utilisée. Pour les mesures de recuit, deux balayages entre 30 et 230 °C à 50 °C/min sont effectués afin d'effacer l'histoire thermique, puis l'échantillon est trempé, et est maintenu à la température de recuit (isotherme) pendant 90 min. L'échantillon est ensuite trempé à une température inférieure à T_{g_i} puis deux balayages en température sont effectués à 50 °C/min. La soustraction des deux thermogrammes ainsi obtenus permet d'évaluer la relaxation enthalpique induite par le recuit. Le protocole menant à une meilleure détermination de la T_{g_f} par cette méthode sera détaillé au chapitre 4.

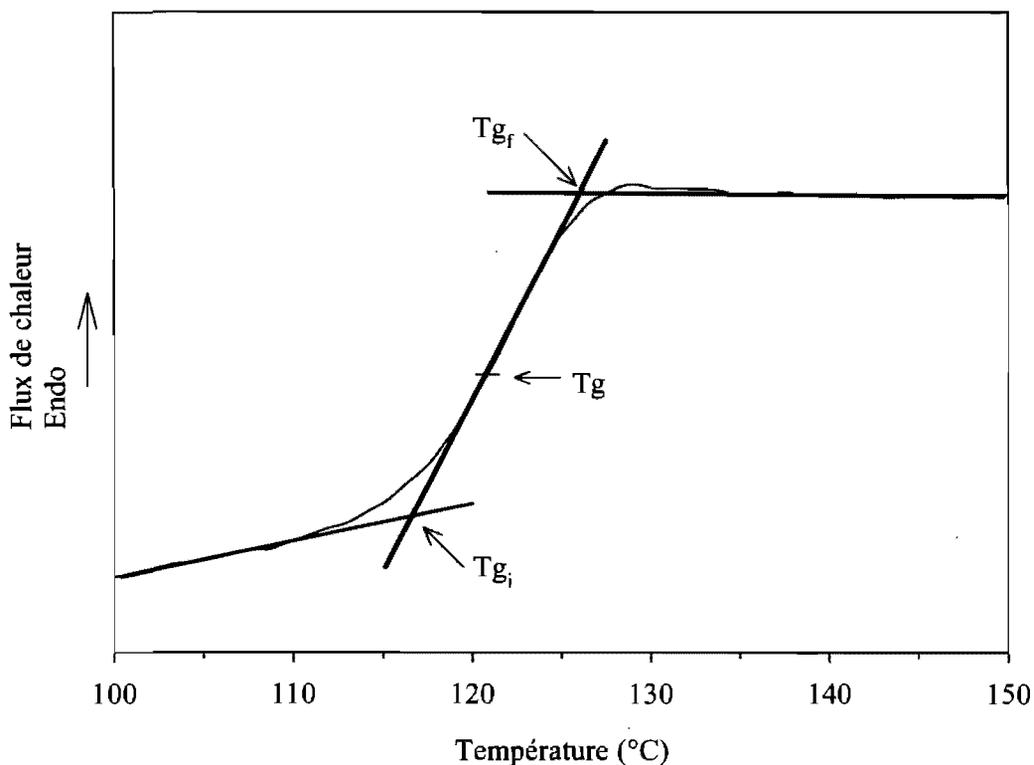


Figure 3.1 : Détermination de T_{g_i} , T_g et T_{g_f} par DSC.

3.3 Mesures spectroscopiques

La difficulté à mesurer l'orientation d'un polymère par spectroscopie infrarouge réside dans le choix des bandes d'absorption utilisées. Dans le cadre d'une étude de mélanges polymères, il est nécessaire de trouver des bandes « isolées », dont l'absorbance ne dépasse idéalement pas une valeur de 0.7^{25, 51}, pour pouvoir étudier simultanément les différents composants du mélange avec un seul échantillon. Dans le cas où cette dernière condition n'est pas respectée, il est nécessaire d'utiliser deux échantillons d'épaisseur différente tout en gardant à l'esprit que la déformation est difficilement reproductible.

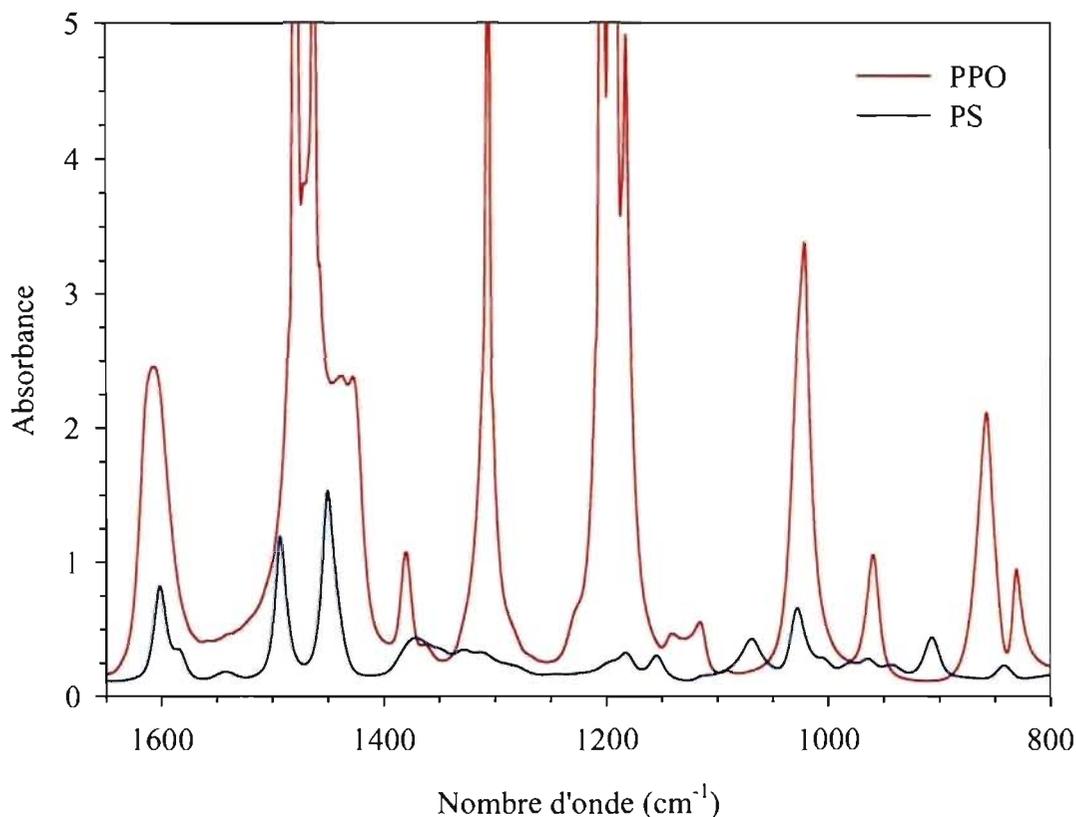


Figure 3.2 : Spectre infrarouge d'un film de PS et d'un film de PPO.

La figure 3.2 présente le spectre infrarouge en transmission d'un film de PS et d'un film de PPO dans une région spectrale comprise entre 800 et 1650 cm^{-1} pour un échantillon de 30 μm d'épaisseur. La figure 3.3 présente un spectre de différence dichroïque de ce même mélange à une résolution spectrale de 8 cm^{-1} . On observe à la figure 3.2 que le nombre de bandes dont l'absorbance est inférieure à l'unité est limité. Notre choix s'est arrêté sur les bandes de PS à 906 cm^{-1} et de PPO à 1305 cm^{-1} pour le mélange PS-PPO 90-10. Ces bandes sont insensibles à la conformation du polymère et sont respectivement attribuées à la déformation hors du plan (ν_{17b}) du groupement phényle du PS et au mode de vibration (ν_2) du cycle aromatique tétrasubstitué du PPO.¹⁴ Les lignes de bases ayant servi à l'intégration de ces bandes pour le calcul du $\langle P_2 \rangle$ sont présentées à la figure 3.3.

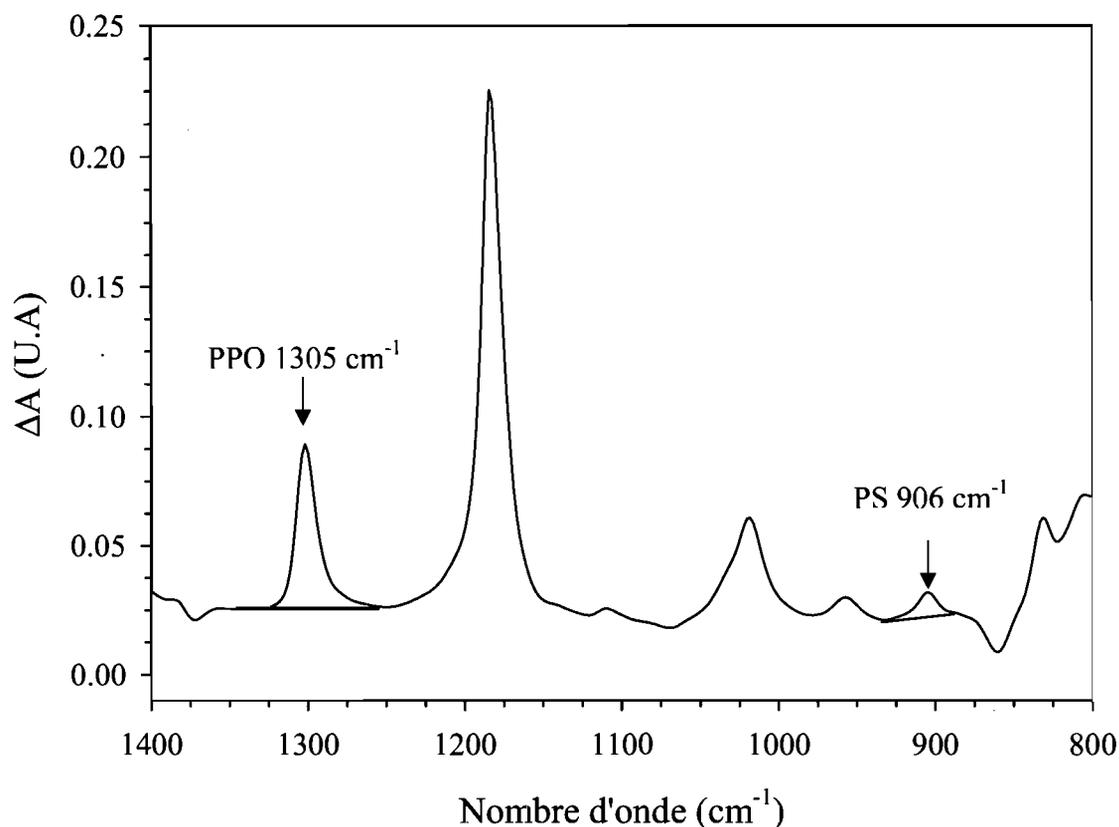


Figure 3.3 : Présentation des lignes de bases utilisées pour la détermination de ΔA pour les bandes du PS à 906 cm^{-1} et du PPO à 1305 cm^{-1} pour le mélange PS-PPO 90-10.

Pour les mesures d'orientation, les échantillons d'une longueur initiale de 2 cm (et de 0.6 cm de largeur) ont été déformés à un taux d'élongation de 2, soit à une longueur finale de 4 cm, à différentes températures au-dessus de leur T_g ou T_{g_f} . Afin d'éviter que l'échantillon ne glisse des mâchoires de l'étireuse, du Pyrotape[®] est collé aux bouts de celui-ci. Le taux d'élongation obtenu après déformation est vérifié grâce à des traits fins tracés tous les 2 mm sur l'échantillon. Une fois la déformation terminée, les films sont maintenus sous une contrainte et une température constante durant 3000 s pour les mesures de relaxation. L'étireuse utilisée lors de ces travaux a été conçue au Département de chimie de l'Université de Montréal. Elle est constituée d'un moteur pas à pas (SI 1, Step Motor Indexer, Applied Motion Product) permettant une gamme de

vitesse allant de 1 à 200 cm/min, et d'un four thermostaté (OMEGA CN 76000) équipé de deux fenêtres de BaF₂ permettant des mesures in situ à des températures comprises entre 25 et 190 °C. Les mesures ont été réalisées à 10 cm/min et les résultats présentés sont une moyenne d'au moins trois échantillons. Avant la déformation, un spectre A_0 est mesuré et il est utilisé pour le calcul de $\langle P_2 \rangle$ tel que présenté à l'équation 2.14.

Les mesures d'orientation en PM-IRLD ont été réalisées en utilisant le port extérieur d'un spectromètre FT-IR Bruker Vertex 70. Le montage utilisé est présenté à la figure 2.4 et il sera expliqué plus en détails au chapitre 4. Brièvement, il est constitué de deux miroirs plans couverts d'or (THORLABS), de deux lentilles convergentes de ZnSe (Tydex) et d'un polariseur linéaire à grille de ZnSe (Tydex). Le modulateur photoélastique (PEM-90, type II/ZS50, Hinds Instruments) opérant à 100 kHz (2 π) est constitué d'un cristal de ZnSe. Un détecteur photovoltaïque MCT (tellure de mercure et de cadmium) refroidi à l'azote liquide (Kolmar Technologies) a été utilisé pour détecter le signal. Le signal détecté passe par deux filtres doubles canaux (Frequency Devices, 90TP/90IPB) pour isoler les signaux expérimentaux I_{AC} et I_{DC} . Un amplificateur synchrone (Stanford Research Systems, SR830) avec une constante de temps fixée à 30 μ s a été utilisé pour démoduler le signal I_{AC} et le ramener aux fréquences de Fourier. Une carte d'acquisition à double canal a permis de numériser simultanément les deux signaux. Lors de l'étalonnage, un polariseur en KRS-5 (Optometrics) a été utilisé.

Toutes les mesures ont été effectuées à une résolution de 8 cm⁻¹ avec une vitesse de balayage de 40 kHz. L'acquisition des spectres a été réalisée en deux étapes, soit 150 spectres de 0.986 s (8 balayages), suivis de 250 spectres de 16.907 s (115 balayages). Le traitement permettant l'obtention des spectres de différence dichroïque est effectué grâce à un programme développé au sein de notre laboratoire sur le logiciel OPUS[®]. Lors de ce traitement, une apodisation de Blackman-Harris à 3 termes, une correction de phases Mertz, et un zéro filling de 4 ont été utilisés pour effectuer la transformée de Fourier. Le calcul du facteur d'orientation $\langle P_2 \rangle$ a été effectué grâce au logiciel Excel suivant l'équation 2.14.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Mise en place du PM-IRLD

Au départ, la mise en place du montage PM-IRLD ne devait représenter qu'une partie relativement courte de ce projet de maîtrise. En effet, il ne s'agissait, en principe, que d'aligner correctement plusieurs éléments d'optique, tout en optimisant le traitement électronique. Ce ne fut malheureusement pas le cas et de nombreux problèmes ont été rencontrés. À ce titre, la réalisation et l'optimisation du montage constituent un résultat important, et c'est pourquoi le cheminement, ainsi que les principaux problèmes rencontrés seront expliqués dans cette section. Cette partie précède la présentation des premiers résultats obtenus dans le cadre de l'étude de l'influence de la température de référence sur l'orientation et la relaxation du mélange PS-PPO. Ces résultats ont confirmé la fonctionnalité de notre système PM-IRLD.

4.1.1 Montage linéaire

Le premier montage que nous avons réalisé dans notre laboratoire est présenté au schéma 4.1. Le choix de la géométrie de ce montage réside dans sa simplicité puisque tous les éléments optiques sont alignés sur un même axe. Les résultats typiques obtenus avec ce montage sont présentés à la figure 4.1. La figure 4.1A présente les spectres d'étalonnage. Pour rappel, ces spectres sont obtenus en plaçant un second polariseur entre l'échantillon et la lentille de ZnSe et servent à éliminer la forme des arches de Bessel dans le spectre de différence dichroïque. La forme de ces spectres est celle attendue par les équations 2.18 et 2.19 et ils sont très semblables à ceux obtenus par Buffeteau et coll³⁴ en tenant compte d'une différence au niveau de la fréquence de modulation.

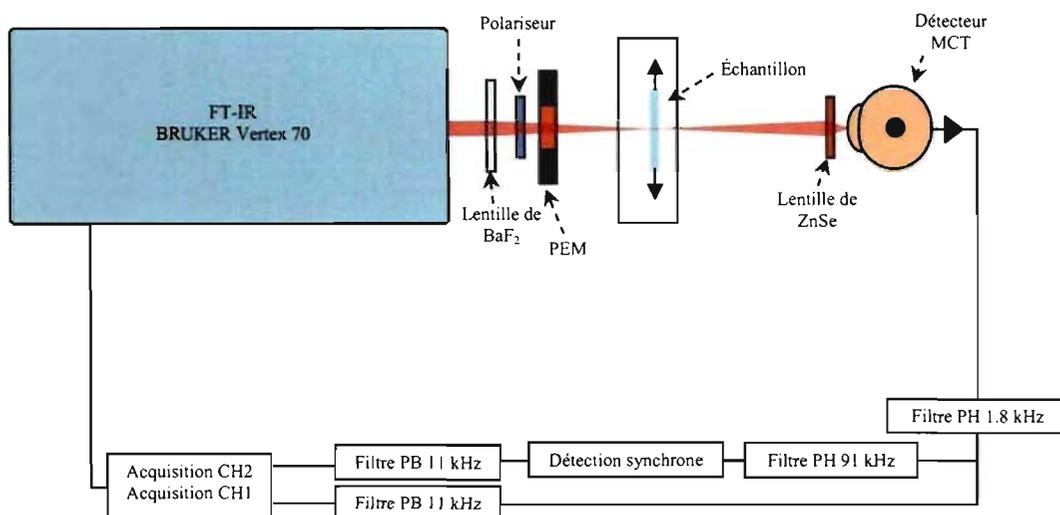


Schéma 4.1 : Représentation schématique du montage PM-IRLD linéaire.

