

Université de Montréal

**ÉTUDE DU POLYMORPHISME DE LA
POLY(PIVALO)LACTONE ORIENTÉE**

Par
JIE DONG

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maîtrise en Chimie

AVRIL 2006

© Jie Dong, 2006



AVIS

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

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

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

NOTICE

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

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

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

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :
ÉTUDE DU POLYMORPHISME DE LA
POLY(PIVALO)LACTONE ORIENTÉE

Présenté par :

Jie DONG

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Christian Pellerin

président-rapporteur

Robert E. Prud'homme

directeur de recherche

André L. Beauchamp

membre du jury

Remerciement

En préambule, je souhaite remercier les personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont ainsi contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie d'abord mon directeur de recherche, le professeur Robert E. Prud'homme, directeur du Département de chimie de l'Université de Montréal, qui non seulement m'a beaucoup aidé dans mon sujet de recherche et la rédaction de ce mémoire, mais a aussi consacré beaucoup de temps à régler mes problèmes d'admission, de frais de scolarité et de transition de programme. Sans lui, j'aurais sans doute été découragé par ces difficultés.

Ensuite, je tiens à remercier le Dr. Yubao Zhang pour m'avoir enseigné la technique de la diffraction des rayons X et pour m'avoir éclairé lors de nombreuses discussions profitables. Avant mon arrivée ici, je n'avais jamais utilisé un appareil de diffraction des rayons X; à mon départ, je suis même capable de résoudre les problèmes de cet appareil.

L'aboutissement de ce mémoire a aussi été facilité par l'aide apportée par tous les collègues dans mon groupe de recherche. J'aimerais remercier particulièrement Matthieu Jalabert et Frédéric Céré pour les nombreuses corrections de mon français, qui est parfois difficile à comprendre.

Enfin, j'exprime ma gratitude à ma famille et à tous mes proches qui m'ont toujours soutenu pendant ces dernières années extraordinaires.

Résumé

La poly(pivalo)lactone, ou PPL, est un polyester qui présente du polymorphisme. Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de l'étirement et de la température de relaxation sur le polymorphisme de la fibre de PPL par des mesures mécaniques, thermodynamiques (DSC) et par diffraction des rayons X aux grands et aux petits angles. Par étirement de la fibre à la température ambiante, le pourcentage de la phase β peut atteindre 90% avec un taux d'étirement de 70%. Si la fibre étirée est laissée à relaxer à une température au-dessus de 90°C, le pourcentage de phase β chute rapidement pendant les premières minutes, puis diminue plus lentement par la suite. Une relation linéaire peut décrire ce changement du pourcentage de phase β en fonction du logarithme du temps. L'étude de la diffraction aux petits angles indique que l'augmentation de la température de recuit intensifie et déplace le pic vers les petits angles tout en le rendant plus étroit; la période longue de la fibre recuite pendant 18 heures passe alors de 72 (110°C) à 93 Å (160°C). De plus, nous avons mesuré $\langle P_2 \rangle_c = 0,83$ pour la fibre avant l'étirement, et 0,64 pour la fibre 100% étirée. Enfin, grâce à la théorie du taux d'équilibre, nous avons trouvé une variation d'enthalpie libre $\Delta G^* = 19,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour la transition α - β de la fibre de PPL.

Mots clés : polymorphisme, poly(pivalo)lactone, diffraction des rayons X, transition α - β , orientation, relaxation

Summary

Poly(pivalo)lactone, or PPL, is a polyester which presents polymorphism. In this work, we studied the effect of the stretching and annealing temperature on the polymorphism of PPL fibres by mechanical and thermodynamic (DSC) analyses, and by wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and small-angle X-ray scattering (SAXS). At room temperature, the fraction of the β phase can reach 90% with a fibre stretched 70%. During the relaxation of the stretched fibre at a temperature above 90°C, the fraction of β phase falls quickly during the first minutes, and then decreases more slowly. A linear relationship can describe this change of the fraction of β phase as a function of the logarithm of time. A SAXS study shows that an increase in the annealing temperature intensifies and shifts the peak towards smaller angles; the peak becomes narrower and the long period of the fibre annealed 18 hours changes from 72 (110°C) to 93 Å (160°C). Furthermore, we have obtained $\langle P_2 \rangle_c = 0.83$ for the PPL fibre before stretching, and 0.64 for a fibre stretched 100%. Finally, through the equilibrium rate theory, we found a difference in free energy of $\Delta G^* = 19.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the α - β transition of the PPL fibre.

Key words: polymorphism, poly(pivalo)lactone, X-ray diffraction, α - β transition, orientation, relaxation

Table des matières

<u>CHAPIRE 1 - INTRODUCTION</u>	1
1.1 GÉNÉRALITÉS	1
1.2 LE POLYMORPHISME	3
1.3 LA TRANSITION CRISTALLINE (α - β)	7
1.4 LES POLY- β -PROPIOLACTONES	9
1.5 LA POLY(PIVALO)LACTONE.....	11
1.6 OBJECTIFS DE CE TRAVAIL	15
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 1	16
<u>CHAPIRE 2 - PARTIE EXPÉRIMENTALE</u>	21
2.1 ÉCHANTILLONS	21
2.2 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ÉTIRÉS	21
2.3 ANALYSES DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	23
2.3.1 <i>Généralités</i>	23
2.3.2 <i>Mesures des propriétés mécaniques</i>	25
2.4 ANALYSE DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES	25
2.4.1 <i>Calorimétrie enthalpique différentielle (DSC)</i>	25
2.4.2 <i>Mesures DSC</i>	25
2.5 DIFFRACTION DES RAYONS X	26
2.5.1 <i>Théorie</i>	26
2.5.2 <i>Paramètre d'orientation $\langle P_2 \rangle$</i>	28
2.5.3 <i>Appareil de diffraction des rayons X</i>	31

2.6 ANALYSE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X	32
2.6.1 Généralités.....	32
2.6.2 Spectres avec le détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$	34
2.6.3 Spectres avec le détecteur centré à $2\theta = 30^\circ$	37
2.6.4 Spectres de diffusion des rayons X aux petits angles	38
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 2	40
<u>CHAPIRE 3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION.....</u>	42
3.1 ANALYSE THERMIQUE	42
3.2 ANALYSE MÉCANIQUE.....	44
3.3 ANALYSE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X AUX GRANDS ANGLES.....	47
3.3.1 Effet de l'étirement	47
3.3.2 Effet de la température sur la relaxation.....	51
3.4 ANALYSE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES.....	55
3.4.1 Résultats de la diffusion des rayons X aux petits angles	55
3.4.2 Dimensions des lamelles cristallines	59
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 3	63
<u>CHAPIRE 4 – DISCUSSION ET CONCLUSIONS.....</u>	64
4.1 ORIENTATION DE LA FIBRE DE PPL	64
4.1.1 Calcul du paramètre d'orientation $\langle P_2 \rangle$	65
4.2 RECONVERSION DE LA PHASE β EN PHASE α PAR RECUIIT	67

4.3 THÉORIE THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSITION α - β	69
4.3.1 <i>Théorie du taux d'équilibre</i>	69
4.3.2 <i>Théorie de la transition du premier ordre</i>	71
4.4 CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	75
4.5 PERSPECTIVES.....	77
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 4	78
ANNEXE	79

Liste des figures

Figure 1.1	structure chimique de ROY	1
Figure 1.2	photomicrographies des polymorphes du ROY. De gauche à droite : prisme rouge, plaques rouge-orange, plaque orange, aiguilles oranges, aiguilles jaunes et prisme jaune ^{2,3}	2
Figure 1.3	deux types d'arrangement des chaînes dans le PAX avec une valeur paire de X : (a) parallèle et (b) anti-parallèle	5
Figure 1.4	représentation schématique de la transition subie par les molécules de kératine : (a) la phase α portant une conformation hélicoïdale; (b) l'apparition d'une conformation β suite à l'application d'une contrainte	7
Figure 1.5	diagrammes rayons X d'un film de PBT : (a) phase α ; (b) phase β ..	8
Figure 1.6	structure de la β -propiolactone (a) et de la poly- β -propiolactone (P β L) substituée en position α (b).....	10
Figure 1.7	modèle de la forme α de la PPL : (a) vue de la direction normale de l'axe hélicoïdal; (b) vue le long de l'axe hélicoïdal	14
Figure 2.1	photographie (a) du support à échantillon et (b) du four utilisé.....	23
Figure 2.2	courbe force-élongation d'une fibre de PPL étirée à 25 °C	24
Figure 2.3	géométrie utilisée en diffraction des rayons X et définition des angles 2θ et χ	27
Figure 2.4	orientation d'un cristal dans un système de coordonnées XYZ.....	29
Figure 2.5	photographie de l'appareil de diffraction des rayons X D8 Discover (Siemens-Bruker®)	31

Figure 2.6	clichés de diffraction des rayons X d'une fibre de PPL sans étirage, avec une position angulaire du détecteur à $2\theta = 0^\circ$ (a) et à 30° (b)..	34
Figure 2.7	superposition du spectre d'une fibre de PPL (—) avec celui de la PPL fondue (---)	36
Figure 2.8	exemple de la décomposition d'un spectre avec le centre du détecteur à $2\theta = 0^\circ$	37
Figure 2.9	exemple de la décomposition d'un spectre avec le centre du détecteur à $2\theta = 30^\circ$	38
Figure 2.10	exemple d'un cliché de diffusion des rayons X aux petits angles et de l'intensité diffractée en fonction de 2θ correspondant	40
Figure 3.1	thermogramme DSC de la fibre de PPL	43
Figure 3.2	courbe force-élongation mesurée à la température ambiante	44
Figure 3.3	courbes force-élongation à différentes températures d'étirement	45
Figure 3.4	force et température en fonction du temps de relaxation	46
Figure 3.5	clichés de diffraction des rayons X de la fibre de PPL avec le détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$ pour des élongations de a) 0%, b) 20%, c) 40%, d) 60%, e) 80% et f) 100%	48
Figure 3.6	pourcentage de phase β à différents taux d'élongation obtenus avec le détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$ et à 30°	49
Figure 3.7	clichés de diffraction des rayons X de la fibre de PPL avec le détecteur centré à $2\theta = 30^\circ$ pour des élongations de a) 0%, b) 20%, c) 40%, d) 60%, e) 80% et f) 100%	50
Figure 3.8	relaxation à la température ambiante de la fibre de PPL étirée à 80%	52

- Figure 3.9 spectre de l'intensité normalisée en fonction de 2θ pour la relaxation de la PPL à 110°C avec le détecteur centré à $2\theta = 0^{\circ}$ (a) et un zoom sur le pic à $2\theta = 17,9^{\circ}$ (b) 53
- Figure 3.10 relaxation de la fibre de PPL à différentes températures, de haut en bas : 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 et 150°C 54
- Figure 3.11 relaxation de la fibre de PPL à différentes températures en fonction du logarithme du temps; de haut en bas : 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 et 150°C 55
- Figure 3.12 cliché de diffraction des rayons X aux petits angles des échantillons non recuit (a) et recuit à 160°C pendant 18 h (b) 56
- Figure 3.13 intensité normalisée en fonction de 2θ pour les fibres de PPL non recuite et recuites à 110 et 160°C pendant 18h 57
- Figure 3.14 cliché de diffusion des rayons X aux petits angles des échantillons recuits à différente température pendant 18 h : 100°C (a); 120°C (b); 140°C (c) et 160°C (d) 58
- Figure 3.15 intensité normalisée en fonction de 2θ pour les fibres de PPL étirées à 80% et recuites à $100\text{-}160^{\circ}\text{C}$ pendant 18h..... 59
- Figure 3.16 représentation schématique de la morphologie shish-kebab 60
- Figure 3.17 Modèle à deux phases pour un polymère semi-cristallin 62
-
- Figure 4.1 clichés de diffraction des rayons X correspondant aux orientations α , β ou γ du faisceau incident 65
- Figure 4.2 courbe de l'intensité en fonction de l'angle azimutal du plan (100) pour un échantillon de PPL sans étirement 66
- Figure 4.3 rapport de fraction molaire entre la phase β et la phase α en fonction de la force appliquée. La droite est tracée par la méthode des

moindres carrés; la flèche indique le résultat correspondant à 70% d'élongation..... 70

Figure 4.4 graphique force-élongation (a) et le schéma de l'énergie libre d'un cristal idéal ayant une transition du premier ordre en fonction de la contrainte appliquée (b)..... 71

Figure 4.5 dérivées premières des courbes de la figure 3.3 73

Figure 4.6 courbe de F^*/T en fonction de $1/T$ 75

Liste des tableaux

Tableau 1.1	comparaison des propriétés des poly(β -propiolactones)	11
Tableau 1.2	comparaison des propriétés physiques et chimiques de la PPL, du nylon-6 et du poly(éthylène téréphthalate) (PET) ⁵¹	12
Tableau 2.1	les principaux plans observés par diffraction des rayons X de la poly(pivalo)lactone.....	33
Tableau 3.1	les résultats calculés depuis la figure 3.15 - spectre de diffraction aux petits angles	61
Tableau 4.1	évolution de $\langle P_2 \rangle_c$ de la phase α pendant l'étirement	67
Tableau 4.2	les valeurs du pourcentage d'élongation et la force critique (F^*) correspondant aux différentes températures d'étirement calculées depuis la figure 3.3	74

Liste d'abréviation

PPL	Poly(pivalo)lactone, Poly(α,α -diméthyl- β -propiolactone) ou Poly(oxydiméthyl-2,2 oxo-3 triméthylène)
ROY	5-méthyl-2-[(2-nitrophényl)amino]-3-thiophéné-carbonitrile
iPP	Polypropylène isotactique
PA	Polyamide
PE	Polyéthylène
PBT	Poly(butylène téréphthalate)
PTT	Poly(triméthylène téréphthalate)
PET	Poly(éthylène téréphthalate)
P β L	Poly- β -propiolactone
PMPPL	Poly(α -méthyl- α -n-propyl- β -propiolactone)
PDEPL	Poly(α , α -diéthyl- β -propiolactone)
PMEPL	Poly(α -méthyl- α -éthyl- β -propiolactone)
GADDS	General area detector diffraction software
DSC	Analyse calorifique différentielle
WAXD	Diffraction des rayons X aux grands angles
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
$N(\theta,\chi,\beta)$	Fonction d'orientation
$\langle P_2 \rangle$	Coefficient du polynôme de Legendre de second ordre
θ	Angle polaire
χ	Angle azimutal
β	Axe de rotation du cristal

χ_c	Cristallinité
H	Enthalpie
S	Entropie
G	Energie libre
R	Constante des gaz parfaits
L	Période longue
λ	Longueur d'onde
Å	Angström
F	Force de traction
f^*	Contrainte critique
k	Constante de Boltzmann
μ	Asymétrie de la barrière énergétique

Chapitre 1

INTRODUCTION

1.1 Généralités

Il est bien connu que, pour une même substance, il peut exister plusieurs arrangements et/ou conformations moléculaires qui ont des propriétés très différentes. Par exemple, le carbone se trouve dans la nature sous la forme graphite ou sous la forme diamant. Les différences entre les deux sont spectaculaires à cause de l'arrangement des atomes les uns par rapport aux autres : le graphite cristallise en feuillets avec des interactions relativement faibles entre les différents plans du feuillet; par contre, le diamant présente un réseau cristallin en trois dimensions avec de fortes interactions carbone - carbone à l'intérieur de ce réseau. Un autre exemple est le 5-méthyl-2-[(2-nitrophényl)amino]-3-thiophénecarbonitrile, ou ROY, un intermédiaire dans la production de l'olanzapine pharmaceutique (Fig. 1.1)¹. En changeant le solvant et la température de cristallisation, le ROY peut cristalliser sous différentes formes, ayant chacune une couleur différente (Fig. 1.2). Avec six polymorphes structurellement caractérisés, c'est la molécule qui possède, jusqu'à présent, le plus grand nombre de polymorphes connus pour une molécule organique dans la Base de données structurales de Cambridge.

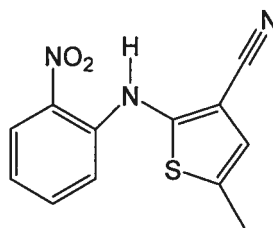


Figure 1.1 structure chimique de ROY



Figure 1.2 photomicrographies des polymorphes du ROY. De gauche à droite : prisme rouge, plaques rouge-orange, plaque orange, aiguilles oranges, aiguilles jaunes et prisme jaune^{2,3}

Le phénomène de polymorphisme est présent dans presque tous les types de matériaux : les céramiques, les métaux et les polymères. Plusieurs polymères thermoplastiques semi-cristallins présentent des structures cristallines polymorphes selon les conditions de cristallisation et beaucoup d'efforts ont été consentis afin d'étudier les mécanismes de transition entre deux formes polymorphes. En effet, le polymorphisme peut affecter, de façon désirable ou non, les propriétés physiques du polymère utilisé. Il est donc important de contrôler ce phénomène non seulement pour la mise en œuvre des polymères, mais aussi dans le domaine de l'industrie pharmaceutique, parce que le polymorphisme potentiel des principes actifs et des excipients peut affecter la fabrication du médicament ainsi que sa stabilité et sa biodisponibilité (activité, toxicité)⁴.

Malgré l'importance de contrôler la forme cristalline des molécules, il n'existe aucune méthode générale pour produire les polymorphes énergiquement stables d'un composé donné⁵. Certains chercheurs ont proposé des interprétations pour les transitions qu'ils ont étudiées, mais elles n'ont pas la généralité souhaitée.

Nos travaux, présentés dans ce mémoire, ont porté sur un type particulier de polymorphisme, soit la transition cristalline α - β présente dans plusieurs polymères semi-cristallins, dont la poly(pivalo)lactone (PPL) que nous avons utilisée pour mener à bien cette étude. Nous voulions déterminer les paramètres

qui influencent la transition de phases α - β de la PPL. Les objectifs spécifiques de notre projet sont présentés à la section 1.6.

1.2 Le polymorphisme

Le polymorphisme est défini comme la capacité d'une substance d'exister dans différents arrangements moléculaires et/ou différentes conformations moléculaires⁴. La découverte du polymorphisme⁶ remonte à 1798 alors que Klaproth a conclu que la calcite et l'aragonite ont la même composition chimique, CaCO_3 . Le polymorphisme a été généralement accepté après les travaux de Mitscherlich⁷ (1822, 1823) sur les arsénates, les phosphates et le soufre. Depuis, un grand nombre de substances pouvant apparaître sous différentes phases, selon les conditions de préparation du solide, ont été découvertes. Aujourd'hui, la question du polymorphisme potentiel doit être posée avant le design d'un matériau cristallisable. Ce but est loin d'être atteint malgré la puissance des calculs modernes.

Plusieurs polymères thermoplastiques semi-cristallins présentent du polymorphisme. Généralement, la phase cristalline la plus stable se forme lorsqu'on refroidit à un taux de refroidissement relativement lent. Si le refroidissement est rapide, les phases cristallines métastables apparaissent car elles disposent généralement d'une cinétique de cristallisation plus rapide, le cristal étant alors moins ordonné et moins compact. Les phases métastables ont toutes des températures et des enthalpies de fusion inférieures à celles de leur phase stable associée, ceci étant dû à une énergie de cohésion moindre. Quelques polymères présentent également une phase mésomorphe fortement désordonnée, celle-ci ne fondant pas lors de la chauffe; elle se transforme en phase plus stable à une température bien au-dessus de la transition vitreuse⁵. Dans les paragraphes qui suivent, nous essayerons de résumer le phénomène de polymorphisme dans des polymères semi-cristallins courants.

Parmi les polymères présentant du polymorphisme, il y a d'abord le polypropylène isotactique (iPP). C'est un polymère qui peut cristalliser sous différentes formes cristallines, selon les conditions de cristallisation^{8,9}. La phase monoclinique α de l'iPP est obtenue à partir du fondu quand le taux de refroidissement n'est pas trop élevé; c'est la forme la plus stable. La phase pseudo-hexagonale β apparaît quand la cristallisation de l'iPP a lieu à des températures entre 110 et 130°C. Une autre phase cristalline de l'iPP est la phase monoclinique γ ; c'est une phase qui se forme occasionnellement. Finalement, une phase smectique, appelée également le *condis* cristal, a été rapportée; cette phase cristalline apparaît quand le taux de refroidissement est très élevé¹⁰.

On peut aussi produire une plus grande quantité de la phase β de l'iPP via l'utilisation d'agents de germination spécifiques comme le stéarate de calcium, l'acide pimélique, le quinocridone, etc. Par rapport à la phase α , cette phase est moins rigide et plus ductile¹¹. La présence de la phase β réduit la propagation des craquelures et améliore le comportement à l'impact du polypropylène.

Plusieurs polyamides (PA), ou nylons, sont aussi polymorphes. Les polyamides peuvent être de type X ou de type XY suivant qu'ils résultent de la polymérisation d'un monomère simple d'acide aminé, ou d'un couple de monomères diamine/diacide. Étant donné la présence de liaisons hydrogène inter- et intra-chaînes, le PAX, avec une valeur paire de X, peut adopter deux types d'arrangements de chaînes, parallèle ou anti-parallèle (Fig. 1.3), alors que le PAX avec des valeurs impaires de X et le PAXY ne le peuvent pas¹². C'est pourquoi les PAX avec un X pair présentent deux formes cristallines correspondant aux deux types d'arrangements de chaîne tandis que les autres types de PA ont généralement une seule forme cristalline. La forme la plus stable de ces nylons, appelée α , est monoclinique¹³, résultant d'une cristallisation en feuillets avec des liaisons hydrogène entre les groupements amides des chaînes antiparallèles. La forme pseudo-hexagonale γ ¹⁴, dans laquelle des liaisons hydrogène s'établissent entre les chaînes parallèles, est généralement obtenue par la mise en oeuvre des fibres. En outre, on a observé une forme mésomorphe pour plusieurs nylons, en utilisant des

films minces; c'est la forme $\beta^{15,16}$. Cependant, cette forme est très difficile à distinguer de la phase amorphe et, pour cette raison, est souvent ignorée.

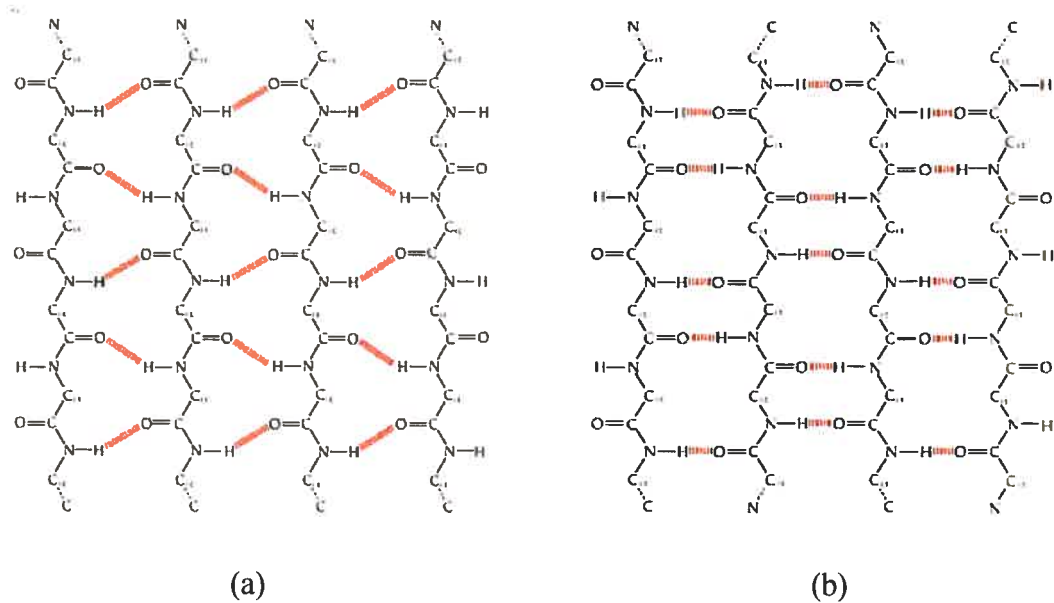


Figure 1.3 deux types d'arrangement des chaînes dans le PAX avec une valeur paire de X : (a) parallèle : arrangement spatial défavorable --- liaison imparfaite et (b) anti-parallèle : les molécules sont orientées alternativement dans les feuillets pour optimiser les liaisons hydrogène --- liaison optimale

Un autre exemple est le polyéthylène (PE), le polymère semi-cristallin le plus étudié, qui présente aussi du polymorphisme¹⁷⁻²⁰. Sa forme la plus stable est la forme orthorhombique. Suite à une déformation plastique ou à une contrainte statique, la forme stable subit une transition de phases partielle afin de former une forme monoclinique. La raison de cette transition de phases semble être un glissement local dans le cristal, qui est amorcé par la fragmentation des lamelles cristallines et la cavitation cristalline, qui impliquent également des dislocations partielles qui se développent dans des défauts d'empilement. Il faut ici noter que la forme métastable monoclinique du PE est identique à la forme stable de certaines

paraffines. Malheureusement, il n'y a pas d'études publiées concernant le changement des propriétés mécaniques provoqué par cette transition de phases.

Les polyesters aliphatiques présentent généralement une forme cristalline stable α correspondant à une conformation hélicoïdale des chaînes. Néanmoins, certains d'entre eux comme les polylactones²¹⁻²⁵, le poly(butylène téréphthalate) (PBT)²⁶⁻²⁹, le poly(éthylène téréphthalate)^{30,31} et le poly(triméthylène téréphthalate) (PTT)³¹, sont capable de développer une forme cristalline métastable β , avec une conformation chaîne étendue. Cette forme β se produit notamment durant l'étirement. Cette transformation est, dans tous les cas, réversible si on chauffe le matériau, ou lorsque la contrainte appliquée sur le matériau disparaît. L'étude de ces polymères¹⁸⁻³² montre que certains facteurs, tels que la vitesse d'étirement, le taux d'étirement, la température ainsi que le temps de relaxation, peuvent éventuellement influencer la transformation de phases α - β de ces polymères. Malheureusement, le mécanisme de cette transition reste indéterminé et on trouve dans la littérature des interprétations controversées.

Ce dernier type de polymorphisme est aussi observé dans la famille des poly(β -propiolactones), comme la poly(α -méthyl- α -éthyl- β -propiolactone) (PMEPL) et le polymère que nous avons étudié dans ce mémoire - la poly(pivalo)lactone (PPL). Selon les études précédentes, la phase cristalline α présente dans la PPL est la phase la plus stable avec une conformation de chaîne hélicoïdale. Si la PPL subit un étirement, la phase α se transforme en une phase cristalline métastable β dans laquelle les chaînes adoptent une conformation plan et étendue. Ces deux formes ont été étudiées qualitativement grâce à leurs différents comportements thermodynamiques et quantitativement grâce à leurs paramètres de maille cristalline. Les techniques utilisées pour mener ces études sont les mesures mécaniques, l'analyse calorifique différentielle (DSC) et la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD).

1.3 La transition cristalline (α - β)

Le premier polymère pour lequel la transition cristalline α - β a été observée est la kératine. C'est un polypeptide qui se trouve dans les cheveux et la laine. La chaîne moléculaire dans sa forme α n'est pas complètement étendue. Par contre, quand une contrainte est appliquée, la forme β apparaît et la chaîne devient complètement étendue avec une conformation en feuillets³³⁻³⁵. Différents modèles de la structure cristalline de la kératine ont été proposés³³⁻³⁷. La figure 1.4 illustre schématiquement le changement de conformation de phase induit par une contrainte externe.

