

Université de Montréal

Électrofilage de fibres à partir de mélanges
polystyrène/poly(vinyl méthyl éther)

par
Dominic Valiquette

Département de chimie
Faculté des arts et sciences

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

Août 2009

© Dominic Valiquette

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé:

Électrofilage de fibres à partir de mélanges
polystyrène/poly(vinyl méthyl éther)

présenté par:

Dominic Valiquette

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Président-rapporteur
Pr. Robert E. Prud'Homme

Directeur de recherche
Pr. Christian Pellerin

Membre du jury
Pr. Julian Zhu

RÉSUMÉ

L'électrofilage est un procédé permettant de préparer des fibres possédant un diamètre de l'ordre du micromètre ou de quelques centaines de nanomètres. Son utilisation est toutefois limitée par le manque de contrôle sur la structure et les propriétés des fibres ainsi produites. Dans ce travail, des fibres électrofilées à partir de mélanges de polystyrène (PS) et de poly(vinyl méthyl éther) (PVME) ont été caractérisées. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a montré que les fibres du mélange PS/PVME sont miscibles (une seule transition vitreuse) lorsque préparées dans le benzène, alors qu'une séparation de phases a lieu lorsque le chloroforme est utilisé. Les fibres immiscibles sont néanmoins malléables, contrairement à un film préparé par évaporation du chloroforme qui a des propriétés mécaniques médiocres. Des clichés en microscopies optique et électronique à balayage (MEB) ont permis d'étudier l'effet de la composition et du solvant sur le diamètre et la morphologie des fibres. Des mesures d'angles de contact ont permis d'évaluer l'hydrophobicité des fibres, qui diminue avec l'ajout de PVME (hydrophile); les valeurs sont de 60° supérieures à celles des films de composition équivalente. Un retrait sélectif du PVME a été réalisé par l'immersion des fibres dans l'eau. La spectroscopie infrarouge a montré que la composition passe de 70 à 95% de PS pour une fibre immiscible mais seulement à 75% pour une fibre miscible. Ces résultats indiquent que la phase riche en PVME se situe presque uniquement à la surface des fibres immiscibles, ce qui a été confirmé par microscopie à force atomique (AFM) et MEB. Finalement, l'effet du mélange des deux solvants, lors de l'électrofilage du mélange PS/PVME, a été étudié. La présence du chloroforme, même en quantité réduite, provoque une séparation de phases similaire à celle observée avec ce solvant pur.

Mots-clés: Electrofilage, fibres polymères, mélanges polystyrène/poly(vinyl méthyl éther), miscibilité, séparation de phases.

ABSTRACT

Electrospinning is a simple method for the preparation of polymer fibers with diameters of hundreds of nanometers to a few micrometers. Although it is a versatile method, some issues remain in the control of the structure and properties of electrospun fibers. In this study, fibers electrospun from polystyrene (PS)/poly(vinyl methyl ether) (PVME) blends were characterized. Differential scanning calorimetry (DSC) revealed that fibers electrospun from benzene are miscible while a phase separation occurs when the fibers are electrospun from chloroform. While films cast from chloroform show poor mechanical properties, immiscible fibers are ductile. The effects of the blend composition and the solvent on the fiber diameter and morphology were observed by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy. Afterwards, contact angle measurements were made to evaluate the hydrophobicity of the fibers which decreases as hydrophilic PVME is added to the blend; the values for the fibers were found to be 60° higher than their equivalent in films. PVME was selectively removed from the immiscible fibers by complete immersion into water. Infrared spectroscopy revealed that this process increases the PS content from 70 to 95% for immiscible fibers but only to 75% for miscible fibers. These results show that the PVME-rich phase is almost completely distributed on the fiber surface, which was confirmed by atomic force microscopy (AFM) and SEM. Finally, the electrospinning of PS/PVME blends from chloroform/benzene solutions was studied. The presence of chloroform, even as a residual amount, causes a phase separation just as it does in fibers electrospun from pure chloroform.

Keywords: Electrospinning, polymer fibers, polystyrene/poly(vinyl methyl ether) blends, miscibility, phase separation.

À Alain, Anne-marie et Lucie

REMERCIEMENTS

En premier lieu, j'aimerais remercier Geneviève, toute ma famille ainsi que mes amis pour les encouragements que vous m'avez toujours donnés et que vous continuez à me donner si généreusement. Votre soutien est très important pour moi et me fait réaliser à quel point je suis chanceux d'être ainsi entouré.

Un grand merci à Christian Pellerin pour m'avoir accueilli dans son groupe et pour avoir pris le temps de bien me guider à travers ce projet. Je vous remercie pour les discussions scientifiques ainsi que pour l'aide apportée, autant pour le projet que pour mes préoccupations hors contexte.

J'aimerais également remercier mes collègues de travail, Sylvain Essiembre, Pierre Ménard-Tremblay, Julie Boivin, pour m'avoir fourni l'aide, les formations et les informations nécessaires à la réalisation de mon projet et, aussi, pour votre simple bonne humeur. Yang, thank you for all the discussions about science and all the other ones about nothing and everything! Xiaoxiao, thank you (merci) for (pour) your (ton) help (aide) and (et) support (soutien)! Hélène et les stagiaires (Marie et Gabriel), merci de votre aide et de m'avoir encouragé!

Enfin, un grand merci à Damien Mauran pour l'aide que tu m'as fournie, pour tes sages conseils et pour m'avoir sorti du pétrin à maintes reprises!

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
ABSTRACT	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	xi
1. INTRODUCTION	1
1.1 Généralités	1
1.2 Production de fibres par électrofilage	2
1.3 Applications des fibres électrofilées	5
1.4 Électrofilage du polystyrène	6
1.5 Mélanges de polystyrène (PS) et de poly(vinyl méthyl éther) (PVME)	10
1.6 Fibres électrofilées à partir de mélanges polymères	12
1.7 Objectifs de l'étude	14
2 PARTIE THÉORIQUE	16
2.1 Électrofilage	16
2.1.1 Formation du jet de polymère	16
2.1.2 Effets des paramètres propres au montage	18
2.1.3 Effets des paramètres propres à la solution de polymère	22
2.2 Mélanges polymères	24
2.2.1 Miscibilité des polymères	24
2.2.2 Transition vitreuse	30
3 PARTIE EXPÉRIMENTALE	35
3.1 Échantillons et montage d'électrofilage	35
3.2 Analyses thermiques	38
3.3 Analyses spectroscopiques	39
3.4 Conductivité	41
3.5 Microscopie	41
3.6 Angle de contact	42
3.7 Rhéologie	42
4. RÉSULTATS ET DISCUSSION	44
4.1 Conductivité des solutions	44
4.2 Paramètres d'électrofilage	47
4.3 Microscopie optique	49
4.4 Analyses par spectroscopie infrarouge	51
4.5 Analyses thermiques	52
4.6 Morphologie des fibres	59
4.7 Effet du TBAB sur la morphologie	66
4.8 Angles de contact	69
4.9 Retrait sélectif du PVME	74

4.10	Microscopie à force atomique (AFM).....	78
4.11	Orientation	82
4.12	Mélange de solvant	86
5.	CONCLUSION.....	92
	BIBLIOGRAPHIE	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1:	Propriétés électrochimiques des solvants.	44
Tableau 4.2:	Viscosité (Pa.S) des solvants purs et des solutions (25% m/v).	47
Tableau 4.3:	Rendement (en %) des essais d'électrofilage à différents voltages. .	48
Tableau 4.4:	T _g des phases riches en PS et en PVME des fibres et films immiscibles.	56
Tableau 4.5:	Pourcentage massique de polymère dans chaque phase dans les fibres immiscibles.	59
Tableau 4.6:	Rapport du nombre de billes sur le nombre de fibres pour le mélange 70/30 dans le benzène et le chloroforme.	66
Tableau 4.7:	La relation de Cassie-Baxter.	73
Tableau 4.8:	Conductivité (μS/cm) des solutions.	87
Tableau 4.9:	Composition (%PS) des fibres 70/30 préparées à partir de différents solvants.	90

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1:	Schéma d'un montage d'électrofilage.	3
Figure 1.3:	Billes sur des fibres de PS de 2 μm de diamètre.....	8
Figure 2.1:	Image de la trajectoire spirale du jet électrofilé. ⁶⁶	17
Figure 2.2:	Variation de l'énergie libre de mélange en fonction de la composition pour un mélange miscible.	28
Figure 2.3:	Diagramme de phases pour un système binaire avec une température critique inférieure de démixtion.	29
Figure 2.4:	Variation de la capacité calorifique et du coefficient d'expansion thermique en fonction de la température.....	31
Figure 3.1:	Photographies du montage, a) vue générale et b) détail de la seringue et du rouleau collecteur.	36
Figure 3.2:	Photographie du collecteur à deux tiges parallèles.....	37
Figure 4.2:	Effet du TBAB sur la conductivité à différentes concentrations.	45
Figure 4.3:	Photographies en microscopie optique des fibres en champ clair (gauche) et sous polarisation croisée (droite). a) PS (CHCl_3), b) PS (benzène), c) 70/30 (CHCl_3), d) 70/30 (benzène). L'échelle représente 50 μm	50
Figure 4.4:	Spectres ATR du PS, du PVME et du TBAB et de fibres PS/PVME préparées à partir du benzène et du chloroforme.	51
Figure 4.5:	Thermogrammes des fibres PS/PVME miscibles (benzène).	52
Figure 4.6:	Évolution de la température de transition vitreuse des fibres et films de PS/PVME miscibles avec la composition, et comparaison avec les modèles théoriques d'Utracki, de Fox et de Kovacs (Eq. 2.14 à 2.16)..	53
Figure 4.7:	Thermogrammes des fibres électrofilées à partir du chloroforme. ..	55
Figure 4.8:	Composition des phases riches en PS et en PVME pour les fibres et films immiscibles.	57

Figure 4.9:	Fraction massique des phases riches en PS et en PVME.....	58
Figure 4.10:	Photographies MEB des fibres à différentes compositions: a) 70/30 benzène, b) 70/30 CHCl ₃ , c) 90/10 benzène, d) 90/10 CHCl ₃ , e) PS benzène, f) PS CHCl ₃	60
Figure 4.11:	Nanopores sur une fibre 90/10 CHCl ₃ dus à l'augmentation de l'humidité relative de a) 26% à b) 50%.....	62
Figure 4.12:	Histogrammes des diamètres des fibres selon leur composition et le solvant utilisé.	63
Figure 4.13:	Effet du voltage sur le diamètre des fibres 70PS/30PVME miscibles et immiscibles.....	64
Figure 4.14:	Photographies de fibres avec billes: a) 70/30 (CHCl ₃) et b) 90/10 (CHCl ₃).	65
Figure 4.15:	Rapport du nombre de billes sur le nombre de fibres de PS/PVME en fonction de la concentration de TBAB dans le système miscible.	67
Figure 4.16:	Effet de la quantité de TBAB sur le diamètre des fibres électrofilées à partir du benzène.	68
Figure 4.17:	Fibres de PS électrofilées à partir d'une solution à 20% m/m de TBAB dans le benzène.	69
Figure 4.18:	Répartitions possibles de la phase riche en PVME (noir) au sein des fibres immiscibles.	70
Figure 4.19:	Angle de contact sur les fibres et films de PS/PVME miscibles de différentes compositions.	71
Figure 4.20:	L'angle de contact des fibres de PS (a) est de $156 \pm 1^\circ$ et son équivalent en film (b) est de $97 \pm 1^\circ$	72
Figure 4.21:	Évolution des spectres IR d'une fibre 70PS/30PVME immiscible en fonction du temps du traitement à l'eau.	75
Figure 4.22:	Évolution de la composition lors du traitement à l'eau des fibres 70PS/30PVME miscibles et immiscibles.....	75
Figure 4.23:	Images MEB d'une fibre 70PS/30PVME provenant du CHCl ₃ , a) avant le traitement et b) après le traitement à l'eau.....	77
Figure 4.24:	Thermogramme d'une fibre 70PS/30PVME immiscible après le traitement à l'eau.	77

Figure 4.25:	Images AFM en hauteur (gauche, ligne rouge) et en phase (droite, ligne verte) d'une fibre 70PS/30PVME a) miscible et b) immiscible.	79
Figure 4.26:	Images AFM en hauteur (gauche, ligne rouge) et en phase (droite, ligne verte) d'une fibre 70PS/30PVME immiscible traitée à l'eau pendant 45 secondes.....	81
Figure 4.27:	Photographie MEB d'un échantillon 70PS/30PVME CHCl_3 collecté sur le rouleau.....	82
Figure 4.28:	Spectres polarisés d'une fibre 80PS/20PVME (CHCl_3) dans une pastille de KBr en mode transmission.....	84
Figure 4.29:	Spectres PM-IRSAS d'une fibre 90PS/10PVME (CHCl_3).....	85
Figure 4.30:	Diamètre des fibres préparées à partir de solutions de chloroforme:benzène.....	87
Figure 4.31:	Photographies MEB de fibres 70PS/30PVME préparées dans le mélange $\text{CHCl}_3/ \text{C}_6\text{H}_6$ sans sel (a et c) et avec 0,5% m/m de TBAB (b et d).	88
Figure 4.32:	Thermogrammes des échantillons 70PS/30PVME dans le mélange $\text{CHCl}_3/ \text{C}_6\text{H}_6$ avec et sans 0,5% m/m de TBAB.....	89
Figure 4.33:	Évolution de l'évaporation d'un mélange chloroforme/benzène.....	90
Figure 5.1:	Fibres de PS suspendues sur une grille de TEM dont le grillage fait 40 μm . L'échelle de la photographie représente 50 μm	95
Figure 5.2:	a) Schéma de l'aiguille modifiée pour l'électrofilage coaxial et b) nanotubes de poly(vinyl pyridine) préparés par électrofilage coaxial. ⁹⁰	96

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ΔG_m : énergie libre de mélange

ΔH_m : enthalpie de mélange

ΔS_m : entropie de mélange

ρ : densité

ATR: réflexion totale atténuée

C_p : capacité calorifique

C_e : concentration critique d'enchevêtrement

DMF: diméthylformamide

DSC: calorimétrie différentielle à balayage

E: champ électrique

F: force du champ électrique

FT-IR: infrarouge à transformée de Fourier

HEPA: high efficiency particulate air

LCST: température critique inférieure de démixtion

M: masse molaire

M_e^0 : masse molaire moyenne entre enchevêtrements

MEH-PPV: poly(2-méthoxy-5-(2'-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène vinylène)

PA: polyamide

PAN: polyacrylonitrile

PANI: polyaniline

PB: poly(1-butène)

PC: polycarbonate

PCL: poly(ϵ -caprolactone)

PDMS: polydiméthylsiloxane

PEG: poly(éthylène glycol)

PEI: polyétherimide

PEO: poly(oxyde d'éthylène)

PEU: polyester uréthane

PLA: polylactide

PMMA: poly(méthacrylate de méthyle)

PMP: poly(4-méthyl-1-pentène)

PS: polystyrène

PU: polyuréthane

PVC: poly(chlorure de vinyle)

PVME: poly(vinyl méthyl éther)

PVP: polyvinylpyrrolidone

RMN: résonance magnétique nucléaire

T: température

TBAB: bromure de tétrabutylammonium

T_g: température de transition vitreuse

THF: tétrahydrofurane

V_l: volume libre

1. INTRODUCTION

1.1 Généralités

Les chimistes sont appelés à créer de nouveaux matériaux pour répondre aux besoins de la société. Les polymères synthétiques forment une classe de matériaux qui font maintenant partie intégrale de la vie quotidienne. Par ailleurs, le développement de nouveaux instruments de caractérisation a permis d'atteindre des résolutions dans le domaine du nanomètre et de mieux étudier les systèmes complexes tels que les mélanges polymères. La course à la nanotechnologie a conduit les scientifiques à explorer plusieurs nouveaux sujets comme les nanotubes de carbone, les membranes synthétiques et les nanofibres polymères. De nouvelles méthodes de préparation de matériaux ont résulté de ces études, parmi lesquelles on retrouve l'électrofilage, une technique qui permet la préparation de fibres polymères ultrafines. Le diamètre de ces fibres peut atteindre le domaine du nanomètre; on parle alors de nanofibres.

En industrie, les fibres textiles de polymères ont un diamètre qui varie généralement d'une dizaine à une centaine de micromètres. Plusieurs techniques existent pour la préparation de fibres polymères et les plus courantes fonctionnent toutes selon un principe similaire. Une extrudeuse est utilisée pour pousser le polymère au travers d'une filière qui forme un filament continu. Cette façon de préparer les fibres se nomme filage, ou *spinning*. Lors d'un filage mouillé, *wet spinning*, le polymère est en solution et est poussé au travers de la filière qui est immergée dans un non solvant. Lorsque la solution entre en contact avec le non solvant, le polymère précipite et se solidifie. Le polymère est aussi en solution lors d'un filage sec (*dry spinning*) mais un jet d'air chaud ou de gaz inerte assèche et solidifie le filament au lieu d'une précipitation. L'extrudeuse peut aussi fondre le polymère (*melt spinning*) et le filament se solidifie par un refroidissement lors de sa sortie de la filière. Ces procédés permettent de préparer une grande quantité de

fibres qui sont exposées à de grandes forces rhéologiques afin de leur donner la forme et les caractéristiques structurales désirées.¹

Au cours des années, des méthodes ont été mises au point pour créer des fibres beaucoup plus petites, dans le domaine du nanomètre. Une des plus simples consiste à poser une micropipette sur une goutte de solution de polymère, à la faire glisser en surface et à la tirer pour produire une nanofibre.² La fibre ainsi produite atteint des diamètres de 2 à 100 nm mais ne s'allonge que de quelques centaines de micromètres seulement. Une autre méthode exploite l'incompatibilité physique entre un solvant et un polymère qui permet une séparation de phases.³ Il est alors possible de former une structure poreuse constituée de nanofibres dont le diamètre varie entre 50 et 500 nm. Il suffit de mettre en solution un polymère et d'en extraire le solvant au moyen d'un second solvant incompatible avec le polymère. Le désavantage de cette technique est qu'il n'est pas possible d'isoler ou de séparer les fibres. Depuis une dizaine d'années, l'électrofilage permet de produire de longues fibres ultrafines dans des conditions beaucoup plus douces que les précédentes.⁴

1.2 Production de fibres par électrofilage

L'électrofilage ou *electrospinning* est une méthode simple et peu coûteuse qui exploite les forces coulombiennes pour produire des micro ou nanofibres polymères. Elle consiste à appliquer un champ électrique intense sur l'aiguille d'une seringue contenant une solution concentrée de polymère afin d'en faire jaillir un jet continu de polymère. En appliquant un champ suffisamment élevé, l'énergie de surface ainsi que la viscoélasticité de la solution sont supplantées par la répulsion électrostatique. Un jet de polymère chargé est alors projeté du bout de l'aiguille vers un collecteur neutre ou de charge opposée.⁴⁻⁶ Lors de l'envolée du jet, le solvant s'évapore et on peut ainsi récupérer sur le collecteur des fibres ultrafines ayant des diamètres allant de quelques micromètres à quelques nanomètres. La figure 1.1 montre le schéma d'un montage typique d'électrofilage. L'électrofilage est une variante de l'électronébulisation, ou *electrospraying*, qui fonctionne selon le même principe mais où des particules sont recueillies au lieu de fibres.⁷ Tel qu'expliqué plus loin, la différence entre ces deux

techniques est la concentration du polymère, plus précisément la quantité d'enchevêtrements. En effet, un nombre minimal d'enchevêtrements est requis en électrofilage pour que le jet soit continu. Plusieurs paramètres influencent directement la productivité et la morphologie des fibres. Le potentiel appliqué et le solvant utilisé ne sont que deux exemples parmi plusieurs qui seront abordés dans de ce mémoire.

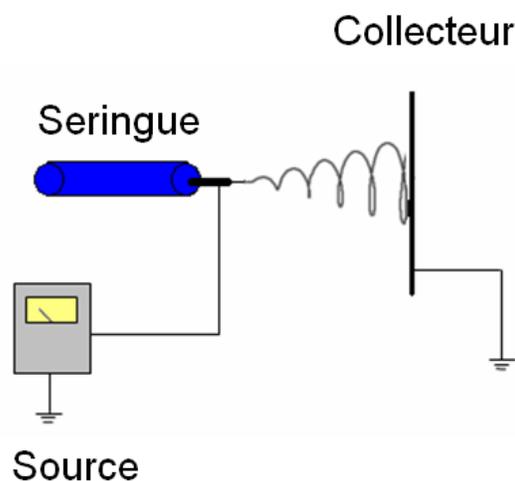


Figure 1.1: Schéma d'un montage d'électrofilage.

Déjà au 18^e siècle, on retrace des études qui ont favorisé le développement de l'électrofilage. En effet, en 1745, Bose a réussi à créer un aérosol en appliquant un fort potentiel électrique sur un liquide au bout d'un capillaire de verre.⁸ Vers la fin du 19^e siècle, Lord Rayleigh a quantifié le nombre de charges requises pour surmonter la tension de surface d'une gouttelette.⁹ Par la suite, en 1902, Cooley et Morton ont breveté les premiers montages pour électronébuliser des liquides en appliquant un courant dans une solution.^{10, 11} Ce n'est qu'en 1934 que Formhals a déposé un premier brevet pour un montage servant à l'électrofilage de filaments de polymères.¹² Il était ainsi capable de produire des toiles de fibres entrelacées de différents polymères. Taylor a étudié, durant les années 1960, l'instabilité d'une goutte soumise à un potentiel électrique. Il a démontré que la goutte devait, pour rester à l'équilibre, prendre la forme d'un cône ayant un angle de 49,3°. ¹³ Par la suite, il a déterminé que, pour une goutte de polymère au bout d'une aiguille soumise à un champ électrique, des jets de polymères sont propulsés du

sommet de ce cône.¹⁴ Maintenant, la littérature se réfère à cette forme conique de la goutte sous l'appellation du «cône de Taylor».

Les premiers travaux académiques sur l'électrofilage datent du tout début des années 1980. C'est à Montréal que Larrondo et St-John Manley de l'Université McGill ont décrit l'électrofilage de fibres à partir de fondus de polyéthylène et de polypropylène.^{15, 16} Le jet éjecté du cône de Taylor était continu et les fibres obtenues avaient un diamètre de plusieurs micromètres. De plus, ils ont observé une légère biréfringence causée par une faible orientation des chaînes polymères le long de l'axe de la fibre.¹⁶ En effet, lorsque la fibre est éjectée, elle est étirée le long de son axe principal, permettant ainsi une certaine organisation des chaînes.

Ce n'est qu'une dizaine d'années plus tard que l'électrofilage a connu son vrai coup d'envoi grâce au groupe de Reneker de l'Université d'Akron. Ce groupe a tout d'abord orienté ses travaux sur des solutions de poly(oxyde d'éthylène) (PEO). Ils ont investigué certains paramètres expérimentaux et leurs effets sur le diamètre des fibres. Parmi ces paramètres, on retrouve la concentration de la solution, le potentiel appliqué sur la seringue et la distance entre l'aiguille et le collecteur (distance de travail). Ils ont démontré que le diamètre diminue lorsque la distance entre le bout de l'aiguille et le collecteur augmente. Lorsque la concentration augmente, le diamètre augmente aussi. Ils ont aussi démontré que le diamètre des fibres diminue lorsque le potentiel appliqué augmente, mais qu'il y a une limite à cette diminution de diamètre.¹⁷ Ils ont par la suite poussé leurs recherches sur la stabilité et la vitesse du jet tout en rapportant la possibilité de produire des fibres électrofilées de plusieurs polymères et biopolymères différents.¹⁸ Ils ont montré que le jet, lorsqu'il quitte le bout de l'aiguille, est projeté selon une trajectoire de forme spirale. De plus, le jet subit une force d'étirement grâce à un mouvement de fouet induit par les forces électrostatiques. Ils ont ainsi décortiqué la formation du jet électrofilé, de sa sortie du cône de Taylor jusqu'à son immobilisation sur le collecteur. Leurs travaux sur l'électrofilage ont été un élément déclencheur pour plusieurs autres recherches par différents groupes académiques.

1.3 Applications des fibres électrofilées

À ce jour, des fibres électrofilées de nombreux polymères et biopolymères ont été rapportées. On retrouve entre autres le PEO, le polystyrène (PS), le polylactide (PLA), le poly(ϵ -caprolactone) (PCL), les polyuréthanes (PU), les polyamides (PA) et plusieurs autres.⁴⁻⁶ En ce qui concerne les biopolymères, des fibres de collagène, de cellulose, de soie et de chitosane sont quelques autres exemples de ce qu'il est possible d'obtenir.¹⁹ De ces différents systèmes, plusieurs applications innovatrices ont vu le jour. Par exemple, un des avantages des nanofibres est le grand rapport entre la surface et le volume, qui est une caractéristique exploitée en filtration. Ce domaine est très convoité pour étudier les solutions aux problèmes de pollution des grandes villes.²⁰

En plus d'une grande efficacité de filtration, un bon filtre doit posséder une faible résistance à l'air ou au fluide qui le traverse. Les nanofibres peuvent être enchevêtrées et former une structure de toile qui laisse bien passer l'air. Tsai et coll. ont comparé l'efficacité d'un filtre conventionnel de densité de 35 g/m² à un filtre fabriqué de nanofibres électrofilées de PEO de densité de 3 g/m². Il s'est avéré que le filtre fabriqué de nanofibres avait les mêmes performances que le filtre conventionnel. De plus, un filtre de nanofibres de PEO de densité de 16 g/m² possédait des performances comparables à celles d'un filtre HEPA "high-efficiency-particulate-air".²¹ Comme il sera discuté plus loin, il est possible d'obtenir des fibres avec des pores de différentes tailles en contrôlant les paramètres de l'électrofilage. La présence de pores augmente encore plus le rapport entre la surface et le volume et, par conséquent, l'efficacité de filtration.

On trouve de plus en plus d'utilité aux nanofibres dans le secteur biomédical. Il est possible, entre autres, de fabriquer un réseau de fibres à partir de protéines ou de polymères biocompatibles et de l'utiliser comme matrice tridimensionnelle pour procéder à une culture cellulaire. Les réseaux de fibres électrofilées sont interconnectés et offrent une grande variété de surfaces chimiques ainsi que des possibilités d'attachement de groupements fonctionnels. Grâce à ces capacités, les biochimistes sont capables de recréer le plus fidèlement possible une matrice extra-cellulaire propice à la

culture.¹⁹ Dans le domaine pharmaceutique, les fibres électrofilées sont utilisées pour encapsuler, transporter et relarguer les médicaments de manière contrôlée.²²

Les nanofibres sont aussi employées pour renforcer les matériaux composites. Grâce à leur grand rapport surface/volume, l'interaction des nanofibres avec la matrice est fortement augmentée. De plus, dû à leur petit diamètre, les nanofibres diffusent très peu la lumière, ce qui est idéal pour conserver la transparence des matériaux. Finalement, puisque l'effet de renforcement est déterminé par le rapport diamètre sur longueur, une nanofibre dont le diamètre est de 100 nm peut être 1000 fois plus courte qu'une fibre dont le diamètre est de 100 μm .⁴

Les nanofibres trouvent aussi leur utilité en chimie catalytique. Il est possible de fixer des nanoparticules métalliques (telles le ruthénium, la platine ou le palladium) sur les nanofibres et ainsi créer un système catalytique souvent utilisé dans les réactions d'hydrogénation. L'avantage de ces systèmes est qu'il est facile de le retirer suite à la réaction. De plus, il est possible de réutiliser maintes fois le système avant qu'il ne perde son pouvoir catalytique.²³

1.4 Électrofilage du polystyrène

Un des polymères les plus courants sur le marché est le polystyrène (PS). Le PS est un matériau plastique amorphe possédant une transition vitreuse, autour de 100°C, qui est surtout utilisé en tant que matériau d'emballage et d'isolant dans les bâtiments, grâce à sa grande capacité d'expansion. Son faible coût, autant pour sa production que pour sa mise en forme, en fait un excellent choix pour l'industrie. En Europe, on en produit plus de 2 millions de tonnes annuellement.²⁴ Le PS se présente généralement sous une configuration stéréochimique atactique et il est, par conséquent, amorphe. Le PS utilisé durant cette étude ne fait pas exception à cette règle.

L'électrofilage du PS a été rapporté dans plusieurs études et différents résultats sont obtenus selon les paramètres expérimentaux utilisés. Par exemple, l'effet du solvant sur la capacité d'électrofiler le PS a été étudié par Jausuwannapoom et coll.²⁵ Le solvant utilisé doit évidemment bien solubiliser le polymère, mais aussi posséder des propriétés physiques propices à l'électrofilage. Leur étude a démontré que les meilleurs solvants pour obtenir les plus petites fibres de PS, avec le moins de défauts, sont le 1,2-dichloroéthane, le diméthylformamide (DMF) et le tétrahydrofurane (THF). Ces solvants ont en commun un moment dipolaire, une conductivité et un point d'ébullition relativement élevés, ainsi que de faibles valeurs de viscosité et de tension de surface. Wannatong et coll. ont démontré que, selon le solvant utilisé, il était possible d'obtenir des morphologies différentes avec le PS.²⁶ En effet, le diamètre des fibres diminue lorsque le point d'ébullition du solvant augmente puisque l'étirement se fait moins bien avec une fibre sèche.

Le terme "morphologie", lorsqu'appliqué aux fibres électrofilées, fait généralement référence au diamètre des fibres, à leur aspect topographique ainsi qu'à la présence de billes. Ces billes, ou *beads*, sont des déformations sur les fibres dues à l'instabilité du jet lorsqu'il est éjecté de l'aiguille. Durant son vol vers le collecteur, le jet adopte une trajectoire de type spirale qui est causée par les perturbations électrostatiques. Ces mouvements circulaires du jet provoquent une perturbation de l'équilibre thermodynamique de la surface de la fibre. Sous ces perturbations, la tension de surface cherche à rétablir son équilibre et y parvient en laissant les chaînes de polymères en surface se rétracter l'une sur l'autre. Cette rétraction crée alors une bille sur la fibre, tel qu'illustré sur une photographie prise durant cette étude à la figure 1.3.

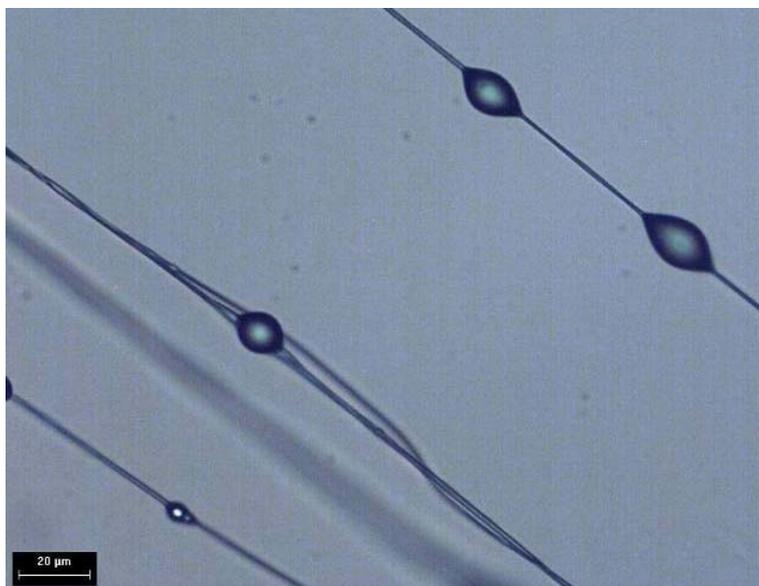


Figure 1.3: Billes sur des fibres de PS de 2 μm de diamètre.

