



Université de Montréal

Étude de l'orientation par déformation de mélanges de polymères à base de polystyrène

par

Patricia Robert

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

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

Juin 2014

© Patricia Robert, 2014

Université de Montréal

Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :

Étude de l'orientation par déformation de mélanges de polymères à base de polystyrène

présenté par :

Patricia Robert

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Robert E. Prud'homme  
Président-rapporteur

Pr Christian Pellerin  
Directeur de recherche

C. Géraldine Bazuin  
Membre du jury

## Résumé

La spectroscopie infrarouge à matrice à plan focal (PAIRS) est utilisée pour étudier la déformation et la relaxation des polymères à très haute vitesse, soit de 46 cm/s, grâce à sa résolution temporelle de quelques millisecondes. Des mesures complémentaires de spectroscopie infrarouge d'absorbance structurale par modulation de la polarisation (PM-IRSAS) ont été réalisées pour suivre des déformations plus lentes de 0,16 à 1,6 cm/s avec une résolution temporelle de quelques centaines de millisecondes. Notre étude a permis d'observer, à haute vitesse de déformation, un nouveau temps de relaxation ( $\tau_0$ ) de l'ordre d'une dizaine de millisecondes qui n'est pas prédit dans la littérature.

Le but de cette étude est de quantifier ce nouveau temps de relaxation ainsi que de déterminer les effets de la température, de la masse molaire et de la composition du mélange sur ce dernier. Des mesures effectuées sur du polystyrène (PS) de deux masses molaires différentes, soit 210 et 900 kg/mol, à diverses températures ont révélé que ce temps est indépendant de la masse molaire mais qu'il varie avec la température. Des mesures effectuées sur des films composés de PS900 et de PS deutéré de 21 kg/mol, ont révélé que ce temps ne dépend pas de la composition du mélange et que la longueur des chaînes de PS n'a aucun impact sur celui-ci. D'autres mesures effectuées sur des films de PS900 mélangé avec le poly(vinyl méthyl éther) (PVME) ont révélé que ce temps est identique pour le PS900 pur et le PS900 dans le mélange, mais qu'il est plus court pour le PVME, de l'ordre de quelques millisecondes.

**Mots clés :** Orientation, Déformation, Relaxation, Spectroscopie infrarouge, Mélanges polymères, Spectroscopie infrarouge à matrice à plan focal.

## **Abstract**

Planar array infrared spectroscopy (PAIRS) was used to study the fast deformation and relaxation of polymers at a draw rate of 46 cm/s, giving millisecond time resolution. Complementary measurements by polarization modulation infrared structural absorbance spectroscopy (PM-IRSAS) were conducted to probe slower deformations (0.16 to 1.6 cm/s) with a time resolution of a few hundreds of milliseconds. Our study allowed the observation, after fast deformation, of a new relaxation time ( $\tau_0$ ), on the order of tens of milliseconds, which was not predicted in the literature.

The aim of this work is to quantify this new relaxation time and to determine how it is affected by molecular weight, temperature, and blending. Measurements performed on polystyrene (PS) with two different molecular weights (210 and 900 kg/mol) at various temperatures revealed that the new relaxation time is independent of the molecular weight, but that it varies with temperature. Measurements performed on film blends of PS900 with deuterated PS of low molecular weight (21 kg/mol) indicated that this time is unaffected by blending and that the PS chain length has no impact on it. Measurements on films of PS blended with poly(vinyl methyl ether) (PVME) revealed that it is identical for pure PS and for PS in the blends, but that it is shorter, on the order of few milliseconds, for PVME.

**Keywords** : Orientation, Deformation, Relaxation, Infrared spectroscopy, Polymer blends, Planar array infrared spectroscopy.

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, le Pr Christian Pellerin, de m'avoir donné un sujet de recherche qui m'a permis d'enrichir ma formation de scientifique. Il a su me transmettre son intérêt pour la dynamique des polymères ainsi que pour la spectroscopie infrarouge. Grâce à ce projet, j'ai pu toucher non seulement l'aspect physicochimie des polymères, mais aussi au montage optique d'instruments infrarouge. Il m'a permis de mettre à profit mon intérêt pour la caractérisation ainsi que ma patience et ma persévérance (particulièrement lorsque les échantillons cassent successivement). Je tiens aussi à remercier le Pr Pellerin pour ses précieux conseils et sa patience ainsi que de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier les collègues avec qui j'ai travaillé. Je souhaite remercier les membres de mon groupe, Frédéric Byette, Kaojin Wang, Marie Richard-Lacroix et plus particulièrement Xiaoxiao Wang et Audrey Laventure (qui sont devenus des amis) pour nos nombreuses discussions qu'elles soient scientifiques ou non ainsi que votre soutien. Je remercie aussi d'anciens membres du groupe, Giovanni Fabra, Alice Defresne et surtout Damien Mauran qui a été mon mentor au début de mes études supérieures. Je tiens aussi à remercier le Pr William G. Skene ainsi que son groupe de recherche, particulièrement Stéphane Dufresne et Andréanne Bolduc, pour m'avoir pris sous leurs ailes lors d'un stage et de m'avoir donné le goût de la recherche. Je remercie également les assistants de recherche, Pierre Tremblay et Sylvain Essiembre, pour leur aide et leurs explications.

Je remercie Jennyfer Grenier et Mélanie Archambault (les Triplettes) pour m'avoir soutenue et encouragée tout au long de mon cheminement ainsi que pour les bons moments passés ensemble (que le meilleur reste à venir). Je tiens particulièrement à remercier mes parents Mireille Rivest et Michel Robert ainsi que Monique Moisan pour m'avoir toujours supportée et encouragée dans tout ce que j'ai entrepris. Je tiens aussi à remercier mes frères (David et Alexandre), mes grands-parents (plus particulièrement mon grand-père Robert Rivest) ainsi que le reste de ma famille pour leur soutien. Je tiens finalement à remercier Jonathan Ste-Marie pour m'avoir soutenue et écoutée ainsi que pour être tout simplement présent dans ma vie.

<b>Table des Matières</b>	
<b>Résumé</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>ii</b>
<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>iv</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>v</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>viii</b>
<b>Liste des abréviations</b>	<b>ix</b>
<b>Chapitre I : Introduction</b>	<b>1</b>
1.1. Généralités	1
1.2. Orientation moléculaire	2
1.2.1. Fonction d'orientation	2
1.2.2. Modèle d'orientation	6
1.3. Systèmes utilisés	12
1.3.1. Polystyrène	13
1.3.2. Mélange polystyrène/polystyrène deutérié (PS/PD)	14
1.3.3. Mélange polystyrène/poly(vinyl méthyl ether) (PS/PVME)	15
1.4. Objectif de cette étude	17
<b>Chapitre II : Partie expérimentale</b>	<b>19</b>
2.1. Préparation des échantillons	19
2.2. Mesure de l'orientation par spectroscopie infrarouge	21
2.2.1. Spectroscopie infrarouge d'absorbance structurale par modulation de la polarisation (PM-IRSAS)	22
2.2.2. Spectroscopie infrarouge à plan focal (PAIRS)	26
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	<b>34</b>
3.1. Étude préliminaire de la déformation et de la relaxation du PS	34
3.1.1. Effet de la vitesse	34
3.1.2. Effet de la masse molaire	43
3.1.3. Effet de la température	46
3.2. Étude de la déformation et de la relaxation du mélange PS/PD	51
3.2.1. Impact de la longueur des chaînes	51
3.3. Étude de la déformation et de la relaxation du mélange PS/PVME	55
<b>Chapitre IV : Conclusion et perspectives</b>	<b>60</b>
<b>Références</b>	<b>63</b>

## Liste des Figures

Figure 1.1 :	Représentation des angles d'Euler ( $\theta$ , $\varphi$ et $\Psi$ ) décrivant la position d'une chaîne de polymère à l'aide d'un système d'axes moléculaires a, b, c dans le référentiel du laboratoire X, Y, Z.	2
Figure 1.2 :	Mouvement de la chaîne de polymère dans son tube tel que suggéré par le modèle de de Gennes.	7
Figure 1.3 :	Chaîne primitive de pas (a) et de longueur d'arc (L).	8
Figure 1.4 :	Modèle proposé par Doi et Edwards pour décrire l'orientation et la relaxation d'une chaîne déformée.	10
Figure 1.5 :	Motifs de répétition du polystyrène et du poly(vinyl méthyl éther).	13
Figure 2.1 :	Thermogrammes des différents systèmes utilisés.	21
Figure 2.2 :	Évolution des spectres de $A_0$ et de $\Delta A$ mesurés par PM-IRSAS durant la relaxation d'un échantillon de PS900.	25
Figure 2.3 :	Montage optique du PAIRS à double faisceau.	27
Figure 2.4 :	Image spectrale de l'intensité du signal par les polariseurs en position parallèle (p) et perpendiculaire (s) d'un film de PS.	29
Figure 2.5 :	Image spectrale d'absorbance obtenue par les polariseurs en position parallèle (p) et perpendiculaire (s) selon le référentiel du laboratoire sur un film de PS.	30
Figure 2.6 :	Courbes de déformation et de relaxation typique de $A_s$ et $A_p$ d'un échantillon de PS900 en utilisant la bande à $1028 \text{ cm}^{-1}$ .	31
Figure 2.7 :	Spectres infrarouges obtenus par PAIRS du PS, PS/PD (75/25) et du PS/PVME (70/30).	33
Figure 3.1 :	Spectre infrarouge des polarisations p et s du PAIRS d'un échantillon de PS durant sa déformation à différents taux d'élongation avec l'étireuse pneumatique.	34
Figure 3.2 :	Déformation et relaxation du PS210 à $T_g + 34 \text{ °C}$ et à trois vitesses de déformation, soit 0,16, 1,6 (PM-IRSAS) et 46 cm/s (PAIRS).	35
Figure 3.3 :	Déplacement des mâchoires et orientation des chaînes ( $\langle P_2 \rangle$ ) du PS210 à $T_g + 20 \text{ °C}$ en fonction du temps lors de la déformation (PAIRS).	36
Figure 3.4 :	Orientation $\langle P_2 \rangle$ des chaînes en fonction de la vitesse de déformation du PS210 à $T_g + 20 \text{ °C}$ .	36
Figure 3.5 :	Déformation et relaxation du PS210 et du PS900 à $T_g + 20 \text{ °C}$ à deux	38



	vitesses de déformation, soit 1,6 (PM-IRSAS) et 46 cm/s (PAIRS).	
Figure 3.6 :	Déformation du PS900 à $T_g + 20$ °C, à $\lambda = 2$ , et à deux vitesses, soit 1,6 (PM-IRSAS) et 46 cm/s (PAIRS).	39
Figure 3.7 :	Évolution de $A_0$ durant et après la déformation du PS210 à $T_g + 20$ °C à deux vitesses de déformation, soit 1,6 (PM-IRSAS) et 46 cm/s (PAIRS).	39
Figure 3.8 :	Extrapolation d'une courbe de relaxation du PS900 à $T_g + 20$ °C, à une vitesse de déformation de 46 cm/s, en utilisant des fonctions exponentielles de premier, second et troisième ordres.	41
Figure 3.9 :	Courbes de relaxation du PS210 et PS900 à $T_g + 20$ °C, à $\lambda = 2$ , à une vitesse de déformation de 1,6 cm/s obtenues par le PM-IRSAS (bande à $1028\text{ cm}^{-1}$ ).	43
Figure 3.10 :	Courbes de relaxation du PS210 et du PS900 à $T_g + 20$ °C, à $\lambda = 2$ , à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenues par le PAIRS (bande à $1028\text{ cm}^{-1}$ ).	44
Figure 3.11 :	Évolution du paramètre d'orientation $\langle P_2 \rangle$ en fonction du taux de déformation du PS210 à $T_g + 20$ , $T_g + 34$ et $T_g + 43$ °C, à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenue par PAIRS (bande à $1028\text{ cm}^{-1}$ ).	47
Figure 3.12 :	Courbes de relaxation du PS210 à $T_g + 20$ , $T_g + 34$ et $T_g + 43$ °C, à $\lambda = 2$ , à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenues par PAIRS (bande à $1028\text{ cm}^{-1}$ ).	48
Figure 3.13 :	Évolution de $A_0$ durant et après la déformation du PS210 à $T_g + 20$ , $T_g + 34$ et $T_g + 43$ °C, à $\lambda = 2$ , à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenues par PAIRS (bande à $1028\text{ cm}^{-1}$ ).	48
Figure 3.14 :	Courbes de relaxation du PS900 à $T_g + 13$ et $T_g + 20$ °C, à $\lambda = 2$ , à une vitesse de déformation de 1,6 cm/s obtenues par PM-IRSAS (bande à $1028\text{ cm}^{-1}$ ).	49
Figure 3.15 :	Spectre infrarouge de polarisation p et s du PAIRS d'un échantillon de PS900/PD21 durant sa déformation à différents taux d'élongation et à une vitesse de 46 cm/s.	51
Figure 3.16 :	Évolution du paramètre d'orientation $\langle P_2 \rangle$ en fonction du taux de déformation du PS900 pur et du mélange PS900/PD21 à $T_g + 20$ °C et à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenus par PAIRS (bandes à $2850$ et $2273\text{ cm}^{-1}$ ).	52
Figure 3.17 :	Courbe de relaxation du PS900 pur et du mélange PS900/PD21 à $T_g +$	53

20 °C, à  $\lambda = 2$  et à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenue en utilisant les bandes à 2850 et 2273  $\text{cm}^{-1}$ .

- Figure 3.18 : Spectres infrarouge de polarisation p et s du PAIRS d'un échantillon de PS900/PVME (70/30) durant sa déformation à différents taux d'élongation et à une vitesse de déformation de 46 cm/s. 55
- Figure 3.19 : Évolution du paramètre d'orientation  $\langle P_2 \rangle$  en fonction du taux de déformation pour le PS900 pur et le mélange PS900/PVME à des compositions de 70/30 et 60/40, à  $T_g + 20$  °C et à une vitesse de déformation de 46 cm/s, obtenue par PAIRS (bandes à 2850 et 2820  $\text{cm}^{-1}$ ). 56
- Figure 3.20 : Courbes de relaxation du PS900 pur et des mélanges PS900/PVME à des compositions de 70/30 et 60/40 à  $T_g + 20$  °C, à  $\lambda = 1,5$  ainsi qu'à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenues par PAIRS (bandes à 2850 et 2820  $\text{cm}^{-1}$ ). 57

## Liste des Tableaux

Tableau 1.1 :	Techniques principales de caractérisation de l'orientation moléculaire des matériaux.	4
Tableau 2.2 :	Caractéristique des films utilisés.	19
Tableau 3.1 :	Temps de relaxation du PS210 et PS900 à deux températures et à trois vitesses de déformation.	42
Tableau 3.2 :	Temps de relaxation du PS de masses molaires de 210 et 900 kg/mol déformés à $T_g + 20$ °C et à une vitesse de 1,6 et 46 cm/s obtenues par le PM-IRSAS et le PAIRS.	45
Tableau 3.3 :	Temps de relaxation du PS déformé par le PAIRS et le PM-IRSAS à différentes températures et masses molaires.	50
Tableau 3.4 :	Temps de relaxation du mélange PS900/PD21 déformé à une vitesse de 46 cm/s obtenue par le PAIRS à $T_g + 20$ °C.	54
Tableau 3.5 :	Temps de relaxation du mélange PS900/PVME90 déformé à une vitesse de 46 cm/s obtenue par le PAIRS à $T_g + 20$ °C et à un taux de déformation de 1,5.	58

## Liste des abréviations

$A_0$  : Absorbance structurale

$A_p$  : Absorbance pour la polarisation parallèle

$A_s$  : Absorbance pour la polarisation perpendiculaire

$C_p$  : Capacité calorifique

$C_{pp}$  et  $C_{ps}$  : Spectres d'étalonnage

FT-IR : Infrarouge à transformée de Fourier

G+ et G- : Paramètres de filtration électronique du montage PM-IRSAS

$I_0$  : Intensité du faisceau incident à la sortie du polariseur d'entrée du montage PM-IRSAS

$I_{AC}$  : Signal modulé

$I_{DC}$  : Signal non modulé

IRLD : Dichroïsme linéaire infrarouge

$J_n$  : Fonctions de Bessel d'ordre n

MCT : Tellure de mercure et de cadmium

$M_w$  : Masse molaire

$\langle P_n \rangle$  : Facteur d'orientation

PAIRS : Spectroscopie infrarouge à matrice à plan focal

PD : Polystyrène deutéré

PEM : Modulateur photoélastique

PET : Poly(éthylène téréphthalate)

PM-IRLD : Dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de la polarisation

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

PS : Polystyrène

PVME : Poly(vinyl méthyl éther)

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

$T_g$  : Température de transition vitreuse

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

$T_p$  : Transmittance pour la polarisation parallèle

$T_s$  : Transmittance pour la polarisation perpendiculaire

URS-FTIR : Spectroscopie FT-IR à balayage ultrarapide

(w/w) : Fraction massique

$\theta$  : Angle polaire

$\lambda$  : Taux d'élongation

$\Delta A$  : Différence dichroïque

$\tau_i$  : Temps de relaxation i

## Chapitre I : Introduction

### 1.1. Généralités

Au cours du siècle dernier, l'utilisation des polymères synthétiques a graduellement pris une place importante dans la vie quotidienne. Au début de cette période, ce que l'on connaît aujourd'hui comme étant des polymères naturels étaient perçus par la communauté scientifique comme étant des agrégats colloïdaux de petites molécules retenues entre elles par des liaisons de van der Waals. Par la suite, en 1920, Staudinger a brisé cette idée générale en démontrant que les polymères sont formés d'une longue chaîne moléculaire composée de motifs de répétition simples reliés par des liaisons covalentes, formant ainsi des macromolécules (ce qui lui a permis d'obtenir le prix Nobel de chimie en 1953).<sup>1</sup> Ces travaux ont été confirmés par des études effectuées par Mark et Meyer, ainsi que par Carothers. Ce nouveau paradigme a permis de comprendre les phénomènes à la base des propriétés uniques des polymères. En effet, ces derniers sont maintenant devenus essentiels pour un grand nombre d'applications, remplaçant même les matériaux conventionnels, tels les métaux, les céramiques et le bois.

Les polymères sont légers, faciles à mettre en œuvre, sont souvent recyclables, et possèdent de manière générale des propriétés mécaniques et chimiques uniques. Les propriétés des polymères synthétiques sont contrôlées et optimisées par leur structure chimique, leur cristallinité, et leur orientation moléculaire. Lors de la polymérisation, aucune orientation significative du polymère n'est obtenue. L'orientation peut être induite par plusieurs procédés tels que la déformation mécanique, l'application d'un champ électrique ou l'effet d'une surface. Ces procédés confèrent au matériau des propriétés directionnelles qui dépendent de l'orientation du polymère. Ainsi, la déformation des polymères permet de contrôler et d'améliorer leurs propriétés, telles que la dureté, la résistance, le taux de cristallinité, etc. Dans le cadre de cette étude, seule l'orientation par une déformation mécanique est considérée. Ce type de déformation est appliqué lors de plusieurs procédés industriels de mise en forme, tels que l'extrusion, l'étirage et le soufflage.<sup>2</sup>

En plus de l'orientation, le phénomène de la relaxation moléculaire doit aussi être considéré. En effet, suite à une déformation, les chaînes ne sont pas à leur état thermodynamique le plus stable. La relaxation est le retour des chaînes orientées vers leur état isotrope. Ceci est provoqué par la mobilité des chaînes, principalement lorsque la température de déformation est au-dessus de leur température de transition vitreuse (Tg).<sup>3-4</sup> Ce phénomène de relaxation peut provoquer une

modification physique (retrait) ainsi qu'une perte des propriétés du matériau. Il est donc essentiel de contrôler l'orientation induite lors d'une déformation et suite à la relaxation afin d'obtenir les matériaux performants désirés. Plusieurs études ont été effectuées sur la déformation ainsi que la relaxation de films de polymères; cependant, très peu ont été faites à des vitesses de déformation équivalentes à celles utilisées lors de la mise en forme, soit d'environ 50 m/s.

## 1.2. Orientation moléculaire

### 1.2.1. Fonction d'orientation

L'organisation spatiale d'une chaîne de polymère est caractérisée par l'orientation de ses trois axes orthogonaux a, b et c. Ces trois axes moléculaires sont décrits par rapport aux trois axes du référentiel du laboratoire X, Y et Z, grâce aux angles d'Euler  $\theta$ ,  $\phi$  et  $\Psi$ , tels que représentés à la Figure 1.1. L'axe Z est considéré comme étant la direction de référence puisqu'il correspond à la direction de la déformation, alors que l'axe c est l'axe principal de la chaîne polymère. L'angle polaire ( $\theta$ ) définit l'inclinaison de la chaîne, soit l'axe c par rapport à l'axe Z. L'angle de torsion ( $\Psi$ ) définit la rotation des axes a et b de la chaîne autour de son axe principal c. L'angle azimutal ( $\phi$ ) correspond à l'angle de la projection de la chaîne dans le plan XY par rapport à l'axe Y.<sup>5</sup>

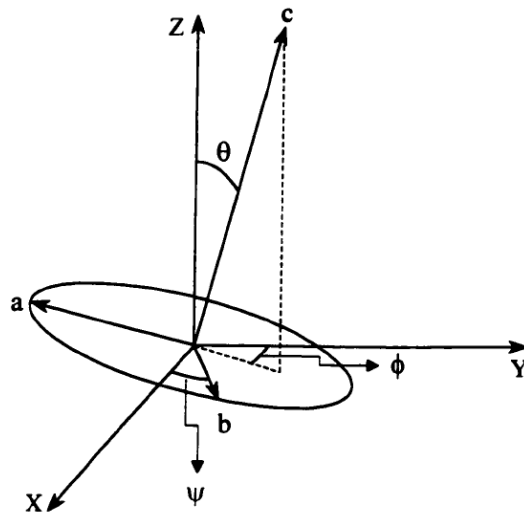


Figure 1.1 : Représentation d'un système d'axes moléculaires a, b, c décrivant l'orientation d'une chaîne de polymère à l'aide des angles d'Euler ( $\theta$ ,  $\phi$  et  $\Psi$ ) dans le référentiel du laboratoire X, Y, Z.<sup>6</sup>

Néanmoins, les chaînes de polymère ne sont pas toutes orientées identiquement. Une fonction de distribution d'orientation  $N(\theta, \phi, \Psi)$  est alors utilisée pour définir cette orientation.

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi N(\theta, \phi, \Psi) \sin(\theta) d\theta d\phi d\Psi = 1 \quad (1.1)$$

Si la chaîne peut être décrite par un cylindre symétrique par rapport à l'axe principal  $c$ , il est alors possible de négliger l'angle de torsion ( $\Psi$ ). De plus, si la déformation est une élongation uniaxe suivant l'axe  $Z$  (ce qui est notre cas), l'angle azimutal ( $\phi$ ) est négligé, car la projection de l'axe  $c$  est isotrope dans le plan  $XY$ . Donc, seule la distribution de l'axe  $c$  par rapport à l'axe  $Z$  est définie. Ainsi l'équation 1.1 est simplifiée comme suit :

$$2\pi \int_0^\pi N(\theta) \sin(\theta) d\theta = 1 \quad (1.2)$$

La fonction de distribution peut être écrite sous la forme d'une expansion de polynômes de Legendre.

$$N(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+\frac{1}{2})}{2\pi} \cdot \langle P_n(\cos\theta) \rangle \cdot P_n(\cos\theta) \quad (1.3)$$

où  $P_n(\cos\theta)$  est le polynôme de Legendre d'ordre  $n$  et  $\langle P_n(\cos\theta) \rangle$  (souvent représenté par  $\langle P_n \rangle$ ) est un facteur d'orientation qui représente la valeur moyenne de la fonction  $P_n(\cos\theta)$  déterminée expérimentalement sur toute la distribution d'orientation. Les polynômes impairs sont nuls à cause de la centrosymétrie par rapport au plan  $XY$ . Les premiers polynômes de Legendre  $P_n(\cos\theta)$  sont les suivants :

$$\begin{aligned} P_0(\cos\theta) &= 1 \\ P_2(\cos\theta) &= \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \\ P_4(\cos\theta) &= \frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \end{aligned} \quad (1.4)$$

Les différents polynômes peuvent s'écrire sous la forme récurrente suivante :

$$P_n(\cos\theta) = \frac{1}{n} [(2n-1) \cdot \cos\theta \cdot P_{n-1}(\cos\theta) - (n-1)P_{n-2}(\cos\theta)] \quad (1.5)$$

Où  $n > 1$



À partir d'une distribution d'orientation  $N(\theta)$  donnée, les facteurs  $\langle P_n \rangle$  peuvent être calculés grâce à la relation suivante :

$$\langle P_n \rangle = 2\pi \int_0^\pi N(\theta) \cdot P_n(\cos \theta) \sin(\theta) d\theta \quad (1.6)$$

Plusieurs techniques sont utilisées afin de caractériser l'orientation des polymères. Le Tableau 1.1 dresse une liste de certaines techniques ainsi que leurs principales caractéristiques.<sup>5, 7</sup> Selon la technique utilisée, un ou plusieurs paramètres d'ordre peuvent être déterminés. Toutefois, la détermination de la fonction de distribution sera meilleure avec un plus grand nombre de termes dans la série, c'est-à-dire plus il y aura de termes  $\langle P_n \rangle$  connus, meilleure sera la distribution d'orientation.