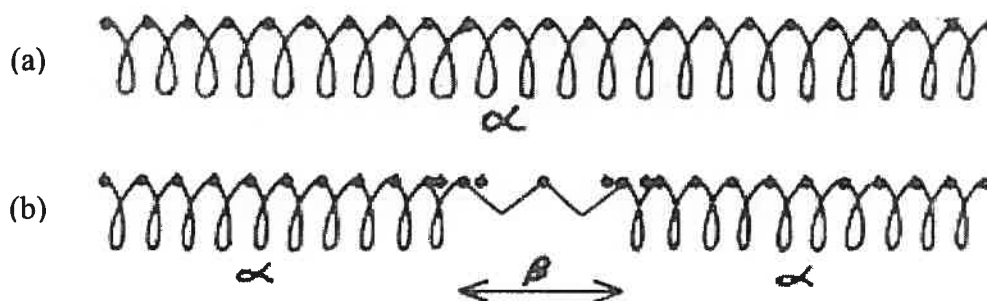


Figure 1.4 représentation schématique de la transition subie par les molécules de kératine : (a) la phase α présentant une conformation hélicoïdale; (b) l'apparition d'une conformation β suite à l'application d'une contrainte

Un autre polymère présentant une transition α - β et qui a beaucoup été étudié est le poly(butylène téréphthalate) (PBT)²⁶⁻²⁹. La chaîne, dans sa forme α , est en conformation hélicoïdale, les résidus glycols sont en conformation gauche-trans-gauche alors que, dans sa forme β , la chaîne est complètement étendue avec une conformation des résidus glycols trans-trans-trans. Certains chercheurs³⁸⁻⁴⁰ ont proposé des paramètres de maille cristalline pour ces deux formes, selon les résultats de diffraction des rayons X. La structure de la phase α est généralement bien acceptée; par contre, il existe des controverses concernant la structure de la

phase β parce que les clichés de la phase α et ceux de la phase β sont très rapprochés de telle sorte qu'il est difficile de les séparer les uns des autres.

En effet, dans une étude parallèle, j'ai pu constater la difficulté d'interpréter les spectres de diffraction rayons X sur la transformation cristalline α - β du PBT, car les clichés caractéristiques des deux phases ne sont pas très distincts. Par conséquent, il est difficile de suivre le changement de la phase β «in situ». Par exemple, si on compare les deux images de la figure 1.5, on peut constater que les clichés de la phase β sont superposés aux clichés de la phase α . Les pics importants obtenus lors de l'analyse de diffraction des rayons X sont respectivement à $2\theta = 31,4^\circ$ ($\bar{1}04$) et à $2\theta = 39,4^\circ$ ($\bar{1}05$) pour la phase α , et à $2\theta = 43^\circ$ ($\bar{1}06$) et à $2\theta = 28^\circ$ ($\bar{1}04$) pour la phase β .

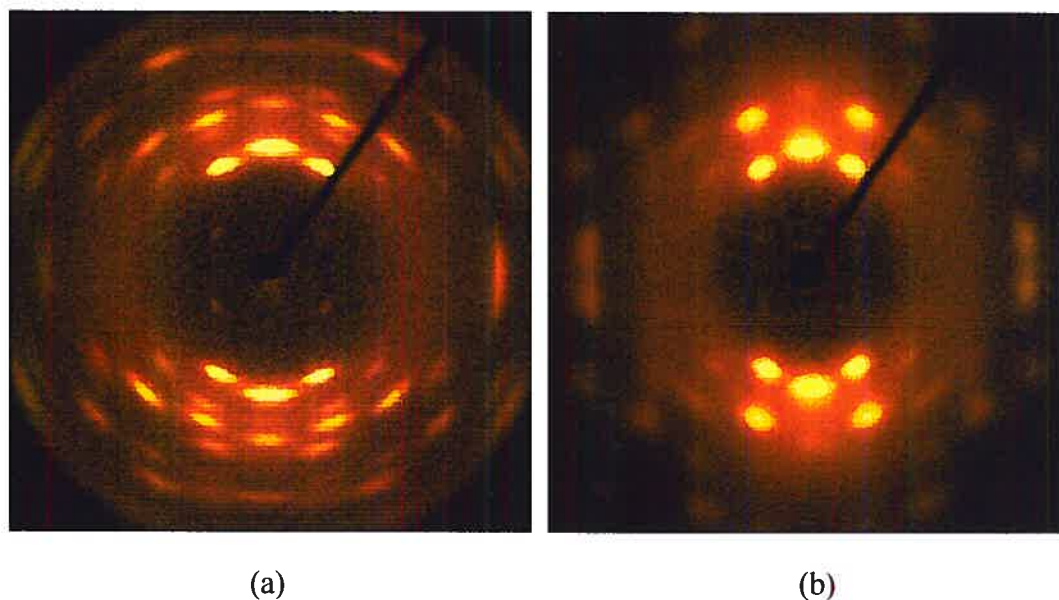


Figure 1.5 diagrammes rayons X d'un film de PBT (les films étaient placés horizontalement dans l'appareil de diffraction) : (a) phase α (obtenue par étirement à 400% d'un échantillon amorphe à la température ambiante, puis recuit sans tension à 200°C pendant 12 h); (b) phase β (obtenue par étirement à 400% d'un échantillon amorphe à la température ambiante, puis recuit sous tension à 200°C pendant 12 h)

De façon générale, une transition cristalline entraîne des changements des paramètres physiques tels que le volume, la stabilité thermique, etc. Cependant le mécanisme de ces transitions n'est pas encore clairement identifié; notamment, on ne sait toujours pas si ce processus implique directement une transition cristal-cristal, ou une fusion induite par la contrainte et une re-cristallisation³. Dans certains cas, le changement de phases favorise les propriétés résultantes; par contre, le facteur principal conduisant à l'amélioration des propriétés macroscopiques reste controversé. Il a été proposé alternativement que ce facteur soit lié aux propriétés intrinsèques de la phase induite, par exemple, la conformation moléculaire, la mobilité moléculaire, la ductilité etc. ou aux changements physiques induits par la transition de phases, par exemple, le changement de la stabilité thermique, le changement volumique, l'endurcissement, etc.

1.4 Les poly- β -propiolactones

Le terme " β -propiolactone" se réfère ici à la β -propiolactone non-substituée (2-oxetanone) (Fig. 1.6a) et à ses dérivés qui ne portent aucun substituant sur l'atome de carbone β du cycle de la lactone mais peuvent avoir un substituant en position α . Les poly- β -propiolactones (Fig. 1.6b) sont des polyesters biodégradables⁴¹; certains présentent un centre chiral et sont donc optiquement actifs⁴²⁻⁴⁵ avec des propriétés voisines de certains polylactides. Leur biodégradabilité, propriétés mécaniques et processabilité sont contrôlées non seulement par la structure chimique des monomères mais également par la structure cristalline, la conformation des chaînes et la cristallinité.

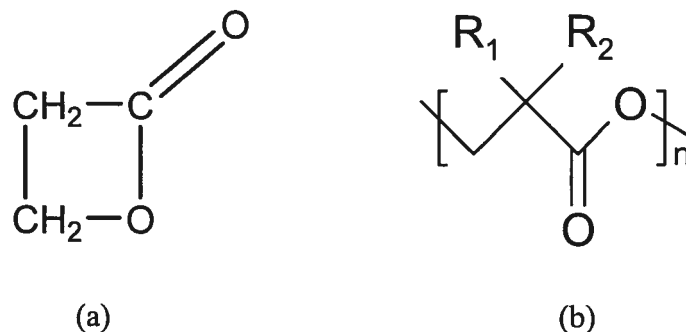


Figure 1.6 structure de la β-propiolactone (a) et de la poly-β-propiolactone (PβL) substituée en position α (b)

En se basant sur des études de diffraction des rayons X et de diffraction des électrons, on a rapporté que la PβL présente principalement trois formes cristallines^{46,47} : les formes α et β sont obtenues sur des films orientés sous différentes conditions; une forme γ peut se former lors de l'évaporation du solvant ou de la précipitation. Les chaînes adoptent dans la forme α une conformation hélicoïdale 2₁ avec un pas d'hélice selon l'axe de la fibre égal à 0,702 nm ; la forme β présente une conformation toute trans avec un pas d'hélice selon l'axe de la fibre égal à 0,482⁴⁶ ou 0,477 nm⁴⁸; la forme γ présente aussi une conformation toute trans, mais ses paramètres de maille cristalline⁴⁷ sont différents de ceux de la forme β.

La transition cristalline α-β a également été rapportée sous certains des dérivés de la poly-β-propiolactone comme la poly(α-méthyl-α-n-propyl-β-propiolactone) (PMPPL)²⁴, la poly(α-méthyl-α-éthyl-β-propiolactone) (PMEPL)²³ et la poly(pivalo)lactone (PPL)^{21,22}. En même temps, certains dérivés comme la poly(α,α-diéthyl-β-propiolactone) (PDEPL)²³ sont difficilement étirables de telle sorte que la phase β n'a pu être obtenue. Au tableau 1.1, on résume les propriétés des PβL liées à la transition α-β.

Généralement, ces poly(β -propiolactones) présentent une transition cristalline α - β réversible : la phase β induite par l'étirement à la température ambiante peut se retransformer en phase α par un recuit.

Table 1.1 comparaison des propriétés des poly(β -propiolactones)

	P β L	PMPPPL	PMEPL	PDEPL	PPL
Densité (g cm ⁻³)	1,38	1,07	1,10	-	1,19
Module (MPa)	-	130	247	-	1130
Transition α - β	oui	oui	oui	non rapportée	rapportée sur des fibres
T _g ^b (K)	-	303	290	333	373
T _m ⁰ (K)	357	370	393 ^a	531	513
ΔH (J g ⁻¹) du fusion	20	20	27	47	120
Degré de cristallinité (%)	≈30	-	-	≈28	≈80
E _a ^c (kJ mol ⁻¹) de la transition α - β	-	132	200	300	219

^a Cette valeur n'est pas un point de fusion thermodynamique

^b Valeurs obtenues par des mesures mécaniques dynamiques

^c Valeurs obtenues par une mesure dynamique

1.5 La poly(pivalo)lactone

La poly(α,α -diméthyl- β -propiolactone) ou poly(oxydiméthyl-2,2 oxo-3 triméthylène)⁴⁹, habituellement appelée poly(pivalo)lactone (PPL), est le polymère le plus étudié dans la famille des poly- β -propiolactones, avec R₁ = R₂ = CH₃ sur la figure 1.6(b). Industriellement, la PPL peut être extrudée sous forme de fibres et donner lieu à des phénomènes de renforcement lorsqu'utilisée comme composante

dans des copolymères séquencés ou greffés. Elle a un taux de cristallinité très élevé (environ 80%), un point de fusion élevé (environ 235°C) (Tableau 1.1), un polymorphisme α - β ... Néanmoins, les applications de la PPL ont été limitées car les fibres de PPL ont tendance à fluer à froid sous la pression⁵⁰. Au tableau 1.2, on compare certaines propriétés de la PPL, du nylon-6 et du poly(éthylène téréphthalate) (PET). La PPL a une bonne résistance thermique et aux rayons ultraviolets ; de plus, son élasticité est exceptionnelle. Par contre, elle a une faible colorabilité par rapport à ces deux dernières.

Tableau 1.2 comparaison des propriétés physiques et chimiques de la PPL, du nylon-6 et du poly(éthylène téréphthalate) (PET)⁵¹

	PPL	Nylon-6	PET
Propriétés Mécaniques			
Ténacité	+	+	+
Raideur	+	±	++
Élasticité	++	+	±
Rétention de couleur	++	±	+
Colorabilité	±	++	+
Résistance Chimique			
Bases	+	+	±
Acides	+	±	+
Solvants	+	+	+
Chaleur	++	-	+
Rayons U.V.	++	±	±

+ : Bon , ± : Moyen , - : Faible

La PPL a été d'abord synthétisée par Reynolds et Vickers⁵² en 1957 par polymérisation anionique par ouverture de cycle. Les recherches qui ont

suivi^{51,53,54} montrent qu'il est possible d'amorcer la réaction par une grande variété de nucléophiles, comme par exemple la tributylphosphine et des amines tertiaires. La PPL peut être polymérisée avec des masses molaires variées, de l'oligomère à des masses molaires de quelques millions.

La haute cristallinité de ce polymère est liée à l'arrangement symétrique des unités répétitives, similaire à celui du polyéthylène. À partir des analyses rayons X et des mesures de densité sur des échantillons non orientés⁵⁵, on a déterminé la densité d'un échantillon 100% cristallin de PPL à $d_c=1,223 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, et celle pour un échantillon amorphe à $d_a=1,097 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Les différentes propriétés de la PPL ont été par la suite déterminées par Carazzolo⁵⁶, Meille et coll.^{57,58,59}, Oosterhof⁵⁵, Prud'homme et coll.^{21,22,60} et Marchessault et coll.^{21,61,62}, dont des études sur sa morphologie et sa structure. Plusieurs chercheurs ont effectué des études sur le comportement thermique de la PPL, comme la chaleur de polymérisation, la cristallisation, la température de fusion des différentes formes cristallines et la Tg; les autres propriétés, telles que les propriétés mécaniques, les propriétés électriques, et la biostabilité de la PPL ont également été étudiées.

La PPL présente trois formes cristallines, les formes α , β et γ . La forme α est la plus stable, les chaînes adoptent une conformation T_2G_2 résultant en une structure anti-parallèle 2_1 hélicoïdale. Carazzolo⁵⁶ a rapporté, pour la forme α , un système monoclinique ($a = 9,02$, $b = 11,64$, $c = 6,02 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 121^\circ$) et il a proposé un modèle moléculaire de la forme α (Fig. 1.7). Perego et coll.⁵⁹ ont obtenu des résultats similaires ($a = 9,05$, $b = 11,58$, $c = 6,03 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 121^\circ$) et ils ont proposé un modèle moléculaire qui est légèrement différent de celui de Carazzolo (les atomes du groupe ester ne sont plus dans une conformation trans). Malgré une masse molaire élevée, Cornibert et Marchessault⁶³ n'ont pu conclure sur la relation entre l'angle de liaison et l'énergie potentielle car le diagramme de fibre de la phase α n'était pas assez bien défini. Le diagramme de fibre n'a donc pas permis de rejeter un de ces deux modèles. Concernant la phase β , aucune publication ne décrit sa structure car elle n'est stable que sous contrainte.

La diffraction des rayons X a cependant permis de démontrer que la période de la fibre de PPL selon l'axe c de la maille élémentaire est de $4,76 \text{ \AA}$ et que les chaînes adoptent une conformation zigzag plan²¹. Meille et Geil⁵⁸ ont rapporté une phase γ coïncidant avec la phase α ; cette phase a une structure orthorhombique ($a = 8,23$, $b = 11,27$, $c = \text{l'axe de fibre} = 6,04 \text{ \AA}$) et sa température de fusion est entre $210\text{-}220 \text{ }^\circ\text{C}$, selon les conditions de cristallisation. Mais ces résultats n'ont pas été confirmés.

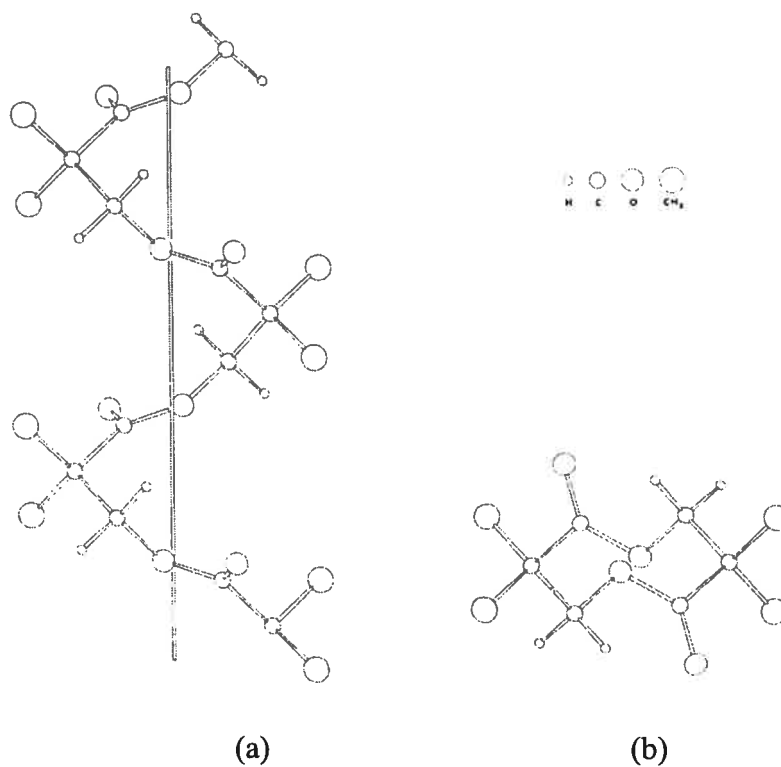


Figure 1.7 modèle de la forme α de la PPL : (a) vue de la direction normale de l'axe hélicoïdal; (b) vue le long de l'axe hélicoïdal

Concernant les propriétés thermiques de la PPL, Borri et coll.⁶⁴ ont mis en évidence la présence de plusieurs pics de fusion et ont ainsi déterminé une température de fusion à l'équilibre de 240°C , cette valeur ayant été confirmée par d'autres chercheurs^{21,60,65}. Prud'homme et Marchessault^{21,65} ont mis en évidence la

présence d'un deuxième pic de fusion se situant à plus haute température; ce pic a été attribué à la phase β de la PPL. Par contre, Borri et coll.⁶⁴ suggèrent que ce deuxième pic puisse être associé à un arrangement imparfait des chaînes dans les régions cristallines. Cornibert⁶³ et Allegrizza²⁴ ont confirmé la présence de deux pics, dont l'importance et la température de fusion dépendent grandement des conditions de préparation des échantillons. En outre, ces auteurs proposent que ces deux pics puissent correspondre à deux phases ayant des conformations différentes.

En ce qui a trait à la température de transition vitreuse de la PPL, elle est souvent trop faible pour être observée dans le thermogramme DSC (effectué sur les fibres) à cause du haut degré de cristallinité de la PPL. Dans la littérature^{23,58,60,66-71}, les valeurs citées pour la Tg sont dispersées : -25, -13, -10, -3, 6, 67, 96, 100 et 137°C.

La PPL se décompose par dépolymérisation via une réaction de « dégrafage » conduisant à un dégagement gazeux (isobutylène et dioxyde de carbone provenant de la décomposition de la lactone).

1.6 Objectifs de ce travail

Depuis les paragraphes précédents, on constate que, par rapport à d'autres polymères semi-cristallins qui présentent aussi une transition cristalline α - β , comme la kératine et le PBT, la cinétique de la transition de la PPL a été peu étudiée. La PPL étant un polymère très cristallin, la transition de phase cristalline affecte la majorité des molécules de l'échantillon et l'étude de ce phénomène peut nous aider à mieux comprendre le mécanisme de la transition cristalline α - β .

Nos études visent d'abord à établir un lien entre les clichés rayons X et les deux phases cristallines α et β . Ensuite, nous avons analysé quantitativement la transition de phases et étudié les différents paramètres qui influencent la cinétique de la création de la phase β dont :

- l'effet de l'étirement : nous avons enregistré des clichés rayons X de fibres de PPL étirées avec un taux d'élongation de 0 à 100%. La quantité de phase β formée dans le polymère a été calculée à partir des clichés obtenus grâce à la méthode proposée par Prud'homme et Marchessault²¹. Nous avons également mesuré les propriétés mécaniques telles que la force de traction en fonction du taux d'élongation durant l'étirement et durant le retrait;

- l'effet de la température : nous avons étudié la stabilité de la phase β ainsi que la vitesse de la reconversion de la phase β en phase α entre 60 et 150°C. En pratique, nous avons utilisé la technique de la diffraction des rayons X pour suivre le changement de phase β pendant six heures, à différentes températures, et mis en évidence cet effet sur la transition. Nous avons également testé l'effet de la température sur les propriétés mécaniques d'étirement en enregistrant les courbes de la force de traction en fonction du taux d'élongation. Les températures étudiées sont entre 25 et 100 °C.

De plus, sur l'appareil de diffraction des rayons X, nous avons tenté de déterminer, sur un intervalle de températures de 60 à 160°C, la dimension des lamelles cristallines.

Enfin, avec tous les résultats obtenus, nous avons calculé la valeur d'énergie d'activation de cette transition, ce qui permet de trouver le modèle le mieux adapté pour la décrire.

Références du chapitre 1 :

- 1 Price C. P., Grzesiak A. L. et Matzger A. J., J. Am. Chem. Soc. (2005) 127, 5512
- 2 Stephenson G. A., Borchardt T. B., Byrn S. R., Bowyer J., Bunnell C. A., Snorek S. V., Yu et Li, J. Pharm. Sci. (1995) 84, 1385
- 3 Yu L., Stephenson G. A., Mitchell C. A., Bunnell C. A., Snorek S. V.,

-
- Bowyer J. J., Borchardt T. B., Stowell, J. G. et Byrn S. R., *J. Am. Chem. Soc.* (2000) 122, 585
- 4 Rodriguez-Spong B., *Adv. Drug Delivery Reviews* (2004) 56, 241
 - 5 Séguéla R., *Symposium on Polymer Films and Fibers, Montréal, Québec Canada* (2002)
 - 6 Bernstein J., *Polymorphism in Molecular Crystals*, Clarendon Press, Oxford (2002)
 - 7 Mitscherlich E., *Abhl. Akad. Berlin* (1823) 43
 - 8 Turner-Jones A., Aizlewood J. M. et Becket D. R., *Markromol. Chem.* (1964) 75, 134
 - 9 Geil P. H., *Polymer Single Crystals*, R.E. Krieger Pub. Co., Huntington (N.Y.) (1973) Chap. 1
 - 10 Wunderlich B. et Grebowicz J., *Adv. Polym. Sci.* (1984) 60/61, 1
 - 11 Karger-Kocsis J. et Varga J., *J. Appl. Polym. Sci.* (1996) 36, 291
 - 12 Kinoshita Y., *Makromol Chem.* (1959) 33, 1
 - 13 Holmes D. R., Bunn C. W. et Smith D. J., *J. Polym. Sci.* (1955) 17, 159
 - 14 Arimoto H., Ishibashi, M., Hirai, M. et Chatani, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* (1965) 3, 317
 - 15 Rotter G. et Ishida, H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* (1992) 30, 489
 - 16 Penel-Pierron L., Depecker, C., Séguéla, R. et Lefebvre, J.-M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* (2001) 39, 484
 - 17 Franck F. C., Keller A. et O'Connor A., *Philos. Mag.* (1958) 3, 64
 - 18 Kiho H., Peterlin A. et Geil P. H., *J. Appl. Phys.* (1964) 35, 1599
 - 19 Seto T., Hara T. et Tanaka K., *Jpn J. Appl. Phys.* (1968) 7, 31
 - 20 Hay I. L. et Keller A., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* (1970) 30, 289

-
- 21 Prud'homme R. E. et Marchessault R. H., *Macromolecules* (1974) 7, 541
 - 22 Prud'homme R. E., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* (1974) 12, 2455
 - 23 Duchesne D. et Prud'homme R. E., *Polymer* (1979) 20, 1199
 - 24 Allegrezza A. E., PhD Thesis, University of Massachusetts, Amherst (1972)
 - 25 Allegrezza A. E., Lenz R.W., Cornibert J. et Marchessault R. H., *J. Polymer Sci. Polymer Chem* (1978) 16 (10), 2617
 - 26 Yokouchi M., Sakakibara Y., Chantani Y., Tadokoro H., Tanaka T. et Yoda K., *Macromolecules* (1976) 9, 266
 - 27 Brereton M. G., Davis G. R., Jakeways R., Smith T. et Ward I. M., *Polymer* (1978) 19, 17
 - 28 Carr P. L., Jakeways R., Klein J. K. et Ward I. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* (1997) 35, 2465
 - 29 Song K. et Kwangjin, *J. Appl. Polym. Sci.* (2000) 78, 412
 - 30 Salem D. R., *Polymer* (1992) 33, 3182
 - 31 Mahendrasingam A., Martin C., Fuller W., Blundell D. J., Oldman R. J., Harvie J. L., MacKerron D. H., Riekel C. et Engstrom P., *Polymer* (1999) 40, 5553
 - 32 Wu J., Schultz J. M., Samon J. M., Pangelinan A. B. et Chuah H. H., *Polymer* (2001) 42, 7161
 - 33 Huggins M. L., *Ann. Rev. Biochem.* (1942) 11, 27
 - 34 Huggins M. L., *Macromolecules* (1977) 10, 893
 - 35 Huggins M. L., *Macromolecules* (1980) 13, 3 465
 - 36 Astbury W. T. et Street A., *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* (1931) 230, 75
 - 37 Astbury W. T. et Woods H. J., *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* (1933) 232

-
- 38 Yokouchi M., Sakakibara Y., Chatani Y., Tadokoro H., Tanaka T., et Yoda K., *Macromolecules* (1976) 9, 266
 - 39 Desborough I. J. et Hall I. H., *Polymer* (1977) 18, 825
 - 40 Grasso R. P., Perry B. C., Koenig J. L. et Lando J. B., *Macromolecules* (1989) 22, 1267
 - 41 Furuhashi Y., Iwata T., Kimura Y. et Doi Y., *Macromol. Biosci.* (2003) 3 462
 - 42 Ritcey, A. M., Brisson, J. et Prud'homme, R. E., *Macromolecules* (1992) 25, 2705
 - 43 Ritcey A. M. et Prud'homme R. E., *Macromolecules* (1992) 25, 972
 - 44 Ritcey A. M. et Prud'homme R. E., *Macromolecules* (1993) 23, 1376
 - 45 Soldera A. et Prud'homme R. E., *Macromolecules* (1997) 30, 3107
 - 46 Wasai T., Saegusa T., Furukawa J., *J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect.* (1964) 67, 601
 - 47 Furuhashi Y., Iwata T., Sikorski P., Atkins E. et Doi Y., *Macromolecules* (2000) 33, 9423
 - 48 Suehiro K., Chatani Y. et Tadokoro H., *Polym. J.* (1975) 7, 352
 - 49 Nomenclature selon IUPAC Information Bulletin No.29, 1972; *J. Polymer Sci. B* (1973) 11, 389
 - 50 Knoblock F. W. et Statton W. O., *U.S. Patent* (1967) 3, 299 171
 - 51 Mayne N. R., *Chemtech* (1972) Decembre, 728
 - 52 Reynolds R. J. W. et Vickers E. J., *Brit. Pat.* (1957) 766347
 - 53 Hall H. K., *Macromolecules* (1969) 2, 488
 - 54 Wilson D. R. et Beaman R. G., *J. Polym. Sci.*, (1970) Part A-1, 8
 - 55 Oosterhof H. A., *Polymer* (1974) 15, 49

-
- 56 Carazzolo G., Chem. Ind. (1964) 46, 525
- 57 Meille S. V., Konishi T. et Geil P. H., Polymer (1984) 25, 773
- 58 Meille S. V., Geil P. H. et Lando J. B., Paper presented at Am. Phys. Soc. Meeting, New York, March (1980)
- 59 Perego G., Melis A. et Cesari M., Makromol. Chem. (1972) 157, 269
- 60 Noah J. et Prud'homme R. E., Eur. Polym. J. (1981) 17, 353
- 61 Cornibert J. et Marchessault R.H., Macromolecules (1975) 8, 296
- 62 Veregin R. P., Fyfe C. A. et Marchessault R. H, Macromolecules (1986) 19, 2379
- 63 Cornibert J. et Marchessault R. H., Macromolecules (1975) 8, 296
- 64 Borri C., Brueckner S., Crescenzi V., Della Fortuna G., Mariano A. et Scarazzato P., Eur. Polym. J. (1971) 7, 1515
- 65 Prud'homme R. E. et Marchessault R. H., Makromo. Chem. (1974) 175, 2705
- 66 Beshouri S. M., Grebowicz J. S., et Chuah H. H., Polym. Eng. Sci. (1994) 34, 69
- 67 Grebowicz J. Varma-Nair M. et Wunderlich B., Polym. Adv. Technol. (1992) 3, 51
- 68 Pratt C. F. et Geil P. H., J. Macromol. Sci. (1982) 21, 617
- 69 Paul C. W., J. Appl. Polym. Sci. (1988) 36, 675
- 70 Aubin M. et Prud'homme R. E., Macromolecules (1980) 13, 365
- 71 Ubesternenk J. M., Makromol. Chem. (1978) 71, 117

Chapitre 2

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 Échantillons

Les fibres de poly(pivalo)lactone (PPL) utilisées nous ont été fournies par le Dr. F. L. Binsbergen des Laboratoires Koninklijke/Shell situés à Amsterdam (Pays-Bas). Il s'agit de fibres filées à partir d'un échantillon de PPL ayant une masse moléculaire moyenne de 250 000 g/mol (déterminée par viscosimétrie à 20°C avec comme solvant l'acide trifluoroacétique). La masse molaire en nombre et l'indice de polymolécularité ne sont cependant pas connus. Le polymère contient une faible quantité de stabilisateur (< 0,2%). Pendant le filage, une petite diminution du poids moléculaire a été observée par Binsbergen. Après le filage, la fibre a été étirée à 320% sur une plaque chauffante à 125°C. La fibre a un denier total de 112 et chaque fibre contient 37 filaments entrecroisés¹. De plus, à l'aide d'un microscope polarisant, nous obtenons le diamètre du filament qui a une moyenne de $19,9 \pm 1,5 \mu\text{m}$.