La transition de bille-sur-fibre à fibre a fait l'objet de nombreuses études.²⁷⁻³² Pour réussir à obtenir des fibres sans billes à partir d'une solution polymère, il faut trouver un équilibre entre les paramètres expérimentaux. Megelski et coll. ont observé différentes morphologies de surface sur des fibres de PS en jouant sur des paramètres, tels que la concentration de la solution, le potentiel appliqué et la distance de travail.³³ En augmentant la concentration de PS dans une solution de THF entre 18 et 35 % masse/volume, le diamètre des fibres obtenues augmente de 0,8 à 20 μm . Aussi, plus la concentration augmente, moins il y a de billes sur les fibres. En ayant plus de matière, les fibres sont moins sujettes aux instabilités thermodynamiques de l'énergie de surface et aux tensions du mouvement de fouet. Si la concentration est trop basse, il n'y a pas suffisamment d'enchevêtrements entre les chaînes polymères en solution et le produit final est constitué des particules, tout comme en électrobulisisation.³⁴ Avec une augmentation du potentiel, ils ont aussi remarqué que le diamètre des fibres diminue.

Megelski et coll. ont, de plus, observé la présence de pores de quelques nanomètres sur les fibres électrofilées de PS.³³ Ces pores sont attribués à des gouttelettes d'eau qui se condensent sur les fibres lors de l'électrofilage et qui laissent des traces lors de leur évaporation. Ce mécanisme est appelé "*breathe figures*" dans la littérature. En se basant sur ces travaux, Casper et coll. ont par la suite montré qu'il est possible de

contrôler la forme et la quantité de ces pores en ajustant le taux d'humidité de l'air ambiant pendant l'électrofilage.³⁵

Koombhongse et coll. ont trouvé d'autres morphologies intéressantes pour les fibres de PS.³⁶ Pour une solution de 30% de PS dans le DMF, les fibres obtenues présentent une structure plate et large, au lieu d'être typiquement cylindriques. L'évaporation rapide du solvant à la surface de la fibre provoque la formation d'une couche extérieure solide, pendant que l'intérieur de la fibre reste liquide. Avec la pression atmosphérique, la fibre s'écrase sur elle-même, d'où la forme aplatie. Les auteurs ont observé, en variant le type de polymère ainsi que le solvant, que la morphologie de la fibre dépend de la quantité de charges sur le jet et de la vitesse d'évaporation du solvant.

Une faible différence de concentration de la solution ou du voltage appliqué peut mener à des morphologies tout à fait différentes. Uyar et coll. suggèrent que la clé du succès pour obtenir de la constance et des fibres sans billes réside dans la conductivité du solvant.³⁷ Ils ont comparé deux grades différents de DMF; celui ayant la conductivité la plus élevée a donné des fibres sans billes, alors que celles provenant de l'autre grade en possédaient. La conclusion est donc que plus la conductivité est grande, mieux les charges sont distribuées dans la solution, plus la fibre est soumise à une tension électrostatique et plus elle s'allonge. L'énergie de surface est donc mieux équilibrée et, par conséquent, les billes ne se forment pas. De plus, on obtient ainsi des fibres avec des diamètres plus petits, dans le domaine de plusieurs centaines de nanomètres à quelques micromètres.³⁷

La mouillabilité est une propriété importante des surfaces pour des applications telles l'auto-nettoyage et l'anti-contamination. Une des propriétés connues du PS est son caractère hydrophobe : un film de PS possède un angle de contact de 97° . Zheng et coll. ont démontré que les fibres électrofilées de PS peuvent atteindre la zone de superhydrophobicité, où les angles de contact sont supérieurs à 150° .³⁸ Les angles observés sur un réseau de fibres entrelacées de PS ont atteint $158,1 \pm 2,4^\circ$.

Les fibres de PS électrofilées existent donc sous plusieurs morphologies différentes selon les paramètres expérimentaux. Cependant, l'électrofilage demeure, pour l'instant, un procédé qui comporte des lacunes en termes de contrôle de la structure et des propriétés des fibres produites.

1.5 Mélanges de polystyrène (PS) et de poly(vinyl méthyl éther) (PVME)

En industrie, les mélanges polymères sont utilisés pour combiner les propriétés physiques de deux constituants et obtenir des caractéristiques physiques souhaitables. Cette méthode est souvent beaucoup plus avantageuse et économique que de synthétiser un nouveau polymère. Un des mélanges les plus étudiés est celui du polystyrène avec le poly(vinyl méthyl éther) (PVME). Il constitue un système d'étude idéal puisque les deux polymères sont complètement amorphes et, par conséquent, aucun effet de cristallisation n'interfère durant la caractérisation.³⁹ Le PVME, dont la structure chimique est représentée à la figure 1.4, possède une température de transition vitreuse de -24°C qui lui donne un aspect très visqueux et caoutchoutique à température ambiante. Le PVME est translucide et son utilisation en industrie est minime à cause de sa faible température de transition vitreuse.

Les mélanges binaires de PS/PVME ont une homogénéité qui dépend du solvant utilisé. Bank et coll. ont démontré qu'un film obtenu par évaporation lente du benzène ou du toluène permet d'obtenir un mélange PS/PVME miscible.⁴⁰ Cependant, lorsque le chloroforme ou le trichloroéthène est employé, une séparation de phases se produit à l'échelle du micromètre, qualifiant ainsi le mélange d'immiscible.

La miscibilité du mélange PS/PVME a été étudiée par Kwei et coll.⁴¹ La stabilité du mélange miscible a été démontrée sur une large gamme de compositions, pour lesquelles on retrouve un paramètre d'interaction (χ) légèrement négatif. De plus, ils ont été en mesure de faire ressortir l'existence d'une température critique inférieure de démixtion (LCST). Des études par spectroscopie infrarouge ont montré que ce sont les

interactions entre le groupement receveur phényle du PS et le groupement donneur méthoxy du PVME qui permettent une affinité propice à la miscibilité.⁴² D'autre part, Djordjevic et Porter ont démontré par des études spectroscopiques par résonance magnétique nucléaire (RMN) que la séparation de phases serait attribuable aux interactions beaucoup plus fortes du chloroforme avec le PVME qu'avec le PS.⁴³ Plus récemment, l'influence de l'épaisseur d'un film de PS/PVME préparé par évaporation de solvant sur le mécanisme de séparation de phases a été rapporté par El-Mabrouk et coll.⁴⁴ Ils ont montré que, pour des films épais, la séparation de phases se produit par décomposition spinodale tandis que, pour des films minces, le mécanisme change en celui de germination et croissance. Cette observation est intéressante puisque le diamètre des fibres électrofilées s'apparente à l'épaisseur des films minces.

La détermination des transitions vitreuses est une excellente façon de caractériser la miscibilité d'un mélange. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est un outil très utilisé pour caractériser les transitions thermiques. Sur un thermogramme, le mélange miscible PS/PVME affiche une seule transition vitreuse, habituellement large, dont la position dépend de la composition du mélange. À l'inverse, on observe deux transitions vitreuses lorsqu'il y a séparation de phases. Généralement, les transitions vitreuses tendent à se rapprocher de celles des polymères purs.⁴⁵

Les études spectroscopiques de ces mélanges ont montré des caractéristiques spectrales dépendantes de la compatibilité.⁴² Pellerin et coll. ont étudié l'orientation des films étirés de PS/PVME par spectroscopie infrarouge avec modulation de polarisation.⁴⁶⁻⁴⁸ Ils ont démontré que la séparation de phases a un effet marqué sur l'orientation. En effet, dû à l'augmentation de la transition vitreuse de la phase riche en PS, l'orientation du PS est plus grande dans les mélanges immiscibles que dans les mélanges miscibles.

1.6 Fibres électrofilées à partir de mélanges polymères

L'électrofilage des fibres polymères a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature. Cependant, on retrouve moins de travaux impliquant les mélanges polymères, en particulier les mélanges miscibles. Quelques études ont porté sur des mélanges afin de combiner les propriétés des composants pour cibler une propriété voulue. Dans le secteur biomédical, les polymères naturels, comme les protéines, sont parfois mélangés à des polymères synthétiques. À partir de ces mélanges, on produit des fibres par électrofilage qui ont les propriétés physiques des polymères synthétiques avec les fonctions biologiques des protéines.⁴⁹ Par exemple, des fibres électrofilées de carboxyméthyl chitine/ poly(vinyl alcool) sont électrofilées et servent de matrice pour la croissance cellulaire.⁵⁰

Souvent, un premier polymère ne sert que de matrice tandis que le second possède les propriétés spécifiques nécessaires pour une application donnée. Par exemple, des fibres dans lesquelles le PS sert de matrice ont montré des propriétés optiques intéressantes à partir de mélanges de PS avec le poly(2-méthoxy-5-(2'-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène vinylène) (MEH-PPV)⁵¹ et le poly-(*p*-phénylène éthylène).⁵² Les fibres ultra-fines résultantes pouvaient ainsi absorber et émettre de la lumière. Dans une autre étude, Lee et coll. ont démontré que la cristallisation du poly(1-butène) (PB) dans les fibres électrofilées est fortement affectée par l'ajout du poly(4-méthyl-1-pentène) (PMP) dans la solution de départ.⁵³ Les propriétés mécaniques des fibres électrofilées à partir de mélanges de poly(chlorure de vinyle) (PVC)/polyuréthane (PU) ont été contrôlées selon la composition du mélange. En effet, le module d'élasticité des fibres de PVC pur est augmenté par l'ajout du PU dans le mélange et le module le plus grand est obtenu avec un mélange 50/50.⁵⁴ Une augmentation du module d'élasticité a aussi été observée avec l'ajout d'un polyester uréthane (PEU) dans le mélange avec le polyacrylonitrile (PAN).⁵⁵

Le PEO est un autre polymère très souvent utilisé en tant que matrice à cause de sa solubilité dans de nombreux solvants et de son fort taux d'enchevêtrements. Lors d'une étude sur le copolymère poly(éthylène glycol)-polydiméthylsiloxane-poly(éthylène

glycol) (PEG-PDMS-PEG), il a fallu ajouter du PEO pour réussir à obtenir des fibres électrofilées.⁵⁶ Cet ajout a ainsi permis à la solution d'atteindre une viscosité propice à l'électrofilage. Norris et coll. ont électrofilé des fibres à partir de mélanges de PEO/polyaniline (PANI).⁵⁷ Le PANI est un polymère conducteur et, selon la composition du mélange, la conductivité des fibres résultantes a été contrôlée. Une étude a aussi été faite sur des fibres électrofilées à partir de mélanges de polyalkylthiophène/PEO. Les fibres ont été lavées avec de l'acétonitrile pour retirer la matrice de PEO et obtenir des fibres de polyalkylthiophène homogènes. Ce processus a permis une très grande orientation des chaînes de polyalkylthiophène.⁵⁸

Le retrait sélectif d'un des composants des fibres électrofilées par dissolution sélective est un processus courant, vu par exemple dans une étude des fibres poly(acide glycolique) (PGA)/polylactide (PLA) où le PLA a été retiré avec du chloroforme.⁵⁹ Le retrait sélectif permet d'obtenir des fibres poreuses, comme dans le cas des fibres de polyvinylpyrrolidone (PVP)/PLA où, encore une fois, le PLA a été retiré avec de l'eau pour laisser une fibre de PVP poreuse.⁶⁰ Cette méthode a été utilisée lors de la présente étude et des résultats similaires, c'est-à-dire des fibres poreuses, ont été obtenues avec les mélanges PS/PVME.

Il est aussi possible de retirer sélectivement un composant par dégradation thermique, comme par exemple dans l'étude des fibres polyétherimide (PEI)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) où le PHBV se dégradait à 210°C tandis que le PEI restait intact.⁶¹

Pour la plupart de ces études avec retraits sélectifs, les fibres électrofilées présentent des morphologies différentes dues à une séparation de phases. Récemment, des études effectuées sur des fibres électrofilées à partir de mélanges de poly(acrylonitrile) (PAN)/poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ont été réalisées.⁶² Les fibres produites avec différentes compositions présentent toutes des micro-séparations de phases et le diamètre varie selon le composant principal. Wei et coll. se sont intéressés aux séparations de phases dans l'électrofilage des mélanges polymères

dans le but de contrôler la morphologie interne des fibres et faire des structures cœur-et-gaine (“*core sheath*”).⁶³ Ils ont déterminé que la formation d’une structure cœur-et-gaine dépend beaucoup plus du facteur cinétique que du facteur thermodynamique de séparation de phases. En effet, l’électrofilage implique une évaporation ultra rapide du solvant, ce qui laisse peu de temps aux polymères pour se déplacer et se séparer. À l’aide de différents mélanges, polybutadiène (PB)/PS, PMMA/PS, PB/PMMA, PB/polycarbonate (PC), PANI/PC et PMMA/PC, ils ont remarqué que les polymères dont la masse molaire est la plus basse possèdent une mobilité assez grande pour former une structure cœur-et-gaine tandis que les mélanges dont les polymères possèdent les plus grandes masses molaires forment des structures co-continues.

1.7 Objectifs de l’étude

L’objectif principal de la présente étude est d’électrofiler des fibres à partir de mélanges de PS/PVME à l’aide de deux solvants différents : le chloroforme et le benzène. Une caractérisation en profondeur des fibres permet de voir si la séparation de phases ou la miscibilité se produit comme dans le cas de la préparation de films de PS/PVME par évaporation lente de ces solvants. L’électrofilage implique en effet une évaporation ultra rapide du solvant qui pourrait influencer la cinétique de la séparation de phases. Des proportions différentes de PS/PVME ont été utilisées afin de vérifier l’effet de la composition sur les caractéristiques des fibres obtenues. De plus, certains paramètres expérimentaux de l’électrofilage ont été étudiés et mis en évidence. Leurs effets sur la production ainsi que la morphologie des fibres ont été démontrés. Des mesures d’angles de contact ont été réalisées afin d’évaluer l’hydrophobicité des fibres. De plus, les fibres ont été immergées dans l’eau dans le but de retirer sélectivement le PVME.

Ce mémoire montre en détail les étapes qui ont mené à l’élaboration d’un protocole pour électrofiler des fibres à partir de mélanges de PS/PVME. En premier lieu, on retrouve au chapitre 2 les bases théoriques de l’électrofilage de même que celles sur les mélanges de PS/PVME. Suite à ces explications, le chapitre 3 fournit toutes les

indications sur les paramètres expérimentaux utilisés dans cette étude, notamment le montage d'électrofilage utilisé. Au chapitre 4, on retrouve la présentation et la discussion des résultats et les démarches entreprises pour la caractérisation des fibres électrofilées. En dernier lieu, le chapitre 5 propose un retour sur l'étude et les points à améliorer de même que les perspectives pour la poursuite de ce projet.

2 PARTIE THÉORIQUE

2.1 Électrofilage

2.1.1 Formation du jet de polymère

Un des avantages de l'électrofilage est que le procédé repose sur l'utilisation de solutions à température ambiante. Les conditions de production de fibres par électrofilage sont donc beaucoup plus faciles à atteindre que celles pour la production de fibres textiles conventionnelles. La formation du jet de polymère est l'étape préliminaire de la production de la fibre. Lorsqu'un potentiel élevé (une dizaine de kV) est appliqué sur une solution de polymère, une accumulation de charges se produit dans la solution. La présence d'ions provenant de l'air, de sel ajouté, d'impuretés dans le solvant ou de réactions d'oxydoréduction aide à la circulation du courant. En appliquant un voltage positif, les charges négatives sont attirées vers l'électrode et provoquent une accumulation de charges positives au sein de la solution. L'application d'un potentiel opposé sur le collecteur, soit négatif, crée une force électrostatique qui attire les charges positives concentrées dans la goutte du bout de l'aiguille.⁶⁴ À ce moment, la goutte chargée subit deux types de forces électrostatiques: la répulsion entre les charges de même signe dans la solution, ainsi que l'attraction coulombienne que le champ électrique exerce. Pour atteindre un équilibre entre toutes ces forces, la goutte prend la forme du cône de Taylor.

Selon Taylor, pour qu'un liquide visqueux soumis à un champ électrique reste à l'équilibre statique, il doit adopter une forme conique d'un angle semivertical de $49,3^\circ$.¹³ Lors de l'électrofilage, cet équilibre est rompu et l'angle du cône est d'environ 30° .⁴ L'énergie de surface est plus petite pour une goutte de liquide que pour son équivalent en volume sous forme de jet. Lorsque la force du champ électrique supplante

la tension de surface, la goutte s'étire et est accélérée vers le collecteur. Ceci forme un petit jet qui continue de s'étirer et de s'amincir sous l'effet des forces coulombiennes. La formation du jet se produit donc lorsque la tension de surface du liquide ne peut plus compenser le stress provenant du champ électrique.¹⁴ Ainsi, plus il y a de charge sur le jet, plus il va être accéléré rapidement vers le collecteur.

Le jet ainsi formé contient des chaînes polymères ainsi que du solvant.⁶ Une fois le jet propulsé, des perturbations de nature électrostatique causées par la répulsion des charges présentes sur le jet lui font subir une trajectoire de forme spirale, accompagnée par des torsions qui causent son étirement très rapide. Sans ces perturbations, le jet irait vers le collecteur selon un trajet direct. Cependant, les perturbations causent des instabilités et la trajectoire devient aléatoire et imprévisible. Ces instabilités dépendent du diamètre et de la vitesse du jet, du champ électrique appliqué et de la densité de charges en surface du jet.⁶⁵ Une caméra à haute vitesse est nécessaire pour observer la trajectoire du jet, qui peut être représentée selon le modèle de la figure 2.1.⁶⁶ La vitesse du jet peut atteindre 40 ms^{-1} .⁴ Plus le jet s'éloigne du bout de l'aiguille, plus son diamètre diminue et plus il perd de sa rigidité. C'est donc à une distance critique que les instabilités du jet surviennent.

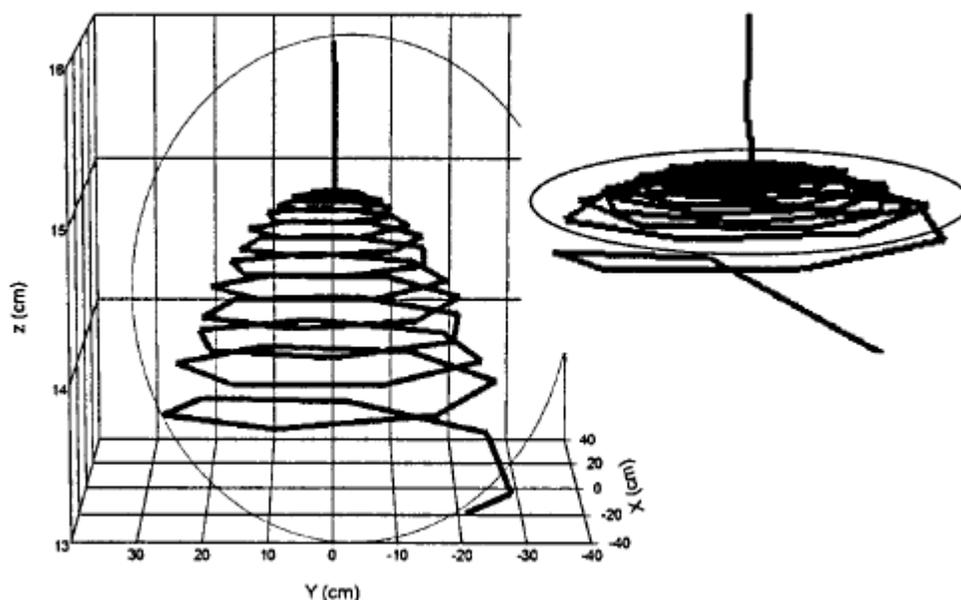


Figure 2.1: Image de la trajectoire spirale du jet électrofilé.⁶⁶

Une autre perturbation du jet est engendrée par la tension de surface, qui cherche à établir un état stable de moindre surface, moins coûteux en énergie. Lorsque la viscosité du jet est faible, les molécules en surface de la fibre se rétractent et entraînent les chaînes polymères. Ce phénomène forme les billes sur les fibres.⁶⁴ Cette action permet de minimiser la surface et ainsi de tendre vers l'équilibre thermodynamique. La rétraction peut même briser la fibre en plusieurs gouttelettes, phénomène connu sous le nom d'instabilité de Rayleigh, et ainsi donner lieu à de l'électronébulisation. Il y a donc deux instabilités possibles pour le jet: une, avantageuse, qui est causée par la répulsion des charges sur le jet et qui permet à la fibre de s'étirer et de s'amincir. La seconde, néfaste à la formation de fibres, est causée par une trop grande tension de surface. L'instabilité prédominante dépend alors des propriétés de la solution et des paramètres expérimentaux. Par exemple, une concentration trop faible apporte peu d'enchevêtrements et une faible viscosité, l'électronébulisation domine alors. Ces points font partie des paramètres expérimentaux à considérer et ils seront discutés plus en détails dans les sections qui suivent.

Avec des paramètres expérimentaux optimisés, il est possible d'obtenir un jet continu pouvant atteindre plusieurs mètres de longueur.¹⁸ D'un système à l'autre, il est possible d'obtenir différents résultats en variant les paramètres expérimentaux. Chaque polymère a donc des paramètres qui peuvent lui être uniques pour réussir à obtenir des fibres électrofilées. Ces paramètres sont divisés en deux types, ceux qui concernent la solution et ceux qui sont du ressort du montage.

2.1.2 Effets des paramètres propres au montage

Les principaux paramètres se rapportant au montage sont le voltage appliqué, la vitesse d'injection, le diamètre de l'aiguille et la distance entre le bout de l'aiguille et le collecteur. Tous ces paramètres influencent directement la production des fibres. En changeant un paramètre, le diamètre des fibres peut varier ou il est possible d'éliminer les billes sur les fibres.

Voltage appliqué

Le voltage appliqué est le paramètre le plus important à régler lors de l'électrofilage parce qu'il a une conséquence directe sur la morphologie des fibres. En effet, il guide l'accélération et l'étirement de la fibre vers le collecteur. Un voltage critique doit être atteint afin de générer le nombre de charges requises pour supplanter les forces viscoélastiques et la tension de surface de la solution et, ainsi, amorcer le procédé de l'électrofilage. Un voltage trop faible, en dessous de la limite critique, engendre de l'électronébulisation puisqu'il n'y a pas assez de charges pour combattre l'instabilité causée par la tension de surface.

Le voltage peut aussi affecter la morphologie des fibres.³⁶ Comme mentionné plus tôt, la grande quantité de charges accumulées sur le jet permet d'obtenir une instabilité de répulsion, ce qui provoque les mouvements de fouets. Ceux-ci permettent l'étirement du jet et, par conséquent, permettent la réduction du diamètre. Une fibre bien étirée possède une surface lisse. Il peut arriver que la quantité de charges sur le jet soit suffisante pour amorcer l'électrofilage mais insuffisante pour obtenir la répulsion. Cette situation limite l'étirement et favorise la création de billes. Les solutions de faible conductivité sont donc sujettes à la formation de billes sur les fibres.²⁶

Taux d'injection

Le taux d'injection de la solution, c'est-à-dire la quantité de solution poussée vers la sortie de la seringue, doit être ajusté. Si la quantité de matière électrofilée sortante est plus rapide que l'apport de solution par la seringue, le cône de Taylor se retire vers l'intérieur de l'aiguille. Le taux d'injection de la solution doit être assez grand pour fournir le système de façon constante afin de garder le cône de Taylor en équilibre au bout de l'aiguille. Vers l'autre extrême, si le taux d'injection est supérieur à la capacité d'électrofilage, la solution coule au bout de l'aiguille, perturbant le processus. De plus, un taux d'injection trop élevé génère plus de matière et les fibres résultantes ont un plus

grand diamètre.²⁶ La morphologie des fibres sera discutée lors de la présentation des résultats au chapitre 4.

La distance entre le collecteur et le bout de l'aiguille

L'amplitude du champ électrique (E) généré entre le collecteur et le bout de l'aiguille est déterminée selon la formule:

$$E = V/D \quad (\text{Eq. 2.1})$$

où V est le voltage appliqué en kilovolts et D la distance en centimètres entre le bout de l'aiguille et le collecteur, aussi appelée distance de travail. La force attractive F du champ électrique peut être calculée selon:

$$F = qE \quad (\text{Eq. 2.2})$$

où q est la charge (positive ou négative) et E est le champ électrique. Pour un voltage constant, plus le collecteur est rapproché, plus le champ est intense. La force attractive sur le jet chargé est donc plus grande et, par conséquent, l'accélération l'est aussi. La distance du collecteur guide donc le temps de vol de la fibre.

Une distance de travail trop courte laisse moins de temps à l'évaporation du solvant. Si le solvant est en trop grande quantité dans les fibres, celles-ci vont se fusionner sur le collecteur. Aussi, comme pour un voltage appliqué trop élevé, une trop petite distance de travail génère un champ électrique élevé, ce qui cause une instabilité du jet et peut provoquer l'apparition de billes. D'un autre côté, un collecteur trop éloigné induit un faible champ et n'exerce pas assez de forces pour attirer le jet chargé. Pour avoir les fibres les plus fines possibles, un équilibre doit se faire entre le voltage appliqué, le taux d'injection et la distance de travail. Ceci permet de réguler l'énergie nécessaire à l'amorçage et à l'attraction du jet, avec une distance assez grande pour laisser le temps au jet de bien s'étirer et au solvant de s'évaporer.²⁹

Effet du collecteur

En plus de récolter les fibres, le collecteur a pour rôle de fermer le circuit électrique du montage d'électrofilage. Il existe des collecteurs permettant de récolter les fibres de plusieurs façons. Le plus simple consiste à raccorder à la terre un bout de papier d'aluminium. Cependant, pour optimiser la récolte, il est préférable d'appliquer sur le collecteur un voltage de polarité opposée à celui de la seringue. Cette situation permet d'obtenir des fibres plus fines en plus grande quantité car l'attraction favorise un étirement supplémentaire. De plus, cela évite que les fibres ne se déposent sur d'autres surfaces métalliques à proximité du montage.

Sur une feuille d'aluminium, les fibres électrofilées s'accumulent de façon aléatoire. Il est idéal d'utiliser ce genre de collection pour récupérer un tissu de fibres. Pour obtenir des fibres alignées, on peut employer un cylindre rotatif dont l'axe principal est parallèle au sol et dont le centre est constitué d'un anneau de métal chargé.⁶⁷ Il suffit alors de faire tourner le cylindre rapidement pour que le jet chargé soit attiré sur l'anneau, qui récupère ainsi des fibres parallèles. De plus, il semble que la grande vitesse linéaire du cylindre rotatif permette d'étirer davantage le jet, réduisant ainsi son diamètre. Sous l'effet de cet étirement, les chaînes polymères s'orientent. Plus la vitesse linéaire du cylindre augmente, plus les fibres sont étirées, augmentant leur orientation moléculaire.^{67, 68}

Diamètre de l'aiguille

Comme dans le cas d'une injection trop forte, l'accumulation de solution en bout d'aiguille ne permet pas au cône de Taylor de se former correctement. Si la solution qui est fournie au bout de l'aiguille n'est pas électrofilée, elle s'assèche et bloque l'aiguille ou s'écoule, selon la volatilité du solvant. La taille de l'aiguille doit donc être choisie en fonction du système qui doit être électrofilé. Le taux d'injection est, par conséquent, ajusté en fonction du diamètre de l'aiguille, car plus ce dernier est petit, moins la surface

de la gouttelette de la solution exposée à l'air est grande. De plus, si la solution est très visqueuse, un diamètre trop petit risque d'apporter des problèmes. En effet, la pression engendrée dans un tel cas pour pousser la solution au travers de l'aiguille serait trop grande et expulserait la solution sans qu'elle ne soit électrofilée.

2.1.3 Effets des paramètres propres à la solution de polymère

En ce qui concerne la solution, il faut considérer les contributions physiques du solvant et du polymère choisis. Le point d'ébullition, la conductivité et la tension de surface sont des propriétés qui varient d'un solvant à l'autre. Pour le polymère, outre sa solubilité dans le solvant, il faut prendre en considération sa masse molaire et sa concentration en solution.

Température d'ébullition du solvant

Il est important de trouver le juste milieu entre un solvant qui s'évapore trop rapidement et un autre qui possède un point d'ébullition trop élevé. La goutte au bout de l'aiguille ne doit pas s'assécher et congestionner l'aiguille, mais il faut aussi éviter qu'elle ne s'égoutte. De plus, il ne faut pas que le jet arrive humide sur le collecteur, ce qui provoque la fusion des fibres. Pendant que le jet traverse l'atmosphère pour se rendre au collecteur, le solvant s'évapore, réduisant davantage le diamètre de la fibre sur le collecteur.

Concentration de la solution et masse molaire du polymère

Pour des solutions trop peu visqueuses, l'instabilité de Rayleigh survient et de l'électronébulisation est obtenue. La viscosité d'une solution dépend de la nature du solvant mais surtout de la concentration et de la masse molaire du polymère. Afin d'éviter l'électronébulisation, une concentration minimum en polymère doit être atteinte pour fournir le nombre d'enchevêtrements nécessaire à la stabilité du jet.³⁰

Une chaîne de polymère en solution adopte généralement la forme d'une pelote statistique sphérique. Cette sphère n'est pas parfaite. Le rayon de giration est une valeur quadratique moyenne permettant de caractériser la taille de la pelote. Dans une solution diluée, les pelotes sont éloignées les unes des autres et n'interagissent pas entre elles. Cette situation est propice à l'électronébulisation. En augmentant la concentration, les pelotes se recouvrent et sont forcées de s'enchevêtrer. La concentration critique, C_e , est représentée par l'équation suivante:

$$C_e \approx \frac{\rho M_e^0}{M} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

où ρ est la densité du polymère, M sa masse molaire et M_e^0 la masse molaire moyenne entre deux points d'enchevêtrements. À la concentration C_e et un peu au-dessus, l'électrofilage est possible mais la formation de billes sur les fibres est inévitable. Pour éliminer les billes, il faut avoir une concentration deux fois supérieure à C_e .³⁰ Il est à noter que les polymères possèdent des M_e^0 très variables. Par exemple, celle du PEO est d'environ 2200 Da, ce qui fait qu'il est possible de l'électrofiler à relativement basse concentration. Le PS, au contraire, possède une masse molaire moyenne entre enchevêtrements d'environ 18 000 Da et doit donc être nettement plus concentré pour éviter l'électronébulisation. La masse molaire du polymère joue donc un rôle déterminant sur la viscosité de la solution. Pour un même nombre de chaînes polymères, l'augmentation de la masse molaire accroît la viscosité de la solution. Il faut aussi une masse molaire assez grande et suffisamment d'enchevêtrements entre les chaînes pour que le jet ne se brise pas lors du procédé. Cette masse molaire doit être au moins deux fois supérieure à M_e^0 pour qu'un réseau d'enchevêtrements puisse se former.