Le paramètre d'ordre 2 ( $\langle P_2 \rangle$ ) varie selon l'orientation. Sa valeur maximale est de 1 pour une orientation parfaite le long de l'axe de la déformation, soit lorsque  $\theta = 0^\circ$ . Dans le cas d'un échantillon isotrope (ou dans le cas improbable d'un échantillon orienté parfaitement à  $\theta = 54,7^\circ$ ), ce paramètre prend la valeur de 0. De plus, il peut atteindre la valeur de -0,5 si l'échantillon est parfaitement orienté perpendiculairement à l'axe de déformation ( $\theta = 90^\circ$ ).<sup>8</sup> Toutes les techniques au Tableau 1.1 permettent, au minimum, de déterminer le paramètre d'ordre 2, soit  $\langle P_2 \rangle$ , aussi nommé coefficient du second ordre ou fonction d'orientation.<sup>6</sup>

Tableau 1.1 : Techniques principales de caractérisation de l'orientation moléculaire des matériaux.

Technique	$\langle P_n \rangle$	Phases caractérisées
Diffraction des rayons X	Tous les $\langle P_n \rangle$	Cristalline
Biréfringence	$\langle P_2 \rangle$	Globale
Spectroscopie Raman polarisée	$\langle P_2 \rangle - \langle P_4 \rangle$	Amorphe et cristalline : groupements spécifiques
Spectroscopie infrarouge	$\langle P_2 \rangle$	Amorphe et cristalline : groupements spécifiques

Les techniques les plus couramment utilisées lors d'études d'orientation moléculaire sont la diffraction des rayons X, la biréfringence et la spectroscopie infrarouge.

La technique de diffraction des rayons X permet de calculer tous les facteurs d'orientation  $\langle P_n \rangle$ . Néanmoins, elle ne permet que de mesurer la phase cristalline.<sup>5, 9</sup> Les deux techniques principalement utilisées sont la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et aux petits angles (SAXS). Ces techniques permettent de mesurer respectivement des structures à petite ou à grande échelles, allant de quelques Å à environ 100 nm, en plus d'effectuer des études de dynamique d'orientation et de relaxation. Par exemple, Toki et coll. ont effectué diverses études sur l'orientation moléculaire suite à une déformation uniaxe de caoutchoucs naturel et synthétique composés de polyisoprène.<sup>10, 11</sup> Par contre, ce type d'étude requiert l'utilisation d'une source synchrotron, dont l'accessibilité est très restreinte, pour mesurer l'orientation en temps réel pendant la déformation.

La technique de biréfringence permet d'effectuer des études en temps réel des cinétiques d'orientation ainsi que de relaxation avec une résolution temporelle de l'ordre de la ms. Par contre, elle ne permet que de mesurer une valeur globale du facteur d'orientation  $\langle P_2 \rangle$  sans distinction entre les différents composants d'un mélange dans un matériau.<sup>12</sup> Elle n'est donc pas adéquate pour notre étude qui porte principalement sur des mélanges de polymères.

La spectroscopie infrarouge permet quant à elle d'effectuer des mesures dynamiques d'orientation de groupements spécifiques des phases cristalline ou amorphe d'un polymère, ainsi que des différents composants présents dans un mélange de polymères.<sup>13</sup> Cette méthode sera celle utilisée pour cette étude. Le dichroïsme linéaire infrarouge (IRLD) est la première technique infrarouge et la plus simple qui a permis la détermination du paramètre  $\langle P_2 \rangle$ . Elle consiste à mesurer séparément les spectres polarisés parallèle et perpendiculaire d'un échantillon en mode statique. Elle ne permet donc d'effectuer que des mesures de dynamiques lentes en temps réel. Elle nécessite de mesurer statiquement plusieurs échantillons trempés à différents moments de relaxation afin d'obtenir des mesures dynamiques. Par la suite, la technique de dichroïsme linéaire infrarouge avec modulation de polarisation (PM-IRLD) a été développée afin d'effectuer des mesures dynamiques puisqu'elle permet de mesurer directement des spectres de différence dichroïque ( $\Delta A$ ). Elle assume toutefois qu'un spectre statique mesuré avant la déformation est représentatif du spectre d'absorbance structurale ( $A_0$ ) de l'échantillon orienté. Ensuite, la technique d'absorbance structurale par modulation de polarisation (PM-IRSAS) a été développée sur le même principe que le PM-IRLD. Elle permet de mesurer la fois les spectres  $\Delta A$  et  $A_0$  et, ainsi d'éviter la limite intrinsèque du PM-IRLD.

Toutefois, le PM-IRSAS n'est pas une technique appropriée pour l'étude de déformations très rapides et irréversibles des polymères. La spectroscopie FT-IR à balayage ultrarapide (URS-FTIR) ou la spectroscopie infrarouge à matrice à plan focal (PAIRS) permettent de faire des mesures à une résolution temporelle d'environ 5 et 1 ms respectivement, comparativement à celle du PM-IRSAS qui est de 200 ms.<sup>14,15,16</sup> Seul le PAIRS sera utilisé dans cette étude lors de déformations à grandes vitesses puisqu'il permet de mesurer les spectres d'absorbance polarisées dynamiques,  $A_p$  et  $A_s$ , comparativement au URS-FTIR qui ne permet des mesures dynamiques que d'un seul spectre polarisé à la fois.

Pour cette étude, le PM-IRSAS et le PAIRS seront utilisés conjointement en raison du type d'échantillon étudié et de leur faible temps d'acquisition. Les principes des différentes techniques utilisées sont décrits en détail au Chapitre 2. Elles ne permettent que de mesurer le paramètre  $\langle P_2 \rangle$ , mais ce paramètre est suffisant lorsque le degré d'orientation est faible et que la distribution d'orientation monotone, telle que pour les polymères amorphes.<sup>6</sup>

### 1.2.2. Modèle d'orientation

Plusieurs modèles existant pour prédire l'orientation d'un matériau suite à une déformation, il est nécessaire de comprendre les processus gouvernant l'orientation des chaînes ainsi que les étapes de relaxation. Plusieurs études ont permis de caractériser et de quantifier ces différents processus. Doi et Edwards ont développé, vers les années 80, un modèle décrivant les étapes de relaxation des chaînes pour des polymères à l'état fondu ou en solution concentrée grâce à diverses études rhéologiques.<sup>4</sup>

Leur modèle est basé sur le modèle de l'élasticité caoutchoutique qui stipule que le déplacement des chaînes est confiné dans un tube créé par les contraintes de mouvement résultant des points de réticulation. De Gennes a par la suite proposé un modèle analogue pour les chaînes de polymère enchevêtrées physiquement. Dans ce modèle, les mouvements de la chaîne sont limités par un tube fictif qui entoure la chaîne. Ce tube est causé par les contraintes imposées par les chaînes voisines et l'axe principal du tube correspond au chemin primitif de la chaîne. Le déplacement de la chaîne est décrit par un mouvement unidimensionnel de diffusion de la chaîne et de ses extrémités. Il s'agit d'un mouvement de reptation similaire à celui du serpent.<sup>3</sup> Ce mouvement est issu de la création ainsi que la destruction du tube à ses extrémités et il est représenté à la Figure 1.2.

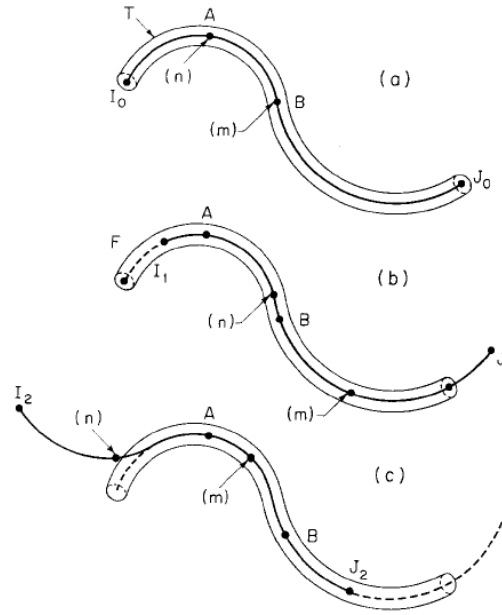


Figure 1.2 : Mouvement de la chaîne de polymère dans son tube tel que suggéré par le modèle de de Gennes<sup>3</sup>.

Le coefficient de diffusion de la chaîne à l'intérieur de son tube ( $D_{Tube}$ ) est décrit par l'équation.<sup>17</sup>

$$D_{Tube} = \frac{kT}{\xi_{Tube}} = \frac{kT}{n_0 \xi} \quad (1.7)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue,  $\xi_{Tube}$  le coefficient de friction de la chaîne dans son tube et  $n_0$  le nombre de motifs de répétition dans la chaîne d'une longueur  $b$  et de coefficient de friction  $\xi$ . Le temps de désengagement ( $\tau_R$ ) de la chaîne par un processus de reptation est décrit par l'équation suivante :

$$\tau_R = \frac{L^2}{\pi^2 D_{Tube}} \quad (1.8)$$

$$L = \frac{n_0 b^2}{a} \quad (1.9)$$

où  $L$  la longueur de contour de la chaîne primitive de pas  $a$  est décrit par l'équation 1.9.

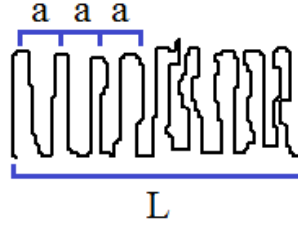


Figure 1.3: Chaîne primitive de pas ( $a$ ) et de longueur de contour ( $L$ ).

Grâce aux équations 1.7 à 1.9, il est possible d'exprimer  $\tau_R$  par l'équation suivante :

$$\tau_R = \frac{\xi b^4 n_0^3}{\pi^2 k T a^2} \quad (1.10)$$

Où  $\tau_R$  est proportionnel à la masse molaire ( $M_w$ ) de la chaîne au cube.

En utilisant l'équation 1.11 où  $n_e$  correspond au nombre de motifs de répétition entre deux enchevêtrements, Doi et Edwards ont exprimé le temps de reptation par l'équation 1.12:

$$n_e = a^2 / b^2 \quad (1.11)$$

$$\tau_R = \tau_c = \frac{\xi b^2 n_0^3}{\pi^2 k T n_e} \quad (1.12)$$

Ce temps de reptation correspond au troisième temps de relaxation (processus c) de leur modèle. Il s'agit du processus final de reptation lors de la relaxation d'une chaîne. Il est caractérisé par un mouvement de la chaîne à l'extérieur du tube à partir de ses extrémités pour retrouver une conformation d'équilibre isotrope. L'orientation devient alors nulle puisque la chaîne a quitté entièrement son tube déformé d'origine.

Doi et Edwards ont proposé un modèle d'anneau à partir duquel deux autres temps de relaxation peuvent être extraits. Ce modèle propose que le déplacement d'une chaîne primitive est défini par un chemin primitif. Cette chaîne est décrite par plusieurs segments qui sont joints ensemble par des anneaux glissants qui correspondent au point d'enchevêtrement.<sup>4</sup> Les divers processus de relaxation sont représentés à la Figure 1.4.

Le premier processus (processus a) se produit immédiatement après l'arrêt de la déformation. Les segments relaxent entre deux points d'enchevêtrement successifs. Ces derniers agissent en tant que points de réticulation et bloquent le mouvement de glissement des anneaux qui, à cette échelle de temps, sont considérés comme étant fixes. Il faut noter que ce processus n'entraîne aucune modification de  $L$  et de  $a$ . Le temps de relaxation ( $\tau_a$ ) associé à ce processus correspond à l'équation ci-dessous.

$$\tau_a = \frac{\xi b^2 n_e^2}{6\pi^2 kT} \quad (1.13)$$

où  $\xi$  est le coefficient de friction des segments. Ce temps de relaxation est indépendant de la  $M_w$  de la chaîne et il est de l'ordre de quelques s pour les polymères amorphes déformés près de leur  $T_g$ .<sup>18, 19</sup>

Le deuxième processus (processus b) est la rétraction de la chaîne à travers son tube déformé afin de retrouver sa longueur curviligne d'équilibre. Il est défini par le temps de relaxation  $\tau_b$ .

$$\tau_b = \frac{\xi b^2 n_0^2}{3\pi^2 kT} \quad (1.14)$$

La cinétique de ce processus dépend du nombre de motifs de répétition de la chaîne et, donc, de la  $M_w$  du polymère.<sup>4</sup> À partir des équations des temps de relaxation, deux relations peuvent être établies puisque  $\tau_b$  et  $\tau_c$  sont proportionnels à  $\tau_a$  selon :

$$\tau_b = 2\tau_a (n_0/n_e)^2 \quad (1.15)$$

$$\tau_c = 6\tau_a (n_0/n_e)^3 \quad (1.16)$$

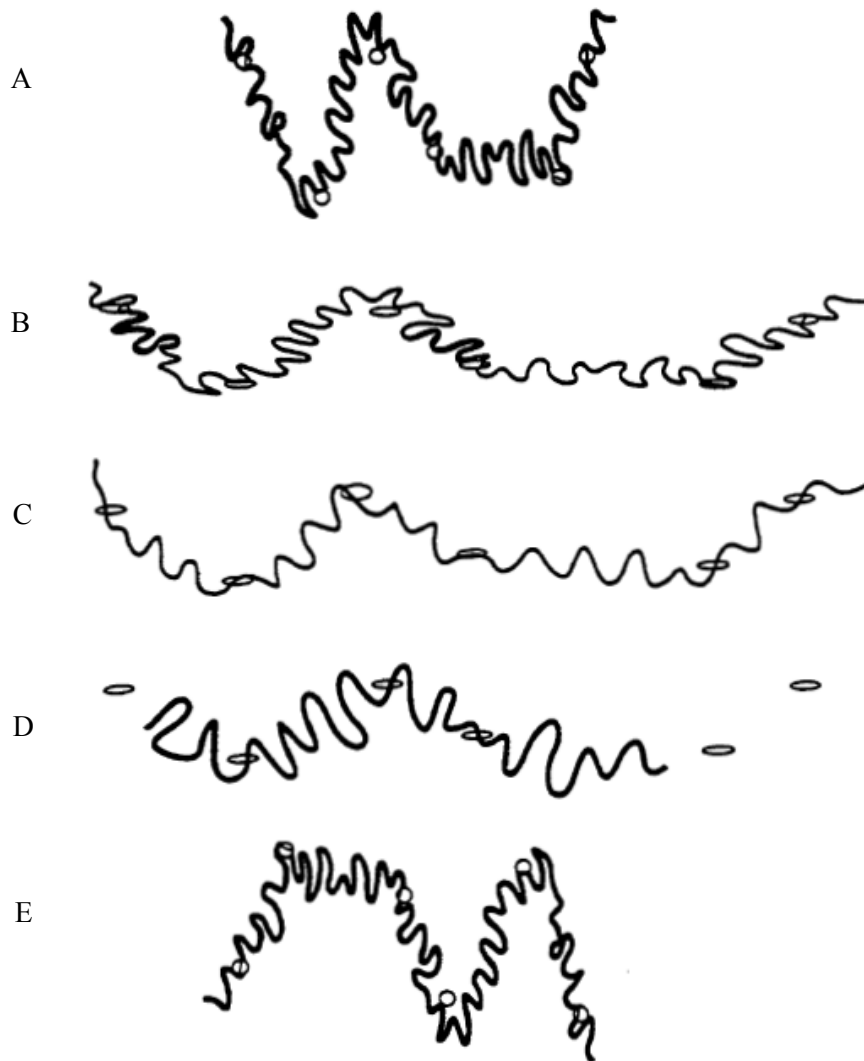


Figure 1.4. : Modèle proposé par Doi et Edwards pour décrire l'orientation et la relaxation d'une chaîne déformée. A) La chaîne est initialement complètement isotrope; B) La chaîne est orientée suite à la déformation; C) Rééquilibrage local de la chaîne (processus a); D) Rétraction de la chaîne à l'intérieur du tube déformé (processus b); E) Reptation de la chaîne hors de son tube (processus c).<sup>8</sup>

Ce modèle théorique suppose que pour une déformation instantanée, sans relaxation possible au cours de celle-ci. Tassin et coll. ont développé une relation décrivant l'orientation dans un polymère amorphe en fonction du temps et du taux de déformation afin de tenir compte de cette relaxation.<sup>20</sup> Cette relation est exprimée par les équations suivantes.

$$P_2(\lambda, t) = \left(\frac{c'}{3\alpha^2}\right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) [1 + (\alpha - 1)\mu_b(t)]^2 \mu_a(t) \mu_c(t) \quad (1.17)$$

$$\text{avec } \alpha = (\lambda + \sinh^{-1}X/(X\sqrt{\lambda}))/2 \quad (1.18)$$

$$X = (\lambda^3 - 1)^{\frac{1}{2}} \quad (1.19)$$

$$\mu_a(t) = 1 + \sum_{k=1}^{Ne} \exp\left(-\frac{tk^2}{\tau_a}\right) \quad (1.20)$$

$$\mu_b(t) = \sum_{p \text{ imp}} \left(\frac{8}{p^2\pi^2}\right) \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_b}\right) \quad (1.21)$$

$$\mu_c(t) = \sum_{p \text{ imp}} \left(\frac{8}{p^2\pi^2}\right) \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_c}\right) \quad (1.23)$$

où  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  et  $\mu_c$  correspondent aux fonctions de relaxation associées aux trois processus,  $c'$  à une constante caractéristique de la densité d'enchevêtrements du réseau et  $\lambda$  au taux d'élongation de la chaîne.

Par la suite, l'équation a été remaniée, afin de réduire l'équation 1.17 à une relation de l'orientation à un instant donné ( $t$ ) à une orientation  $F_i$  ainsi qu'à une relaxation  $\mu_i$ .

$$P_2(\lambda, t) = c' \sum_{i=1}^3 F_i(\lambda) \mu_i(t) \quad (1.24)$$

$$\text{où } F_1 = \left(\frac{1}{3\alpha^2}\right)(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}) \quad \mu_1(t) = \mu_a(t)\mu_c(t)$$

$$F_2 = \left(\frac{1}{3\alpha^2}\right)(\alpha - 1)(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}) \quad \mu_2(t) = \mu_a(t)\mu_b(t)\mu_c(t)$$

$$F_3 = \left(\frac{1}{3\alpha^2}\right)\left(1 - \frac{1}{\alpha^2}\right)^2(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}) \quad \mu_3(t) = \mu_a(t)\mu_b(t)^2\mu_c(t)$$

Afin de vérifier la validité du modèle de Doi-Edwards, plusieurs études ont été effectuées sur divers polymères, à différentes vitesses de déformation ainsi qu'à différents taux d'élongation. Par exemple, Tassin et Monnerie ont étudié, en 1988, l'effet de la Mw du polystyrène sur les temps de relaxation.<sup>4b</sup> Leurs mesures prouvent que le temps de relaxation ( $\tau_a$ ) du processus de rétraction des chaînes entre les points d'enchevêtrement est indépendant de la Mw du polymère utilisé. De plus, pour les temps longs, ils ont observé que les temps de relaxation  $\tau_b$  et  $\tau_c$  augmentent avec la Mw, tel que proposé par le modèle. Leurs mesures de temps expérimentales sont en accord avec leurs simulations à partir des équations du modèle de Doi-Edwards.

Par la suite, Lee et Wool ont étudié par spectroscopie infrarouge polarisée le mécanisme de reptation du modèle en utilisant un copolymère bloc composé de polystyrène au centre et de



polystyrène deutéré (PD) aux deux extrémités.<sup>21</sup> Cette étude a permis de vérifier que la relaxation s'effectue à partir des extrémités vers le centre de la chaîne, tel que proposé par le modèle de la reptation. Tassin et coll. ont peaufiné ces observations en étudiant la relaxation de copolymères blocs composés de PS au centre de la chaîne et de PD de différentes Mw aux extrémités de la chaîne en utilisant le dichroïsme linéaire infrarouge.<sup>22</sup> Le ratio de la Mw du PD par rapport à celle de chaîne entière varie de 7 à 15 % pour leurs copolymères. Ils ont découvert que les bouts de chaînes relaxent plus rapidement que le centre de la chaîne aux temps longs. Ceci signifie que la relaxation à temps long n'est pas uniforme, ce qui contrevient au modèle de Doi-Edwards qui stipule que la relaxation est uniforme le long de la chaîne. De plus, en comparant les différents copolymères blocs, ils ont découvert que la cinétique de relaxation est sensible à la longueur du bout de chaîne ainsi qu'à la Mw totale de la chaîne. Cette nouvelle étape de relaxation est donc une transition entre les étapes a et b du modèle.

### 1.3. Systèmes utilisés

Le PS est l'un des principaux polymères de grande consommation principalement grâce à son faible coût de production, ses propriétés telles que sa transparence et sa dureté, ainsi que sa mise en forme facile par divers procédés industriels. De plus, il est complètement amorphe sous sa forme atactique. Il possède une transition vitreuse qui se situe généralement de l'ordre de 100 °C pour une Mw élevée<sup>6, 23</sup> : il est donc à l'état vitreux à température ambiante. Le PS a été grandement utilisé au cours des dernières décennies lors d'études de déformation uniaxe afin de comprendre les processus de déformation ainsi que de relaxation des chaînes de polymères. L'un des mélanges de polymères miscibles les plus étudiés est constitué de PS et de poly(vinyl méthyl éther) (PVME). Le PVME est un polymère très peu utilisé commercialement. Sous sa forme atactique, il est amorphe et possède une Tg en dessous de la température ambiante, soit de -27 °C.<sup>14</sup> Ce mélange polymères est considéré par un grand nombre de groupes de recherches comme un système modèle pour l'étude des déformations puisque les deux polymères sont complètement sous forme amorphes.

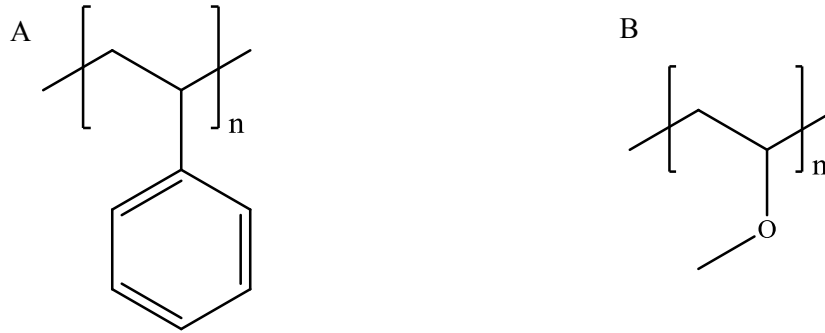


Figure 1.5 : Motifs de répétition du polystyrène (A) et du poly(vinyl méthyl éther) (B).

### 1.3.1. Polystyrène

L'orientation et la relaxation des homopolymères, particulièrement du PS, suite à une déformation uniaxe au-dessus de leur  $T_g$ , ont largement été étudiées au cours des trente dernières années.

Tassin et Monnerie ont effectué des mesures par IRLD de la déformation et de la relaxation, à un taux d'élongation constant et à une température au-dessus de la  $T_g$ , sur des films de PS de quatre  $M_w$  différentes, allant de 100 à 900 kg/mol.<sup>19</sup> Ils ont observé, pour des temps courts, que l'orientation des quatre PS est similaire et, donc, indépendante de la  $M_w$ . Par contre, pour des temps longs, ils ont observé que l'orientation augmente avec la  $M_w$ . De plus, ils ont observé que l'orientation augmente linéairement avec le taux d'élongation pour tous les PS, tout comme Lefebvre et coll.<sup>24</sup> Ces derniers ont également observé par biréfringence et par IRLD une diminution de l'orientation du PS avec l'augmentation de la température. Ces observations sont en accord avec celles de Jasse et Koenig.<sup>25</sup> Ils ont également observé une diminution de l'orientation avec la diminution de la vitesse d'élongation. Toutes ces observations sont en accord avec le modèle de Doi-Edwards.