2.2 Préparation des échantillons étirés

Les fibres de PPL originales possèdent un haut degré de cristallinité. Nous avons utilisé une étireuse fabriquée au Département de chimie de l'Université Laval, dont le moteur provient de la compagnie Oriental Motor[®], pour préparer les

échantillons étirés. Avec cette étireuse, il est facile de fixer les échantillons et de contrôler la vitesse d'étirement.

Les fibres ont d'abord été regroupées quatre par quatre pour qu'elles puissent diffracter suffisamment de rayons X et, en même temps, pour minimiser la diffusion par l'air. La longueur initiale de la fibre fixée entre les deux mâchoires de l'étireuse est de 40 ± 1 mm. La vitesse d'étirement est de 1,2 mm/min, soit 3% de la longueur initiale par minute. Nous avons choisi cette vitesse d'étirement, plutôt lente, afin d'éviter des inhomogénéités de contrainte dans la fibre de PPL durant la traction, et aussi éviter de casser la fibre. Le rapport de l'allongement final sur la longueur effective initiale de l'échantillon représente l'élongation et est exprimé en pourcentage. Dans notre cas, le taux d'élongation supplémentaire subi par la fibre est défini par la relation :

$$\% \text{ d'elongation} = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100 \quad (2-1)$$

où L_f est la longueur finale et L_i la longueur initiale de la fibre de PPL. Des fibres étirées entre 0 et 100% d'élongation ont été préparées afin d'étudier la transition α - β de la PPL par diffraction des rayons X. Tous les étirages ont été effectués à la température ambiante.

Après étirement, une partie de la fibre étirée est transférée sur un support d'échantillon qui est illustré à la figure 2.1 en haut à gauche. Pour cela, la fibre étirée est d'abord attachée au support à l'aide d'un ruban adhésif provenant de la compagnie Aremco®; ensuite, les deux mâchoires du support sont fixées afin de maintenir l'élongation finale de la fibre. Comme la transition de phases α - β de la PPL est une transition réversible, ce support nous permet d'éviter la reconversion de la phase β en phase α à cause de la relaxation des chaînes macromoléculaires.

Pour les mesures de diffraction des rayons X aux températures élevées, le

support d'échantillon est placé dans un four (Fig. 2.1). Ce four, de même que le support indiqué précédemment, a été conçu spécialement dans nos laboratoires et peut être placé dans l'appareil de diffraction des rayons X. On contrôle ainsi les vitesses de chauffe et de refroidissement avec le logiciel Wintemp[®].

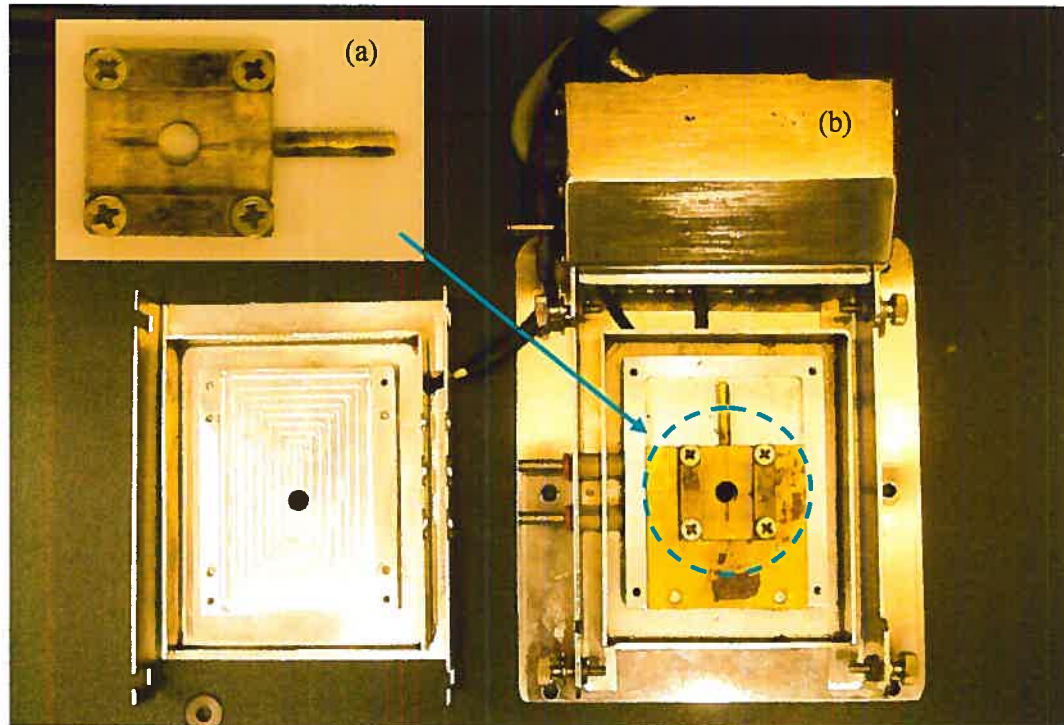


Figure 2.1 photographie (a) du support à échantillon et (b) du four utilisé

2.3 Analyses des propriétés mécaniques

2.3.1 Généralités

Dans ce mémoire, nous avons utilisé les paramètres suivants pour caractériser les propriétés mécaniques de la fibre de PPL :

1. La force limite d'élasticité (voir la figure 2.2) est la force à partir de

laquelle la courbe force-élongation devient non linéaire.

2. Le module d'Young (ou module d'élasticité) est le rapport entre la contrainte de traction appliquée et la déformation qui en résulte, à faibles déformations. En d'autres mots, c'est la pente initiale de la courbe contrainte-déformation (avant la limite d'élasticité).

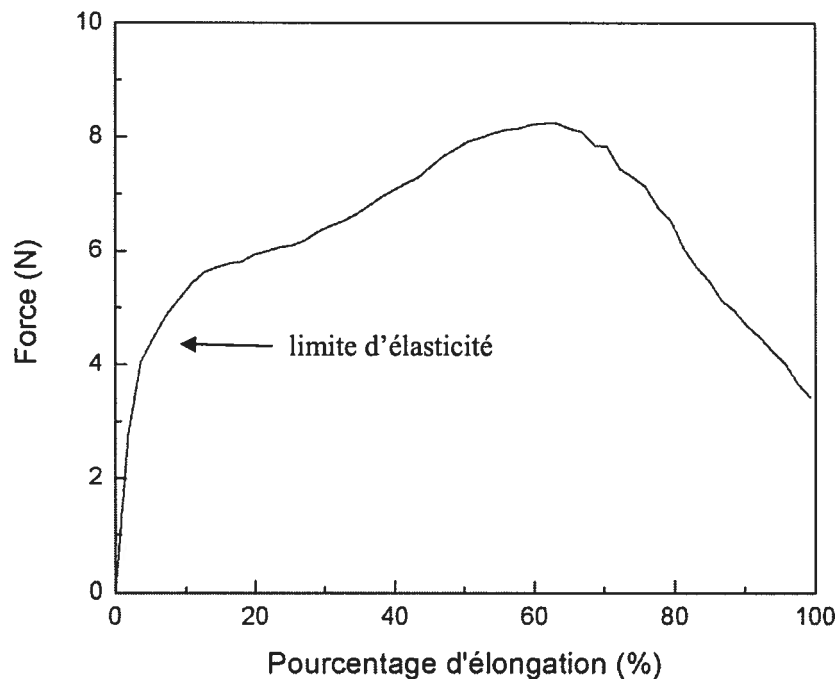


Figure 2.2 courbe force-élongation d'une fibre de PPL étirée à 25 °C

2.3.2 Mesures des propriétés mécaniques

La mesure des propriétés mécaniques a été effectuée sur un appareil à traction Instron[®], modèle 1130. Nous avons choisi une cellule de 5 kg, bien adaptée pour l'étirage de la fibre de PPL. Un four, provenant également de société Instron, a été utilisé pour les mesures de la tension et de la relaxation en fonction

de la température. La limite inférieure de la vitesse d'étirement de cet appareil est de 3,9 mm/min, ce qui est légèrement supérieur à la vitesse choisie pour les caractérisations par diffraction des rayons X. Par conséquent, nous avons choisi une longueur initiale de la fibre de 130 mm, ce qui conduit à une vitesse d'étirement de 3% par minute, comme en diffraction des rayons X. La courbe de traction a été enregistrée sur papier millimétrique au cours de la mesure et, par la suite, transférée dans le logiciel OriginPro[®] 7.0, avec lequel nous traitons les résultats.

2.4 Analyse des propriétés thermodynamiques

2.4.1 Analyse calorifique différentielle (DSC)

La DSC est une technique thermoanalytique utilisée pour mesurer les températures et les chaleurs associées aux transitions dans les matériaux en fonction du temps ou de la température. De telles mesures fournissent des informations quantitatives sur les changements physiques ou chimiques mettant en jeu des processus endothermiques ou exothermiques, voire des changements de capacité calorifique².

La DSC possède de nombreux avantages qui expliquent son utilisation répandue. Ces principaux avantages sont un temps d'analyse réduit, une préparation facile des échantillons, son applicabilité aux solides aussi bien qu'aux liquides et d'excellentes possibilités de quantification.

2.4.2 Mesures DSC

Les mesures DSC ont été effectuées sur un appareil DSC 7 de la compagnie Perkin-Elmer[®]. L'appareil a été étalonné avec un standard d'indium

ayant un point de fusion de 156 °C. Les points de fusion ont tous été pris à la fin de la courbe de fusion, lorsque la courbe rejoint la ligne de base et que toute trace de cristallinité a disparu³. Nous plaçons les échantillons (environ 3 mg) dans une capsule en aluminium et nous utilisons une capsule vide en aluminium comme référence. Enfin, les données de la courbe sont traitées à l'aide du logiciel OriginPro® 7.0.

2.5 Diffraction des rayons X

2.5.1 Théorie

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallins.

Les rayons X, une radiation électromagnétique qui met en vibration forcée les particules chargées de la matière, sont diffusés par la matière, quel qu'en soit l'état physique. De ce fait, les électrons rétrodiffusent les rayons X et les rayonnements réémis. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, autrement dit, placés à des intervalles réguliers, ces interférences sont constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent), ou destructives dans d'autres (les ondes s'annulent). Il est possible de calculer la direction du signal selon la distance interplan, ou dans l'espace réciproque grâce à la loi de Bragg⁴ :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2-2)$$

où d est la distance interplan, θ est l'angle d'incidence des rayons X (la moitié de la déviation), n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X.

Les polymères cristallisent selon les systèmes cristallins connus : triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétragonal, hexagonal ou cubique. La diffraction des rayons X permet de déterminer l'arrangement intérieur des chaînes cristallines dans les polymères semi-cristallins et d'identifier les paramètres de la maille cristalline.

Avec notre appareillage, le cliché de diffraction de l'échantillon est enregistré à l'aide d'un détecteur bidimensionnel. Chaque tache de diffraction est située suivant 2θ et χ . Sur la figure 2.3, l'échantillon est perpendiculaire au faisceau incident et est placé de façon horizontale. L'angle 2θ est défini selon la loi de Bragg (équation 2-3) comme étant l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. L'angle χ correspond à l'angle entre l'axe de référence du détecteur et la tache de diffraction.

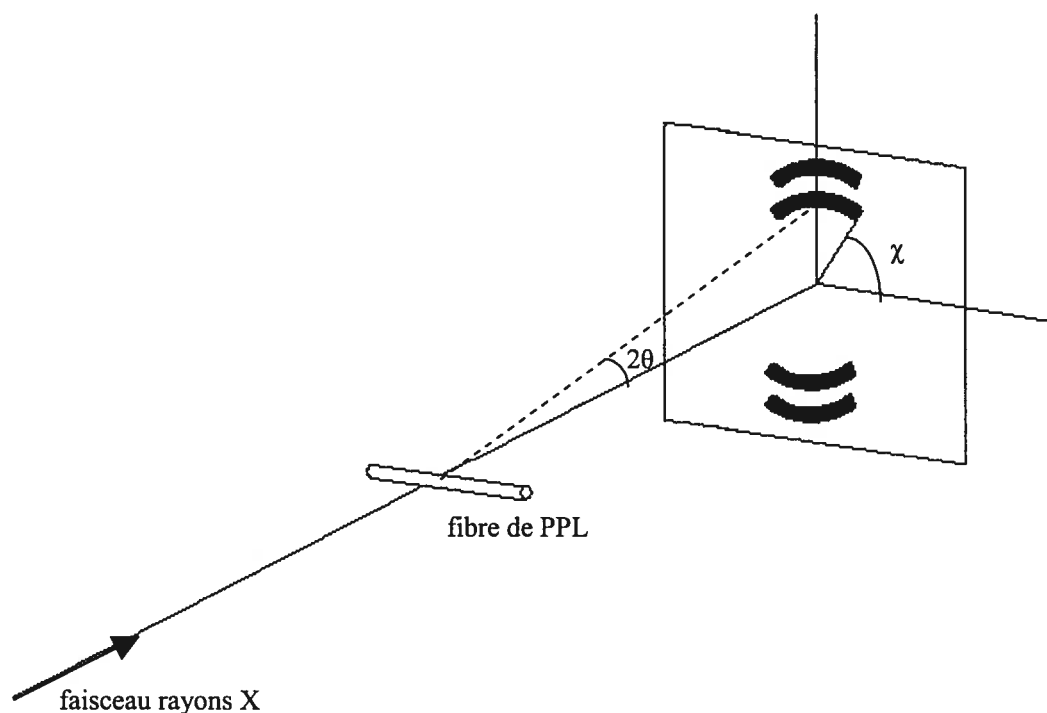


Figure 2.3 géométrie utilisée en diffraction des rayons X et définition des angles 2θ et χ

2.5.2 Paramètre d'orientation $\langle P_2 \rangle$

Lorsqu'on étudie les fibres orientées, il est important de déterminer quantitativement l'orientation des chaînes. L'orientation peut être définie par la position d'une unité structurale, dans un système de coordonnées, tel que décrit par Nomura et coll.⁵. Comme illustré à la figure 2.4, la maille cristalline est définie selon les axes a , b et c dans un système de coordonnées XYZ et l'orientation du cristal est exprimée selon les trois angles d'Euler : θ , χ et β . L'angle θ , appelé angle azimutal, est l'angle entre la projection de l'axe c dans le plan XY et l'axe Y ; l'angle χ , appelé angle polaire, représente l'angle entre l'axe c et l'axe de référence Z ; et l'angle β est décrit par l'axe de rotation du cristal lui-même.

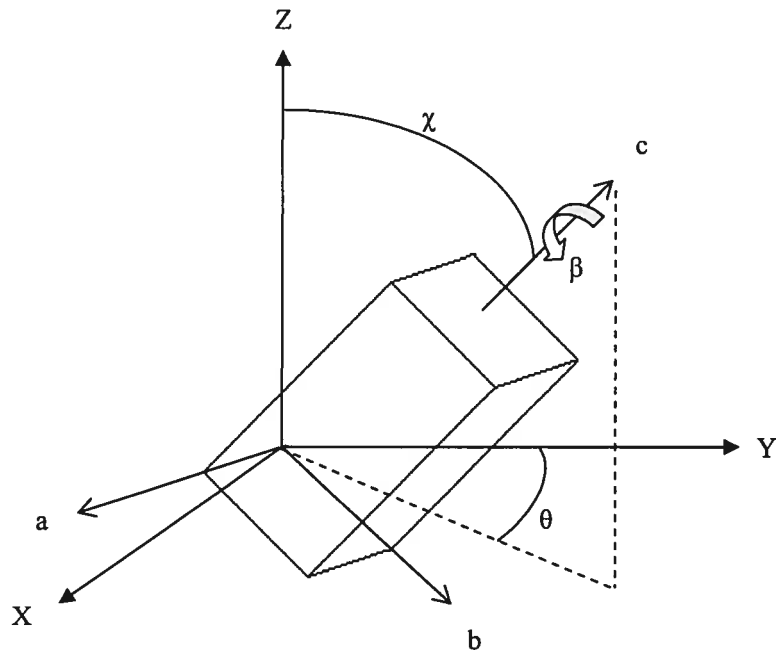


Figure 2.4 orientation d'un cristal dans un système de coordonnées XYZ

À partir de ces trois angles, l'orientation peut être caractérisée selon une fonction d'orientation $N(\theta, \chi, \beta)$ qui satisfait à l'équation suivante⁶ :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi N(\chi, \theta, \beta) \sin \chi \, d\chi \, d\theta \, d\beta = 1 \quad (2-4)$$

Si un cristal est orienté de façon uniaxe, ce qui signifie qu'un des axes du cristal est orienté par rapport à Z et que les deux autres axes sont orientés de façon aléatoire autour de Z, la fonction d'orientation se simplifie à la relation suivante :

$$2\pi \int_0^\pi N(\chi) \sin \chi \, d\chi = 1 \quad (2-5)$$

Selon cette équation, la fonction d'orientation dépend seulement de χ qui est l'angle entre l'axe c et l'axe de référence. Cette fonction est habituellement exprimée en un série de polynômes de Legendre représentant la distribution d'orientation¹³ :

$$N(\chi) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) \langle P_n(\cos \chi) \rangle P_n(\cos \chi) \quad (2-6)$$

Le terme $\langle P_n(\cos \chi) \rangle$ désigne une valeur moyenne, facteur de normalisation de chacun des termes de la série. Les polynômes peuvent être obtenus à partir de la relation suivante⁷ :

$$(n+1)P_{n+1}(\cos \chi) = (2n+1)\cos \chi P_n(\cos \chi) - n P_{n-1}(\cos \chi) \quad (2-7)$$

En utilisant $P_0(\cos \chi) = 1$ et $P_1(\cos \chi) = \cos \chi$ comme valeurs initiales, le coefficient de polynôme de Legendre de second ordre $\langle P_2 \rangle$ est :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} \left(3 \langle \cos^2 \chi \rangle - 1 \right) \quad (2-8)$$

Les valeurs limites de $\langle P_2 \rangle$ sont : -0,5 (quand $\chi = 90^\circ$), pour une orientation perpendiculaire, et 1,0 (quand $\chi = 0^\circ$) pour une orientation parallèle à l'axe de référence.

Cette fonction, proposée la première fois par Hermans^{8,9}, présente deux avantages¹⁰ comme indicateur d'orientation. Premièrement, toutes les méthodes de caractérisation connues peuvent amener les mesures de $\langle P_2 \rangle$, de la phase cristalline ou de la phase amorphe, parfois des deux. De plus, suivant les traitements des données proposés par Wilchinsky^{11,12} ou Sack¹³, le calcul de $\langle P_2 \rangle$ pour l'axe qui ne peut pas être observé directement devient possible depuis les valeurs de $\langle P_2 \rangle$ obtenus avec les autres plans cristallins.

Dans notre cas, la valeur de $\langle \cos^2 \chi \rangle$ est déterminée à partir de l'intensité diffractée du plan (100) de la phase α de la PPL à l'aide de la relation suivante :

$$\langle \cos^2 \chi_{100} \rangle = \frac{\int_0^{\theta_0} I^*(\chi) \sin \chi_{100} \cos^2 \chi_{100} d\chi}{\int_0^{\theta_0} I^*(\chi) \sin \chi_{100} d\chi} \quad (2-9)$$

où I^* est l'intensité, de laquelle on doit soustraire la ligne de base.

Une fois la valeur $\langle P_2 \rangle_{100}$ trouvée avec les équations 2-8 et 2-9, on transforme le résultat à $\langle P_2 \rangle_c$, ou $\langle P_2 \rangle_{00l}$, qui représente le paramètre d'orientation sur l'axe c, par l'équation suivante :

$$\langle P_n \rangle_c = \langle P_n \rangle_{hkl} / P_n(\cos \chi_{hkl}) \quad (2-10)$$

Cette équation est valide si la distribution d'orientation possède la symétrie cylindrique autour de la direction de déformation^{14,15}. Pour un $\langle P_2 \rangle$ calculé depuis un plan $(hk0)$, l'équation 2-10 peut se réduire à^{10,14,16}

$$\langle P_2 \rangle_c = -2 \langle P_2 \rangle_{hk0} \quad (2-11)$$

2.5.3 Appareil de diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil Discover, modèle D8, de la compagnie Siemens-Bruker[®], utilisé à 40 kV et 40 mA.

Le faisceau incident provient d'un tube sous vide Kristalloflex #760 qui émet la radiation $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Un monochromateur Ge permet de filtrer le faisceau de rayons X et de diminuer très fortement la raie $K\alpha_2$ par rapport à la raie $K\alpha_1$ du Cuivre. Un collimateur de 0,5 mm sert à aligner le faisceau de rayons X. Le détecteur de type HI-STAR Area est un compteur proportionnel bidimensionnel rempli de xénon et étalonné à une distance connue de l'échantillon à partir d'un standard de corundum. L'acquisition des spectres et le traitement des images ont été effectués avec le logiciel GADDS[®] (General Area Detector Diffraction Software), version 3.329, qui provient de la compagnie Siemens-Bruker[®]. La figure 2.5 donne une photographie de cet appareil.



Figure 2.5 photographie de l'appareil de diffraction des rayons X D8 Discover (Siemens-Bruker[®])

Dans cette étude, nous avons choisi deux distances échantillon-détecteur : $d = 10$ cm et $d = 28$ cm pour effectuer les analyses de la transition α - β respectivement aux grands et aux petits angles; la réponse du détecteur a été intégrée pour une durée identique, soit 3600 s dans le cas de $d = 10$ cm et 7200 s dans le cas de $d = 28$ cm. Deux types de cache-faisceau, correspondant aux différents besoins, ont été employés. Les fibres sont placées soit à horizontale pour les analyses aux grands angles, soit inclinées à 45° pour les analyses aux petits angles. Cette façon d'installer des échantillons permet d'éviter la perte de l'intensité des taches qu'on étudie à cause du cache-faisceau. Un background est enregistré avant les mesures pour évaluer l'effet de la diffusion de l'air. Pour chacune de ces conditions, au moins deux échantillons ont été analysés, la moyenne des deux résultats ayant été prise pour les calculs.

2.6 Analyse de la diffraction des rayons X

2.6.1 Généralités

La première étude de la structure de la PPL par diffraction des rayons X a été réalisée par Carazzolo¹⁷. Il a analysé une série de fibres de PPL en phase α . Les principales données cristallographiques de cette phase sont présentées au tableau 2.1.

Tableau 2.1 les principaux plans observés par diffraction des rayons X de la poly(pivalo)lactone

$h k l$	$2 \theta (Cu K_{\alpha})$	Intensité observée
100 équatorial	11,5°	forte
$1\bar{2}0$ équatorial	15,4°	forte
020 équatorial	17,9°	forte
011	17,2°	forte
$1\bar{1}\bar{1}$	17,9°	forte
101	18,7°	forte

La figure 2.6 présente deux clichés de diffraction des rayons X de la fibre de PPL. Le détecteur est placé soit centré à $2\theta = 0^\circ$, soit centré à $2\theta = 30^\circ$. Lorsque le détecteur est centré à $2\theta = 0^\circ$, le cliché est symétrique selon l'horizontale et la verticale. Par contre, lorsque le détecteur est centré à $2\theta = 30^\circ$, le cliché n'est plus symétrique selon la verticale puisque les observations sont effectuées dans seulement deux quadrants sur quatre. Ces deux positions du détecteur révèlent les taches importantes pour étudier la transition α - β de la PPL (comme nous allons le voir plus loin). Dans la figure 2.6, on peut voir que les arcs de diffraction sont étroits; cela signifie que la fibre de PPL initiale est déjà bien orientée selon l'axe de la fibre.

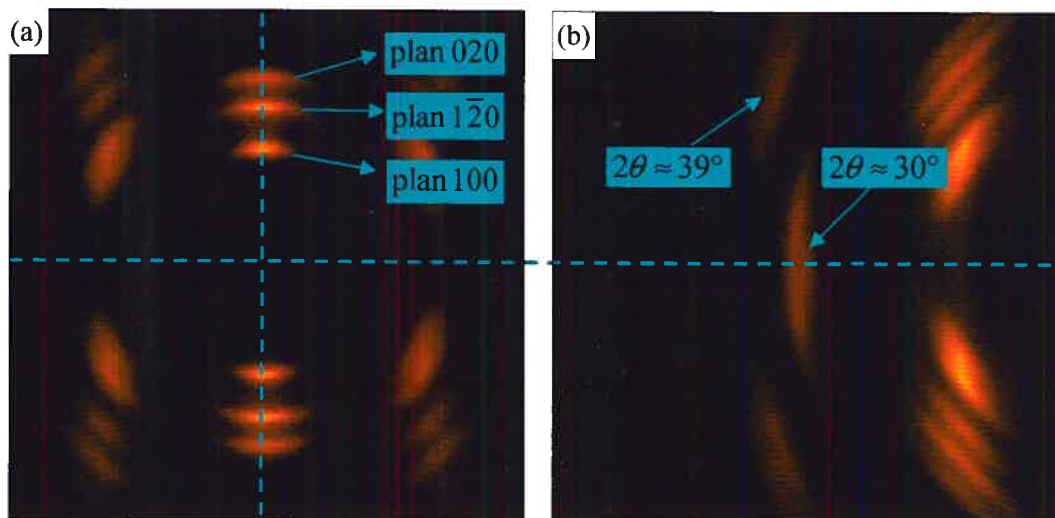


Figure 2.6 clichés de diffraction des rayons X d'une fibre de PPL sans étirage, avec une position angulaire du détecteur à $2\theta = 0^\circ$ (a) et à 30° (b)

Le graphique de l'intensité des arcs de diffraction en fonction de 2θ a été tracé (voir la figure 2.7). Dans le cas du détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$, l'intensité était prise sur l'équateur de $2\theta = 4^\circ$ à 24° et pour un intervalle allant de $\chi = 80^\circ$ à 100° ; quant au détecteur centré à 30° , l'intensité en fonction de 2θ sur le méridien du cliché a été prise de $2\theta = 24^\circ$ à 48° et pour un intervalle allant de $\chi = -10^\circ$ à 10° .

2.6.2 Spectres avec le détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$

Veregin et coll.¹⁸ rapportent qu'il n'y a pas de structure détaillée de la forme β de la PPL publiée. Donc, on ne peut pas calculer la quantité de la phase β directement à partir de l'intensité des arcs de diffraction. Prud'homme et Marchessault¹⁹ ont offert une solution pour suivre semi-quantitativement l'évolution de la phase β . Ils ont supposé que le pic situé à $2\theta = 11,5^\circ$ est dû

seulement à la diffraction de la forme α de la PPL. Par contre, les deux pics, soit celui situé à $2\theta = 15,4^\circ$ et celui situé à $2\theta = 17,9^\circ$, sont causés par un mélange de phases α et β . Cette hypothèse suppose que lors de l'étirement de la fibre de la PPL pour induire la phase β , les aires des pics à $2\theta = 15,4^\circ$ et $17,9^\circ$ augmentent par rapport à l'aire du pic à $2\theta = 11,5^\circ$. L'aire supplémentaire sur les pics à $2\theta = 15,4^\circ$ et $2\theta = 17,9^\circ$ est causée par la phase β induite pendant l'étirement. Cette hypothèse a été confirmée par Gagnon⁶ par la comparaison de l'intensité entre les différents pics. Grâce à cette hypothèse, Prud'homme et Marchessault¹⁹ ont défini un moyen d'évaluer semi-quantitativement le pourcentage de la phase β dans la PPL : il faut d'abord normaliser l'intensité du premier pic équatorial ($2\theta = 11,5^\circ$), ensuite calculer le pourcentage de la phase β par l'équation suivante :

$$\% \text{ de phase } \beta = \frac{A_{\%} - A_0}{A_{\%}} \times 100 \quad (2-12)$$

où $A_{\%}$ correspond à l'aire du pic cristallin d'une fibre étirée située à $2\theta = 17,9^\circ$ et A_0 correspond à l'aire du pic cristallin située au même endroit pour la fibre initiale.

