



HAL
open science

Étude des propriétés thermodynamiques et dynamiques des polymères confinés en géométrie nanoparticules

Chourouk Mathlouthi

► **To cite this version:**

Chourouk Mathlouthi. Étude des propriétés thermodynamiques et dynamiques des polymères confinés en géométrie nanoparticules. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI035 . tel-01511195

HAL Id: tel-01511195

<https://theses.hal.science/tel-01511195v1>

Submitted on 20 Apr 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, mécanique, génie civil, électrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Chourouk MATHLOUTHI

Thèse dirigée par **Yahya RHARBI** et
Co-encadrée par **Françoise DELPECH**

préparée au sein du **Laboratoire Rhéologie et Procédés**
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

Étude des propriétés thermodynamiques et dynamiques des polymères confinés en géométrie nanoparticules

Thèse soutenue publiquement le **Judi 7 Juillet 2016**
devant le jury composé de :

Mr Julian OBERDISSE

DR, Université Montpellier 2

Rapporteur

Mr Frédéric RESTAGNO

CR-HDR, Université Paris Sud

Rapporteur

Mr Anatoli SERGHEI

CR-HDR, Université Lyon 1

Examinateur

Mr Jean-Louis BARRAT

DR, Université Grenoble Alpes

Président

Mr Yahya Rharbi

CR-HDR, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Mme Françoise DELPECH

PR, Université Grenoble Alpes

Co-encadrant

Mr Alain Sylvestre

PR, Université Grenoble Alpes

Invité



REMERCIEMENTS

Merci Allah

A mes chers parents....

A mes frères Ramzi et Zied....

A mon cher frère algérien Nabil....

A ma soeur Ahlem....

Remerciements

Il n'y a guère au monde un plus bel excès que celui de la reconnaissance...

Au bout de ces années de thèse au sein du Laboratoire de rhéologie et Procédés LRP, j'ai le grand plaisir d'exprimer ma grande gratitude envers les personnes en qui j'ai trouvé un grand soutien.

Mes premières pensées se dirigent tout naturellement vers la directrice du laboratoire LRP Madame ElKessi Nadia, cette formidable personne qui est pour moi un symbole de force et une source d'encouragement. Je vous remercie énormément pour tous ce que vous avez fait pour moi soit sur le plan professionnel soit sur le plan personnel. Mille merci..

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Yahya RHarbi , qui m'a fait découvrir l'univers de la recherche dont je rêvais. Il m'a ouvert à de nouveaux horizons et a su partager mon enthousiasme au long de ces années. Je le remercie pour le formidable encadrement qu'il m'a accordé tout au long de ce travail. Je ne peux que le remercier, non seulement pour ses compétences scientifiques, mais aussi pour ses qualités humaines et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie également ma co-encadrante de thèse, Madame Françoise Delpech, qui m'a aidé énormément pour la correction de cette thèse et m'a soutenu toujours jusqu'au bout.

Je remercie sincèrement Monsieur Jean-Louis Barrat, Professeur à l'université Grenoble Alpes, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. J'adresse également ma profonde reconnaissance à Monsieur, Julian Oberdisse, directeur de recherche à l'Université Montpellier 2 et à Monsieur Frédéric Restagno, chargé de recherche à l'Université Paris Sud, pour avoir accepté de juger mon travail et de participer à mon jury de thèse en tant que rapporteurs. Je tiens à remercier aussi Monsieur Anatoli Serghei, d'avoir accepté d'être parmi les membres de jury de ma thèse en tant qu'examinateur. J'ai été aussi particulièrement honorée par la présence dans mon jury de Monsieur Alain Sylvestre, professeur à l'université Grenoble Alpes, je le remercie vivement pour son aide, pour nos fructueuses discussions et son implication dans les expériences de Spectroscopie diélectrique que malheureusement on n'a pas eu le temps de les mettre dans les résultats de cette thèse mais qu'ils seront le sujet d'une prochaine publication scientifique.

Je tiens aussi à mentionner le grand plaisir que j'ai eu à travailler au sein du LRP et j'en remercie tous les membres, particulièrement l'équipe administratif : François, Sylvie, Manon et Claudine pour leurs accueil leurs sourires permanents qui m'encouragent. Je tiens à remercier aussi tous les membres de l'équipe technique Dédier, Eric, Mohamed et particulièrement Frédéric pour son aide, nos diverses discussions qui ont durées des « centaines d'heures » ainsi que sa contribution à ce travail et pour « les milliers des courbes » qu'on a faites.