Messé et coll. ont mesuré pour la toute première fois des courbes de relaxation complètes en utilisant un seul échantillon. Ils ont effectué des mesures dynamiques de biréfringence et de PM-IRLD à une vitesse de déformation de 0,16 cm/s pour cinq PS différents dont les  $M_w$  variaient entre 210 et 2 340 kg/mol.<sup>26</sup> Grâce à une fonction à triple exponentielle, ils ont extrait trois temps de relaxation et les ont attribués aux divers processus de relaxation. Les temps de relaxation  $\tau_1$  et  $\tau_3$  ont été respectivement attribués aux temps des processus a et b du modèle de Doi-Edwards. En effet, il a été observé que  $\tau_1$  est indépendant de la  $M_w$  et que  $\tau_3$  varie en  $M_w^{1,6}$ , peu importe la température, ce qu'ils ont associé au processus b. Le temps  $\tau_2$  extrait a été attribué à la rétraction

des bouts de chaînes. Cette attribution est en accord avec les résultats de Tassin et Monnerie décrits à la section précédente.<sup>19</sup> De plus, Messé et coll. ont également observé que l'orientation augmente avec le taux d'élongation lorsque de la déformation a lieu à des températures se rapprochant de la  $T_g$ . Dans une seconde étude, ils ont utilisé une étireuse mécanique et une étireuse pneumatique afin d'effectuer des mesures à de plus hautes vitesses de déformation. Ils ont observé que les temps de relaxation  $\tau_2$  et  $\tau_3$  sont indépendants de la vitesse de déformation. Néanmoins, à des températures au-delà de  $T_g + 20$  °C, le temps  $\tau_1$  est trop court pour être déterminé par PM-IRLD car, une partie importante de la relaxation a lieu durant la déformation. Oultache et coll. ont effectué une étude similaire avec le PET à différentes vitesses allant de 0,04 à 0,16 cm/s. Ils ont observé qu'immédiatement après la déformation, la diminution de l'orientation des chaînes est plus rapide pour des déformations à haute vitesse durant les premières secondes alors, qu'à des temps longs, l'orientation est similaire.<sup>27</sup> Pellerin et coll. ont également mesuré l'orientation de films de PET ainsi que de PS à une vitesse de déformation de 0,16 cm/s en utilisant le PM-IRLD et l'URS-FTIR. Ils ont observé une augmentation de l'orientation avec le taux d'élongation ainsi que le début de la relaxation plus distinctement que par PM-IRLD grâce au temps d'acquisition du URS-FTIR.<sup>15</sup>

### 1.3.2. Mélange polystyrène/polystyrène deutéré (PS/PD)

Plusieurs chercheurs ont étudié la déformation et de la relaxation de mélanges composés de PS et de polystyrène deutéré (PD) afin de mieux comprendre l'impact de la distribution de  $M_w$  (polymolécularité) et de la présence d'enchevêtrements sur les propriétés d'un polymère. Tassin et coll. ont étudié par IRLD la déformation de films composés d'un mélange de courtes chaînes de PD ( $M_w = 10$  ou  $27$  kg/mol, inférieurs à la masse molaire moyenne entre les points d'enchevêtrements ( $M_e$ ) estimée à  $18$  kg/mol), et de longues chaînes de PS ( $M_w = 160$  ou  $1\ 000$  kg/mol). Ils ont observé que l'orientation des courtes chaînes de PD de  $M_w = 10$  kg/mol est toujours inférieure à celle des longues chaînes enchevêtrées. De plus, la relaxation est sensible à la longueur des chaînes à temps longs et, donc, les courtes chaînes relaxent plus rapidement que les longues chaînes. Néanmoins, les courtes chaînes de PD de  $M_w = 10$  kg/mol conservent une certaine orientation causée par le couplage avec les chaînes environnantes. Par contre, les chaînes de PD de  $M_w = 27$  kg/mol possèdent une orientation durant la relaxation similaire à celles des longues chaînes sur une large gamme de temps à des temps longs.<sup>28</sup>

Siesler et coll. ont observé la dépendance de la  $M_w$  sur l'orientation durant la relaxation de mélanges PS/PD par FTIR en utilisant deux PD de  $M_w = 10,5$  et  $72$  kg/mol ainsi que du PS de  $M_w = 2\,000$  kg/mol.<sup>29</sup> Ils ont observé que les longues chaînes sont faiblement affectées par la présence de courtes chaînes dans le mélange durant la déformation. Néanmoins, les courtes chaînes de PD de  $M_w = 72$  kg/mol s'orientent similairement aux longues chaînes, alors que celles de  $M_w = 10,5$  kg/mol ne sont que très faiblement orientées. Au début de la relaxation, soit pendant les vingt premières secondes, l'orientation des courtes chaînes de  $M_w = 10,5$  kg/mol diminue plus rapidement que celles de  $M_w = 72$  kg/mol et que celles des longues chaînes de PS. Ils ont expliqué ce résultat par la faible  $M_w$  du PD, qui est inférieure à celle de Me. Donc, l'orientation des courtes chaînes de PD dans le mélange est dépendante de leur  $M_w$ . De plus, le comportement des longues chaînes de PS dans le mélange en présence de PD de  $M_w = 10,5$  kg/mol ou  $72$  kg/mol est similaire à celui du PS pur.

Hayes et coll. ont observé par IRLD et par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) l'effet de la composition du mélange PS/PD sur l'orientation.<sup>30</sup> Ils ont utilisé plusieurs PD de  $M_w = 18$ ,  $10,5$  et  $3$  kg/mol et un PS de  $M_w = 2\,000$  kg/mol. Ils ont observé que l'orientation suite à la déformation des longues chaînes diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration de 20 à 30% des courtes chaînes dans le mélange et que la relaxation est plus rapide. Ils proposent que la présence de courtes chaînes puisse modifier le coefficient monomérique de friction ( $\xi$ ) décrivant le comportement de la résistance d'une chaîne au frottement par unité de monomère, causé par son déplacement à travers les autres chaînes environnantes. Ils ont observé que l'augmentation de la concentration en courtes chaînes provoque une augmentation de la fraction de volume libre et une diminution du coefficient de friction. En conséquence, l'orientation des chaînes diminue au sein du mélange. Une seconde étude de Hayes et coll. a permis d'observer que pour des mélanges de faible concentration en PD (20 %) de  $M_w = 27$  et  $188$  kg/mol (au-delà de Me), l'orientation des longues chaînes de PS ( $M_w = 2\,000$  kg/mol) n'est pas affectée.<sup>31</sup> Ils ont également observé que les courtes chaînes relaxent rapidement à des temps courts puisqu'elles possèdent moins de points d'enchevêtrements, mais qu'elles conservent, à des temps longs, une orientation résiduelle causée par leurs couplages avec les longues chaînes de PS.

### 1.3.3. Mélange polystyrène/poly(vinyl méthyl ether) (PS/PVME)

La compréhension du processus de déformation et de relaxation d'un mélange de deux polymères différents est plus difficile dû aux interactions complexes entre les polymères. Dans le cadre de

cette étude, seul le mélange PS/PVME est étudié puisqu'il s'agit d'un mélange complètement amorphe et miscible.

Monnerie et coll. ont observé, dans les années 80, une augmentation de l'orientation du PS avec l'ajout de PVME allant jusqu'à 25 %. Cependant, le PVME était tellement peu orienté qu'il a été impossible de mesurer son orientation par IRLD.<sup>32</sup> Abtal et coll. ont observé par la suite, par biréfringence et FTIR, une composition critique, aux alentours de 30 % de PVME, à partir de laquelle le système change complètement de propriétés viscoélastiques et mécaniques par l'augmentation de la force de ses interactions.<sup>18</sup> En effet, les interactions spécifiques qui sont responsables de la miscibilité du mélange possèdent une importance particulière dans le processus d'orientation des chaînes. Au-delà de cette concentration, les propriétés dépendent de la composition du mélange : l'augmentation de la concentration en PVME provoque une augmentation de l'orientation du PS durant la déformation jusqu'à un facteur de 6 pour le mélange 50/50. Ils ont suggéré que cet effet soit causé par le coefficient de friction qui varie avec la composition du mélange en raison du nombre d'interactions spécifiques entre le groupement phényle du PS et l'oxygène du groupement méthoxy du PVME.

Jasse et coll. ont d'ailleurs effectué une étude similaire.<sup>33</sup> Toutefois, ils ont suggéré que l'augmentation de l'orientation lors de l'ajout de PVME soit causée par l'augmentation des enchevêtrements grâce à la fluidité plus importante des chaînes de PVME que celles de PS.

Ensuite, Pellerin et coll. ont mesuré des courbes de relaxation complète en utilisant le PM-IRLD à des concentrations allant de 50 à 100 % de PS.<sup>34</sup> Ils ont été les premiers à mesurer directement l'orientation et la relaxation du PVME dans le mélange. Ils ont remarqué que la relaxation observée entre les deux polymères est non coopérative. L'orientation obtenue pour le PS est plus élevée que celle de PVME. L'ajout de PVME augmente à la fois l'orientation du PS et du PVME au sein du mélange. L'effet de la température de référence sur l'orientation de ce mélange a aussi été étudié par Pellerin et coll.<sup>35</sup> Ils ont observé par PM-IRLD, à une vitesse de déformation de 0,16 cm/s, une augmentation significative de l'orientation des chaînes avec la composition en PVME jusqu'à une composition maximale de 50/50 lorsque la température de référence est la  $T_g$  moyenne, telle que déterminée comme le milieu du saut calorifique de la transition. Par contre, lorsque la  $T_{g_f}$  est prise comme référence, les courbes de relaxation obtenues sont très similaires, peu importe la composition du mélange. La  $T_{g_f}$  est une température de référence tenant compte de l'élargissement de la transition vitreuse et correspond à la température à la fin de la transition vitreuse. Pellerin et coll. expliquent ce phénomène par la présence de nanohétérogénéités

possédant une  $T_g$  locale plus élevée ou plus faible que la  $T_g$  moyenne, selon que le domaine est enrichi en PS ou en PVME, qui provoque un élargissement de la zone de transition. Dans ce contexte, la  $T_{gf}$  serait la  $T_g$  effective des domaines les plus enrichis en PS. Ceci a un impact sur l'orientation puisque, lorsque la  $T_g$  moyenne est utilisée comme température de référence, la déformation est faite à une température inférieure à la  $T_g$  locale des domaines les plus riches en PS, qui s'orientent donc de manière plus importante. Lorsque la  $T_{gf}$  sert de référence, par exemple à  $T_{gf} + 4^\circ\text{C}$ , tous les domaines se trouvent au-dessus de leur  $T_g$  locale et présentent donc un comportement plus proche.

Kim et Son ont effectué diverses mesures de rhéologie sur des mélanges de PS/PVME à différentes températures de référence :  $T_{gi}$ ,  $T_g$  et  $T_{gf}$  (où  $T_{gi}$  correspond à la température au début de la transition). Ils ont conclu que la dynamique des chaînes ne suit pas la mobilité moyenne du mélange à  $T_g$ , en accord avec l'hypothèse de la présence de nanodomains possédant une  $T_g$  locale.<sup>36</sup> Pellerin et coll. ont également observé une augmentation de l'orientation avec le vieillissement physique qu'ils attribuent à l'augmentation de la densité de nanodomains riches en PS qui induit une rigidité à l'échantillon.<sup>37</sup>

Des mesures d'orientation du mélange PS/PVME ont été effectuées par Pellerin et coll. à l'aide de l'URS-FTIR à une vitesse de déformation de 1,6 cm/s. L'orientation mesurée lors de la déformation est plus élevée que celle obtenue par le PM-IRLD à la même vitesse grâce à son temps d'acquisition plus court, de l'ordre de la dizaine de ms. Néanmoins, à des temps de l'ordre de la s, les courbes obtenues par ces deux appareils sont identiques.<sup>15</sup> Ce résultat montre l'importance d'une résolution temporelle suffisante afin de bien caractériser le début de la relaxation immédiatement après la déformation. L'URS-FTIR permet donc de mesurer l'orientation à des vitesses de déformation plus élevées et de déterminer des temps de relaxation plus rapides que le PM-IRLD.

#### 1.4. Objectif de cette étude

L'objectif de cette étude est de mesurer et de comprendre l'impact de la longueur des chaînes sur l'orientation de films de polymères lors de déformations mécaniques, au-dessus de la  $T_g$ , dont la vitesse est similaire à celle utilisée lors de la mise en forme industrielle. L'objectif est également de mesurer l'orientation des chaînes au tout début de la relaxation. En premier lieu, des mesures sur des films de PS pur ont été effectuées en utilisant trois vitesses de déformation (0,16, 1,6 et 46 cm/s), deux  $M_w$  (900 et 210 kg/mol) ainsi que différentes températures. Ensuite, des mesures sur

des films de mélanges de PS à haute Mw et de PD à faible Mw, dont le ratio est 75/25, ont également été effectuées. De plus, cette étude présentera également des résultats préliminaires de déformation à haute vitesse et de relaxation de films composés à 70/30 et 60/40 d'un mélange de PS/PVME.

Le PM-IRLD, qui a été grandement utilisé au cours des deux dernières décennies pour la mesure des cinétiques de relaxation, possède une résolution temporelle de quelques centaines de ms. Ce fait limite son utilisation à des vitesses de déformation relativement lentes allant de 0,16 à 1,6 cm/s. Lors cette étude, le PAIRS, un instrument construit par des membres antérieurs de notre groupe, sera utilisé pour sa très bonne résolution temporelle de l'ordre de quelques ms, permettant ainsi des mesures à une vitesse de déformation de 46 cm/s. Le PM-IRSAS, qui a été développé au sein de notre groupe et qui possède la même résolution temporelle que le PM-IRLD, sera aussi utilisé à des fins de comparaison.

## Chapitre II : Partie expérimentale

### 2.1. Préparation des échantillons

Les polymères utilisés pour la fabrication des films lors de cette étude sont répertoriés avec leur Mw ainsi que leur indice de polymolécularité au Tableau 2.1. Il faut noter que les polystyrènes utilisés étaient tous atactiques.

Tableau 2.1 : Caractéristiques des films utilisés.

Polymère	Mw (kg/mol)	IP	Tg (°C)	T <sub>gr</sub> (°C)
PS210	210	1,80	98	---
PS900	900	1,10	105	109
PS900/PD21 (75/25)	900/21,5	1,10/1,03	106	---
PS900/PVME (70/30)	900/60	1,10/1,4	34	71
PS900/PVME (60/40)	900/60	1,10/1,4	13	37

\*Seule la T<sub>gr</sub> des mélanges de PS900/PVME a été déterminée en raison de leur large transition vitreuse.

Pour les films de PS pur (soit PS210 et PS900), 0,25 g de PS était dissout dans du chloroforme afin d'obtenir une solution de 3 % (ratio masse/masse) dans un vial sous agitation pendant au moins 2 h. La solution était ensuite versée dans un verre de pétri d'un diamètre de 9 cm. Les films étaient obtenus par évaporation du solvant, d'abord à température ambiante avec le couvercle du pétri sous une hotte pendant 48 h. Ensuite, les films obtenus étaient placés dans un four sous vide à température ambiante pendant 48 h. Par la suite, la température était augmentée graduellement pendant 24 h jusqu'à une température de 120 °C. Les films étaient laissés à cette température pendant 48 h afin d'enlever toutes traces de solvant résiduel et toute orientation possible.

Pour les films PS900/PD21 (75/25), 0,19 g de PS900 et 0,06 g de PD21 étaient dissouts dans le chloroforme pour obtenir une solution de 1,7 % (m/m) dans un vial pendant au moins 2 h. La suite de la procédure de la fabrication des films était identique à celle des films de PS pur.

Pour les films PS900/PVME 70/30, une solution de 5,5 % (m/m) de benzène (10 mL) contenant 0,336 g de PS900 et 0,144 g de PVME était utilisée. Elle était ensuite versée dans un verre de pétri d'un diamètre de 9 cm. Les films étaient obtenus par évaporation du solvant, d'abord à température ambiante avec le couvercle du pétri sous une hotte pendant 72 h. Ensuite, les films



étaient placés dans un four sous vide à température ambiante pendant 48 h. Par la suite, la température était augmentée graduellement pendant 8 h jusqu'à une température de 80 °C. Les films étaient laissés à cette température pendant 48 h afin d'enlever toutes traces de solvant résiduel et toute orientation possible.

Pour les films PS/PVME 60/40, une solution de 3,7 % (m/m) de benzène (10 mL) contenant 0,19 g de PS et 0,13 g de PVME était utilisée. La suite de la procédure de fabrication des films était identique à celle des films de PS/PVME 70/30, à l'exception de la température du four qui était augmentée graduellement pendant 6 h jusqu'à 60 °C.

L'épaisseur de tous les films était mesurée avec un vernier et elle variait de 25 à 70 µm. Les films obtenus étaient ensuite découpés avec un gabarit d'une longueur de 35 mm et d'une largeur de 7 mm. Deux rubans de Pyrotape© étaient collés au bout de chaque film afin qu'il possède une longueur de 20 mm. Les films étaient ensuite sablés avec du papier sablé afin d'enlever la présence de franges d'interférence observées dans leur spectre (à l'exception des films de PS/PVME à cause de leur fragilité).

Des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées sur un DSC Q2000 de TA Instruments afin de déterminer la Tg de tous les échantillons. La vitesse de balayage était de 10 °C/min. La Figure 2.1 présente les thermogrammes obtenus. Les valeurs de Tg obtenues sont présentées au Tableau 2.1. Elles ont été mesurées grâce à la méthode de la mi-hauteur du saut de la capacité calorifique à partir du logiciel TA Universal Analysis

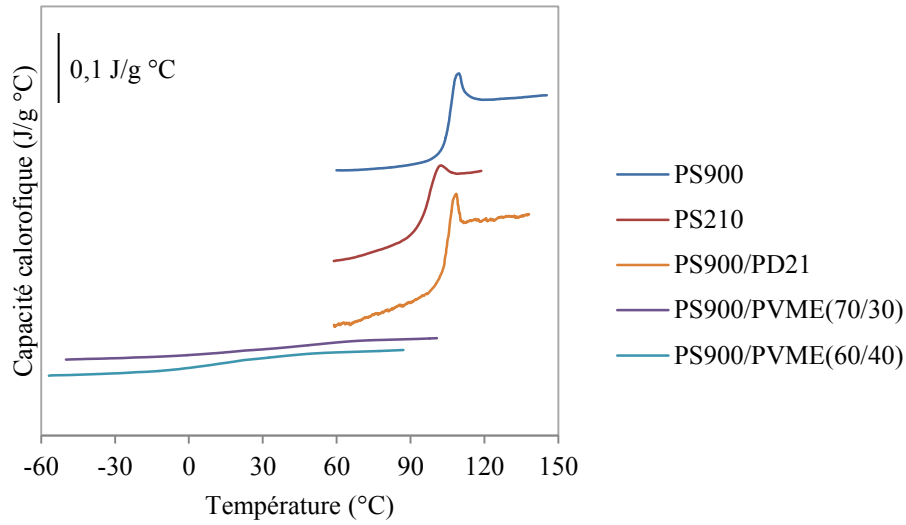


Figure 2.1 : Thermogrammes DSC des systèmes utilisés.

## 2.2. Mesure de l'orientation par spectroscopie infrarouge

En spectroscopie infrarouge, les bandes observées dans un spectre sont caractéristiques des vibrations de groupements spécifiques de la molécule. Lors d'études de déformation, la bande sélectionnée doit être sensible à l'orientation, isolée des autres bandes, et l'angle entre la chaîne principale et le moment de transition de la vibration associé à la bande ( $\alpha$ ) doit être connu.

Afin de déterminer l'orientation d'un échantillon orienté de manière uniaxe, il faut obtenir les spectres de deux états de polarisation orthogonaux, soit un spectre polarisé parallèlement (p) et un second perpendiculairement (s) à la déformation. Ces derniers permettent de calculer des paramètres caractéristiques du degré d'anisotropie optique de l'échantillon, tel que la différence dichroïque ( $\Delta A$ ).

$$\Delta A = A_p - A_s \quad (2.1)$$

L'échantillon est considéré isotrope lorsque le moment de transition de ses vibrations est orienté aléatoirement, c'est-à-dire que son absorbance est indépendante de la polarisation du faisceau incident. Lorsque l'absorbance de certaines bandes dépend de la polarisation du faisceau, l'échantillon est considéré anisotrope. Le paramètre d'orientation ( $\langle P_2 \rangle$ ) du moment de transition de l'échantillon peut être décrit grâce à l'équation suivante :<sup>13, 38</sup>

$$\langle P_2 \rangle = \frac{A_p - A_s}{A_p + 2A_s} = \frac{\Delta A}{3A_0} \quad (2.2)$$

où  $A_0 = \frac{A_p + 2A_s}{3}$  (2.3) et correspond à l'absorbance structurale, soit l'absorbance qu'aurait l'échantillon orienté s'il était complètement isotrope.

Lors d'une déformation, le film tend à s'amincir et, donc, il fait varier  $A_0$ . L'absorbance du film ainsi que son épaisseur tendent à diminuer proportionnellement à la racine carrée du taux d'élongation, sans toutefois modifier le volume du film. Cet effet est tenu en compte lors des mesures puisque  $A_0$  est mesurée tout au long de l'expérience autant par PM-IRSAS que par PAIRS. Si l'angle  $\alpha$  entre le moment de transition de la vibration correspondant à la bande et la chaîne est connu, l'équation 2.4 suivante permet de calculer l'orientation de la chaîne.<sup>39</sup>

$$\langle P_2 \rangle = \frac{2}{(3 \cos^2 \alpha - 1)} \frac{\Delta A}{3A_0} \quad (2.4)$$

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

Diverses méthodes ont été développées au cours des dernières décennies afin de mesurer l'orientation. Le dichroïsme linéaire infrarouge (IRLD) consiste à mesurer les spectres  $A_p$  et  $A_s$  en mode statique en trempant l'échantillon après une déformation. Toutefois, seules des cinétiques de relaxation lentes peuvent être mesurées grâce à cette technique.<sup>20,21</sup>

Ensuite, il y a une vingtaine d'années, le dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de polarisation (PM-IRLD) a été développé afin d'éliminer les limites des mesures séparées des spectres  $A_p$  et  $A_s$ . Celui-ci permet d'effectuer des mesures en mode dynamique grâce à un modulateur photoélastique (PEM).<sup>6-7</sup> Ce dernier contient un cristal isotrope de ZnSe qui est comprimé et étiré en alternance sous l'application d'une tension transmise par des transducteurs piézoélectriques, provoquant une variation des indices de réfraction du cristal le long de ses deux axes orthogonaux. 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 ( $\omega_m$ ). L'amplitude de la tension appliquée crée un retard optique, c'est-à-dire un déphasage, qui provoque le passage de la polarisation de parallèle (p) à perpendiculaire (s). Le signal détecté est modulé à basse fréquence par le balayage du miroir de l'interféromètre ainsi qu'à haute fréquence (100 kHz) par le PEM. Le signal est ensuite séparé et filtré afin d'obtenir deux signaux,  $I_{AC}$  et  $I_{DC}$ , décrits par les équations suivantes :

$$I_{DC} = CI_0\{G_+ [(T_p + T_s) + (T_p - T_s)J_0(\phi_0)]\} \quad (2.5)$$

$$I_{AC} = CI_0\{2G_- [(T_p - T_s)J_2(\phi_0) \cos(2\omega_m t)]\} \quad (2.6)$$

où  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident,  $\phi_0$  est le déphasage maximum introduit par le PEM,  $J_0$  et  $J_2$  sont des fonctions de Bessel d'ordre 0 et 2,  $T_p$  et  $T_s$  sont les transmittances polarisées p et s,  $G_+$  et  $G_-$  sont des constantes reliées à l'amplification du signal et au filtrage électronique, et  $C$  est une constante de la transmission du montage optique et du rendement du détecteur.

Le signal  $I_{AC}$  est ensuite démodulé par un amplificateur synchrone utilisant la fréquence de modulation  $2\omega_m$  comme référence, ce qui élimine le terme cosinusoidal de l'équation 2.6. Les deux signaux subissent enfin une transformée de Fourier et leur ratio permet d'obtenir le spectre expérimental (S) suivant :

$$S = \frac{I_{AC}}{I_{DC}} = \frac{2G[(T_p - T_s)|J_2(\phi_0)|]}{[(T_p + T_s) + (T_p - T_s)J_0(\phi_0)]} \quad (2.7)$$

où  $G$  est le ratio de  $G_+$  et  $G_-$ .

Afin de connaître les fonctions de Bessel, il faut mesurer les spectres d'étalonnage qui sont définis par les équations suivantes.

$$C_{pp} = \frac{2G'J_2(\phi_0)}{1 + J_0(\phi_0)} \quad (2.8) \quad C_{ps} = \frac{2G'J_2(\phi_0)}{1 - J_0(\phi_0)} \quad (2.9)$$

où  $G'$  est une constante associée aux différents facteurs de filtration et d'amplification du signal.