Dans la pratique, nous avons d'abord soustrait le background de chaque spectre obtenu. Ensuite, la diffusion de la partie amorphe a été soustraite (échantillon fondu de la fibre de PPL). Finalement, nous avons normalisé le maximum d'intensité du spectre du fondu afin qu'il corresponde au spectre de la fibre aux grands et aux petits angles. La figure 2.7 illustre la superposition des deux spectres; la ligne pointillée représente le spectre de la PPL amorphe.

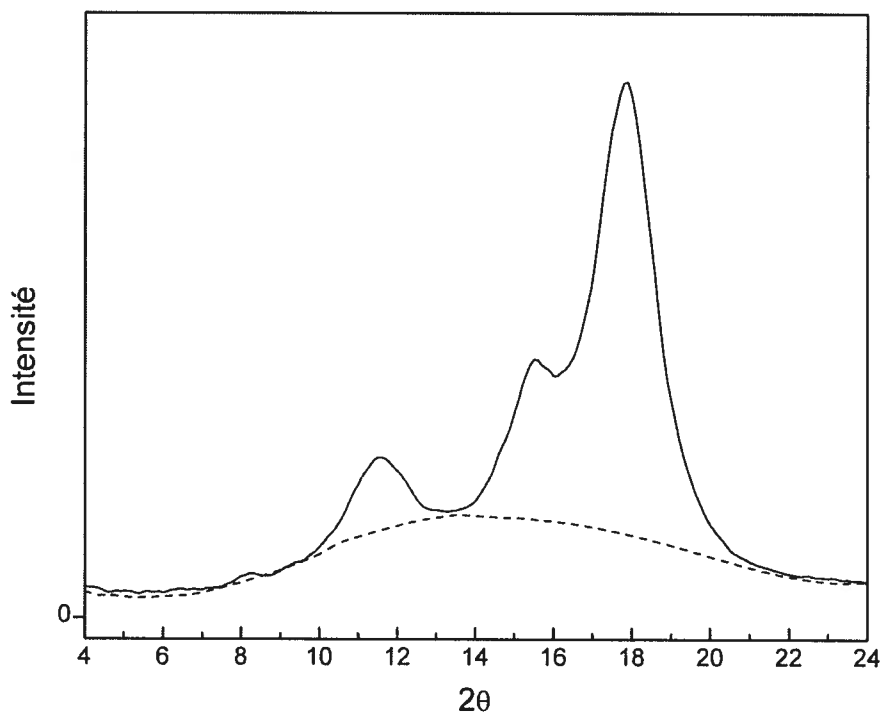


Figure 2.7 superposition du spectre d'une fibre de PPL (—) avec celui de la PPL fondue (---)

Après la soustraction du patron de diffraction de la PPL fondue, nous obtenons un spectre de diffraction de la partie cristalline de la fibre de PPL. À l'aide de logiciel OriginPro 7.0[®], nous l'avons décomposé par l'équation "Gaussian" en trois pics bien distincts (dans le cas du détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$). La figure 2.8 illustre la décomposition du spectre d'une fibre étirée à 100%; avec l'aire de chaque pic, nous pouvons calculer le pourcentage de phase β dans la fibre de PPL.

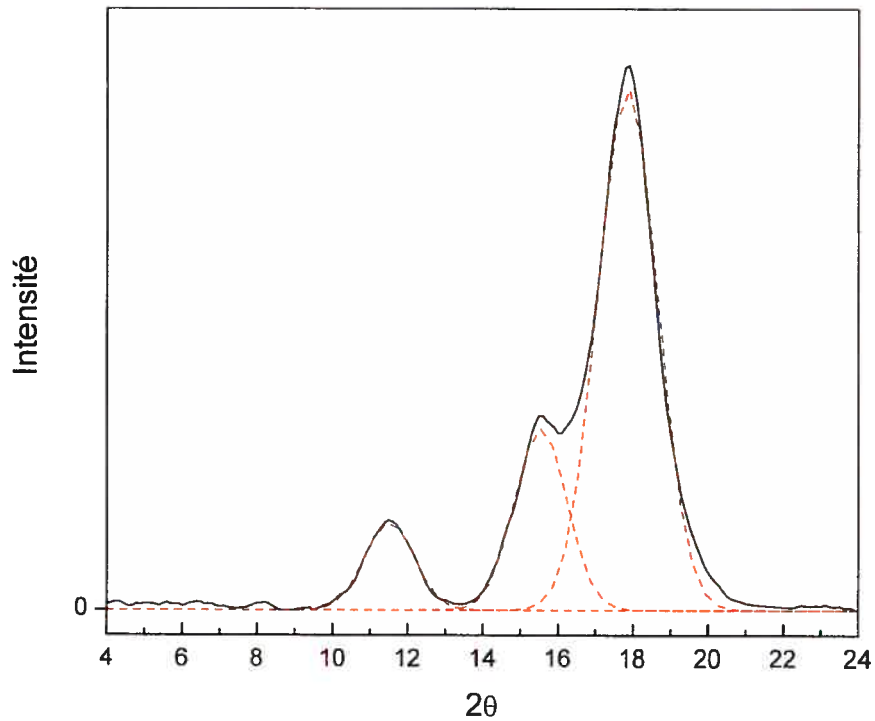


Figure 2.8 exemple de la décomposition d'un spectre avec le centre du détecteur à $2\theta = 0^\circ$

2.6.3 Spectres avec le détecteur centré à $2\theta = 30^\circ$

Basé sur les travaux de Prud'homme et Marchessault¹⁹, Gagnon²⁰ a proposé l'équation 2-13 afin d'analyser les spectres obtenus avec le détecteur centré à $2\theta = 30^\circ$:

$$\% \text{ de phase } \beta = \frac{A_1}{A_1 + kA_2} \times 100 \quad (2-13)$$

où A_1 correspond à l'aire du premier pic ($2\theta \approx 39^\circ$) sur le méridien, A_2 correspond à l'aire du deuxième pic ($2\theta \approx 30^\circ$), k étant une constante égale à 0.23 selon Gagnon²⁰.

La figure 2.9 présente le spectre d'une fibre de PPL étirée à 100% étudiée avec le détecteur centré à $2\theta = 30^\circ$. Ce spectre a été décomposé en deux pics par la même méthode que celle utilisée avec le détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$. En utilisant l'équation 2-13, nous pouvons évaluer semi-quantitativement le pourcentage de phase β dans la fibre de la PPL.

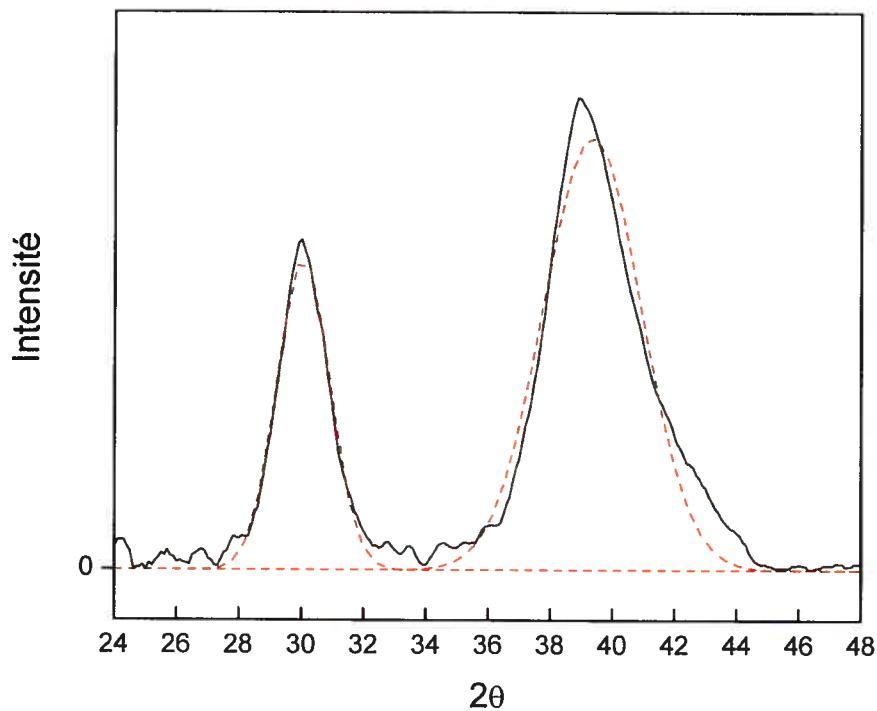


Figure 2.9 exemple de la décomposition d'un spectre avec le centre du détecteur à $2\theta = 30^\circ$

2.6.4 Spectres de diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est une technique très utile pour caractériser la cristallisation au niveau lamellaire des polymères semi-cristallins. Cette technique permet de détecter la présence de la période longue,

longue, dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de fois la longueur d'onde des rayons X. Pour un polymère semi-cristallin, la période longue déterminée par SAXS reflète la périodicité de la structure qui diffracte; elle correspond donc à la somme de l'épaisseur réelle de la lamelle cristalline et de l'épaisseur de la couche amorphe interlamellaire²¹.

Grâce à un montage réalisé par l'atelier mécanique du Département de chimie de l'Université de Montréal, nous sommes arrivés à augmenter la limite de résolution de l'appareil de diffraction des rayons X aux grands angles et à observer la diffraction aux petits angles des échantillons orientés de la fibre de PPL. Pour enregistrer les clichés aux petits angles, nous plaçons les fibres de PPL à 45° par rapport au plan horizontal. Cette façon de positionner l'échantillon évite la perte d'intensité du pic $2\theta \approx 1,5^\circ$ à cause du cache faisceau. La figure 2.10 donne un exemple d'un cliché obtenu aux petits angles ainsi que le spectre correspondant de l'intensité de diffraction en fonction de 2θ pour une fibre de PPL recuite à 110°C pendant 18 heures. Le premier pic ($2\theta = 0,6^\circ$), correspondant à l'anneau au centre de l'image, est si proche du cache-faisceau que nous le considérons comme un pic causé par la diffraction du celui-ci. Le deuxième pic, correspondant aux deux taches sur les deuxième et quatrième quadrants, révèle la période longue et l'orientation de la lamelle cristalline de la PPL. Enfin, les deux taches loin du cache-faisceau (qui se trouvent dans le premier et le troisième quadrants) sont dues à la diffraction du plan (100) de la phase α , correspondant aux clichés de la figure 2.6 de la page 34.

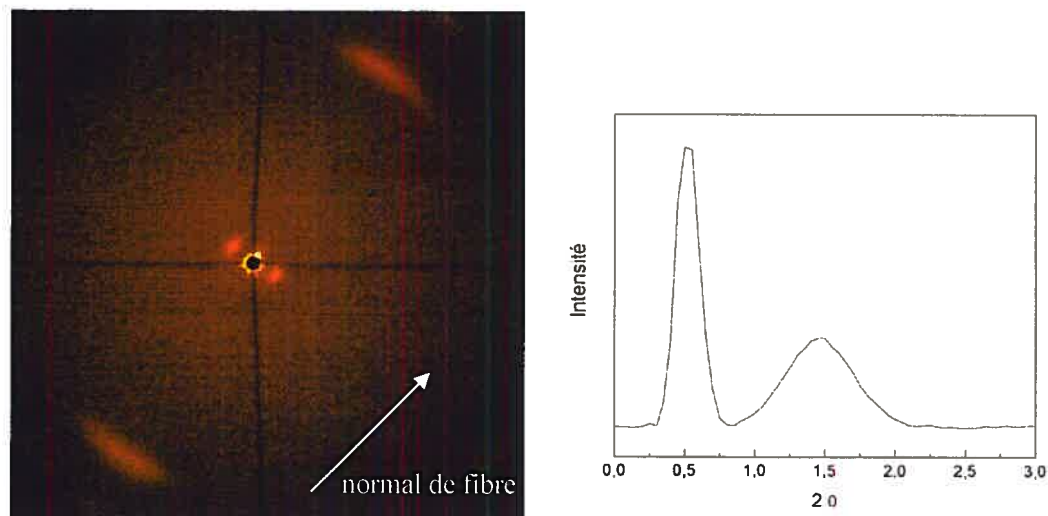


Figure 2.10 exemple d'un cliché de diffusion des rayons X aux petits angles et de l'intensité diffractée en fonction de 2θ correspondant

Références du chapitre 2:

- 1 Binsbergen F. L., Laboratoires Koninklijke/Shell, Amsterdam Nederland communication privée
- 2 Wunderlich B., Thermal Analysis, Academic Press: Boston (1990)
- 3 Mandelkern L., Comprehensive Polymer Science (1989) 2, 363
- 4 Alexander L. E., X-ray Diffraction Methods in Polymer Science, Wiley: New York (1969)
- 5 Nomura S., Kawai H., Kimura I. et Kagiya M., J. Polym. Sci. Part A-2 (1967) 5, 479
- 6 Krigbaum W. R. et Roe R. J., J. Chem. Phys. (1964) 40, 2608
- 7 Tallqvist H., Acta Soc. Sci. Fenn., Ser A (1938) II, 2

-
- 8 Hermans J. J., Hermans P. H., Vermaas D. et Weidinger A., *Recl. Trav. Chim. Netherlands* (1946) 65, 427
 - 9 Hermans P. H., *Contribution to the Physics of Cellulose Fibres*, Elsevier Amsterdam, Netherlands (1946)
 - 10 Lafrance C. -P., Pézolet M. et Prud'homme R. E., *Macromolecules* (1991) 24, 4948
 - 11 Wilchinsky Z. W., *J. Appl. Phys.* (1959) 30, 792
 - 12 Wilchinsky Z. W., *Adv. X-Ray Anal.* (1962) 6, 231
 - 13 Sack R. A., *J. Polym. Sci.* (1961) 54, 543
 - 14 Lovell R. et Mitchell G. R., *Acta Crystal.* (1981) A37, 135
 - 15 Deas H., *Acta Crystal.* (1952) 5, 543
 - 16 Wilchinsky Z. W., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* (1968) 6, 281
 - 17 Carazzolo G., *Chem. Ind.* (1964) 46 525
 - 18 Veregin R. P., Fyfe C. A. et Marchessault R. H., *Macromolecules* (1986) 19, 2379
 - 19 Prud'homme R. E. et Marchessault R. H., *Macromolecules* (1974) 7, 541
 - 20 Gagnon D., *Mémoire de Maitrise Université Laval, Québec Canada* (2003)
 - 21 Noah J. et Prud'homme R.E., *Eur. Polym. J.* (1981) 17, 353

Chapitre 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Analyse thermique

Les propriétés thermiques des fibres originales de PPL ont été étudiées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Un mélange eau + glace a été introduit dans l'appareil 30 minutes avant les mesures pour lui permettre d'atteindre l'équilibre thermique. On balaie l'échantillon « original » de PPL sur une plage de température de 20 à 270 °C, à une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

Aucune transition n'est visible sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température sur l'intervalle 20-220 °C (le résultat n'est pas montré ici). Ce résultat confirme que la température de transition vitreuse de la PPL est difficile à déterminer^{1,2}. Quant au pic de fusion, on a obtenu deux types de résultats (figure 3.1) : la première courbe présente un seul pic situé à 238°C; l'autre présente un double pic situé à 236°C et à 241°C. Ces deux courbes apparaissent aléatoirement et ne semblent pas dépendre de la condition de préparation d'échantillon. On remarque que la température de fin de fusion du pic est la même pour les deux thermogrammes, soit 245°C.

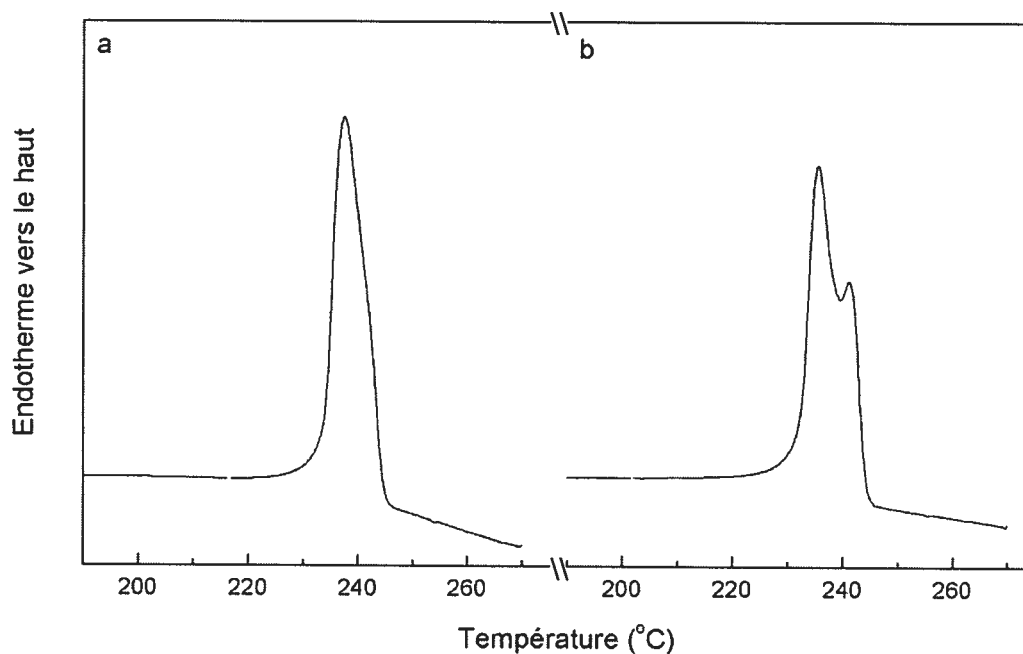


Figure 3.1 thermogramme DSC de la fibre de PPL

L'échantillon analysé de PPL n'ayant pas été étiré, la phase β n'est pas induite, tel que démontré par diffraction des rayons X, et nous ne pouvons pas attribuer ce deuxième pic à la phase β . À l'aide de l'équation 3-1, on calcule un taux de cristallinité, χ_c , de la fibre de PPL de 76%, ce qui révèle que la PPL est très bien cristallisée.

$$\chi_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \quad (3-1)$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion de l'échantillon, déterminée par DSC, et ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin dont la valeur, dans la littérature³, est de 120 J/g ; dans notre cas, ΔH_f a une valeur moyenne de 91 J/g.

3.2 Analyse mécanique

Nous avons effectué différents types de mesures pour vérifier les propriétés mécaniques de notre fibre. D'après les mesures préliminaires sur les fibres de PPL, on trouve qu'à la vitesse d'étirement choisie (3% par min), la valeur de la force atteint son maximum à environ 58% d'élongation; si on continue à étirer, les monofilaments commencent à casser. Donc, pour vérifier la plasticité de la fibre, nous avons d'abord étiré la fibre de PPL jusqu'à 58% d'élongation, puis l'avons laissé relaxer à la même vitesse (3% par min). La figure 3.2 montre la force en fonction du taux d'élongation durant l'étirement, puis durant le retrait, à la température ambiante. On observe qu'au début du retrait, la force chute très vite, puis diminue ensuite plus lentement. Finalement, la fibre de PPL conserve environ 37% de déformation permanente à la fin de la mesure. Les barres d'erreurs représentent les écarts-types calculés à partir des résultats de trois essais.

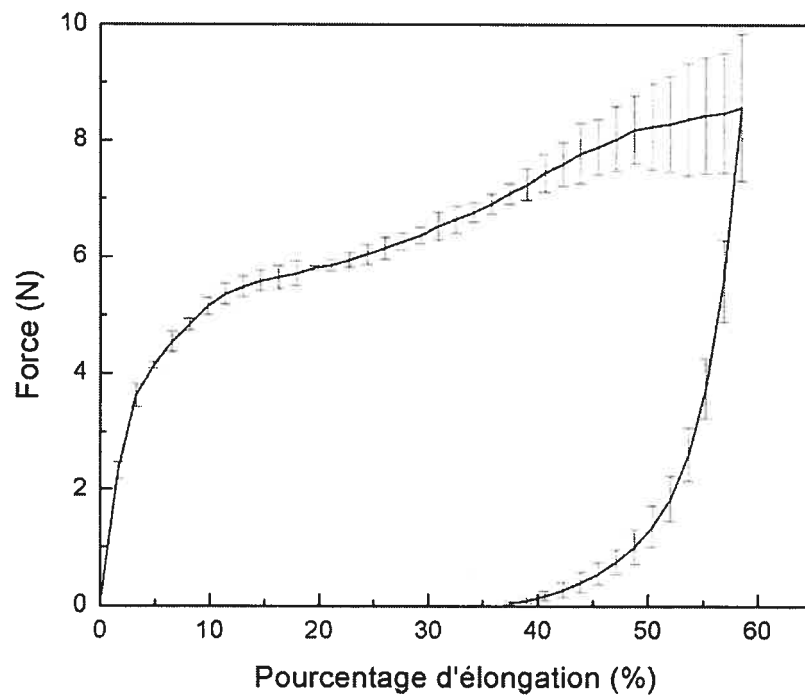


Figure 3.2 courbe force-élongation mesurée à la température ambiante

Nous avons aussi vérifié l'effet de la température sur les propriétés mécaniques de la fibre de PPL. La figure 3.3 montre les courbes de la force d'étirement en fonction du taux d'élongation aux différentes températures. On observe que plus la température augmente, plus le module de Young, la force à la limite d'élasticité et la force maximum (le maximum de la courbe) diminuent. On note que les incertitudes des courbes sont relativement importantes. On remarque également que, plus la température d'étirement est élevée, plus la région de déformation élastique est large. Les barres d'erreurs représentent les écarts-types calculés à partir des résultats de trois essais.

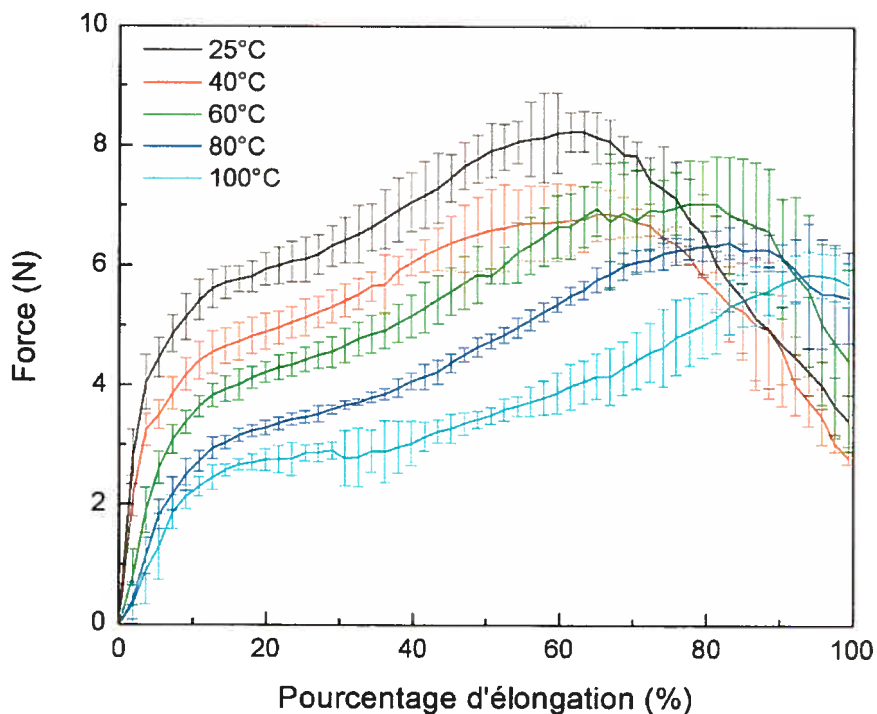


Figure 3.3 courbes force-élongation à différentes températures d'étirement

Nous avons finalement vérifié l'effet de la température sur la relaxation sous contrainte de la fibre de PPL. D'abord, l'échantillon est étiré jusqu'à 80% à la

température ambiante, puis on chauffe la chambre environnementale et commence à noter les valeurs de la force appliquée en maintenant l'élongation imposée. Les limites de l'appareil ne nous ont pas permis d'enregistrer la courbe de relaxation de la force à une température constante. La figure 3.4 montre la relation entre la force, la température et le temps de relaxation. On constate qu'avec l'augmentation de la température, la force décroît linéairement en fonction du logarithme du temps. Les barres d'erreurs représentent les écarts-types calculés à partir des résultats de trois essais.

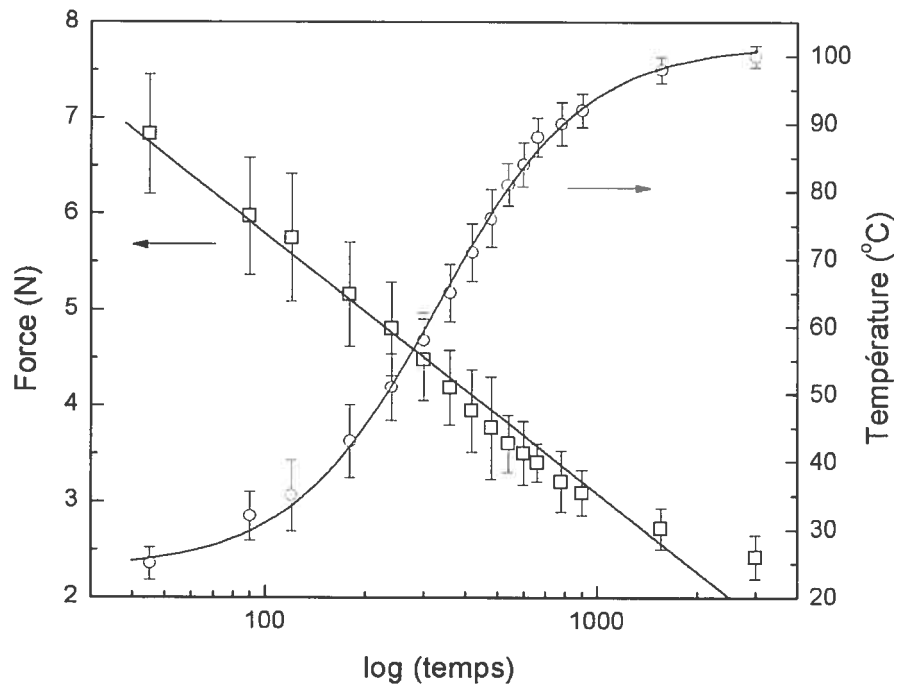


Figure 3.4 force et température en fonction du temps de relaxation

3.3 Analyse de la diffraction des rayons X aux grands angles

3.3.1 Effet de l'étirement

Nous avons préparé des échantillons de PPL ayant différents taux d'élongation pour vérifier l'effet de l'étirement sur la quantité de phase β formée dans la PPL. Nous avons enregistré, pour chaque échantillon, une image de diffraction des rayons X avec le détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$ et à 30° . La quantité de phase β a été calculée à partir des clichés obtenus, en utilisant les équations 2-12 pour le détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$ et 2-13 pour le détecteur centré à $2\theta = 30^\circ$.

La figure 3.5 montre les clichés obtenus suivant l'élongation de la fibre avec le détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$. On constate 1) que plus la fibre est étirée, plus les taches sont étroites; quand l'élongation atteint 60%, les taches de diffraction des trois pics équatoriaux se réduisent à des points de diffraction; 2) que l'intensité des trois pics équatoriaux évolue avec l'étirement : la tache proche du centre s'estompe au fur et à mesure de l'élongation contrairement à la tache la plus éloignée du centre qui s'intensifie. De plus, les clichés pour l'échantillon étiré à 80% et celui étiré à 100% sont quasiment identiques.