Dans le cas d'une concentration trop grande, la solution est beaucoup plus difficile à pousser à l'intérieur de l'aiguille à cause de la grande viscosité. Encore plus problématique, une trop grande viscosité a tendance à laisser la solution s'assécher très rapidement au bout de l'aiguille avant même que le processus d'électrofilage ne débute. En augmentant la viscosité de la solution, le diamètre des fibres augmente aussi.

Jarusuwannapoom et coll. prétendent que ceci est dû au fait que la solution résiste mieux à l'étirement causé par la répulsion des charges sur le jet.²⁵

La tension de surface et la conductivité du solvant

La formation du jet se produit lorsque les forces électrostatiques surpassent la tension de surface de la solution. Le voltage critique nécessaire pour démarrer l'électrofilage est directement proportionnel à la tension de surface de la solution. Comme discuté précédemment, si la tension de surface est trop grande, l'instabilité de Rayleigh prend place et le jet est coupé en plusieurs gouttelettes. Pour contrer ce problème, l'ajout d'un agent tensioactif permet de réduire la tension de surface de la solution et de rendre possible l'obtention de fibres. La conductivité d'un solvant est sa capacité à transporter des charges. Par conséquent, un solvant avec une bonne conductivité peut plus facilement amorcer le processus d'électrofilage qu'un solvant de piètre conductivité. La présence de charges dans la solution permet au jet de mieux s'étirer et ainsi d'obtenir des fibres optimisées. Un sel est parfois ajouté au solvant afin d'augmenter sa conductivité, ce qui se révélera nécessaire pour le benzène au chapitre 4.

2.2 Mélanges polymères

2.2.1 Miscibilité des polymères

Une difficulté en chimie des polymères est la solubilisation des polymères dans un solvant. Le défi devient encore plus grand lorsqu'un second polymère est ajouté afin de créer un mélange de polymères. Les macromolécules possèdent des masses molaires de plusieurs dizaines de milliers ou même de millions de Dalton, ce qui rend l'augmentation de l'entropie ΔS_m associée au mélange du système très faible comparativement aux molécules de faibles masses molaires. D'un point de vue thermodynamique, la solubilisation et la miscibilité d'un système n'est possible que si l'énergie de Gibbs de mélange est égale ou inférieure à zéro ($\Delta G_m \leq 0$). Cette énergie de Gibbs de mélange est donnée par l'expression

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Eq. 2.4})$$

où ΔH_m est l'enthalpie de mélange, ΔS_m l'entropie du mélange et T la température. La solvation est favorisée lorsque le désordre, soit l'entropie, ainsi que la température augmentent car leur contribution dans l'équation ($-T\Delta S_m$) devient alors plus grande et fait chuter l'énergie libre. L'ajout d'un second polymère dans le système augmente nécessairement le désordre, mais le ΔS_m est faible et ce sont les interactions entre les chaînes polymères et le solvant qui dirigent l'enthalpie du système et, par conséquent, la miscibilité.⁶⁹

La théorie de Flory-Huggins permet de décrire la thermodynamique d'un mélange de polymères A et B.⁶⁹ Avec ce modèle, il est possible d'évaluer l'entropie et l'enthalpie du système et ainsi de prévoir la miscibilité d'un polymère avec une molécule de faible masse molaire ou avec un autre polymère. La théorie de Flory-Huggins repose sur un modèle de réseau consistant en n cellules disponibles. Chaque cellule ne peut être occupée que par un motif de la chaîne de polymère ou bien par une molécule de solvant. En considérant toutes les possibilités de configuration des chaînes dans le réseau, l'entropie de mélange (ΔS_m) des polymères est donnée par:

$$\Delta S_m = -R(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) \quad (\text{Eq. 2.5})$$

où R est la constante des gaz parfaits, n_i le nombre de molécules de l'espèce i et ϕ_i sa fraction volumique, donnée par:

$$\phi_i = \frac{n_i x_i}{n_A x_A + n_B x_B} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

où x_i est le volume occupé par une chaîne polymère ou par la petite molécule occupant une cellule. Cette expression montre que le ΔS_m est toujours positif, donc favorable au mélange. Cependant, dans le cas des polymères, le nombre de molécules n_i impliquées

est très faible, ce qui fait que la contribution entropique favorable au mélange est restreinte. La miscibilité des polymères dépend alors fortement du nombre et de la force relative des interactions enthalpiques dans les composés purs et dans le mélange.

Associer deux polymères aux structures moléculaires semblables n'est donc pas nécessairement suffisant pour obtenir un système miscible. Pour déjouer cette problématique, il faut souvent avoir recours à des polymères de faibles masses molaires. Cette stratégie favorise alors une augmentation de l'entropie et l'énergie libre de mélange peut ainsi devenir négative. Cependant, les interactions entre les polymères peuvent aussi venir en aide à la miscibilité. Lorsqu'elles sont assez fortes, l'enthalpie du mélange devient négative et, par conséquent, l'énergie libre de mélange aussi. L'enthalpie de mélange (ΔH_m) de deux polymères A et B est définie selon l'expression:

$$\Delta H_m = RT\chi n_A\phi_B \quad (\text{Eq. 2.7})$$

où χ est le paramètre d'interaction, aussi connu sous le nom de paramètre de Flory. La théorie de Flory-Huggins ne considère que les interactions de courte portée entre les voisins immédiats des cellules. Elles peuvent être, par exemple, du type van der Waals ou des ponts hydrogène. Dans le cas d'une solution polymère dans un solvant, on doit considérer les interactions solvant-solvant (ϵ_{ss}), solvant-polymère (ϵ_{sp}) et polymère-polymère (ϵ_{pp}). Le paramètre d'interaction de Flory χ caractérise ces interactions et est défini comme le produit du nombre de coordination du réseau (Z) et de la variation de l'énergie associée au mélange réduite par l'expression $k_B T$:

$$\chi = Z(\epsilon_{ps} - (\epsilon_{pp} + \epsilon_{ss})/2)/k_B T \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Si les nouvelles interactions polymère-solvant (ϵ_{ps}) sont plus fortes que les interactions polymère-polymère et solvant-solvant, χ est négatif et la variation d'enthalpie devient favorable au mélange. Le même principe s'applique lors du mélange de deux polymères. C'est le cas des mélanges de PS/PVME. Les interactions entre les

groupements phényle du PS et méthoxy du PVME sont assez fortes pour favoriser la miscibilité de ces deux polymères.¹

En combinant l'enthalpie et l'entropie de mélange des équations 2.5 et 2.7, l'énergie libre de mélange devient :³⁹

$$\Delta G_m = RT(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B + \chi n_A \phi_B) \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Cette énergie doit donc être négative pour que le système soit miscible. Dans le cas des macromolécules de masses molaires élevées, le paramètre de Flory doit être inférieur à 0 pour que le système soit miscible. De plus, la dérivée seconde de l'énergie libre de mélange par rapport à la composition du mélange doit aussi être positive afin qu'il y ait une stabilité thermodynamique de la miscibilité.

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial^2 \phi_B} > 0 \quad (\text{Eq. 2.10})$$

L'énergie libre d'un mélange miscible en fonction de sa composition est montrée à la figure 2.2. En calculant l'énergie libre de mélange pour toutes les compositions, il est possible de prévoir à quelle température, pression et composition le mélange est miscible, ou bien séparé en plusieurs phases.

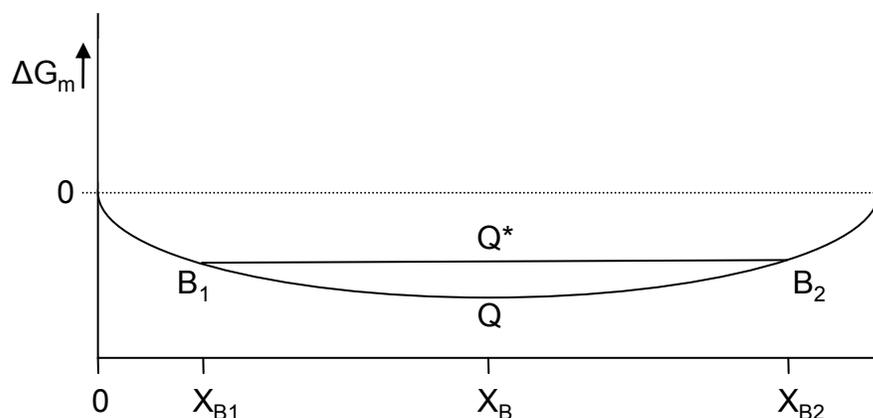


Figure 2.2: Variation de l'énergie libre de mélange en fonction de la composition pour un mélange miscible. Les termes sont définis dans le texte qui suit.

Un système cherche toujours à atteindre l'énergie libre totale la plus basse possible. À la figure 2.2., pour toute la gamme de compositions, l'énergie libre Q du mélange est toujours négative et la miscibilité à la composition X_B est préférée par rapport au système hétérophasé équivalent (de compositions X_{B1} et X_{B2}) puisque l'énergie libre (Q^*) de ce dernier est toujours d'une valeur supérieure.³⁹

Dans le cas présenté à la figure 2.3, l'énergie libre de mélange est encore donnée en fonction de la composition mais cette fois, pour un mélange possédant une température critique inférieure de démixtion (LCST).

Dans la partie de la courbe entre les points B_1 et B_2 , le système possède plus d'énergie libre dans un système monophasé que biphasé et, par conséquent, se sépare en deux phases de compositions X_{B1} et X_{B2} . De cette façon, le système peut abaisser son énergie libre totale. Aux points d'inflexion S_1 et S_2 , l'équation 2.10 est nulle et ceci définit la courbe spinodale. L'équation 2.12 devient négative lorsque la composition globale du système se situe entre ces points. Le mélange est alors instable et une séparation de phases spontanée (décomposition spinodale) a lieu.³⁹ Au contraire, lorsque la composition globale se situe entre les points B_1 et S_1 (ou entre B_2 et S_2), le système se

retrouve dans une région concave de la courbe où l'énergie libre de mélange est négative mais où sa dérivée seconde par rapport à la composition est positive. Le mélange se retrouve ainsi dans un état métastable, région entre la courbe binodale et la courbe spinodale, où une légère variation locale de la composition provoque une séparation de phases par germination et croissance.⁷⁰

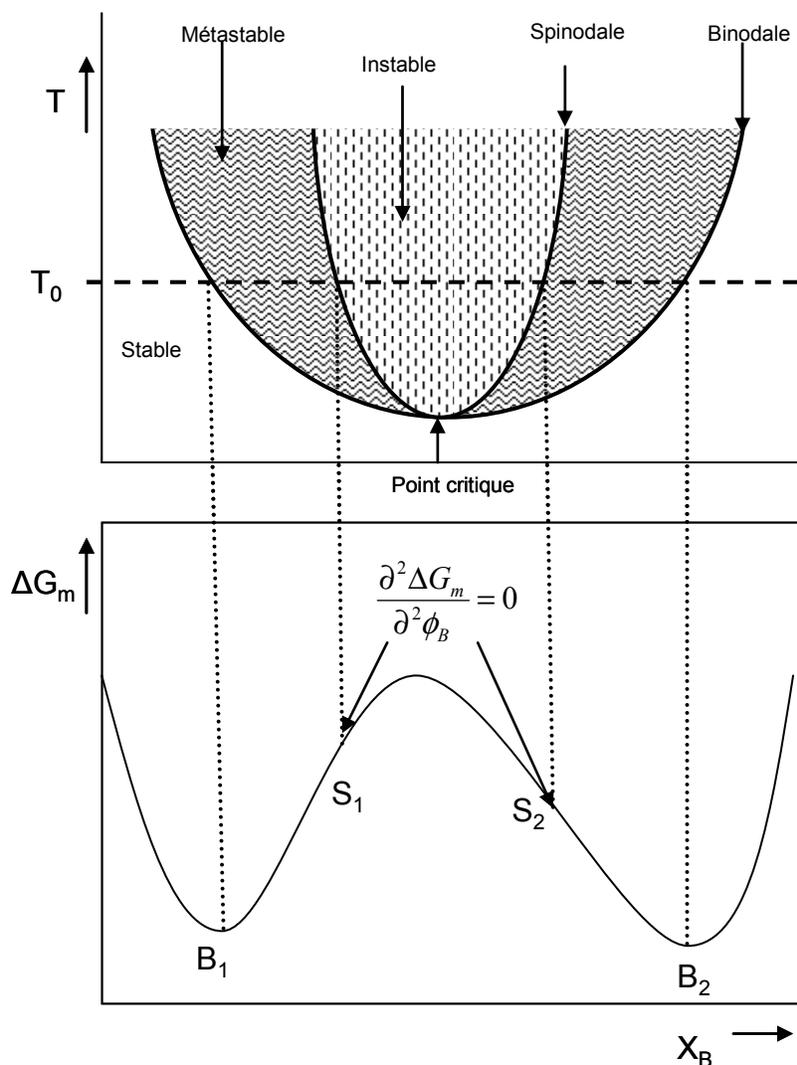


Figure 2.3: Diagramme de phases pour un système binaire avec une température critique inférieure de démixtion. B_1 et B_2 sont les compositions d'équilibre qui définissent la courbe binodale et S_1 et S_2 sont celles qui définissent la courbe spinodale.

2.2.2 Transition vitreuse

À température ambiante, certains polymères amorphes se présentent sous forme visqueuse, comme du caoutchouc, tandis que d'autres ont une forme solide et dure. Ces différences sont dues au phénomène de transition vitreuse, T_g , de chaque polymère. En dessous de sa T_g , le polymère est limité dans sa liberté de mouvements. Seuls des mouvements de faible amplitude comme la rotation des groupements latéraux ou des vibrations autour de positions fixes sont possibles. Cela limite la mobilité et restreint la résistance aux contraintes mécaniques: le polymère est alors dur et cassant. À l'atteinte de sa T_g , de longs segments de chaîne deviennent mobiles de manière coopérative. Le polymère est alors dans un "dégel" structural. Il ressemble à du cuir et il subit une grande diminution de son module d'élasticité, typiquement par un facteur de 1000. Passé sa T_g , le polymère amorphe entre dans la zone du plateau caoutchoutique. Le module continue de chuter graduellement en augmentant la température puisque les mouvements des chaînes se font à de plus en plus grande échelle. Les enchevêtrements retiennent néanmoins les chaînes entre elles, ce qui limite l'écoulement plastique du matériau.

La T_g peut être expliquée par le concept de volume libre. Le volume total, V_t , d'un polymère amorphe est constitué du volume occupé V_o par les molécules du polymère et du volume libre V_l entre les chaînes.

$$V_t = V_o + V_l \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Afin de pouvoir bouger, une molécule a besoin d'un volume libre minimal. Pour une section de chaîne polymère, cet espace libre doit être beaucoup plus grand que pour une petite molécule. Il y a donc une concentration critique de volume libre nécessaire au mouvement de longs segments. Cette concentration critique, souvent estimée à 2,5%, est atteinte à la T_g du polymère. Lors du passage de la T_g , des changements surviennent dans l'évolution de certaines fonctions thermodynamiques en fonction de la température. Parmi ces celles-ci, on retrouve la capacité calorifique (C_p) et le coefficient d'expansion thermique (α) dont l'évolution avec la température est représentée à la figure 2.4.

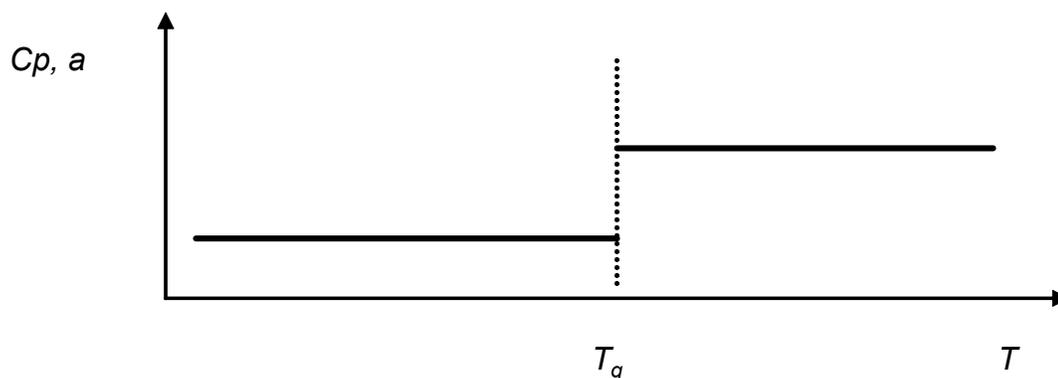


Figure 2.4: Variation de la capacité calorifique et du coefficient d'expansion thermique en fonction de la température.

À la transition vitreuse, C_p et α augmentent brusquement. Ainsi, l'augmentation du volume libre à la T_g rend possible les mouvements de grande amplitude, caractéristiques de la région caoutchoutique. Ces nouveaux mouvements rendent possible une meilleure dissipation de l'énergie, ce qui se traduit par une augmentation subite de la capacité calorifique.

Puisque la T_g marque un changement brusque dans la capacité calorifique du polymère, il est possible de la caractériser par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Il faut cependant porter une attention particulière à la vitesse de balayage puisque la transition vitreuse est un phénomène cinétique. Une vitesse de chauffe trop élevée risque de surestimer la valeur de la T_g .

Lorsqu'un second polymère est ajouté au système, la fraction de volume libre ainsi que la T_g sont modifiées. Pour caractériser les effets de cette variation, la DSC s'avère encore le meilleur outil. Si les deux polymères sont miscibles, le mélange présente une seule large T_g à une température intermédiaire entre celles des polymères purs. La largeur varie selon la composition du mélange. Au contraire, un mélange de deux polymères présentant une séparation de phases complète possède des T_g correspondant à celles des polymères purs. Il y a alors deux T_g sur le thermogramme. Si la miscibilité est partielle, on trouve deux T_g à des températures qui dépendent de la

composition des deux phases qui coexistent, compositions déterminées par le minimum d'énergie libre du système mais aussi par des effets cinétiques lors de la préparation du mélange.

Il existe plusieurs modèles pour représenter la T_g d'un mélange miscible en fonction de sa composition. Le plus simple est la règle d'additivité. La T_g du mélange, $T_{g,m}$, est représentée en fonction des fractions massiques W_i et des T_{gi} (i étant un composant) comme suit :

$$T_{g,m} = W_1 T_{g,1} + W_2 T_{g,2} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Il est possible de retrouver des modèles plus généraux dans la littérature. Celui de Couchman et Karasz et la relation de Fox sont deux bons exemples de relations décrivant l'évolution de la T_g certains mélanges de polymères.^{71, 72} Dans le modèle de Couchman et Karasz, on présume que la variation de température n'affecte pas le saut de capacité calorifique entre l'état vitreux et caoutchoutique du polymère i , ΔC_{p_i} . La T_g du mélange est alors donnée par:

$$\ln T_{g,m} = \frac{\Delta C_{p_1} W_1 \ln T_{g,1} + \Delta C_{p_2} W_2 \ln T_{g,2}}{\Delta C_{p_1} W_1 + \Delta C_{p_2} W_2} \quad (\text{Eq. 2.13})$$

En effectuant une approximation générale, soit $\Delta C_{p_1}/\Delta C_{p_2} = \kappa$, une constante, on trouve l'équation proposée par Utracki :⁷³

$$\ln T_{g,m} = \frac{W_1 \ln T_{g,1} + \kappa W_2 \ln T_{g,2}}{W_1 + \kappa W_2} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

En posant plutôt $\Delta C_{p1} = \Delta C_{p2}$ à partir de l'équation 2.13, il est possible de revenir à la relation de Fox :

$$\frac{1}{T_{g,m}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

On peut partir du modèle de Couchman et Karasz et retrouver, avec des approximations, la règle d'additivité. Certains mélanges polymères miscibles comportent de fortes déviations par rapport à la T_g déterminée par les modèles courants à partir d'une composition critique. De telles déviations sont observables pour des polymères qui ont un écart de plus de 52°C entre leurs T_g respectives, ce qui est le cas du mélange PS/PVME dont la composition critique est d'environ 55% de PS.⁷⁴ Kovacs a expliqué ce phénomène par le biais de la théorie du volume libre. Les équations présentées jusqu'à présent montrent que, sous cette composition critique, le volume libre du polymère avec la plus haute T_g , soit le PS, devient nul, ce qui n'est pas physiquement plausible. La $T_{g,m}$ ne suit donc plus ces relations mais elle peut être calculée selon la relation suivante :

$$T_{g,m} = T_{g1} + \frac{\phi_2 f_{g2} + g \phi_1 \phi_2}{\phi_1 \Delta \alpha_1} \quad \text{où} \quad g = \frac{Ve}{V \phi_1 \phi_2} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

ϕ_i est la fraction volumique du polymère i , f_{g2} est la fraction de volume libre du polymère de haute T_g à sa T_g et g est un terme d'interaction défini par le volume spécifique V et par le volume d'excès Ve du mélange. La relation de Kovacs s'applique donc pour les mélanges polymères sous la composition critique. Au-dessus, la T_g du mélange peut être approximée par les relations conventionnelles.

Tel que mentionné précédemment, les mélanges polymères miscibles sont souvent caractérisés par un élargissement de la T_g par rapport à celle des homopolymères. Cette observation a souvent été attribuée à un phénomène de fluctuations de la concentration. Ce modèle, établi par Zetsche et Fisher, propose une distribution locale de

concentrations et de T_g dans des domaines de dimension de l'ordre du nanomètre.⁷⁵ Récemment, le modèle de Lodge-McLeish a apporté une nouvelle explication de l'élargissement de la T_g d'un mélange miscible.⁷⁶ Ce modèle considère un phénomène d'auto-concentration plutôt que de fluctuation de la concentration. Dans un mélange, un motif de répétition A possède nécessairement deux voisins de même nature qui lui sont liés de manière covalente. Ceci implique qu'un motif A est entouré de plus de voisins de la même espèce et cela même dans un mélange A/B parfaitement miscible. Cette auto-concentration est due à la connectivité des chaînes et implique que chaque motif de répétition possède une concentration effective, ainsi qu'une T_g effective, différente de la composition et de la T_g globale du mélange. Ceci mène alors un élargissement de la T_g d'un mélange miscible.

3 PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1 Échantillons et montage d'électrofilage

Un des avantages de l'électrofilage est la simplicité de son montage. Celui utilisé dans cette étude a été placé dans une hotte chimique par mesure de sécurité puisque le procédé implique une évaporation de solvant. Le montage est présenté à la figure 3.1 qui montre les différentes pièces d'équipement nécessaires. Les pièces les plus importantes du montage sont les deux sources à haut voltage. La première (Spellman CZE 1000R) (1) génère un voltage positif de 18 kV (élément a sur la figure 3.1) et est branchée à l'aide d'une pince de type alligator sur l'aiguille de la seringue. La seconde source (2) (Power Designs) est reliée au collecteur et fournit un voltage négatif de 2 kV. La différence de potentiel du circuit est donc de 20 kV. Lors de certaines mesures, le voltage de la première source a été ajusté entre 13 et 22 kV.

La seringue de verre (3) (Popper and Sons) utilisée possède un volume de 5 ml et est surmontée d'une aiguille métallique de 0,04 mm de diamètre interne (Hamilton). Le tout est placé dans un porte-seringue fait de Teflon afin de mieux s'adapter à l'injecteur automatique (4) (Harvard Apparatus PHD 2000). Le Teflon permet aussi d'isoler la seringue et ainsi d'éviter que le courant ne se rende jusqu'à l'injecteur automatique et le brise. Ce dernier permet de pousser sur la seringue et de faire sortir la solution à débit constant. Toutes les solutions ont été électrofilées à un débit de 0,015 ml/min, sauf si un autre débit est précisé.

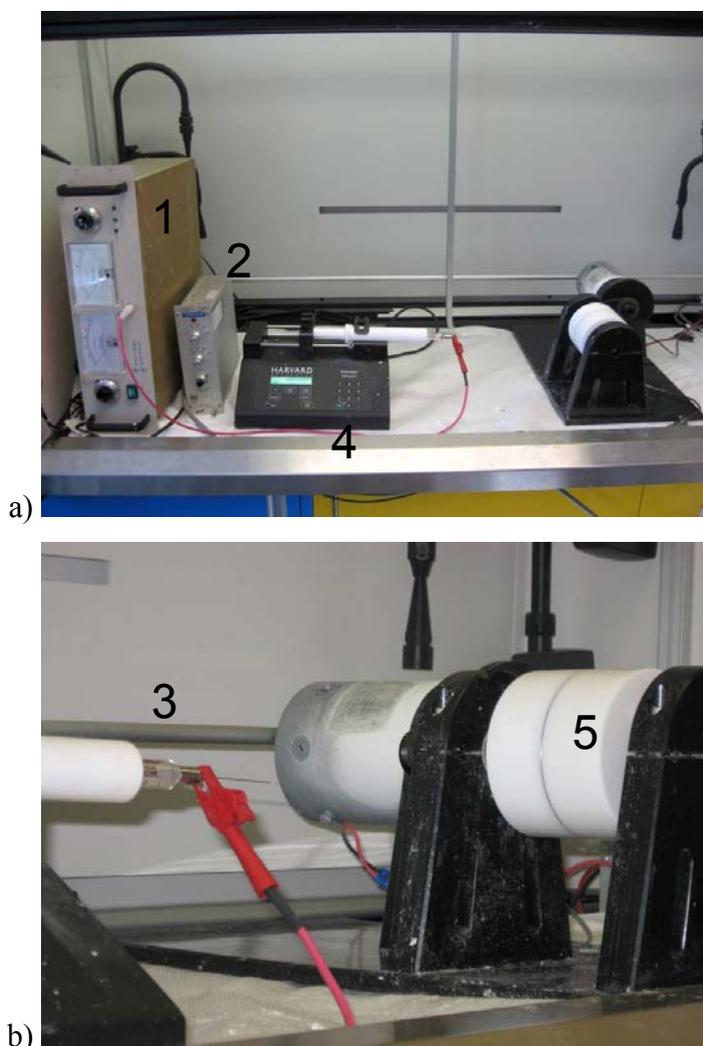


Figure 3.1: Photographies du montage, a) vue générale et b) détail de la seringue et du rouleau collecteur. Les composants : les sources (1 et 2), la seringue (3), l'injecteur automatique (4) et le rouleau collecteur (5).

Le collecteur (5) est un rouleau de Teflon de 10 cm de diamètre dont le centre est muni d'un anneau métallique de 1 mm de large supportant le potentiel de -2 kV. L'axe principal du rouleau est parallèle au sol. Un moteur DC permet de faire tourner le rouleau et la vitesse a été réglée à 100 RPM par l'entremise d'un régulateur de puissance. L'accessoire est une confection maison réalisée par l'atelier mécanique du Département de chimie de l'Université de Montréal. Le collecteur est placé à 15 cm du bout de l'aiguille de la seringue. Sous le mouvement rotatif du rouleau, les fibres électrofilées s'enroulent sur l'anneau. L'échantillon recueilli possède donc des fibres

alignées selon un axe principal. Le rouleau collecteur a été utilisé pour recueillir une grande quantité de fibres pour les mesures qui nécessitaient un échantillon assez massique, comme la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (6 mg).

Un second type de collecteur a aussi été utilisé durant cette étude. Représenté à la figure 3.2, il est formé de deux tiges conductrices parallèles. La plate-forme sur laquelle elles reposent possède un mécanisme permettant de les séparer à distance désirée. Lors de l'électrofilage, les fibres s'accrochent et sont suspendues entre les tiges. Ce dispositif est très utile pour recueillir quelques fibres afin de les isoler. Le rouleau collecteur, de son côté, nécessite une plus grande quantité de fibres pour qu'il y ait assez d'enchevêtrements afin de recueillir un échantillon malléable. Le collecteur à deux tiges est idéal pour recueillir quelques fibres sur une lamelle et analyser les échantillons au microscope.



Figure 3.2: Photographie du collecteur à deux tiges parallèles.

Les polymères utilisés dans cette étude sont le polystyrène (PS) atactique d'une masse molaire de 210 kg/mol ainsi que le poly(vinyl méthyl éther) (PVME) de 90 kg/mol. Les deux produits ont été acquis de la compagnie Scientific Polymer Products. Les masses de polymère requises pour obtenir les différentes compositions (entre 100% et 60% de PS) ont été mesurées à l'aide d'une balance analytique (Mettler Toledo AB265-S) et dissoutes dans le chloroforme, le benzène ou un mélange de chloroforme et

de benzène à la température ambiante. La concentration des solutions est de 25% en masse sur volume (m/v) sauf indication contraire. Les solutions ont été agitées pendant un minimum de 4 heures sur une plaque agitatrice, puis ont immédiatement été insérées dans la seringue pour être électrofilées. Afin d'alléger le texte de ce manuscrit, l'écriture des compositions des mélanges de PS/PVME sera indiquée par un rapport où le numérateur est le PS et le dénominateur est le PVME. Par exemple, un mélange 70PS/30PVME sera défini par 70/30.

Comme expliqué un peu plus loin, un sel organique a été ajouté aux solutions de benzène afin d'en augmenter la conductivité. Il s'agit du bromure de tétrabutylammonium (TBAB) (Acros Organics). Une concentration de 0,5% en masse de TBAB par masse totale de polymère (m/m) a été utilisée pour l'électrofilage, sauf indication contraire.

Le PVME reçu était dissout dans le toluène. Afin de retirer complètement ce solvant, le PVME a subi quelques étapes préparatoires. La majorité du solvant a été retirée une première fois à l'aide d'un évaporateur rotatif. Par la suite, le PVME a été dissout dans du benzène puisque c'est un solvant plus volatil que le toluène. Par la suite, le benzène a été évaporé une seconde fois. L'échantillon a ensuite passé 4 jours dans un four à vide à 45° au-dessus de la T_g . Ces étapes se sont révélées nécessaires car l'élimination directe du toluène demandait une chauffe sous vide qui provoquait une dégradation partielle du PVME. La pureté du PVME a été confirmée par spectroscopie infrarouge et par DSC. Le PVME pur possède une T_g de -24°C. Si des traces de solvant étaient encore présentes dans le spectre infrarouge ou si la T_g était inférieure, l'étape de solubilisation dans le benzène était répétée autant de fois que nécessaire.