La figure 4.1B présente les spectres I_{AC} et I_{DC} obtenus après application de la transformée de Fourier, lors d'une mesure PM-IRLD sans échantillon. Il est rappelé ici que le signal I_{AC} est proportionnel à la différence $(T_p - T_s)$ alors que le signal I_{DC} dépend de $(T_p + T_s) + (T_p - T_s)$.^{33, 34} Ce dernier ressemble à un spectre simple faisceau normal car le terme additif est dominant. Les seules absorptions observées sont dues à la vapeur d'eau, au CO_2 et à la glace présente dans le détecteur. Dans le cas d'une mesure sans échantillon, comme c'est le cas à la figure 4.1B, il serait logique d'obtenir un signal I_{AC} nul puisque T_p devrait être égal à T_s , ce qui n'est clairement pas le cas. Ceci peut être expliqué par un dichroïsme ou une biréfringence résiduelle dans le montage, et cela même en absence d'échantillon. De plus, un nombre d'arches plus important est observé pour le signal I_{AC} après transformée de Fourier comparativement aux spectres d'étalonnage. Le spectre S de la figure 4.1C est le rapport I_{AC}/I_{DC} et, par conséquent, il possède un nombre d'arches identique à celui de I_{AC} . Normalement, on s'attend à avoir un nombre d'arches identique entre le signal S d'un échantillon orienté et le signal S de l'étalonnage. Bien que ce type de résultat soit généralement obtenu en spectroscopie infrarouge de réflexion – absorption par modulation de la polarisation (PM-IRRAS)^{52, 53}, toutes les mesures de PM-IRLD présentées dans la littérature affichent également un nombre d'arches différent entre les spectres d'étalonnage et de l'échantillon. Ceci

implique que ce type de différence n'affecte pas nécessairement de manière significative la valeur de ΔA mesurée.

Il est par contre très surprenant d'observer des bandes dues à la vapeur d'eau et au CO_2 dans le spectre S, puisque l'un des avantages majeurs du PM-IRLD est de mesurer directement la différence dichroïque, tout en ayant une « immunité quasi-totale aux absorptions isotropes de l'environnement ». ³⁴ Cette bonne compensation est due à l'acquisition simultanée des signaux $(T_p - T_s)$ et $(T_p + T_s)$. ^{33, 34} Par définition, les espèces en phase gazeuse ne possèdent pas d'orientation préférentielle et sont, par conséquent, dans un état isotrope. La cause majeure de la mauvaise compensation obtenue ici pourrait être une différence $(T_p - T_s)$ trop importante. Comme cela est montré à l'équation 2.15, le signal I_{DC} est normalement quasi-insensible à l'état d'orientation puisque le terme $(T_p - T_s) J_0(\phi_0)$ doit rester négligeable devant le terme additif $(T_p + T_s)$. Si tel n'est pas le cas, une mauvaise compensation pourrait être obtenue.

Les spectres de différence dichroïque obtenus pour un échantillon de PS orienté et pour un blanc (sans échantillon) sont présentés à la figure 4.2. Le spectre final est obtenu par la soustraction de ces deux spectres. On note que la forme des arches n'est pas totalement compensée dans les spectres de ΔA du PS et du blanc. Ceci provient probablement de la différence dans le nombre d'arches entre les spectres d'étalonnage et le spectre S. Il est toutefois notable que la forme résiduelle est similaire dans les deux spectres et que, par conséquent, la soustraction de ces deux spectres permet d'éliminer en majeure partie cet artefact.

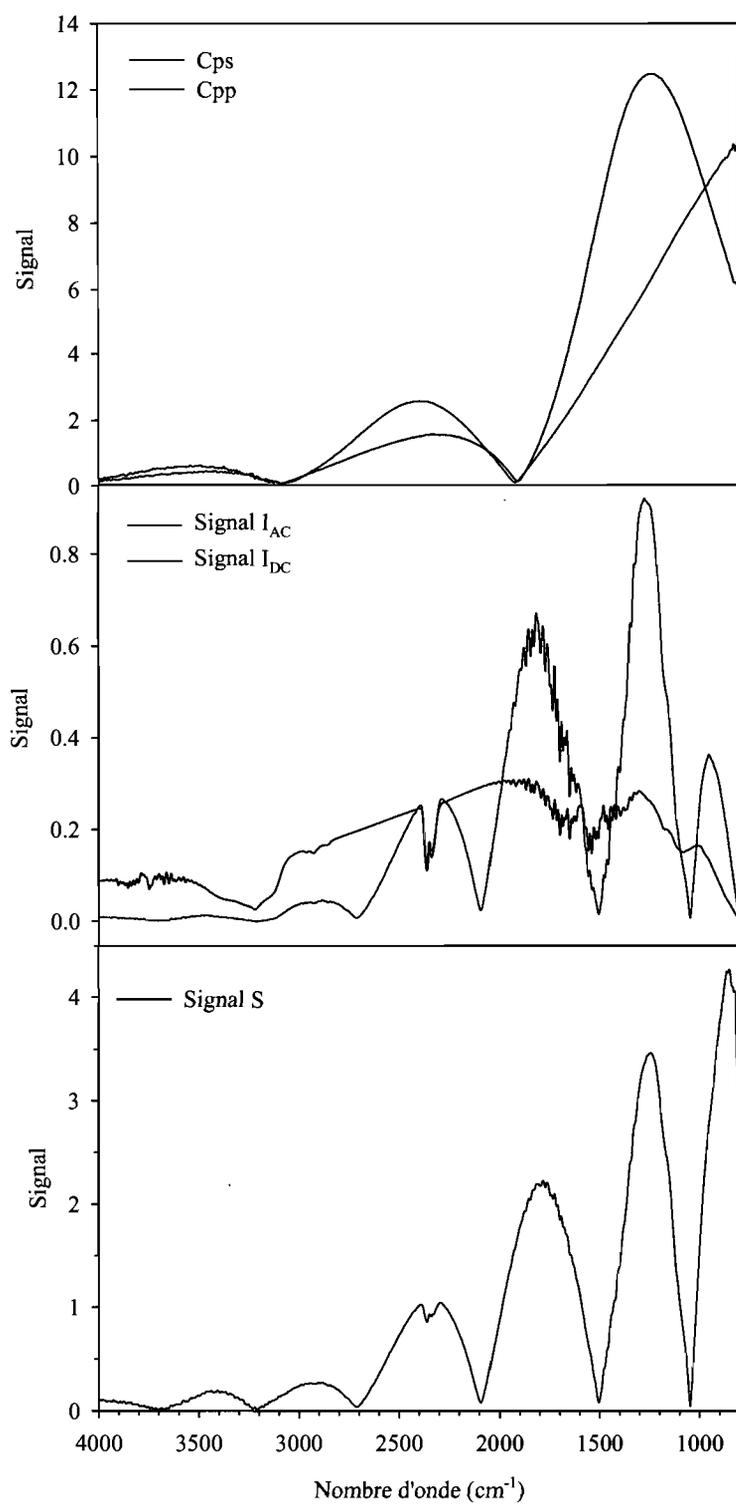


Figure 4.1 : A- Spectres d'étalonnage *Cps* et *Cpp*. B- Spectres *I_{AC}* et *I_{DC}* obtenus après transformée de Fourier sans échantillon. C- Rapport $S = I_{AC}/I_{DC}$.

Le spectre de ΔA du PS orienté contient les bandes anisotropes caractéristiques de ce polymère. À l'inverse, le spectre ΔA du blanc ne contient aucune bande caractéristique de l'orientation puisque ce système est isotrope. Dans le spectre final, un résiduel du doublet caractéristique de la bande d'élongation antisymétrique du CO_2 est observé entre 2290 et 2390 cm^{-1} . Ceci indique bien que les bandes atmosphériques ne sont pas correctement compensées, même après la soustraction d'un blanc. Cette observation implique que des bandes isotropes de l'échantillon pourraient contribuer au spectre de ΔA , et ainsi influencer de manière systématique les valeurs finales de la fonction d'orientation $\langle P_2 \rangle$, ce qui est inacceptable.

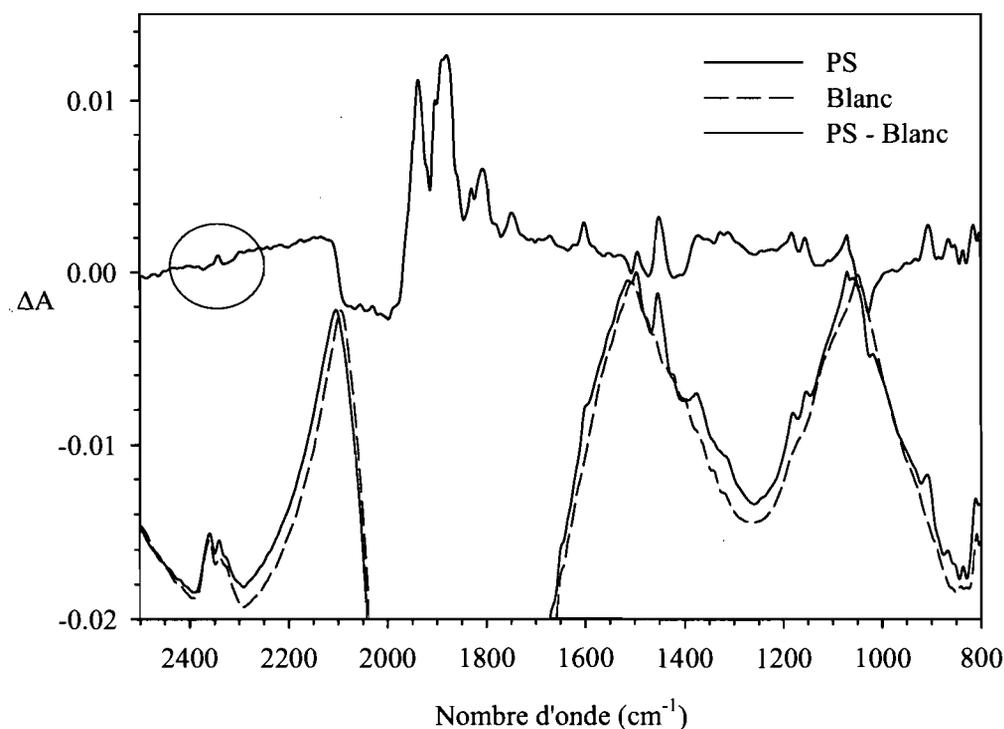


Figure 4.2 : Spectres de différence dichroïque (ΔA) d'un échantillon de PS (bleu), d'un blanc (vert) et d'un PS compensé (rouge).

Une observation faite lors de la mesure du spectre de transmission d'une fenêtre de germanium (Ge) a suggéré une possibilité de correction. Lors de cette mesure, une

bande de CO_2 a été observée aux environs de 4600 cm^{-1} , soit exactement au double de la fréquence fondamentale de la vibration antisymétrique du CO_2 , alors qu'aucun signal ne devait être détecté puisqu'aucune bande de vibration n'est normalement présente à cette fréquence. Cet artéfact serait dû à un retour du faisceau réfléchi par le germanium dans l'interféromètre. En effet, le germanium est un matériau réfléchissant une fraction significative de la lumière infrarouge à cause de son indice de réfraction élevé ($n=4$). Ceci est très bien présenté par la loi de Snell, selon laquelle la réflectance (R) à incidence normale d'un matériau non absorbant est définie par la relation $R = (n-1)^2 / (n+1)^2$. Le faisceau réfléchi serait de nouveau modulé aux fréquences de Fourier, et apparaîtrait alors comme une harmonique dans les spectres. La solution à ce problème a été de bloquer une partie du signal à l'aide d'un carton optiquement opaque. En effet, l'interféromètre du spectromètre Vertex 70 est en miroirs en coin (« cube corner »), et dans ce type d'interféromètre, le signal réfléchi ressort à l'opposé de là où il est entré.

Certain des éléments optiques constituant le montage de PM-IRLD possèdent des indices de réfraction (n) élevés, augmentant le risque de réflexion. Dans le cas du montage PM-IRLD, les milieux optiquement denses sont respectivement : la lentille convergente en BaF_2 pour laquelle $n = 1.45$, le polariseur en KRS-5 (bromoiodure de thallium) pour lequel $n = 2.35$, ainsi que le PEM et la lentille en ZnSe pour lesquels $n = 2.42$. Afin de vérifier s'il y avait de la réflexion dans le montage, nous avons bloqué une partie du signal à l'aide d'un carton optiquement opaque. L'objectif de cette manipulation était de vérifier si le même artéfact pouvait être responsable de la mauvaise compensation atmosphérique décrite précédemment. Les rapports I_{AC}/I_{DC} obtenus lors de cette manipulation sont présentés à la figure 4.3. Il apparaît clairement que le fait de couper la moitié supérieure ou inférieure du faisceau engendre un changement non négligeable du signal I_{AC} , et par conséquent de S . Dans ce cas, une très bonne compensation des bandes isotropes est obtenue. De plus une modification du nombre, de la forme et de la position des arches est observée. Le signal S ainsi mesuré tend à ressembler à celui obtenu pour l'étalonnage. Un blocage partiel du faisceau infrarouge élimine la contribution du signal réfléchi du signal total et fait en sorte que S se rapproche de la forme attendue.

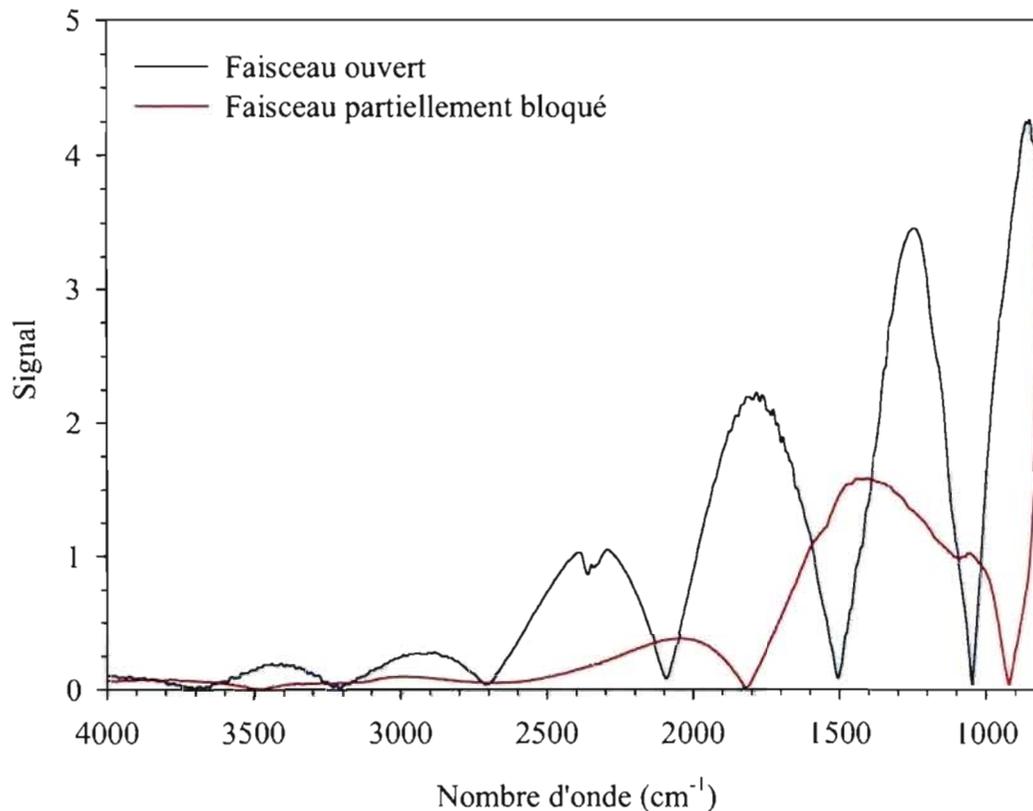


Figure 4.3 : Comparaison du signal S sans et avec un blocage partiel du faisceau.

Bien que cette configuration soit fonctionnelle, il demeure problématique de travailler en bloquant une partie du faisceau. Cette action a pour effet de diminuer le rapport signal sur bruit, rendant ainsi les mesures de ΔA bruyantes. De plus, la forme du signal I_{AC} dépend fortement de la partie du faisceau qui est bloquée. Ceci implique que le moindre désalignement, notamment de l'étireuse qui comprend un iris, entraîne une modification problématique du spectre. Nous avons souhaité connaître l'élément optique responsable de la réflexion afin de pouvoir maximiser le signal global, tout en gardant un rapport S possédant une bonne compensation.

Dans un premier temps nous avons modifié l'alignement de la lentille de BaF_2 (et indépendamment celui de la lentille en ZnSe). Le signal ainsi obtenu s'est avéré proche de celui obtenu avec le carton. Cependant, l'obtention de ce signal a nécessité un

déplacement vertical de la lentille de près de 1 cm par rapport à l'alignement offrant le signal maximum. Il est probable que, dans cette configuration, le faisceau IR traverse des zones d'aberration optique de la lentille, et qu'une partie du signal soit focalisée ailleurs que sur le détecteur. Ce montage s'est avéré une nouvelle fois très sensible à l'alignement et donc inacceptable.