Les spectres d'étalonnage correspondent à un spectre sans échantillon lorsqu'un polariseur est ajouté au montage, entre le porte-échantillon et le détecteur, parallèle ( $C_{pp}$ ) et perpendiculaire ( $C_{ps}$ ) au polariseur d'entrée. La différence dichroïque est calculée à partir de S et des deux spectres d'étalonnage  $C_{pp}$  et  $C_{ps}$  par l'équation suivante :

$$\Delta A = A_p - A_s = \log\left(\frac{C_{ps}\left(\frac{G}{G'}C_{pp} - S\right)}{C_{pp}\left(\frac{G}{G'}C_{ps} + S\right)}\right) \quad (2.10)$$

Le traitement du signal par la méthode de PM-IRLD ne permet que d'obtenir  $\Delta A$  mais ne permet pas de mesurer  $A_0$ , dont on sait qu'il varie lors d'une déformation.  $A_0$  est calculé à partir d'un spectre mesuré avant la déformation et il n'est pas applicable s'il y a un changement de conformation ou de structure durant la déformation.<sup>39-40</sup>

Le PM-IRSAS, utilisé pour cette étude est tout simplement une extension du PM-IRLD afin d'éliminer cette limite. Développé par Liang et coll., il permet de mesurer simultanément les spectres polarisés  $A_p$  et  $A_s$  lors d'une mesure par le PM-IRLD.<sup>41</sup> À partir des équations 2.6 à 2.10, il est possible d'obtenir les expressions des spectres  $T_s$  et  $T_p$ .

$$T_p = \frac{I_{DC}}{2I_0CG_+} \left[ 1 + \left( \frac{G'}{G} \right) \left( \frac{S}{C_{ps}} \right) \right] \quad (2.11)$$

$$T_s = \frac{I_{DC}}{2I_0CG_+} \left[ 1 - \left( \frac{G'}{G} \right) \left( \frac{S}{C_{pp}} \right) \right] \quad (2.12)$$

Toutefois, il n'est pas possible de mesurer directement  $I_0$  car le faisceau passe à travers plusieurs éléments optiques. Néanmoins, grâce à l'équation 2.5, on peut constater que le signal  $I_{DC}$  est égal à  $I_0CG_+$  si  $T_p$  est égal à  $T_s$ . Cette condition est obtenue lorsqu'aucun dichroïsme n'est mesuré. Pour cela, il faut qu'aucun échantillon ne soit placé dans le parcours optique et que les éléments du montage ne génèrent aucun dichroïsme ( $I_{DC, blanc}$ ). Il est donc possible de réécrire les équations 2.11 et 2.12 en tenant compte de cette condition :

$$A_p = -\log \left[ \frac{I_{DC}}{2I_{DC, blanc}} \left( 1 + \left( \frac{G'}{G} \right) \left( \frac{S}{C_{ps}} \right) \right) \right] \quad (2.13)$$

$$A_s = -\log \left[ \frac{I_{DC}}{2I_{DC, blanc}} \left( 1 - \left( \frac{G'}{G} \right) \left( \frac{S}{C_{pp}} \right) \right) \right] \quad (2.14)$$

Ainsi, à partir des spectres obtenus par les équations précédentes, il est possible de déterminer l'absorbance structurale  $A_0$  avec l'équation 2.3.

Cette extension du PM-IRLD permet de mesurer directement  $\Delta A$  et  $A_0$  en mode dynamique (Figure 2.2). Liang et coll. ont effectué une comparaison des mesures d'échantillons de PET et de PS orientés ou isotrope par FT-IR polarisé conventionnel et par PM-IRSAS. Cette étude a permis de montrer que les spectres obtenus sont pratiquement identiques. Par ailleurs, ils ont pu observer des changements structuraux lors de la déformation de films de PET, ce que le PM-IRLD ne permet pas, évitant ainsi des erreurs lors de la quantification de  $\langle P_2 \rangle$ .

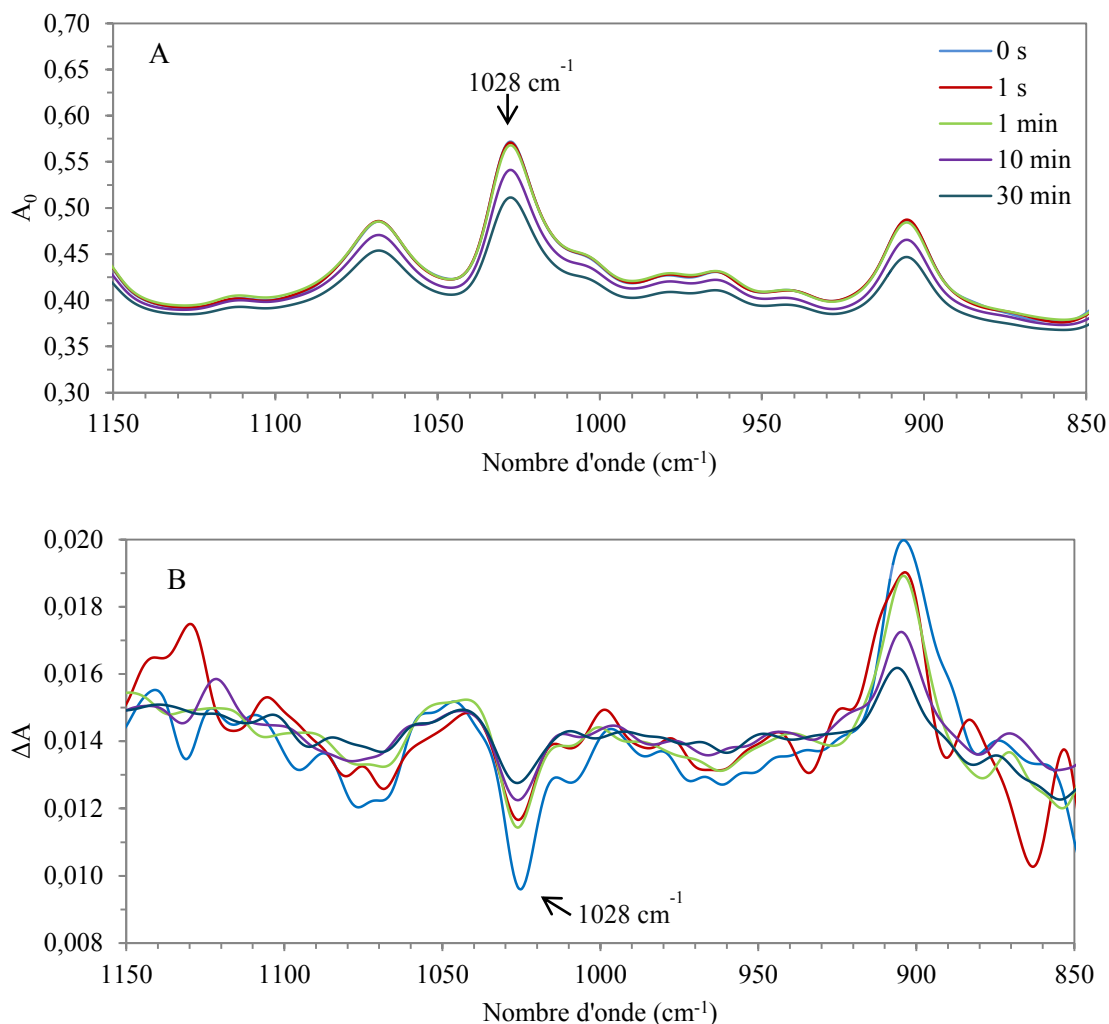


Figure 2.2 : Évolution des spectres  $A_0$  (A) et  $\Delta A$  (B) mesurés par PM-IRSAS durant la relaxation d'un échantillon de PS900.

Lors de notre étude, les spectres obtenus ont été traités par un programme développé par des membres antérieurs de notre laboratoire sur le logiciel OPUS 6.0. Lors des mesures des échantillons de PS210 et de PS900, la bande à  $1028 \text{ cm}^{-1}$  a été utilisée, correspondant à une déformation dans le plan du groupement phényle ( $\alpha = 90^\circ$ ). Seule cette bande a été utilisée et comparée avec les valeurs obtenues par le PAIRS. Une seconde bande aurait pu être choisie, soit celle à  $906 \text{ cm}^{-1}$ , mais à cause des restrictions spectrales du détecteur du PAIRS, cette bande n'a pas été utilisée.

Les mesures de PM-IRSAS ont été faites à deux températures, soit  $T_g + 20$  et  $34$  °C, ainsi qu'à deux vitesses de déformation, soit  $0,16$  et  $1,6$  cm/s. L'étalonnage de la température à l'intérieur de l'étireuse mécanique a été effectué en utilisant un thermocouple. L'équation de la droite obtenue, avec un coefficient de corrélation supérieur à  $0,99$ , permet une correction de la température avec une incertitude estimée à  $\pm 0,4$  °C. Cet étalonnage était effectué tous les trois mois.

Les films étaient déformés à un taux d'élongation de  $2$ , donc à une longueur finale de  $4$  cm. Lorsque la déformation était terminée, les films étaient maintenus sous contrainte et à une température constante tout au long de la prise de mesures lors de la relaxation des chaînes. L'étireuse utilisée pour cette étude a été conçue au Département de chimie de l'Université de Montréal. Elle est composée d'un moteur pas à pas (SI, Step Motor Indexer, Applied Motion Product) permettant une gamme de vitesse des mâchoires allant de  $1$  à  $200$  cm/min ainsi que d'un four thermostaté (OMEGA CN 76000) équipé de deux fenêtres de  $BaF_2$ , permettant de mesurer à des températures allant de  $25$  à  $190$  °C. Le PM-IRSAS est un spectromètre infrarouge Bruker Optics Vertex70 dont le faisceau est dévié vers un montage optique externe composé de miroirs, d'un polariseur, d'un PEM et d'un détecteur photovoltaïque MCT. Les mesures effectuées sur cet appareil ont été réalisées à des vitesses de  $0,16$  et  $1,6$  cm/s, à une résolution spectrale de  $8$   $cm^{-1}$  ainsi qu'à une vitesse de balayage de  $40$  kHz. Les résultats présentés sont une moyenne d'au moins  $5$  échantillons. Une moyenne d'un film sur quatre était étiré convenablement.

### 2.2.2. Spectroscopie infrarouge à matrice à plan focal (PAIRS)

Le premier concept de spectroscopie infrarouge à matrice à plan focal a été développé en 2002 par Elmore et coll. en combinant un détecteur à plan focal (FPA) de InSb avec un monochromateur.<sup>42</sup> Ce dernier n'était capable que de mesurer entre  $3\ 400$  et  $2\ 000$   $cm^{-1}$  sur une largeur de  $850$   $cm^{-1}$  à la fois. Par la suite en 2004, Pellerin et coll. ont développé un PAIRS pouvant mesurer entièrement l'infrarouge moyen, soit entre  $4\ 000$  à  $950$   $cm^{-1}$ , en utilisant un détecteur FPA de HgCdTe.<sup>43</sup> La configuration utilisée au cours de cette étude est celle à double faisceau (Figure 2.3.) possédant une région spectrale de  $900$  à  $4\ 000$   $cm^{-1}$ .<sup>14</sup>

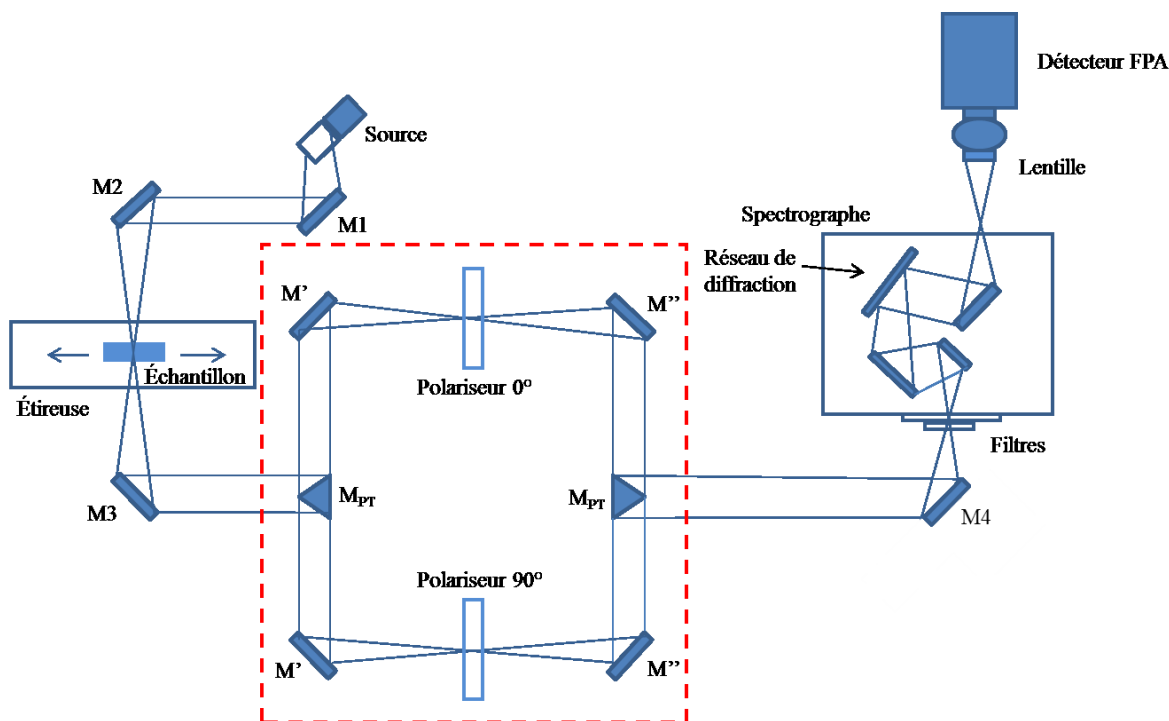


Figure 2.3 : Montage optique du PAIRS à double faisceau.

Grâce à ce montage, la lumière provenant d'une source infrarouge est réfléchi sur un miroir parabolique (M1) dont la longueur focale est de 15 cm. Ce dernier permet de collimater la lumière jusqu'à un second miroir identique M2, qui focalise le faisceau sur l'échantillon. Le faisceau est ensuite recollimaté par le miroir M3, puis il est séparé en deux par un miroir recouvert d'or en forme de prisme triangulaire à 90° (M<sub>PT</sub>). Les faisceaux sont réfléchis sur deux miroirs paraboliques (M') qui les focalisent à travers deux polariseurs orientés parallèlement et perpendiculairement à la direction de l'étirement de l'échantillon. Les deux faisceaux sont collectés par deux autres miroirs paraboliques (M'') qui les collimatent sur un second miroir M<sub>PT</sub>. Ce dernier permet de recombinaison les deux faisceaux en un seul. Le faisceau collimaté est focalisé sur le miroir parabolique M4 afin qu'il traverse la fente du spectrographe Micro HR de Horiba JobinYvon. Une fente de 350 μm a été utilisée pour notre étude afin d'améliorer le rapport signal/bruit sans trop affecter la résolution spectrale. Les deux faisceaux à la fente sont légèrement décalés afin d'obtenir les spectres des deux polarisations séparément sur le détecteur FPA. Ensuite, le faisceau est réfléchi sur un réseau de diffraction. Le réseau permet une dispersion des longueurs d'ondes du faisceau. Il est possible de sélectionner le réseau afin d'optimiser la résolution ainsi que la largeur des bandes dans la région spectrale utilisée. En effet, trois réseaux ont été utilisés, soit à 60, 150 et 300 raies/mm. Le réseau à 60 raies/mm a été utilisé pour les échantillons de PS210 et de PS900 dans la région de 1 000 cm<sup>-1</sup>. Le réseau à 150



raies/mm a été utilisé pour les échantillons de PS/PD pour réaliser les mesures à 2273 et 2850  $\text{cm}^{-1}$ , et celui à 300 raies/mm pour les échantillons de PS/PVME pour les mesures à 2820 et 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Le faisceau dispersé est focalisé, grâce à des miroirs en or dans le spectrographe, ainsi qu'une lentille (Horiba Strix, Janos Technology), sur une caméra infrarouge qui est utilisée en tant que détecteur FPA. Le détecteur utilisé est une matrice à plan focal (SBF161, Santa Barbara Focalplane) composé de tellure de mercure et de cadmium (MCT) d'une dimension de 128 x 128 pixels. Les images sont enregistrées grâce au logiciel WinIR 3.71. Il faut noter que des filtres optiques passe-bas (IR Optical) sont utilisés afin d'éliminer la diffraction de second ordre qui peut interférer avec les bandes désirées. Il est aussi possible d'enlever les deux miroirs  $M_{PT}$  pour effectuer des mesures en simple faisceau.

Le temps d'acquisition par ce type de montage est seulement limité par le taux d'acquisition d'images du détecteur.<sup>44</sup> Le temps d'intégration est de 123  $\mu\text{s}$  et la fréquence d'acquisition d'images est de 1610 Hz, soit un temps d'acquisition de 621  $\mu\text{s}$ . La résolution spectrale dépend de plusieurs facteurs dont la longueur focale des miroirs du spectrographe ainsi que la taille des pixels. La résolution spectrale varie d'une région à l'autre, car elle est constante en longueur d'onde et non en nombre d'ondes.<sup>44</sup> La résolution moyenne du montage a été déterminée en comparant les spectres PAIRS de PS avec des spectres FTIR mesurés à différentes résolutions avec un spectromètre infrarouge Bruker Optics Vertex70. Une résolution d'environ 8  $\text{cm}^{-1}$  a été déterminée. L'image obtenue par le détecteur, tel qu'illustré à la Figure 2.4, est en deux dimensions et les pixels peuvent avoir différentes couleurs. Les lignes horizontales correspondent à la dispersion du signal, c'est-à-dire que chaque ligne correspond à un spectre en nombre d'ondes. La couleur verte correspond à la radiation infrarouge de l'environnement, soit une intensité plutôt faible, alors que la couleur blanche correspond à l'intensité maximale de la radiation à travers l'échantillon. La variation de couleurs le long des lignes horizontales correspond à la variation de l'intensité du signal causée par la transmittance des bandes de l'échantillon de leur région spectrale. Chaque ligne correspond ainsi à un spectre simple faisceau à une position donnée de l'échantillon et ayant traversé soit le polariseur en p, soit celui en s.

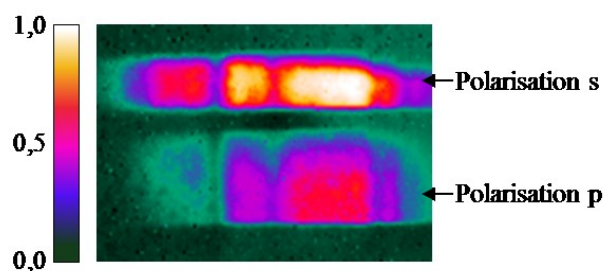


Figure 2.4 : Image spectrale de l'intensité du signal par les polariseurs en position parallèle (p) et perpendiculaire (s) d'un film de PS.

Un étalonnage du détecteur est effectué avant toute mesure afin d'uniformiser la réponse des pixels.<sup>44</sup> En effet, chaque pixel induit une réponse individuelle à l'énergie absorbée. En utilisant une plaque de métal noire et terne à température ambiante, un étalonnage à un point est effectué permettant l'uniformisation des pixels en effectuant une correction des pixels. Cet étalonnage permet également d'éliminer les pixels défectueux en moyennant la réponse des pixels qui les entourent.

Les images spectrales en absorbance, telle que celle à la Figure 2.5, sont calculées à partir de l'équation suivante.

$$A = -\log\left(\frac{I_{écha} - I_{dbk}}{I_{bk} - I_{dbk}}\right) \quad (2.17)$$

où  $I_i$  correspondent à l'intensité détectée pour l'échantillon ( $I_{écha}$ ), le spectre de référence ( $I_{bk}$ ) et le spectre de référence sombre ( $I_{dbk}$ ). Le spectre  $I_{bk}$  est celui obtenu avec la source sans échantillon, alors que le spectre  $I_{dbk}$  correspond au spectre obtenu lorsque la source est éteinte et sans échantillon, soit celui de l'émission infrarouge de l'environnement. Cette mesure est nécessaire puisque le détecteur FPA est sensible à l'émission infrarouge non modulé de l'environnement.

Une courbure significative de l'image obtenue est causée par des aberrations optiques, ce qui a un impact sur la résolution spectrale. Une procédure a été développée par Pelletier et coll. afin de minimiser cet effet.<sup>45</sup> La procédure s'effectue en trois étapes. La première consiste à enregistrer l'image spectrale d'un échantillon uniforme qui contient au moins trois bandes d'absorption dans la région spectrale désirée. Un film de PS uniforme d'une épaisseur de 40  $\mu\text{m}$  ou un film de

PS900/PVME (70/30) d'une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$  a été utilisé pour notre étude, selon la région spectrale visée. Ensuite, un programme MatLab développé au laboratoire est utilisé afin de calculer l'absorbance de l'image et de déterminer les lignes de l'image qui contiennent un spectre significatif de l'échantillon. La deuxième étape consiste à sélectionner les bandes présentes dans les colonnes de l'image de 128 par 128 pixels de l'échantillon. La troisième étape consiste à calculer le centre de gravité d'au moins trois bandes présentes à chacune des lignes sélectionnées. Le centre de gravité varie légèrement de quelques pixels d'un extrême à l'autre à cause de l'effet de courbure. Les centres de gravité obtenus sont alors mis en graphique en fonction de la variation de leur position et une courbe de tendance linéaire rejoignant les points est déterminée. Les paramètres de cette courbe sont sauvegardés et utilisés pour la dernière étape. Celle-ci consiste à utiliser ces paramètres afin de corriger les images prises lors d'une mesure réelle. Les paramètres issus de la courbe permettent de modifier la position des pixels afin que le centre de gravité de chaque bande soit exactement à la même position pour chaque ligne de l'image.

À la fin de cette procédure, une image en absorbance est obtenue. L'utilisation de deux polariseurs permet d'obtenir deux images sur la caméra provenant des deux polariseurs correspondants aux spectres  $A_s$  et  $A_p$  (Figure 2.5).

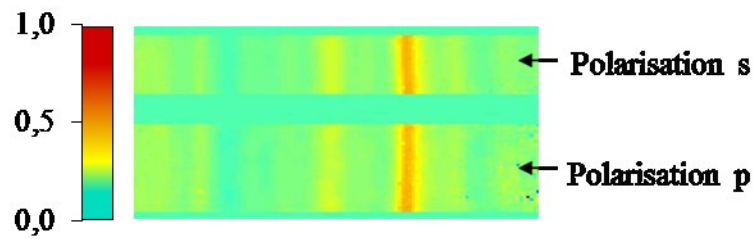


Figure 2.5 : Image spectrale d'absorbance obtenue par les polariseurs en position parallèle (p) et perpendiculaire (s) selon le référentiel du laboratoire sur un film de PS.

La Figure 2.5 est une image en deux dimensions dont la longueur est la dispersion du spectre en longueur d'onde et la hauteur correspond à la hauteur le long de la fente (ou de manière analogue, à la position du faisceau incident sur l'échantillon). Les rayures dont la couleur tend vers le rouge correspondent aux bandes d'absorption du PS, alors que la couleur de fond turquoise-vert correspond aux lignes non-sélectionnées auxquelles le programme a attribué la valeur de zéro.<sup>45</sup>

<sup>44</sup> Les lignes des différentes polarisations sont moyennées afin de diminuer le bruit présent dans les spectres. Une fois l'étalonnage effectué, il est possible de traiter la mesure obtenue pour un échantillon durant sa déformation. Les images obtenues par la caméra sont une moyenne de 10 ou

100 acquisitions, ce qui correspond à une résolution temporelle de 6,4 ou 64 ms par spectre. Les bandes désirées sont intégrées afin d'obtenir les valeurs de  $A_p$  et  $A_s$  en fonction du temps tel qu'illustré à la Figure 2.6.

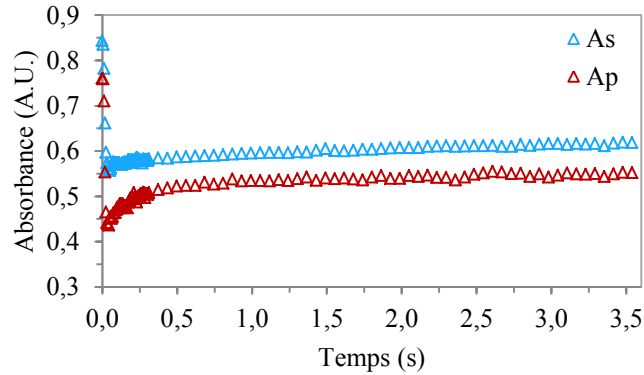


Figure 2.6 : Courbes de déformation et de relaxation typique de  $A_s$  et  $A_p$  d'un échantillon de PS900 en utilisant la bande à  $1028\text{ cm}^{-1}$ .

Durant la déformation, les valeurs de  $A_p$  et  $A_s$  diminuent à cause de l'amincissement du film par l'étirement. À la fin de la déformation, l'écart entre les deux absorbances polarisées est le plus important en raison de l'augmentation de l'orientation des chaînes dans le film (équation 2.10). Cet écart diminue avec le temps grâce à la relaxation des chaînes.

Pour les échantillons de PS210 et PS900, la bande à  $1028\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à une déformation du plan du groupement phényle ( $\alpha=90^\circ$ ), a été mesurée avec le réseau de diffraction de 60 raies par mm, à différentes températures au-dessus de leur  $T_g$ , soit  $T_g + 13$ ,  $20$ ,  $34$  et  $43\text{ }^\circ\text{C}$ . Un étalonnage de la température à l'intérieur de l'étireuse pneumatique a été effectué en utilisant la même procédure que pour l'étireuse mécanique. Cet étalonnage a été effectué tous les trois mois. Les images obtenues par le détecteur sont traitées à l'aide d'un programme développé par des membres antérieurs de notre laboratoire à l'aide du logiciel MathLab R2006a (MathWorks).