3.2 Analyses thermiques

Les analyses thermiques sont très utiles pour caractériser les transitions de phases des polymères. Le PS et le PVME atactiques sont deux polymères totalement amorphes et ne présentent donc pas de cristallisation ou de fusion. La DSC est un outil très utilisé

pour l'analyse des transitions vitreuses. Il s'agit de mesurer la différence de flux de chaleur entre une cellule d'échantillon et une cellule de référence. Un intervalle de température est sondé et l'appareil mesure la différence de flux de chaleur (mW) qu'il faut fournir pour maintenir les deux cellules à une température identique. Le thermogramme qui en résulte affiche alors les événements thermiques modifiant la capacité calorifique de l'échantillon, dont la T_g .

Pour cette étude, nous avons utilisé un calorimètre Q2000 de TA Instruments. Il est refroidi à l'azote liquide et purgé à l'azote. L'étalonnage de l'appareil s'est faite à l'aide d'un échantillon d'indium ($T_f = 156.6^\circ\text{C}$ et $\Delta H_f = 28.5 \text{ J/g}$). Les échantillons, d'environ 7 mg, ont été préparés dans des capsules d'aluminium standards (Perkin-Elmer 219-0041) et les balayages ont été effectués à une vitesse de chauffe de 10 K/min. Pour chaque échantillon, 3 balayages consécutifs ont été exécutés et le premier n'était pas considéré puisqu'il contenait l'histoire thermique initiale des polymères.

Pour les échantillons du mélange PS/PVME, l'intervalle de température balayé était de -60 à 120°C . Un isotherme de 10 minutes avant le début de la rampe de chauffe a été respecté afin de laisser le temps à l'appareil de s'équilibrer et d'obtenir une ligne de base acceptable. Le début de la chauffe avait donc lieu une trentaine de degrés avant la première transition vitreuse (PVME à -24°C) afin de laisser le temps à la ligne de base de se stabiliser et, ainsi, de mesurer correctement les premiers instants de la transition vitreuse. Les T_g ont été déterminées comme le point médian du saut de la capacité calorifique.

3.3 Analyses spectroscopiques

La spectroscopie infrarouge (IR) permet de caractériser les matériaux polymères très rapidement avec peu de préparation d'échantillons. L'énergie du domaine de l'infrarouge peut être absorbée par les liens covalents et groupements fonctionnels des molécules. Il en résulte des bandes d'absorption bien définies correspondant aux modes

de vibration des molécules. Ainsi, chaque molécule possède un spectre infrarouge qui lui est unique et qui révèle également des informations sur son environnement.

La spectroscopie IR est habituellement réalisée en mode transmission mais ce mode requiert un matériau de faible épaisseur pour ne pas saturer les bandes. Il existe maintenant des techniques qui ne requièrent que peu ou aucune préparation d'échantillon. En mode de réflexion totale atténuée (ATR), les rayons infrarouge sont reflétés à l'intérieur d'un cristal d'indice de réfraction élevé et seule l'onde évanescente pénètre l'échantillon à la surface du cristal. Selon l'angle d'incidence, les indices de réfraction du cristal et de l'échantillon ainsi que le nombre d'onde, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente peut aller jusqu'à 2 μm . Le contact entre l'échantillon et le cristal est primordial: meilleur il est, plus il y a d'absorption.

Le spectromètre FT-IR utilisé dans cette étude est un Bruker Optics Tensor 27. L'accessoire ATR utilisé est un Golden Gate (Specac) et le cristal est en diamant. Les fibres y ont été déposées sans modification et pressées contre le cristal pour avoir des bandes d'un maximum de 0,03 unités d'absorbance ATR. Un minimum de 100 balayages a été mesuré à une résolution de 4 cm^{-1} pour chaque essai.

Des spectres polarisés de fibres en transmission ont aussi été mesurés avec un polariseur en KRS-5 (Optometrics). Pour ce faire, les fibres ont été emprisonnées dans des pastilles de KBr afin d'éliminer les artéfacts dus à la diffusion par les objets d'une taille similaire à la longueur d'onde de la lumière. Pour réussir, il a fallu établir un nouveau protocole avec la presse à pastilles de KBr. De façon très simple, une première couche de KBr a été mise sur le disque qui sert à préparer les pastilles. Une couche de fibres alignées provenant du collecteur rotatif a par la suite été déposée au centre du disque. Une deuxième couche de KBr a ensuite recouvert le tout et l'unité de préparation a été mise dans la presse. Ce procédé a permis de compacter les fibres dans un matériau d'indice de réfraction relativement homogène et ainsi de réduire la diffusion de la lumière lors de l'acquisition des spectres. Finalement, un modulateur photoélastique (PEM-90, type II/ZS50) a permis de réaliser des mesures en PM-IRSAS.

3.4 Conductivité

La mesure de la conductivité des solutions a été réalisée à l'aide d'une sonde à conductivité Orion 018012. Il est à noter que les conductivités des solutions de polymères n'ont pu être quantifiées puisque leurs valeurs étaient sous la limite de détection de la sonde, qui est de $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$. Ces mesures seront discutées à la section 4.1 du mémoire.

3.5 Microscopie

La microscopie optique a été utilisée afin de vérifier la morphologie des fibres, en particulier leur diamètre et la présence de billes. Le microscope utilisé était un Axioscope 40 de la compagnie Zeiss, équipé d'une caméra CCD. Pour vérifier la biréfringence, les fibres ont été observées sous polarisation croisée. Elles provenaient des tiges collectrices qui permettent de récupérer une plus petite quantité de fibres et de les déposer directement sur une lamelle de verre. Les observations ont donc pu être effectuées en mode transmission plutôt qu'en réflexion.

Un microscope électronique à balayage (MEB Hitachi J1400) a été utilisé afin de percevoir les détails morphologiques de la surface des fibres. Il a aussi permis de déterminer avec plus de précision le diamètre des fibres. Une mince couche d'or a préalablement été déposée à la surface des échantillons afin de permettre une meilleure résolution de l'image.

Un microscope à force atomique (AFM MultiMode) a été utilisé pour imager les fibres en mode contact intermittent. La pointe de l'AFM s'est déplacée selon l'axe principal de la fibre. Afin d'éviter que les fibres ne bougent durant l'acquisition, elles ont préalablement été fixées sur un ruban à double côté adhésif. Cette méthode a aussi permis de s'assurer que la pointe était bien sur la fibre puisqu'elle collait lorsqu'elle entrait en contact avec le ruban adhésif.

3.6 Angle de contact

La mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface permet d'évaluer l'hydrophobicité. De plus, il est possible de vérifier les modifications chimiques des surfaces en suivant l'évolution de l'angle de contact. Dans le contexte de cette étude, les angles de contact ont été déterminés afin de fournir des indices sur la répartition du PVME dans les fibres et afin d'évaluer leur hydrophobicité. Le PS étant hydrophobe et le PVME hydrophile, les angles de contact ne sont pas les mêmes selon la composition du mélange et selon son état de miscibilité. Comme mentionné à la section 1.4, la valeur de l'angle de contact des fibres électrofilées est supérieure à celle obtenue pour un film équivalent. Ceci est dû aux espacements entre les fibres qui forcent la goutte à se rétracter sur elle-même.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un goniomètre (FTA2000) et des gouttes de 5 μL d'eau milliQ ont été déposées à l'aide d'une pompe à seringue. Les échantillons étaient des fibres provenant du collecteur rotatif, donc en assez grande quantité pour former un tissu épais. Les fibres ont été déposées et légèrement pressées sur une lamelle de verre afin d'obtenir une surface plate pour accueillir la goutte d'eau. Un ruban à double côté adhésif a été utilisé afin de retenir les tissus de fibres en place sur la lamelle.

3.7 Rhéologie

La viscosité de la solution est un paramètre très important lors de l'électrofilage. Comme discuté à la section 4.1, la conductivité est inversement proportionnelle à la viscosité. Un rhéomètre (AR2000 de TA Instruments) a été utilisé pour déterminer la viscosité des solutions qui ont été électrofilées. L'accessoire permettant les mesures sur le rhéomètre est un cône d'un angle de 2° et dont le diamètre est de 4 cm. L'échantillon a été soumis à des taux de cisaillement de 0 à 250 s^{-1} . Les données présentées

correspondent à la viscosité à un taux de cisaillement tendant vers 0 s^{-1} . Ces valeurs ont été extrapolés selon l'équation de Carreau qui définit la viscosité (η_{eff}) de la solution pour un taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) donné selon:

$$\eta_{eff}(\dot{\gamma}) = \eta_0 (1 + (\lambda \dot{\gamma})^2)^{\frac{n-1}{2}} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

où η_0 est la viscosité à un taux de cisaillement de 0 s^{-1} et λ et n sont des coefficients du matériau.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Conductivité des solutions

Aut total début de ce projet, lorsque l'électrofilage du polystyrène en solution dans le benzène a été tenté pour la première fois, aucun produit n'a été récupéré. Malgré le changement de voltage, la solution ne faisait que s'égoutter du bout de l'aiguille. Un tel problème n'a pas été rencontré lors des essais dans les solutions de chloroforme. La très faible conductivité du benzène a tout de suite été reconnue comme la cause probable du problème. Si la conductivité est trop faible, peu de charges sont présentes dans la solution et cela empêche la formation du jet. Comme le montre le tableau 4.1, la constante diélectrique du benzène est deux fois plus petite que celle du chloroforme, ce qui lui confère une faible conductivité.

Tableau 4.1: Propriétés électrochimiques des solvants.

Solvant	Constante diélectrique ⁷⁷	Conductivité ⁷⁷ (μS/cm)	Conductivité expérimentale (μS/cm)
Benzène	2,283	0,076	0,0
Chloroforme	4,807	0,200	0,1

Une façon efficace d'augmenter la conductivité d'une solution est d'y ajouter un sel. Pour l'électrofilage, la littérature rapportait notamment l'utilisation du bromure de tétrabutylammonium (TBAB), un sel organique.⁶⁸ Le choix de ce sel est excellent puisque ses chaînes alkyles lui permettent de bien interagir avec les polymères. De plus, une étude a été faite sur la solubilité de ce sel dans le benzène à la température ambiante, ce qui a facilité et confirmé le choix.⁷⁸ La solubilité maximale du TBAB dans le benzène est de 0,54 mol/L.

L'ajout de TBAB augmente donc la conductivité de la solution de benzène, comme le montre la figure 4.2. Cependant, lorsque l'on ajoute une concentration de 25 % m/v de PS dans la solution, la conductivité chute abruptement et tourne autour de 0,1 à 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et ce, malgré l'ajout de TBAB. Même si la conductivité varie peu, l'effet de la présence du TBAB dans les solutions de PS est drastique lors de l'électrofilage. Plusieurs concentrations de TBAB ont été essayées pour l'électrofilage et celle qui a été retenue est 0,5% de TBAB par masse de polymère (m/m), parce qu'elle était suffisante pour amorcer le processus de l'électrofilage et obtenir des fibres avec un bon rendement. Le but était de trouver la concentration la plus faible possible afin d'avoir le moins d'impuretés qui pourraient modifier le comportement du système. Comme il sera discuté plus loin, les fibres préparées dans le benzène avec 0,5% m/m de TBAB présentaient des billes en quantité similaire à celles électrofilées à partir du chloroforme. De plus, les traces de TBAB n'étaient pas perceptibles.

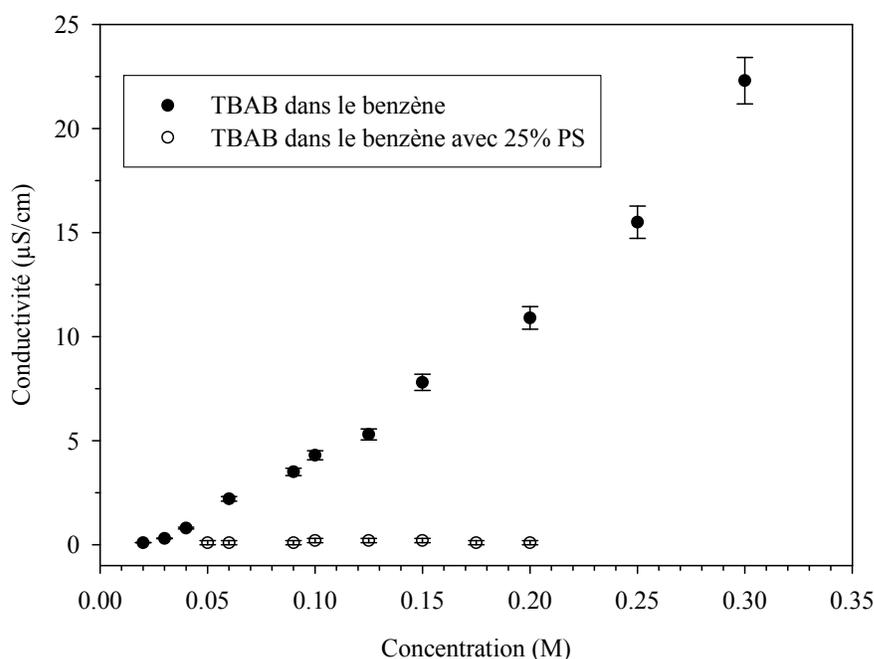


Figure 4.2: Effet du TBAB sur la conductivité à différentes concentrations.

La figure 4.2 présente les concentrations de TBAB en concentration molaire dans le benzène. La quantité de 0,5% m/m de TBAB pour 25% m/v de polymère équivaut à une concentration de $3,88 \times 10^{-4}$ M. Plusieurs tentatives ont été faites pour quantifier la conductivité de la solution à cette concentration avec diverses sondes mais sans succès parce que les valeurs sont beaucoup trop petites, en dessous des limites de détection des instruments qui étaient disponibles. Selon Honda et coll., pour une concentration de $3,88 \times 10^{-4}$ M de TBAB dans le benzène, la conductivité est de l'ordre de 1×10^{-4} $\mu\text{S}/\text{cm}$ alors que la limite de détection de la sonde la plus sensible utilisée était de 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$.⁷⁹ Il est à noter que, même si la quantification de la conductivité avait été possible dans cette étude, les données auraient probablement été différentes puisque le benzène utilisé est d'un grade différent. En effet, les impuretés peuvent augmenter de manière significative la conductivité d'un solvant. L'instrument n'est donc pas assez sensible pour quantifier l'augmentation de la conductivité due à l'ajout du TBAB dans un milieu peu conducteur comme le benzène, et encore moins dans la solution à 25% m/v de PS.

Une conductivité de 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a également été mesurée pour les solutions de PS à 25% m/v dans le chloroforme. Cependant, il ne faut pas accorder une trop grande valeur à cette mesure car il s'agit de la limite de détection de la sonde. La conductivité réelle pourrait être plus faible, mais est néanmoins suffisante pour rendre possible l'électrofilage sans ajout de sel.

Il est normal d'observer une chute de conductivité avec l'ajout de polymère dans la solution, tel qu'observé à la Figure 4.2, car l'augmentation de la viscosité a un effet direct sur la conductivité. En effet, la conductivité ionique molaire λ est représentée par:

$$\lambda = zuF \quad (\text{Eq. 4.1})$$

où F est la constante de Faraday, z est le nombre de charges portées par un ion et u la mobilité de l'ion, définie par:

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta\alpha} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

où e est la charge élémentaire, α est le rayon hydrodynamique de l'ion et η la viscosité de la solution. En substituant l'équation 4.2 dans l'équation 4.1, on remarque que la conductivité est inversement proportionnelle à la viscosité de la solution. La différence entre les deux courbes présentées à la figure 4.2 est la présence de 25% de PS; donc, en première approximation, seule la variation de la viscosité va affecter la conductivité. La viscosité des solutions de 25% m/v de PS dans le benzène et le chloroforme ainsi que celle des solvants purs sont rapportées au tableau 4.2. On remarque que la viscosité du solvant pur est environ 1000 fois inférieure à celle de la solution avec 25% de PS, ce qui implique que la conductivité du benzène avec 0,5% de TBAB devrait être 1000 fois supérieure à celle de la solution de 25% PS dans le benzène. Malheureusement, puisque les valeurs de conductivité des solutions de 25% PS sont hors des limites de l'instrument, il n'est pas possible de vérifier l'exactitude de cette relation avec les valeurs présentées à la Figure 4.2, même pour les solutions les plus concentrées en TBAB.

Tableau 4.2: Viscosité (Pa.S) des solvants purs et des solutions (25% m/v).

Solvant	Pur	PS	70/30
Chloroforme	$0,54 \times 10^{-3}$	$0,47 \pm 0,11$	$0,30 \pm 0,10$
Benzène	$0,60 \times 10^{-3}$	$0,52 \pm 0,04$	$0,68 \pm 0,13$

4.2 Paramètres d'électrofilage

Les premières étapes de l'étude ont été d'établir les paramètres expérimentaux pour l'obtention de fibres par électrofilage. Une composition de 70/30 a été utilisée comme mélange standard. Un test de production à différents voltages a été réalisé afin de déterminer le voltage permettant un meilleur rendement en fibres. La quantité de fibres déposée sur une feuille de papier d'aluminium préalablement tarée a été mesurée pour un essai d'électrofilage d'une durée de 15 minutes. Les résultats, résumés au tableau 4.3, montrent la moyenne de 3 essais pour différents voltages pour les solutions 70/30 dans le benzène et dans le chloroforme. Il est à noter que, lorsqu'une valeur de

voltage appliqué est mentionnée dans ce manuscrit, celle-ci correspond à la différence de potentiel entre les deux sources. Par exemple, lorsqu'on écrit 15 kV, cela veut dire qu'il y avait +13 kV sur la seringue et -2 kV sur le collecteur. Comme mentionné à la section 3.1, le collecteur a toujours été chargé à -2 kV durant cette étude.

Tableau 4.3: Rendement (en %) des essais d'électrofilage à différents voltages.

Échantillon	15 kV	20 kV	25 kV
70/30 CHCl ₃	15,3	82,6	87,7
70/30 C ₆ H ₆	0,0	61,8	27,9

Pour la solution de chloroforme, à 15 kV, le voltage était probablement inférieur à la valeur du voltage critique puisque de l'électronébulisation a été observée. Le faible rendement s'explique par le fait que les gouttelettes n'atteignaient pas bien le collecteur. Dans le cas du benzène, à 15 kV, la solution ne faisait que couler au bout de l'aiguille; il n'y avait donc rien à collecter. Le 15 kV n'a donc pas été retenu pour les deux solutions. Au contraire, 25 kV était un voltage trop élevé car il causait une grande instabilité dans le jet et provoquait une division du jet au bout de l'aiguille. Aussi, à 25 kV pour les deux systèmes, les fibres n'atteignaient pas bien le collecteur car elles étaient projetées dans tous les sens de façon aléatoire. Cet effet serait causé par le retrait du cône de Taylor à l'intérieur de l'aiguille, ce qui provoque une trop grande instabilité dans la fibre.⁶⁴ Le voltage retenu est donc 20 kV, car il permet un bon rendement pour les deux solvants.

La distance entre le bout de l'aiguille et le collecteur était de 15 cm, ce qui est généralement utilisé lors de l'électrofilage du PS.^{25, 26} Le taux d'injection a été ajusté à 0,015 ml/min, ce qui permettait de maintenir l'équilibre entre la matière entrante et sortante sans que la goutte ne tombe au bout de l'aiguille lorsqu'une différence de potentiel de 20 kV était appliquée. De cette façon, le cône de Taylor est conservé de manière stable au bout de l'aiguille. Des essais ont été faits à des taux d'injection de 0,05, 0,03 et 0,02 ml/min mais, pour ces taux, la goutte tombait au bout de l'aiguille, ou elle pendait sur le bout et se multipliait en plusieurs jets.

La concentration de la solution a été établie avec des essais de PS dans le chloroforme et dans le benzène. Dans le chloroforme, il est possible de produire des fibres de PS avec des solutions de 15% m/v.³⁷ Toutefois, la concentration minimum permettant d'obtenir des fibres avec les solutions de benzène est de 20% de PS m/v. À 25% de PS m/v, la productivité était meilleure car le jet semblait se briser moins souvent. Ceci peut être attribuable au fait qu'il y a plus d'enchevêtrements pour assurer la continuité du jet dans la solution à 25%. À des fins de comparaison, tous les paramètres choisis sont les mêmes pour les deux systèmes, benzène et chloroforme : 25% m/v de polymère, une différence de potentiel de 20 kV, une distance de 15 cm entre le collecteur et le bout de l'aiguille et un taux d'injection de 0,015 ml/min. Après avoir été électrofilées, les fibres sont restées sous la hotte chimique pendant un minimum de 24 heures afin de laisser le solvant s'évaporer complètement. L'absence de résidus de solvant a été confirmée à l'aide de la spectroscopie infrarouge.

4.3 Microscopie optique

Afin de s'assurer de la réussite de l'électrofilage à partir des deux solvants, une vérification au microscope optique a confirmé que des fibres avaient été recueillies et non des particules d'électronébulisation. Comme le montre la figure 4.3, des fibres avec des diamètres de quelques microns ont bel et bien été formées à partir des deux solvants. Des mesures de microscopie optique ont été faites de manière systématique pour les différents systèmes et lors de changements de paramètres expérimentaux.

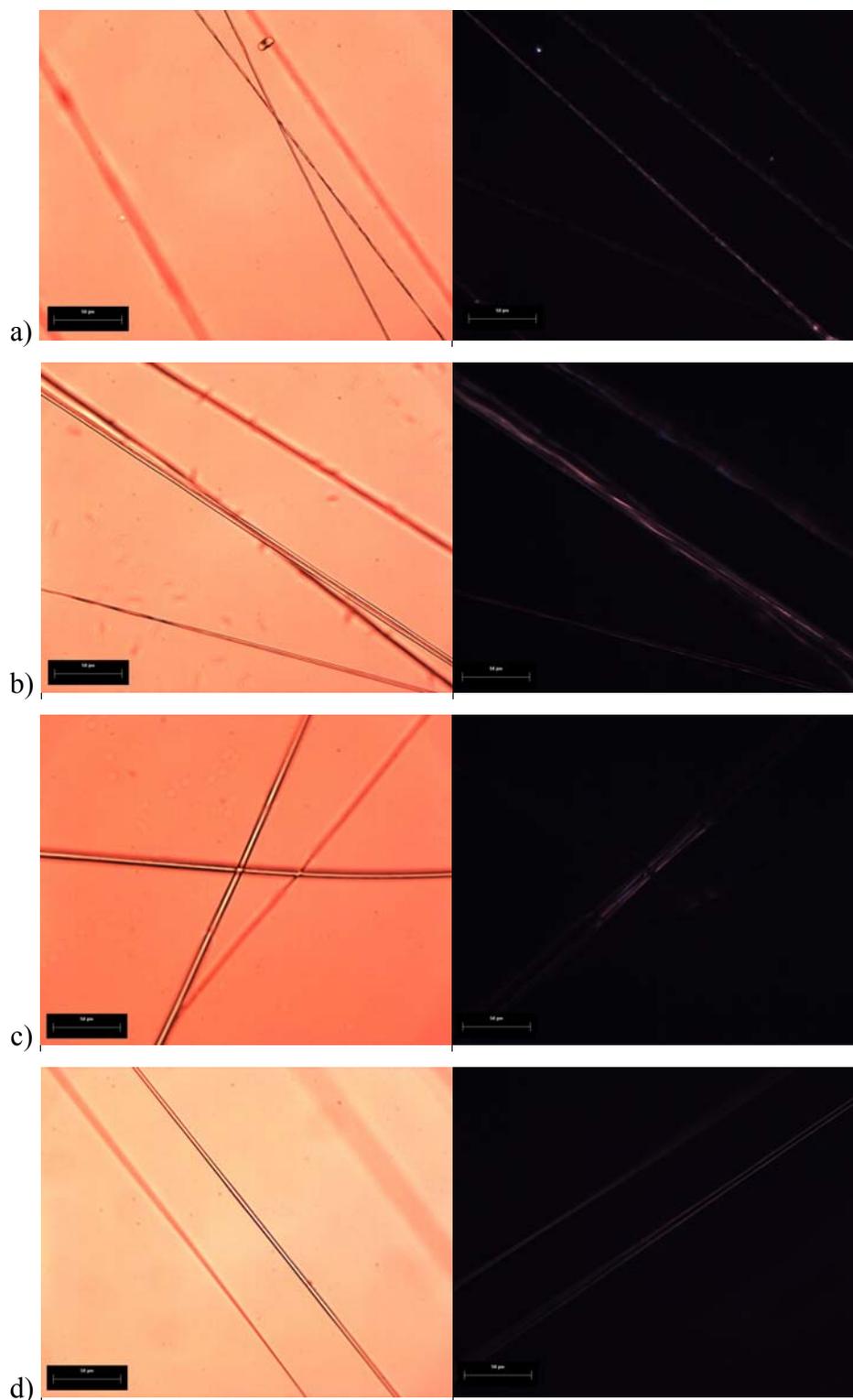


Figure 4.3: Photographies en microscopie optique des fibres en champ clair (gauche) et sous polarisation croisée (droite). a) PS (CHCl_3), b) PS (benzène), c) 70/30 (CHCl_3), d) 70/30 (benzène). L'échelle représente 50 μm .

Les images en polarisation croisée montrent une faible biréfringence qui pourrait être associée à une orientation des chaînes de PS. Il est à noter que la transmission de la lumière était pratiquement nulle pour des fibres alignées selon l'axe du polariseur ou de l'analyseur. Ce sujet sera discuté plus en profondeur à la section 4.11.

4.4 Analyses par spectroscopie infrarouge

Une fois les fibres électrofilées, la présence du PS et du PVME a été confirmée par spectroscopie infrarouge. Les spectres ATR des fibres sont présentés à la figure 4.4.

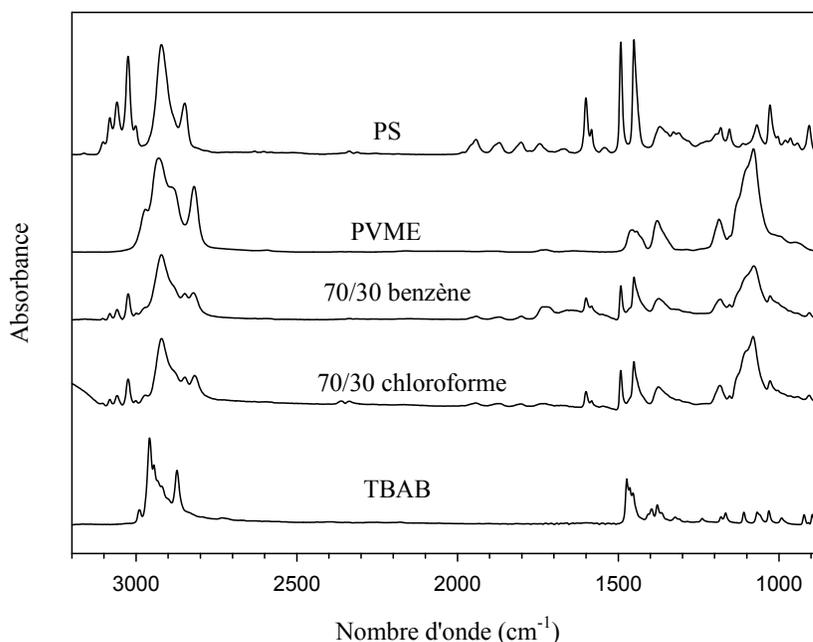


Figure 4.4: Spectres ATR du PS, du PVME et du TBAB purs et de fibres PS/PVME préparées à partir du benzène et du chloroforme.

Les bandes du PS et du PVME apparaissent dans la proportion prévue dans le spectre de la fibre du mélange 70/30. Ce spectre est identique à celui mesuré pour un film de même composition préparé par évaporation de solvant. Par ailleurs, les spectres des fibres préparées à partir du benzène et du chloroforme sont pratiquement identiques.

Cette similarité implique qu'aucun déplacement de bandes significatif dû à la séparation de phases ou à la miscibilité du système ne survient. De plus, le TBAB est en trop petite quantité pour être détecté par spectroscopie infrarouge lorsque 0,5% m/m sont ajoutés à la solution de benzène.

4.5 Analyses thermiques

Après la confirmation de la présence des deux polymères, des mesures de DSC ont été réalisées pour étudier la miscibilité des fibres. La figure 4.5 montre les thermogrammes des fibres dans le benzène à des compositions de 70/30, 80/20 et 90/10 en plus du PS pur.

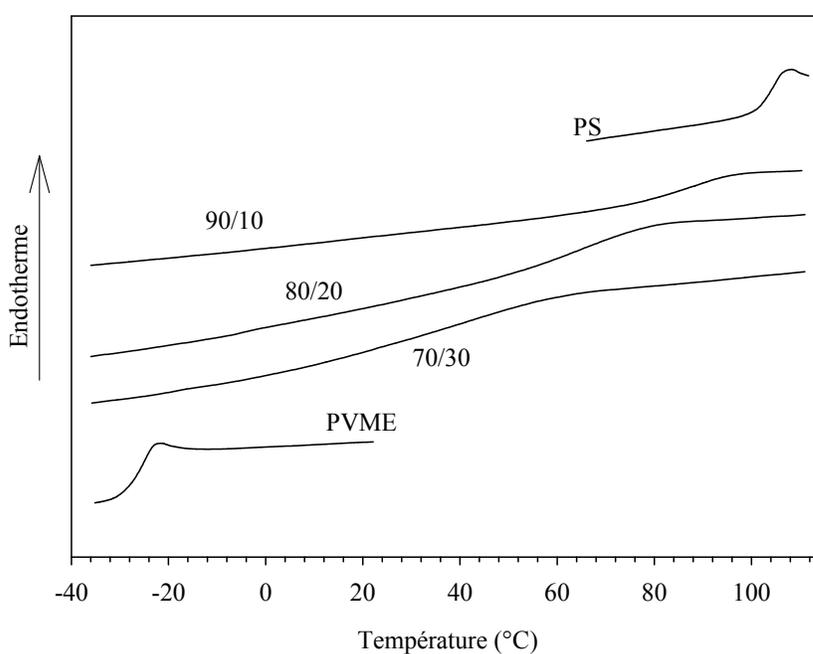


Figure 4.5: Thermogrammes des fibres PS/PVME miscibles (benzène).

Pour toutes ces fibres, on observe une seule T_g très large qui varie selon la composition, ce qui confirme l'obtention d'un mélange miscible. Plus il y a de PVME, plus elle se rapproche de celle du PVME pur, qui est de -24°C . L'élargissement de la T_g s'explique entre autres par le modèle d'auto-concentration de Lodge-McLeish, décrit à la section 2.2.2.⁷⁶ À l'inverse, les fibres riches en PS possèdent une T_g se rapprochant

de celle du PS pur, soit 103°C. Les T_g des fibres de composition allant de 50% à 100% de PS ont été quantifiées alors que celles des films de mélanges miscibles préparés par simple évaporation du benzène ont été déterminées sur toute la gamme de compositions. Ces résultats sont présentés à la figure 4.6.