Le polariseur a été le second élément dont l'alignement a été modifié. Cette étape avait pour objectif de dévier le signal réfléchi en apportant une légère rotation au polariseur. Malheureusement, un angle de rotation proche de 40° s'est révélé nécessaire pour obtenir le signal souhaité. Un résultat similaire a été obtenu en pivotant le PEM. Ces alignements ne purent être retenus étant donné les modifications apportées à la capacité de polarisation du polariseur et aux performances du modulateur photoélastique, ceux-ci étant tous deux conçus pour être utilisés à incidence normale seulement. Lors de ces modifications, une augmentation du signal modulé accompagnée d'une diminution du signal non modulé a été observée. Cette diminution d'intensité est de l'ordre de 20%, indiquant qu'une partie du signal voulu a de nouveau été éliminée. Cette diminution du signal I_{DC} n'est pas réellement surprenante puisque la réflectivité augmente avec l'augmentation de l'angle d'incidence.

Il était donc préférable de rester dans une configuration d'alignement « parfait » tout en cherchant à sélectionner le signal voulu dans l'objectif d'éliminer les artéfacts optiques du signal AC. Pour cela, nous avons placé un iris de diamètre ajustable devant la dernière lentille. Nous avons observé qu'il était possible de « choisir » le signal voulu, la forme du signal modulé dépendant fortement de la position de l'iris. Le problème de cet alignement était qu'il imposait un diamètre d'iris fixe car, dans le cas contraire, il était nécessaire de réaligner le système. Le même test a été réalisé en fixant l'iris sur l'étireuse, et des résultats identiques ont été obtenus. Il était donc clair que nous devions trouver un alignement plus versatile permettant de travailler avec différentes tailles d'iris sans nécessiter de réalignement systématique.

4.1.2 Des montages intermédiaires au montage final.

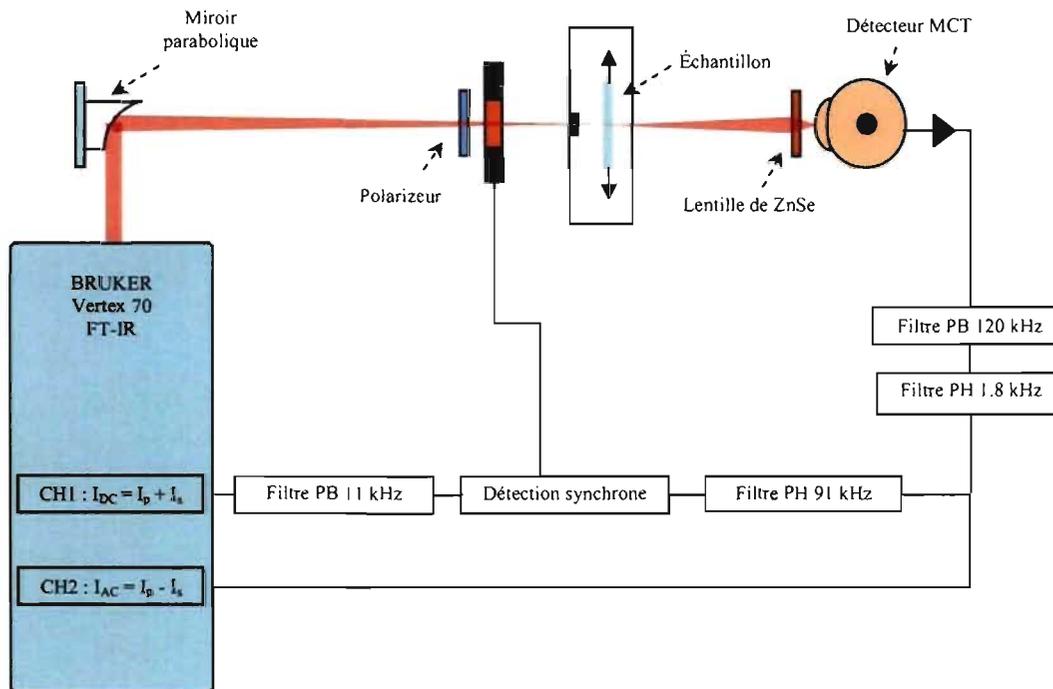


Schéma 4.2 : Schéma du montage PM-IRLD avec un miroir parabolique.

Un nouveau montage a été réalisé avec l'objectif d'obtenir un signal performant avec et sans iris. Pour cela nous nous sommes basés sur le modèle du montage du laboratoire du Professeur Pézolet à l'Université Laval.^{17, 34} Il est à noter que ce montage présente le même type de signaux que ceux que nous avons obtenus avec le montage linéaire. En effet, le spectre S contient un nombre d'arches plus important que C_{pp} et C_{ps} , mais une bonne compensation est néanmoins obtenue avec leur montage PM-IRLD. Dans ce montage, le faisceau est d'abord dévié par un miroir plan situé à l'intérieur du FT-IR, puis il est rendu convergent grâce à un miroir parabolique plutôt que par une lentille. L'utilisation d'une lentille, plutôt que d'un miroir parabolique, avait au départ été retenue pour limiter le dichroïsme dans le système. En effet, les miroirs paraboliques introduisent une légère polarisation préférentielle, ce qui n'est pas souhaitable pour une mesure de différence dichroïque. Cependant, cet effet ne devrait pas avoir de

conséquence si ce miroir est placé avant le polariseur d'entrée. Nous avons éliminé l'utilisation du miroir plan puisque cette première déviation du faisceau n'est utilisée que pour des raisons d'encombrement. Le schéma de ce montage est présenté au schéma 4.2.

Les résultats obtenus avec ce montage sont similaires à ceux obtenus avec le montage linéaire à lentille. Lorsque l'alignement est parfait, il est nécessaire de couper une nouvelle fois une partie du faisceau pour obtenir une bonne compensation atmosphérique et la bonne forme d'arches dans le rapport S . Il nous a également été possible d'obtenir un signal à trois arches en désalignant légèrement le miroir parabolique. Ce montage ne nous a donc pas permis d'obtenir le type de signal voulu, que ce soit avec ou sans iris.

Nous avons discuté des résultats obtenus avec ces différents montages avec le Dr. Jackson de la société Bruker. Il nous a appris que pour réaliser des montages de PM-IRRAS pour des clients, il avait été dans l'obligation de réaliser des alignements à trois miroirs pour obtenir un signal présentant une compensation atmosphérique acceptable. Même si notre montage fonctionnait déjà pour cette configuration en réflexion (PM-IRRAS), nous avons réalisé un montage à trois miroirs plans tels que présenté au schéma 4.3. Dans ce cas, le signal obtenu est presque identique avec ou sans iris. L'ajout d'un iris entraîne toujours une légère modification du signal AC, mais le signal modulé ainsi que les spectres d'étalonnage présentent tous un nombre d'arches identique. De plus, le rapport S est bien compensé, comme cela est montré à la figure 4.4 pour un échantillon de PS faiblement orienté.

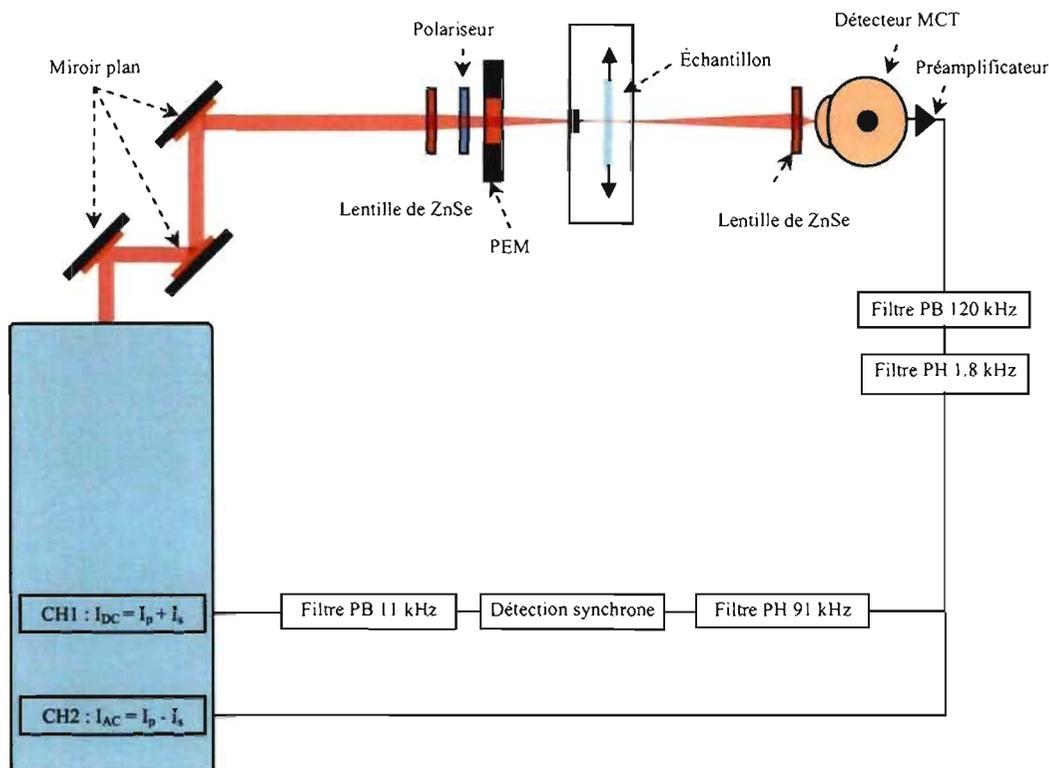


Schéma 4.3 : Schéma du montage PM-IRLD avec 3 miroirs plans.

Au cours de l'alignement, nous avons pu ré-observer tous les signaux que nous avons obtenus précédemment, et même d'apprendre à les distinguer par simple observation de l'interferogramme avant la transformée de Fourier. Ceci nous a permis de conclure qu'un alignement minutieux de ces trois miroirs permet d'éliminer le retour du faisceau infrarouge dans l'interféromètre tout en gardant un signal centré et ainsi de préserver une intensité maximum. Cependant, cette finesse de l'alignement constitue le handicap majeur de ce montage. En effet, si survient la nécessité de changer un des miroirs, ou si quelqu'un désaligne malencontreusement le système, cela risque de prendre un temps long avant de le rendre de nouveau fonctionnel. C'est pour cela que le montage final ne présente plus que deux miroirs plans, tel que montré au schéma 4.4. Celui-ci permet d'effectuer un alignement fin plus rapidement tout en gardant un signal similaire avec ou sans iris.

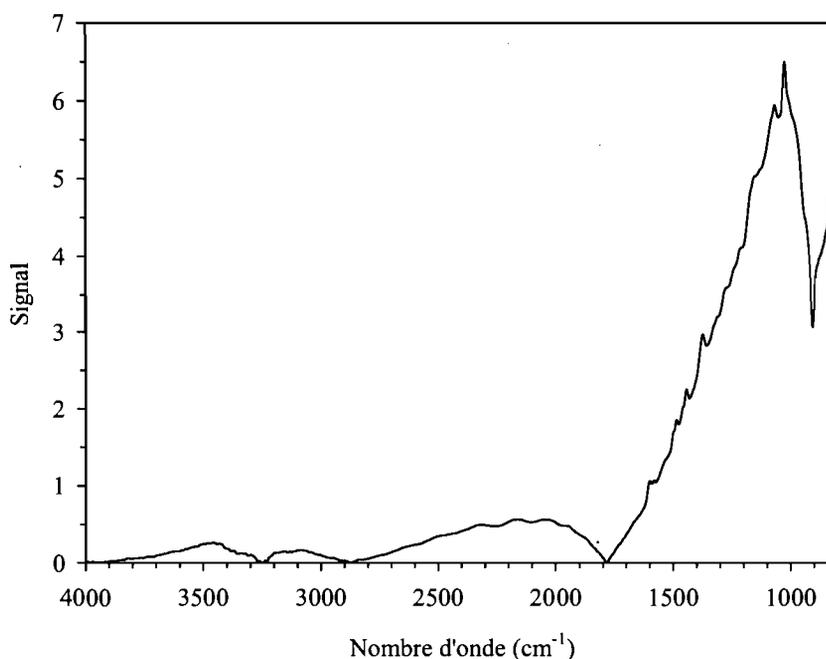


Figure 4.4 : Rapport S d'un échantillon de polystyrène faiblement orienté obtenu avec le montage PM-IRLD à trois miroirs plans.

Il est important de noter qu'au-delà des étapes décrites précédemment, l'influence de tous les éléments qui constituent le montage a été étudiée en détail. Par exemple, nous avons changé de détecteur synchrone et appliqué différents paramètres de démodulation. La contribution du signal en émission du PEM ainsi que des parties chaudes de l'étireuse a été évaluée. Le PEM, les polariseurs et les lentilles ont également été remplacés par des équivalents faits d'autres matériaux optiques afin d'éliminer la possibilité d'une pièce problématique, par exemple à cause d'une biréfringence excessive ou de recouvrement anti-réflexion défectueux. Les valeurs de filtration électronique ont fait l'objet d'une étude approfondie. L'influence des paramètres avancés de la transformée de Fourier, tels que le mode de la correction de la phase de l'interféromètre, ont également été évalués. Bien que les résultats obtenus lors de ces modifications ne soient pas présentés dans ce mémoire, ces différentes étapes ont pris un temps long et ont permis une meilleure compréhension du fonctionnement d'un PM-IRLD.

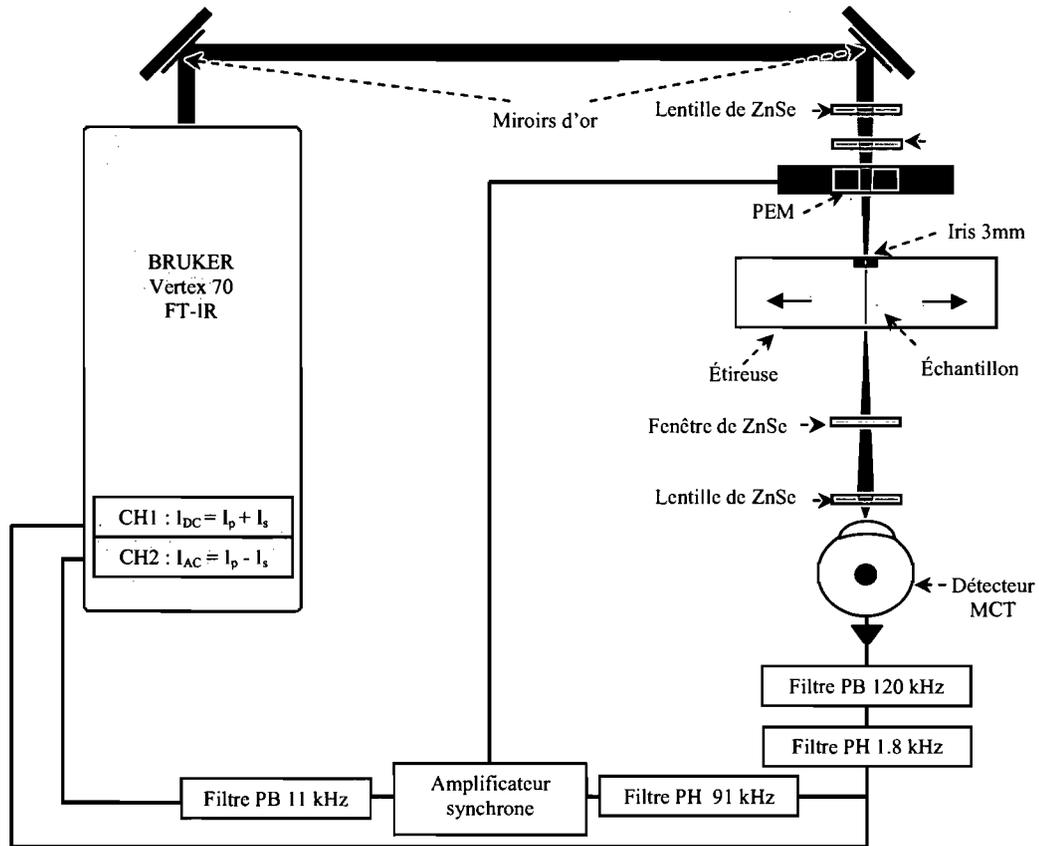


Schéma 4.4: Montage PM-IRLD final.

4.1.3 Dernière modification et discussion sur le PM-IRLD

Bien que les deux montages des schémas 4.3 et 4.4 soient opérationnels, une question importante subsiste. Pourquoi y-a-t-il un signal modulé I_{AC} lorsque qu'un échantillon isotrope (ou pas d'échantillon) est placé dans le parcours optique? En effet, selon les équations 2.15 et 2.16, le signal modulé I_{AC} est fonction de $(T_p - T_s)$ et devrait par conséquent être nul lors de la mesure d'un échantillon isotrope. Le rapport final S devrait également être nul puisque seul le signal I_{DC} (au dénominateur) devrait être différent de zéro. Il est certain qu'un ou plusieurs éléments optiques sont responsables de l'inégalité mesurée entre T_p et T_s . Il est probable que cet effet soit directement induit par de la biréfringence ou du dichroïsme résiduel provenant directement d'un ou de plusieurs éléments optiques constituant le montage. Malgré cela, il demeure une

question fondamentale : existe-t-il une différence de signal, lorsqu'un échantillon orienté est placé dans le parcours optique?