Durant la prise de mesures, le faisceau traverse l'échantillon à l'intérieur de l'étireuse pneumatique. Cette dernière était initialement munie de deux fenêtres de ZnSe afin que le faisceau puisse traverser l'échantillon et se rendre au détecteur. Ces fenêtres ont été remplacées par des fenêtres de  $\text{BaF}_2$  à cause de la réflexion provoquée par leur indice de réfraction élevé qui induisait une forte diminution du signal dans la gamme spectrale désirée pour les mesures sur les

films de PS900/PD21 et de PS900/PVME. Ce changement de fenêtres a nécessité un réajustement du système pneumatique qui contrôle les mâchoires afin de s'assurer que leur déplacement est linéaire et simultané. La Figure 2.7 présente les bandes des spectres obtenus par le PM-IRSAS des échantillons utilisés. La bande à  $2850\text{ cm}^{-1}$  a été utilisée pour mesurer la déformation du PS des films de PS900/PD21. Elle correspond à l'élongation symétrique du  $\text{CH}_2$  ( $\alpha = 90^\circ$ )<sup>31</sup> (une certaine controverse est reliée à cet angle, certains auteurs ayant utilisé  $70^\circ$  au lieu de  $90^\circ$ )<sup>21</sup>, et se situe dans une région spectrale où l'intensité lumineuse est faible. La bande à  $2273\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha = 73^\circ$ )<sup>26</sup> a été utilisée pour les mesures du PD21 des films de mélange du PS900/PD21 à  $T_g + 20^\circ\text{C}$ . De plus, le réseau dispersif à 150 raies/mm a été utilisé pour ces films. Chacune des positions de ces bandes avec le réseau a été déterminée en comparant le spectre obtenu avec celui d'un spectre de FT-IR du même échantillon. En moyenne, un film sur cinq était étiré convenablement et pouvait être utilisé.

Pour la mesure des films de PS900/PVME à  $T_g + 20^\circ\text{C}$ , les bandes à  $2850\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha = 90^\circ$ ) pour le PS900 et à  $2820\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha = 90^\circ$ ) pour le PVME, qui correspond à l'élongation symétrique du méthyle du groupement méthoxy,<sup>35</sup> ont été utilisées ainsi que le réseau dispersif à 300 raies/mm afin d'obtenir la meilleure résolution possible pour ces deux bandes. En moyenne, seulement un film sur dix était étiré convenablement et pouvait être utilisé à cause de la température utilisée, qui se situe dans la zone de la  $T_g$ , provoquant facilement une cassure lors de la déformation à haute vitesse.

Les films de PS900 et PS900/PD21 ont été déformés à un taux d'élongation de 2, mais ceux du mélange de PS900/PVME à un taux d'élongation de 1,5. Les films étaient maintenus sous contrainte à une température constante tout au long de la prise de mesures pendant la relaxation. L'étireuse pneumatique utilisée pour cette étude a été conçue au Département de chimie de l'Université Laval au sein des groupes des Professeurs Pérolet et Prud'homme. Elle est composée de plusieurs pistons qui permettent de contrôler l'afflux de l'air comprimé assurant le déplacement des mâchoires de l'étireuse et provoquant ainsi une déformation à une vitesse se rapprochant de celle des procédés industriels, soit de  $46\text{ cm/s}$ . Elle possède un four thermostaté muni d'un contrôleur (OMEGA CN 76000) équipé de deux fenêtres de ZnSe ou de  $\text{BaF}_2$  qui permet d'effectuer des mesures à des températures allant de  $25$  à  $190^\circ\text{C}$ . Tous les résultats présentés sont une moyenne d'au moins 5 échantillons à l'exception de ceux des films de PS900/PVME qui sont une moyenne de 4 échantillons.

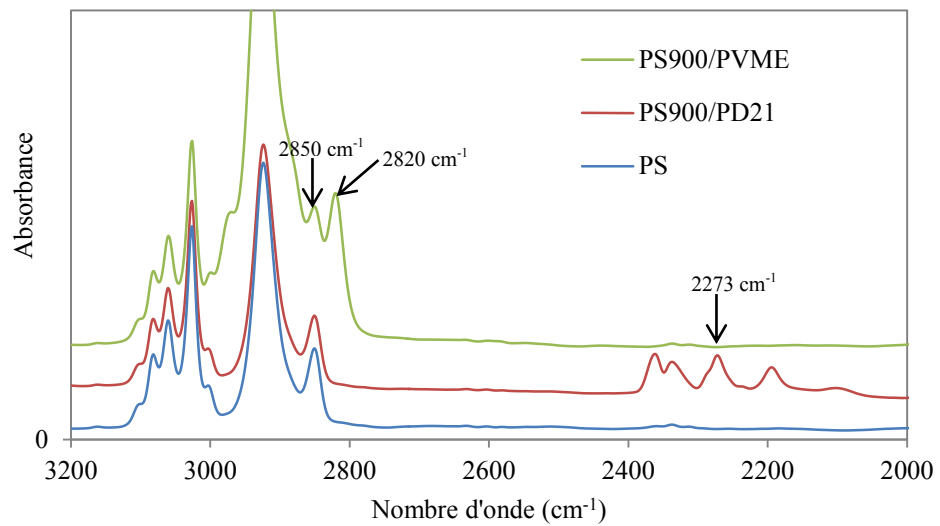


Figure 2.7 : Spectres infrarouge obtenus par PM-IRSAS du PS, PS/PD (75/25) et du PS/PVME (70/30).

## Chapitre III : Résultats et discussion

### 3.1. Étude de la déformation et de la relaxation du PS pur

Les mesures effectuées sur le PS210 et le PS900 purs servent de comparaisons entre les résultats obtenus à haute et faible vitesses de déformation par le PAIRS et le PM-IRSAS. En variant trois paramètres, soit la vitesses de déformation, la Mw ainsi que la température, il est possible d'établir une corrélation entre une méthode établie de mesures dynamiques de déformation, le PM-IRSAS, et une nouvelle méthode, le PAIRS.

#### 3.1.1. Effet de la vitesse

La Figure 3.1 présente une série de spectres de polarisation p et s d'un échantillon de PS à différents taux d'élongation durant la déformation à une vitesse de 46 cm/s. Tel qu'attendu, les deux spectres polarisés sont similaires avant la déformation ( $\lambda = 1$ ) alors qu'en augmentant le taux d'élongation, la différence entre les deux spectres évolue. L'absorbance des bandes diminue avec  $\lambda$  en raison de l'amincissement du film durant la déformation. De plus, il y a une augmentation de l'absorbance de la bande à  $1028 \text{ cm}^{-1}$  en polarisation s par rapport à celle en polarisation p, causé par de l'augmentation de l'orientation des chaînes de PS.

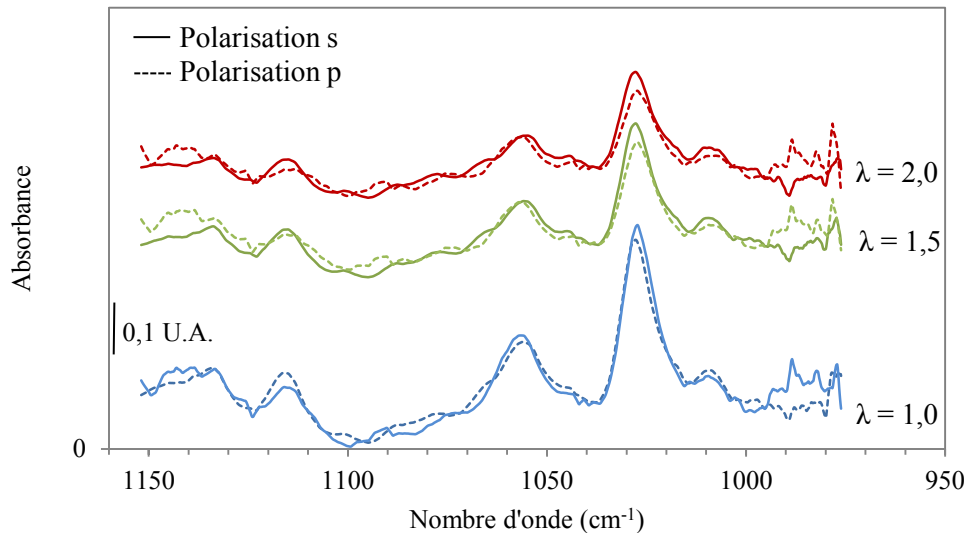


Figure 3.1 : Spectres infrarouge PAIRS des polarisations p et s d'un échantillon de PS durant sa déformation à différents taux d'élongation avec l'étireuse pneumatique.

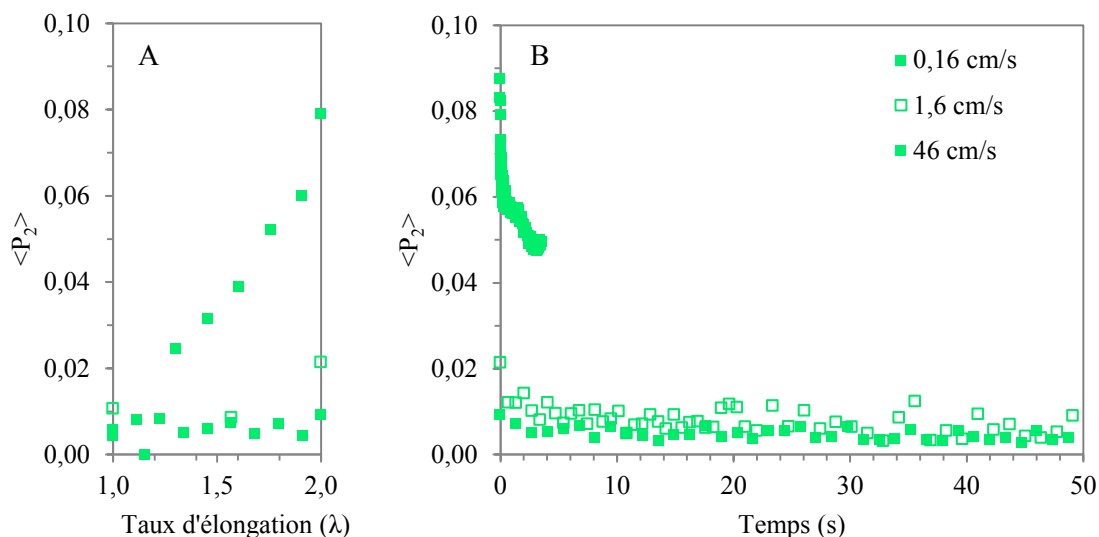


Figure 3.2 : Déformation (A) et relaxation (B) du PS210 à  $T_g + 34$  °C et à trois vitesses de déformation, soit 0,16 et 1,6 (PM-IRSAS) et 46 cm/s (PAIRS).

La Figure 3.2 présente des droites de déformation et des courbes de relaxation du PS210 obtenues par PM-IRSAS et par PAIRS à trois vitesses, soit 0,16, 1,6 et 46 cm/s. Celles obtenues par le PAIRS correspondent à une moyenne de 10 images (frames) pendant la déformation et la relaxation jusqu'à 0,31 s. À partir de ce temps, les mesures obtenues sont une moyenne de 100 images jusqu'à un temps maximal de 3,7 s. Les mesures effectuées par PM-IRSAS correspondent à des moyennes de plusieurs balayages. Les mesures effectuées à une vitesse déformation de 0,16 cm/s consistent en 50 spectres de 8 balayages, suivis de 50 spectres de 100 balayages et de 70 spectres de 100 balayages. Les mesures effectuées à une vitesse déformation de 1,6 cm/s consistent en 50 spectres de 4 balayages suivis de 50 spectres de 8 balayages, de 50 spectres de 50 balayages et de 50 spectres de 100 balayages. La résolution spectrale est de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Ces méthodes d'acquisition des données sont utilisées pour toutes les courbes de cette étude. Une légère discontinuité, provoquée par ces différentes moyennes, peut être observée sur la Figure 3.2 et plus loin à la Figure 3.5.

L'orientation des chaînes à la Figure 3.2A augmente selon une tendance linéaire avec le taux d'élongation. Cette augmentation est faible pour les déformations lentes de 0,16 et 1,6 cm/s, puisqu'elles permettent aux chaînes de relaxer durant la déformation à relativement haute température ( $T_g + 34$  °C). Au contraire, une orientation nettement plus importante se produit à haute vitesse de déformation (46 cm/s), ce qui suggère que peu de relaxation se produit pendant



l'étirement. La corrélation entre l'orientation et le déplacement des mâchoires de l'étireuse pneumatique est représentée à la Figure 3.3. Les mâchoires se déplacent grâce à la pression d'air comprimé et elles peuvent exercer une certaine résistance au déplacement à quelques endroits le long de leurs rails à cause de leur friction. Néanmoins, cette déviation à la linéarité est très légère, outre un changement de pente vers 0.012 s, et la déformation est alors considérée comme étant linéaire.

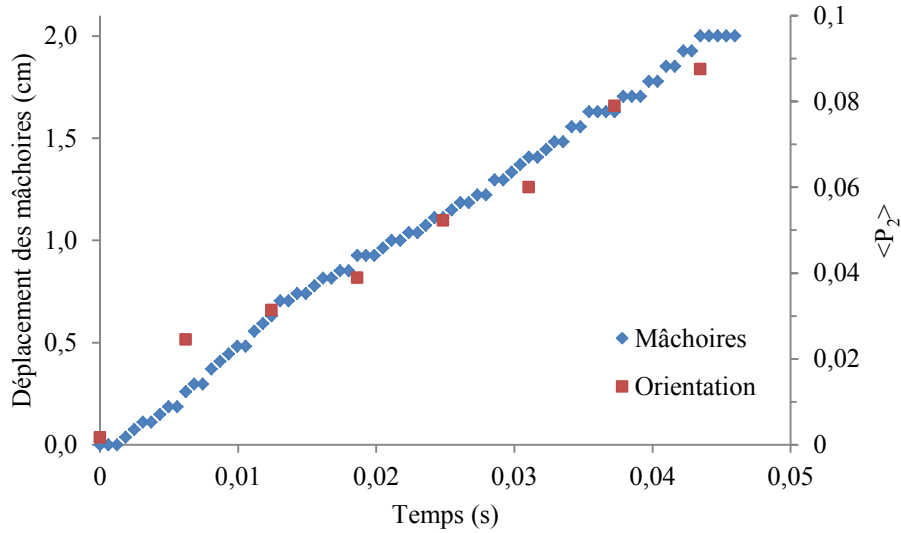


Figure 3.3 : Déplacement des mâchoires et orientation des chaînes ( $\langle P_2 \rangle$ ) du PS210 à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  en fonction du temps lors de la déformation (PAIRS).

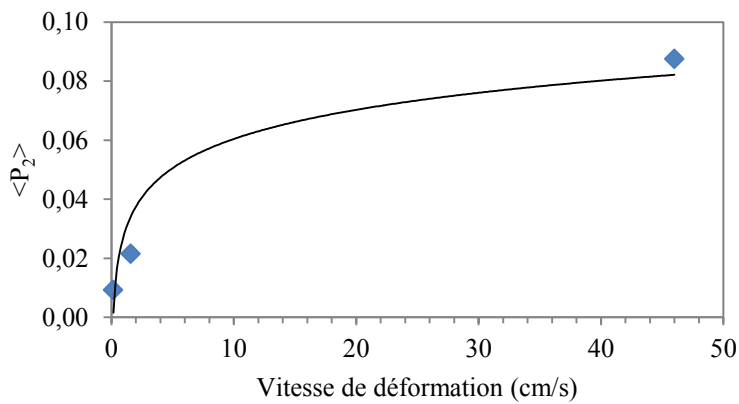


Figure 3.4 : Orientation ( $\langle P_2 \rangle$ ) des chaînes en fonction de la vitesse de déformation du PS210 à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  et à  $\lambda = 2$ .

L'impact de la vitesse de déformation peut être facilement observé à la Figure 3.4. En effet, l'orientation  $\langle P_2 \rangle$  maximale, soit à la fin de la déformation ( $\lambda = 2$ ), est quatre fois plus élevée à la vitesse de 46 cm/s qu'à 1,6 cm/s, qui est elle-même deux fois plus élevée que celle à 0,16 cm/s. Ces observations sont en accord avec celles de Messé<sup>26</sup> et Oultache<sup>27</sup>. En effet, Oultache a observé une augmentation de l'orientation du film de PET en augmentant la vitesse de déformation de 25 à 100 mm/min. La courbe de la Figure 3.4 représente une croissance exponentielle de type  $\langle P_2 \rangle = \langle P_2 \rangle_{max} \left( 1 - e^{-\frac{1}{\tau v}} \right)$ , où  $v$  est la vitesse de déformation,  $\tau$  est un temps de relaxation et est l'orientation maximale en présumant qu'aucune relaxation ne se produit pendant la déformation.

Il est possible d'observer le tout début de la relaxation à la vitesse de déformation de 46 cm/s par le PAIRS grâce à sa fréquence d'acquisition. Or, Messé a utilisé la même étireuse pour déformer des films de PS en utilisant la biréfringence pour observer l'orientation<sup>26</sup> et ses courbes de relaxation sont similaires à celles obtenues par le PM-IRLD à une vitesse de 1,6 cm/s. Toutefois, le PAIRS permet de mesurer l'orientation des chaînes à des temps de l'ordre de la ms, ce qui n'est pas permis par le PM-IRSAS ou le PM-IRLD. Il permet d'observer le tout début de la relaxation suite à une déformation à haute vitesse pour la première fois.

La Figure 3.2B rapporte l'orientation des chaînes durant la relaxation. L'orientation à des temps courts, soit jusqu'à 2 s, est différente pour les trois vitesses. Elle est jusqu'à trois fois plus élevée pour la déformation à 46 cm/s que celle à 1,6 cm/s, et cette dernière est légèrement plus élevée que celle à 0,16 cm/s. L'orientation à des temps de relaxation longs tend vers des valeurs similaires, soit environ 0,005, pour les vitesses de 1,6 et 0,16 cm/s. Ces observations sont en accord avec les études de Messé, Oultache et Pellerin.<sup>26-27, 34</sup> Ce résultat n'est toutefois pas observé pour la vitesse de 46 cm/s à cause de la limite du temps d'acquisition de 3,7 s du PAIRS.

D'autres mesures à différentes vitesses de déformation ont été effectuées à une température plus rapprochée de la  $T_g$  afin de mieux observer le début de la relaxation. Pendant la déformation à  $T_g + 20$  °C, une augmentation linéaire de l'orientation est observée à la Figure 3.5. L'orientation durant la déformation est plus élevée à haute vitesse de déformation, soit de 7 à 4 fois plus élevée, qu'à faible vitesse. Ce résultat est en accord avec nos observations à  $T_g + 34$  °C et est causé par la faible vitesse qui permet la relaxation des chaînes durant la déformation. De plus, l'orientation

à haute vitesse de déformation est environ deux fois plus élevée à  $T_g + 20$  °C qu'à  $T_g + 34$  °C. L'effet de la température sera discuté à la section 3.1.3 et l'effet de la Mw à la section 3.1.2.

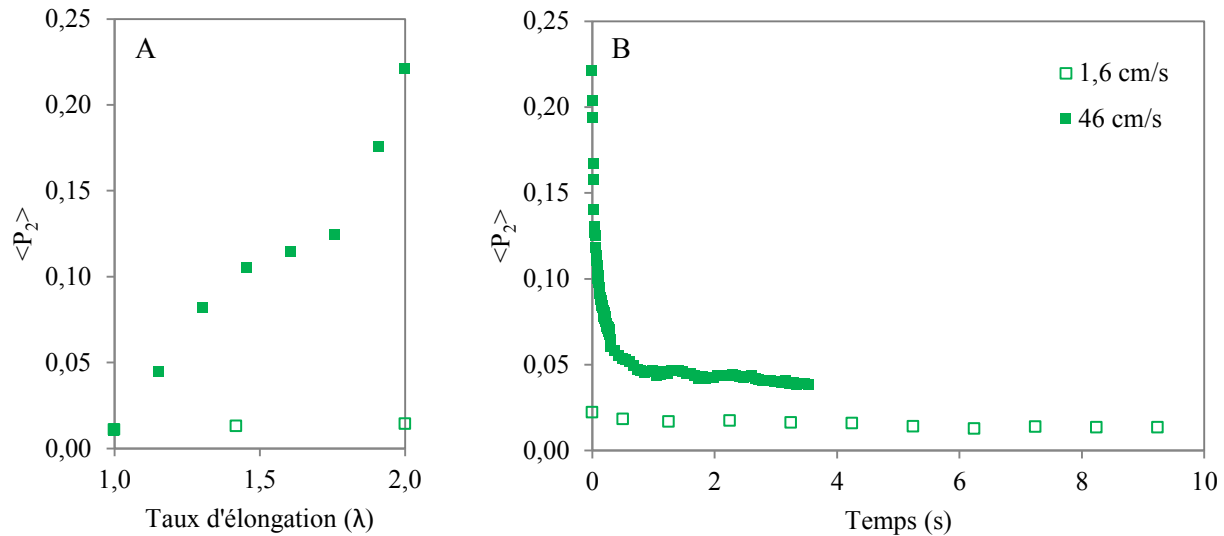


Figure 3.5 : Déformation (A) et relaxation (B) du PS210 à  $T_g + 20$  °C à deux vitesses de déformation, soit 1,6 (PM-IRSAS) et 46 cm/s (PAIRS).

L'importante diminution d'orientation au tout début de la relaxation, sur une échelle de temps de l'ordre de la centaine de ms, suite à une déformation extrêmement rapide, est observée pour la première fois. Cette diminution n'a jamais été observée par le PM-IRLD, même en utilisant l'étireuse pneumatique, à cause de son temps d'acquisition. Durant cette relaxation, l'orientation des chaînes chute de moitié. Toutefois, à des temps plus longs, soit vers 2 s, les courbes semblent converger vers une valeur similaire. Des mesures de déformation de film à la vitesse de 46 cm/s ont été effectuées sur une période de 2 min afin de prouver cette convergence. Toutefois, cette méthode demande énormément de mémoire à l'ordinateur et, par conséquent, ce type de mesure n'a été fait que pour le PS900 à  $T_g + 20$  °C.

La Figure 3.6 permet de comparer une telle courbe de relaxation suite à une déformation à 46 cm/s à celle à 1,6 cm/s. L'orientation des chaînes suite à la déformation de 46 cm/s semble tendre, au-delà de 50 s, vers une valeur qui se situe entre 0,04 et 0,02. Cette valeur est similaire à celle à 1,6 cm/s qui tend vers une valeur de 0,02.

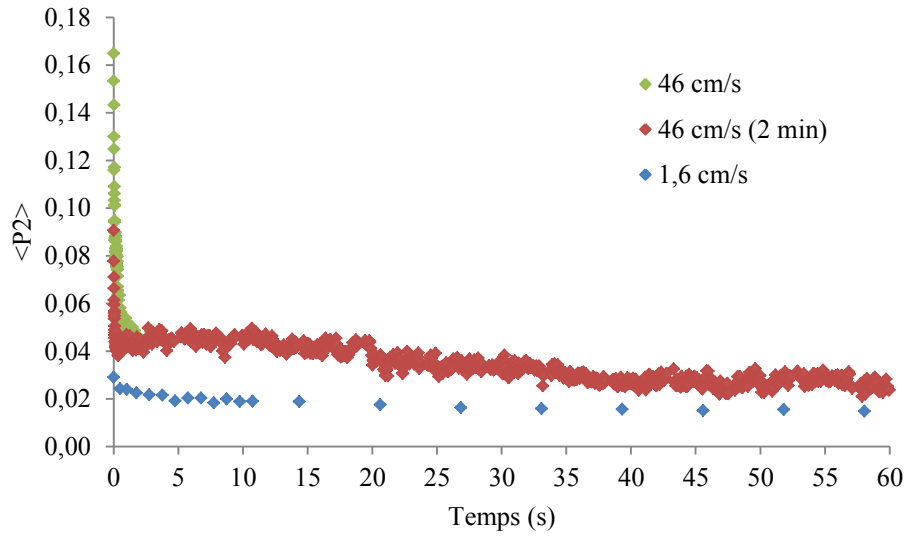


Figure 3.6 : Déformation du PS900 à  $T_g + 20^\circ\text{C}$ , à  $\lambda = 2$ , et à deux vitesses, soit 1,6 (PM-IRSAS) et 46 cm/s (PAIRS).