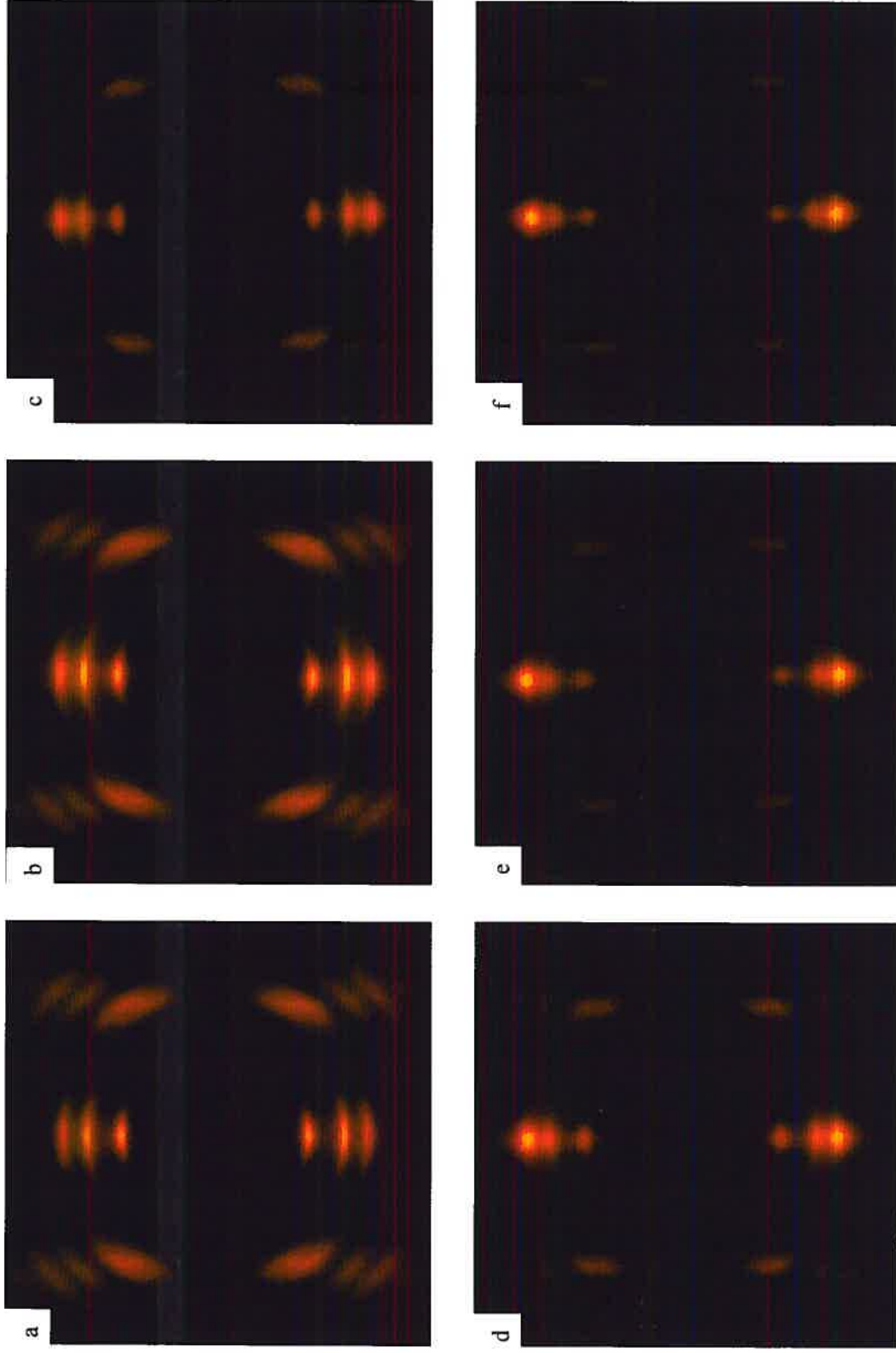


Figure 3.5 clichés de diffraction des rayons X de la fibre de PPL avec le détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$ pour des elongations de a) 0%, b) 20%, c) 40%, d) 60%, e) 80% et f) 100%

Après avoir normalisé l'intensité du pic 2θ à $11,5^\circ$ dans le spectre de l'intensité en fonction du pourcentage d'élongation, la quantité de phase β a été calculée grâce à l'équation 2-12. La figure 3.6 montre l'évolution du pourcentage de phase β en fonction du taux d'étirement. On voit que le pourcentage de phase β atteint environ 90% à un étirement de 70% de la fibre. Ce pourcentage ne change pratiquement plus si on continue à étirer la fibre.

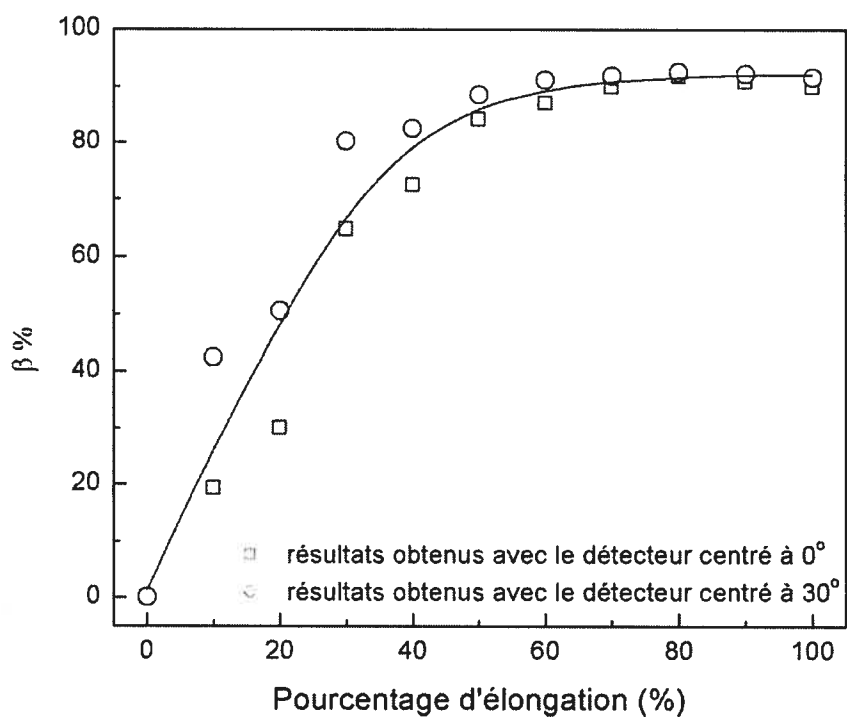


Figure 3.6 pourcentage de phase β à différents taux d'élongation obtenus avec le détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$ et à 30°

La figure 3.7 montre les clichés obtenus suivant l'élongation de la fibre avec le détecteur centré à $2\theta = 30^\circ$. On constate que l'intensité de la tache au centre de l'image diminue au fur et à mesure de l'étirement. Néanmoins, une tache se trouvant dans la partie gauche de l'image apparaît et s'intensifie.

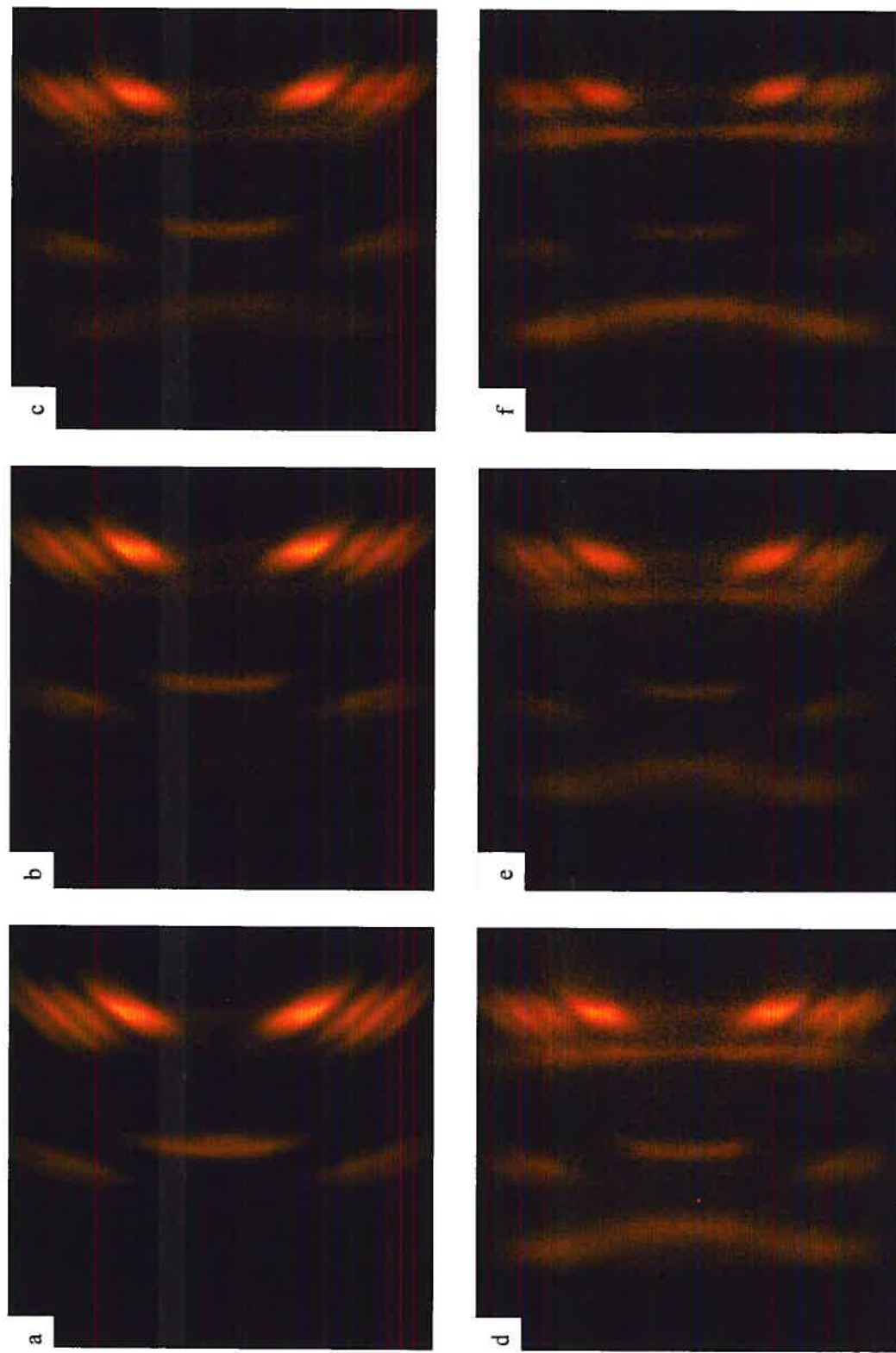


Figure 3.7 clichés de diffraction des rayons X de la fibre de PPL avec le détecteur centré à $2\theta = 30^\circ$ pour des elongations de a) 0%, b) 20%, c) 40%, d) 60%, e) 80% et f) 100%

À l'aide de l'équation 2-13, nous avons évalué le pourcentage de phase β en fonction du taux d'étirement. On voit dans la figure 3.6 que le pourcentage de phase β atteint environ 90% pour un taux d'élongation de 60%, il reste ensuite quasiment constant jusqu'à 100% d'élongation. De plus, ces résultats montrent une même évolution du pourcentage de phase β que ceux obtenus à partir du détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$.

3.3.2 Effet de la température sur la relaxation

Les clichés de diffraction des rayons X et les graphiques d'intensité en fonction de l'angle de Bragg sont présentés en annexe.

Pour vérifier la réversibilité de la transition de la phase β en phase α , nous avons choisi une série de fibres de PPL étirées à 80%. Nous avons enregistré à chaque minute un cliché de diffraction des rayons X durant les 6 heures de l'expérience. Dû à la limite de l'instrument, nous n'avons pas pu obtenir suffisamment d'intensité avec le détecteur centré à $2\theta = 30^\circ$ pour étudier ce cas et nous ne montrerons pas ces clichés.

D'abord, nous avons testé la transition α - β de la PPL à la température ambiante en maintenant la longueur finale de la fibre étirée. En minimisant le temps de transport de l'échantillon étiré entre l'étireuse et l'appareil de diffraction des rayons X, nous avons pu commencer l'expérience dès la quatrième minute après l'étirement. Les résultats obtenus avec le détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$ et 30° sont concordants (figure 3.8). Malgré une faible fluctuation, le pourcentage de phase β reste invariant à la température ambiante. Ces résultats confirment que la variation du temps de transport et de fixation de l'échantillon sur le support de

l'appareil rayons X ne cause pas de changement au résultat de relaxation à plus haute température.

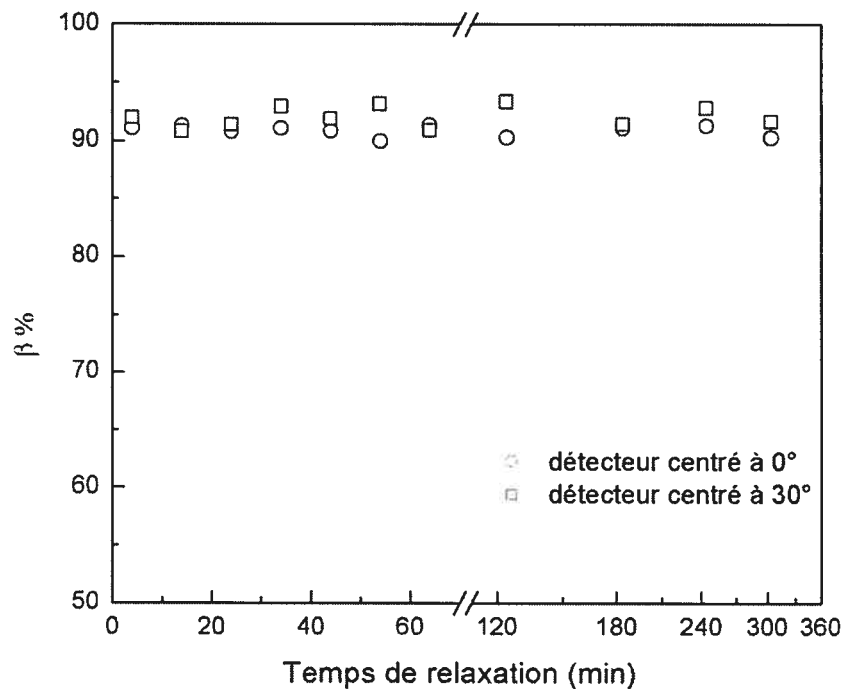


Figure 3.8 relaxation à la température ambiante de la fibre de PPL étirée à 80%

Nous avons par la suite répété cette expérience à différentes températures de relaxation en utilisant une chambre environnementale. Après que la chambre ait atteint la température choisie, on y place le support le plus rapidement possible, et commence immédiatement la mesure. La température de relaxation a été choisie entre 60 et 150°C avec un intervalle de 10°C.

À la figure 3.9, les résultats obtenus à une température de relaxation de 110°C sont présentés après normalisation de l'intensité du pic situé à $2\theta = 11,5^\circ$ (afin de comparer l'évolution de l'intensité relative du pic situé à $2\theta = 17,9^\circ$). On observe que l'intensité chute rapidement pendant les premières minutes, puis diminue beaucoup plus lentement par la suite. Après avoir effectué les expériences

aux autres températures de relaxation (voir les clichés en annexe), nous nous sommes rendu compte que c'est un phénomène commun à la relaxation des fibres de PPL à hautes températures.

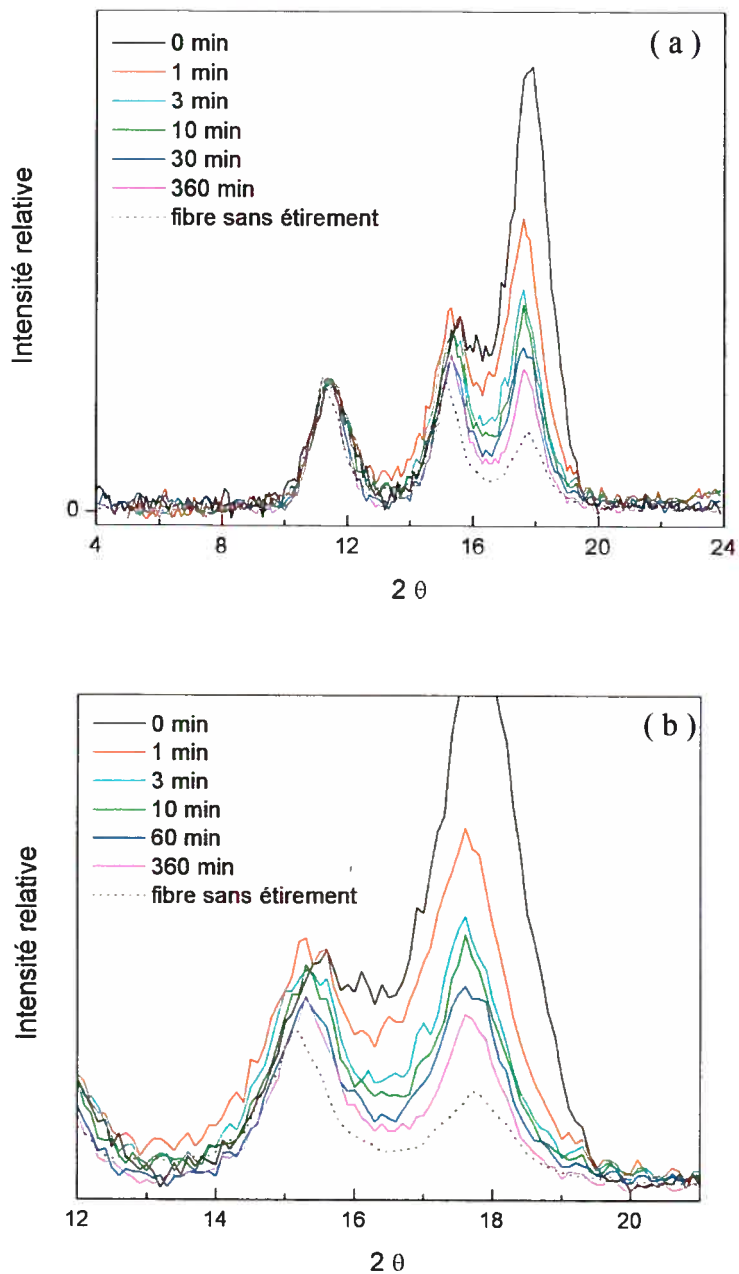


Figure 3.9 spectre de l'intensité normalisée en fonction de 2θ pour la relaxation de la PPL à 110°C avec le détecteur centré à $2\theta = 0^\circ$ (a) et un zoom sur le pic à $2\theta = 17,9^\circ$ (b)

À la figure 3.10, nous avons rapporté le pourcentage de phase β en fonction du temps de relaxation à différentes températures. Cette figure donne la transformation quantitative de la phase β en phase α lors la relaxation. On constate, qu'après une rapide transformation au début de la relaxation, la transition β - α est très lente. On remarque également que plus la température de relaxation est élevée, plus la fluctuation initiale des valeurs est importante.

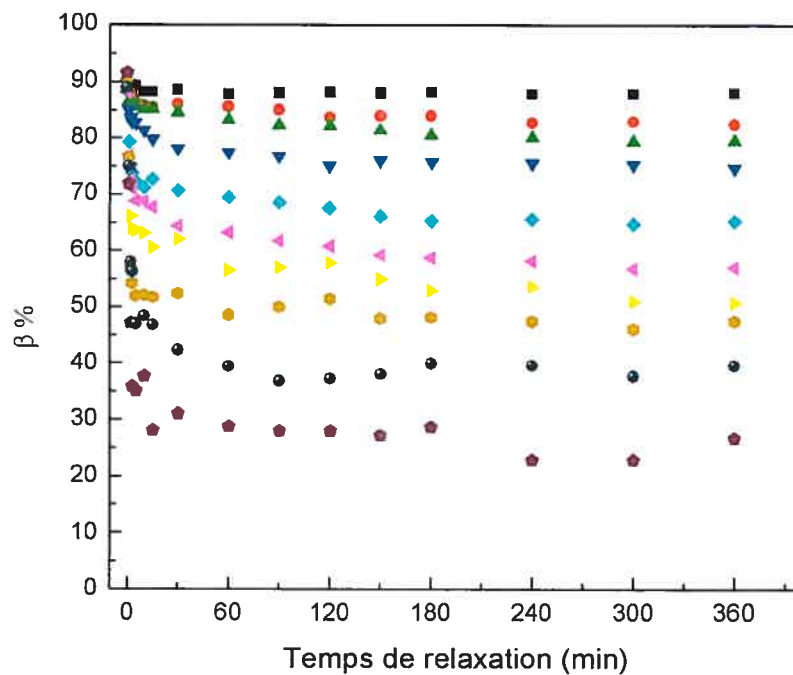


Figure 3.10 relaxation de la fibre de PPL à différentes températures, de haut en bas : 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 et 150°C

Pour clarifier l'évolution de la phase β en fonction du temps, on reproduit à la figure 3.11 ces mêmes résultats dans une échelle semi-logarithmique. On constate qu'il semble qu'une relation linéaire peut décrire le changement du pourcentage de β en fonction du logarithme du temps. On note que cette relation linéaire ne tient pas au temps courts pour des températures de relaxation supérieures à 110°C.

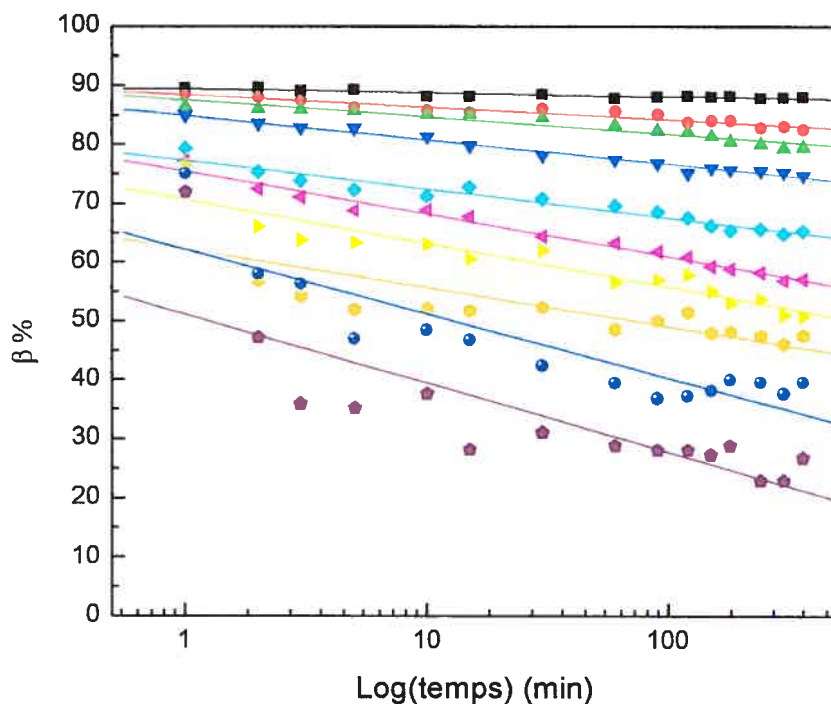


Figure 3.11 relaxation de la fibre de PPL à différentes températures en fonction du logarithme du temps; de haut en bas : 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 et 150°C

3.4 Analyse de la diffusion des rayons X aux petits angles

3.4.1 Résultats de la diffusion des rayons X aux petits angles

Nous avons complété nos études en utilisant la technique de la diffusion des rayons X aux petits angles dans le but de déterminer les dimensions des lamelles cristallines de la fibre de PPL sur un intervalle de température compris entre la température ambiante et 160°C. En pratique, les fibres non étirées ainsi que les fibres étirées à 80% ont été recuites à différentes températures pendant 18

heures, puis elles ont été placées dans l'appareil de diffraction des rayons X (comme indiqué dans la partie expérimentale).

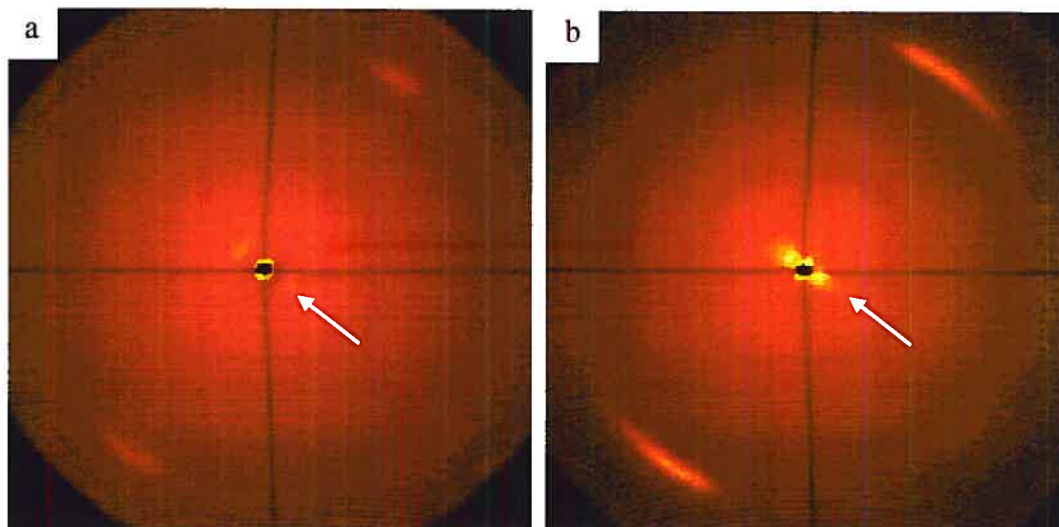


Figure 3.12 clichés de diffusion des rayons X aux petits angles des échantillons non recuit (a) et recuit à 160°C pendant 18 h (b)

Les clichés obtenus à partir des échantillons non étirés sont montrés à la figure 2.10 (de la partie expérimentale) et à la figure 3.12. Ces clichés montrent que les taches de diffusion (indiquées par les flèches) dans le deuxième et le quatrième quadrants s'intensifient avec l'augmentation de la température de recuit. Les taches de diffusion autour du cache-faisceau sont considérées comme étant la diffusion du cache-faisceau; elles sont inévitables à cause de la limite de résolution de l'appareil.

La figure 3.13 montre l'intensité relative en fonction de 2θ pour les échantillons recuits à 100 et 160°C. Nous constatons qu'à cause de la diffusion du cache-faisceau, l'intensité est relativement grande à $2\theta = 0,6^\circ$. On remarque qu'avec l'augmentation de la température de recuit, le pic se déplace vers les petits angles et l'intensité du pic de l'échantillon recuit à 160°C pendant 18 heures est

environ 12 fois plus importante que celui n'ayant pas subi le recuit. Ces observations indiquent que les lamelles cristallines sont orientées selon le normal de l'axe c (direction de la fibre). De plus, pendant le recuit, la cristallinité de la fibre PPL augmente¹ et les lamelles cristallines deviennent de plus en plus épaisses.