La figure 4.5 présente les spectres S obtenus lors d'une mesure à vide (air) et d'un échantillon de PS orienté. On observe une augmentation significative de l'intensité du spectre S lorsqu'un échantillon orienté est placé dans le parcours optique. Il est à noter que cette différence évolue de façon graduelle : le spectre S d'un échantillon isotrope ressemble à celui obtenu à vide et il varie avec la déformation. Un changement graduel de la position des arches, malgré des configurations quasi identiques, est également observé au cours de la déformation. La seule différence de configuration pour les spectres présentés à la figure 4.5 est la sensibilité de la détection synchrone, soit de 10 mV pour le spectre d'air et de 20 mV pour le PS orienté. Une valeur supérieure est nécessaire pour le PS afin d'éviter la saturation du signal. Si une valeur identique avait été maintenue (en admettant qu'il n'y aurait pas eu de saturation du signal), l'intensité du spectre du PS aurait été doublée. Il appert que la position et l'intensité des arches de Bessel dépendent de l'orientation de l'échantillon. L'augmentation de l'intensité est attendue et s'explique par la plus grande anisotropie dans le système et un changement de la biréfringence de l'échantillon. Cependant, le changement de position des arches avec l'augmentation de l'orientation est plus problématique puisque les régions de discontinuité observées dans un spectre de ΔA proviennent des régions où le signal I_{AC} de C_{pp} , C_{ps} et de l'échantillon est nul. Par conséquent, si ces valeurs nulles ne sont pas positionnées de façon identique dans tous ces spectres, les zones non utilisables du spectre de ΔA vont être multipliées.

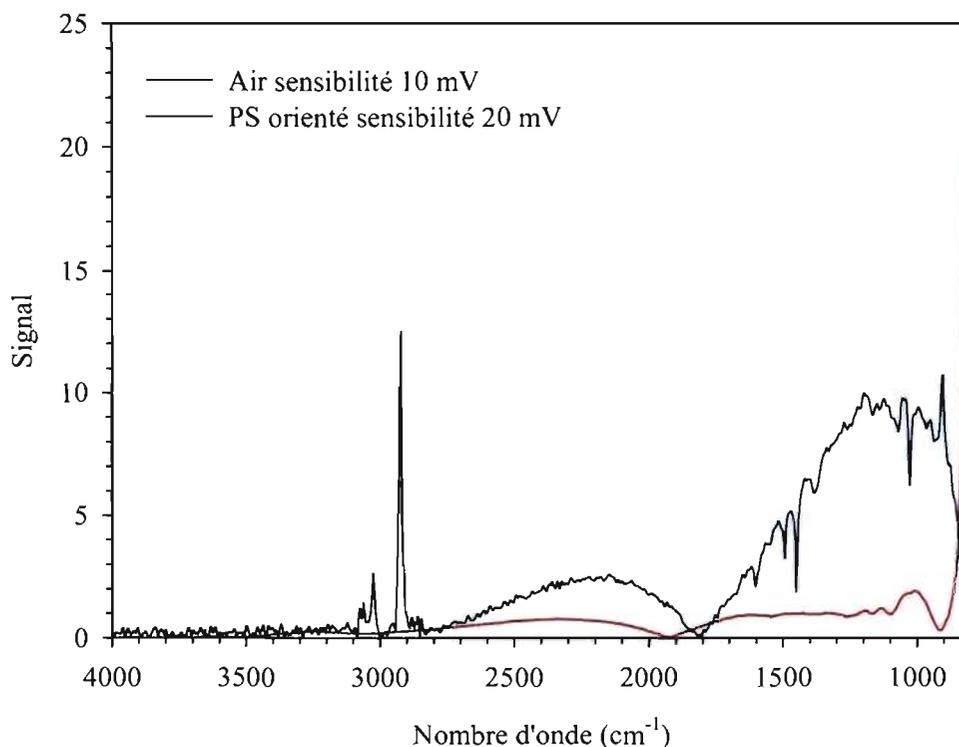


Figure 4.5 : Rapport S de l'air et d'un échantillon de PS orienté.

Afin de fixer la forme des arches, une fenêtre de ZnSe a été insérée entre l'échantillon et la dernière lentille. L'objectif de cet ajout est de fixer la différence entre T_p et T_s à une valeur telle que la forme des arches ne soit plus influencée par la présence ou non d'un échantillon, ni par son niveau d'orientation. De manière générale, la réflectance d'un matériau diélectrique en fonction de l'angle d'incidence est différente pour les polarisations s et p .⁵⁴ Lorsque l'angle d'incidence est faible, les valeurs de réflectance en p et en s sont similaires. Lorsque l'angle d'incidence augmente, la réflectance de la radiation polarisée s augmente de façon monotone entre 0° et 90° , pour atteindre une valeur de réflectivité de 1 à 90° . D'autre part, la réflectance de la radiation polarisée p diminue jusqu'à une valeur de 0 à l'angle de Brewster ($\theta_B = \arctan(n_2/n_1)$) avant d'augmenter jusqu'à une valeur de réflectivité de 1 pour un angle de 90° .⁵⁴ Cette propriété nous permet de contrôler la différence entre T_p et T_s en ajoutant une fenêtre en ZnSe pour laquelle $n = 2.42$ et $\theta_B = 67.4^\circ$.

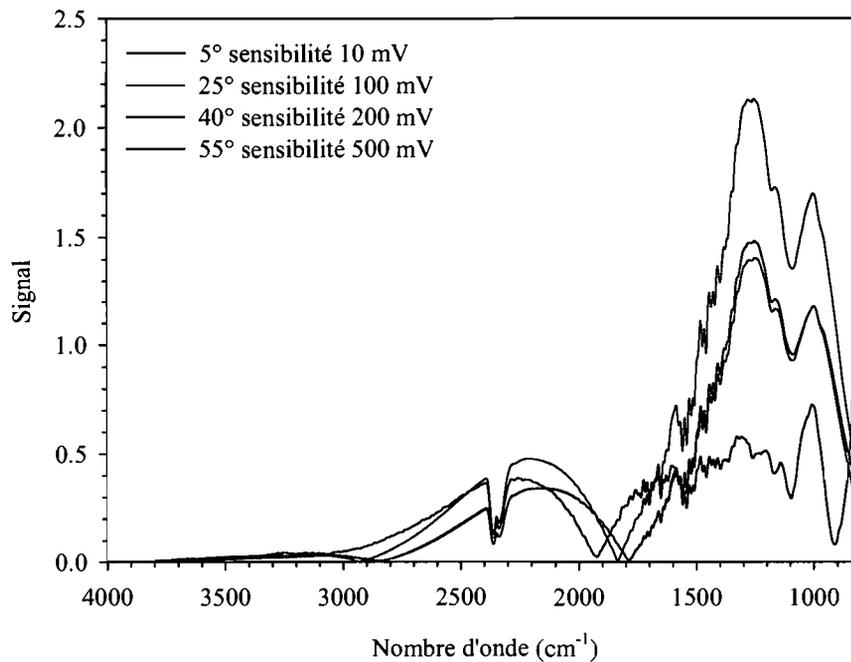


Figure 4.6 : Influence de l'inclinaison de la fenêtre en ZnSe sur le signal I_{AC} sans échantillon.

Les signaux modulés obtenus en fonction de l'angle d'inclinaison de cette fenêtre sont présentés à la figure 4.6. On observe une augmentation du signal I_{AC} avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison de la fenêtre de ZnSe, confirmant l'augmentation de la différence introduite entre T_p et T_s . Une fois de plus, il a été nécessaire de changer la sensibilité de l'amplificateur synchrone afin d'éviter sa saturation. Un changement dans la position des arches est également observé. Le changement le plus important survient entre 5° et 25° . En effet, en plus d'un changement de position, la forme générale d' I_{AC} après transformée de Fourier diffère grandement.

La figure 4.7 résume l'influence de l'inclinaison de la fenêtre de ZnSe sur les spectres de différence dichroïque d'un échantillon de PS orienté. La ligne de base des spectres de ΔA est grandement affectée par l'inclinaison de la fenêtre. En effet, un déplacement graduel de la ligne de base vers des valeurs négatives est observé avec l'augmentation de l'inclinaison de la fenêtre. Ceci est dû à une valeur négative de la

différence ($T_p - T_s$) puisque, dans cette configuration, la réflexion de la polarisation p est augmentée. Il est important de souligner que la direction des axes de polarisation est fixée par la direction de l'étirement. Par conséquent, c'est la polarisation s qui passe à 0 à l'angle de Brewster de la fenêtre de ZnSe. De plus, on note une inversion du signe de la différence dichroïque des bandes de l'échantillon de PS à partir d'un angle de 25° . Ceci implique que notre système possédait, au départ, un excès de ΔA positif qui est compensé aux alentours de 25° . C'est en effet à cet angle que la ligne de base est la plus proche de zéro. Il est important de noter que l'inclinaison de la fenêtre entraîne une diminution du signal I_{DC} à cause de la perte de lumière provoquée par l'augmentation globale de la réflexion. Cependant, le rapport signal sur bruit est meilleur avec que sans la fenêtre, le bruit des mesures étant dominé par le signal I_{AC} . Par conséquent, plus ce signal est intense, meilleur est le rapport signal sur bruit dans les spectres de différence dichroïque. De plus, il est possible de compenser la déviation résiduelle de la ligne de base en soustrayant un spectre de ΔA obtenu sans échantillon.

À première vue, il semble donc préférable de travailler à un angle d'inclinaison important puisque cela permet d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit. Ce n'est toutefois pas le cas en pratique. En effet, la comparaison des ΔA mesurés par IRLD conventionnel et par PM-IRLD montre que des erreurs systématiques peuvent survenir pour de trop grands angles d'inclinaison. Ainsi des valeurs de ΔA de 0.011 et -0.009 sont respectivement obtenues par IRLD conventionnel pour les bandes à 906 et 1028 cm^{-1} . Des valeurs identiques sont obtenues par PM-IRLD pour des angles d'inclinaison allant de 0° à 25° . Au contraire, on trouve des ΔA de 0.012 et -0.009 à 45° et de 0.012 et -0.007 à 55° . Ces valeurs incorrectes sont attribuables à une différence ($T_p - T_s$) non négligeable devant le terme additif ($T_p + T_s$) dans le signal I_{DC} , ce qui rend le calcul de ΔA incorrect. Ces résultats montrent que des angles d'inclinaison compris entre 10 et 25° sont optimaux pour limiter la déviation de la ligne de base et fixer la forme et la position des arches, tout en assurant l'obtention de valeurs quantitativement correctes de différence dichroïque.

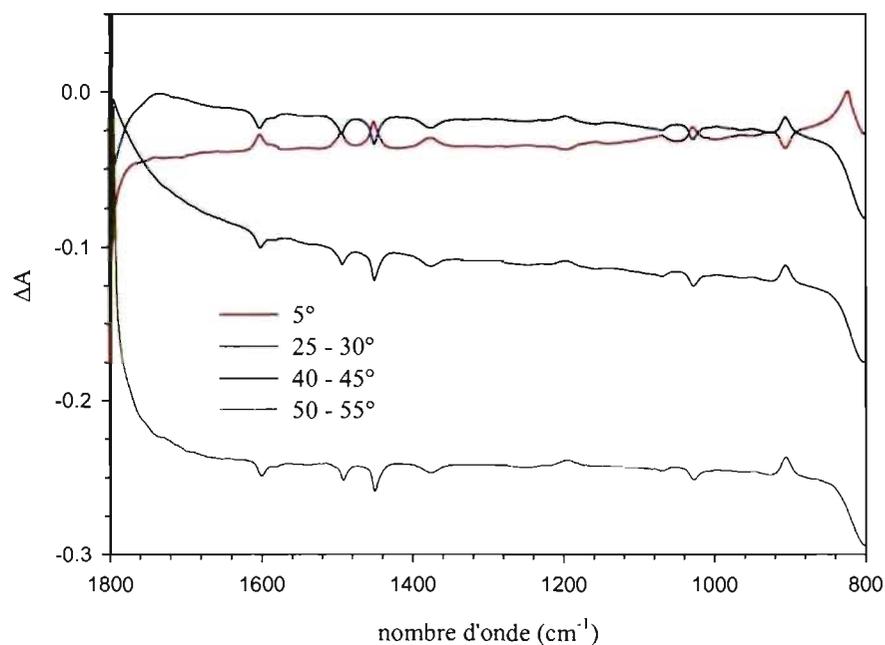


Figure 4.7 : Influence de l'inclinaison de la fenêtre de ZnSe sur les spectres de ΔA d'un échantillon de PS orienté.

4.2 Confirmation de la fonctionnalité du montage PM-IRLD

Afin de confirmer la fonctionnalité du montage PM-IRLD, des mesures d'orientation et de relaxation de l'orientation sur du polystyrène monodisperse ont été réalisées. De telles mesures ont déjà été réalisées précédemment en PM-IRLD par Messé et coll.¹⁷ Cependant, ces résultats serviront de point de départ pour l'étude de l'influence de la température de référence sur l'orientation et la relaxation des mélanges PS-PPO.

La figure 4.8 présente l'évolution des spectres de différence dichroïque en fonction du temps de relaxation pour un échantillon de polystyrène ayant subi une déformation à un taux d'élongation $\lambda = 2$, à une vitesse de 10 cm/min et à $T_g + 2$ °C. Les bandes les plus intenses observées à 906 et 1028 cm^{-1} sont respectivement attribuables à une déformation hors du plan et à une déformation dans le plan du groupement

phényle.⁵⁵ Ces bandes ont été utilisées dans de nombreuses études ayant porté sur l'orientation du polystyrène par dichroïsme linéaire infrarouge.^{14, 17, 19, 25, 28, 55} Elles sont considérées comme insensibles aux changements de conformation. Les spectres de ΔA montrés à la figure 4.8 présentent des bandes positives, par exemple la bande à 906 cm^{-1} , et négatives, comme celle à 1028 cm^{-1} . En IRLD, la direction du moment de transition de la vibration considérée par rapport à l'axe de la chaîne principale détermine le signe de ΔA . Ainsi, une bande négative sera observée pour un moment de transition perpendiculaire à la chaîne, alors qu'une bande positive le sera pour un moment de transition parallèle à l'axe de la chaîne principale. L'angle le plus souvent admis est de 35° pour la bande à 906 cm^{-1} et de 90° pour la bande à 1028 cm^{-1} . Dans cette étude, une valeur de 30° a toutefois été utilisée pour l'angle α de la bande à 906 cm^{-1} , cette valeur donnant une meilleure corrélation entre les valeurs d'orientation des deux bandes. Cette valeur a également été utilisée par Pellerin et coll. dans leur étude du système PS-PVME.²⁹

Toujours à la figure 4.8 on remarque que le rapport signal sur bruit reste bon malgré les faibles valeurs de ΔA , la valeur maximum étant de -0.028 , et malgré un temps d'acquisition très court, puisque ces trois spectres ont été enregistrés en moins de 1s chacun. Le bruit plus important observé aux basses fréquences est dû à une détectivité spécifique moindre du détecteur dans cette région spectrale.

L'influence de la température sur l'orientation du polystyrène est respectivement présentée en fonction du taux d'élongation à la figure 4.9, et en fonction du temps de relaxation à la figure 4.10. Les $\langle P_2 \rangle$ sont obtenues (eq 2.13) à partir de la différence dichroïque de la bande à 906 cm^{-1} . La procédure de détermination des valeurs de ΔA est présentée au chapitre 3. Au cours de la déformation, il y a une augmentation de la valeur de $\langle P_2 \rangle$, impliquant une augmentation de l'orientation moléculaire dans le système. À l'inverse, lors de la relaxation, les valeurs de la fonction d'orientation diminuent, impliquant un retour des chaînes polymères vers un état isotrope.

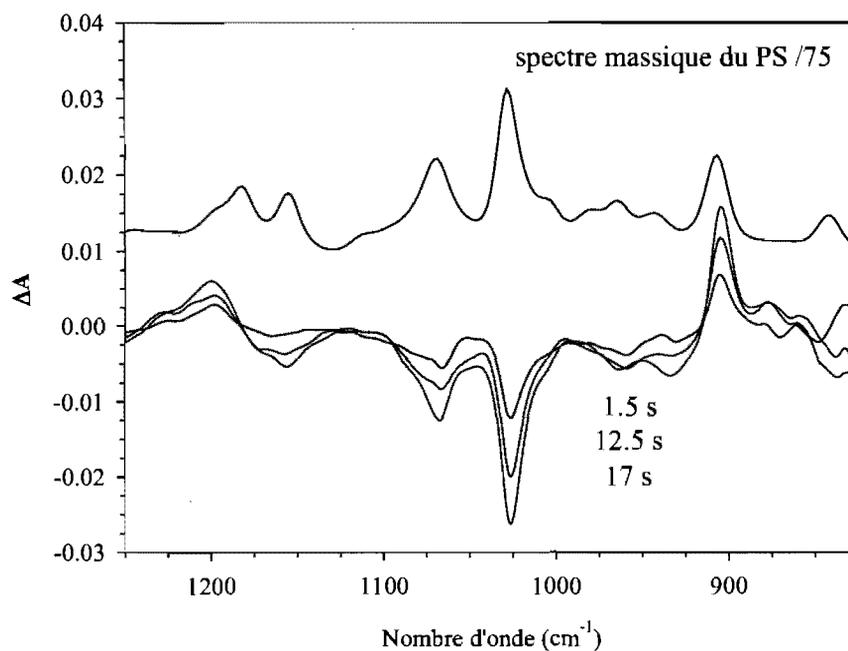


Figure 4.8 : Spectres de ΔA obtenus au cours de la déformation d'un échantillon de PS à un taux d'élongation de 2 et à 10 cm/min.