REMERCIEMENTS

Depuis mon arrivée sur Grenoble, j'ai eu la chance de côtoyer plusieurs personnes qui m'ont assuré les meilleures conditions pour ma réussite. Loin de chez moi, j'ai eu la chance d'être entourée d'un amour familial. Tout d'abord je mentionne, que Allah il m'a envoyé un merveilleux cadeau, qui est la présence d'une personne formidable au sein du laboratoire que avec tout ce qu'on a partagé ensemble depuis notre connaissance jusqu'à aujourd'hui, cette personne est devenue vraiment un être très proche dans ma vie personnelle. Merci pour tous mon cher frère Algérien Nabil, Mille Mercis pour avoir supporté tous mes sauts d'humeur, d'être à mes cotés dans tous mes difficiles moments, je sais que tous les mots du monde ne peuvent pas exprimer ma grande reconnaissance envers toi. Tu es un frère pour toujours. « beraka allahou fik » Merci d'être là dans ma vie

Egalement, j'exprime ma grande reconnaissance ma chère petite Candice qui a rayonné notre bureau depuis son arrivée. Merci « azizti » pour tous ce qu'on a partagé ensemble du bien et du mal ☺. Un grand merci à ma chère copine mexicaine Monica pour tous les bons moments et les voyages partagés ensemble tu es adorable ma belle. Je remercie bien évidemment ma collègue de bureau, Carhel, à la fois très discrète et très présente pour partager avec moi cette force spirituelle qu'on a au fond de nous. Je remercie aussi tous mes collègues, Alexis, Khawla, Souad, Nori, Fiacre, Ouatara, , Abdou, Benjaman, Martinien, Yao et Chong. Un grand merci spécial pour Hamdoullah pour son aide et sa présence dans mes mauvaises moments « merci mon frère ».

Je n'oublie pas à remercier également nos chères stagiaires de 2014 et qui sont devenues des vraies amies : Imen , Mariem et Ardèche. Merci pour les bons moments qu'on a partagé ensemble. A tous mes amies en particulier Samia, Asmahen, pour ne cesser de m'encourager, et m'aimer et, pour me faire constamment sentir à quel point je suis unique... Merci.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans dire un énorme MERCI à ma famille, qui loin des yeux, certes, a toujours été près de mon cœur. Merci mon père pour ton amour immense et ton regard plein de fierté. Merci ma mère pour ta tendresse, tes prières et d'avoir accepté que je sois loin de toi malgré que c'est trop difficile à nos deux. Merci ma grande mère pour tous tes prières qui m'encouragent et me donne encore de confiance que le futur est meilleur. Merci Ramzi , Ahlem et zied pour être ce que vous êtes, des frères et une sœur qui, pour le monde entier je ne cesserai pas d'aimer... Tout ce que je suis est le fruit de vos sacrifices et j'espère être toujours à la hauteur. Qu' Allah vous protège... je vous aime beaucoup.

REMERCIEMENTS

“ On peut prendre un grand plaisir simplement en regardant le monde, mais ce plaisir est accru si les yeux de l'esprit peuvent pénétrer à l'intérieur des objets et voir ce qui s'y passe ”

***Peter Atkins
Oxford, 1987***

RESUME :

L'effet du confinement sur les propriétés physiques des polymères est un sujet d'une importance à la fois fondamentale et académique et est le centre d'un débat scientifique soutenu. La relation entre la transition vitreuse (T_g) et la dynamique des polymères en confinement est notamment le centre d'un débat controversé au sein de la communauté scientifique depuis les deux dernières décennies. Alors que la transition vitreuse mesurée par expansion thermique est diminuée de manière remarquable en films minces, sa dynamique alpha est invariante : ce phénomène est aperçu comme une rupture avec la loi de superposition temps température. Pour chercher l'origine des controverses scientifiques qui en résultent et répondre aux questions posées dans ce débat, on s'intéresse, dans ce travail de recherche, aux propriétés calorifiques des polymères à base de nanoparticules, avec une surface spécifique élevée, confinés en structure compacte. Bien que cette géométrie présente quelques avantages comme une importante surface spécifique et une méthode de préparation générant moins de contraintes résiduelles, relativement peu d'études ont été réalisées sur cette géométrie de confinement comparé à celles portant sur les films minces.