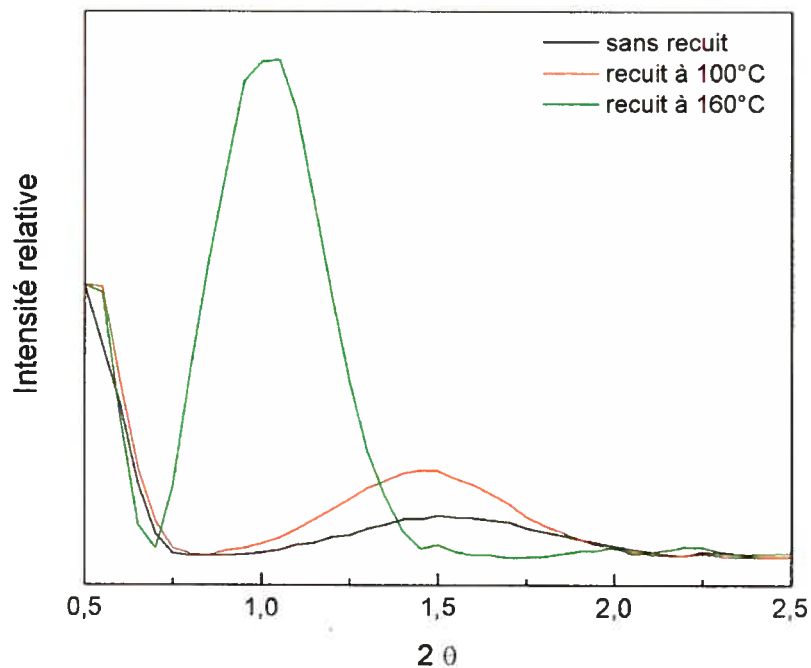


Figure 3.13 intensité normalisée en fonction de 2θ pour les fibres de PPL non recuite et recuites à 110 et 160 °C pendant 18h

Les résultats pour les échantillons étirés à 80% sont présentés aux figures 3.14 et 3.15. Aucune mesure de diffusion aux petits angles n'a pu être enregistrée pour des échantillons étirés recuits au-dessous de 100°C. On constate qu'il y a une faible diffusion dans le deuxième et le quatrième quadrants pour la fibre étirée et recuite à 100°C; avec l'augmentation de la température de recuit, la diffusion devient plus intense (figure 3.14). La figure 3.15 montre l'intensité relative en fonction de 2θ pour les fibres étirées, après recuit de 100 à 160°C. Pour toutes les

mesures, on voit que l'augmentation de la température de recuit intensifie et déplace le pic vers les petits angles tout en le rendant plus étroit.

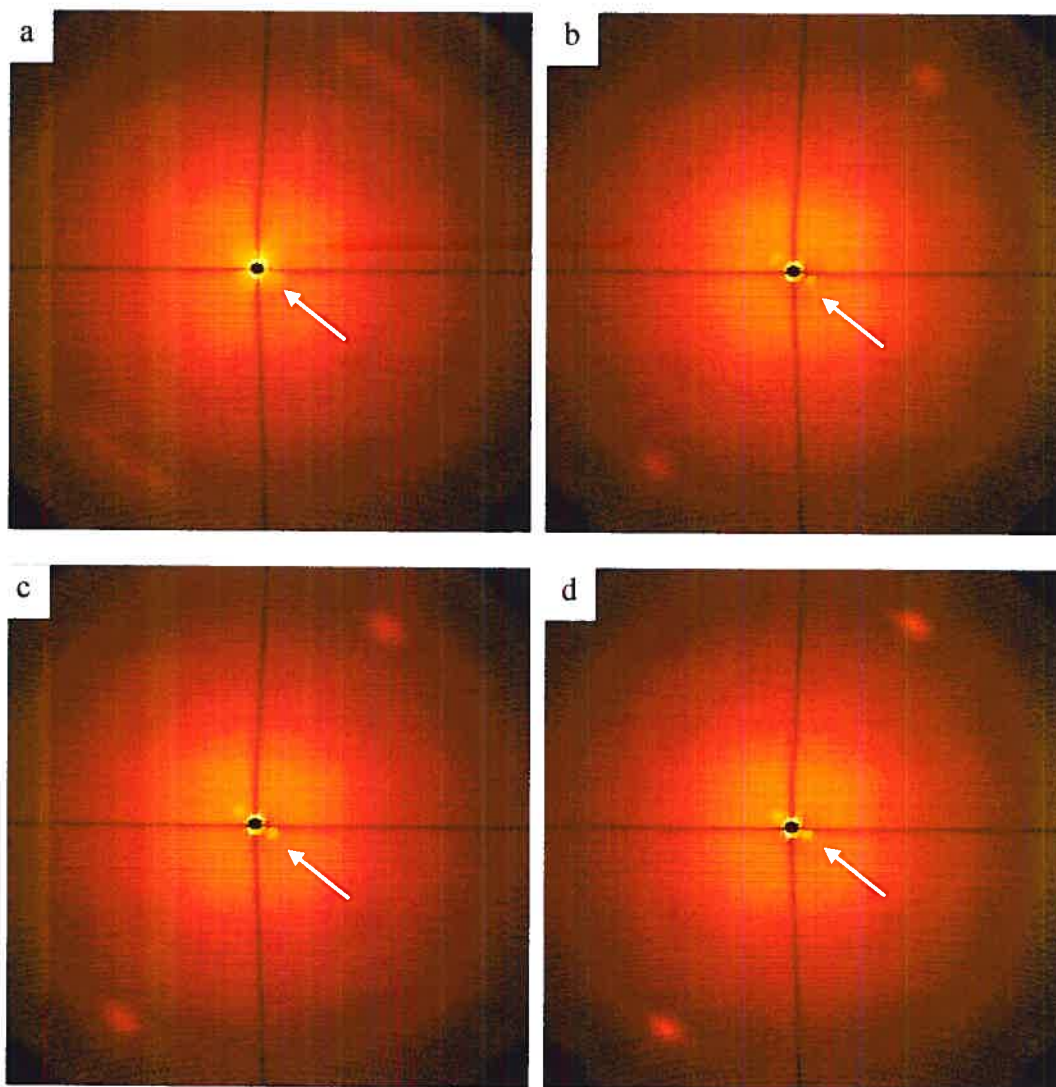


Figure 3.14 clichés de diffusion des rayons X aux petits angles des échantillons étirés recuits à différentes températures pendant 18 h : 100°C (a); 120°C (b); 140°C (c) et 160°C (d)

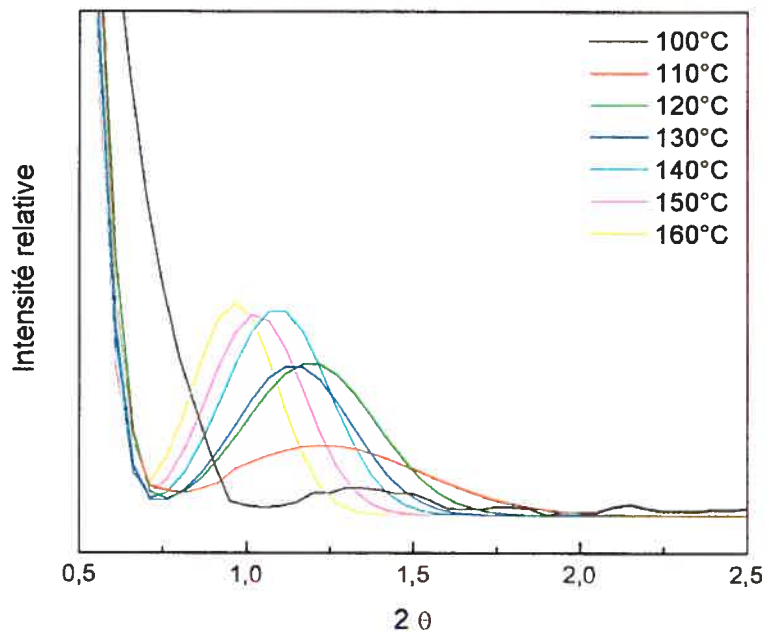


Figure 3.15 intensité normalisée en fonction de 2θ pour les fibres de PPL étirées à 80% et recuites à 100-160 °C pendant 18h

3.4.2 Dimensions des lamelles cristallines

Pour un polymère qui cristallise sous tension à une température élevée, la morphologie la plus courante est la morphologie « shish-kebab »^{4,5}. Tel qu'illustré à la figure 3.16, la croissance des lamelles (les « kebabs ») débute avec un alignement épitaxial des segments par rapport à l'axe de la fibrille de cœur, avec l'axe cristallin *c* bien orienté. Ensuite, les lamelles croissent autour de l'axe principal⁶.

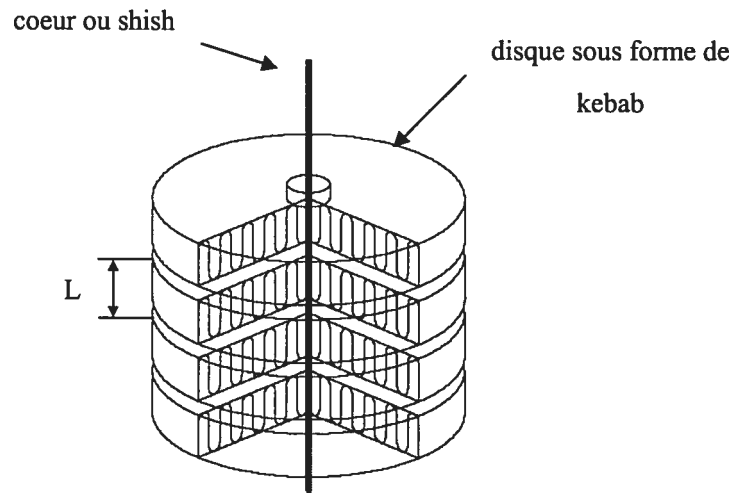


Figure 3.16 représentation schématique de la morphologie shish-kebab

Dans notre cas, les résultats de diffusion des rayons X aux petits angles révèlent que la fibre de PPL a une morphologie typique de shish-kebab parce que les taches aux petits angles, dues à la diffraction des lamelles cristallines, sont situées le long de l'axe de fibre.

Durant les expériences, nous n'avons pas enregistré de taches diffractées aux petits angles pour les échantillons étirés et recuits à des températures au-dessous de 100°C. Nous pouvons faire l'hypothèse que, lors de l'étirement de la fibre, les lamelles cristallines sont détruites par la force de traction. Si la température de recuit n'est pas assez élevée, les chaînes n'ont pas assez d'énergie pour s'organiser en formant les lamelles.

Dans le tableau 3.1, nous avons calculé la largeur à mi-hauteur du pic et la période longue des échantillons recuits à différentes températures à l'aide de

l'équation 2-2 (équation de Bragg). La diminution de la largeur du pic montre que les dimensions des lamelles ont tendance à s'homogénéiser lorsque qu'on augmente la température de recuit. En même temps, l'augmentation de la période longue indique que la lamelle cristalline s'épaissit pendant le recuit à une température élevée. Ces résultats correspondent à la théorie de cristallisation proposée par Hoffman et Miller⁷. Ils proposent que la température joue un rôle important sur la croissance des lamelles : pendant le recuit, les chaînes macromoléculaires se replient sur la surface des lamelles, ce qui rend la lamelle cristalline plus épaisse et le repliement des chaînes dépend de la température du recuit. Les périodes longues varient de 72 à 93 Å dans un intervalle de température de recuit de 110 à 160 °C, ce qui correspond à un facteur d'épaississement de 26%. Ce facteur d'épaississement dépend de l'état initial des cristaux, de la température et du temps de recuit¹.

Tableau 3. 1 les résultats calculés depuis la figure 3.15 - spectre de diffraction aux petits angles

Température de recuit (°C)	2θ du pic (°)	Largeur du pic à mi-hauteur (°)	Période longue (Å)	Épaisseur de la lamelle (Å)
110	1,22	0,64	72	55
120	1,17	0,46	76	58
130	1,12	0,41	79	60
140	1,07	0,37	83	63
150	1,02	0,34	87	66
160	0,97	0,30	93	70

Pour un polymère semi-cristallin comme la PPL, la période longue déterminée par la méthode des rayons X aux petits angles reflète la périodicité de la structure qui diffracte¹. Du point de vue local (figure 3.17), un polymère semi-cristallin est une alternance de lamelles cristallines (épaisseur L_c) et de zones amorphes (épaisseur L_a). Les lamelles cristallines sont reliées entre elles via la phase amorphe par des segments de molécules. La périodicité de cet édifice est décrite par la longue période⁸ :

$$L = L_c + L_a \quad (3-1)$$

où

$$L_c = \chi_c \cdot L \quad \text{et} \quad L_a = (1 - \chi_c) \cdot L$$

où χ_c est le taux de cristallinité du polymère

En utilisant l'équation 3-2 et le taux de cristallinité trouvé par la mesure de DSC (sur des échantillons bruts, sans recuit, sauf celui ayant cours pendant la mesure DSC), nous avons estimé l'épaisseur cristalline des échantillons recuits (voir le tableau 3.1). Sachant qu'une partie des lamelles cristallines de PPL peut être cassée pendant l'étirement (avec diminution du degré de cristallinité) et sachant que la cristallinité augmente durant le recuit, on peut considérer que les épaisseurs cristallines rapportées au tableau 3.1 sont des limites inférieures, surtout pour les échantillons recuits aux plus hautes températures.

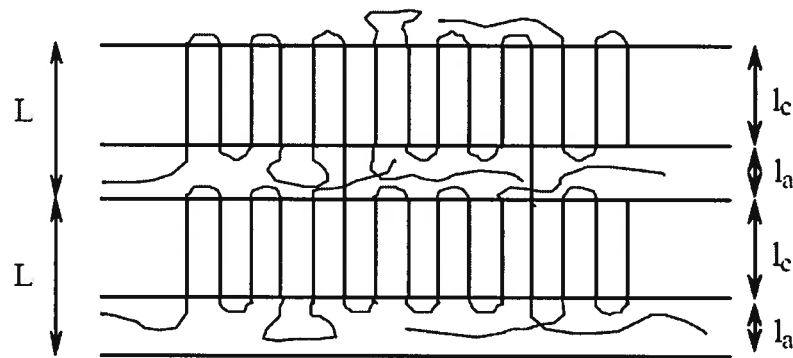


Figure 3.17 Modèle à deux phases pour un polymère semi-cristallin

Références du chapitre 3:

- 1 Noah J. et Prud'homme R. E., Eur. Polym. J. (1981) 17, 353
- 2 Gagnon D., Mémoire de Maîtrise, Université Laval, Québec Canada (2003)
- 3 Duchesne D. et Prud'homme R. E., Polymer (1979) 20, 1199
- 4 Perterlin A., Pure Appl. Chem. (1966) 12, 563
- 5 Li L. et de Jeu W. H., Phys. Rev. Lett. (2004) 92, 07 5506
- 6 Nagasawa T., Matsumura T. et Hoshino S., Appl. Polym. Symposia (1973) 20, 295
- 7 Hoffman J. D. et Miller R. L., Polymer (1997) 38, 13 3151
- 8 G'Sell C. et Haudin J.M., Introduction à la mécanique des polymères, Presses de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France (1995)

Chapitre 4

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

4.1 Orientation de la fibre de PPL

Il y a deux types d'orientation courantes chez les polymères : l'orientation uniaxe et la double orientation¹. La première est obtenue lorsque la distribution d'orientation des unités structurales présente une symétrie cylindrique autour de la direction de référence (axe optique) (voir la figure 4.1). Si on regarde selon cette direction, l'échantillon est orienté de façon aléatoire. L'orientation uniaxe est un phénomène qu'on rencontre habituellement chez les fibres polymères. D'autre part, la double orientation est souvent obtenue sur des films qui ont été cristallisés en cours d'étirement (par exemple, en cours d'extrusion). Dans ce cas, l'axe c est habituellement aligné dans la direction d'étirement et l'axe b dans le plan du film (ce qui impose une orientation préférentielle de l'axe a suivant la normale au substrat).

La PPL est un polymère hautement semi-cristallin dont la cristallinité atteint 76%. Si la PPL n'est pas orientée, ses plans cristallins sont situés de façon aléatoire et on obtient, en diffraction des rayons X, des anneaux de diffraction (figure 4.1 en bas à droite) dont l'intensité selon l'angle χ est constante. Quand elle a subi une orientation uniaxe, comme, dans notre cas, un étirement à la température ambiante, les chaînes cristallines ont tendance à s'aligner les unes parallèles aux autres. Si le faisceau rayons X incident est perpendiculaire à l'axe de la fibre, il y a diffraction sur l'équateur (figure 4.1 en haut à droite), et on observe des arcs dont l'étendue détermine le degré d'orientation. Plus un échantillon est orienté, plus les arcs sont étroits.

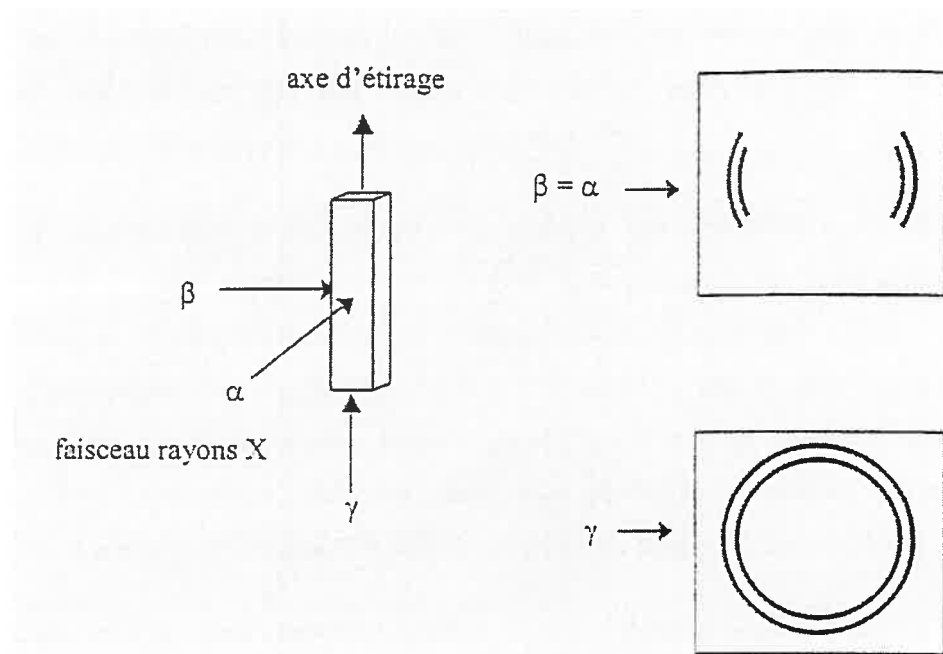


Figure 4.1 clichés de diffraction des rayons X correspondant aux orientations α , β ou γ faisceau incident

4.1.1 Calcul du paramètre d'orientation $\langle P_2 \rangle$

Plusieurs méthodes permettent de caractériser l'orientation des polymères mais la diffraction des rayons X est la seule technique permettant de mesurer directement la distribution d'orientation pour différents plans cristallins². Pour calculer l'indice de la distribution d'orientation, il y a deux méthodes principales^{1,3,4} : une première méthode consiste à construire des figures polaires mais cette méthode est difficile. Une seconde méthode, utilisée dans la plupart des cas, consiste à déterminer le second moment de la fonction d'orientation, ou $\langle P_2 \rangle$. Les équations utilisées pour ce calcul sont montrées dans la partie expérimentale de ce mémoire.

Nous avons donc choisi le plan (100) ($2\theta = 11,5^\circ$) de la phase α pour mener les études d'orientation de la PPL parce que, dans le spectre de l'intensité en fonction de 2θ , le pic à $2\theta = 11,5^\circ$ est considéré comme provenant uniquement

de la phase α^5 , sans perturbation de la phase β . De plus, l'intensité de diffraction de ce plan est suffisamment forte pour les analyses. Comme on peut observer à la figure 4.2, le pic de diffraction du plan (100) est centré autour de $\pm 90^\circ$ de l'axe de référence, en position azimutale, et l'intensité tombe à une ligne horizontale de part et d'autre des pics.

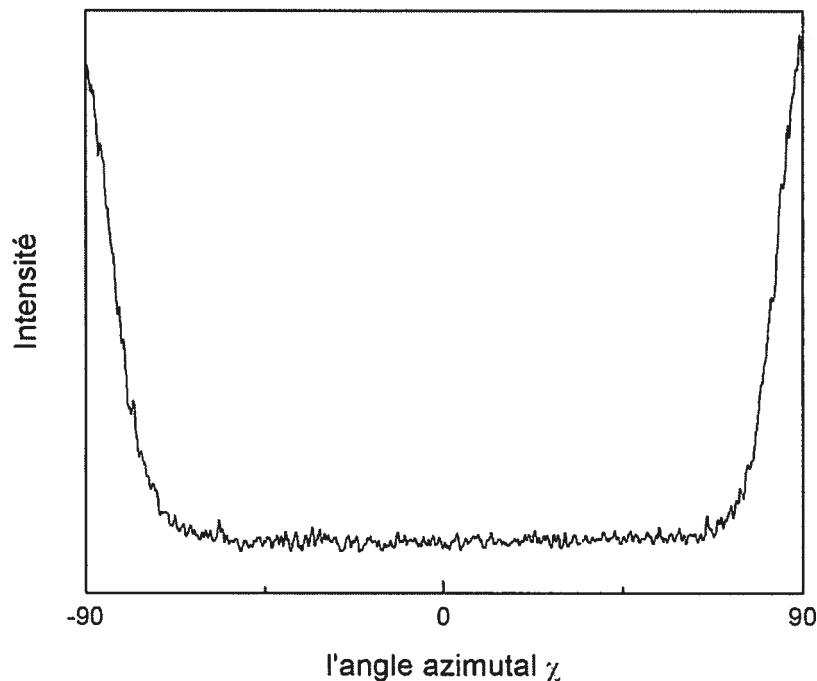


Figure 4.2 courbe de l'intensité en fonction de l'angle azimutal du plan (100) pour un échantillon de PPL sans étirement

Nous avons utilisé les équations 2-8, 2-9 et 2-11 pour suivre l'évolution de $\langle P_2 \rangle_c$ de la phase α pendant l'étirement. Au tableau 4.1, nous constatons que la fibre de PPL possède déjà une phase α très orientée avant l'étirement avec un $\langle P_2 \rangle_c$ de 0,83; puis le $\langle P_2 \rangle_c$ reste quasiment constant au début de l'étirement mais il diminue par la suite pour chuter à 0,64 à 100% d'élongation. Dans une étude similaire, Gagnon⁶ a trouvé un $\langle P_2 \rangle_c$ de 0,86 pour une fibre de PPL avant élongation et de 0,74 à 100% d'élongation, des valeurs légèrement plus grandes

que les nôtres.

Tableau 4.1 évolution de $\langle P_2 \rangle_c$ de la phase α pendant l'étirement

Élongation %	$\langle P_2 \rangle_c$
0	0,83
20	0,84
40	0,80
60	0,77
80	0,78
100	0,64

Quand la fibre de PPL est étirée au-dessus de 80%, les filaments commencent à se casser (la fibre de PPL est constituée de 37 monofilaments – voir la page 21) et la contrainte de la fibre cassée disparaît. Par conséquent, une partie de la phase β se reconvertit en phase α , ce qui entraîne une diminution de la quantité de phase β (figure 3.6). De plus, la nouvelle phase α formée n'est pas orientée sous contrainte, donc la valeur $\langle P_2 \rangle_c$ de la phase α diminue aussi (tableau 4.1).

4.2 Reconversion de la phase β en phase α par recuit

La phase β est induite par l'étirement de la fibre de PPL; sa quantité reste constante sous contrainte à la température ambiante (figure 3.8). Une fois la contrainte disparue, ou à une température supérieure à 60°C (figure 3.10 et 3.11), une partie de la phase β va se retransformer en phase α . Cela signifie que la phase α qui a des chaînes en conformation hélicoïdale est énergiquement favorisée par rapport à la phase β qui a des chaînes en conformation zig-zag plan. Si on étudie la structure de ces deux phases, la périodicité de la forme β sur l'axe c (l'axe de la

fibre) est de $4,76 \text{ \AA}^5$, soit la longueur de l'unité de répétition des chaînes de PPL en conformation plan, tandis que la périodicité de la forme α sur l'axe c , $3,15 \text{ \AA}^7$, est plus petite, soit la longueur de l'unité de répétition des chaînes de PPL en conformation hélicoïdale.

Nous pouvons diviser la reconversion de la phase β en phase α en deux étapes : au début du recuit (entre 0 à 3 min), il y a une chute importante de la quantité de la phase β . Plus la température de recuit est élevée, plus cette chute est importante. Dans le cas du recuit à 150°C , environ 61% de la phase β se transforme en phase α au cours des trois premières minutes. Si on regarde l'évolution de la force en fonction de la température (figure 3.4), on trouve que, même si la figure ne montre pas directement l'évolution de la force à une température constante, il y a une chute importante de la force dans les premières minutes. Nous pouvons imaginer aussi que plus la température de recuit est élevée, plus la chute de la force est importante et, par conséquent, les cristaux de phase β absorbent plus d'énergie et la contrainte sur ces derniers diminue, ce qui favorise la reconversion en phase α . Ces observations montrent que la température de recuit est le principal facteur qui influence la reconversion de la phase β en phase α .

Quant à la structure de la chaîne macromoléculaire, au début du recuit à une haute température, en absorbant l'énergie thermique, il y a une réorganisation locale des chaînes: une partie des chaînes en conformation plan se contractent en conformation hélicoïdale, qui est la conformation la plus stable pour ces chaînes; durant la transition, les chaînes macromoléculaires forment un nouveau réseau dans lequel les chaînes en conformation plan sont entourées par les chaînes en conformation hélicoïdale. À notre avis, c'est cet enchevêtrement de chaînes dans le réseau qui empêche le processus de la reconversion; on constate donc que la vitesse de la diminution de la phase β devient relativement plus lente après trois minutes.

La figure 3.11 nous montre que la relation entre la diminution de la phase β et le logarithme du temps de recuit est linéaire. Plus la température de recuit est élevée, plus la pente est grande. Cette relation nous indique que si on laisse la fibre

étirée recuite à une température élevée suffisamment longtemps, toute la phase β va se transformer en phase α . On remarque également que la fluctuation des résultats devient de plus en plus grande avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci peut s'expliquer en se référant à l'équation 2-12. Selon cette équation, A_0 est une valeur constante; lorsque le pourcentage de phase β est petit, la valeur de $A_{\%}$ est petite. Dans ce cas, l'incertitude de mesure devient relativement importante pour le calcul. De toute façon, tous les résultats indiquent que la phase β a tendance à se transformer en phase α pendant le recuit.

Après le recuit de la fibre de PPL à une température élevée, les clichés de diffraction sont plus intenses que les clichés originaux, ce qui indique une augmentation de la cristallinité de la fibre et un épaississement de la lamelle cristalline pendant le recuit. On constate aussi qu'après le recuit, la contraction de la fibre étirée est moins importante par rapport à la fibre non recuite.

4.3 Théorie thermodynamique de la transition α - β

4.3.1 Théorie du taux d'équilibre

On trouve dans la littérature deux théories pour expliquer la transition α - β . La première est la théorie du taux d'équilibre^{8,9}. D'après cette théorie, la transition atteint l'équilibre quand le taux de la transition α - β est équivalent au taux de la transition β - α . La relation entre la fraction molaire X_i ($i = \alpha$ ou β) et la force F est donnée par l'équation 4-1 :

$$\ln (X_{\beta}/X_{\alpha}) = (\Delta L/RT)F - \Delta G^*/RT \quad (4-1)$$

où ΔL est le changement de la longueur de la chaîne pendant la transition, ΔG^* la différence d'énergie libre entre la phase α et la phase β , R la constante des gaz parfaits et T la température.

L'équation 4-1 prédit que X_{β} est une fonction continue de la force et le graphique de $\ln (X_{\beta}/X_{\alpha})$ en fonction de la force F donne une ligne droite. Nous

avons donc porté en graphique (figure 4.4) ces relations en utilisant les résultats expérimentaux des figures 3.2 et 3.6. Sur ce graphique, on observe une relation linéaire jusqu'à 70% d'élongation. Par contre, à partir de 70% d'élongation de la fibre de PPL, cette théorie n'est plus applicable.