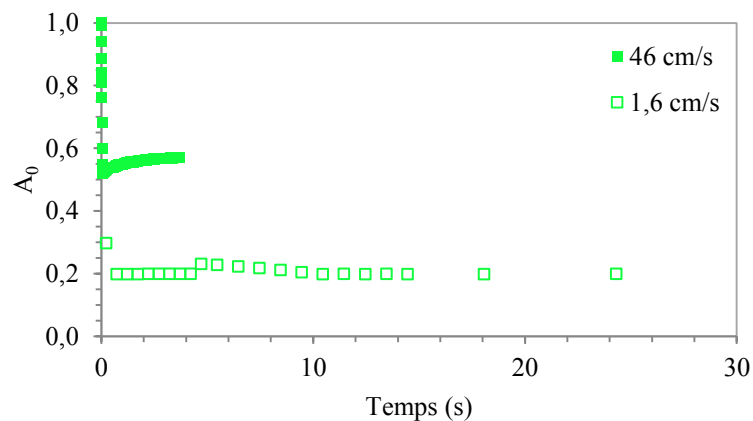


Figure 3.7 : Évolution de  $A_0$  durant et après la déformation du PS210 à  $T_g + 20^\circ\text{C}$  à deux vitesses de déformation, soit 1,6 (PM-IRSAS) et 46 cm/s (PAIRS).

La Figure 3.7 présente l'évolution de  $A_0$  en fonction du temps. Les valeurs pour le PS210 à 46 cm/s sont normalisées selon l'absorbance initiale (avant la déformation) alors que celles à 1,6 cm/s sont mesurées en temps réel durant la déformation. Les valeurs de  $A_0$  doivent en principe diminuer lors de la déformation à cause de l'amincissement du film, puis demeure constante durant la relaxation. Cette valeur doit être proportionnelle à la racine carrée du taux d'élongation de l'échantillon en faisant l'hypothèse que le coefficient de Poisson est de 0,5. La courbe à 1,6 cm/s respecte cette relation tandis que celle à 46 cm/s présente une augmentation (rebond) de  $A_0$

pendant la relaxation. Un problème mécanique durant la déformation, c'est-à-dire une déformation trop grande des mâchoires suivie par un rebond, ne semble pas être la cause puisque un tel phénomène aurait été observé à la Figure 3.3. Cet effet doit donc provenir du film lors de la déformation. On peut penser que la déformation n'est pas complètement uniforme et que l'absorbance devient uniforme pendant la relaxation.

À partir des courbes de relaxation, des temps de relaxation caractéristiques reliés aux différents processus de relaxation sont extraits à partir d'une fonction exponentielle triple qui s'approche le plus possible des données obtenues. Deux types d'exponentielles triples sont utilisés dans la littérature : la forme proposée par Tassin et Monnerie,<sup>19, 22</sup> et celle proposée par Messé, Prud'homme et Pézolet.<sup>8, 26, 46</sup>

Ces derniers ont utilisé la décroissance d'une triple exponentielle afin de décrire la relaxation d'homopolymères et des mélanges de polymères.<sup>7-8, 26, 46</sup>

$$\langle P_2 \rangle = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right) \quad (3.1)$$

où  $A_i$  correspond au coefficient préexponentiel du processus de relaxation  $i$  à  $t = 0$  et  $\tau_i$  sont les temps caractéristiques de la courbe de relaxation de chaque processus.

Tassin et Monnerie avaient proposé, en 1988, la triple exponentielle de l'équation 1.24. Ces deux fonctions sont similaires puisqu'elles possèdent le même nombre de termes exponentiels et donc de temps de relaxation. Par contre, le modèle de Tassin et Monnerie ne dispose que de 5 paramètres ajustables tandis que la décroissance exponentielle de Pézolet et Prud'homme dispose de 6 paramètres. Lapointe a comparé ces deux modèles.<sup>47</sup> Les courbes obtenues pour chaque modèle sont très similaires et leurs coefficients de corrélation sont comparables. Toutefois, une orientation plus élevée aux temps très courts est prédite par le modèle de Tassin-Monnerie et la fin de la relaxation est mieux ajustée. Par contre, pour fins de comparaison avec des études similaires à celle de cet ouvrage, la décroissance de la triple exponentielle de Pézolet et Prud'homme est utilisée pour extraire les temps de relaxation.

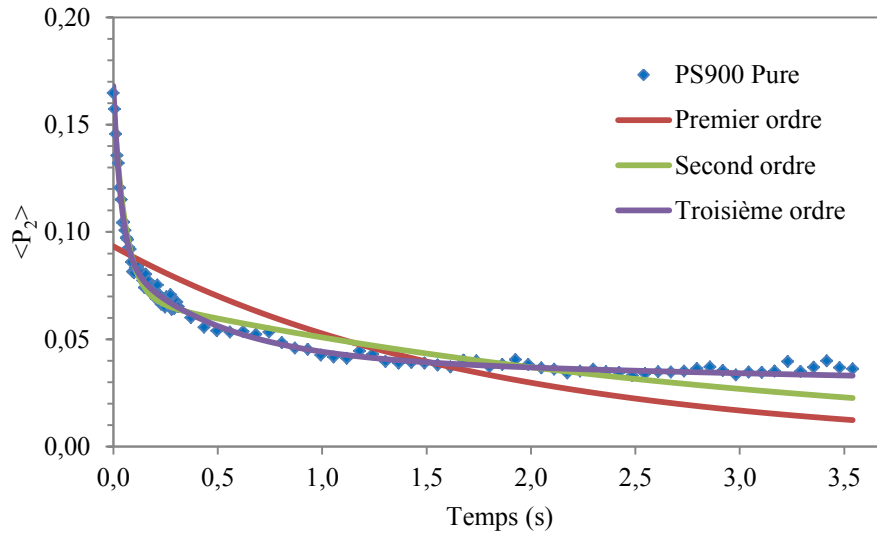


Figure 3.8 : Extrapolation d'une courbe de relaxation du PS900 à  $T_g + 20$  °C, à une vitesse de déformation de 46 cm/s (PAIRS), en utilisant des fonctions exponentielles de premier, second et troisième ordres.

La Figure 3.8 présente les courbes des trois premiers ordres d'exponentielles qui s'accordent le mieux avec les mesures expérimentales. La courbe obtenue par l'exponentielle de premier ordre ne suit pas du tout la courbe de relaxation expérimentale. Celle de l'exponentielle de deuxième ordre suit les mesures, mais seulement pour les temps courts, en deçà de 0,4 s. La courbe simulée dévie de la courbe de relaxation pour les temps longs. La courbe simulée de l'exponentielle de troisième ordre suit la courbe de relaxation aussi bien aux temps courts qu'aux temps longs et a donc été retenue pour extraire les temps de relaxation.

Il est donc possible d'extraire trois temps de relaxation qui seront associés aux processus de relaxation décrits au Chapitre 1. Il faut noter que la reptation des chaînes n'a pas lieu à l'échelle de temps étudiée par PM-IRSAS ainsi qu'à celle par PAIRS. Donc, il y a seulement trois temps qui ont été associés par Messé aux différents processus de Doi-Edwards et de Tassin-Monnerie.<sup>8</sup>

Tableau 3.1 : Temps de relaxation du PS210 et PS900 à deux températures et trois vitesses de déformation.

	T – Tg (°C)	Vitesse (cm/s)	$\tau_0$ (s)	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>
PS210	34	0,16	---	0,88	54	1 200	---	0,003	0,004	0,002
		1,6	---	0,82	75	8 700	---	0,011	0,009	0,009
		46	0,03	0,21	14	---	0,02	0,010	0,042	---
PS210	20	1,6	---	6,7	85	3 400	---	0,010	0,009	0,002
		46	0,03	0,26	40	---	0,100	0,080	0,047	---

\*Les temps  $\tau$  à une vitesse de déformation de 46 cm/s ont été déterminés avec le PAIRS et ceux à des vitesses de 0,16 et 1,6 cm/s ont été déterminés avec le PM-IRSAS.

Le Tableau 3.1 présente les temps de relaxation extraits à diverses vitesses de déformation. Grâce aux mesures effectuées par le PAIRS à haute vitesse de déformation, on constate l'existence d'un nouveau temps de relaxation  $\tau_0$  qui ne peut être associé au temps  $\tau_1$  par son ordre de grandeur trop petit, de l'ordre de dizaines de ms. Cette relaxation est observée pour la première fois puisqu'elle n'est pas prédite par le modèle de Doi-Edwards, ni même par celui de Tassin-Monnerie, et qu'elle est complète durant les déformations à vitesse lente, ce qui empêche son observation directe. La variation de ce temps avec la Mw et la température ainsi que l'effet du mélange sur ce temps seront décrits aux sections suivantes afin de déterminer son origine.

Le temps  $\tau_1$ , qui correspond au processus a de relaxation du modèle de Doi-Edwards, diminue de 0,88 à 0,21 s avec l'augmentation de la vitesse de 0,16 à 46 cm/s pour le PS210 à Tg + 34 °C. La diminution est plus prononcée avec l'augmentation de la vitesse de 1,6 à 46 cm/s pour le PS210 à Tg + 20 °C allant de 6,7 à 0,26 s. Cette diminution avec la vitesse d'étirement n'est pas attendue. Toutefois, les valeurs des constantes préexponentielles sont très faibles, principalement pour les vitesses à 0,16 et 1,6 cm/s et, donc, les valeurs de temps sont discutables. Les valeurs de temps sont jugées discutables pour tous les cas où le facteur préexponentiel est inférieur à 0,01. Ceci est causé par la relaxation des chaînes qui a lieu durant la déformation et qui justifie les temps similaires pour le PS210 à 0,16 et 1,6 cm/s.

Cette diminution est aussi observée pour le temps  $\tau_2$ , qui est associé à la relaxation des bouts de chaînes, mais elle est moins prononcée. En effet, pour le PS210 à Tg + 34 °C,  $\tau_2$  diminue de 75 à

14 s avec l'augmentation de la vitesse de 1,6 à 46 cm/s, alors que celui à  $T_g + 20$  °C diminue de 85 à 40 s avec la vitesse allant de 1,6 à 46 cm/s. Cependant, les valeurs de temps obtenus à la vitesse de déformation de 46 cm/s sont au-delà de son temps de mesure, 14 et 40 s par rapport à un temps de mesure de moins de 4 s. Ces temps sont donc approximatifs et peu crédibles.

Le temps  $\tau_3$ , qui correspond au processus b de Doi-Edwards, augmente avec l'augmentation de la vitesse de 0,16 à 1,6 cm/s. Par contre, le PAIRS ne permet pas de calculer le temps  $\tau_3$ , qui est de l'ordre de quelques milliers de s. L'ajout d'un quatrième temps sur la courbe obtenue par cet instrument sur une période de 2 min n'a aucun impact sur l'allure de la décroissance exponentielle ainsi que sur le coefficient de corrélation. De plus, certaines valeurs du temps  $\tau_3$  sont même au-delà du temps d'acquisition du PM-IRSAS. Ces temps sont donc très relatifs.

Messé et coll., qui ont effectué une étude similaire, ont obtenu des temps de 1 s ( $\tau_1$ ), 15 s ( $\tau_2$ ) et 300 s ( $\tau_3$ ) à  $T_g + 20$  °C mais ils ont utilisé la biréfringence pour déterminer les temps.<sup>26</sup> Les temps sont plus courts que ceux que nous avons trouvés probablement en raison de la méthode utilisée.

### 3.1.2. Effet de la masse molaire

L'impact de la Mw sur l'orientation d'un film a largement été étudié. Néanmoins, cet impact à haute vitesse de déformation n'a jamais été étudié en utilisant le PAIRS. Des mesures de deux PS différents de Mw = 900 et 210 kg/mol ont été effectuées à faible vitesse de déformation ainsi qu'à haute vitesse.

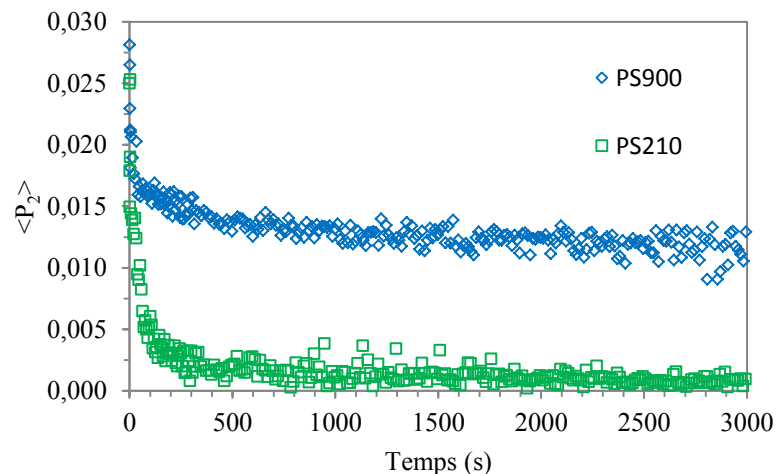


Figure 3.9 : Courbes de relaxation du PS210 et PS900 à  $T_g + 20$  °C, à  $\lambda= 2$ , à une vitesse de déformation de 1,6 cm/s, obtenues par le PM-IRSAS (bande à 1028  $\text{cm}^{-1}$ ).



La Figure 3.9 présente la courbe de relaxation des deux PS de Mw différentes suite à une déformation plutôt lente de 1,6 cm/s. Une diminution rapide du paramètre d'orientation est obtenue au début de la relaxation, soit jusqu'à 200 s, suivi d'une diminution lente aux temps longs. Le paramètre d'orientation au-delà de 300 s est complètement différent pour les deux PS. En effet,  $\langle P_2 \rangle$  est trois fois plus élevé pour le PS900 que le PS210. À temps longs, l'orientation du PS210 atteint une valeur très proche de zéro, alors qu'une orientation résiduelle est clairement présente pour le PS900. Ceci corrobore les études de Tassin et de Messé.<sup>19, 26</sup> La différence entre les valeurs obtenues peut être expliquée par le nombre d'enchevêtrements par chaîne qui augmente avec la Mw du polymère. Ces enchevêtrements contraignent la mobilité des chaînes et permettent de maintenir une orientation résiduelle dans les films de Mw élevée à des temps longs.

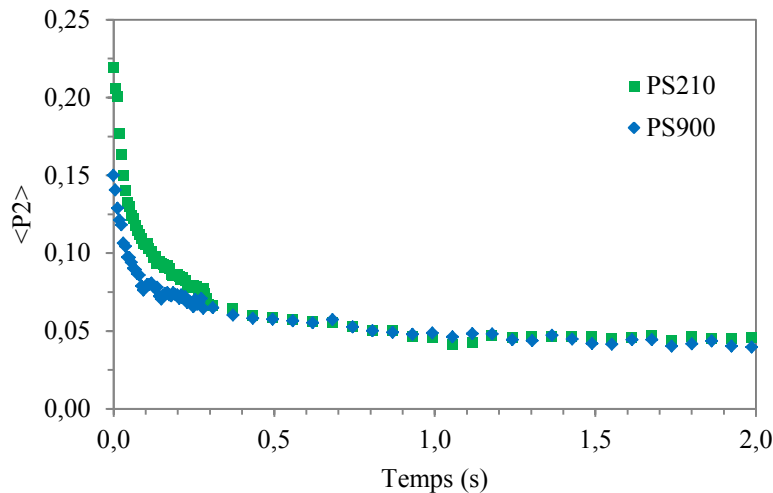


Figure 3.10 : Courbes de relaxation du PS210 et du PS900 à  $T_g + 20$  °C, à  $\lambda = 2$ , à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenues par le PAIRS (bande à  $1028 \text{ cm}^{-1}$ ).

La Figure 3.10 présente les courbes de relaxation des deux PS suite à une déformation à haute vitesse. La diminution très rapide de l'orientation est suivie par une diminution plus lente et, au-delà de 30 ms, les deux courbes deviennent identiques. La différence des courbes de la Figure 3.9 avec celles de la Figure 3.10 est considérable. Toutefois, le temps de mesure des deux figures peut donner une fausse impression. À la Figure 3.9, les deux courbes se croisent au tout début de la relaxation et le temps de mesures est jusqu'à 3 000 s. La Figure 3.10 ne montre que le début de la relaxation, le temps de mesure n'étant que de 2 s. Il est attendu que le comportement de la

Figure 3.9 aurait été observé à la suite d'une déformation très rapide si la cinétique de relaxation avait été suivie sur un plus longue période de temps.

Tableau 3.2 : Temps de relaxation du PS de masses molaires de 210 et 900 kg/mol déformés à  $T_g + 20$  °C et à une vitesse de 1,6 et 46 cm/s obtenus par le PM-IRSAS et le PAIRS.

Vitesse (cm/s)	Mw (kg/mol)	$\tau_0$ (s)	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
1,6	210	---	7	84	3 400	---	0,011	0,009	0,002
	900	---	2	72	15 300	---	0,009	0,008	0,016
46	210	0,03	0,26	40	---	0,100	0,080	0,047	---
	900	0,03	0,40	40	---	0,060	0,050	0,043	---

Les temps extraits des courbes de relaxation se retrouvent au Tableau 3.2. Le temps  $\tau_0$  est identique, soit 0,03 s, pour les deux PS utilisés. De plus, les deux paramètres préexponentiels  $A_0$  sont du même ordre de grandeur et ils sont donc jugés semblables. Ce processus de relaxation semble donc être indépendant de la Mw du polymère. Il faut toutefois noter que ce temps est près de la limite de résolution temporelle de l'appareil, ce qui limite son précision et notre capacité à distinguer sa variation en fonction de la masse molaire ou des conditions de déformation. Il est environ dix fois inférieur à celui du temps  $\tau_1$  et cent fois inférieur à celui du temps  $\tau_2$ . Deux hypothèses peuvent expliquer cette nouvelle relaxation qui se produit au tout début de la relaxation et à un temps très court. La première hypothèse est qu'elle correspond à un changement temporaire de l'angle des liens entre les atomes de carbone de la chaîne principale provoqué par la déformation à haute vitesse. La deuxième hypothèse est que cette relaxation provient d'une modification temporaire de l'angle entre la chaîne principale et la chaîne latérale (ou le groupement latéral) d'un polymère causée par la déformation rapide, étant donné que les mesures ont été faites à partir d'une bande de vibration du cycle aromatique du PS. Une autre hypothèse est que cette relaxation pourrait être associée à un mouvement local du polymère. Il pourrait en effet s'agir d'un mouvement rapide qui se produit normalement dans le polymère et qui devient observable à cause de son effet sur l'orientation moléculaire.

Le temps  $\tau_1$  ne varie que très légèrement avec la Mw allant de 7 à 2 s à une vitesse de déformation de 1,6 cm/s, puis de 0,26 à 0,40 s à 46 cm/s pour les PS210 et PS900 respectivement. Cela est en accord avec le modèle de Doi-Edwards ainsi que les études de Tassin-Monnerie et de Messé puisque ce temps est indépendant de la Mw. De plus, les paramètres préexponentiels  $A_1$  sont

similaires, soit une différence maximale de 0,03 pour les deux PS. Les temps à 1,6 cm/s et à 46 cm/s sont différents. Cette différence provient du fait qu'il y a une relaxation des chaînes durant la déformation à 1,6 cm/s. Ceci provoque une atténuation de la courbe de relaxation, principalement au début, créant ainsi une augmentation artificielle du temps  $\tau_1$ . De plus, les temps obtenus par une déformation lente sont semblables à ceux obtenus par l'étude de Messé à une vitesse de déformation de 0,16 cm/s, soit de 16 à 1 s dépendamment de la température et de la technique utilisées.<sup>26</sup>

Les valeurs de  $\tau_2$  obtenues à une vitesse de 1,6 cm/s sont très similaires, soit de 84 à 72 s pour le PS210 et le PS900 respectivement. De plus, les  $A_2$  sont semblables, soit une différence maximale de 0,004 entre eux. Les temps obtenus sont similaires à ceux de Messé obtenu par PM-IRLD à des températures allant de  $T_g + 4$  à  $+ 10$  °C.<sup>26</sup> Par contre, il n'y a pas de différence des temps à la vitesse de 46 cm/s. Les temps obtenus vont bien au-delà du temps de mesure de 3,7 s du PAIRS et, donc, l'incertitude de ces derniers est grande. Cela ne permet pas une comparaison valable entre les deux vitesses pour ce temps.

Les temps  $\tau_3$  extraits à une vitesse de 1,6 cm/s varient fortement avec la Mw, allant de 3 400 à 15 300 s. Par contre, l'augmentation du temps avec la Mw à la puissance 1,6 ( $Mw^{1,6}$ ), tel que prédit par Messé, n'est pas obtenue. Le temps pour le PS900 devrait être de l'ordre de 30 000 s au lieu de 15 000 s. Néanmoins, ces deux temps se situent bien au-delà du temps de mesure qui est de 3 600 s du PM-IRSAS. Alors, cette différence entre la valeur extraite et celle attendue peut être considérée comme faisant partie de l'incertitude de ce temps. De plus, plusieurs études, telle que celle de Lapointe<sup>47</sup>, jugent que ce temps possède une très grande incertitude. Alors, la comparaison est plutôt relative, mais il est possible d'observer une augmentation avec la masse Mw du PS.

### 3.1.3. Effet de la température

L'effet de la température de déformation sur l'orientation d'un film a largement été étudié, mais pas à haute vitesse de déformation (en utilisant le PAIRS). De plus, cet effet sur le temps de relaxation  $\tau_0$  est étudié ici pour la première fois. Des mesures avec les deux polystyrènes de Mw différentes ont été effectuées à diverses températures au-dessus de leur  $T_g$ .

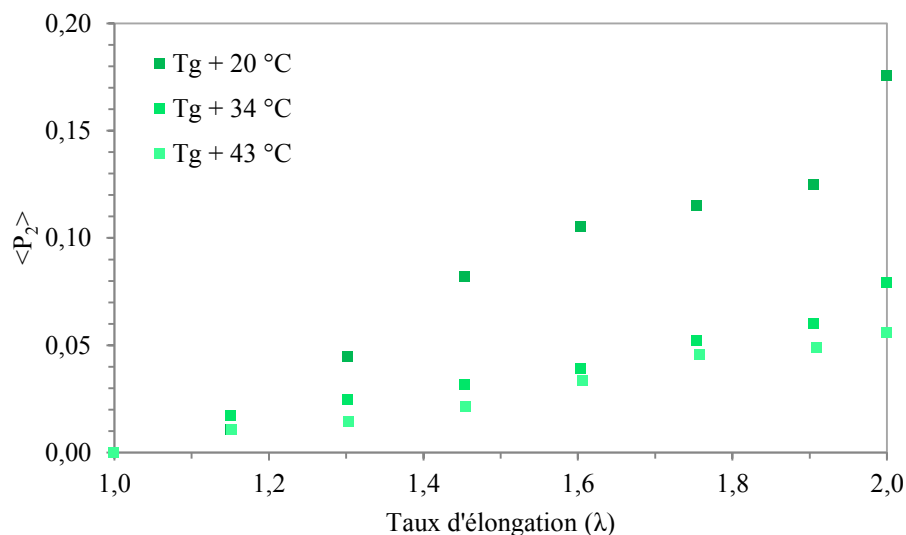


Figure 3.11 : Évolution du paramètre d'orientation  $\langle P_2 \rangle$  en fonction du taux de déformation du PS210 à Tg + 20, Tg + 34 et Tg + 43 °C, à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenue par PAIRS (bande à 1028 cm<sup>-1</sup>).

La Figure 3.11 présente l'augmentation de l'orientation en fonction du taux de déformation pour les trois températures. Il y a une augmentation importante de l'orientation lorsque la température de déformation se rapproche de la Tg. En effet,  $\langle P_2 \rangle$  est d'environ 2,6 fois plus élevé à Tg + 20 °C qu'à Tg + 34 et à Tg + 43 °C. Cette observation est en accord avec celles de Messé, Oultache et Mauran, qui ont tous observé une diminution de l'orientation avec l'augmentation de la température,<sup>6, 26-27</sup> causée par l'augmentation de la mobilité des chaînes avec la température qui permet leur relaxation, et ce même durant la déformation extrêmement rapide. Cette observation de la déformation sur une échelle de temps de moins de 50 ms est possible grâce à la résolution temporelle du PAIRS.

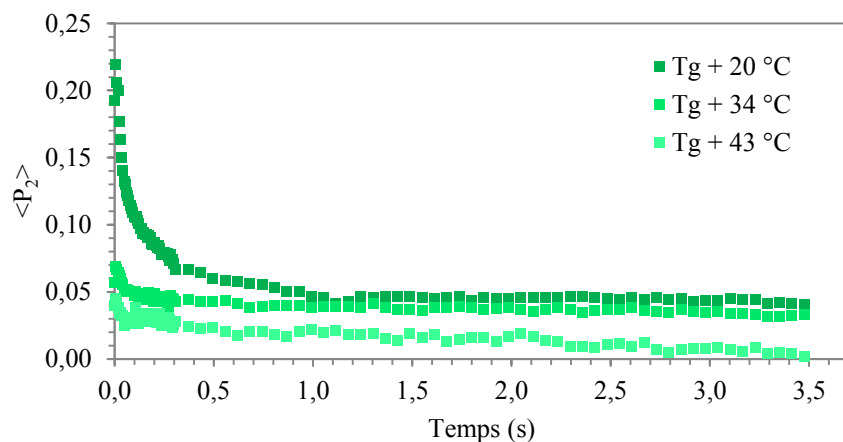


Figure 3.12 : Courbes de relaxation du PS210 à  $T_g + 20$ ,  $T_g + 34$  et  $T_g + 43$  °C, à  $\lambda = 2$  et à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenues par PAIRS (bande à  $1028\text{ cm}^{-1}$ ).