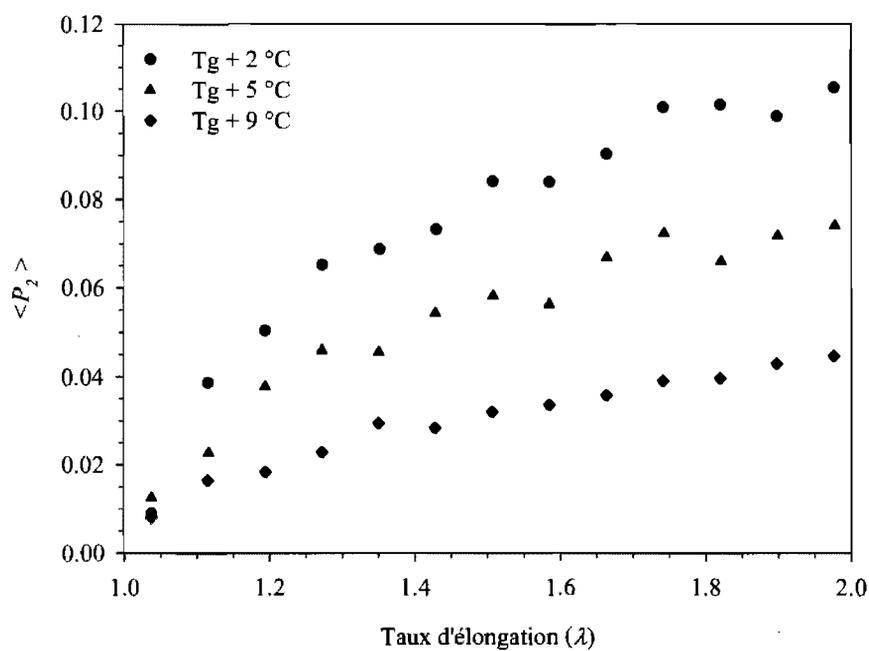


Figure 4.9 : Effet de la température sur l'orientation du PS lors de déformations à 10 cm/min et à un taux d'élongation de 2.

Quelle que soit la température, l'évolution de $\langle P_2 \rangle$ en fonction du taux d'élongation présente clairement une courbure lors de la déformation. L'augmentation de la température entraîne une diminution de la valeur de la fonction d'orientation. En effet, l'augmentation de la température entraîne un accroissement de la fraction de volume libre et, par conséquent, une plus grande mobilité des chaînes. Cette plus grande mobilité favorise la relaxation des chaînes, et ce, même au cours de la déformation. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir des valeurs de $\langle P_2 \rangle$ supérieures à $T_g + 2^\circ\text{C}$ qu'à $T_g + 9^\circ\text{C}$. Ce comportement a de nombreuses fois été observé. Il est à noter que les valeurs de $\langle P_2 \rangle$ obtenues en fin de déformation sont en très bon accord avec celles obtenues par Messé et coll.¹⁷ Ceci montre bien la fonctionnalité de notre système.

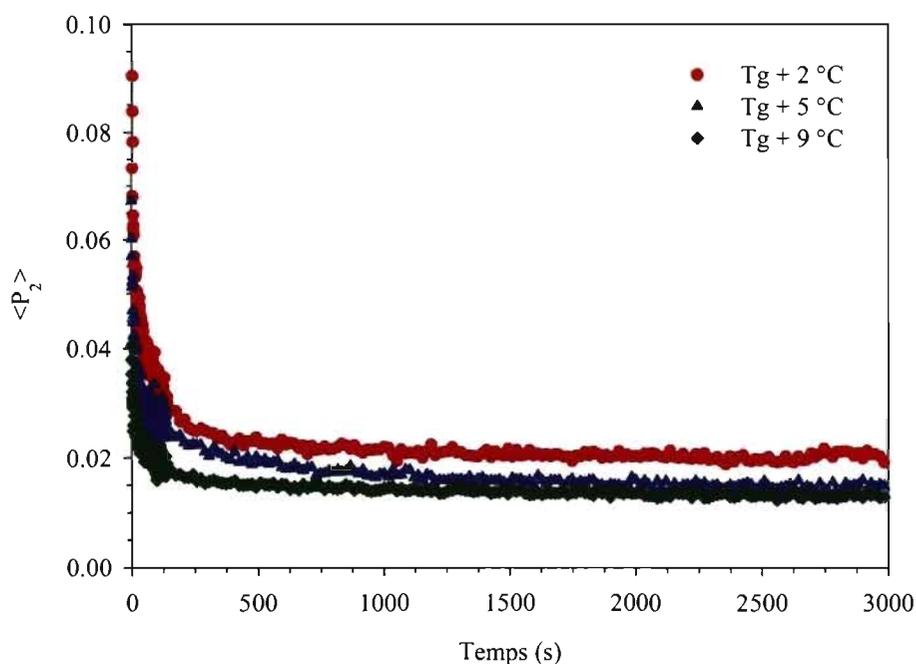


Figure 4.10 : Effet de la température sur la relaxation du PS après une déformation à 10 cm/min et à un taux d'élongation de 2.

Les trois courbes de relaxation présentées à la figure 4.10 montrent une diminution exponentielle de la fonction d'orientation en fonction du temps. Cette

variation peut être divisée en deux régions : une diminution rapide aux temps courts suivie d'une diminution lente aux temps longs. L'augmentation de la température provoque une relaxation plus rapide et une diminution des valeurs de $\langle P_2 \rangle$ aux temps longs, encore une fois en raison de la plus grande mobilité des chaînes lorsque la température augmente.

Doi et Edwards ont été les premiers à avoir proposé un modèle permettant de décrire la relaxation suivant la déformation mécanique instantanée d'un polymère.^{18, 56} Ce modèle, basé sur le concept du tube développé par de Gennes⁵⁷, considère que, dans un polymère fortement enchevêtré à l'état fondu, la mobilité des chaînes est réduite par la présence des autres chaînes qui forment un tube de contraintes topologiques. Selon ce modèle, il existe trois processus de relaxation qui suivent la déformation et qui permettent le retour vers l'état isotrope. Le premier mode est une relaxation de type Rouse des segments situés entre deux points d'enchevêtrement. Cette relaxation est indépendante de la masse molaire du polymère. Le temps caractéristique, τ_a , est très rapide dans les polymères à l'état fondu mais il peut être de l'ordre de quelques secondes lorsque le polymère est proche de sa T_g .^{14, 17, 19} Le second mode de la relaxation est la rétraction des chaînes dans les tubes déformés. Ce mode, caractérisé par un temps τ_b , est proportionnel à τ_a et il est fonction du carré de la masse molaire du polymère. Le dernier mode correspond à la reptation des chaînes macromoléculaires dans le tube déformé de manière à créer un nouveau tube isotrope. Cette relaxation est caractérisée par un temps τ_c qui est également proportionnel à τ_a et qui est fonction de la masse molaire du polymère au cube. Tous ces temps caractéristiques sont inversement proportionnels à la température. Ceci implique que plus la température est élevée, plus la relaxation des chaînes polymères sera rapide, comme cela est observé à la figure 4.10 pour le PS.

Messé et coll. ont montré que les courbes de relaxation du polystyrène obtenues par PM-IRLD pouvaient être décomposées en une sommation de trois exponentielles suivant l'équation :

$$\langle P_2 \rangle(t) = \sum_{i=1}^3 A_i e^{-t/\tau_i} \quad (\text{eq 4.1})$$

où $\langle P_2 \rangle(t)$ est l'orientation en fonction du temps, A_i un facteur pré-exponentiel et τ_i le temps de relaxation. Ils ont associé les premier (τ_1) et troisième (τ_3) temps de cette relation aux temps τ_a et τ_b du modèle de relaxation de Doi-Edwards.

Tous les résultats présentés ici sont donc en accord avec ceux de la littérature.^{16, 17, 19} Ceci prouve la fonctionnalité du montage PM-IRLD développé dans notre laboratoire.

4.3 Spectroscopie infrarouge d'absorbance structurale par modulation de la polarisation (PM-IRSAS)

La puissance du PM-IRLD par rapport à l'IRLD conventionnel réside dans l'acquisition directe des spectres de ΔA , permettant des mesures rapides de l'orientation, tout en s'affranchissant des contributions atmosphériques. Cependant, cette grande force est également sa grande faiblesse puisque cette technique ne permet pas d'obtenir individuellement les deux spectres d'absorbance polarisés en p (A_p) et en s (A_s), ce qui empêche le calcul de l'absorbance structurale. Une technique dérivée du PM-IRLD a été développée en collaboration avec le Dr Yongri Liang (chercheur post-doctoral codirigé par les Pr R. E. Prud'homme et C. Pellerin). Cette technique, appelée spectroscopie infrarouge d'absorbance structurale par modulation de la polarisation (PM-IRSAS), permet la détermination simultanée des absorbances polarisées A_p et A_s lors d'une mesure de PM-IRLD, en plus du spectre de ΔA .⁵⁸

Au chapitre 2, l'absorbance structurale (A_0) a été définie comme étant l'absorbance qu'aurait un échantillon s'il était isotrope et que son spectre était mesuré sans polarisation de la lumière. Dans le cas d'un échantillon orienté de façon uniaxe, A_0 est définie suivant la relation :

$$A_0 = \frac{A_p + 2A_s}{3} \quad (\text{eq 4.2})$$

La détermination de l'absorbance structurale est importante car elle permet, par exemple, de suivre le changement de conformation et/ou de la cristallinité dans un échantillon. A_0 peut être obtenue en IRLD en mesurant séparément les absorbances A_p et A_s , mais cette méthode est lente et ne permet pas de suivis dynamiques.

Il est rappelé ici que la fonction d'orientation est déterminée en PM-IRLD par la relation :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{2}{(3 \cos^2 \alpha - 1)} \frac{\Delta A}{3A_0} \sqrt{\lambda} \quad (\text{eq 4.3})$$

Le spectre A_0 de l'équation 4.3 est en fait un spectre mesuré avant le début de la déformation et le radical λ sert de compensation à l'amincissement de l'échantillon au cours de la déformation. Cette correction, proposée par Buffeteau et coll., est suffisante lorsque l'échantillon est amorphe et le demeure pendant les mesures.^{33, 34} Cependant, lorsqu'un changement structural se produit au cours de la déformation, cette approximation (bien que souvent utilisée) est invalide. En plus de perdre l'information sur de tels changements structuraux, l'application de cette correction peut engendrer une erreur systématique importante sur la valeur d'orientation mesurée. Afin de pallier à ce problème, nous avons cherché un moyen d'obtenir les absorbances A_p et A_s lors d'une mesure de PM-IRLD.

Comme cela a été présenté au chapitre 2, le signal obtenu en PM-IRLD peut, après filtration électronique et démodulation, être divisé en deux signaux I_{AC} et I_{DC} qui s'expriment sous la forme :

$$I_{AC} = C.I_0(\omega_i)2G_- \left[(T_p - T_s)J_2(\phi_0) \right] \quad (\text{eq 4.4})$$

$$I_{DC} = C I_0(\omega_i) G_+ \left[(T_p + T_s) + (T_p - T_s) J_0(\phi_0) \right] \quad (\text{eq 4.5})$$

où T_p et T_s sont respectivement les spectres de transmission polarisée p et s , $I_0(\omega_i)$ est l'intensité de la lumière après le polariseur, C est une constante optique du montage, G_+ et G_- sont des paramètres de filtration électronique, ϕ_0 est le déphasage maximum introduit par le PEM et les $J_n(\phi_0)$ sont les fonctions de Bessel d'ordre n générées par le PEM. Le rapport I_{AC}/I_{DC} donne le spectre expérimental S :

$$S = \frac{I_{AC}}{I_{DC}} = \frac{2G_- \left[(T_p - T_s) |J_2(\phi_0)| \right]}{\left[(T_p + T_s) + (T_p - T_s) J_0(\phi_0) \right]} \quad (\text{eq 4.6})$$

Il a aussi été souligné au chapitre 2 que les spectres d'étalonnage, obtenus à l'aide d'un second polariseur, permettent de connaître la forme des fonctions de Bessel. Les deux spectres d'étalonnage, C_{pp} et C_{ps} , s'expriment suivant :

$$C_{pp} = \frac{2G_- |J_2(\phi_0)|}{1 + J_0(\phi_0)} \quad (\text{eq 4.7})$$

$$C_{ps} = \frac{2G_- |J_2(\phi_0)|}{1 - J_0(\phi_0)} \quad (\text{eq 4.8})$$

En combinant les équations 4.4 à 4.8, il est possible d'obtenir des expressions pour les spectres de transmission T_p et T_s :

$$T_p = \frac{I_{DC}}{2I_0(\omega) C G_+} \left[1 + \left(\frac{G_-}{G_+} \right) \left(\frac{S}{C_{ps}} \right) \right] \quad (\text{eq 4.9})$$

$$T_s = \frac{I_{DC}}{2I_0(\omega) C G_+} \left[1 - \left(\frac{G_-}{G_+} \right) \left(\frac{S}{C_{pp}} \right) \right] \quad (\text{eq 4.10})$$

Il est impossible d'obtenir directement la valeur $I_0(\omega)$ puisque le faisceau infrarouge passe à travers plusieurs éléments optiques tels que le PEM, les fenêtres de l'étireuse et la lentille convergente en ZnSe placée devant le détecteur. Cependant, on note que d'après l'équation 4.5 le signal $I_0(\omega)CG_+$ est égal à I_{DC} si $T_p = T_s$. Cette condition est généralement admise lorsqu'aucun échantillon n'est placé dans le parcours optique et que les éléments situés après le PEM n'introduisent aucun dichroïsme. Dans la partie précédente, il a été montré qu'il était nécessaire d'utiliser une fenêtre de ZnSe inclinée pour obtenir un signal I_{AC} possédant un nombre d'arches constant. Si l'inclinaison de la fenêtre est bien réglée, l'écart entre T_p et T_s peut être minimisé. Il est alors possible de simplifier l'équation 4.5 sous la forme $I_{DC} = CI_0(\omega)CG_+(T_p + T_s)$ et si aucun échantillon n'est présent, $T_p + T_s$ doit être égal à 1. Dans ce cas, $I_0(\omega)CG_+$ peut être directement déterminé par l'acquisition d'un spectre simple faisceau de I_{DC} sans échantillon ($I_{DCblanc}$). Sous ces conditions, il est possible d'exprimer les absorbances A_p et A_s suivant :

$$A_p = -\log \left[\frac{I_{DC}}{2I_{DCblanc}} \left(1 + \left(\frac{G'}{G} \right) \left(\frac{S}{C_{ps}} \right) \right) \right] \quad (\text{eq 4.11})$$

$$A_s = -\log \left[\frac{I_{DC}}{2I_{DCblanc}} \left(1 - \left(\frac{G'}{G} \right) \left(\frac{S}{C_{pp}} \right) \right) \right] \quad (\text{eq 4.12})$$

Une formulation similaire a été dérivée par Noda et coll. pour des mesures de modulation de la polarisation en spectroscopie dispersive.⁵⁹ Ce formalisme n'a toutefois, à notre connaissance, jamais été étendu aux mesures PM-IRLD utilisant la spectroscopie à transformée de Fourier. À partir des spectres obtenus par les équations 4.11 et 4.12, il est possible de déterminer le spectre d'absorbance structurale à partir de l'équation 4.3. Alternativement, on peut l'obtenir directement à partir des signaux expérimentaux suivant la relation :

$$A_0 = -\frac{1}{3} \log \left[\left(\frac{I_{DC}}{2I_{DC_{blanc}}} \right)^3 \left(1 + \left(\frac{G'}{G} \right) \left(\frac{S}{C_{ps}} \right) \right) \left(1 - \left(\frac{G'}{G} \right) \left(\frac{S}{C_{pp}} \right) \right) \right]^2 \quad (\text{eq 4.13})$$

Ce formalisme nous permet donc d'obtenir directement, en plus de la différence dichroïque, l'absorbance structurale lors d'une mesure dynamique. La preuve de ce concept est présentée à la figure 4.11. Cette figure présente les spectres d'absorbance p et s obtenus en PM-IRSAS et en IRLD conventionnel, pour un échantillon de poly(éthylène téréphthalate) (PET) étiré à un taux d'élongation de 2.5. Il est rappelé ici qu'une mesure d'IRLD conventionnel consiste en l'acquisition successive de deux spectres en transmission polarisée en p et en s . L'utilisation du PET pour cette démonstration de concept n'est pas fortuite. À l'état amorphe, 10 à 25% des groupements glycol du PET adoptent une conformation trans.⁶⁰ Il a été montré dans la littérature que la population de conformères trans augmente faiblement avec le taux d'étirement si celui-ci est inférieur à 2.5, et brutalement lorsque qu'un taux d'élongation supérieur à 2.5 est appliqué.^{60, 61} À de tels taux d'élongation, une cristallisation induite par la déformation peut en effet se produire. Ce changement conformationnel ayant lieu durant la déformation ou au cours de la relaxation peut engendrer une erreur systématique importante dans les valeurs de $\langle P_2 \rangle$ obtenues suivant la relation 4.2, puisque seul l'amincissement est compensé dans ce cas.