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier le comportement de la T_g et de la dynamique du polystyrène confinés sous forme de nanoparticules dans une structure compacte où les particules sphériques sont séparées par des vides et en les comparant aux polymères massifs correspondants. Nous étudions la cinétique de fermeture des vides inter-particules dans cette géométrie compacte en fonction de la surface libre pour extraire la dynamique α du polystyrène confiné. Nous avons utilisé les résultats des thermogrammes de calorimétrie à balayage différentielle (DSC) de ces particules pour obtenir des informations sur la capacité calorifique C_p . Nous montrons que la capacité calorifique du polystyrène confiné est similaire à celle du polymère massif correspondant dans le régime vitreux et s'écarte de ce comportement entre $T_g - 30^\circ\text{C}$ et T_g . Cet écart devient de plus en plus important avec l'augmentation de la surface libre. Ce phénomène a été attribué à l'existence d'une couche mobile à la surface libre du polystyrène ou à l'existence d'une couche possédant un coefficient de dilatation important. Par contre, nous montrons également que la dynamique α du polymère confiné présente le même comportement que le polymère massif dans cette gamme de température.

Le deuxième volet de cette thèse vise à étudier le mécanisme de vieillissement vitreux du polystyrène confiné dans la géométrie des particules en structure compacte. Nous avons calculé la recouvrance enthalpique lors du vieillissement du polystyrène dans les cas confiné et massif à des différentes températures et temps de vieillissement. Nous montrons que le vieillissement vitreux dépend de la méthode de préparation du polymère et est fortement affecté par le confinement.

Mots clés : Confinement, dynamique de polymère, transition vitreuse, vieillissement, particules, polymérisation.

TABLE DES MATIERES :

Résumé.....	6
Table des matières.....	7
Liste des figures.....	10
Liste des tables.....	17
Introduction générale.....	18
1 Chapitre I : Etude Bibliographique.....	21
1.1 La transition vitreuse :.....	23
1.1.1 Définition de la transition vitreuse :.....	23
1.1.2 Principaux aspects de la transition vitreuse :.....	23
1.1.2.1 Aspects thermodynamiques de la transition vitreuse :.....	23
1.1.2.1.1 Paradoxe de Kauzmann (1948) :.....	25
1.1.2.1.2 Caractère cinétique de la transition vitreuse :.....	26
1.1.2.2 Aspects dynamiques de la transition vitreuse :.....	27
1.1.3 Principaux modèles de la transition vitreuse :.....	27
1.1.3.1 Théorie de volume libre :.....	27
1.1.3.2 Modèle de l'entropie :.....	31
1.1.3.2.1 Théorie de Gibbs-DiMarzio :.....	31
1.1.3.2.2 Théorie d'Adam-Gibbs 1965 :.....	32
1.1.3.2.3 Théorie de Goldstein 1969 :.....	35
1.1.3.3 Modèle de Couplage ou Modèle des effets couplés [Ngai 1979] :.....	36
1.1.3.4 Théorie de couplage des modes (MCT) [Götze 1999]:.....	37
1.2 La relaxation :.....	38
1.2.1 Phénomène de Relaxation : Aspect Micro- et Macroscopique :.....	38
1.2.2 Dépendance en température des temps de relaxation :.....	38
1.2.2.1 Comportement d'Arrhénius :.....	39
1.2.2.2 Comportement de type Vogel-Tammann-Fulcher :.....	39
1.2.3 Les processus de relaxation :.....	40
1.2.3.1 La relaxation principale α :.....	40
1.2.3.2 La relaxation secondaire β :.....	41
1.2.3.3 Couplage α et β :.....	41
1.2.3.4 Equivalence temps- Température :.....	42

TABLE DES MATIERES

1.2.4	Le vieillissement physique : La relaxation structurale :.....	43
1.2.4.1	Définition de vieillissement physique :	43
1.2.4.2	L'effet mémoire :.....	44
1.2.4.3	Recuit sub-Tg(annealing):	45
1.2.4.4	Rajeunissement ou trempe:.....	45
1.3	Effet de confinement sur les propriétés physiques de polymères :.....	45
1.3.1	Notion de confinement des polymères:.....	46
1.3.2	Les géométries de confinement de polymère:.....	46
1.3.3	La transition vitreuse des polymères confinés:	47
1.3.3.1	La transition vitreuse des polymères confinés en 1D en films minces :.....	47
1.3.3.2	La transition vitreuse des polymères confinés en 3D en nanoparticules:.....	55
1.3.4	La dynamique des polymères confinés :	63
1.3.4.1	La dynamique des polymères confinés en 1D :.....	63
1.3.4.2	La dynamique des polymères confinés en 3D :.....	69
2	Chapitre II : Etude expérimentale	79
2.1	Polymérisation en émulsion des latex :	80
2.1.1	Principe :	80
2.1.2	Produits utilisés :.....	82
2.1.3	Dispositif expérimental :.....	83
2.1.4	Protocole expérimental de synthèse des particules de Polystyrène :.....	84
2.2	Caractérisation des polymères synthétisés :	85
2.2.1	Caractérisation des particules :.....	85
2.2.1.1	Taille des particules synthétisées :.....	85
2.2.1.2	Distribution des masses molaires :	89
2.2.2	Caractérisation de charge de surface :.....	91
2.2.2.1	Lavage des suspensions : Purification des latex.....	92
2.2.2.2	Procédure d'échange d'ions :	92
2.2.2.3	Titration conductimétrique :.....	93
2.2.2.4	Analyse élémentaire :	97
2.3	Etude thermique des polymères :.....	100
2.3.1	La capacité thermique ou Capacité calorifique :.....	100
2.3.2	Principe de DSC :.....	101