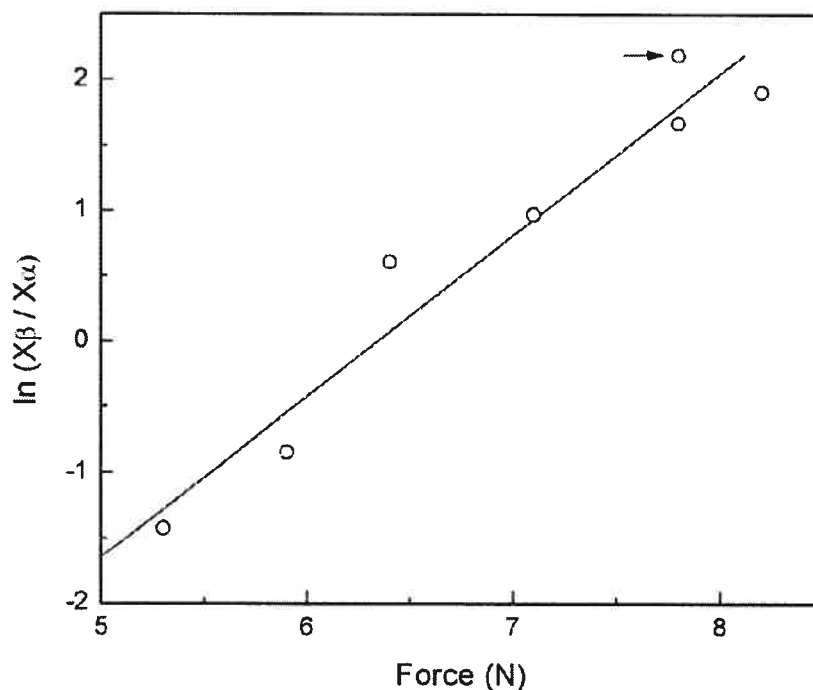


Figure 4.3 rapport de fraction molaire entre la phase β et la phase α en fonction de la force appliquée. La droite est tracée par la méthode des moindres carrés; la flèche indique le résultat correspondant à 70% d'élongation

À partir de l'ordonnée à l'origine de droite de la figure 4.3 et l'équation 4-1, nous avons obtenu une valeur de $\Delta G^* = 19,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, correspondant à l'énergie minimum qui doit être fournie pour provoquer la transition α - β dans la fibre de PPL. Cornibert¹⁰ et coll. ont trouvé une barrière d'énergie de $33,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour la PPL, valeur qui est du même ordre de grandeur que le notre. Pour une transition analogue pour la kératine, Ciferri¹¹ a trouvé un ΔG^* pour la transition α - β égal à environ $10,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, valeur du même ordre de grandeur que celle trouvée ici.

4.3.2 Théorie de la transition du premier ordre

La deuxième théorie de la transition α - β considère la transition α - β comme une transition du premier ordre entre deux structures cristallines^{11,12}. Ciferri¹¹ conclut que la transition induite par la contrainte externe sur un cristal devrait présenter les comportements suivants : quand la contrainte appliquée f n'atteint pas la contrainte critique f^* , seule la phase α , qui est la forme énergétiquement la plus stable, existe (voir la figure 4.4b). La forme α est déformée élastiquement par la contrainte (ligne AB dans la figure 4.4a). Quand la contrainte atteint f^* , l'énergie libre de la forme α , G_α , devient égale à G_β , l'énergie libre de la forme β . L'élongation correspond au changement de la longueur moléculaire de la forme α en forme β (ligne BC dans la figure 4.4a). Quand f augmente au-dessus de f^* , G_α devient supérieure à G_β , donc, seule la forme β existe et elle est déformée par la contrainte (ligne CD dans la figure 4.4a).

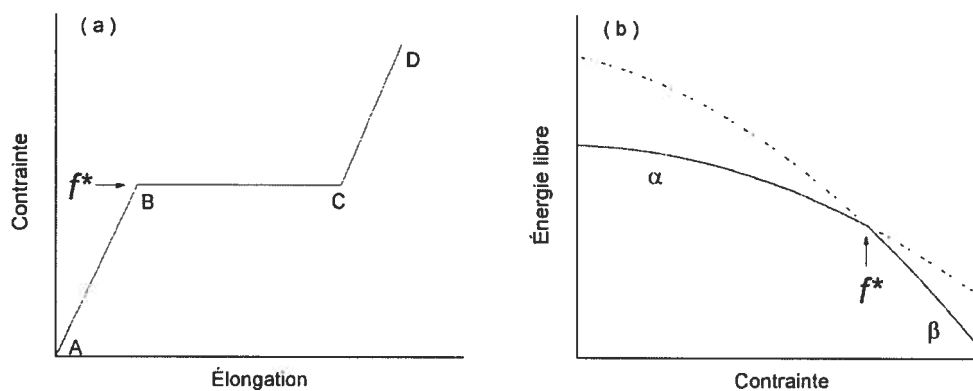


Figure 4.4 graphique force-élongation (a) et schéma de l'énergie libre d'un cristal idéal ayant une transition du premier ordre en fonction de la contrainte appliquée

(b)

Du point de vue thermodynamique de la transition du premier ordre, Tashiro et coll.¹³ appliquent, dans ce cas, la théorie développée par Oth et Flory¹⁴. En supposant que F est la force appliquée sur le cristal et L est la longueur des cristallites suivant la direction de la force appliquée, ils ont déduit l'équation 4-2 comme

$$\left[\frac{\partial F^*}{\partial T} \right]_p = - \left(\frac{\Delta S}{\Delta L} \right) \quad (4-2)$$

où $\Delta L = L_\beta - L_\alpha$, est le changement de la longueur de chaîne cristalline pendant la transition et $\Delta S = S_\beta - S_\alpha$. La relation entre l'enthalpie et l'entropie est décrite comme :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - F^* \Delta L}{T} \quad (4-3)$$

Donc, l'équation 4-2 devient

$$\left[\frac{\partial (F^*/T)}{\partial (1/T)} \right]_p = \frac{\Delta H}{\Delta L} \quad (4-4)$$

Depuis les travaux de Cifferri¹¹, Chapman a développé un modèle de la transition α - β pour la kératine qui est la macromolécule plus étudiée pour ce type de transition¹⁵. L'équation 4-5 montre tous les paramètres qui influencent cette transition.

$$\frac{dr}{dt} = (1-r) \frac{kT}{h} e^{-\left(\frac{\Delta E + \Delta E^*}{RT} - 2\mu\alpha f\right)} - r \frac{kT}{h} e^{-\left(\frac{\Delta E}{RT} + 2(1-\mu)\alpha f\right)} \quad (4-5)$$

où dr/dt représente la différence de longueur entre les deux phases observées, r , l'élongation, t , le temps, k , la constante de Boltzmann, h , la constante de Planck, T , la température, μ , l'asymétrie de la barrière énergétique, α , le volume perdu par une chaîne, R , la constante des gaz parfaits et f , la force appliquée sur le système.

À partir des résultats obtenus aux différentes températures, nous déterminons qualitativement la force critique (F^*), pour chaque température d'étirement. Pour cela, nous avons d'abord lissé la courbe force-élongation en moyennant cinq points adjacents, puis nous avons calculé la première dérivée de

chaque courbe (figure 4.5). Nous prenons le point le plus proche de zéro de la région de déformation plastique comme point correspondant à la force critique. Les résultats sont montrés au tableau 4.2.

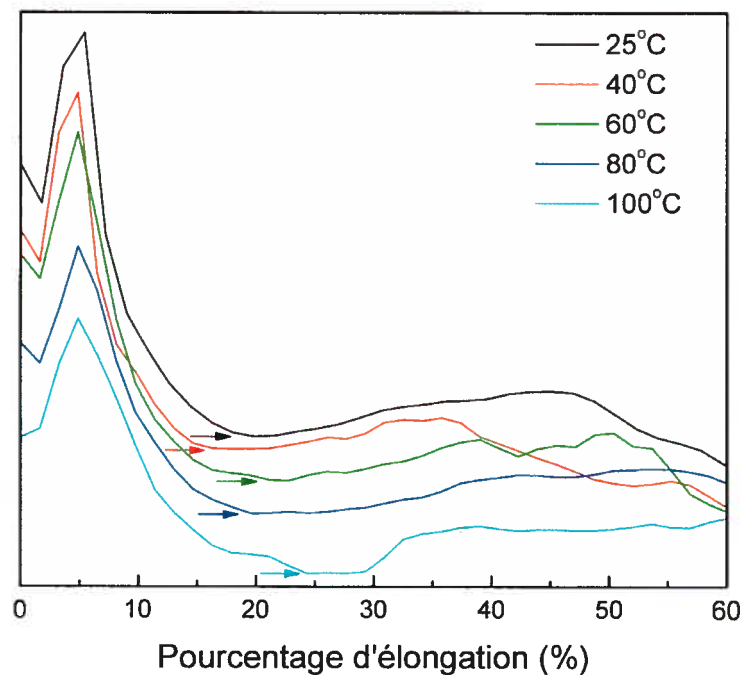


Figure 4.5 dérivées premières des courbes de la figure 3.3

On constate avec le tableau 4.2 que la force critique se situe dans un intervalle d'élongation entre 16,3% et 24,3%. Elle décroît avec l'augmentation de la température d'étirement. Ce comportement est similaire à celui du poly(butylène téréphthalate) (PBT), qui présente aussi une transition α - β pendant l'étirement¹³.

Tableau 4.2 les valeurs du pourcentage d'élongation et la force critique (F^*) correspondant aux différentes températures d'étirement calculées depuis la figure 3.3

Température d'étirement (°C)	% d'élongation	F^* (N)
25	19	5,9
40	16	4,7
60	21	4,3
80	19	3,2
100	24	2,8

Par la suite, nous portons en graphique F^*/T en fonction de $1/T$ (figure 4.6). On constate que, dans l'intervalle de 25 à 100 °C, la courbe est linéaire. La pente de cette courbe, qui est le rapport ΔH sur ΔL (équation 4-4), est égale à 17,9; ces résultats confirment l'équation 4-4. Cette équation montre la relation entre la propriété macroscopique et le paramètre thermodynamique. Nous remarquons également que si ΔH et ΔS restent invariants sur tout l'intervalle de température, la transition α - β de la PPL est supposée se produire d'elle-même sans aucune contrainte à environ 164°C, qui est le point extrapolé de la droite à $f^*/T = 0$ de la figure 4.6. Néanmoins, nous n'avons constaté cette transition par DSC.

Nous avons également tenté de calculer la valeur de ΔH , l'enthalpie de transition à partir de la pente de courbe et la $\Delta L = 1,75 \text{ \AA}$ ^{5,16}, calculée depuis la longueur de répétition de la phase α et la phase β . Malheureusement, le résultat ($\Delta H = 1,9 \cdot 10^{12}$ kJ par mole de monomère) n'est pas raisonnable pour une transition cristal-cristal car il est trop grand. Il semble que la théorie de la transition du premier ordre ne convienne pas à la transition α - β de PPL. En se basant sur la même théorie, Tashiro et coll.¹³ ont trouvé une ΔH de 5,1 kJ par mole

de monomère pour la transition analogue chez le poly(butylène téréphthalate) (PBT).

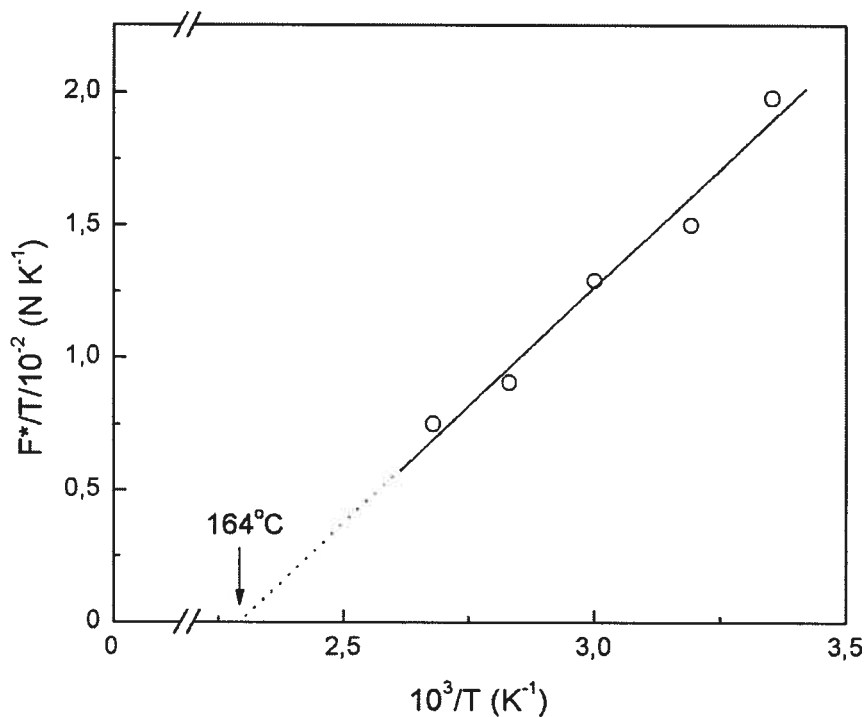


Figure 4.6 courbe de F^*/T en fonction de $1/T$

4.4 Conclusions générales

Dans ce travail, nous avons étudié le polymorphisme de la poly(pivalo)lactone (PPL), et plus spécifiquement, la transition α - β présente dans la fibre de PPL orientée. Nous avons réalisé des mesures mécaniques, thermodynamiques (DSC) et par diffraction des rayons X. Une grande partie de ce travail a été consacrée à la mise en évidence des facteurs qui influencent cette transition dont le taux d'élongation, la température d'étirement et la température de recuit.

Les mesures mécaniques montrent que la force de traction atteint son maximum à environ 58% d'élongation et, si on relâche la contrainte, la fibre

conserve environ 37% de déformation permanente. Nous avons aussi constaté que plus la température augmente, plus le module de Young, la force limite d'élasticité et la force maximum diminuent.

Les mesures de diffraction des rayons X aux grands angles montrent qu'en étirant la fibre de PPL à la température ambiante, le pourcentage de phase β peut atteindre jusqu'à 90%. Si l'étirement se poursuit, les filaments dans la fibre cassent et le pourcentage de phase β diminue.

Durant la relaxation de la fibre étirée à une température au-dessus de 60°C, une partie de la phase β se reconvertit en phase α . Si la température de recuit est au-dessus de 90°C, le pourcentage de phase β chute rapidement pendant les premières minutes, puis diminue beaucoup plus lentement par la suite. Nous pouvons décrire ce changement du pourcentage de phase β en fonction du logarithme du temps par une relation linéaire.

Nous avons également étudié la période longue des lamelles cristallines de la fibre étirée par diffraction des rayons X aux petits angles sur les fibres recuites entre 60 et 160°C pendant 18 heures. Nous n'avons pas enregistré de taches diffractées aux petits angles pour les échantillons étirés et recuits à des températures au-dessous de 100°C. Entre 110 et 160°C, les résultats démontrent que l'augmentation de la température de recuit intensifie et déplace le pic vers les petits angles tout en le rendant plus étroit; la période longue des lamelles cristallines passe ainsi de 72 (110°C) à 93 Å (160°C).

Finalement, nous avons calculé le facteur d'orientation $\langle P_2 \rangle_c$ qui est égal à 0,83 pour la fibre sans étirement et 0,64 pour la fibre 100% étirée. En se référant à la théorie du taux d'équilibre, nous avons trouvé l'énergie minimum qui doit être fournie pour provoquer la transition $\alpha - \beta$ dans la fibre de PPL, soit $\Delta G^* = 19,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4.5 Perspectives

Parmi les facteurs qui influencent la transition α - β de la PPL, nous avons étudié le taux d'élongation, la température d'étirement et la température de recuit. À cause de la limite de temps et d'appareillage, certaines études importantes pour comprendre la transition α - β n'ont malheureusement pas été effectuées.

Ainsi, nous suggérons de réaliser une étude approfondie sur les lamelles cristallines qui sont perpendiculaires à l'axe de la fibre par la diffusion des rayons X aux petits angles afin de mettre en évidence l'influence de la transition au niveau de l'organisation lamellaire. Nous avons aussi besoin d'une étude pour le début de la reconversion de phase β en phase α à température élevée (au-dessus de 90°C) pour compléter nos résultats. Par ailleurs, il faut noter la difficulté de l'absence des données cristallographiques de la forme β de la PPL.

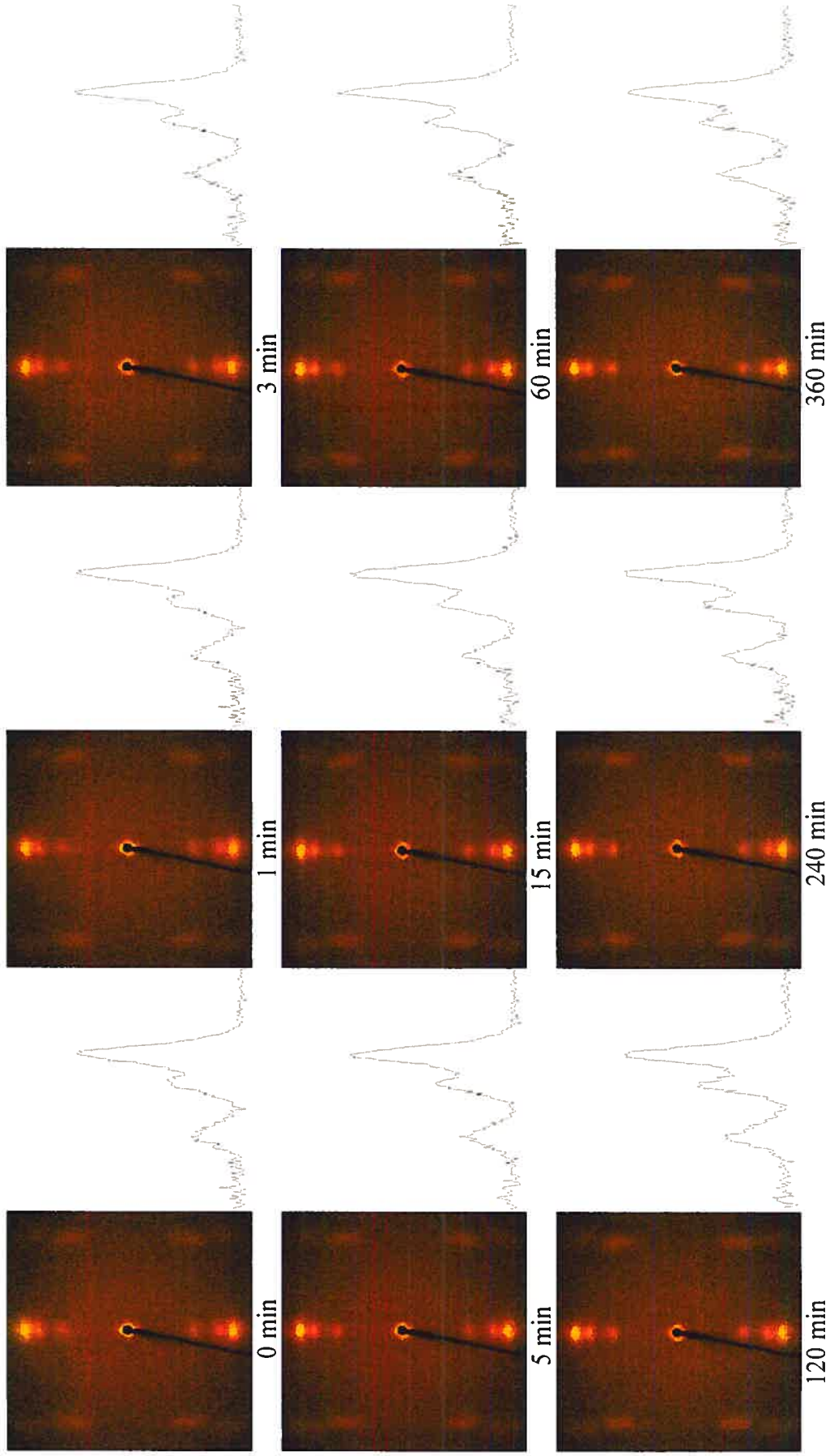
Le phénomène de polymorphisme est donc bien net chez la PPL, mais ce n'est pas le seul polymère où il est présent. Des modifications cristallines semblables¹⁷ ont été rapportées chez le polypropylène isotactique, les nylons et, même, le polyéthylène; chez ces polymères, les changements polymorphiques se produisent habituellement par des variations de température. D'autre part, des modifications cristallines générées par l'étirement du polymère, comme chez la PPL, ont été observées chez plusieurs polyesters, de même que la kératine. Dans tous ces cas, la chaîne de conformation hélicoïdale, la forme α , est plus stable que la forme de conformation étirée, la forme β . Avec la PPL, nous avons pu spécifier, mieux qu'avec les polymères précédents, les conditions d'obtention de ces deux phases. Nous espérons que ces données conduiront sous peu à un modèle général expliquant les changements polymorphiques de tous ces polymères.

Références du chapitre 4:

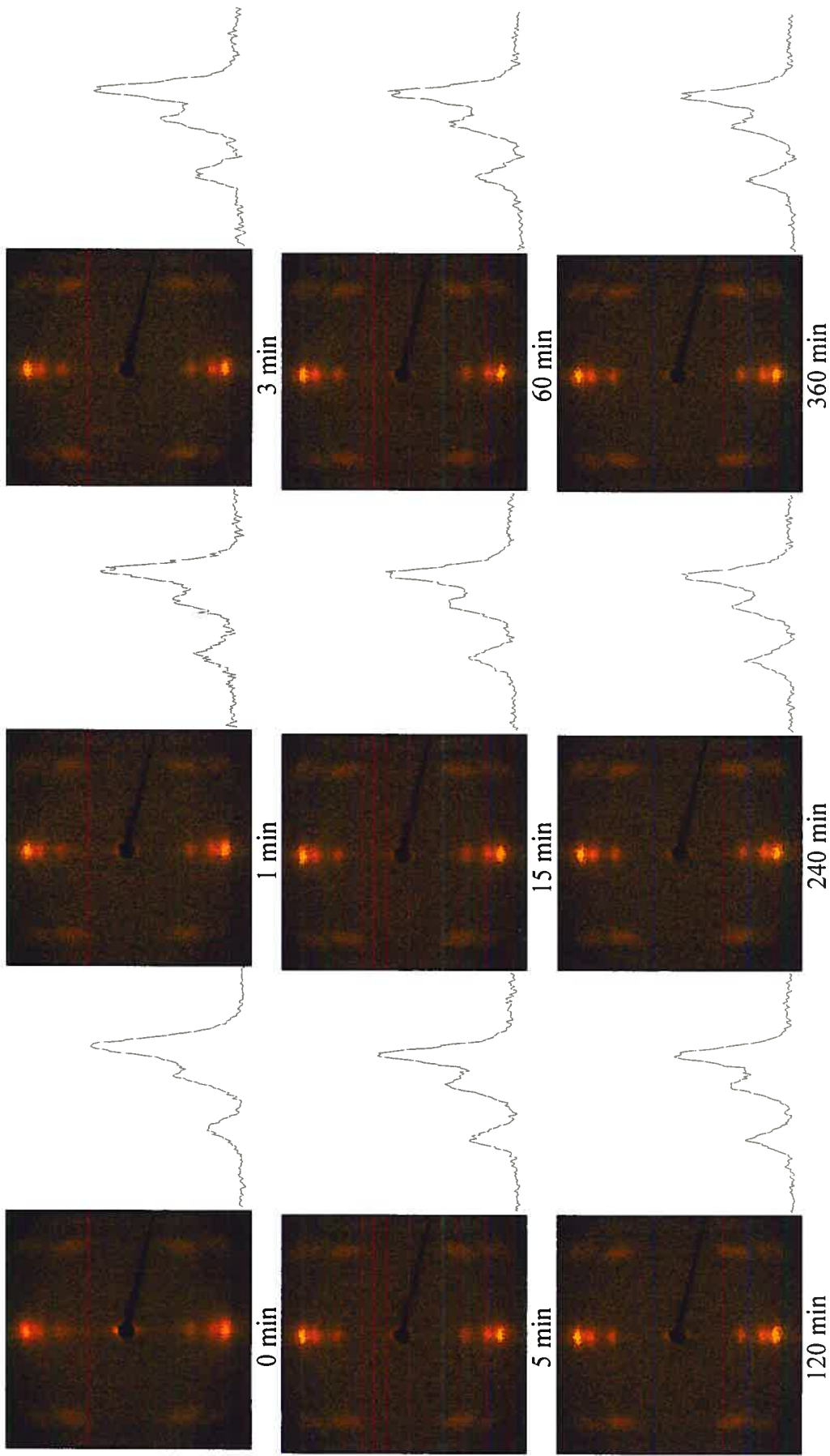
- 1 Kakudo M. et Kasai N., X-Ray Diffraction by Polymers, Elsevier, London (1972)
- 2 Ward I. M., Developments in Oriented Polymers, Chapter 1, Applied Science, London (1982)
- 3 Wilchinsky Z. W., J. Appl. Phys. (1959) 30, 792
- 4 Klug H. P. et Alexander L. E., X-ray Diffraction Procedures, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (1954)
- 5 Prud'homme R. E. et Marchessault R. H., Macromolecules (1974) 7, 5 541
- 6 Gagnon D., Mémoire de Maîtrise Université Laval, Québec Canada (2003)
- 7 Carazzolo G., Chem. Ind. (1964) 46, 525
- 8 Feughelman M., J. Appl. Polym. Sci. (1966) 10, 1937
- 9 Burte H. et Halsey G., Tex. Res. J. (1947) 17, 465
- 10 Cornibert J., Hien N. V., Brisse F. et Marchessault R. H., Can. J. Chem. (1974) 52, 22
- 11 Ciferri A., Trans. Faraday Soc. (1963) 59, 562
- 12 Astbury W. T. et Woods H. J., Phil. Trans. A (1933) 232, 336
- 13 Tashiro K. Nakai Y., Kobayashi M. et Tadokoro H., Macromolecules (1980) 13, 137
- 14 Oth J. F. et Flory P. J., J. Am. Chem. Soc. (1958) 80, 1297
- 15 Chapman B. M., J. Text. Int. (1969) 60, 181
- 16 Carazzolo G., Chem. Ind. (1964) 46, 525
- 17 Séguéla R., Symposium on Polymer Films and Fibers, Montréal, Québec Canada (2002)