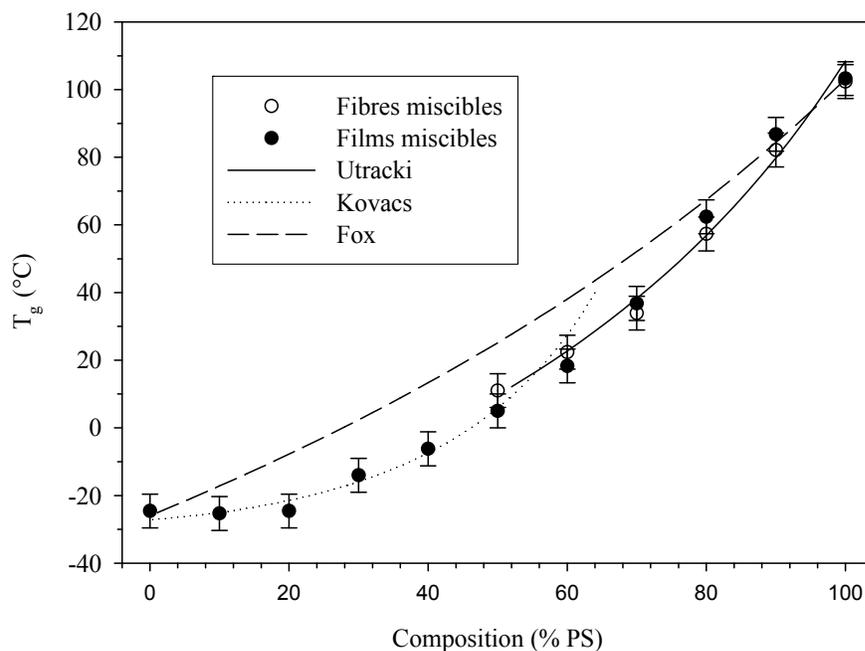


Figure 4.6: Évolution de la température de transition vitreuse des fibres et films de PS/PVME miscibles avec la composition, et comparaison avec les modèles théoriques d'Utracki, de Fox et de Kovacs (Eq. 2.14 à 2.16).

Il est possible de remarquer qu'au-dessus de la composition critique, soit environ 55% de PS pour les mélanges PS/PVME miscibles, l'évolution de la T_g du mélange suit la relation d'Utracki (Eq. 2.14). Cependant, sous cette composition critique, la variation de la T_g suit plutôt le modèle de Kovacs (Eq. 2.16). Par ailleurs, la courbe de la relation de Fox (Eq. 2.15) montre que ce modèle n'est pas adéquat pour le mélange PS/PVME miscible.

La T_g des fibres miscibles présente la même évolution que celle des films miscibles formés par évaporation lente de solvant. Il est ainsi possible de conclure d'après les données de la figure 4.6 que le TBAB n'influence pas le comportement

thermique des fibres. De plus, aucun signal associé au TBAB, soit un pic de fusion à 101,5°C, n'a été perçu dans les thermogrammes.⁷⁸ Contrairement aux films, il n'est pas possible de former des fibres électrofilées avec des mélanges en-dessous de 50% de PS puisque la mobilité des chaînes est trop élevée. Comme le montre la figure 4.6, la T_g d'un mélange 50% est d'environ 10°C, ce qui est sous la température ambiante. Le système étant amorphe, la mobilité des chaînes de polymère fait en sorte que la fibre peut se rétracter sur elle-même pour réduire la tension de surface. D'ailleurs, il a été observé que l'électronébulisation se produit avec un mélange 40/60, qui possède une T_g de -5°C. Le résultat obtenu pour un mélange de 50/50 était plutôt un mélange de fibres et de grosses particules de polymère. Il est à noter que la littérature ne rapporte pas de systèmes électrofilés proche de leur température de transition vitreuse.

Comme expliqué en introduction, un film de PS/PVME formé par évaporation lente du chloroforme présente une séparation de phases presque complète. Au lieu d'un film uniforme, comme dans le cas des films miscibles, le matériau obtenu est constitué de domaines de polymères et apparaît opaque à cause de la diffusion de lumière. Il est alors très difficile de travailler avec ce genre de matériau puisque chaque section du matériau est différente ce qui lui donne de piètres propriétés mécaniques. Le résultat le plus surprenant de cette étude est donc l'obtention de fibres électrofilées à partir du chloroforme.

Comme le montrent les thermogrammes des fibres électrofilées à partir du chloroforme de la figure 4.7, il y a deux T_g correspondant à des zones riches en PS (haute T_g) et riches en PVME (basse T_g). Ce résultat démontre qu'il y a bel et bien une séparation de phases, qui serait due aux interactions plus fortes du chloroforme avec le PVME qu'avec le PS tout comme avec les films de PS/PVME préparés par évaporation lente de chloroforme.⁴³ La différence entre ces deux matériaux est le comportement mécanique; les fibres électrofilées immiscibles sont malléables tandis les films immiscibles sont peu résistants aux contraintes mécaniques.

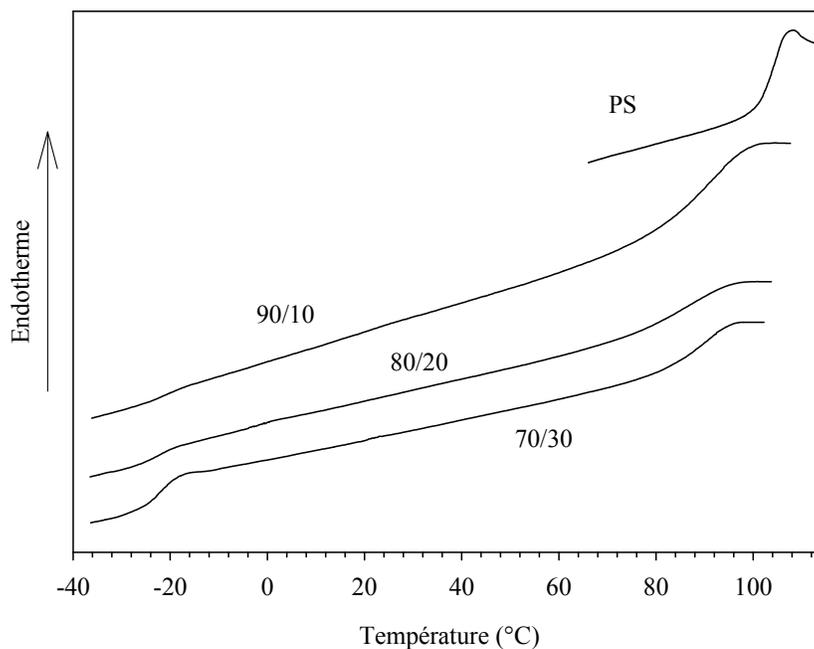


Figure 4.7: Thermogrammes des fibres électrofilées à partir du chloroforme.

L'intensité (saut de la capacité calorifique) de la T_g dans la zone riche en PVME augmente en fonction de la quantité de PVME dans le mélange. À l'inverse, l'augmentation de la proportion de PS dans le mélange provoque un accroissement de l'intensité de la T_g à haute température. De plus, les séparations de phases ne sont pas complètes puisque les T_g ne correspondent pas à celles des composants purs. Il a été observé que, pour les solutions de chloroforme, tous les mélanges de PS/PVME ont une phase riche en PS dont la T_g se situe aux alentours de 90°C alors que celle de la phase riche en PVME se situe aux alentours de -22°C. Pour la phase riche en PS, les films possèdent une T_g plus élevée ce qui indique qu'une séparation plus complète a eu lieu. Ceci pourrait être dû à l'évaporation plus lente du solvant. Les résultats sont résumés au tableau 4.4.

Tableau 4.4: T_g des phases riches en PS et en PVME des fibres et films immiscibles.

	Composition (% PS)	Phase riche en PVME	Phase riche en PS
Fibres	70	$-22,2 \pm 1,1$	$89,0 \pm 3,9$
	80	$-22,5 \pm 0,6$	$89,1 \pm 2,2$
	90	$-22,5 \pm 0,4$	$92,2 \pm 3,8$
	100		$103,0 \pm 1,2$
Films	70	$-23,0 \pm 0,7$	$95,6 \pm 0,9$
	80	$-22,4 \pm 0,3$	$95,0 \pm 0,4$
	90	$-21,7 \pm 0,1$	$94,5 \pm 0,1$
	100		$103,3 \pm 0,2$

La figure 4.8 montre la composition des phases riches en PS et en PVME des films et fibres immiscibles. La composition de chacune des phases est déterminée en comparant sa T_g à celles des films miscibles présentées à la figure 4.6. Par exemple, la T_g de la région riche en PS d'une fibre 90/10 est de $92,2 \pm 3,8$ °C. Pour un mélange miscible, cette T_g correspond à une composition de $94,1 \pm 2,8$ % de PS. Il est à noter que les compositions des phases riches en PVME présentent des incertitudes beaucoup plus grandes que celles des phases riches en PS. Cette observation est due au fait que la T_g des mélanges varie très peu avec la composition pour les mélanges riches en PVME, tel que montré à la figure 4.6. Les T_g des phases riches en PVME sont d'environ -22 ± 10 °C, une incertitude qui couvre une large gamme de compositions (entre 10 et 30% de PS). La figure 4.8 montre que les phases possèdent une composition similaire pour toute la gamme de compositions du mélange de départ et ce, à la fois pour les phases riches en PS et en PVME. De plus, les films montrent le même comportement que les fibres. Comme la composition des phases demeure la même pour tous les mélanges, la quantité relative des phases riches en PS et en PVME doit varier de manière importante avec la composition globale du système.

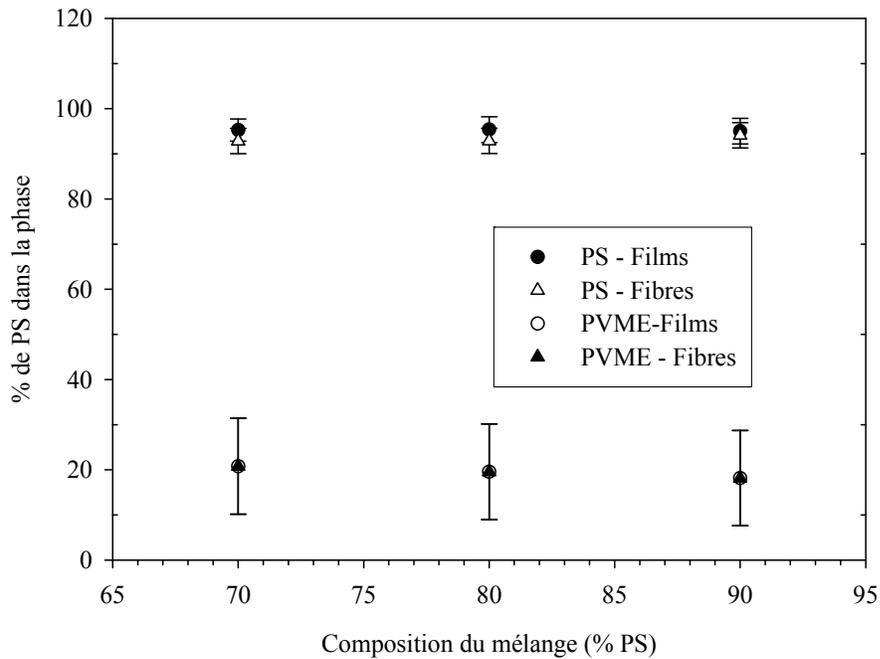


Figure 4.8: Composition des phases riches en PS et en PVME pour les fibres et films immiscibles.

Comme les séparations de phases sont incomplètes, il y a une grande quantité de PS dans la région riche en PS mais aussi une autre partie du PS dans la région riche en PVME. L'inverse est vrai pour la répartition du PVME entre les deux phases. La fraction massique du PS dans chaque phase a été calculée pour toutes les compositions des mélanges. Le calcul se base sur la méthode des moments chimiques pour le calcul de quantité relative d'une phase à l'aide d'un diagramme de phases.⁸⁰ De la logique de cette méthode, il est possible de ressortir les équations 4.3 et 4.4.

$$n_{PS} = X_{PS,A}W_A + X_{PS,B}W_B \quad (\text{Eq. 4.3})$$

$$n_{PVME} = X_{PVME,A}W_A + X_{PVME,B}W_B \quad (\text{Eq. 4.4})$$

où n_i est la quantité de PS ou de PVME dans le mélange initial (70/30 par exemple), $X_{i,A}$ est la composition du polymère i dans la phase riche en PS et $X_{i,B}$ celle dans la phase riche en PVME. W_A et W_B sont respectivement la fraction massique de la phase

riche en PS et de celle riche en PVME. Donc, l'équation 4.3 est l'addition de la quantité de PS dans la phase riche en PS avec la quantité de PS dans la phase riche en PVME. Il en est de même pour l'équation 4.4 mais pour l'addition des quantités du PVME dans les deux phases. Les compositions $X_{i,A}$ et $X_{i,B}$ sont connues de la figure 4.8 et n_i est déterminé par la composition initiale du mélange. Les équations 4.3 et 4.4 contiennent alors deux inconnues, W_A et W_B , qui sont identifiables avec une démarche algébrique d'un système à deux équations, deux inconnues. La figure 4.9 montre les W_A et W_B de chaque composition.

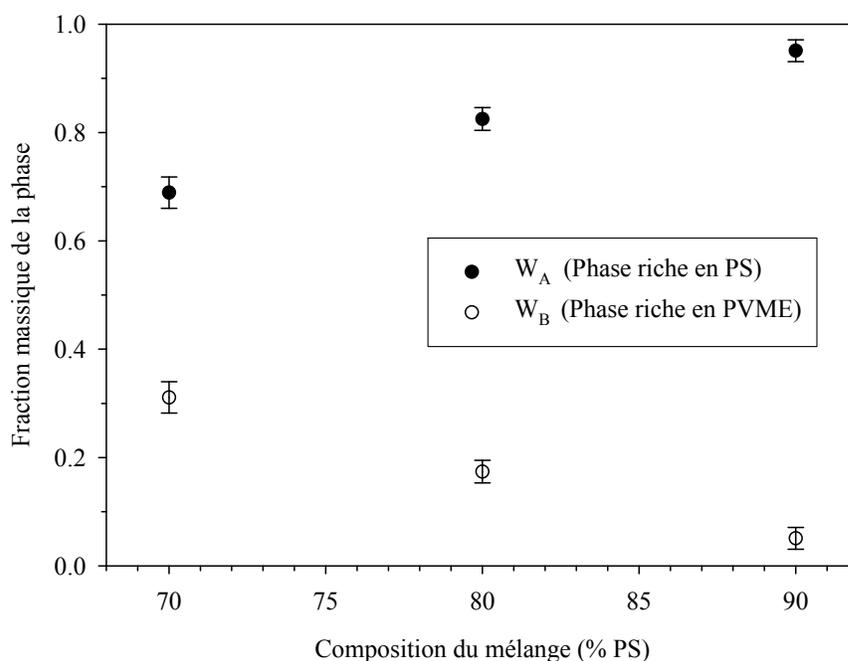


Figure 4.9: Fraction massique des phases riches en PS et en PVME.

Pour une fibre 70/30, la phase riche en PS représente 69% de la masse de l'échantillon. À l'inverse, la phase riche en PVME vaut 31% de la masse de l'échantillon. Au contraire, le mélange 90/10 donne des fibres contenant 95% de la phase riche en PS et seulement 5% de la phase riche en PVME. Avec la composition des phases et ces fractions massiques, la quantité de PS dans la phase riche en PS et dans la phase riche en PVME est présentée au tableau 4.5. Ces quantifications sont pour 1 gramme de polymère. De manière intéressante, on note que pour le mélange 90/10, la

plus grande partie du PVME se retrouve dans la phase riche en PS. Cette observation est en accord avec la très petite quantité de phase minoritaire (5%) tel que montré à la figure 4.9.

Tableau 4.5: Pourcentage massique de polymère dans chaque phase dans les fibres immiscibles.

Composition (PS/PVME)	PS		PVME	
	Phase riche en PS	Phase riche en PVME	Phase riche en PS	Phase riche en PVME
70/30	64,1	6,2	4,8	24,9
80/20	76,8	3,3	5,8	14,1
90/10	89,5	0,9	5,7	3,9

La différence principale entre le film et la fibre de PS/PVME immiscible, autre que la forme de l'échantillon, est la vitesse de l'évaporation de solvant. Lors de la préparation du film, le solvant s'évapore lentement. Cette vitesse dépend de son point d'ébullition, de la température ambiante et des interactions qu'il a avec le polymère. Il y a alors beaucoup de temps pour que la séparation de phases se produise. Au contraire, en électrofilage, l'évaporation du solvant est ultra rapide, de l'ordre de quelques millisecondes, ce qui laisse peu de temps à la séparation de phases de se produire. Les T_g des films et des fibres sont semblables mais la morphologie des domaines est vraisemblablement différente. Puisque les fibres sont plus petites, les domaines riches en PVME ou en PS doivent alors par définition être plus petits et c'est cette différence qui permet à l'échantillon d'être malléable.

4.6 Morphologie des fibres

Les fibres des deux systèmes ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Grâce à cette technique, il a été possible de distinguer certaines caractéristiques de la morphologie de surface des fibres. La figure 4.10 montre les photographies de fibres à diverses compositions. Les fibres des deux systèmes

présentent une surface généralement lisse mais avec des pores et des fissures. Bien qu'il soit difficile de bien différencier les fibres provenant des deux solvants, celles provenant du chloroforme semblent démontrer des fissures et des pores plus prononcés que les fibres électrofilées à partir du benzène. La séparation de phases pourrait être une cause de cette morphologie plus accidentée puisque, comme il sera expliqué plus loin, des domaines de PVME sont principalement en surface sur ces fibres.

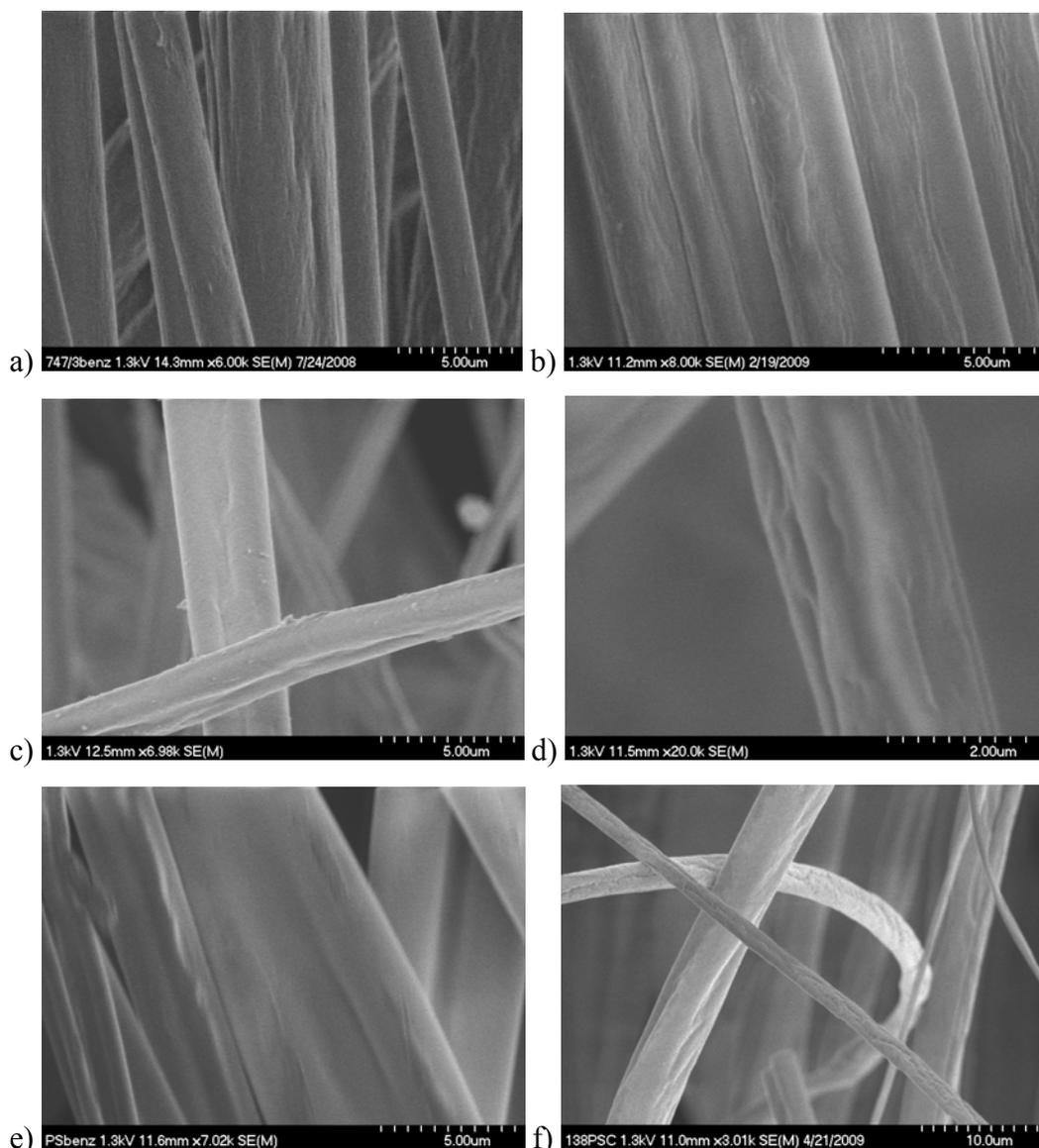


Figure 4.10: Photographies MEB des fibres à différentes compositions: a) 70/30 benzène, b) 70/30 CHCl_3 , c) 90/10 benzène, d) 90/10 CHCl_3 , e) PS benzène, f) PS CHCl_3 .

La morphologie générale des fibres est un mélange de fibres circulaires et de fibres aplaties. La formation de ces fibres aplaties est causée par l'évaporation rapide du solvant en surface de la fibre dans les premiers instants de la formation. Cette situation forme une croûte solide qui, sous la pression atmosphérique, s'affaisse sur l'intérieur mou de la fibre qui est encore imprégné de solvant. Le même mécanisme explique aussi la formation des grandes et petites fissures observées un peu partout en surface. De telles morphologies ont aussi été observées sur des fibres de PS par Koombhongse et Reneker.³⁶

Il est parfois possible d'observer des nanopores de forme circulaire sur les fibres. Nous avons mentionné en introduction que ces nanopores sont causés par l'humidité de l'air. Nous avons remarqué, lors de cette étude, que ce phénomène morphologique ne se produisait que l'été et non l'hiver. C'est justement l'été que le taux d'humidité relative est à la hausse et peut facilement atteindre 45%. Au contraire, l'hiver, l'humidité se stabilise autour de 26%. Pour confirmer cette influence, l'humidité relative de l'air de la hotte où se situe le montage d'électrofilage a brusquement été augmentée de 26% à 50% grâce à un bécher d'eau portée à ébullition à l'aide d'une plaque chauffante. Les photographies suivantes montrent que le changement d'humidité relative dans l'air provoque l'apparition de nanopores sur la fibre 90/10 provenant du chloroforme.

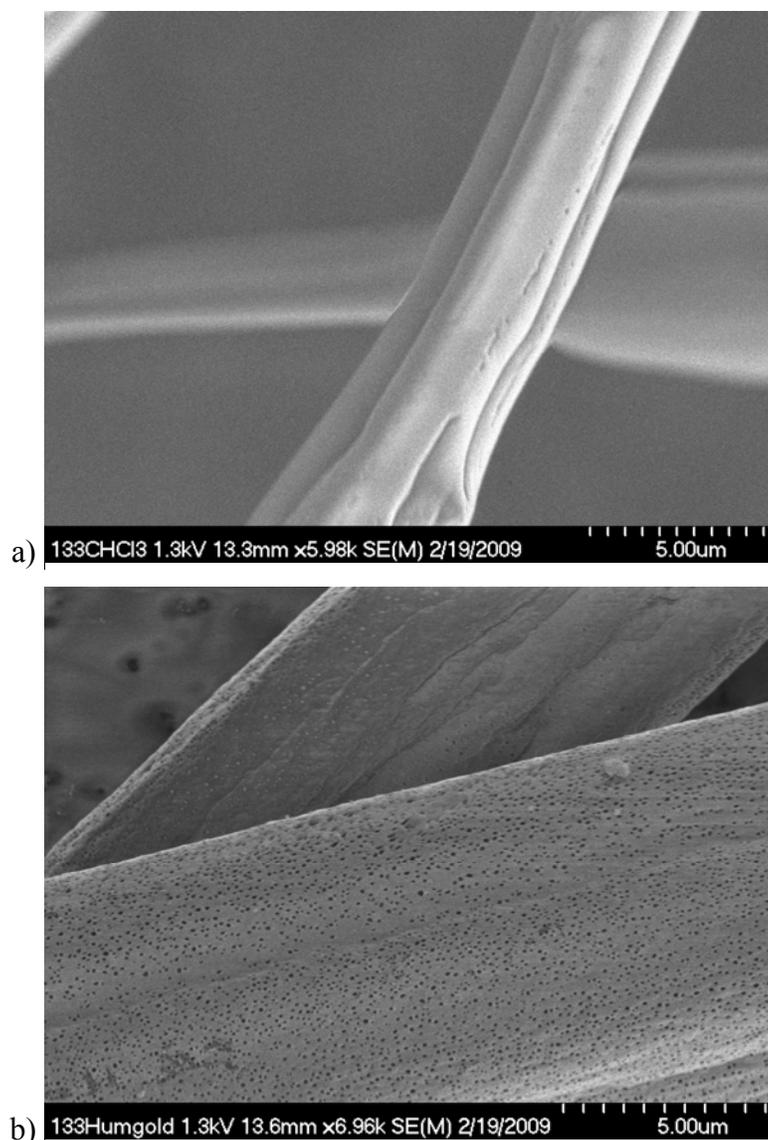


Figure 4.11: Nanopores sur une fibre 90/10 CHCl_3 dus à l'augmentation de l'humidité relative de a) 26% à b) 50%.

Les histogrammes suivants montrent les diamètres des fibres obtenues pour les deux systèmes sur les gammes de composition de 70 à 100% de PS. Les diamètres moyens se situent tous autour de $2 \pm 1 \mu\text{m}$. L'étude statistique a été faite avec une population minimale de cent fibres par échantillon. La présence du PVME ne semble pas influencer fortement le diamètre des fibres puisque la distribution est plutôt similaire d'une composition à l'autre. Toutefois, à l'exception du PS pur pour lequel la distribution est très similaire pour les fibres provenant des deux solvants, les fibres

miscibles sont généralement plus petites que celles préparées à partir du chloroforme et ce pour les trois compositions étudiées.

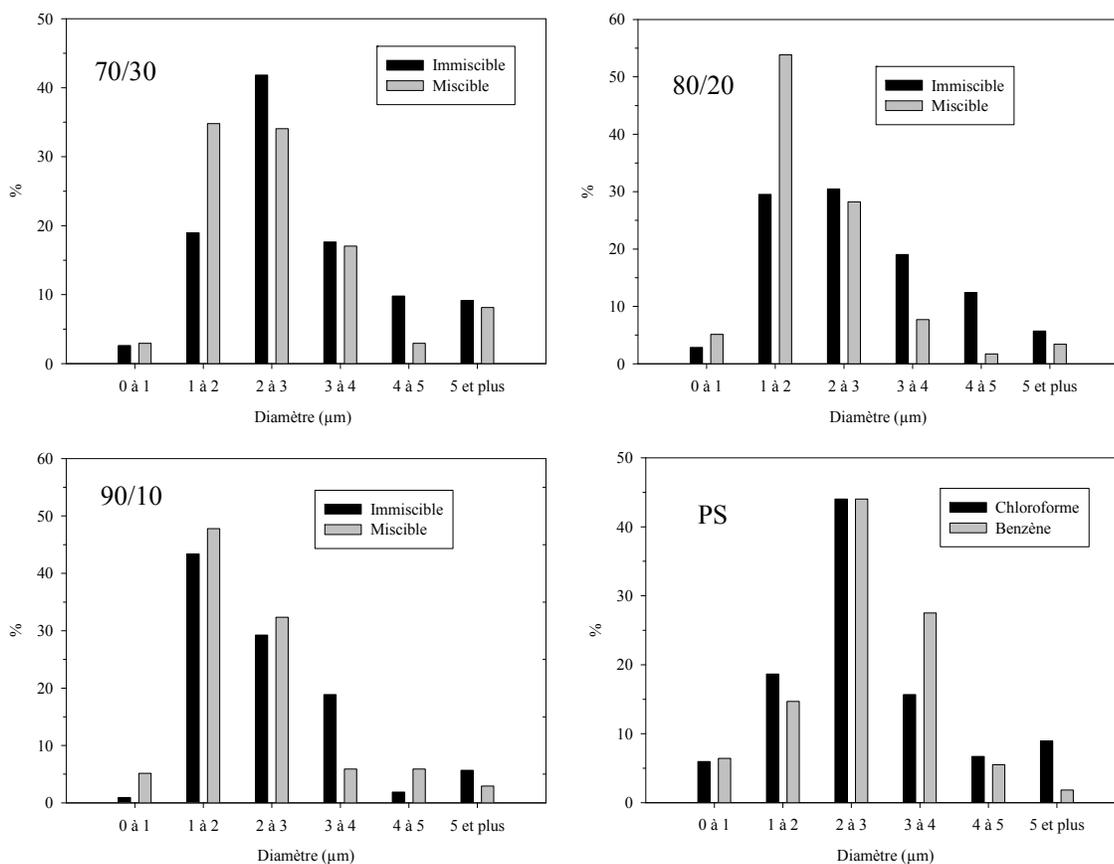


Figure 4.12: Histogrammes des diamètres des fibres selon leur composition et le solvant utilisé.

Le diamètre des fibres est aussi influencé par le voltage appliqué. Plus le voltage est grand, plus le diamètre est gros. Dans cette étude, l'intervalle qu'il était possible d'étudier était de 16 à 24 kV. Comme mentionné à la section 4.1, un voltage plus bas que 15 kV n'engendrait que de l'électronébulisation, ou bien la goutte ne faisait que tomber au bout de l'aiguille. À l'autre extrême, il était dangereux d'aller à des voltages supérieurs à 24 kV parce que le courant se propageait sur l'injecteur et il y avait un risque de l'endommager. Néanmoins, les résultats de cette étude sont présentés à la figure 4.13.