La Figure 3.12 présente la relaxation du PS210 à des températures de 20 à 43 °C au-dessus de sa  $T_g$ . La diminution de  $\langle P_2 \rangle$  au début de la relaxation, soit avant 0,3 s, est plus importante à  $T_g + 20$  °C qu'à  $T_g + 33$  et à  $T_g + 43$  °C. Toutefois, à long temps, la courbe à  $T_g + 43$  °C tend vers une valeur d'orientation nulle alors que celles à  $T_g + 20$  °C et  $T_g + 34$  °C tendent vers une valeur similaire de 0,005, ce qui signifie, qu'à température près de la  $T_g$ , la mobilité des chaînes diminue permettant de maintenir une orientation résiduelle.

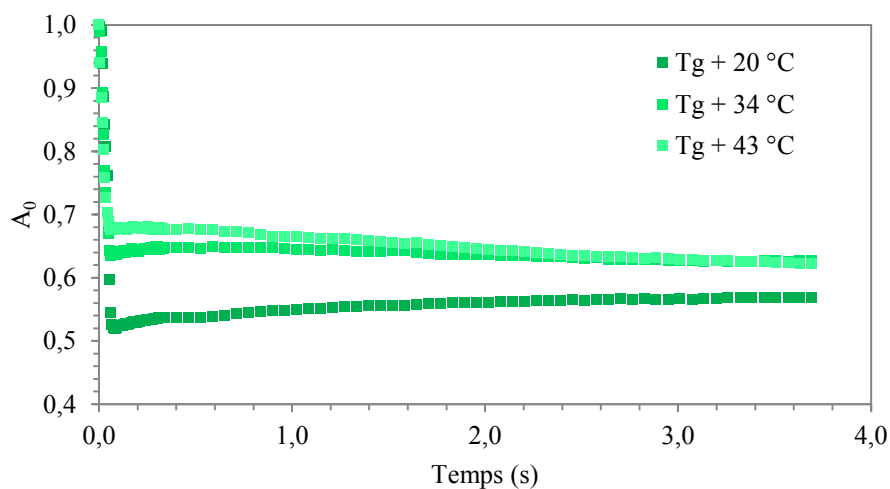


Figure 3.13 : Évolution de  $A_0$  durant et après la déformation du PS210 à  $T_g + 20$ ,  $T_g + 34$  et  $T_g + 43$  °C, à  $\lambda = 2$ , à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenues par PAIRS (bande à  $1028\text{ cm}^{-1}$ ).

La Figure 3.13 présente l'évolution de  $A_0$  (normalisée selon l'absorbance de l'échantillon isotrope avant la déformation) en fonction du temps à différentes températures. Il faut noter que le temps 0 s correspond au début de la déformation et non au début de la relaxation, comme dans les figures précédentes. Durant les premières ms, il y a une chute importante des valeurs de  $A_0$  en raison de l'amincissement causée par la déformation. Cette chute est beaucoup plus importante à  $T_g + 20$  °C qu'à  $T_g + 34$  et celle-ci l'est plus que celle à  $T_g + 43$  °C. Par la suite, il y a un rebond des courbes probablement causé par la déformation non-uniforme de l'échantillon. Cet effet de rebond semble plus important lorsque la température est près de la  $T_g$ . De plus, les courbes semblent vouloir tendre vers une valeur similaire. Cette valeur est quelque peu inférieure au  $A_0$  prédit à partir d'un coefficient de Poisson (de 0,5), ce qui suggère que la déformation rapide ne se fait pas à volume constant.

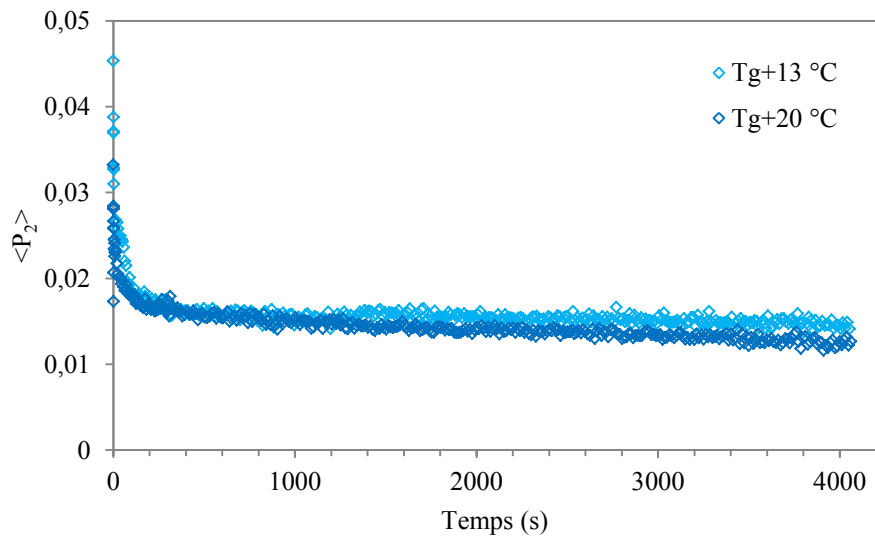


Figure 3.14 : Courbes de relaxation du PS900 à  $T_g + 13$  et  $T_g + 20$  °C, à  $\lambda = 2$ , à une vitesse de déformation de 1,6 cm/s obtenues par PM-IRSAS (bande à  $1028 \text{ cm}^{-1}$ ).

L'effet de la température est moins clair pour des vitesses de déformation lente tel qu'à la Figure 3.14. Cette dernière représente les courbes de relaxation du PS900 à  $T_g + 13$  et  $20$  °C. La différence entre les deux courbes au début de la relaxation est pratiquement négligeable jusqu'à 1000 s, ce qui signifie que la relaxation observée à haute vitesse de déformation n'est pas perceptible à des déformations lentes en accord avec la partie 3.1.1. Au-delà de 1 500 s, les courbes divergent légèrement. L'orientation de la courbe à  $T_g + 20$  °C diminue un peu plus rapidement à très long temps que celle de la courbe à  $T_g + 13$  °C grâce à la mobilité des chaînes.

Tableau 3.3 : Temps de relaxation du PS déformé par le PAIRS et le PM-IRSAS à différentes températures et masses molaires.

	$T - T_g$ (°C)	$\tau_0$ (s)	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
<b>PS210</b> (46 cm/s)	20	0,03	0,26	40	---	0,100	0,080	0,047	---
	34	0,03	0,21	14	---	0,020	0,010	0,042	---
	43	---	0,20	2	---	---	0,005	0,030	---
<b>PS900</b> (1,6 cm/s)	13	---	2	75	44 000	---	0,016	0,013	0,016
	20	---	2	73	15 000	---	0,009	0,008	0,016

Le Tableau 3.3 présente les temps de relaxation obtenus à différentes températures à deux vitesses de déformation. La déformation à haute vitesse a été effectuée sur des films de PS210 alors que la déformation à basse vitesse (1,6 cm/s) a été effectuée sur le PS900.

Le temps  $\tau_0$  obtenu pour le PS210 est similaire malgré l'augmentation de la température. Néanmoins, le paramètre préexponentiel  $A_0$  diminue de 80 %, allant de 0,100 à 0,020. Par contre, à la température de  $T_g + 43$  °C, cette relaxation est tellement rapide qu'il est impossible de la mesurer à l'aide à la fonction exponentielle du troisième ordre. Cela permet d'affirmer que ce temps dépend de la température, mais il est tellement court qu'il est difficile de le distinguer. La disparition apparente de ce processus de relaxation à haute température et à basse vitesse de déformation pourrait être une conséquence du phénomène de la température sur les temps de relaxation.<sup>26, 48</sup>

Le temps  $\tau_1$  diminue très légèrement avec l'augmentation de la température allant de 0,26 à 0,20 s pour le PS210, mais demeure fixe à 2 s pour le PS900. Les valeurs de temps obtenues sont tellement petites par rapport à la résolution temporelle et au temps de la déformation, aussi bien par le PAIRS que par le PM-IRSAS, qu'il est difficile d'observer l'effet de la température sur le temps  $\tau_1$ . Cet effet est par contre clairement observé par les paramètres préexponentiels. Ces derniers diminuent de plus de 90 % pour le PS210 et de 40 % pour le PS900 lors de l'augmentation de température. L'augmentation de la température permet d'affirmer que la relaxation du processus a se produit davantage durant la déformation. Cette observation est en accord avec l'étude sur le PS de Messé.<sup>26</sup>

Le temps  $\tau_2$  diminue lui aussi avec l'augmentation de la température allant de 40 à 2 s pour le PS210. De plus, son paramètre préexponentiel diminue d'au moins 35 % avec la température.

Toutefois, ces valeurs sont qualitatives à cause du temps d'acquisition limité du PAIRS. Le temps  $\tau_2$  est similaire pour le PS900, ne variant que de 75 à 73 s, mais le paramètre  $A_2$  diminue de plus de 35 %. Cette diminution est tout aussi en accord avec l'étude de Messé. Le temps  $\tau_3$  n'est pas extrait des mesures sur le PS210 puisqu'elles ont été effectuées avec le PAIRS. Néanmoins, ce temps diminue qualitativement avec l'augmentation de la température pour le PS900 et les paramètres préexponentiels sont identiques. Cela est encore une fois en accord avec l'étude de Messé qui a observé une diminution de 4 000 s à 200 s en passant de  $T_g + 4$  à  $+ 20$  °C. Une telle diminution des temps avec la température est prédite par le modèle de Doi-Edwards.

### 3.2. Étude de la déformation et de la relaxation du mélange PS/PD

Cette partie de l'étude sert à déterminer l'effet de la longueur des chaînes sur l'orientation à une vitesse de déformation de l'ordre des processus industriels sur des films de mélange de PS900/PD21. Cette partie a aussi pour but de déterminer son impact sur le temps  $\tau_0$ .

#### 3.2.1. Impact de la longueur des chaînes

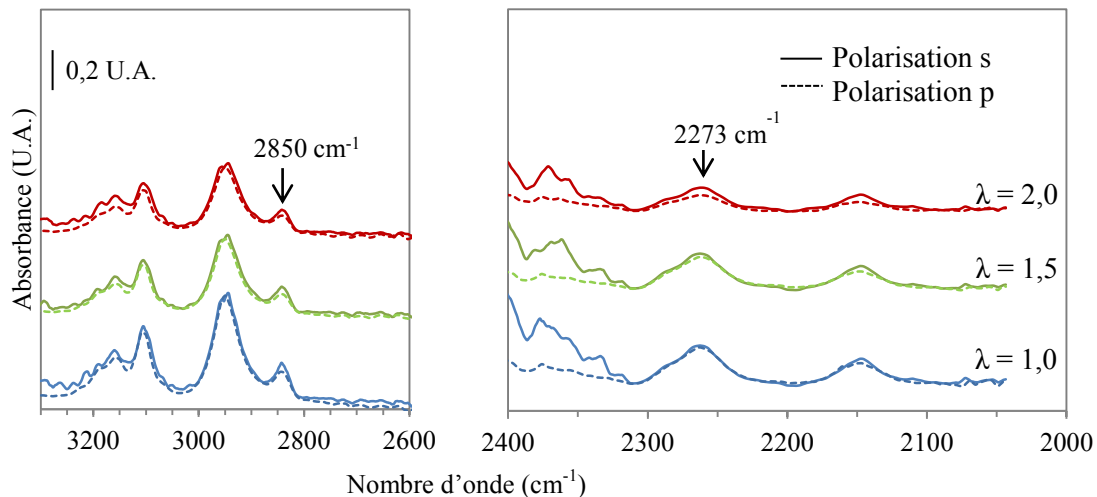


Figure 3.15 : Spectres infrarouge de polarisations p et s d'un échantillon de PS900/PD21 durant sa déformation à différents taux d'élongation et à une vitesse de 46 cm/s.

La Figure 3.15 présente une série de spectres de polarisation p et s d'un échantillon de PS900/PD21 à différents taux d'élongation durant la déformation du mélange de PS900/PD21 75/25 qui a été utilisé afin que les bandes utilisées possèdent une absorbance d'environ 0,2 U.A.



Avant la déformation ( $\lambda = 1$ ), les deux spectres polarisés p et s sont similaires. L'écart entre les spectres de polarisations s et p augmente légèrement avec le taux d'élongation à cause de l'orientation des chaînes. Notons que la bande entre 2300 et 2400  $\text{cm}^{-1}$  est due au  $\text{CO}_2$  de l'air, le spectromètre n'étant pas purgé.

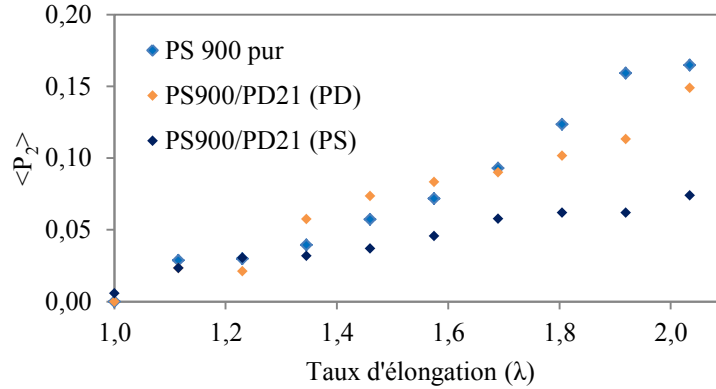


Figure 3.16 : Évolution du paramètre d'orientation  $\langle P_2 \rangle$  en fonction du taux d'élongation du PS900 pur et du mélange PS900/PD21 à  $T_g + 20$  °C et à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenus par PAIRS (bandes à 2850 et 2273  $\text{cm}^{-1}$ ).

La Figure 3.16 présente le paramètre  $\langle P_2 \rangle$  en fonction du taux d'élongation du mélange PS900/PD21 et du PS900 pur. L'orientation augmente quasi linéairement avec le taux de déformation. L'orientation à la fin de la déformation est environ 1,6 fois plus élevée pour le PS900 pur que pour PS900 dans le mélange. Cette différence est probablement causée par la présence des chaînes PD qui favorisent la mobilité des chaînes de PS dans le mélange durant la déformation en augmentant le volume libre et en diminuant le nombre moyen d'enchevêtrements par chaîne. Toutefois, le PD21 possède une orientation plutôt similaire à celle du PS900 pur durant la déformation. Siesler a lui aussi observé une diminution de l'orientation des longues chaînes de PS dans le mélange par rapport à celles du PS pur.<sup>29</sup> Par contre, la différence qu'il a observée est beaucoup moins importante. Ce résultat est fort probablement causé par la vitesse de déformation et le taux d'élongation ( $\lambda = 4$ ) utilisés par Siesler qui a permis une relaxation des chaînes pendant la déformation. Toutefois, on peut penser que notre reproductibilité de déformation est plus faible pour des vitesses très élevées puisque Pellerin et coll. ont observé des déformations identiques pour le PS et le PD à  $T_g + 8$  °C, à une vitesse de 0,16 cm/s et un taux d'élongation de 2.<sup>49</sup>

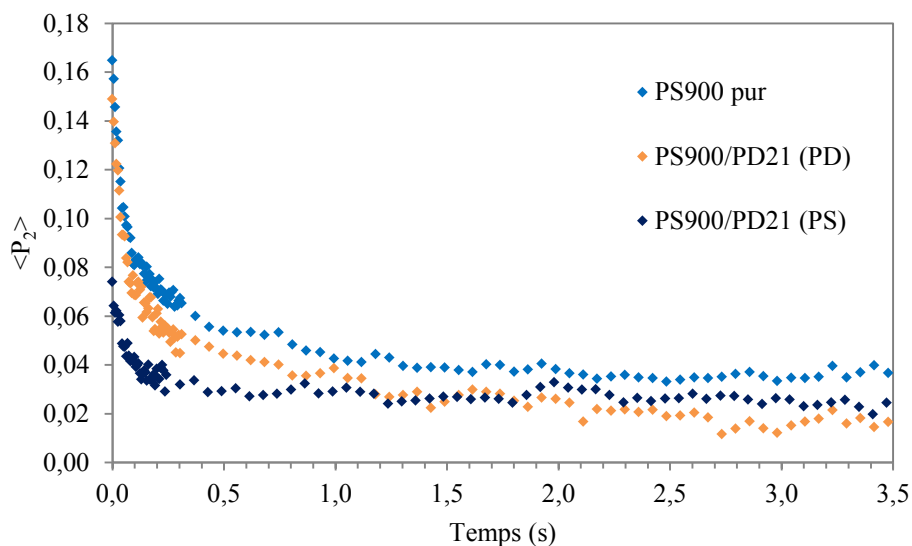


Figure 3.17 : Courbes de relaxation du PS900 pur et du mélange PS900/PD21 à  $T_g + 20$  °C, à  $\lambda = 2$  et à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenues par PAIRS en utilisant les bandes à 2850 et 2273  $\text{cm}^{-1}$ .

Les courbes de relaxation suite à la déformation sont représentées à la Figure 3.17. La décroissance initiale de l'orientation pour le PS900 pur est beaucoup plus importante que celle du PS900 dans le mélange et elle est légèrement supérieure à celle du PD21. Cette différence entre les deux PS est causée par la présence des chaînes de PD qui crée une augmentation du volume libre, provoquant ainsi une diminution de l'orientation des chaînes de PS dans le mélange. Cependant, à des temps longs, l'orientation du PS900 pur et celle du PS900 dans le mélange tendent vers une valeur similaire, d'environ 0,04. Par contre, celle des chaînes de faible Mw du PD21 semble continuer à décroître avec le temps alors qu'un plateau semble être atteint pour les PS de haute Mw, ce qui est en accord avec les études de Tassin, Siesler, Pellerin et Hayes.<sup>28-31, 49-50</sup> Ces auteurs ont observé une orientation résiduelle plus élevée pour les longues chaînes de PS que pour les courtes chaînes de PD. Ceci signifie que la relaxation est affectée par la Mw des chaînes présentes dans le mélange.

Tableau 3.4 : Temps de relaxation du mélange PS900/PD21 déformé à une vitesse de 46 cm/s obtenue par le PAIRS à  $T_g + 20$  °C.

Film		$\tau_0$ (s)	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$A_0$	$A_1$	$A_2$
PS900 pur		0,03	0,40	40	0,060	0,050	0,043
75/25	PD21	0,04	0,16	2	0,065	0,033	0,052
	PS900	0,05	0,30	17	0,057	0,010	0,047

Le Tableau 3.4 présente les temps de relaxation extraits des courbes de la Figure 3.17. Les valeurs obtenues du temps  $\tau_0$  ne varient que de 0,03 à 0,05 s dans les trois cas. Cette variation de 0,02 s se situe dans l'erreur expérimentale. De plus, les paramètres préexponentiels extraits sont très similaires. Ce temps est donc indépendant de la composition du film et de la Mw. Ce résultat paraît surprenant puisqu'à temps court, les courbes de relaxation sont différentes. Ces différences sont ainsi dues à la contribution relative du processus de relaxation associé au temps  $\tau_1$ . Ces résultats indiquent que cette relaxation très rapide provient de la chaîne entière. En effet, les mesures pour le PS pur et le PS dans le mélange effectuées avec les bandes à 1028 et 2850  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspondent respectivement à une vibration du groupement latéral phényle et du méthyle de la chaîne principale, sont similaires. Cette similitude des résultats suggère que le temps  $\tau_0$  ne provient pas uniquement d'un mouvement localisé de la chaîne. Toutefois, il est possible qu'il provienne d'un mouvement localisé qui a une répercussion sur toute la chaîne.

Il y a une diminution du temps  $\tau_1$  du PD21 et du PS900 dans le mélange, qui est respectivement de 0,16 et 0,30 s, comparativement à celui du PS900 pur qui est de 0,40 s. Cette réduction semble être principalement causée par l'effet du volume libre du mélange et l'effet de la longueur des chaînes dans le mélange. Il y a aussi une réduction du paramètre préexponentiel  $A_1$  entre le PS900 pur et le PS900 dans le mélange. Il est de 0,050 pour le PS900 pur alors que, pour le PS900 en mélange, il est de 0,010, ce qui représente une réduction de 80 %. Cet effet est probablement causé par l'effet de dilution des enchevêtrements dans le mélange qui permet au PS900 de relaxer plus rapidement que celui qui est pur à cause de la présence des chaînes de PD21 dont la Mw est inférieure à la masse critique d'enchevêtrements du PS (36 kg/mol).

Le temps  $\tau_2$  est de 2 s pour le PD21 et de 17 s pour le PS900 dans le mélange. Cette augmentation est causée par l'effet de la Mw tel que prédit par Tassin.<sup>19</sup> Les autres valeurs obtenues pour ce

temps sont bien au-delà du temps d'acquisition total de l'expérience et ne permettent donc pas une comparaison juste.

### 3.3. Étude de la déformation et de la relaxation du mélange PS/PVME

Cette dernière partie de l'étude porte sur l'effet de mélange sur le temps  $\tau_0$  à une vitesse de déformation de l'ordre des processus industriels pour des films composés d'un mélange de PS900 et de PVME. Cette partie a aussi pour but de déterminer l'impact de la nature du polymère sur ce temps. Les mélanges utilisés sont composés de PS900/PVME à 70/30 et à 60/40 et ils ont été utilisés en raison du changement des propriétés viscoélastiques et mécaniques des mélanges composés de plus de 30 % de PVME.<sup>18, 34</sup>

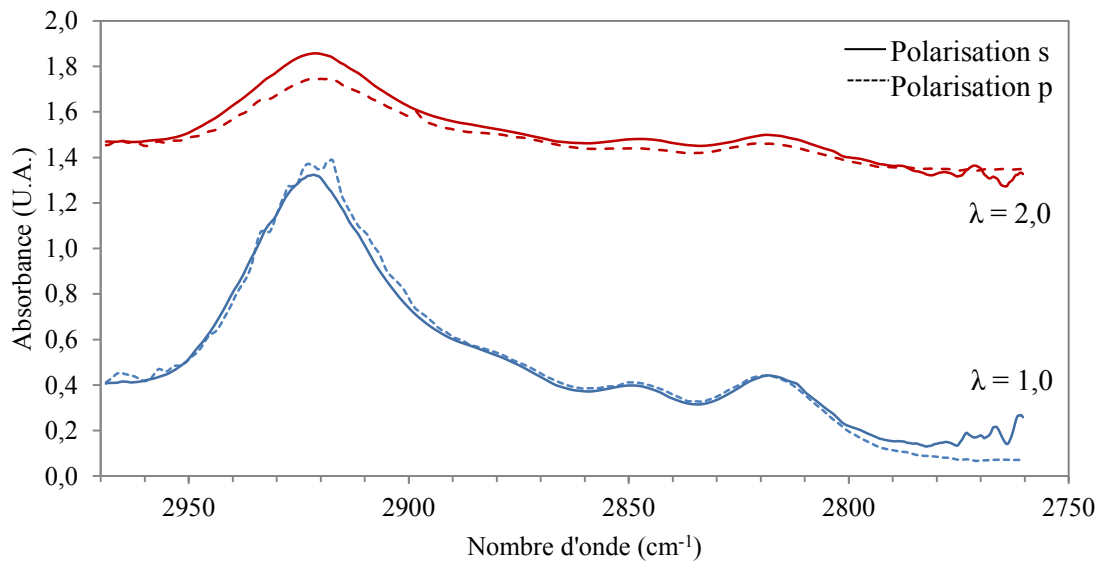


Figure 3.18 : Spectres infrarouge de polarisations p et s d'un échantillon de PS900/PVME (70/30) durant sa déformation à différents taux d'élongation et à une vitesse de déformation de 46 cm/s.

La Figure 3.18 présente les spectres de polarisations p et s d'un échantillon de PS900/PVME de composition 70/30 à différents taux d'élongation durant la déformation. Les deux spectres polarisés sont similaires avant la déformation ( $\lambda = 1$ ). Avec l'augmentation du taux d'élongation, il est possible d'observer une différence entre les deux spectres polarisés.