Clichés de diffraction des rayons X en fonction du temps à 60 – 150 °C

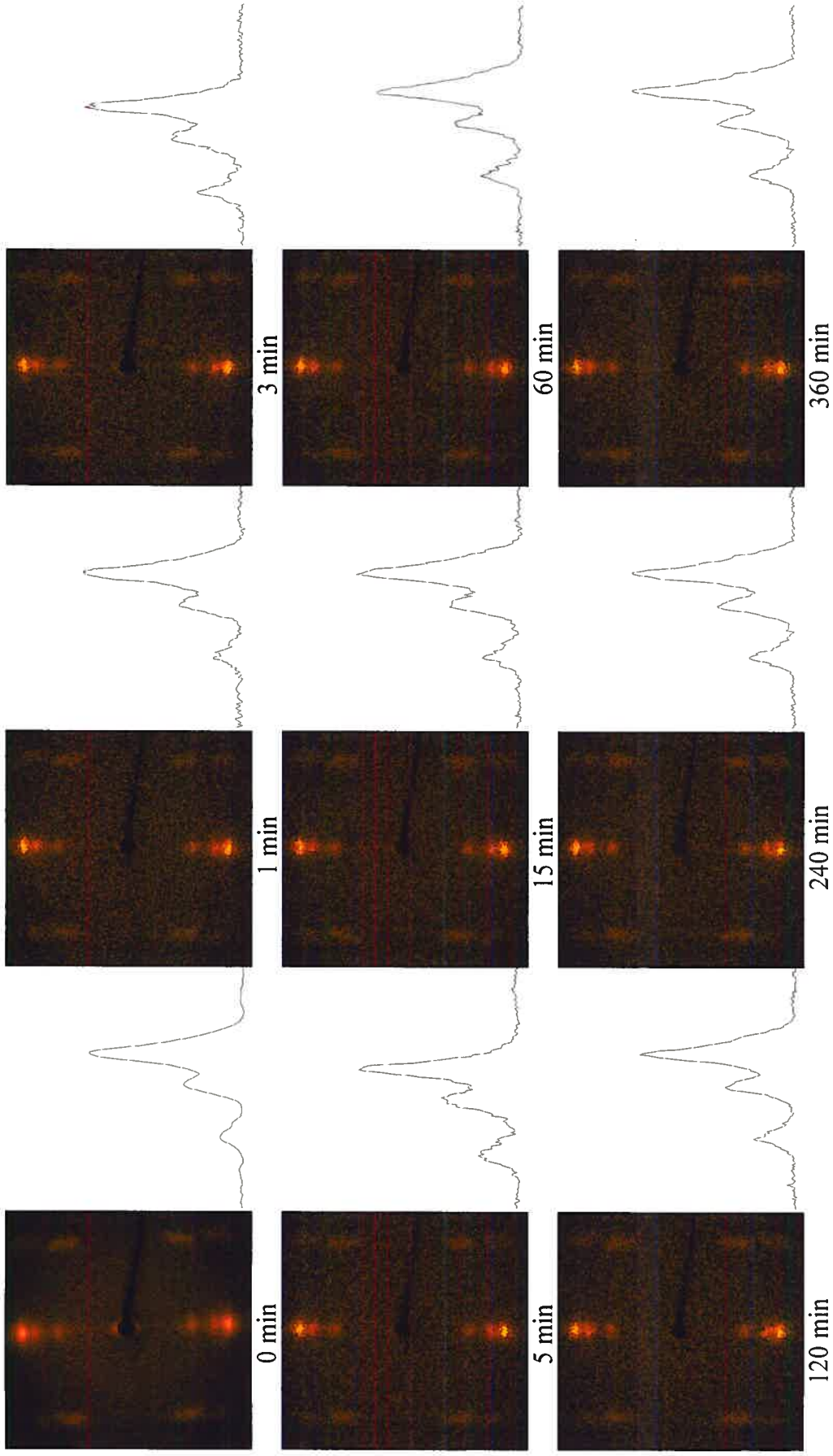
Annexe



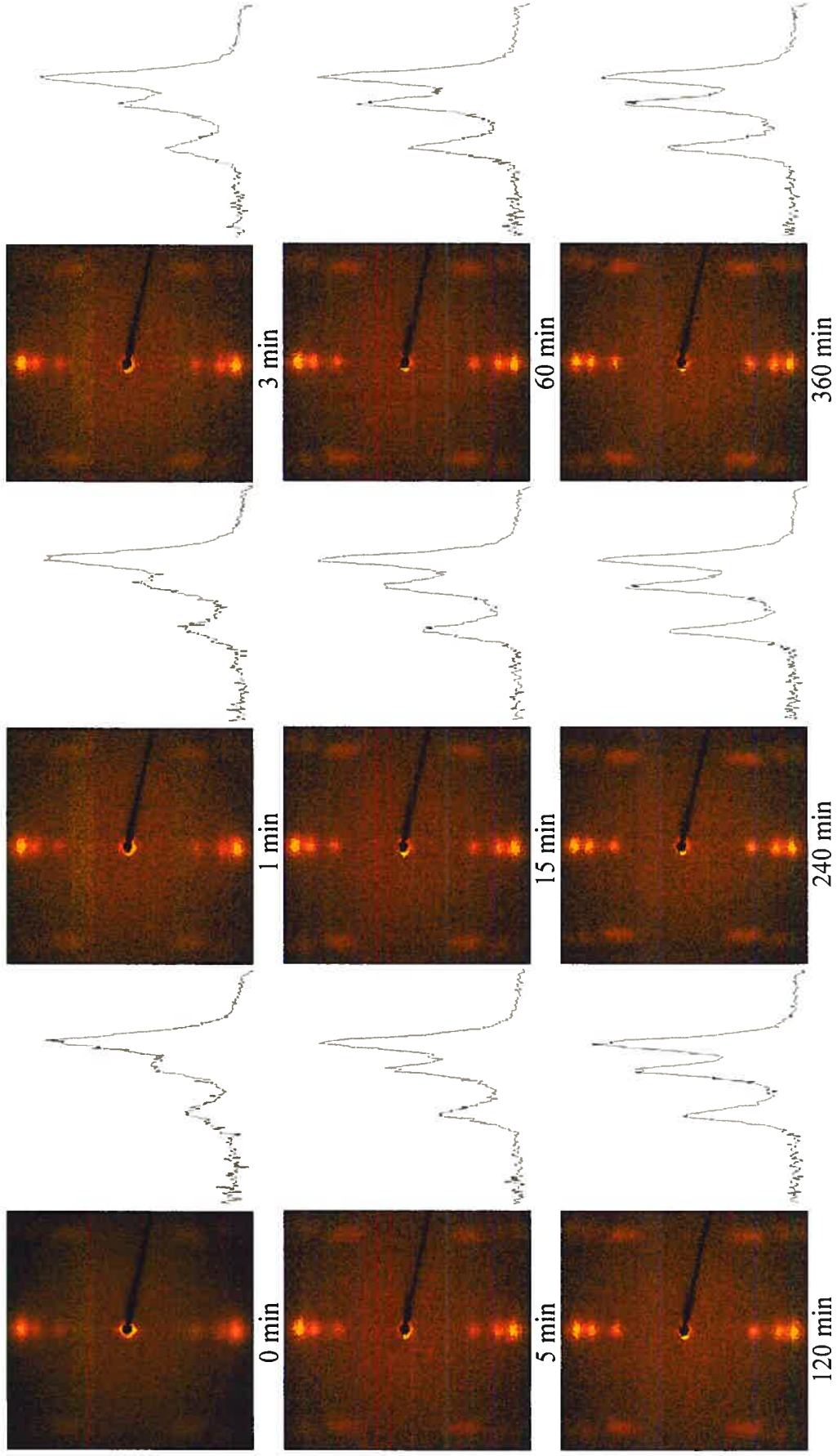
relaxation à 60°C



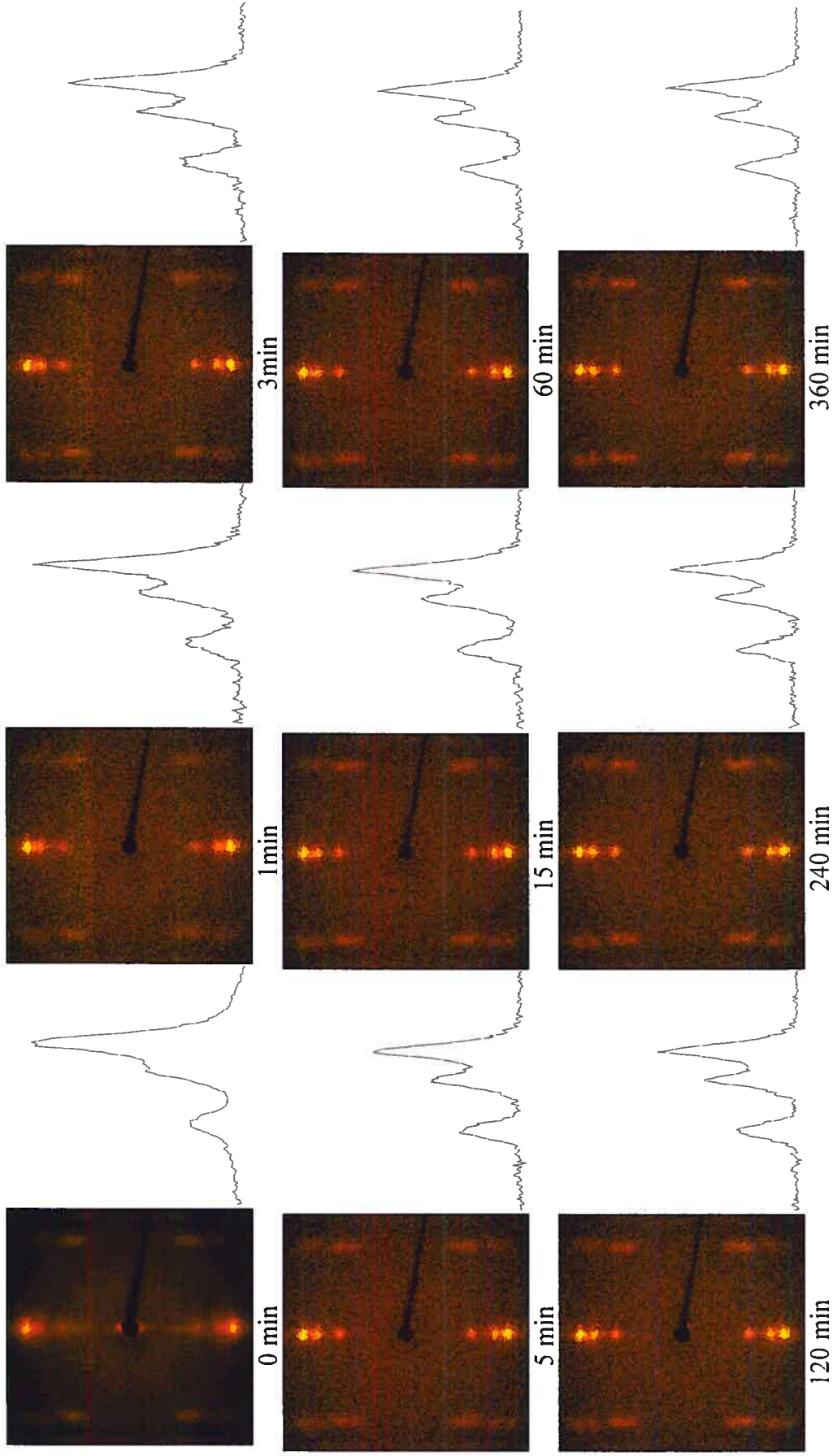
relaxation à 70°C



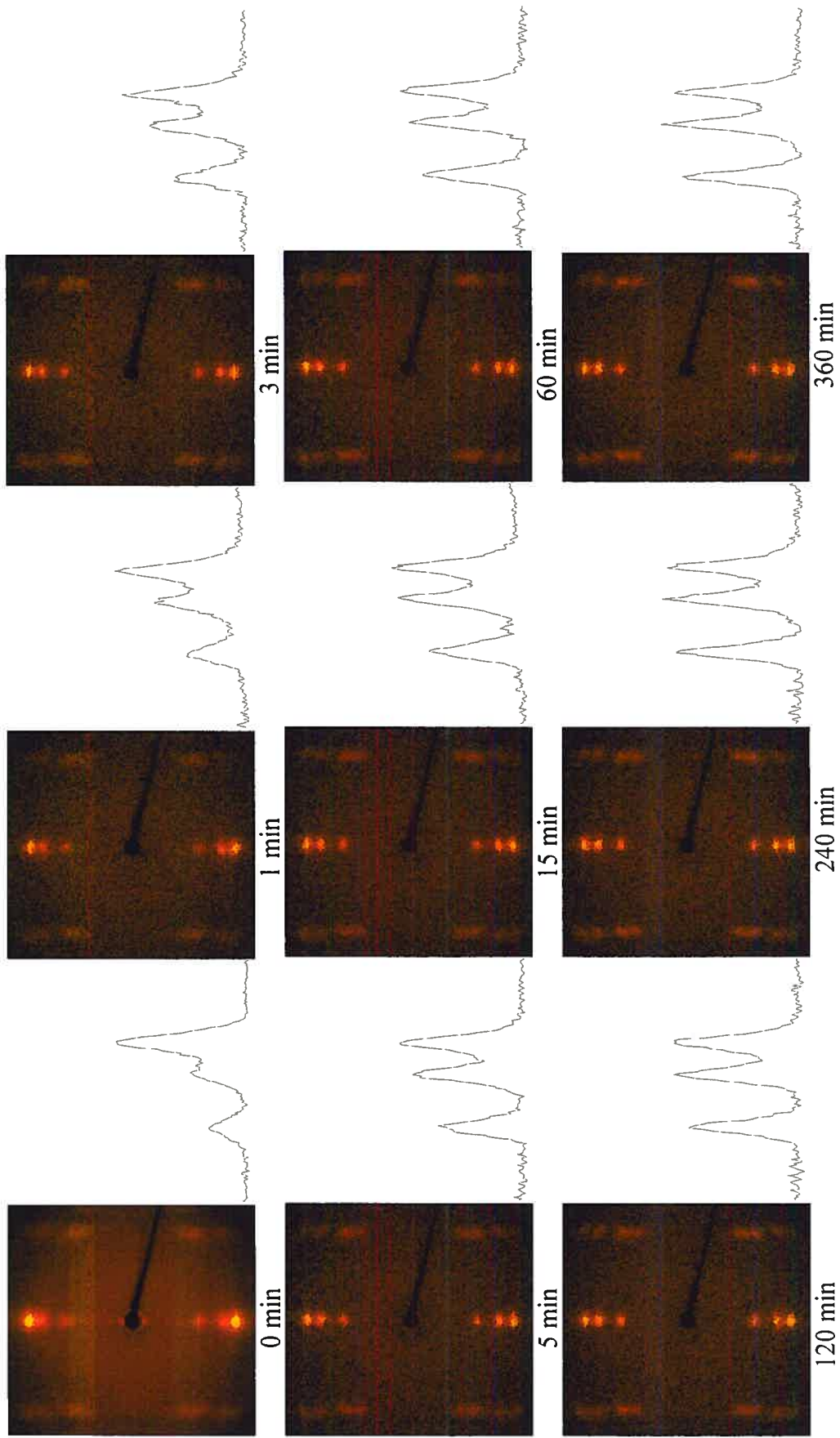
relaxation à 80°C



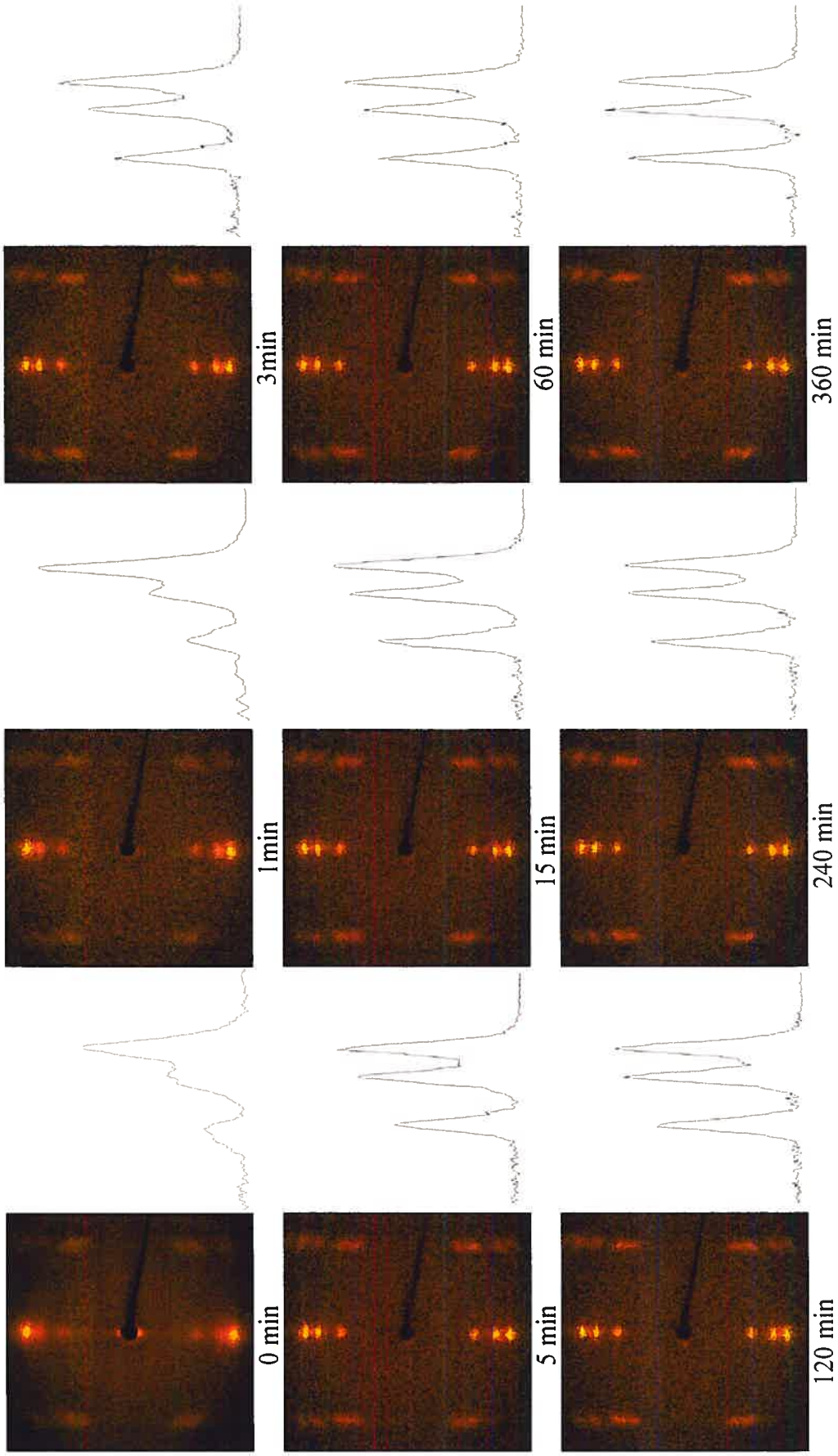
relaxation à 90°C



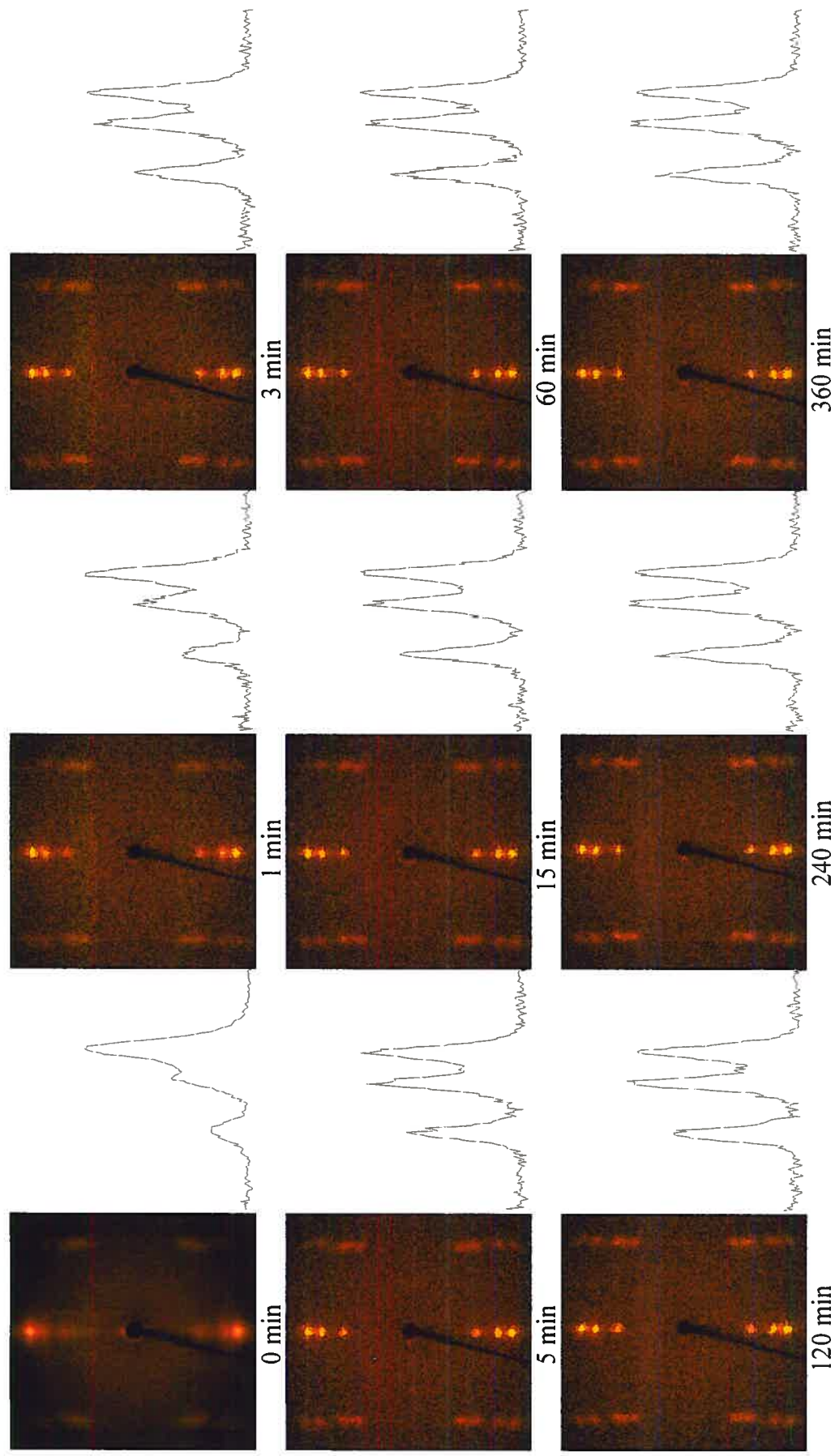
relaxation à 100°C



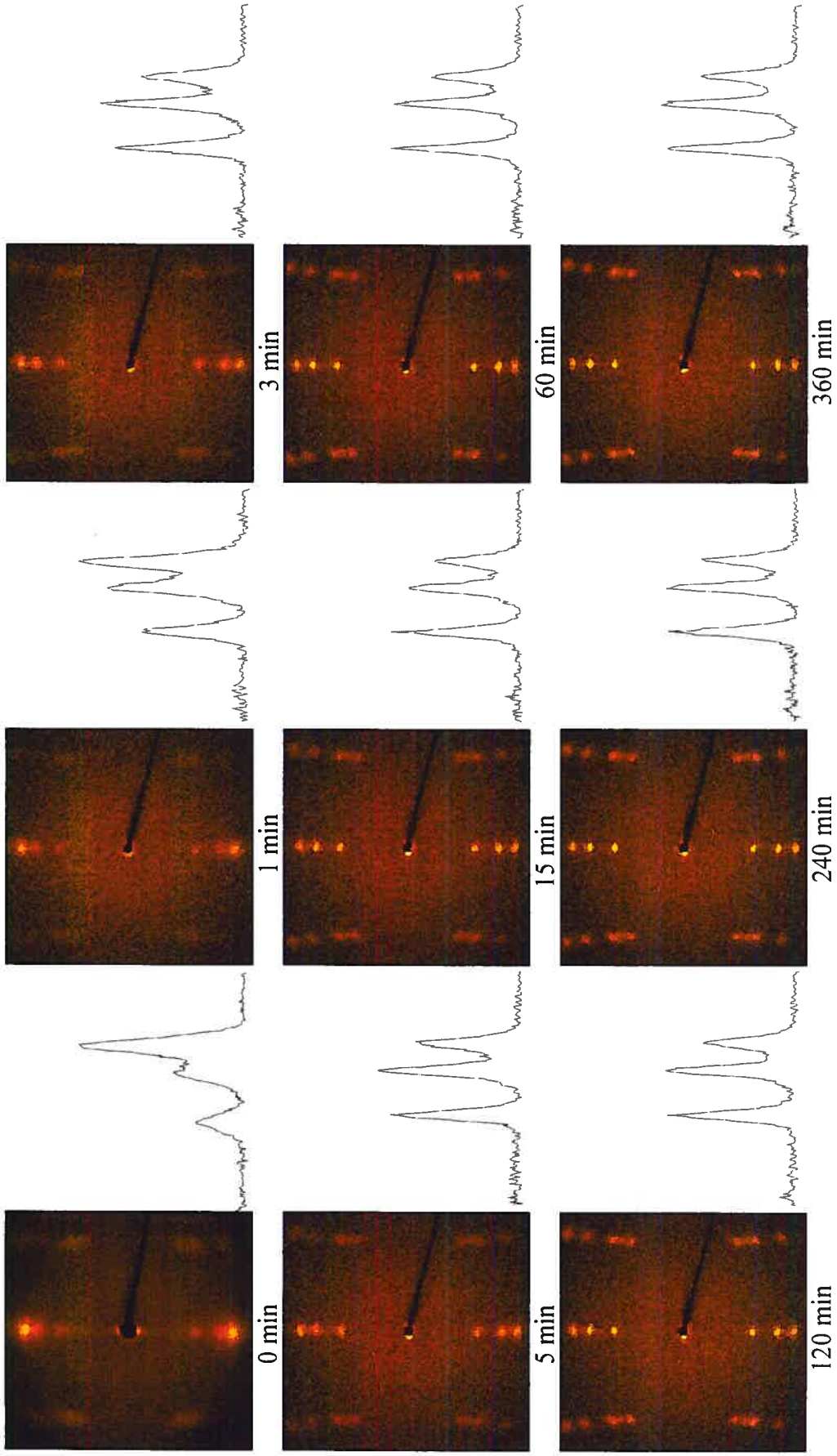
relaxation à 110°C



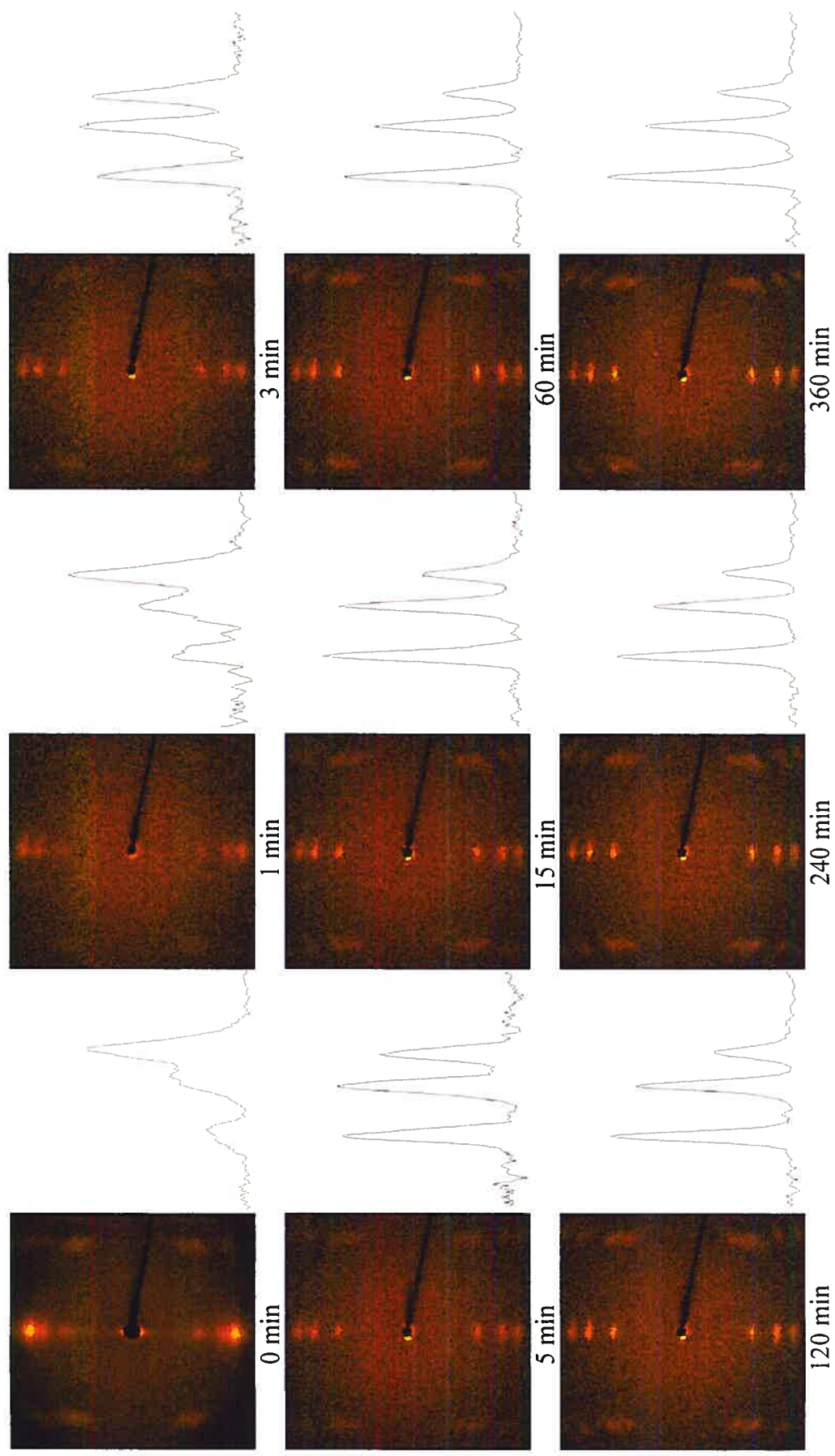
relaxation à 120°C



relaxation à 130°C



relaxation à 140°C



relaxation à 150°C