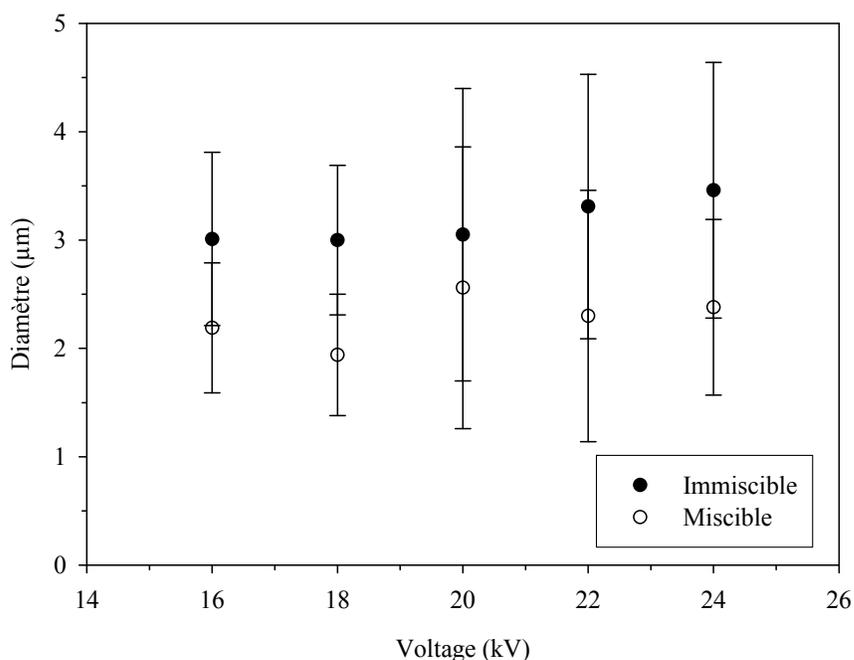


Figure 4.13: Effet du voltage sur le diamètre des fibres 70PS/30PVME miscibles et immiscibles.

Puisque l'intervalle de voltage étudié est petit et que les écarts-types sont grands, il est difficile de conclure sur l'effet du voltage sur le diamètre des fibres des deux systèmes. Cependant, les diamètres sont toujours plus petits pour les fibres électrofilées à partir du benzène par rapport au chloroforme, comme à la figure 4.12. La conductivité des solutions de benzène est peut-être plus grande que celle des solutions de chloroforme, suite à l'ajout de 0,5% m/m de TBAB. Dans la partie théorique, nous avons expliqué qu'une bonne conductivité aide au transport des charges, ce qui étire bien le jet et conduit à des diamètres plus fins.

Un problème avec l'utilisation de solutions possédant une faible conductivité est la formation de billes (*beads*) sur les fibres. Les deux systèmes présentent ce problème. Le manque de conductivité limite la capacité du jet à emmagasiner les charges, ce qui cause l'instabilité du jet. Ce même déficit de charges empêche aussi le jet de bien s'étirer. En plus d'une faible conductivité, une tension de surface élevée et une faible viscosité peuvent provoquer la formation des billes.³² Dans cette étude, la faible conductivité est

le facteur qui influence le plus la formation des billes. Les photographies suivantes montrent les différentes formes que peuvent avoir les billes pour les deux systèmes de cette étude.

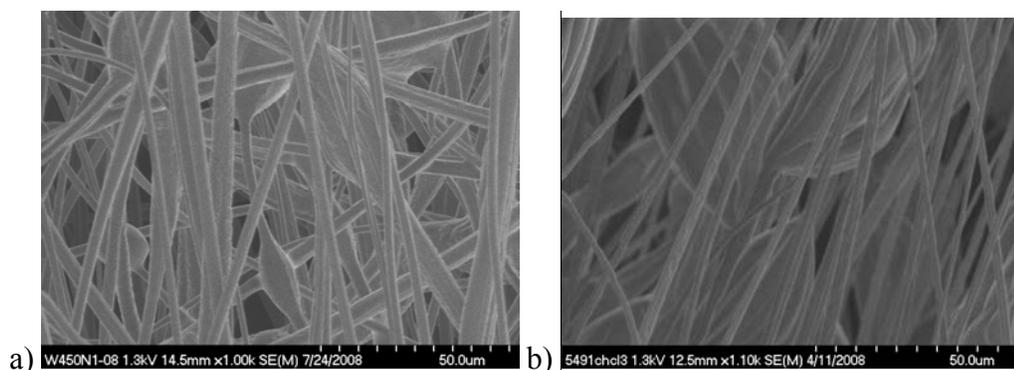


Figure 4.14: Photographies de fibres avec billes: a) 70/30 (CHCl_3) et b) 90/10 (CHCl_3).

Les photographies montrent des billes de différentes grosseurs allant de quelques micromètres jusqu'à 30 micromètres de diamètre. La forme de ces billes peut varier selon la concentration de la solution.³⁰ Les billes de plus petite taille (10 μm et moins) possèdent une surface lisse, tandis que celles dont le diamètre excède 15 μm montrent une surface très rugueuse et ridée. Les plis sur les billes sont encore un résultat de l'affaissement de la surface, qui sèche plus rapidement que l'intérieur. Cela a d'ailleurs été expliqué précédemment pour la morphologie générale des fibres.

Lors de l'étude de l'effet du voltage sur le diamètre, le nombre de billes a aussi été quantifié. Les fibres étaient déposées sur une lamelle de verre et observées à l'aide de la microscopie optique. La caméra affichait sur l'écran de l'ordinateur une image où l'on voyait quelques portions de fibres. Comme il est impossible d'observer une fibre entière (elles sont continues), plusieurs images ont été prises afin d'observer un grand nombre de sections. Le nombre de segments de fibre et de billes observés dans les images a ensuite été quantifié. Le tableau 4.6 montre le rapport du nombre de billes sur le nombre de fibres pour chacun des systèmes. Le rapport le plus petit représente ainsi le voltage le moins propice à la formation de billes. Dans les deux systèmes, ce voltage est 20 kV. C'est celui qui a été utilisé durant toute l'étude car c'est lui qui produit le plus de fibres

(voir la section 4.2). Ces résultats sont en accord puisque lorsque le jet électrofilé est optimisé, il s'étire mieux et produit moins de billes.

Tableau 4.6: Rapport du nombre de billes sur le nombre de fibres pour le mélange 70/30 dans le benzène et le chloroforme.

Voltage (kV)	CHCl₃	Benzène
16	1,74	0,37
18	2,17	0,31
20	0,28	0,22
22	0,98	0,47
24	0,70	0,43

Dans les deux systèmes, le rapport est similaire à 20 kV, ce qui concorde avec les photographies MEB où les deux systèmes semblent montrer la même quantité de billes. Cependant, le rapport des fibres provenant du chloroforme est nettement supérieur pour les autres voltages étudiés. Ceci semble en accord avec l'hypothèse selon laquelle la conductivité des solutions de benzène serait supérieure, ce qui résulte en des fibres dont le diamètre est plus petit, comme démontré à la figure 4.12. Néanmoins, les billes peuvent être problématiques selon les applications désirées car elles brisent l'uniformité des fibres. La production de fibres sans billes n'a pas été un objectif de cette étude puisque les deux systèmes en produisaient autant et étaient comparables. Toutefois, une étude plus approfondie a été réalisée sur la quantité de sel TBAB nécessaire pour la production de fibres sans billes à partir du benzène. Le sujet sera discuté à la section suivante.

4.7 Effet du TBAB sur la morphologie

Pour effectuer cette étude, plusieurs solutions de 70/30 dans le benzène à différentes concentrations de TBAB ont été électrofilées. Ensuite, pour évaluer la quantité de billes, le rapport du nombre de billes par fibre a été quantifié par microscopie optique pour chaque concentration. Les résultats sont illustrés à la figure 4.15.

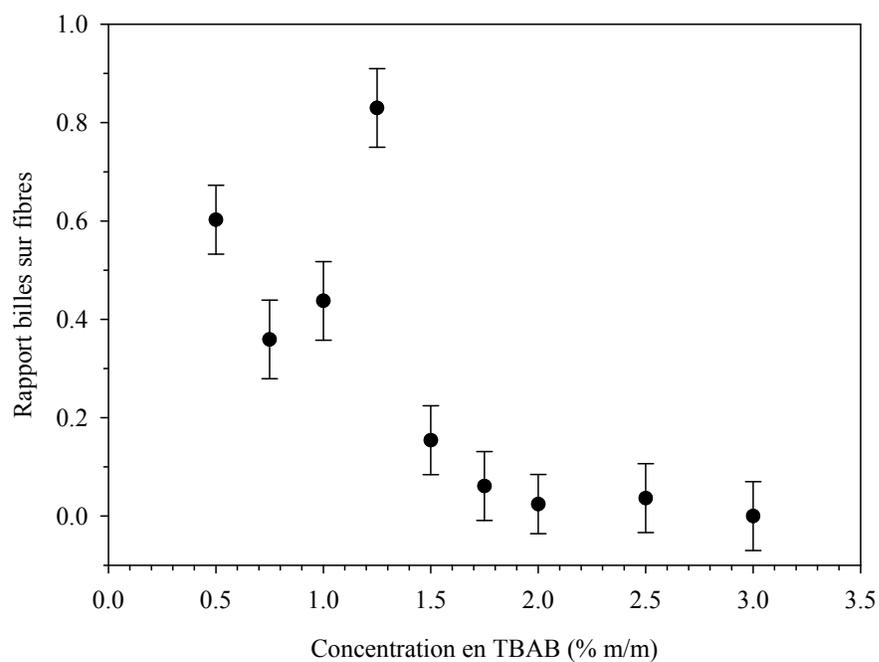


Figure 4.15: Rapport du nombre de billes sur le nombre de fibres de PS/PVME en fonction de la concentration de TBAB dans le système miscible.

À partir d'une concentration de 2% m/m de TBAB, le rapport chute à 0 et il n'y a pratiquement plus de billes. De plus, le diamètre semble peu influencé par l'augmentation de la concentration de TBAB, comme en témoigne le graphique de la figure 4.16. L'écart-type de la distribution est plutôt large pour chaque concentration de TBAB.

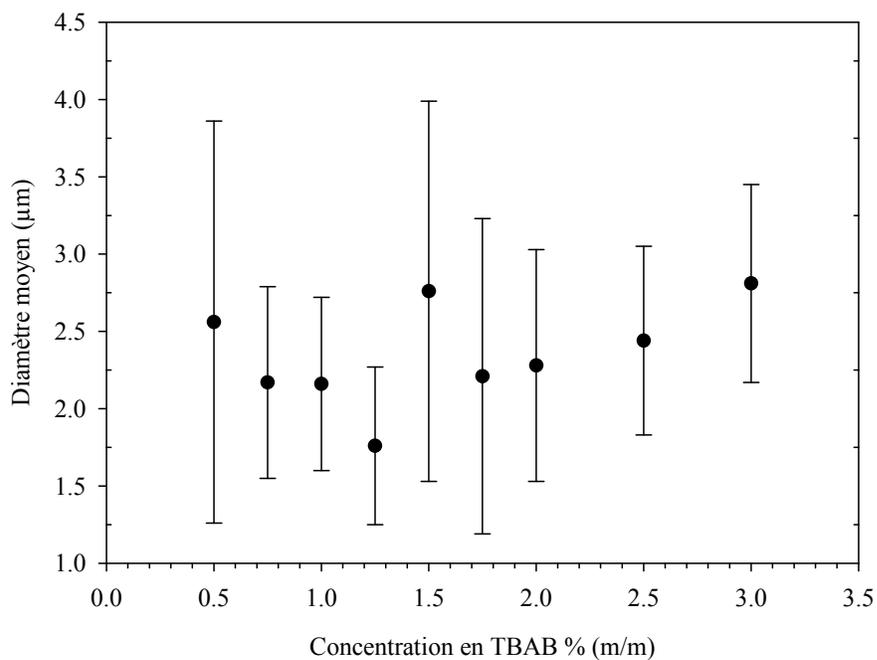


Figure 4.16: Effet de la quantité de TBAB sur le diamètre des fibres électrofilées à partir du benzène.

Alors que l'absence de TBAB dans les solutions de benzène empêche la production de fibres, une trop forte concentration donne des résultats assez surprenants. La photographie suivante montre des fibres de PS électrofilées à partir de solutions de benzène avec 20% m/m de TBAB. Les fibres présentent plusieurs embranchements qui sont dus aux multiples divisions du jet lors du procédé. Cette multiplication est causée par une trop grande densité de charges que le jet ne peut supporter.¹⁷

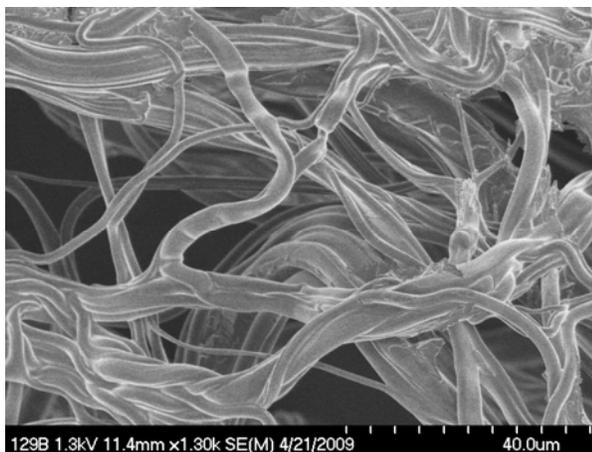


Figure 4.17: Fibres de PS électrofilées à partir d'une solution à 20% m/m de TBAB dans le benzène.

Pour les fibres électrofilées à partir du chloroforme, 3% m/v de TBAB ont été nécessaires pour réussir à produire des fibres de PS sans billes. Le TBAB s'est avéré très soluble dans le chloroforme.

4.8 Angles de contact

Les thermogrammes de la section 4.5 ont démontré la présence de phases riches en PVME et en PS dans les fibres provenant du chloroforme. Une question intéressante est de savoir comment est réparti le PVME au sein des fibres qui présentent une séparation de phases. Il est possible d'émettre quelques hypothèses qui sont représentées à la figure 4.18.

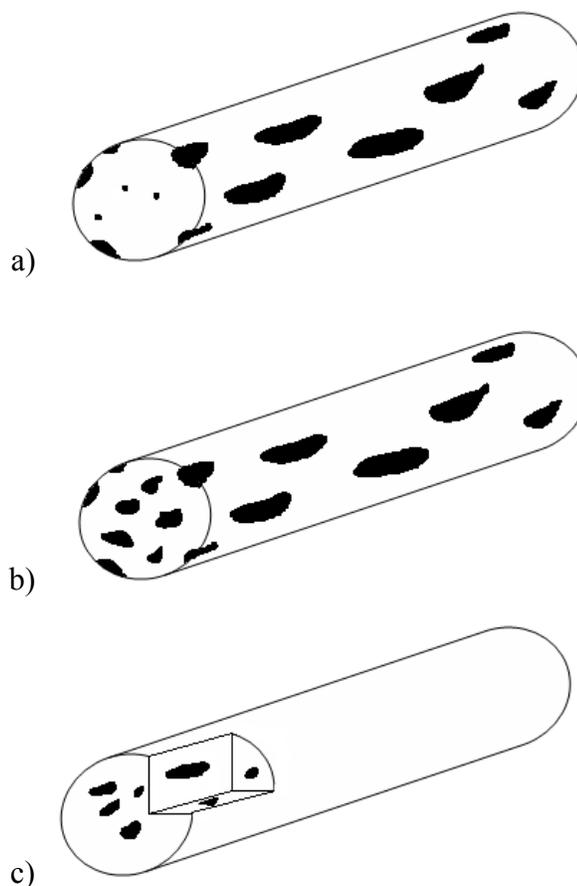


Figure 4.18: Répartitions possibles de la phase riche en PVME (noir) au sein des fibres immiscibles.

Dans le cas a, les domaines de PVME sont disposées aléatoirement en surface et on ne retrouve que des petits domaines de PVME à l'intérieur de la fibre. Le cas b correspond à une répartition uniforme du PVME à l'intérieur et en surface de la fibre. Pour le cas c, les domaines de PVME sont tous à l'intérieur de la fibre. Il est à noter que les domaines pourraient être de forme sphérique au lieu des formes allongées présentées.

Plusieurs tests ont été réalisés pour confirmer l'une de ces hypothèses. Le premier a été de mesurer l'angle de contact d'une goutte d'eau à la surface des fibres. Ces mesures permettent d'évaluer l'hydrophobicité des fibres. La littérature rapporte des angles de contact de 150° et même plus sur des fibres de PS d'environ 1 à 2 μm de diamètre. Ces valeurs correspondent au domaine de la superhydrophobicité dû à

l'espacement entre les fibres.⁸¹ Contrairement à un film qui possède une surface lisse et uniforme, les fibres s'enchevêtrent et sont séparées par des trous d'air qui limitent la pénétration de la goutte d'eau vers l'intérieur.⁸² À titre d'exemple de ce phénomène, la feuille de lotus possède des propriétés auto-nettoyantes car l'angle de contact d'une goutte d'eau y est d'environ 160°. Ce résultat est possible grâce à la surface rugueuse de ces feuilles qui est constituée de nanostructures cylindriques.⁸³

Dans le cas des fibres de PS/PVME, le PS est hydrophobe tandis que le PVME est hydrophile. La figure 4.19 montre les résultats des mesures d'angle de contact réalisées sur des fibres miscibles dont la composition va de 80% à 100% de PS et sur des films miscibles allant de 70% à 100% de PS.

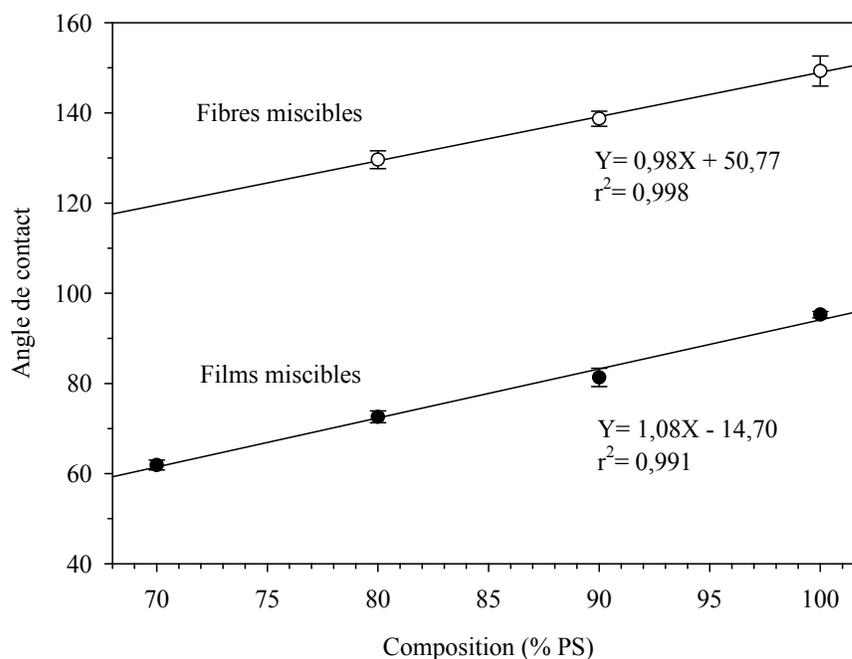


Figure 4.19: Angle de contact sur les fibres et films de PS/PVME miscibles de différentes compositions.

Tout d'abord, les valeurs des angles de contact des fibres sont bien au-dessus de celles des films, ce qui est le comportement attendu. L'hydrophobicité du PS est confirmée, puisque les angles de contact les plus élevés, soit $149 \pm 2^\circ$, sont observés

pour les fibres de PS pur provenant du benzène ou du chloroforme. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que ce qui est rapporté dans la littérature.³⁸ Un des échantillons de PS provenant du benzène a donné un angle de contact de $156 \pm 1^\circ$. La figure 4.20 montre ce résultat ainsi qu'une comparaison avec un film de PS qui possède un angle de contact de $97 \pm 1^\circ$. Aussi, pour les fibres miscibles, plus on ajoute de composant hydrophile, plus il y a de PVME, moins l'angle de contact est grand. Il passe de $139 \pm 2^\circ$ pour une composition de 90/10 à $129 \pm 2^\circ$ pour une composition de 80/20. Cette relation linéaire est aussi observée pour les films miscibles. En effet, les pentes de régression des deux séries de données sont très similaires, soit 0,98 pour les fibres et 1,08 pour les films.

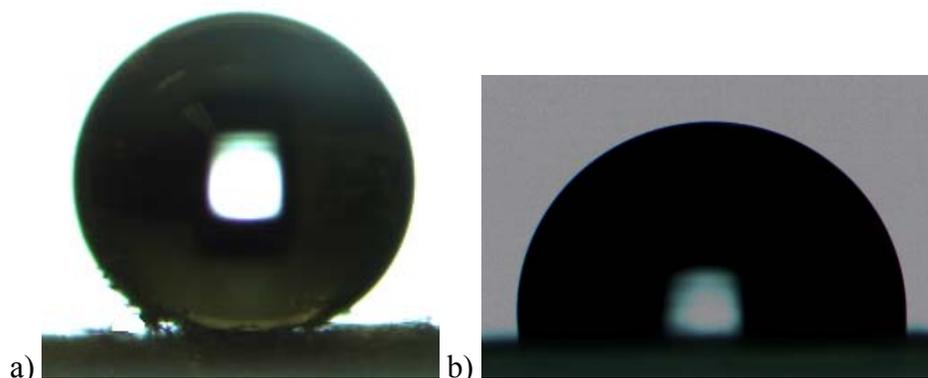


Figure 4.20: L'angle de contact des fibres de PS (a) est de $156 \pm 1^\circ$ et son équivalent en film (b) est de $97 \pm 1^\circ$.

Aucune mesure n'a été possible sur les fibres miscibles de composition 70/30. La quantité de PVME est alors trop importante et la goutte d'eau pénètre à l'intérieur des fibres. Néanmoins, il a été possible de faire des mesures sur les films miscibles de 70/30 ($61 \pm 2^\circ$). La structure et la morphologie de l'échantillon influencent donc beaucoup l'hydrophobicité de l'échantillon. La grande différence entre les fibres et les films est la présence d'espaces d'air. Avec les films, lorsqu'il y a mouillabilité, l'eau reste tout de même en surface. Avec les fibres, l'eau pénètre les espaces intersticiels entre les fibres et donne l'apparence de mouiller complètement le tissu.

Les résultats sur les fibres avec une séparation de phases sont clairs : aucun angle de contact n'a pu être mesuré sur toute la gamme de composition des fibres. La goutte a ainsi complètement mouillé la surface immédiatement après son dépôt. Ce résultat suggère que la phase riche en PVME se retrouve principalement sur la surface de la fibre. L'hypothèse c de la figure 4.18, où le PVME est tout à l'intérieur de la fibre, est donc immédiatement rejetée.

Il est à noter qu'il existe un lien entre l'angle de contact du tissu de fibre et celui d'un film de même nature. En effet, l'équation de Cassie-Baxter décrit la relation entre l'angle de contact d'une surface lisse, θ , et celui d'une surface rugueuse, θ_r , du même matériau : ⁸⁴

$$\cos \theta_r = f_1 \cos \theta - f_2 \quad (\text{Eq. 4.5})$$

où f_1 et f_2 sont respectivement les fractions des interfaces solide/eau et air/eau. Ces deux derniers facteurs sont déterminés par les mesures d'angles de contact. La surface lisse est bien sûr le film tandis que la surface rugueuse représente les fibres. Les résultats pour les angles de contact mesurés sur les fibres miscibles de PS/PVME sont rapportés dans le tableau suivant.

Tableau 4.7: Analyse des angles de contact par la relation de Cassie-Baxter.

Échantillon	θ_r	θ	f_1	f_2
PS CHCl ₃	148	92	0.16	0.84
PS C ₆ H ₆	149	95	0.16	0.84
90/10 C ₆ H ₆	139	81	0.21	0.79
80/20 C ₆ H ₆	130	73	0.28	0.72

Le f_2 permet de juger du caractère hydrophobe du matériau. Une surface superhydrophobe a généralement un f_2 au dessus de 0,90, en plus d'un angle de contact élevé pour la surface plane.⁸⁵ Les données recueillies ici présentent un f_2 moyen de 0,80 et Kang coll. ont obtenu un f_2 de 0,75 pour une étude de fibres électrofilées de PS dans le chloroforme.⁸¹ Ces deux séries de résultats sont donc en bon accord, la petite

différence pouvant s'expliquer par la morphologie de surface des fibres qui n'est pas uniforme d'une fibre à l'autre. Il est difficile d'obtenir des fibres uniformes à partir du chloroforme. En effet, comme nous avons vu, le diamètre des fibres varie entre un et quelques micromètres. La densité du tissu affecte aussi le facteur d'interface air/eau, comme on le verra plus loin.

4.9 Retrait sélectif du PVME

Avec la présence de 2 polymères dans un matériau, il est possible de retirer sélectivement un des composants à l'aide de vapeurs de solvant. Les premiers tests à cet effet ont été réalisés sur les fibres de PS/PVME immiscibles avec de la vapeur de chloroforme. Toutefois, le chloroforme est très volatil et le contrôle de la pression de vapeur s'est révélé difficile. L'atmosphère se saturait souvent en chloroforme et les fibres fusionnaient durant le traitement. De plus, le chloroforme n'est pas strictement sélectif à un seul composant même s'il possède une plus grande affinité avec le PVME. Pour adoucir les conditions, le chloroforme a été remplacé par de l'eau. Cependant, aucun changement ne survenait même après plusieurs jours de traitement. Le protocole a donc encore été changé pour ne plus utiliser la vapeur d'eau, mais plutôt immerger la fibre dans l'eau froide puisque le PVME y est soluble et non le PS. De plus, la fibre ne fusionne pas ou ne se détruit pas pendant le traitement.

Le retrait sélectif du PVME a donc été possible grâce à ce simple procédé. La quantité relative de PS dans la fibre a été déterminée par spectroscopie infrarouge. Le rapport des bandes à 2820 cm^{-1} du PVME et à 2850 cm^{-1} du PS a été mesuré par ATR. La bande à 2820 cm^{-1} du PVME diminue d'intensité suite au retrait sélectif, comme en témoigne la figure 4.21. Une courbe d'étalonnage a été préalablement faite avec des films miscibles dont la composition était connue. Il a ainsi été possible de quantifier l'évolution de la composition des fibres dans le temps et les résultats sont présentés à la figure 4.22.

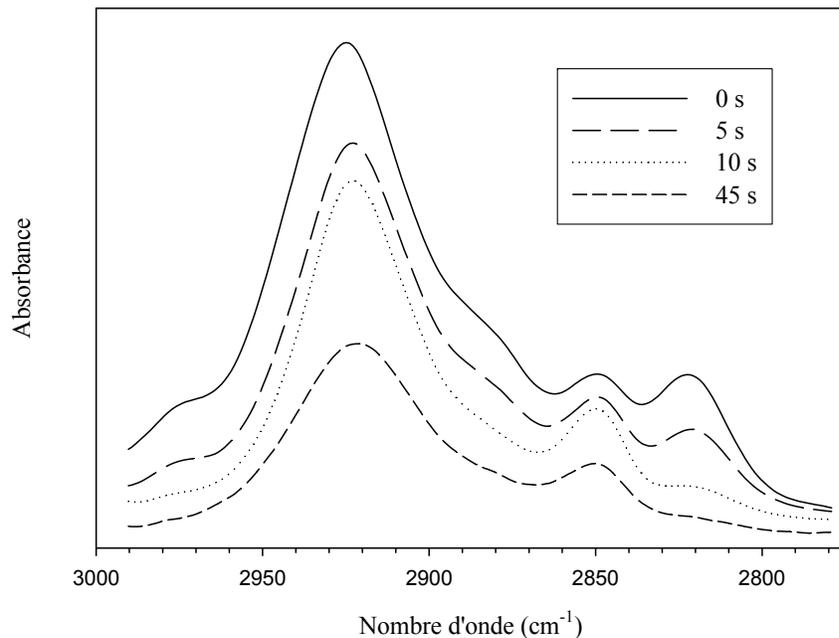


Figure 4.21: Évolution des spectres IR d'une fibre 70PS/30PVME immiscible en fonction du temps du traitement à l'eau.

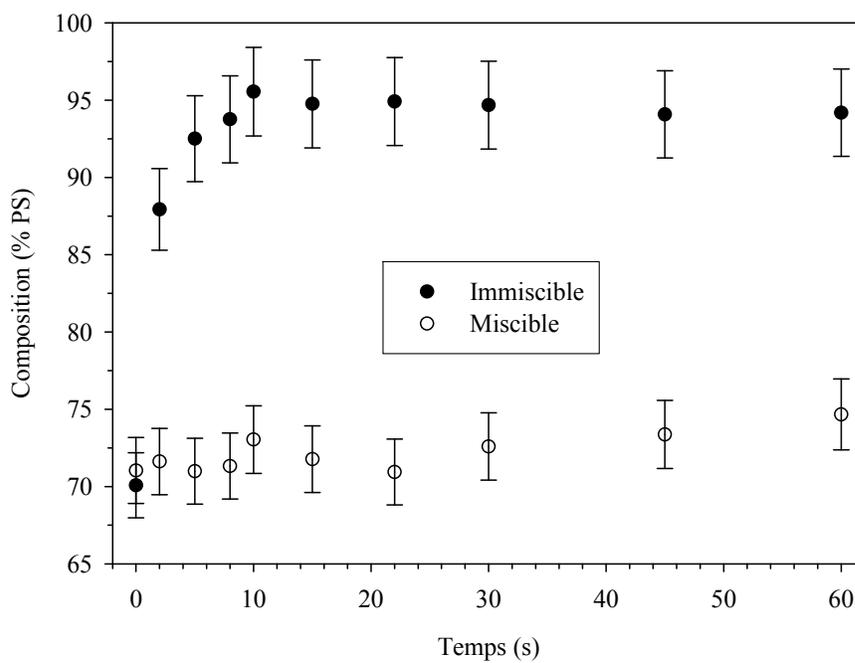


Figure 4.22: Évolution de la composition lors du traitement à l'eau des fibres 70PS/30PVME miscibles et immiscibles.

Pour les fibres 70/30 miscibles, le traitement a peu de répercussions. La quantité de PS augmente légèrement et plafonne à 75% de PS. Au contraire, pour les fibres provenant du chloroforme, la composition en PS passe de 70 à environ 95% en moins de 10 secondes. Le changement est particulièrement brutal durant les 5 premières secondes.

Des images MEB d'une fibre 70/30 provenant du chloroforme prises avant et après un traitement de 45 secondes dans l'eau sont présentées à la figure 4.23. La surface de la fibre passe d'une morphologie lisse avec quelques crevasses avant le traitement à une surface très rugueuse et accidentée après le traitement à l'eau. Ces traces laissées par le retrait du PVME ainsi que la courbe de la composition en fonction du temps (figure 4.21) sont concluantes: la majorité de la phase riche en PVME se retrouve en surface des fibres, comme le schéma a de la figure 4.18. Néanmoins, il reste un peu de PVME au sein de la fibre puisque le plateau est atteint à une composition d'environ 95/5. En DSC, le thermogramme confirme la présence de PVME résiduel après le traitement des fibres à l'eau. Celui-ci se retrouve principalement dans une phase riche en PS qui comporte $94.6 \pm 2,8$ % de PS, de même que dans une phase riche en PVME contenant $78,9 \pm 0,6$ % de PVME. Il est toutefois à noter que le saut de capacité calorifique est très faible pour la T_g à basse température. La fraction massique de la phase riche en PS est de 99% et, par conséquent, celle de la phase riche en PVME n'est que de 1%. Le PVME restant est donc majoritairement mélangé dans la matrice riche en PS et il n'est pas possible de l'extraire, tout comme la majorité du PVME restante dans les fibres miscibles après le traitement. La phase riche en PVME, comme il sera expliqué plus loin, se retrouve à l'intérieur de la fibre, ce qui la rend inatteignable par l'eau. Elle a été perçue par spectroscopie infrarouge parce que le cristal d'ATR permet de sonder à des profondeurs allant jusqu'à 2 μm , dépendamment de l'angle d'incidence du faisceau et de l'indice de réfraction du cristal.