Une excellente superposition des spectres obtenus par IRLD et par PM-IRSAS est observée à la figure 4.11. Les valeurs d'absorbance sont très proches pour les bandes à 1580, 1505, 1372 et 1340 cm^{-1} . Les bandes à 1580 et 1505 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations dans le plan du groupement phényle, alors que celles à 1372 et 1340 cm^{-1} sont dues aux balancements (wagging) des CH_2 . Les valeurs d'absorbance plus grandes obtenues dans le spectre polarisé p impliquent un dichroïsme parallèle pour toutes ces bandes. L'écart maximum entre les spectres d'IRLD et de PM-IRSAS est obtenu pour la bande à 875 cm^{-1} attribuée à une vibration hors-plan du groupement phényle. Cette différence, d'environ 15%, doit majoritairement provenir de la limite de détection du détecteur MCT photovoltaïque utilisé en PM-IRSAS. En effet, bien que la limite de détection de ce détecteur soit d'environ 750 cm^{-1} , le signal détecté diminue

dramatiquement aux environ de 1000 cm^{-1} . Considérant l'excellent accord entre les spectres de PM-IRSAS et d'IRLD présentés aux figures 4.11A et B, il n'est pas surprenant d'observer une bonne superposition des spectres d'absorbance structurale présentés à la figure 4.11C. Des mesures similaires ont été réalisées sur d'autres polymères tels que le PS. Une nouvelle fois, il est possible d'observer une très bonne corrélation entre les spectres d'absorbance structurale obtenus de façon conventionnelle et par PM-IRSAS.

Cette étude en combiné de PM-IRSAS et de PM-IRLD a permis de mettre en évidence la puissance de la nouvelle méthode de PM-IRSAS.⁵⁸ En plus de permettre un suivi dynamique, a mis en évidence la sensibilité des $\langle P_2 \rangle$ aux changements structuraux puisque la fraction des conformères gauche et trans peut être directement déterminée. Il a ainsi été montré que la valeur de $\langle P_2 \rangle$ des bandes sensibles aux changements conformationnels était fortement influencée par les variations de l'absorbance structurale. Nous avons par exemple montré qu'une valeur d'orientation de 1.12 était obtenue pour la bande à 1340 cm^{-1} à un taux d'étirement de 2 lorsque seul l'amincissement de l'échantillon est pris en compte pour corriger le changement de l'absorbance structurale. Une telle valeur d'orientation ne possède aucun sens physique puisque la valeur maximum de la fonction d'orientation est de 1 pour un échantillon parfaitement orienté. Lorsque la fonction d'orientation de cette même bande est calculée en prenant en compte le changement de l'absorbance structurale mesuré suivant l'équation 4.14, la valeur d'orientation du même échantillon passe de 1.12 à 0.77, ce qui est une valeur plus raisonnable.

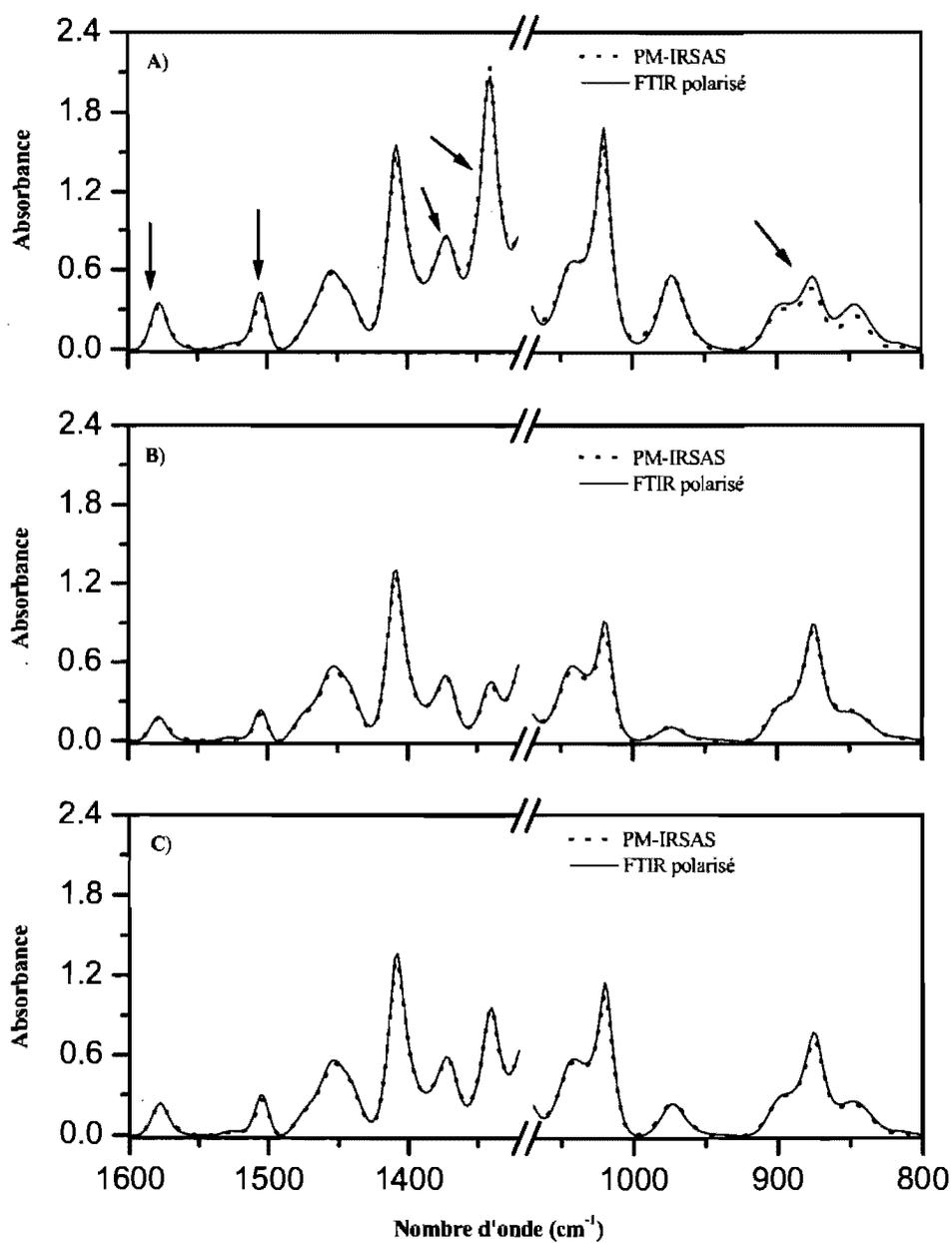


Figure 4.11 : Spectres A) parallèle (A_p), B) perpendiculaire (A_s), et C) d'absorbance structurale (A_0) obtenus en IRLD et en PM-IRSAS pour un échantillon de PET étiré à un taux d'élongation de 2.5.

4.4 Étude préliminaire de l'influence de la température de référence sur l'orientation et la relaxation du mélange PS – PPO.

L'objectif de la présente étude est de caractériser l'influence de la température de référence sur l'orientation et la relaxation du mélange PS-PPO. Les deux températures de référence utilisées sont la T_g et la fin de la région de transition vitreuse, soit T_{g_f} . La première étape de ce travail a été de réaliser une étude thermique afin de déterminer l'évolution de ces deux températures en fonction de la composition du mélange.

4.4.1 Détermination des températures de référence

Dans un premier temps, la miscibilité et la température de transition vitreuse ont été déterminées par DSC pour différentes compositions du mélange PS-PPO. Ces mesures ont également permis de déterminer le début (T_{g_i}) et la fin (T_{g_f}) de cette transition. Ces valeurs sont résumées à la figure 4.12. Toutes les mesures DSC ont présenté une seule T_g , confirmant la miscibilité du mélange sur toute la gamme de compositions. Il est aussi possible d'observer que la T_g du mélange PS-PPO évolue en suivant relativement bien la loi de Couchmann.⁴⁰⁻⁴² En utilisant l'équation 2.21, il est possible de déterminer l'évolution théorique de la T_g en fonction de la composition. Les valeurs expérimentales des ΔC_p sont directement déterminées lors des mesures DSC et sont de 0.28 J/g.°C pour le PS et de 0.18 J/g.°C pour le PPO. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par Messé.⁶²

La mesure des températures de début (T_{g_i}) et de fin (T_{g_f}) de la zone de transition vitreuse permet d'observer un élargissement de cette région dans les mélanges par rapport aux polymères purs. Le maximum de cet élargissement se situe entre 70 et 80% en masse de PPO. Cependant, la figure 3.1 avait montré qu'il existe une incertitude significative sur les mesures directes de T_{g_i} et de T_{g_f} . De ce fait, il est primordial d'utiliser une méthode donnant accès à T_{g_f} avec une plus grande précision

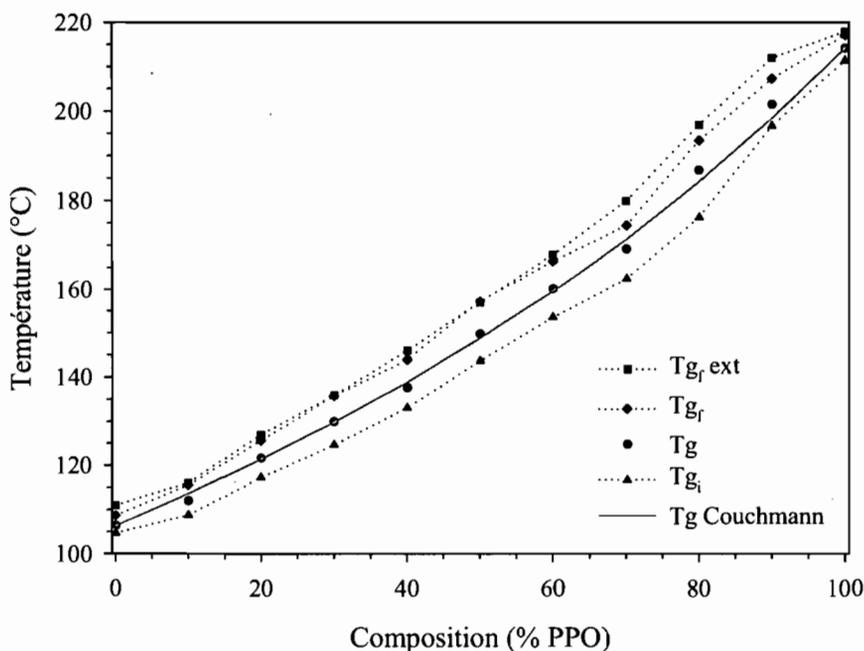


Figure 4.12 : Évolution des températures de début (T_{g_i}), du milieu (T_g) et de fin (T_{g_f}) de la transition vitreuse en fonction de la composition en PPO (%). T_{g_ext} est la T_{g_f} déterminée par la méthode de recuit.

Comme mentionné au chapitre 2, l'état dans lequel se trouve un polymère vitreux ne correspond généralement pas à son équilibre thermodynamique. Il possède alors des valeurs d'enthalpie, d'entropie et un volume supérieurs à ceux de l'état d'équilibre.⁶³ Ceux-ci dépendent de la vitesse à laquelle le verre est formé : plus le refroidissement est lent, plus les chaînes polymères tendent vers leur état d'équilibre à une température donnée. Selon l'interprétation cinétique de la T_g , le mouvement des chaînes dépend du volume libre présent au sein du polymère. En dessous de la T_g , ce volume est insuffisant pour permettre la relaxation des chaînes polymères à l'échelle de temps considérée lors de l'expérimentation. Cependant, les chaînes continuent de se mouvoir, et un recuit isotherme leur permet de tendre graduellement vers l'équilibre thermodynamique à cette température. Ce processus, appelé vieillissement physique, est de grande importance puisqu'il entraîne de nombreux changements des propriétés physiques qui sont modifiées au passage de la T_g .^{63, 64}

Nous avons utilisé la méthode de vieillissement physique présentée par Pellerin et coll.²⁹ pour déterminer la Tg_f avec une plus grande acuité. La DSC est une technique performante pour étudier la cinétique du vieillissement physique puisqu'elle permet de suivre les variations enthalpiques en fonction du temps et de la température du recuit. Pour cela, l'échantillon est dans un premier temps chauffé au-delà de la région de transition vitreuse pour effacer son histoire thermique. Il est ensuite ramené très rapidement à une température comprise entre Tg et Tg_f , où il subit un recuit isotherme pendant un temps donné (90 min dans notre cas). Pendant ce temps, l'enthalpie du système évolue vers la valeur d'équilibre à cette température. Une fois le temps de recuit écoulé, l'échantillon est trempé à une température très en dessous de sa Tg_i . Une première mesure DSC est alors réalisée. Au cours de cette mesure, l'enthalpie varie lentement tant que le polymère est vitreux, puis elle augmente brusquement au passage de la Tg pour retrouver la valeur attendue pour le polymère caoutchoutique. Cette forte variation donne lieu à un pic de relaxation enthalpique dans le tracé de la capacité calorifique en fonction de la température, tel que présenté en rouge à la figure 4.13 pour un échantillon de PS-PPO à 80% en masse de PS.

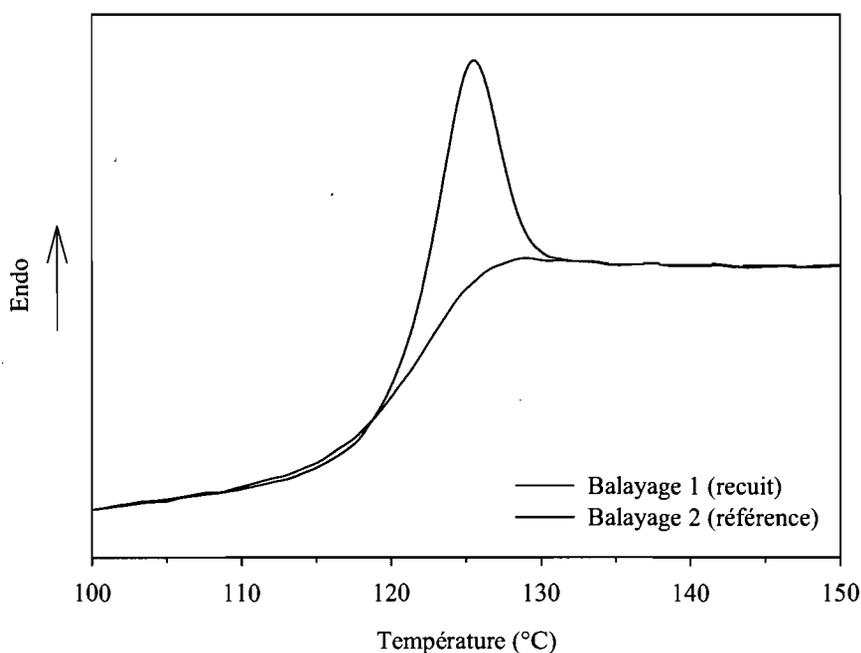


Figure 4.13 : Mesure d'un vieillissement physique par DSC.

L'échantillon est ensuite laissé quelques minutes à une température bien au-delà de sa T_g pour effacer cette nouvelle histoire thermique. Il est ensuite de nouveau trempé à une température inférieure à sa T_{g_i} , et une deuxième mesure DSC est effectuée. Cette mesure sert de référence puisqu'elle est obtenue pour un échantillon n'ayant plus aucune histoire thermique, autre que celle due au balayage de température lors de la mesure. En effectuant la soustraction de ces deux thermogrammes, il est possible d'obtenir la variation d'enthalpie ΔH subie par un échantillon à une température et un temps de recuit suivant la relation : ⁶⁵

$$\Delta H(T_r, t_r) = \int_{T_i}^{T_f} (Cp_{recuit} - Cp_{référence}) dT \quad (\text{eq 4.14})$$

où T_r est la température de recuit, t_r est le temps de recuit, T_i et T_f sont les bornes d'intégration, Cp_{recuit} est la capacité calorifique de l'échantillon recuit et $Cp_{référence}$ est celle de l'échantillon sans histoire thermique.

Le même échantillon peut être réutilisé pour des températures de recuit différentes puisque le phénomène de vieillissement physique est un processus réversible. Théoriquement, il ne devrait pas y avoir de vieillissement lorsque la T_g est dépassée. Cependant, lorsque la température de recuit est comprise entre T_g et T_{g_f} , la viscosité du système est telle que la relaxation des chaînes n'est pas instantanée et le vieillissement est toujours possible. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des mélanges polymères. Ainsi, il a été observé pour certains mélanges PS-PVME que le vieillissement physique peut se produire à des températures de recuit jusqu'à 30 °C au-dessus de la T_g moyenne.²⁹ Nous assumons ici que T_{g_f} est la température à laquelle la relaxation des chaînes est suffisamment rapide pour ne plus voir de différence entre les deux balayages DSC.