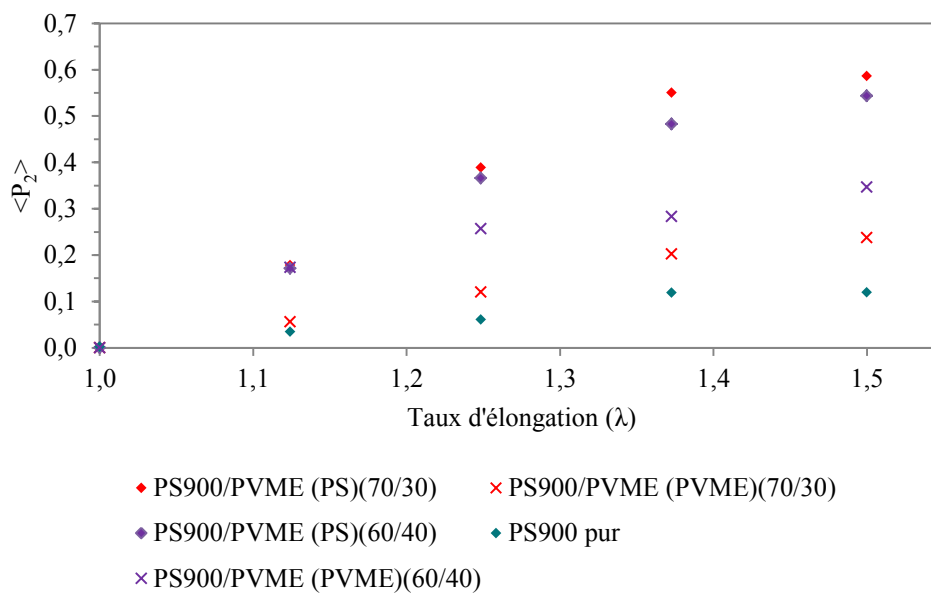


Figure 3.19 : Évolution du paramètre d'orientation  $\langle P_2 \rangle$  en fonction du taux de déformation pour le PS900 pur et le mélange PS900/PVME à des compositions de 70/30 et 60/40, à  $T_g + 20$  °C et à une vitesse de déformation de 46 cm/s, obtenue par PAIRS (bandes à 2850 et 2820  $\text{cm}^{-1}$ ).

La Figure 3.19 présente le paramètre  $\langle P_2 \rangle$  en fonction du taux d'élongation pour le PS et le PVME dans les deux mélanges PS900/PVME. La courbe du PS900 pur est également montrée comme référence. Il est observé que l'orientation maximale du PS900 dans le mélange 70/30 est de 0,58, comparativement au PS pur et au PVME dans le mélange qui sont respectivement de 0,12 et 0,24. Cette orientation est ainsi 4 fois plus élevée pour le PS900 dans le mélange 70/30 que dans le PS900 pur. De plus, l'orientation du PS900 dans le mélange 60/40 est très similaire à celle dans le mélange 70/30, une différence de seulement 0,04. Par ailleurs, l'orientation du PVME dans le mélange 60/40 est de 0,34, soit supérieure à l'orientation de 0,24 du PVME dans le mélange 70/30. Ces observations sont similaires à l'étude de Pellerin et coll. pour une vitesse de déformation de 0,16 cm/s à l'exception que le PS dans le mélange 60/40 possédait une orientation plus élevée que celui dans le mélange 70/30.<sup>34</sup> Bien que la température utilisée par Pellerin et coll. était de  $T_g + 8$  °C, les valeurs  $\langle P_2 \rangle$  que nous avons obtenues sont nettement plus élevées (3 fois) que les siennes. Cette énorme différence est causée par la grande vitesse de déformation. Les écarts observés à la figure ci-dessus entre les différents PS des mélanges et le PS pur peuvent être expliqués par la très large région de transition vitreuse des mélanges. En effet, la  $T_g$  des mélanges PS900/PVME atteint une cinquantaine de degrés à cause des nanohétérogénéités de composition chimique du mélange miscible et, donc, la  $T_g$  déterminée se

situé au milieu de cette transition. Les mesures de déformation et de relaxation ont lieu dans cette zone de transition et non au-dessus, tel que lors des mesures précédentes avec le PS pur et le mélange PS/PD. La température utilisée pour déformer le mélange PS/PVME 70/30 correspond à  $T_{g_f} - 17 \text{ °C}$  et à  $T_{g_f} - 4 \text{ °C}$  pour le mélange 60/40. Les températures utilisées sont donc largement inférieures à la  $T_g$  effective du PS dans les mélanges. Au contraire, le PS pur est déformé à une température qui correspond à  $T_{g_f} + 16 \text{ °C}$ , ce qui entraîne une relaxation plus rapide que celle du PS dans les mélanges. Par ailleurs, il est possible d'observer que la diminution de la fraction massique du PS dans le mélange provoque une augmentation de l'orientation de PVME. Cette observation est en accord avec l'étude de Pellerin et coll. qui avait effectué des mesures jusqu'à une composition de 50/50.<sup>34</sup>

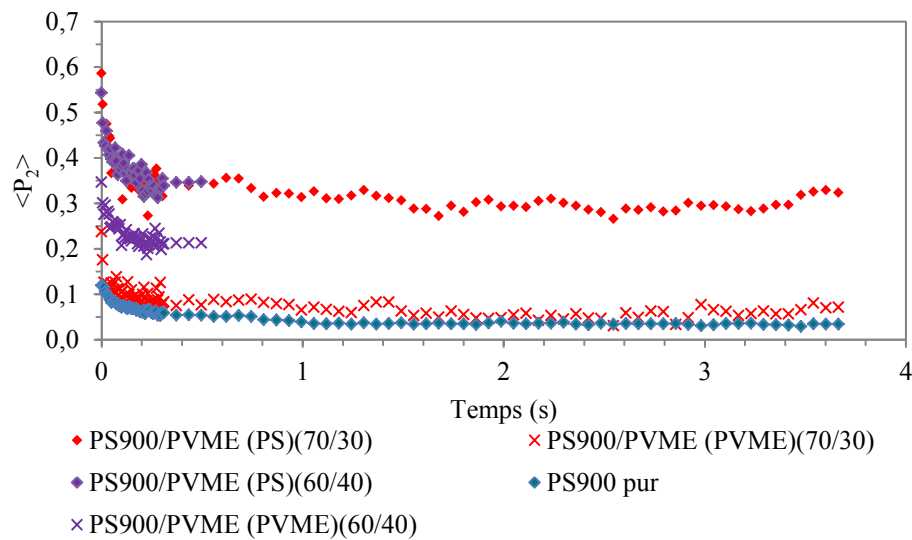


Figure 3.20 : Courbes de relaxation du PS900 pur et des mélanges PS900/PVME à des compositions de 70/30 et 60/40 à  $T_g + 20 \text{ °C}$ , à  $\lambda = 1,5$  ainsi qu'à une vitesse de déformation de 46 cm/s obtenues par PAIRS (bandes à 2850 et 2820  $\text{cm}^{-1}$ ).

La Figure 3.20 présente la relaxation suite à la déformation de la Figure 3.19. Les courbes obtenues pour le mélange 60/40 sont plus courtes en raison d'un problème intermittent du déclencheur qui permet d'activer le détecteur en même temps que la déformation de l'étireuse pneumatique. L'amplitude de la relaxation au tout début, soit jusqu'à 0,3 s, est beaucoup plus importante pour le PS900 dans les mélanges que les PVME et le PS900 pur. L'orientation du PS dans les deux mélanges tend vers une même valeur de 0,3. Par contre, l'orientation du PS pur et du PVME dans le mélange 70/30 sont plutôt similaires à partir de 0,2 s. À des temps longs, l'orientation du PVME tend respectivement vers une valeur de 0,2 et de 0,04 pour les mélanges 60/40 et 70/30. Toutefois, les courbes obtenues par les films de PS900/PVME 60/40 ne

représentent qu'une moyenne de trois mesures en raison de la difficulté à les déformer. L'orientation finale du PS dans les mélanges est environ dix fois plus élevée que celle du PS900 pur. Ceci peut être causé par l'effet de mélange qui permet au PS d'augmenter son orientation par la présence du PVME grâce à leurs interactions. Ces observations concordent avec celles des études de Pellerin et coll.<sup>15,34</sup> Ce phénomène peut aussi être expliqué par l'effet de la température tel que proposé par Pellerin et coll. La différence température signifie que le PS du mélange à 60/40 se trouve à une température relative plus élevée que celui à 70/30, ce qui explique les valeurs d'orientation qui sont plus élevées pour le PS.

Tableau 3.5 : Temps de relaxation des mélanges PS900/PVME déformé à une vitesse de 46 cm/s obtenue par le PAIRS à  $T_g + 20$  °C et à un taux de déformation de 1,5.

Film		$\tau_0$ (s)	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$A_0$	$A_1$	$A_2$
PS900 pur		0,04	0,49	26	0,043	0,040	0,037
70/30	PVME	0,006	0,10	4	0,111	0,037	0,092
	PS900	0,04	1,9	260	0,230	0,092	0,265
60/40	PVME	0,01	0,38	---	0,092	0,056	0,064
	PS900	0,03	0,08	---	0,099	0,063	0,382

Les temps de relaxation extraits des courbes sont donnés au Tableau 3.5. Le temps  $\tau_0$  est similaire pour le PS pur et pour celui du PS des mélanges, soit  $0,04 \pm 0,01$  s. Par ailleurs en comparant les valeurs du PS au Tableau 3.5 avec celles du PS900/PD21 et du PS900 pur à  $\lambda = 2,0$  au Tableau 3.4, les temps obtenus se situent tous dans la même gamme, soit quelques dizaines de ms. Alors, le temps  $\tau_0$  semble indépendant de la composition du mélange ainsi que du taux de déformation. Toutefois, la valeur obtenue pour le PVME des mélanges est de 0,006 et 0,01 s. Bien que ce temps se situe aussi dans la gamme de l'erreur expérimentale, il est de l'ordre de la ms. Cet écart entre les valeurs pour le PS et le PVME porte à croire que ce temps est propre à chaque polymère, c'est-à-dire qu'il dépend de sa structure chimique. Toutefois, les valeurs obtenues pour le PS pour les bandes à 1028 et 2850  $\text{cm}^{-1}$  suggèrent que cela provient de la chaîne entière et non uniquement d'un mouvement de la chaîne latérale.

Le temps  $\tau_1$  pour le PS900 pur est de 0,49 s alors que celui du PS dans le mélange 70/30 est de 1,9 s. Cette augmentation d'un facteur 4 est provoquée par l'effet du mélange. Bien que les conditions de déformation étaient très différentes, Pellerin et coll. ont aussi observé une

augmentation de  $\tau_1$  d'un tel facteur lors de mesures à plus basse vitesse (1,6 cm/s) et à  $T_g + 15$  °C.<sup>34</sup> Cet effet est aussi observé sur les paramètres préexponentiels qui augmentent de 0,040 à 0,092. Le temps obtenu pour le PVME est 19 fois inférieur à celui du PS du mélange et cinq fois inférieur à celui du PS pur. Les temps obtenus pour le mélange 60/40 ne sont pas discutés en raison du faible temps de mesure. Les valeurs du temps  $\tau_2$  sont trop élevées par rapport au temps de mesure pour effectuer une comparaison juste. Toutefois, l'ajout de PVME au PS permet non seulement de changer les propriétés du PS, mais aussi celle du PVME dans les mélanges.



## Chapitre IV : Conclusion et perspectives

L'objectif de cette étude était d'étudier l'orientation et la relaxation de systèmes connus suite à une déformation extrêmement rapide, de l'ordre de la mise en forme industrielle. Ces mesures ont été effectuées avec le PAIRS, un appareil permettant des mesures appropriées à cette vitesse grâce à sa résolution temporelle de quelques ms. Le PM-IRSAS, possédant une résolution temporelle de quelques centaines de ms, a également été utilisé à des fins de comparaison. En premier lieu, des mesures de PS à différentes vitesses de déformation, soit 0,16, 1,6 et 46 cm/s, ont été effectuées. Les courbes de relaxation obtenues à haute vitesse ont révélé la présence d'un temps de relaxation  $\tau_0$ , qui n'est pas prédite par les modèles et qui n'a jamais été observé auparavant à cause de la résolution temporelle des instruments utilisés. Ce temps se situe au tout début de la relaxation et il est de l'ordre de quelques dizaines de ms. Des mesures ont été effectuées en variant deux paramètres, soit la  $M_w = 210$  et  $900$  kg/mol du polymère et la température. Les temps obtenus pour les deux PS sont identiques. Toutefois, les mesures effectuées en variant la température de déformation, soit à  $T_g + 20$ ,  $+ 34$  et  $+ 43$  °C, ont révélé que  $\tau_0$  est affecté par ce paramètre. À  $T_g + 20$  et  $+ 34$  °C, les temps obtenus sont identiques en tenant compte de l'erreur expérimentale, mais le paramètre préexponentiel diminue de 80 % à  $T_g + 34$  °C par rapport à celui à  $T_g + 20$  °C. De plus, à  $T_g + 43$  °C, il est impossible de déterminer  $\tau_0$ , car cette relaxation est trop rapide. Donc,  $\tau_0$  dépend de la température, mais il est indépendant de la  $M_w$ . Deux hypothèses sont émises dans cette étude pour expliquer cette relaxation. La première hypothèse est qu'elle provient d'un changement de l'angle des liens entre les atomes de la chaîne principale du polymère, et la deuxième est qu'elle correspond à un changement de l'angle entre la chaîne principale et la chaîne latérale du polymère.

Le second et principal objectif de ce projet était de mesurer et de comprendre l'impact de la longueur des chaînes sur l'orientation de films de polymère lors de déformations rapides ainsi que durant la relaxation en utilisant un mélange de PS et de PD de  $M_w$  différentes. Les mesures obtenues par PAIRS ont montré une orientation similaire pour le PS pur et le PD durant la déformation. L'orientation à la fin de la déformation est 1,6 fois moins élevée pour le PS dans le mélange que pour le PS pur. Cette différence est causée par la présence des chaînes de PD qui augmentent le volume libre et diminuent la densité d'enchevêtrements dans le mélange. Les courbes de relaxation obtenues sont différentes les unes par rapport aux autres au début de la relaxation. À temps longs, l'orientation du PS pur et du PS dans le mélange tend vers une valeur similaire de 0,04 alors que celle du PD semble vouloir tendre vers zéro. Les temps de relaxation,  $\tau_0$ , extraits

des courbes sont similaires dans les trois cas. D'ailleurs,  $\tau_0$  est extrait en utilisant différentes bandes, 1028 et 2850  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à des vibrations de la chaîne principale et latérale du polymère. Alors,  $\tau_0$  provient de la chaîne en entier. De plus,  $\tau_0$  semble alors indépendant de la composition du film, et ce même si le PD possède une  $M_w$  près de la masse critique pour former un réseau d'enchevêtrements. Toutefois, les temps  $\tau_1$  extraits sont différents dans les trois cas : celui du PS pur est supérieur à celui du PS dans le mélange, qui est lui-même supérieur à celui du PD. Cet effet est probablement causé par l'effet de dilution des enchevêtrements présents dans le mélange.

Une étude préliminaire sur l'effet de mélange du PS avec le PVME à des compositions de 70/30 et de 60/40 sur le nouveau temps a été effectuée. Les temps de relaxation  $\tau_0$  sont similaires pour le PS pur et celui des mélanges. Toutefois, les temps  $\tau_0$  obtenus pour le PVME des mélanges sont trois à quatre fois inférieurs à ceux des PS. Ce temps semble donc être propre à chaque polymère et provenir du polymère entier.

Cette étude ne permet pas de déterminer concrètement la nature de la relaxation associée à  $\tau_0$  et des études plus approfondies à ce sujet sont nécessaires. Afin d'éclaircir les hypothèses, il faut se demander si cette relaxation provient seulement de la chaîne latérale du polymère. Alors, il faudrait changer de système, c'est-à-dire utiliser un polymère qui ne possède pas de chaîne latérale telle que le PET et le PPO. Par contre, ces derniers peuvent cristalliser sous contrainte, ce qui pourrait limiter notre capacité à étudier leur déformation à hautes vitesses. Il serait possible de développer un dispositif permettant d'effectuer des mesures à l'état fondu, mais la mobilité des chaînes serait probablement trop élevée à de telles températures pour pouvoir observer adéquatement cette relaxation. Néanmoins, il serait possible d'utiliser des plastifiants afin de restreindre leur mobilité. Cependant, la présence de ces derniers peut avoir un impact majeur sur l'orientation durant la déformation ainsi que la relaxation. Donc, il faudrait aussi étudier cet impact sur la cinétique de déformation et de relaxation des polymères en utilisant différentes compositions. Toutefois, il faut valider précisément la provenance de  $\tau_0$  en se posant une seconde question : est-ce que cette relaxation provient seulement de la chaîne principale ou de la chaîne latérale, ou s'agit-il d'une contribution des deux? Il faudrait utiliser des systèmes dont la différence est plus importante que celles utilisées dans cet ouvrage. Alors, l'utilisation de polymères qui possèdent différentes chaînes latérales telles que le polycyanoacrylate de méthyle dont il est possible de modifier le groupement méthyle pour avoir un octyle, serait tout à fait approprié. Il faut également se questionner sur la reproductibilité des déformations et des temps

de relaxation. Alors, il serait intéressant d'effectuer des mesures en utilisant un système élastomère thermoplastique similaire à celui de Stasiak<sup>51</sup> qui a utilisé des copolymères blocs de polystyrène/polyisobutylène et de polystyrène/polyisoprène afin de mesurer des déformations cycliques rapides. Ce type de mesures, en utilisant le PAIRS, permettrait d'observer la reproductibilité cyclique non seulement du temps  $\tau_0$  mais aussi celle des temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$  en utilisant un seul et même échantillon pour plusieurs déformations. Il faut aussi se questionner sur l'impact des interactions des chaînes de polymère sur la relaxation  $\tau_0$ . Ainsi, on pourrait utiliser un film de nanocomposites, tel que celui de Yuan et coll. composé de PS et de nanotubes de carbone.<sup>48, 52</sup> Ceci permettrait d'observer l'impact possible des restrictions de mouvements des chaînes de PS causées par la présence des nanotubes sur les temps de relaxation.

## Références

1. Lauprêtre, J.; Halary, J.L., *De la macromolécule au matériau polymère*. Édition Belin, Paris, **2006**.
2. Gnanou, Y.; Fontanille, M., *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod, Paris, **2002**.
3. Gennes, P. G., *Journal of Chemical Physics*, **1971**, *55* (2), 572-579.
4. (a) Doi, M.; Edwards, S. F., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, **1978**, *74*, 1818-1832; (b) Doi, M.; Edwards, S. F., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, **1978**, *74*, 1802-1817; (c) Doi, M.; Edwards, S. F., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, **1978**, *74*, 1789-1801.
5. Ward, I. M., *Structure and properties of oriented polymers*. 2<sup>ième</sup> édition, Chapman & Hall, London, **1997**.
6. Mauran, D., Mémoire de Maîtrise, *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*. Université de Montréal, **2008**.
7. Pellerin, C., Thèse de Doctorat, *Étude de l'orientation moléculaire des polymères et des mélanges polymères par spectroscopie infrarouge avec modulation de polarisation*. Université Laval, **2002**.
8. Messé, L., Thèse de Doctorat, *Orientation et relaxation dans le polystyrène et des mélanges miscibles à base de polystyrène: étude par modulation de polarisation infrarouge et biréfringence*. Université Laval, **1998**.
9. Lafrance, C.-P.; Prud'homme, R. E., *Polymer*, **1994**, *35* (18), 3927-3935.
10. Toki, S.; Sics, I.; Ran, S.; Liu, L.; Hsiao, B. S.; *Macromolecules*, **2002**, *35* (17), 6578-6584.
11. Toki, S.; Sics, I.; Ran, S.; Liu, L.; Hsiao, B. S., *Polymer*, **2003**, *44* (19), 6003-6011.
12. Kumar, S.; Stein, R. S., *Journal of Applied Polymer Science*, **1987**, *34* (4), 1693-1701.
13. Buffeteau, T.; Pézolet, M., *Linear Dichroisme in Infrared Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Chichester, **2002**, vol. 1.
14. Farbos, B.; Mauran, D.; Pellerin, C., *Vibrational Spectroscopy*, **2009**, *51* (1), 34-38.
15. Pellerin, C.; Prud'homme, R. E.; Pézolet, M.; Weinstock, B. A.; Griffiths, P. R., *Macromolecules*, **2003**, *36* (13), 4838-4843.
16. Griffiths, P. R.; Hirsche, B. L.; Manning, C. J., *Vibrational Spectroscopy*, **1999**, *19* (1), 165-176.
17. Colby, R.H.; Rubinstein, M., *Polymer physics*. Édition Oxford, Angleterre, **2003**.

18. Abtal, E.; Prud'homme, R. E., *Macromolecules*, **1994**, *27* (20), 5780-5786.
19. Tassin, J. F.; Monnerie, L., *Macromolecules*, **1988**, *21* (6), 1846-1854.
20. Tassin, J. F., *Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire*. ed. Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères, France, **1986**, vol. 8.
21. Lee, A.; Wool, R. P., *Macromolecules*, **1987**, *20* (8), 1924-1927.
22. Tassin, J. F.; Monnerie, L.; Fetters, L. J., *Macromolecules*, **1988**, *21* (8), 2404-2412.
23. Gedde, U. W., *Polymer Physics*. Kluwer academic Publishers, Pays-bas, **1999**.
24. Lefebvre, D.; Jasse, B.; Monnerie, L., *Polymer*, **1983**, *24* (10), 1240-1244.
25. Jasse, B.; Koenig, J. L., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1979**, *17* (5), 799-810.
26. Messé, L.; Pézolet, M.; Prud'homme, R. E., *Polymer*, **2001**, *42* (2), 563-575.
27. Oultache, A. K.; Kong, X.; Pellerin, C.; Brisson, J.; Pézolet, M.; Prud'homme, R. E., *Polymer*, **2001**, *42* (21), 9051-9058.
28. Tassin, J. F.; Baschwitz, A.; Moise, J. Y.; Monnerie, L., *Macromolecules*, **1990**, *23* (6), 1879-1881.
29. Siesler, H. W.; Hayes, C.; Bokobza, L.; Monnerie, L., *Macromolecular Rapid Communications*, **1994**, *15* (6), 467-473.
30. Hayes, C.; Mendes, E.; Bokobza, L.; Boué, F.; Monnerie, L., *Macromolecular Symposia*, **1995**, *94* (1), 227-242.
31. Hayes, C.; Bokobza, L.; Boué, F.; Mendes, E.; Monnerie, L., *Macromolecules*, **1996**, *29* (14), 5036-5041.
32. Faivre, J. P.; Jasse, B.; Monnerie, L., *Polymer*, **1985**, *26* (6), 879-883.
33. Jasse, B.; Tassin, J. F.; Monnerie, L., *Progress in Colloid & Polymer Science*, **1993**, *92*, 8-22.
34. Pellerin, C.; Prud'homme, R. E.; Pézolet, M., *Macromolecules*, **2000**, *33* (19), 7009-7015.
35. Pellerin, C.; Pelletier, I.; Pézolet, M.; Prud'homme, R. E., *Macromolecules*, **2003**, *36* (1), 153-161.
36. Kim, J. K.; Son, H. W., *Polymer*, **1999**, *40* (24), 6789-6801.
37. Pellerin, C.; Prud'homme, R. E.; Pézolet, M., *Polymer*, **2003**, *44*, 3291-3297.
38. Buffeteau, T.; Desbat, B.; Pézolet, M.; Turlet, J. M., *Journal de chimie physique*, **1993**, *90*, 1467-1489.
39. Buffeteau, T.; Desbat, B.; Besbes, S.; Nafati, M.; Bokobza, L., *Polymer*, **1994**, *35* (12), 2538-2541.
40. Drake, A. F., *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **1986**, *19* (3), 170-180.

41. Liang, Y.; Mauran, D.; Prud'homme, R. E.; Pellerin, C., *Applied Spectroscopy*, **2008**, 62 (9), 941-947.
42. Elmore, D. L.; Tsao, M.-W.; Frisk, S.; Chase, D. B.; Rabolt, *Applied Spectroscopy*, **2002**, 56 (2), 145-149.
43. Pellerin, C.; Snively, C. M.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F., *Applied Spectroscopy*, **2004**, 58 (6), 639-646.
44. Salzer R.; Siesler, H. W., *Infrared and Raman Spectroscopic Imaging*. Édition Wiley-vch, Allemagne, **2009**.
45. Pelletier, I.; Pellerin, C.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F., *Applied Spectroscopy*, **2005**, 59 (2), 156-163.
46. Messé, L.; Prud'homme, R. E., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2000**, 38 (10), 1405-1415.
47. Lapointe, F., Mémoire de Maîtrise, *Étude spectroscopique de la dynamique de relaxation d'orientation d'un mélange de polymères formant des liens hydrogènes*. Université Laval, **2006**.
48. Ferry, J. D., *Viscoelastic properties of polymers*. Wiley, New York, **1980**.
49. Pellerin, C.; Rousseau, M.-E.; Côté, M.; Pézolet, M., *Macromolecular Symposia*, **2005**, 220 (1), 85-98.
50. Pellerin, C.; Pézolet, M.; Griffiths, P. R., *Macromolecules*, **2006**, 39 (19), 6546-6551.
51. Stasiak, J.; Zaffora, A.; Costantino, M. L.; Moggridge, G. D., *Soft Matter*, **2011**, 7 (24), 11475-11482.
52. Yuan, C.; Wang, J.; Chen, G.; Zhang, J.; Yang, J., *Soft Matter*, **2011**, 7 (8), 4039-4044.