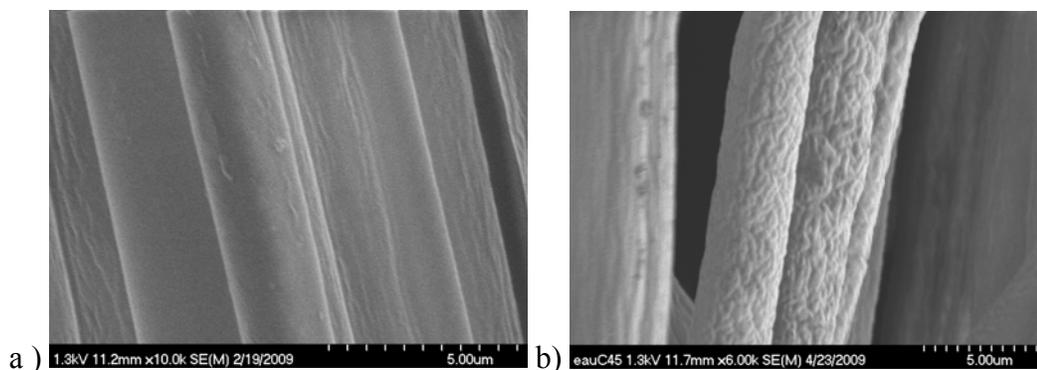


Figure 4.23: Images MEB d'une fibre 70/30 provenant du CHCl_3 , a) avant le traitement et b) après le traitement à l'eau.

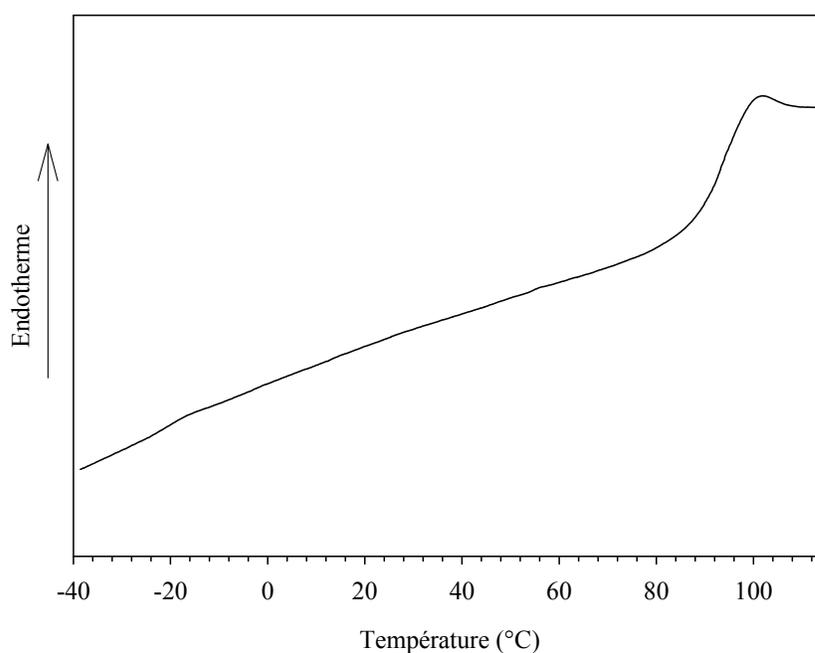


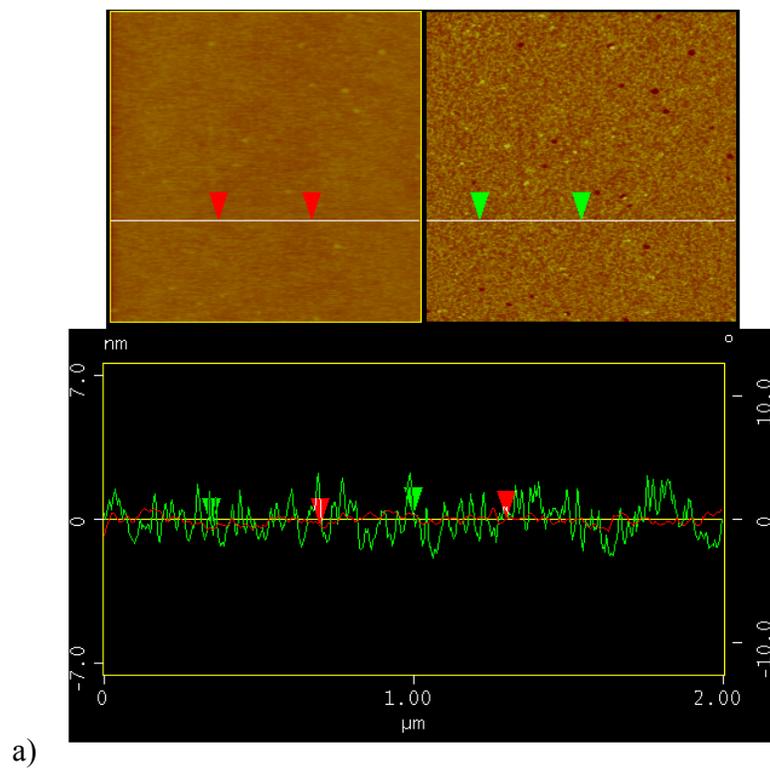
Figure 4.24: Thermogramme d'une fibre 70/30 immiscible après le traitement à l'eau.

Des mesures d'angle de contact ont aussi été effectuées sur les fibres après traitement et ont donné un angle de contact de $133 \pm 2^\circ$. On aurait pu prédire pour une fibre dominée par une phase à 95% en PS une valeur plus proche de celle des fibres de PS pur, soit entre 148 et 139° . La différence est peut-être due à la petite fraction de phase riche en PVME, bien qu'il semble raisonnable de penser que cette phase se trouve plutôt à l'intérieur de la fibre puisqu'elle a résisté au retrait. Une autre explication est la diminution du f_2 . En effet, lorsque les fibres sont immergées dans l'eau, elles se collent

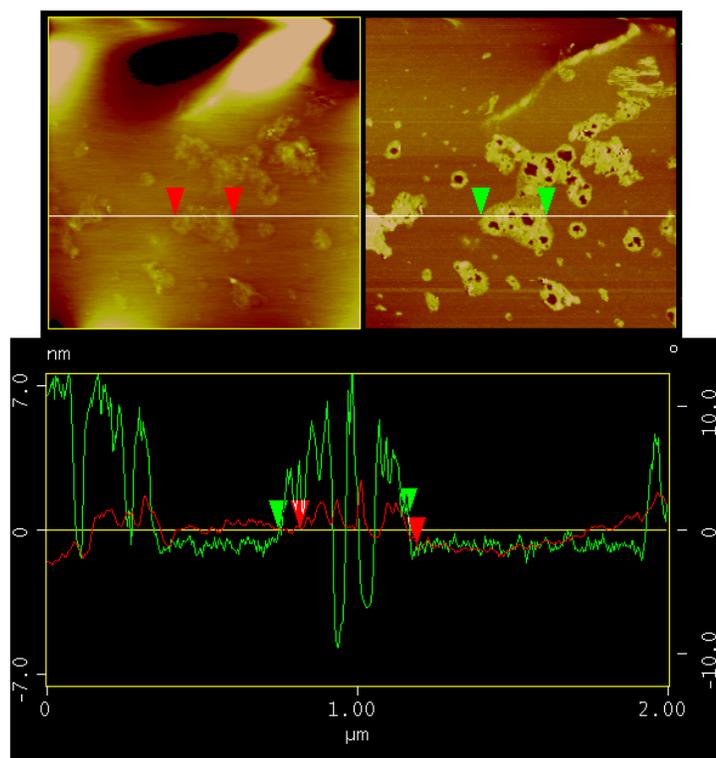
l'une sur l'autre puisque la phase riche en PS est hydrophobe. L'espace entre les fibres est donc réduit, et le tissu tend vers une surface lisse, réduisant ainsi l'angle de contact. Cette hypothèse a été confirmée avec des fibres de PS où, suite à une immersion dans l'eau, l'angle de contact est passé de $148 \pm 2^\circ$ à $135 \pm 2^\circ$.

4.10 Microscopie à force atomique (AFM)

Afin de confirmer la répartition du PVME au sein des fibres immiscibles, une dernière étude a été réalisée avec un microscope à force atomique (AFM). Les résultats sont présentés à la figure 4.25. Les images sont sans aucun doute celles des fibres et non de l'arrière-plan, puisque celui-ci était du ruban adhésif à double côté sur lequel la pointe de l'AFM collait si elle entraînait en contact. Les échantillons qui ont été imagés sont des fibres de 70/30 provenant du benzène et du chloroforme. Pour chaque échantillon, les images en hauteur, celles de gauche, et en phase, celles de droite, sont présentées, ainsi que leurs profil correspondant pour une section indiquée.



a)



b)

Figure 4.25: Images AFM en hauteur (gauche, ligne rouge) et en phase (droite, ligne verte) d'une fibre 70PS/30PVME a) miscible et b) immiscible.

L'image en hauteur de la fibre 70/30 provenant du benzène montre une surface lisse, contrairement à celle de la fibre immiscible. Une variation périodique dans la viscoélasticité de la surface de la fibre miscible démontre plusieurs domaines d'environ 30 nanomètres de diamètre. Il est possible que ce schéma répétitif soit causé par le bruit de l'appareil mais une deuxième hypothèse pourrait aussi expliquer ce phénomène. Chacun de ces nanodomains posséderait une composition différente avec une T_g qui lui est propre. Ceci expliquerait pourquoi le thermogramme d'une fibre miscible, présenté à la figure 4.5, montre une seule T_g très large. Elle serait, en fait, une sommation de la contribution de chaque T_g des nanodomains de différentes compositions. Puisque la composition affecte aussi les propriétés mécaniques, il est normal de trouver du déphasage entre de tels nanodomains.

Le cas de la fibre immiscible permet de conclure sur la répartition des phases riches en PVME. Sur l'image en hauteur de la figure 4.25b, de petites variations montrent une surface rugueuse qui correspond à ce qui a été décrit à l'aide des photographies MEB à la section 4.6. L'image de phase montre un déphasage important sur des régions spécifiques de la surface de la fibre. Tout porte à croire que ces zones correspondent à des domaines riches en PVME. Le profil du déphasage de la fibre immiscible est représenté par la courbe verte et varie de façon brutale aux zones de viscoélasticité mentionnées. Pour cette même zone, la hauteur, dont le profil est montré par la courbe rouge, varie très peu. Il y a donc un découplage entre les zones élevées en hauteur et le déphasage. Le déphasage n'est donc pas un artéfact causé par les déformations en hauteur, puisqu'il est beaucoup trop important par rapport à la petite variation de hauteur.

La figure suivante montre les images AFM d'une fibre 70/30 immiscible traitée à l'eau pendant 45 secondes. Le profil en hauteur montre une variation de plus de 100 nm, ce qui est beaucoup plus grand que la variation maximale observée sur ces fibres avant le retrait du PVME. Le départ du PVME laisserait donc une surface très rugueuse, ce qui concorde avec l'aspect topographique remarqué sur la photographie MEB de la Figure

4.23. L'image en phase confirme une homogénéité dans la viscoélasticité de l'échantillon qui serait celle d'un seul composant, soit la phase riche en PS à 95%. En effet, le profil de l'image en phase, courbe verte sur la figure 4.26, montre peu de variation dans le déphasage pour une section qui contient un très fort contraste sur l'image en hauteur.

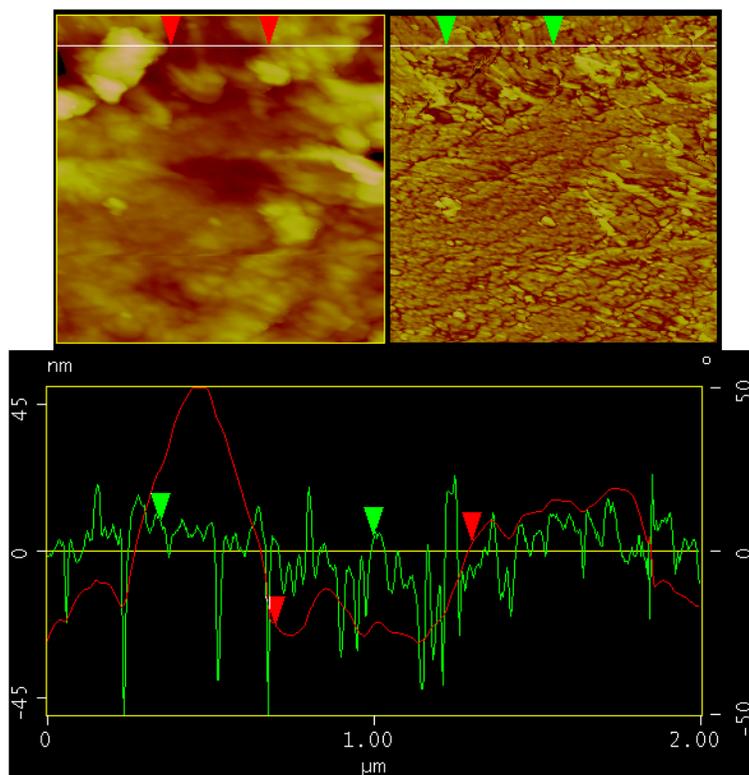


Figure 4.26: Images AFM en hauteur (gauche, ligne rouge) et en phase (droite, ligne verte) d'une fibre 70PS/30PVME immiscible traitée à l'eau pendant 45 secondes.

Grâce aux images AFM, il est possible de conclure que la phase riche en PVME est répartie selon l'hypothèse a de la figure 4.18, ce qui correspond à un modèle où le PVME est majoritairement sur la surface. Il semble aussi y avoir un peu de PVME à l'intérieur de la fibre, puisque les images AFM de la fibre traitée à l'eau ne montrent pas de PVME en surface, mais que les spectres infrarouges ATR en perçoivent encore 5% après le traitement. De plus, les résultats en DSC montrent que la phase riche en PVME

ne représente que 1% de la masse de l'échantillon. Il est logique de retrouver le PVME principalement en surface dans la fibre immiscible initiale puisque sa tension de surface, à 20°C, est de 31 mN/m tandis que celle du PS est de 40 mN/m.⁷⁷ Pour atteindre l'équilibre thermodynamique, le composant avec la plus faible tension de surface se loge en surface.

4.11 Orientation

Nous avons déjà mentionné que le collecteur rotatif induit un alignement des fibres par son mouvement rotatif. La photographie suivante montre un échantillon produit sur ce rouleau collecteur.

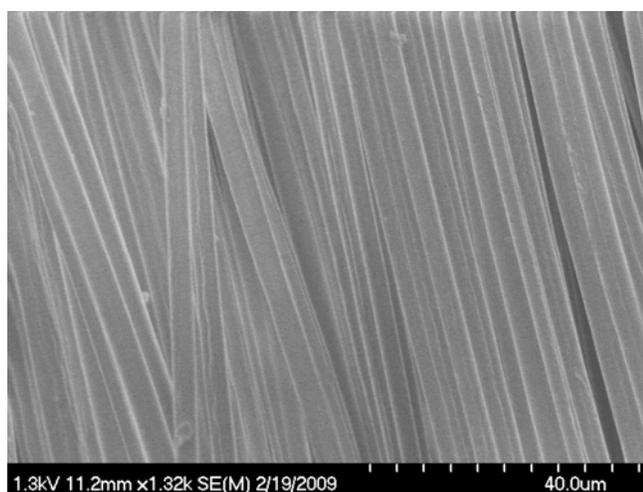


Figure 4.27: Photographie MEB d'un échantillon 70PS/30PVME CHCl₃ collecté sur le rouleau.

Les fibres sont toutes alignées selon un axe principal. Les fibres sont donc orientées au niveau macroscopique, mais qu'en est-il au niveau moléculaire? Pour tenter de quantifier cette orientation, quelques techniques ont été utilisées. Pour calculer une orientation par dichroïsme linéaire infrarouge, il suffit de faire le rapport entre un spectre de l'échantillon mesuré avec une lumière polarisée parallèlement (A_p) et un spectre avec une lumière polarisée perpendiculairement (A_s). Ce rapport dichroïque ($R = \frac{A_p}{A_s}$) est

ensuite inséré dans la formule suivante qui permet de calculer la fonction d'orientation $\langle P_2 \rangle$.

$$\langle P_2 \rangle = \frac{2}{(3 \cos^2 \alpha - 1)} \frac{R - 1}{R + 2} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

où α est l'angle entre le moment de transition et la chaîne principale. Un $\langle P_2 \rangle$ de 1 signifie que les chaînes de polymère sont parfaitement orientées selon l'axe longitudinal de la fibre. Au contraire, un $\langle P_2 \rangle$ de 0 implique une orientation nulle.

Pour déterminer l'orientation des fibres, les bandes à 1028 cm^{-1} et à 906 cm^{-1} du PS ont été utilisées. Ces deux bandes sont respectivement associées à des vibrations du groupement phényle dans le plan et hors plan.⁴⁷ La bande à 906 cm^{-1} est une bande parallèle à la chaîne tandis que celle à 1028 cm^{-1} lui est perpendiculaire.

Les premières mesures ont été effectuées en ATR polarisé. Les spectres résultants étaient de bonne qualité. Néanmoins, la bande à 906 cm^{-1} , qui est parallèle, est ressortie légèrement plus intense en polarisation perpendiculaire qu'en polarisation parallèle. La situation devrait normalement être l'inverse, soit une absorbance maximale lorsque la polarisation est parallèle. Une partie du problème est attribuable au fait qu'en ATR, la lumière doit frapper exactement le même endroit de l'échantillon pour les deux spectres polarisés. Lorsque l'échantillon a été tourné pour prendre un spectre dans l'autre sens et obtenir le rapport dichroïque, la lumière a frappé une zone différente. Ces spectres n'ont donc pas pu être utilisés à des fins quantitatives puisque l'incertitude était aussi grande que la valeur à mesurer.

Par la suite, la spectroscopie infrarouge en mode transmission a été employée. Si les fibres brutes sont placées devant le faisceau IR, le spectre contient beaucoup d'artéfacts dus à la diffusion de lumière. Ceci est notable par une très mauvaise ligne de base et, dans certains cas, par des bandes présentant une forme de dérivée à cause de

l'effet Christiansen. La diffusion de la lumière est due à l'espace entre les fibres et à leur taille qui tous deux sont similaires à la longueur d'onde de la lumière. Pour résoudre ce problème, les fibres ont été emprisonnées dans une pastille de KBr. Les spectres obtenus sont acceptables et ils sont présentés à la figure 4.28.

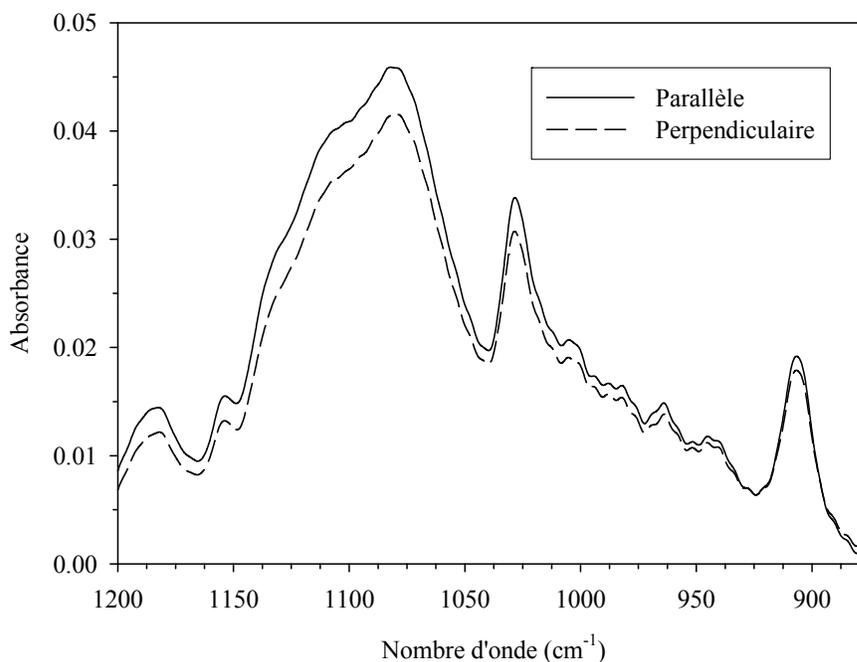


Figure 4.28: Spectres polarisés d'une fibre 80PS/20PVME (CHCl₃) dans une pastille de KBr en mode transmission.

Les spectres contiennent encore un peu de diffusion de lumière et sont un peu bruyants mais leur ligne de base est droite. Le $\langle P_2 \rangle$ calculé est très proche de 0, ce qui indique une absence complète d'orientation moléculaire. La raison majeure qui explique cette valeur quasi-nulle est que, lorsque les fibres atteignent le collecteur, il reste toujours un résidu de solvant. Ce résidu de solvant augmente le volume libre et la mobilité des chaînes, ce qui les désorganise.⁶ Cette problématique a d'ailleurs été observée sur des échantillons de poly(éthylène téréphtalate) (PET).⁸⁶ Une autre raison qui explique le fait que l'orientation est nulle est sans doute l'incapacité du PS à

cristalliser parce qu'il est atactique. Il a même été démontré que le PS s'oriente très peu sous forme de films déformés.⁴⁶

Une autre méthode de spectroscopie en transmission a aussi été employée, soit la spectroscopie IR avec modulation de la polarisation, aussi connue sous le nom de PM-IRSAS.^{87, 88} Le PM-IRSAS consiste à enregistrer les spectres de polarisation parallèle et perpendiculaire en même temps. Un modulateur photoélastique permet de moduler très rapidement le faisceau infrarouge entre 0° et 90° et ainsi d'obtenir un signal directement proportionnel à la différence dichroïque. Les spectres obtenus pour des fibres contenues dans une pastille de KBr sont présentés à la figure 4.29.

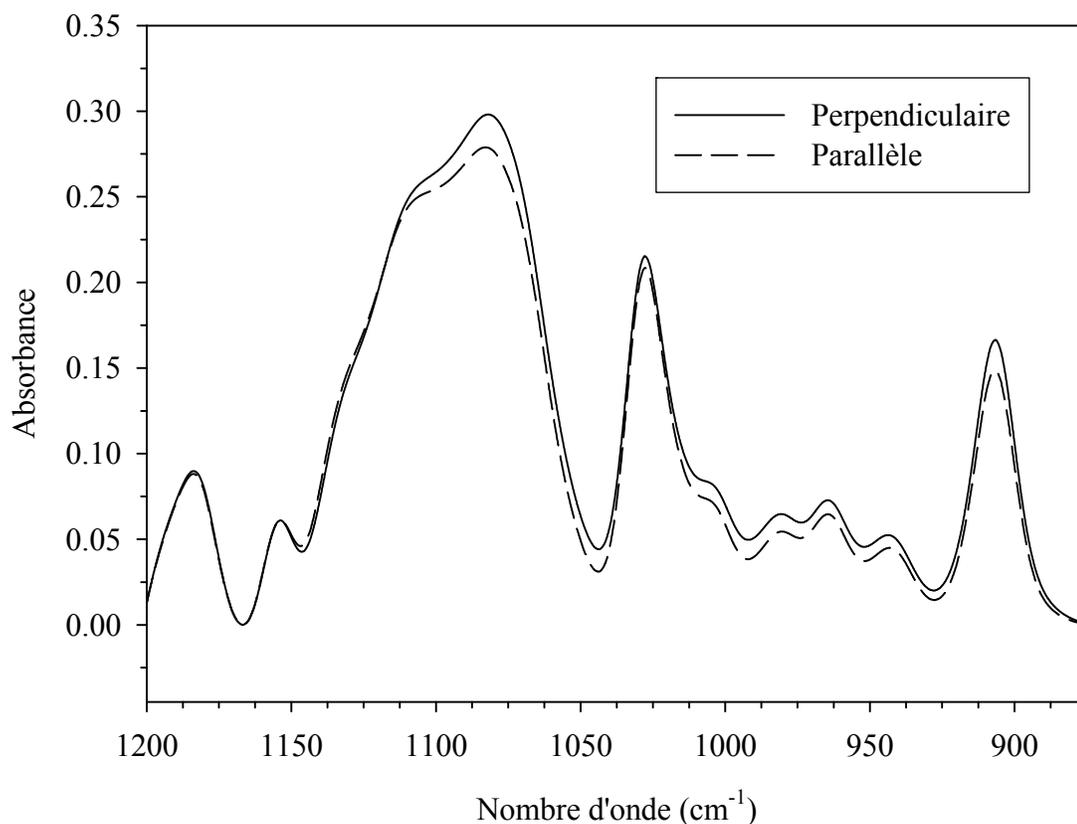


Figure 4.29: Spectres PM-IRSAS d'une fibre 90PS/10PVME (CHCl_3).

Le $\langle P_2 \rangle$ s'est aussi avéré pratiquement nul pour cette méthode. Comme il s'agissait de la première utilisation du PM-IRSAS pour mesurer l'orientation de fibres, des fibres

de PEO préparées par Yang Liu ont été soumises au PM-IRSAS selon le même protocole afin de s'assurer de l'efficacité de la technique. Le PEO est hautement cristallin et les fibres électrofilées ont démontré un $\langle P_2 \rangle$ de 0,8 par diffraction des rayons X. Avec le PM-IRSAS, ces mêmes fibres ont affiché un $\langle P_2 \rangle$ de 0,4. Le résultat en rayons X semble meilleur mais cette méthode est spécifique aux parties cristallines des échantillons, contrairement à la spectroscopie IR qui mesure les contributions cristallines et amorphes simultanément. Des mesures supplémentaires seront nécessaires afin de bien confirmer la nature quantitative de l'orientation de fibres par PM-IRSAS.

4.12 Mélange de solvant

Le chloroforme et le benzène sont deux solvants miscibles l'un dans l'autre. Une question intéressante est de savoir comment réagissent les fibres PS/PVME électrofilées à partir d'un mélange moitié chloroforme, moitié benzène. Y a-t-il séparation de phases ou les fibres demeurent-elles complètement miscibles? Deux types d'échantillons ont été préparés pour réaliser cette étude. Le premier est un mélange 70/30 dans un mélange de solvants chloroforme/benzène 1/1 v/v, alors que le second contient en plus 0,5% m/m de TBAB. L'ajout du sel a toujours comme but d'augmenter la conductivité de la solution afin d'aider le processus d'électrofilage.

Les conductivités de ces solutions ont d'abord été mesurées. Sans surprise, la solution de polymère sans sel possède une conductivité trop faible pour la limite de détection de la sonde. La seconde solution de polymère, avec le sel, possède une conductivité de 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ce qui est la limite de détection de la sonde. Le tableau 4.8 montre les résultats pour ces solutions et pour les différents solvants. L'ajout de 25% m/v de polymère fait chuter la conductivité de la solution avec le TBAB de 0,4 à 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tableau 4.8: Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$) des solutions.

Solvant	Pur	TBAB	TBAB + 70/30
CHCl_3	0,1	2,4	0,1
C_6H_6	0,0	0,1	0,0
$\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$	0,0	0,4	0,1

Les deux solutions ont par la suite été électrofilées avec les mêmes paramètres expérimentaux que lors du reste de ce mémoire, c'est-à-dire, une différence de potentiel de 20 kV, une distance de travail de 15 cm et un débit de 0,015 ml/min. Les fibres ont été recueillies sur les deux types de collecteurs, les tiges ainsi que le cylindre rotatif. L'analyse des diamètres et des aspects morphologiques a ensuite été réalisée par microscopies optique et électronique.

Tout d'abord, les histogrammes des diamètres (figure 4.30) montrent que les distributions sont hétérogènes. La moyenne des diamètres, environ 4 μm , est supérieure à celles obtenues pour les fibres électrofilées à partir de chloroforme ou de benzène (environ 2 μm).

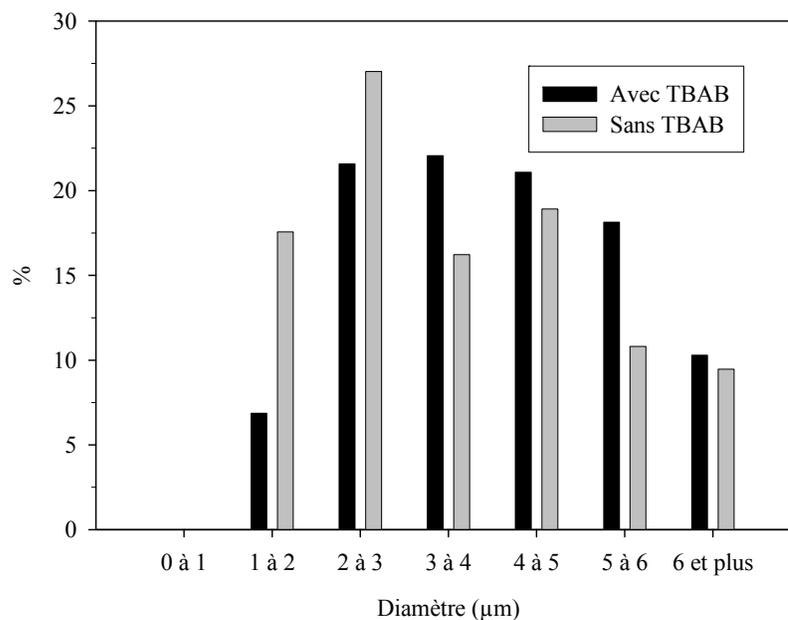


Figure 4.30: Diamètre des fibres de PS/PVME préparées à partir de solutions de chloroforme:benzène.

Le rapport de billes par fibre a été déterminé par microscopie optique. Pour le système sans sel TBAB, ce rapport est de 0,16, soit du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour chacun des deux solvants (voir le tableau 4.6). Lorsque l'on ajoute le TBAB, le rapport chute à 0,06, ce qui correspond presque à un système sans billes. La conductivité est meilleure avec le sel, ce qui explique le résultat observé. La morphologie de surface des deux types d'échantillons est très similaire à celle discutée précédemment. On y retrouve des pores liés à l'humidité et des craquelures sur une surface lisse (figure 4.31).