La figure 4.14 présente la variation du pic de relaxation enthalpique en fonction de la température de recuit. Il est possible d'observer une diminution de l'aire du pic, et donc du ΔH de recuit, avec l'augmentation de la température de recuit. L'évolution de

ΔH en fonction de la température de recuit est présentée à la figure 4.15. Par extrapolation de la courbe ainsi obtenue, il est possible de déterminer la température pour laquelle le ΔH de relaxation enthalpique tend vers une valeur nulle, soit la T_{g_f} . Dans ce cas particulier, la T_{g_f} a été estimée à 127 °C

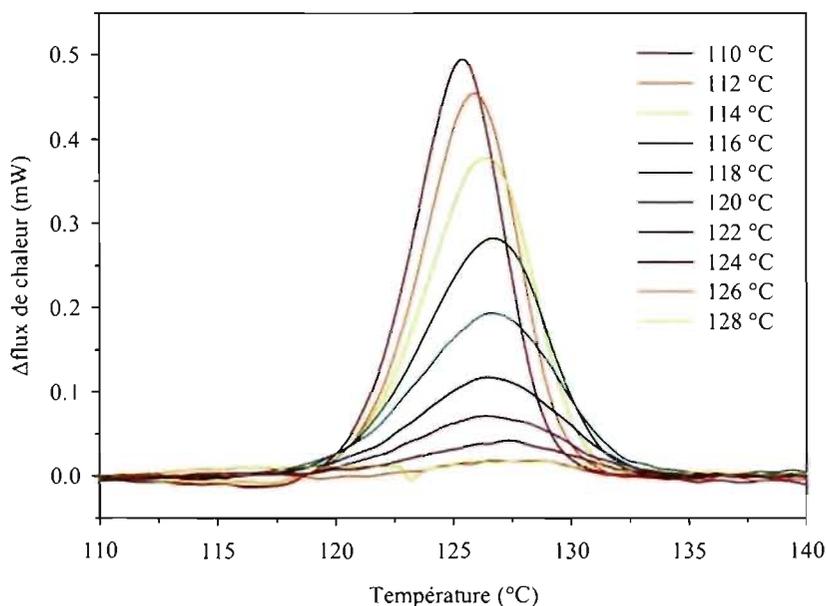


Figure 4.14 : Évolution du pic de la relaxation enthalpique en fonction de la température de recuit pour un mélange PS-PPO 80-20.

Les valeurs ainsi obtenues pour chacune des compositions des mélanges sont résumées à la figure 4.12. On observe une différence certaine entre les valeurs de T_{g_f} déterminées directement par DSC, et celles obtenues par la méthode de recuit. La différence la plus prononcée est observée à une concentration de 70% en PPO. Cette concentration correspond au maximum de l'élargissement ($T_{g_i} - T_{g_f} = 19$ °C) de la T_g du mélange PS-PPO. Par comparaison, la largeur de la transition vitreuse du PS et du PPO purs est de 6 °C. Ce phénomène d'élargissement est souvent observé dans les mélanges miscibles polymères et il a été attribué par plusieurs auteurs à des fluctuations locales en concentration^{9, 10} et/ou à de l'auto-concentration¹¹, comme cela a été présenté au chapitre 2.

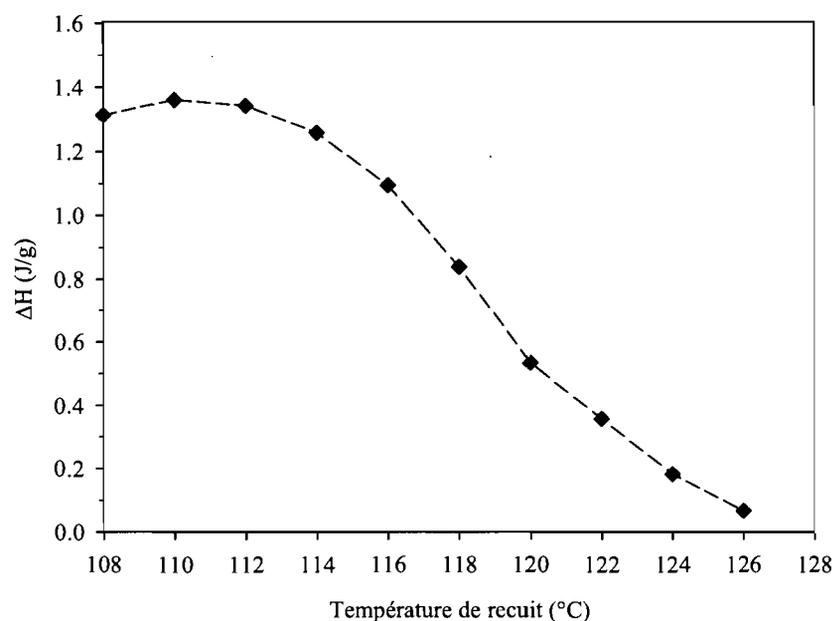


Figure 4.15 : Évolution de ΔH en fonction de la température de recuit d'un échantillon PS-PPO 80-20.

4. 4. 2 Influence de la température de référence sur l'orientation du mélange PS-PPO 90-10.

Le mélange PS-PPO est un système qui a déjà fait l'objet de nombreuses études en déformation.^{14, 22, 25, 66} Ce mélange nous a d'abord servi à confirmer la fonctionnalité de notre PM-IRLD et à en trouver les limites en termes d'intensité et de régions spectrales utilisables. De plus, ces résultats sont le début d'une étude comparative sur l'influence du choix de la température de référence sur l'orientation et la relaxation d'orientation dans les mélanges polymères miscibles.

La figure 4.16 montre l'orientation du PS, déterminée à partir de la bande à 906 cm^{-1} , et celle du PPO, déterminée à partir de la bande à 1305 cm^{-1} , dans un mélange 90-10, lors de déformations à 10 cm/min . Ces déformations ont été réalisées 5 °C au-dessus des deux températures de référence, donc à $T_g + 5 \text{ °C}$ et à $T_{g_f} + 5 \text{ °C}$.

L'évolution de l'orientation des deux composants du mélange en fonction du taux d'élongation montre clairement une courbure aux alentours d'un taux d'élongation de 1.4. Cette courbure est provoquée par un processus de relaxation se produisant au cours de la déformation. Les valeurs de $\langle P_2 \rangle$ sont plus élevées pour le PPO que pour le PS quelle que soit la température de référence utilisée (T_g ou T_{g_f}). Une valeur moindre d'orientation est obtenue pour les deux composants du mélange lorsque T_{g_f} est utilisée comme température de référence. Ceci s'explique facilement par la plus grande mobilité des chaînes polymères à cette température puisque T_{g_f} est, par définition, plus élevée que la T_g .

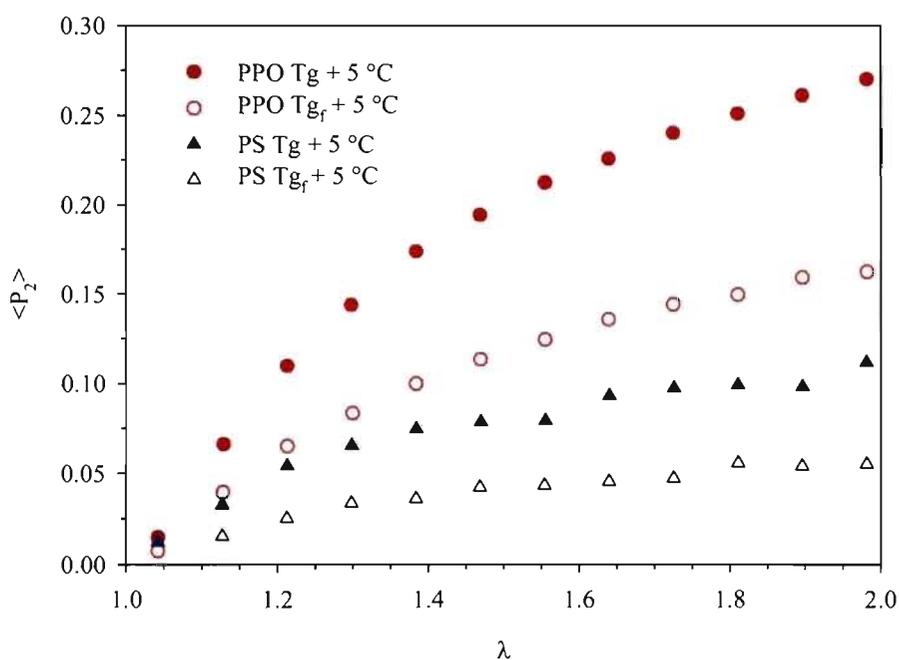


Figure 4.16 : Influence de la température de référence sur l'orientation du mélange PS-PPO 90-10.

Il est à noter que la bande à 1305 cm^{-1} est une bande intense et elle ne peut pas être utilisée pour des concentrations supérieures à 10% de PPO. De nombreuses études ont utilisé la bande à 875 cm^{-1} pour les mélanges PS-PPO à des concentrations supérieures à 10% en PPO. Dans notre cas, cette bande est proche de la limite de détection du détecteur MCT photovoltaïque, rendant les mesures de cette bande

bruyantes et difficilement utilisables. Nous utiliserons plutôt la bande à 1115 cm^{-1} , qui a préalablement été utilisée par Bouton et coll.⁶⁶ pour les hautes concentrations en PPO.

Les courbes de relaxation présentées à la figure 4.17 montrent toutes une diminution exponentielle des valeurs de $\langle P_2 \rangle$. Les valeurs de différence dichroïque ayant permis le calcul de ces fonctions d'orientation ont été obtenues lors d'une même mesure. Le bruit supérieur observé dans les courbes de PS, comparé à celles du PPO, s'explique par des valeurs de différence dichroïque nettement inférieures pour le PS. La relaxation qui suit la déformation est initialement très rapide pour les deux composants du mélange, puis elle devient lente aux temps longs, tel que prédit par le modèle de Doi et Edwards.¹⁸ Quelle que soit la température de référence et le temps de relaxation, le PPO demeure plus orienté que le polystyrène. Cependant, les courbes de relaxation normalisées du PS et du PPO présentées à la figure 4.18 sont presque superposables, ce qui implique que les cinétiques de relaxation des deux composants du mélange sont identiques à $T_g + 5\text{ °C}$. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus lors d'études précédente.¹⁴ Un résultat similaire a été obtenu pour la déformation à $T_{g_f} + 5\text{ °C}$, mais ces courbes normalisées ne sont pas présentées pour des raisons de clarté. Cela montre bien que la relaxation des deux composants du mélange est coopérative quelle que soit la température de référence.

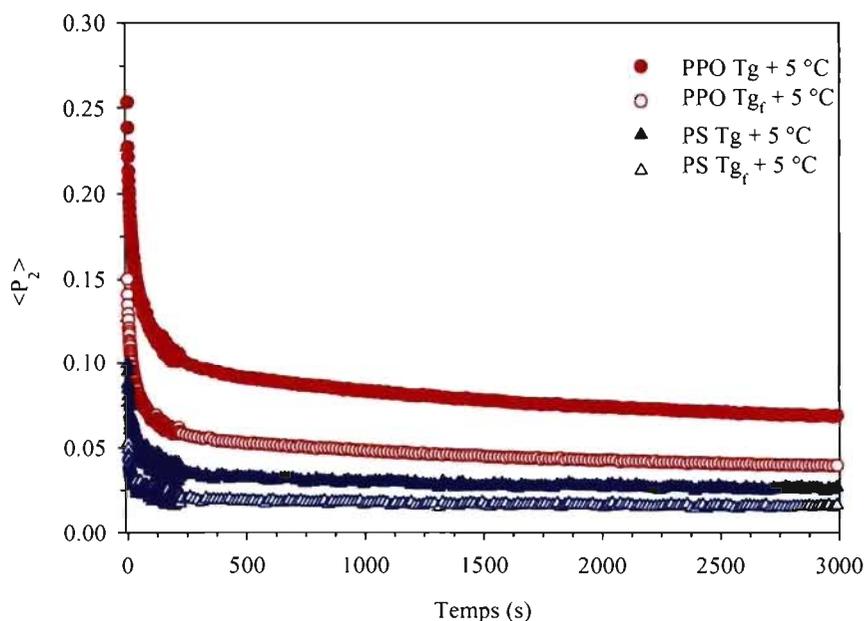


Figure 4.17 : Influence de la température de référence sur la relaxation du mélange PS-PPO 90-10.

Une comparaison des cinétiques de relaxation à $T_g + 5^\circ\text{C}$ et $T_{g_f} + 5^\circ\text{C}$ pour le PS dans le polymère pur et dans le mélange 90-10 est présentée à la figure 4.19. Des valeurs très différentes de $\langle P_2 \rangle$ sont obtenues lorsque la T_g est utilisée comme température de référence. Ainsi, le PS dans le mélange est significativement plus orienté que le PS pur à $T_g + 5^\circ\text{C}$. À l'inverse, des valeurs quasi identiques sont obtenues lorsque la T_{g_f} est utilisée comme température de référence. Bien que cette étude soit préliminaire, cette différence suggère que la T_g moyenne ne peut pas être considérée comme une température de référence absolue pour les mélanges polymères. En effet, la T_g tend à s'élargir aux compositions intermédiaires. Ceci implique que, lorsque la T_g est utilisée comme température de référence, le volume libre présent dans le matériau n'est pas constant pour les différentes compositions du mélange. En effet, plus on se situe près de la T_g , plus le volume libre diminue et plus le coefficient de friction entre les chaînes des différents composants croît. Cet effet favorise le développement d'une plus grande valeur de $\langle P_2 \rangle$ pour le PS dans le mélange qu'à l'état pur lorsque la T_g sert de référence.¹⁴

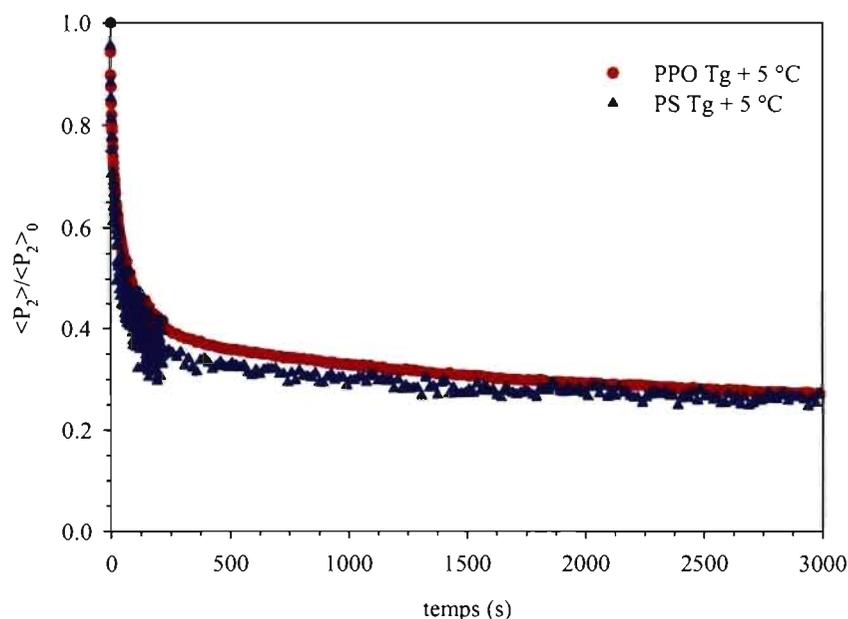


Figure 4.18 : Courbes de relaxation normalisées du PS et du PPO dans un mélange PS-PPO 90-10 déformé à $T_g + 5 \text{ °C}$.

Le phénomène d'élargissement de la T_g est courant dans les mélanges polymères. De nombreux modèles ont été développés afin d'expliquer la relaxation des chaînes polymères à l'état pur et dans les mélanges. Ces modèles permettent, notamment, d'expliquer l'élargissement des courbes de DSC et des spectres de relaxation diélectrique ou mécanique observé pour les mélanges. Zetsche et Fischer¹⁰ ont, par exemple, proposé qu'un mélange polymère puisse être divisé en sous-volumes (nano-hétérogénéités) de même dimensions. Ces domaines posséderaient une composition locale et une T_g locale identique à la T_g qui serait observée pour un mélange homogène possédant cette même composition. Kumar et coll.⁹ ont plus tard raffiné ce modèle en considérant des volumes coopératifs dépendant de la composition locale du domaine. Cette amélioration a permis de comprendre la présence de distributions bimodales au sein de certains systèmes et ainsi d'expliquer l'élargissement de la transition vitreuse dans ces mélanges polymères.

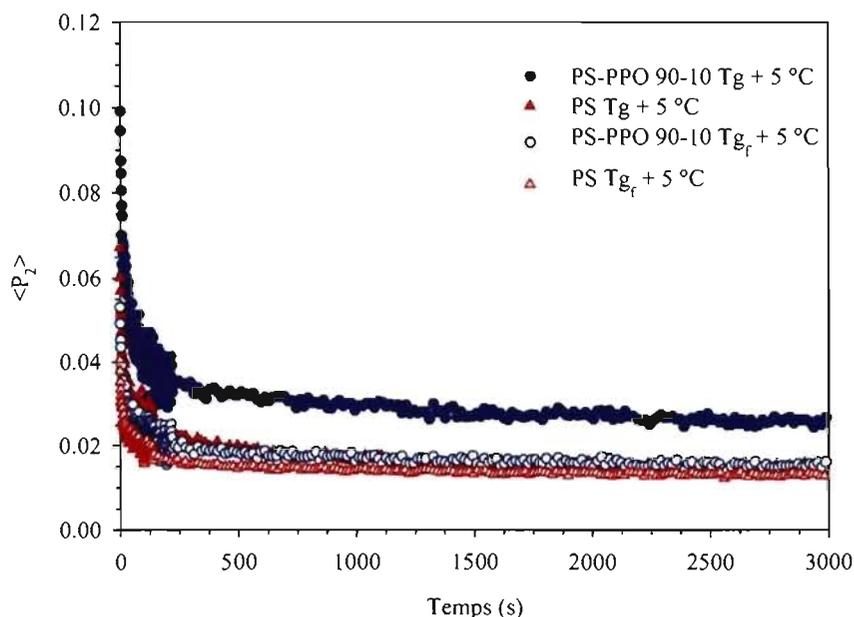


Figure 4.19 : Courbes de relaxation du PS pur et du PS dans un mélange PS-PPO 90-10 à $T_g + 5\text{ °C}$ et $T_{g_f} + 5\text{ °C}$.