TABLE DES MATIERES

2.3.3	Appareillage et conditions de mesure :	103
2.3.4	Préparation des échantillons pour les mesures calorimétriques :.....	104
2.3.5	Effet de confinement dans la mesure de la capacité calorifique C_p des particules de PS :	106
2.3.5.1	Énergie de surface des particules :	106
2.3.5.1.1	Cinétique de fermeture des vides et la relaxation dynamique des particules de PS :	110
2.4	Effet de confinement sur le phénomène de vieillissement physique dans les polymères :	111
2.4.1	Vieillissement dans la géométrie de « closed-packed » : les particules côtes à côtes :	112
2.4.2	Vieillissement des particules en suspension :	113
2.4.3	Cas échantillon trempé :	114
2.4.4	Cas des échantillons trempés et vieillis pendant 5h et 48h à 90°C:	115
3	Chapitre III: The heat capacity of confined polystyrene in closed packed particles.	122
3.1	Introduction.....	123
3.2	The heat capacity of confined polystyrene in closed packed particles.....	124
3.3	Conclusion.....	143
4	Chapitre VI: Calorimetric aging studies of polystyrene particles under nanoconfinement..	145
4.1	Introduction	146
4.2	Calorimetric aging studies of polystyrene particles under nanoconfinement.....	147
4.3	Conclusion.....	190
	Conclusion générale	194

LISTE DES FIGURES :

figure 1-1 : representation schematique de l'evolution en fonction de la temperature du volume ou de l'enthalpie (sur la droite (b)) et de la capacite calorifique c_p a pression constante et le coefficient de dilatation isotherme α_p (sur la gauche (a)). 24

figure 1-2 evolution en temperature de l'entropie d'excès relativement au cristal ramene a la variation de l'entropie de fusion du liquide pour le glycerol, $t_m=293$ k, $t_g=186$ k, $t_k=150$ k (donnees tirees de simon et lange 1926)[2]. 26

figure 1-3 : schema en deux dimensions du deplacement d'une molecule vers un trou de la meme taille : representation de la theorie de volume libre .[7]..... 28

on admet ensuite que les mouvements moleculaires sont permis seulement lorsque $v-v_0=v_0$, c'est-a-dire que lorsqu'il existe un trou de meme taille que le volume minimum necessaire pour accommoder un segment. (figure 1-4) 29

figure 1-5 : representation de modele gibbs-dimarzio..... 32

figure 1-6 description de la relaxation α sur toute la gamme de la temperature. 40

ces deux relaxations peuvent se confondre lorsque leur temps de relaxation atteint le meme ordre de grandeur. c'est pourquoi a tres haute temperature, une seule relaxation nommee relaxation α β peut etre observee. à une temperature legerement au-dessus de la transition vitreuse, les relaxations α et β ont souvent des temps caracteristiques similaires, de sorte que leurs spectres se chevauchent. il devient difficile de distinguer les deux contributions.(figure 1-7) 41

figure 1-8 :diagramme de relaxation schematique montrant la relaxation principale α arrhenienne dans l'etat vitreux, la relaxation locale (β) arrheniens sur une large gamme de temperature et la zone de jonction α/β .la temperature de transition vitreuse observee en dsc (schema du haut) correspond a la temperature de la relaxation α pour une frequence de quelques hertz sur le diagramme d'arrhenius. le trait pointille donne la temperature de transition vitreuse obtenue en spectroscopie mecanique, donnee par le changement de pente de la relaxation α 41

figure 1-9 les differents scenarios de jonctions entre les relaxations α et β en fonction de $1/t$.42

figure 1-10 : differentes geometries de confinements. a) polymeres dans des films minces , [32], b) polymere dans des nanopores [33], c) nanocomposite silice/polymere[34] d)nano spheres sur substrat [34]..... 47

figure 1-11 : les differentes formes utilisees pour le confinement des films minces (a) film autosupporte (b) film supporte (c) film multicouche 48