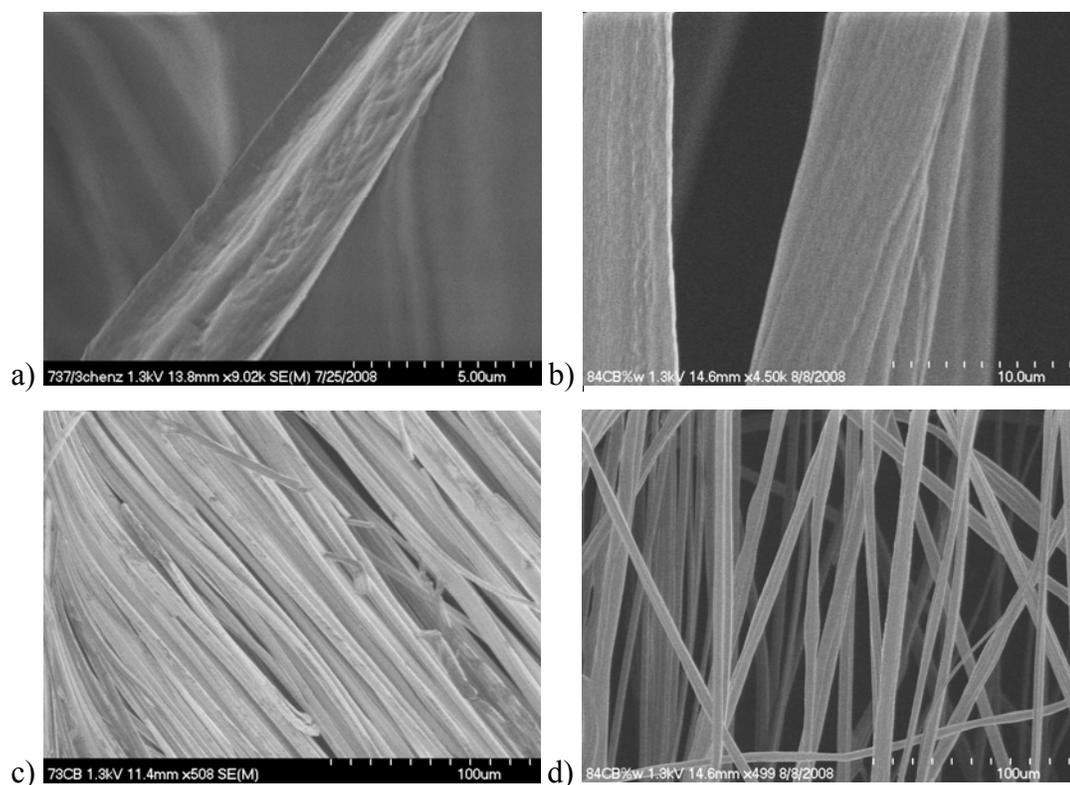


Figure 4.31: Photographies MEB de fibres 70PS/30PVME préparées dans le mélange $\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ sans sel (a et c) et avec 0,5% m/m de TBAB (b et d).

Le point d'ébullition du benzène est de $80,24^\circ\text{C}$ tandis que celui du chloroforme est de $61,32^\circ\text{C}$. Selon ces données, il serait logique que l'évaporation du chloroforme soit plus rapide que celle du benzène lors de l'électrofilage. Il en résulterait alors des

fibres miscibles. Cependant, les thermogrammes de la figure 4.32 démontrent que les deux échantillons, avec et sans sel, possèdent une nette séparation de phases. Ceci implique que le chloroforme est toujours présent à la fin de la formation de la fibre et contrôle la morphologie du mélange malgré la présence du benzène.

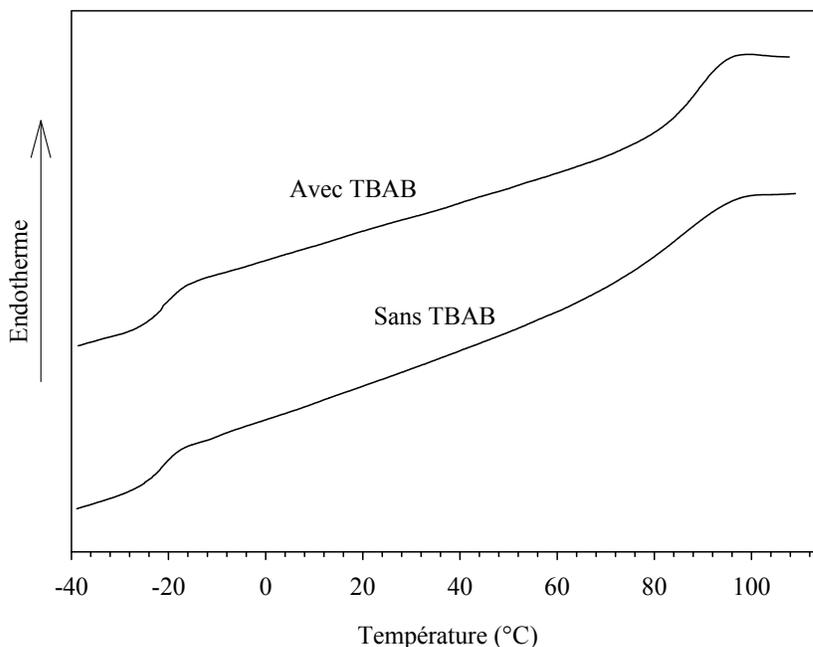


Figure 4.32: Thermogrammes des échantillons 70PS/30PVME dans le mélange $\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ avec et sans 0,5% m/m de TBAB.

Le tableau 4.9 montre la composition des phases des différentes fibres 70/30 électrofilées à partir du chloroforme pur et des deux mélanges de solvants. On note que toutes les fibres présentent une composition similaire autant dans leur phase riche en PS que dans la phase riche en PVME. Par ailleurs, la fraction massique des deux phases est aussi très proche de celle déterminée pour les fibres provenant du chloroforme pur, soit environ 70% pour la phase riche en PS et 30% pour la phase riche en PVME.

Tableau 4.9: Composition (%PS) des fibres 70/30 préparées à partir de différents solvants.

Solvant	Phase riche en PVME	Phase riche en PS
CHCl_3	$19,8 \pm 10,6$	$92,7 \pm 2,6$
$\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$	$19,5 \pm 10,4$	$94,4 \pm 2,8$
$\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ avec TBAB	$20,1 \pm 10,7$	$93,7 \pm 2,8$

Une mesure de spectroscopie IR a été réalisée afin de vérifier quel solvant quittait le plus rapidement lors de l'évaporation. Des gouttes du mélange $\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ ont été déposées sur le cristal d'un accessoire ATR et l'évolution des bandes de chaque solvant a été suivie en fonction du temps. Le graphique suivant montre le rapport de l'absorbance de la bande à 1220 cm^{-1} du chloroforme sur celle de la bande à 1475 cm^{-1} du benzène.

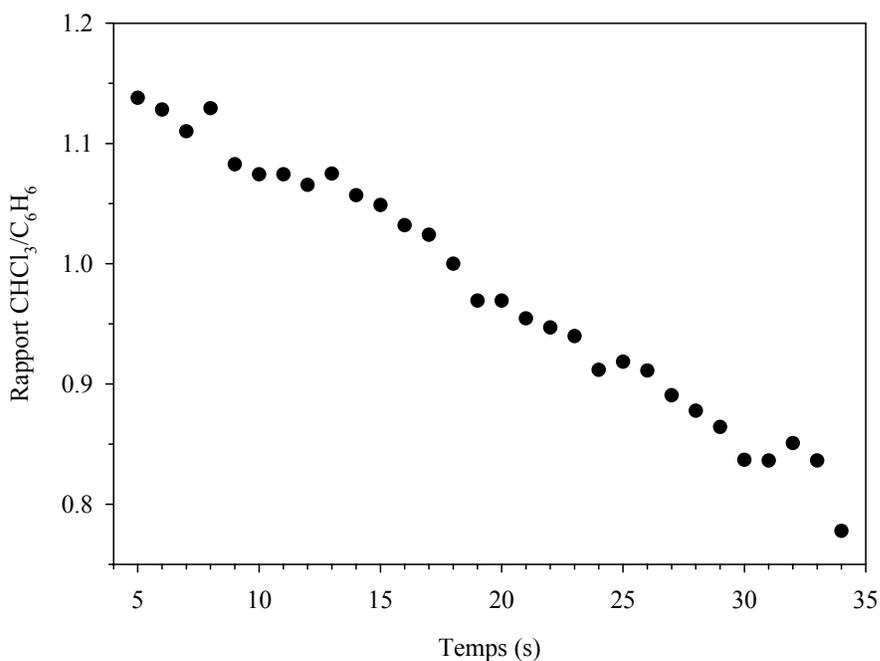


Figure 4.33: Évolution de l'évaporation d'un mélange chloroforme/benzène.

Le rapport chloroforme/benzène diminue linéairement avec le temps, ce qui signifie que le chloroforme quitte plus rapidement, tel que prévu à partir de leurs températures d'ébullition. Néanmoins, une quantité significative de chloroforme est

toujours présente dans les dernières traces de phase liquide. Le même test a été effectué avec des solutions contenant du PS pur, du PVME pur et avec un mélange 70/30. Les courbes du rapport chloroforme/benzène sont très similaires à celles présentée à la figure 4.33. Nous avons mentionné précédemment que les interactions entre le PVME et le chloroforme sont plus grandes que celles avec le PS. La quantité résiduelle de chloroforme provoque donc la séparation de phases malgré le fait que le mélange final soit enrichi en benzène par rapport au mélange 50/50 initial.

5. CONCLUSION

Cette étude s'est penchée sur l'électrofilage de fibres à partir de mélanges de polystyrène avec le poly(vinyl méthyl éther) (PS/PVME). Nous avons démontré qu'il est possible d'électrofiler ces mélanges à partir du chloroforme ainsi que du benzène. Dans le cas du benzène, l'électrofilage des fibres nécessite l'ajout d'un sel afin d'augmenter la conductivité de la solution et ainsi permettre une accumulation de charges nécessaire à l'amorçage du jet. Dans cette étude, le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) a été utilisé à cette fin. À l'aide des microscopies optique et électronique, il a été possible de vérifier que les fibres récoltées possèdent un diamètre de $2 \pm 1 \mu\text{m}$. De plus, une morphologie de surface poreuse avec des crevasses a été décrite pour les deux systèmes. Enfin, les deux systèmes présentent des billes causées par la faible conductivité des solutions.

Les analyses thermiques ont permis de démontrer que les fibres électrofilées à partir du chloroforme présentent une séparation de phases alors que celles provenant du benzène sont miscibles. En effet, les thermogrammes ont affiché deux transitions vitreuses pour les fibres provenant du chloroforme et une seule transition vitreuse large variant avec la composition pour les fibres miscibles. Les transitions vitreuses des phases riches en PS et en PVME indiquent que la séparation de phases n'est pas complète. Pour les trois compositions d'intérêt, 70, 80 et 90% en PS, la phase riche en PS possède environ $92 \pm 2\%$ de PS et la phase riche en PVME ne contient en moyenne que $20 \pm 2\%$ de PS. Contrairement aux fibres, les films préparés par évaporation lente de chloroforme subissent une séparation de phases qui se produit beaucoup plus lentement et, par conséquent, la morphologie des domaines séparés est différente. Ce phénomène a pour conséquence que les films ne sont pas malléables tandis que les fibres le sont.

Des mesures d'angles de contact ont montré des angles de $148 \pm 2^\circ$, typique du caractère quasi-superhydrophobe, pour les fibres de PS. Ces angles de contact très élevés seraient attribuables aux espaces d'air entre les fibres et à la morphologie poreuse de la surface qui force la goutte à se contenir. Pour les fibres miscibles, cet angle de contact

diminue d'environ 10° avec l'ajout de 10% de PVME, un polymère hydrophile, jusqu'à une composition de 70PS/30PVME où la goutte mouille complètement le matériau. À ce moment, l'eau se réfugie à l'intérieur des fibres, empêchant la mesure. Les mesures d'angle de contact n'ont pas été possibles sur les fibres immiscibles car les tissus étaient immédiatement complètement mouillés. Avec la microscopie AFM, il a été possible de conclure que la phase riche en PVME se situe à la surface des fibres immiscibles, distribuées en domaines distincts, alors que son cœur est principalement formé par la phase riche en PS. Cette morphologie expliquerait pourquoi la goutte d'eau ne se tient pas sur leur surface. De plus, un retrait sélectif du PVME des fibres immiscibles avec de l'eau a permis aux fibres immiscibles de passer d'une composition de 70% en PS à environ $95 \pm 2 \%$. Le même test sur les fibres miscibles ne faisait augmenter la composition de PS que de quelques pourcents. Cette observation indique à nouveau que les chaînes de PVME se retrouvent en grande majorité à la surface des fibres immiscibles. Cette morphologie se rapproche de celle d'une fibre cœur et gaine, la gaine ne recouvrant toutefois pas complètement la fibre. Elle explique pourquoi les fibres immiscibles sont malléables alors que les films évaporés à partir du chloroforme possèdent des propriétés mécaniques médiocres.

Le comportement des fibres électrofilées à partir de mélange chloroforme/benzène a aussi été étudié. Il s'est avéré que les fibres, avec ou sans l'ajout de TBAB, présentent une séparation de phases tout comme celles électrofilées à partir du chloroforme seul. Finalement, des mesures polarisées en spectroscopie infrarouge ont permis de déterminer qu'il n'y a aucune orientation moléculaire des chaînes de polymères au sein de la fibre.

Quelques expériences supplémentaires permettraient de confirmer certains résultats et d'étendre ce projet. Par exemple, pour confirmer la présence du PVME en surface de la fibre immiscible, une coupe transversale de la fibre pourrait être observée en microscopie électronique à transmission (TEM). Il a été démontré que les mélanges de PS/PVME peuvent être observés au TEM sans agent de contraste puisque le PVME se dégrade sous le faisceau d'électrons et génère ainsi un contraste.⁷⁰ Ces mesures

permettraient de compléter celles faites en microscopie AFM. Aussi, il aurait été intéressant d'utiliser la microscopie Raman. Il aurait alors été possible de sonder une partie précise de la fibre et d'en analyser la composition avec une résolution spatiale de 1 μm . Cela aurait été très utile pour étudier la séparation de phases des fibres électrofilées à partir du chloroforme.

Il aurait aussi été intéressant d'explorer d'autres sels pour augmenter la conductivité de la solution de benzène. La littérature rapporte l'utilisation du formate de pyridinium pour électrofiler du PS.⁵¹ Ce sel organique est pratique puisqu'il est volatil et se retire donc des fibres électrofilées, ce qui permet d'en utiliser une plus grande concentration dans la solution de départ. Cependant, il faut synthétiser ce sel par une réaction de la pyridine avec l'acide formique.⁵¹ Comme mentionné plus tôt, une grande conductivité permet d'amorcer le jet et de bien l'étirer. Si l'étirement n'est pas assez fort, des billes risquent de se former. Les billes peuvent aussi se former si la tension de surface est trop élevée. Il est donc possible d'ajouter un surfactant pour réduire la tension de surface et prévenir la formation des billes. L'ajout d'un surfactant ionique semble idéale puisqu'il permet en plus d'augmenter la conductivité de la solution.⁸⁹

Certaines questions n'ont pas été abordées dans notre travail et méritent considération. Par exemple, quelles sont les propriétés mécaniques des fibres? Est-ce que la miscibilité augmente le module d'élasticité par rapport aux fibres immiscibles? À cause de leur petite taille, l'analyse des propriétés mécaniques des fibres polymères présente un défi et demande des instruments très sensibles. Des mesures d'élongation à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique (DMA) ont d'ailleurs été entreprises, mais elles étaient peu reproductibles. En effet, le résultat dépendait fortement de l'alignement macroscopique des fibres et leur glissement perturbait l'expérience. Une méthode qui devient de plus en plus populaire consiste à utiliser la pointe d'un microscope AFM pour effectuer un test de flexion à trois points.^{90, 91} Le module d'élasticité est calculé selon le point d'inflexion de la pointe et de la force qui lui est appliquée. Cette méthode présente quelques difficultés, comme la préparation d'une fibre stable sur un support approprié pour le test. Des résultats préliminaires ont été obtenus en électrofilant des fibres de PS

sur des grilles de TEM. La figure 5.1 montre que le rapport de la longueur de la fibre suspendue sur son diamètre est d'environ 20. La littérature rapporte que pour réussir ce genre de test, il faut au minimum un rapport de 10.⁹²

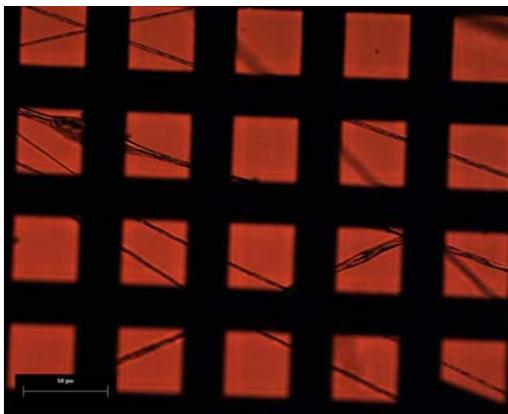


Figure 5.1: Fibres de PS suspendues sur une grille de TEM dont le grillage fait 40 μm . L'échelle de la photographie représente 50 μm .

La préparation de nanotubes par électrofilage coaxial est une méthode qui retient beaucoup d'attention.^{93, 94} Pour ce faire, il s'agit de glisser une seconde aiguille à l'intérieur de l'aiguille principale pour que deux solutions soient électrofilées en même temps. La figure 5.2 montre un exemple d'un tel montage. Si l'intérieur de la fibre est retiré, des nanotubes sont alors formés, sinon la fibre obtenue possède une structure cœur et gaine.⁹⁵ Les difficultés rencontrées lors de l'application de cette technique sont souvent liées à la différence de viscosité entre les deux solutions. Cette problématique a été rencontrée lors de tentatives d'électrofilage coaxial des fibres avec le PS comme gaine et le PVME comme cœur. Il serait intéressant de poursuivre ces travaux pour réussir à obtenir cette structure.

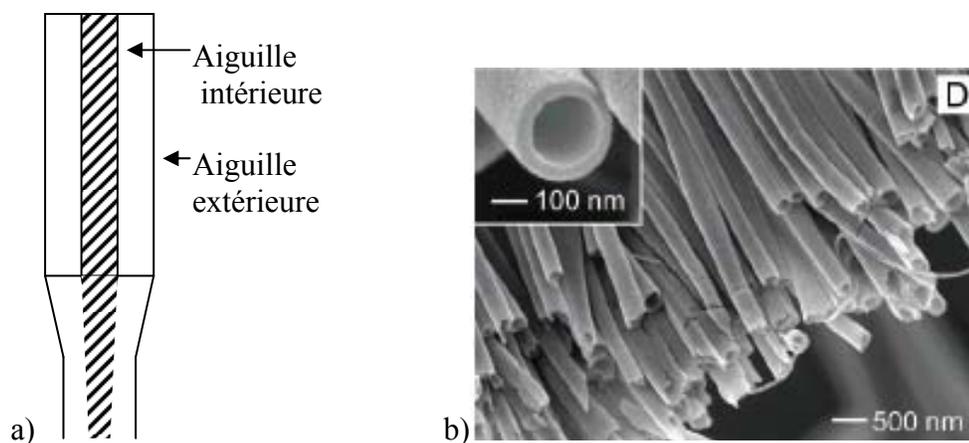


Figure 5.2: a) Schéma de l'aiguille modifiée pour l'électrofilage coaxial et b) nanotubes de poly(vinyl pyridine) préparés par électrofilage coaxial.⁹⁰

Somme toute, les objectifs de ce projet ont été atteints. Les résultats présentés sont les premiers sur les fibres électrofilées à partir de mélanges de PS/PVME et laissent place à de futures études sur ce sujet. Cette étude ouvre aussi de nouvelles portes sur la méthode d'électrofilage, notamment sur l'électrofilage de mélanges miscibles proches de leur transition vitreuse.

BIBLIOGRAPHIE

1. Paul, D. R., Fibers from Polymer Blends, in *Polymer Blends*; Paul, D.R. Newman, S., Eds.; Academic Press: New York, 1978; Vol. 2.
2. Ondarçuhu, T.; Joachim, C., *Europhys. Lett.*, **1998**, *42*, 215.
3. Ma, P. X.; Zhang, R., *J. Biomed. Mater. Res.*, **1999**, *46*, 60.
4. Greiner, A.; Wendorff, J. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 5670.
5. Li, D.; Y. Xia, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1151.
6. Subbiah, T.; Bhat, G. S.; Tock, R. W.; Parameswaran, S.; Ramkumar, S. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, *96*, 557.
7. Yao, J.; Lim, L. K.; Xie, J. W.; Hua, J. S.; Wang, C. H., *J. Aerosol. Sci.*, **2008**, *39*, 987.
8. Bose, G. M.; Recherches sur la cause et sur la véritable théorie de l'électricité, Wittenberg, 1745.
9. Rayleigh, *Philos. Mag*, **1882**, *14*, 184.
10. Cooley, J. F.; États-Unis 692,631, 1902.
11. Morton, W. J.; États-Unis 705,691, 1902.
12. Formhals, A.; États-Unis 1,975,504, 1934.
13. Taylor, G., *Proc. Roy. Soc. Lond. A.*, **1964**, *280*, 383.
14. Taylor, G., *Proc. Roy. Soc. Lond. A.*, **1969**, *313*, 453.
15. Larrondo, L.; Manley, S.-J. R., *J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed.*, **1981**, *19*, 909.
16. Larrondo, L.; Manley, S.-J. R., *J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed.*, **1981**, *19*, 933.
17. Doshi, J.; Reneker, D. H., *J. Electrostat.*, **1995**, *35*, 151.
18. Reneker, D. H.; Chun, I., *Nanotechnology*, **1996**, *7*, 216.
19. Agarwal, S.; Wendorff, J. H.; Greiner, A., *Polymer*, **2008**, *49*, 5603.
20. Yoon, K.; Hsiao, B. S.; Chu, B., *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 5326.

21. Tsai, P. P.; Schreuder-Gibson, H.; Gibson, P., *J. Electrostat.*, **2002**, *54*, 333.
22. Luu, Y. K.; Kim, K.; Hsiao, B. S.; Chu, B.; Hadjiargyrou, M., *J. Controlled Release*, **2003**, *89*, 341.
23. Demir, M. M.; Gulgun, M. A.; Menciloglu, Y. Z.; Erman, B.; Abramchuk, S. S.; Makhaeva, E. E.; Khokhlov, A. R.; Matveeva, V. G.; Sulman, M. G., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1787.
24. Marais, C., *L'Âge du plastique*, L'Harmattan Ed: Paris, 2005.
25. Jarusuwannapoom, T.; Hongrojjanawiwat, W.; Jitjaicham, S.; Wannatong, L.; Nithitanakul, M.; Pattamaprom, C.; Koombhongse, P.; Rangkupan, R.; Supaphol, P., *Eur. Polym. J.*, **2005**, *41*, 409.
26. Wannatong, L.; Sirivat, A.; Supaphol, P., *Polym. Int.*, **2004**, *53*, 1851.
27. Yu, J. H.; Fridrikh, S. V.; Rutledge, G. C., *Polymer*, **2006**, *47*, 4789.
28. Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. H., *Polymer*, **1999**, *40*, 4585.
29. Lee, K. H.; Kim, H. Y.; Bang, H. J.; Jung, Y. H.; Lee, S. G., *Polymer*, **2003**, *44*, 4029.
30. Eda, G.; Shivkumar, S., *J. Mater. Sci.*, **2006**, *41*, 5704.
31. Eda, G.; Shivkumar, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, *106*, 475.
32. Liu, Y.; He, J.-H.; Yu, J.-Y.; Zeng, H.-M., *Polym. Int.*, **2008**, *57*, 632.
33. Megelski, S.; Stephens, J. S.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 8456.
34. Rockwood, D. N.; Chase, D. B.; Akins Jr, R. E.; Rabolt, J. F., *Polymer*, **2008**, *49*, 4025.
35. Casper, C. L.; Stephens, J. S.; Tassi, N. G.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 573.
36. Koombhongse, S.; Liu, W.; Reneker, D. H., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*, **2001**, *39*, 2598.
37. Uyar, T.; Besenbacher, F., *Polymer*, **2008**, *49*, 5336.
38. Zheng, J.; He, A.; Li, J.; Xu, J.; Han, C. C., *Polymer*, **2006**, *47*, 7095.

39. Pellerin, C. Thèse de Doctorat, Université Laval, Québec, Canada, 2002.
40. Bank, M.; Leffingwell, J.; Thies, C., *Macromolecules*, **1971**, *4*, 43.
41. Kwei, T. K.; Nishi, T.; Roberts, R. F., *Macromolecules*, **1974**, *7*, 667.
42. Lu, F. J.; Benedetti, E.; Hsu, S. L., *Macromolecules*, **1983**, *16*, 1525.
43. Djordjevic, M. B.; Porter, R. S., *Polym. Eng. Sci.*, **1982**, *22*, 1109.
44. El-Mabrouk, K.; Belaiche, M.; Bousmina, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, *306*, 354.
45. Nishi, T.; Wang, T. T.; Kwei, T. K., *Macromolecules*, **1975**, *8*, 227.
46. Pellerin, C.; Prud'homme, R. E.; Pézolet, M., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7009.
47. Pellerin, C.; Pelletier, I.; Pézolet, M.; Prud'homme, R. E., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 153.
48. Pellerin, C.; Prud'homme, R. E.; Pézolet, M., *Polymer*, **2003**, *44*, 3291.
49. Xie, J.; Hsieh, Y.-L., *J. Mater. Sci.*, **2003**, *38*, 2125.
50. Shalumon, K. T.; Binulal, N. S.; Shelvamurugan, N.; Nair, S. V., *Carbohydr. Polym.*, **2009**, *77*, 863.
51. Wutticharoenmongkol, P.; Supaphol, P.; Sriksirin, T.; Kerdcharoen, T.; Osotchan, T., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*, **2005**, *43*, 1881.
52. Changsarn, S.; Mendez, J. D.; Weder, C.; Supaphol, P., *Macromol. Mater. Eng.*, **2008**, *293*, 952.
53. Lee, K. H.; Givens, S. R.; Snively, C. M.; Chase, B.; Rabolt, J. F., *Macromolecules*, **2008**, *41*, 3144.
54. Lee, K. H.; Kim, H. Y.; Ryu, Y. J.; Kim, K. W.; Choi, S. W., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*, **2003**, *41*, 1256.
55. Fang, J.; Lin, T.; Tian, W.; Sharma, A.; Wang, X., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, *105*, 2321.
56. Tungprapa, S.; Jangchud, I.; Ngamdee, P.; Rutnakornpituk, M.; Supaphol, P., *Materials Letters*, **2006**, *60*, 2920.
57. Norris, I. D.; Shaker, M. M.; Ko, F. K.; MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.*, **2000**, *114*, 109.

58. Bianco, A.; Bertarelli, C.; Frisk, S.; Rabolt, J. F.; Gallazzi, M. C.; Zerbi, G., *Synth. Met.*, **2007**, *157*, 276.
59. You, Y.; Youk, J. H.; Lee, S. W.; Min, B. M.; Lee, S. J.; Park, W. H., *Materials Letters*, **2006**, *60*, 757.
60. Bognitzki, M.; Frese, T.; Steinhart, M.; Greiner, A.; Wendorff, J. H., *Polym. Eng. Sci.*, **2001**, *41*, 982.
61. Han, S. O.; Son, W. K.; Cho, D.; Youk, J. H.; Park, W. H., *Polym Degrad Stab*, **2004**, *86*, 257.
62. Hong, C. K.; Yang, K. S.; Oh, S. H.; Ahn, J.-H.; Cho, B.-H.; Nah, C., *Polym. Int.*, **2008**, *57*, 1357.
63. Wei, M.; Kang, B.; Sung, C.; Mead, J., *Macromol. Mater. Eng.*, **2006**, *291*, 1307.
64. Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W. E.; Lim, T. C.; Ma, Z., *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific: Singapore, 2005; p 382.
65. Shin, Y. M.; Hohman, M. M.; Brener, M. P.; Rutledge, G. C., *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 1149.
66. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Fong, H.; Koombhongse, S., *J. Appl. Phys.*, **2000**, *87*, 4531.
67. Theron, A.; Zussman, E.; Yarin, A. L., *Nanotechnology*, **2001**, *12*, 384.
68. Givens, S.; Gardner, K.; Rabolt, J. F.; Chase, B., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 608.
69. Teraoka, I., *Polymer solutions: an introduction to physical properties*, John Wiley & Sons: New York, 2002; p 62.
70. Voigt-Martin, I. G.; Leister, K.-H.; Rosenau, R.; Koningsveld, R., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*, **1986**, *24*, 723.
71. Fox, T. G.; Flory, P. J., *J. Polym. Sci.*, **1954**, *14*, 315.
72. Couchman, P. R.; Karasz, F. E., *Macromolecules*, **1978**, *11*, 1156.
73. Utracki, L. A., *Adv. Polym. Technol.*, **1985**, *5*, 33.
74. Aubin, M.; Prud'homme, R. E., *Polym. Eng. Sci.*, **1988**, *28*, 1355.
75. Zetsche, A.; Fischer, E. W., *Acta Polym.*, **1994**, *45*, 168.

76. Lodge, T. P.; McLeish, T. C. B., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5278.
77. Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 76 ed.; CRC: 1995.
78. Lee, L.; Huang, H., *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, *47*, 1135.
79. Honda, T.; Sasada, T.; Sakamoto, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1979**, *18*, 1031.
80. Atkins, P.; De Paula, J., *Chimie Physique*, 2 ed.; De Boeck: 2002.
81. Kang, M.; Jung, R.; Kim, H. S.; Jin, H. J., *Colloids Surf., A*, **2008**, *314*, 411.
82. Menini, R.; Farzaneh, M., *Polym. Int.*, **2008**, *57*, 77.
83. Patankar, N. A., *Langmuir*, **2004**, *20*, 8209.
84. Cassie, A. B. D.; Baxter, S., *Trans. faraday Soc.*, **1944**, *40*, 546.
85. Li, H.; Wang, X.; Song, Y.; Liu, Y.; Li, Q.; Jiang, L.; Zhu, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1743.
86. Kim, J.; Lee, D. S., *Polym. J.*, **2000**, *32*, 616.
87. Liang, Y.; Mauran, D.; Prud'homme, R. E.; Pellerin, C., *Appl. Spectrosc.*, **2008**, *62*, 941.
88. Buffeteau, T.; Desbat, B.; Pézolet, M.; Turlet, J. M., *J Chim Phys* **1993**, *90*, 1467.
89. Lin, K.; Chua, K. N.; Christopherson, G.; Lim, S.; Mao, H. Q., *Polymer*, **2007**, *48*, 6384.
90. Zhou, P.; Wu, C.; Li, X., *Meas. Sci. Technol.*, **2008**, *19*, 115703.
91. Wong, K.; Hutter, J.; Zinke-Allmang, M.; Wan, W., *Eur. Polym. J.*, **2009**, *45*, 1349.
92. Shin, M. K.; Kim, S. I.; Kim, S. J.; Kim, S. K.; Lee, H.; Spinks, G., *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 231929.
93. Li, D.; McCann, J. T.; Xia, Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, *89*, 1861.
94. Sun, Z.; Zussman, E.; Yarin, A. L.; Wendorff, J. H.; Greiner, A., *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1929.
95. Li, D.; Xia, Y., *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 933.