Plus récemment, Lodge et McLeish¹¹ (L-M) ont développé un nouveau modèle permettant de prédire un élargissement de la transition vitreuse sans nécessiter la présence de nano-hétérogénéités dans les systèmes. Ce modèle considère plutôt des sous-volumes centrés autour de chaque motif de répétition et de dimensions proportionnelles au cube de la longueur d'un segment de Kuhn (l_k^3). Ce concept d'auto-concentration est basé sur le fait qu'un monomère A possède nécessairement deux voisins de la même espèce liés (s'il n'est pas en bout de chaîne) de façon covalente, et ce, même dans un mélange A/B miscible. Par conséquent, ce volume auto-concentré possède une concentration effective (ϕ_{eff}) différente de la concentration moyenne du mélange, et ce même si la distribution spatiale des chaînes de A et B est parfaitement statistique. Cette concentration effective est déterminée suivant la relation :

$$\phi_{eff} = \phi_s + (1 - \phi_s)\phi \quad (\text{eq 4.15})$$

où ϕ_s est le terme d'auto-concentration et ϕ est la concentration globale du système. ϕ_s est calculé comme étant la fraction volumique occupée par les segments de Kuhn des monomères à l'intérieur d'un volume V :

$$\phi_s = \frac{C_\infty M_0}{k \rho N_a V} \quad (\text{eq 4.16})$$

où M_0 est la masse molaire de l'unité de répétition, N_a est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité et $V = g l_k^3$. g est un facteur géométrique qui dépend de la forme du volume considéré.

D'après ce modèle il est possible de déterminer une Tg effective pour chaque composant du mélange suivant la relation :

$$T_g^{eff}(\phi) = T_g(\phi)_{\phi=\phi_{eff}} \quad (\text{eq 4.17})$$

En utilisant ce modèle, Pellerin et coll.²⁹ ont relié le début de la transition vitreuse (Tg_i) à la Tg effective du polymère de basse Tg et la fin de la transition vitreuse (Tg_f) à celle du polymère de haute Tg . Dans cette étude sur le PS-PVME, ils ont observé des courbes de relaxation du PS dépendantes de la composition lorsque la Tg était utilisée comme température de référence, alors qu'elles étaient indépendantes de la composition lorsque la Tg_f était utilisée comme température de référence. Les résultats de la présente étude semblent concorder avec ceux-ci. Cependant, dans notre cas, le PS est le composant de basse Tg et non de haute Tg comme dans le cas du mélange PS-PVME. En considérant le modèle de L-M, il semblerait logique, d'utiliser la Tg_i comme température de référence pour le PS dans le mélange PS-PPO. Cependant, ce modèle ne tient pas compte du couplage en relaxation. En effet la relaxation du PS semble contrôlée par celle du PPO, ce qui mène à des cinétiques de relaxation similaires tel que montré à la figure 4.18. Par conséquent, il est possible que l'utilisation de Tg_i comme température de référence donne accès à des courbes de relaxation du PS différentes. À l'inverse, lorsque Tg_f est utilisée comme température de référence, les deux composants

se situent au-dessus de leur T_g effective, quelle que soit la composition du mélange. Dans ce cas, le PS est dans le même état physique dans le mélange qu'à l'état pur et il relaxe de façon similaire.

5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif initial de ce projet était d'étudier l'influence de la température de référence sur l'orientation et la relaxation de l'orientation des mélanges polystyrène - poly(2,6-diméthyle-1,4-oxyde de phénylène) (PS-PPO), et poly(épychlorohydrine) - poly(méthacrylate de méthyle) (PECH-PMMA), par PM-IRLD. Malheureusement, la mise au point du montage de PM-IRLD a nécessité beaucoup plus de temps que ce qui était initialement prévu. Nous avons vu, au cours de ce mémoire, les principales difficultés qui ont été rencontrées, ainsi que les étapes qui ont conduit au montage final. Il a notamment été montré que le signal modulé I_{AC} était fortement influencé par la réflexion du faisceau par différents éléments optiques du montage. Cette faiblesse a cependant pu être mise à profit pour maximiser le signal. En effet, une fenêtre de ZnSe inclinée a été utilisée pour obtenir une forme et une position d'arches ne variant pas lors de la déformation d'un échantillon. Il a également été observé qu'il était important de contrôler l'angle d'inclinaison de cette fenêtre, puisqu'un angle trop important engendre un déplacement significatif de la ligne de base et des valeurs de différence dichroïque faussées. À l'inverse, un angle d'inclinaison trop faible entraîne une fluctuation de la forme et de la position des arches lors de la déformation. Les tests réalisés tout au long de l'optimisation du montage ont permis de mieux comprendre les subtilités théoriques et expérimentales du PM-IRLD.

La confirmation de la fonctionnalité de ce montage a été obtenue par l'étude de l'orientation et de la relaxation du PS en fonction de la température. Nous avons pu observer que la fonction d'orientation était fortement influencée par la température à laquelle la déformation était effectuée. Ces résultats, en accord avec la littérature, ont confirmé que le nouveau montage est fiable et donne des résultats quantitatifs.

Ce montage a également permis de développer et d'effectuer les premières mesures de spectroscopie infrarouge d'absorbance structurale par modulation de la polarisation (PM-IRSAS). Il était jusqu'à présent impossible de déterminer l'absorbance structurale en PM-IRLD, puisque les absorbances A_p et A_s ne pouvaient pas être obtenues indépendamment. En collaboration avec le Dr Yongri Liang, ces absorbances ont pu être isolées à partir des équations à la base du PM-IRLD. Il a ainsi été montré qu'il est possible d'obtenir directement un spectre d'absorbance structurale à partir de cette technique, et d'en tirer profit lors du calcul de l'orientation.

Une étude préliminaire de l'influence de la température de référence sur l'orientation et la relaxation de l'orientation a également été réalisée pour le mélange PS-PPO 90-10. Au préalable, une étude thermique complète de ce mélange a été effectuée. Ceci a permis une détermination précise de la T_g et de la fin de la transition vitreuse (T_{gf}). Cette dernière a été déterminée par la méthode des recuits. Bien que fastidieuse, cette technique a permis une détermination plus précise de la T_{gf} comparé à une mesure directe par DSC. Un élargissement de la transition vitreuse avec l'augmentation de la concentration en PPO a été observé lors de ces mesures. Cet élargissement passe par un maximum pour une concentration d'environ 80 % en PPO. Ce phénomène peut être expliqué par la présence de fluctuations en concentration et/ou d'auto-concentration dans les mélanges.

Les mesures PM-IRLD ont montré une cinétique de relaxation différente pour le PS pur et le PS dans le mélange lorsque la T_g était utilisée comme température de référence. À l'inverse, des courbes de relaxation identiques ont été obtenues lorsque T_{gf} a été utilisée comme température de référence pour la déformation. Ces résultats peuvent être expliqués en termes d'auto-concentration. En considérant ce phénomène, il est possible d'assimiler T_{gf} à la T_g effective du PPO, et T_{gi} celle du PS. Lorsque T_g est utilisée comme température de référence, seul le PS est au-dessus de sa T_g effective et, dans ce cas, sa cinétique de relaxation est contrôlée par la relaxation plus lente des chaînes de PPO. À l'inverse, lorsque T_{gf} est utilisée comme température de référence, les deux composants du mélange sont au-dessus de leur T_g effective et ils relaxent de

façon similaire à l'état pur et dans le mélange. Il est à souligner que les études précédentes sur le PS-PVME n'avaient porté que sur le polymère de haute T_g . Les résultats obtenus ici sur le polymère de basse T_g dans le mélange sont donc inédits dans le contexte de la comparaison des différentes températures de référence pour la déformation des mélanges polymères miscibles. Cela étant dit, ce phénomène n'a pour l'instant été observé que pour le PS puisque seul le PS pur et le PS-PPO 90-10 ont été étudiés. Il sera intéressant de comparer l'évolution de la relaxation du PPO lorsque T_{gf} est utilisée comme température de référence. Dans ce cas, il est attendu, suivant le modèle de L-M, que la composition du mélange n'ait plus d'influence sur la cinétique de relaxation. Il sera également intéressant d'utiliser la T_{gi} du mélange comme température de référence afin de vérifier si le PS relaxe également de façon identique, quelle que soit la composition du mélange, à cette température. Les résultats préliminaires laissent croire que ce ne sera pas le cas.

Même si cela n'a pas été présenté dans ce mémoire, le mélange PECH-PMMA a également fait l'objet d'une étude thermique complète. La miscibilité de ce mélange a de nombreuses fois été remise en cause. Les résultats DSC que nous avons obtenus pour ce mélange présentent un élargissement très important de la T_g , et la forme de deux T_g a été observée pour les mélanges contenant entre 50% et 80% de PMMA. Cela dit, il nous a été impossible d'assimiler avec certitude la présence de cette deuxième T_g à une séparation de phases. En effet, ces mesures ont été effectuées avec un appareil DSC ne possédant pas de refroidissement à l'azote liquide, et il est donc possible que la forme observée soit en fait un recuit provoqué par un refroidissement trop lent. D'autre part, il est également possible que cette deuxième « T_g » soit en réalité la T_g effective du PECH à cette composition. Afin de vérifier cette hypothèse, il sera nécessaire de réaliser des mesures de diffusion de la lumière afin de déterminer la longueur des segments de Kuhn de ces deux polymères, nécessaires au calcul de la T_g effective suivant le modèle L-M. L'autre aspect important observé lors des mesures DSC de ce mélange est l'élargissement de la région de la transition vitreuse. Le maximum de l'élargissement de ce mélange est de 75 °C ($T_{gf} - T_{gi}$) pour une composition de 70% en PMMA. Cet élargissement important fait de ce mélange un système intéressant pour une étude de

l'influence de la température de référence sur l'orientation par PM-IRLD. De plus, ce mélange n'a jamais fait l'objet d'une étude d'orientation, et il sera donc fort intéressant de connaître le comportement de ces deux polymères dans le mélange.

BIBLIOGRAPHIE

1. Pellerin, C. Thèse de Doctorat. Université Laval, Québec, Canada, 2002.
2. Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*. 4e ed., Wiley Interscience: Hoboken, 2006.
3. Olabisi, O.; Robeson, L. M.; Shaw, M. T., *Polymer-Polymer Miscibility*. ed., Academic Press: Orlando, 1979.
4. Stoelting, J.; Karasz, F. E.; MacKnight, W. J. *Polym. Eng. Sci.* **1970**, 10, 133.
5. MacKnight, W. J.; Stoelting, J.; Karasz, F. E. *Adv. Chem. Ser.* **1971**, 99, 29.
6. Shultz, A. R.; Beach, B. M. *Macromolecules* **1974**, 7, 902.
7. Stejskal, E. O.; Schaefer, J.; Sefcik, M. D.; McKay, R. A. *Macromolecules* **1981**, 14, 275.
8. Dipaola-Baranyi, G.; Richer, J.; Prest, W. M. *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 223.
9. Kumar, S. K.; Colby, R. H.; Anastasiadis, S. H.; Fytas, G. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 3777.
10. Zetsche, A.; Fischer, E. W. *Acta Polym.* **1994**, 45, 168.
11. Lodge, T. P.; McLeish, T. C. B. *Macromolecules* **2000**, 33, 5278.
12. Ward, I. M., *Structure and Properties of Oriented Polymers*. 2nd ed., Chapman & Hall London, 1997.
13. Tassin, J. F., Orientation dans les systèmes polymères. *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, ed.; Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères: 1986; Vol. 8.
14. Messé, L.; Prud'homme, R. E. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **2000**, 38, 1405.
15. Jasse, B.; Koenig, J. L. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1979**, 17, 799.
16. Lefebvre, D.; Jasse, B.; Monnerie, L. *Polymer* **1983**, 24, 1240.
17. Messé, L.; Pézolet, M.; Prud'homme, R. E. *Polymer* **2001**, 42, 563.
18. Doi, M.; Edwards, S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*. ed., Oxford University Press: New York, 1994.

19. Tassin, J. F.; Monnerie, L. *Macromolecules* **1988**, 21, 1846.
20. Tassin, J. F.; Monnerie, L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1988**, 21, 2404.
21. Tassin, J. F.; Monnerle, L.; Fetters, L. J. *Polym. Bull.* **1986**, 15, 165.
22. Lefebvre, D.; Jasse, B.; Monnerie, L. *Polymer* **1981**, 22, 1616.
23. Lefebvre, D.; Jasse, B.; Monnerie, L. *Polymer* **1984**, 25, 318.
24. Faivre, J. P.; Jasse, B.; Monnerie, L. *Polymer* **1985**, 26, 879.
25. Zhao, Y.; Prud'homme, R. E.; Bazuin, C. G. *Macromolecules* **1991**, 24, 1261.
26. Zhao, Y.; Jasse, B.; Monnerie, L. *Polymer* **1989**, 30, 1643.
27. Lapointe, F.; Pézolet, M.; Brisson, J. *Polymer* **2007**, 48, 5626.
28. Pellerin, C.; Prud'homme, R. E.; Pézolet, M. *Macromolecules* **2000**, 33, 7009.
29. Pellerin, C.; Pelletier, I.; Pézolet, M.; Prud'homme, R. E. *Macromolecules* **2003**, 36, 153.
30. Bower, D. I. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1981**, 19, 93.
31. Blundell, D. J.; Mahendrasingam, A.; Martin, C.; Fuller, W.; MacKerron, D. H.; Harvie, J. L.; Oldman, R. J.; Riekel, C. *Polymer* **2000**, 41, 7793.
32. Oultache, A. K.; Kong, X.; Pellerin, C.; Brisson, J.; Pézolet, M.; Prud'homme, R. E. *Polymer* **2001**, 42, 9051.
33. Buffeteau, T.; Pézolet, M., Linear Dichroism in Infrared Spectroscopy. *In Handbook of Vibrational Spectroscopy*, ed.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 2002; Vol. 1.
34. Buffeteau, T.; Desbat, B.; Pézolet, M.; Turlet, J. M. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1993**, 90, 1467.
35. Nafie, L. A.; Diem, M. *Appl. Spectrosc.* **1979**, 33, 130.
36. Pellerin, C.; Prud'homme, R. E.; Pézolet, M.; Weinstock, B. A.; Griffiths, P. R. *Macromolecules* **2003**, 36, 4838.
37. Farbos, B.; Mauran, D.; Pellerin, C. *Vib. Spectrosc.*, sous presse.
38. Fox, T. G.; Flory, P. J. *J. Polym. Sci.* **1954**, 14, 315.
39. Pinoit, D. Thèse de Doctorat. Université Laval, Québec, Canada, 1999.
40. Couchman, P. R. *Macromolecules* **1978**, 11, 1156.
41. Couchman, P. R. *Macromolecules* **1987**, 20, 1712.
42. Couchman, P. R.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **1978**, 11, 117.

43. Boyer, R. F. *J. Macromol. Sci. Part B.* **1973**, 7, 487
44. Kovacs, A., Transition vitreuse dans les polymères amorphes. Etude phénoménologique. *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, ed.; 1964; Vol. pp 394.
45. Haley, J. C.; Lodge, T. P.; He, Y.; Ediger, M. D.; Mijovic, J.; vonMeerwall, E. D. *Macromolecules* **2003**, 36, 6142.
46. Miwa, Y.; Usami, K.; Yamamoto, K.; Sakaguchi, M.; Sakai, M.; Shimada, S. *Macromolecules* **2005**, 38, 2355.
47. Mpoukouvalas, K.; Floudas, G. *Macromolecules* **2008**, 41, 1552.
48. Lodge, T. P.; Wood, E. R.; Haley, J. C. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **2006**, 44, 756.
49. Gorand, Y.; Doumenc, F.; Guerrier, B.; Allain, C. *Rhéologie* **2003**, 3, 22.
50. de Gennes, P. G. *Eur. Phys. J. E.* **2001**, 6, 421.
51. Griffiths, P. R. *Appl. Spectrosc.* **1977**, 31, 497.
52. Buffeteau, T.; Desbat, B.; Blaudez, D.; Turlet, J. M. *Appl. Spectrosc.* **2000**, 54, 1646.
53. Buffeteau, T.; Desbat, B.; Turlet, J. M. *Appl. Spectrosc.* **1991**, 45, 380.
54. Griffiths, P. R.; de Haseth, J. A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc: 2007.
55. Jasse, B.; Koenig, J. L. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed* **1979**, 17, 799.
56. Doi, M. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed* **1980**, 18, 1005.
57. de Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 572.
58. Liang, Y.; Mauran, D.; Prud'homme, R. E.; Pellerin, C. *Appl. Spectrosc.* **2008**, 62, 941.
59. Noda, I.; Dowrey, A. E.; Marcott, C. *Appl. Spectrosc.* **1988**, 42, 203.
60. Cole, K. C.; Ajji, A.; Pellerin, E. *Macromolecules* **2002**, 35, 770.
61. Lu, X. F.; Hay, J. N. *Polymer* **2001**, 42, 8055.
62. Messé, L. Thèse de Doctorat. Université Laval, Québec, Canada, 1998.
63. Étienne, S.; David, L., *Introduction à la physique des polymères*. ed., SCIENCES SUP: 2002.
64. Hutchinson, J. M. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 703.
65. Cowie, J. M. G.; Ferguson, R. *Macromolecules* **1989**, 22, 2307.

66. Bouton, C.; Arrondel, V.; Rey, V.; Sergot, P.; Manguin, J. L.; Jasse, B.; Monnerie, L. *Polymer* **1989**, 30, 1414.