figure 1-12 : des spectres de dsc montrant la diminution de la t_g d'o-terphenyl confine, en fonction de diametres des pores de verres et en comparant les resultats avec celle du polymere massique.[36]. 48

figure 1-13 (a) donnees obtenues a partir d'un scan ellipsometrique. l'echantillon (mw=2900k), d'epaisseur initiale 17.3 nm donne une t_g de 353k. une epaisseur approximative est donnee dans l'axe droit. ce scan a ete fait a partir d'une radiation qui a une longueur d'onde de 387.5 nm et avec un angle d'incidence de 80° .[37], (b) evolution de t_g en fonction de l'epaisseur du film mince de polystyrene pour differentes masses molaires. le trait continu represente le meilleur ajustement des resultats (sauf pour les

LISTE DES FIGURES

deux films les moins epais) en utilisant l'equation (eq.1-18). (triangle: mw= 120k, cercle: mw= 500.8k, carre :mw=2900k) [37]	50
figure 1-14 : compilation de toutes les valeurs de tg mesurees pour les films ps supportes. les valeurs mesurees par differentes techniques utilisees dans les references cites [37][46]. 51	
figure 1-15 : (a)interactions a longue portee du potentiel de van der waals $\phi(d)$ vdw en fonction d'epaisseur du film de ps pour differentes epaisseurs de couche de sio2. (b)dependance de tg de polystyrene deposees sur des couches de silicium (couverts de couche d'oxyde de 1.6 et 290nm d'epaisseurs) la zone grise indique la region ou les resultats des differents groupes sont valables).....	52
figure 1-16 : courbe de tg versus l'epaisseur des films h a differentes masses molaires du polymere.	53
figure 1-17 : tg en fonction de l'epaisseur du film mince, determinee par dsc, lors du refroidissement a deux vitesses differentes (20k/min, 0.2k/min)[53].....	54
figure 1-18 : des valeurs de tg mesurees pour des films minces de ps en fonction d'epaisseurs des films. debut de tg « tg onset » est mesuree a differentes epaisseurs des films et a differentes vitesses de refroidissement. le film de 90nm est pris comme un polymere massique. [55].	55
figure 1-19 : (a) courbes dsc de nanospheres de ps de differentes tailles. les traits continus correspondent au premier cycle de cycle de chauffage et les traits discontinus representent le second cycle de chauffage des echantillons apres un premier chauffage et refroidissement avec une rampe de 20k/min.(b) courbes de la surface par rapport a la fraction de la variation de la capacite calorifique apparente observee lors de la transition vitreuse sur une extrapolation des capacites calorifiques mesurees. [63].....	57
figure 1-20 : modele cœur/peau « core/shell » pour des particules de polystyrene propose par [65].	58
figure 1-21 : variation de Δc_p en fonction du diametre des particules. les donnees illustrent l'existence d'une surface plus mobile de 2.5 nm a 5nm d'epaisseur. les courbes sont calculees a partir de l'equation ci-dessus.	59
figure 1-22 : courbes de dsc des spheres de polystyrene en suspensions aqueuses avec leur polymere massique correspondant. les balayages de chauffage ont ete effectuees a 10 k /min.	59
figure 1-23 : tg en fonction du diametre mesure par cd (triangles rouges) et dsc (cercles bleus).les diamants verts sont pour la dynamique tg mesuree par bds. [69].	60
figure 1-24 : (a)tg des nanospheres de ps en solution aqueuse en fonction de leurs diametres.	61
figure 1-25 : $t_g - t_{g,bulk}$ des nanospheres de pmma en fonction de leurs diametres.....	62
figure 1-26 : courbes de dsc (capacite calorifique c_p et flux de chaleur dh/dt) en fonction de la temperature pour des nanospheres de ps (les deux courbes a gauche) et des nanospheres de pema (les deux courbes a droite).	63
plus recemment, serghei et kremer [89] ont souligne l'impact des conditions de preparation du polymere et son histoire thermique dans l'evolution de la dynamique moleculaire des films minces ainsi que la determination de l'echelle de temps caracteristique des fluctuations spontanees[90]. en particulier, ils ont montre que les films minces recuits	

LISTE DES FIGURES

pendant un temps prolonge a des temperatures au-dessus de T_g peuvent retrouver lentement le comportement de polymere massique. (figure 1-27).....	64
figure 1-28 : (a)perte dielectrique vs temperature a 380hz, montrant la dynamique de la transition vitreuse de films minces de ps a differentes epaisseurs ayant une surface libre. (b)le taux moyen de la relaxation de la dynamique de la transition vitreuse en fonction de l'inverse de la temperature pour les films minces de ps. [91].....	64
figure 1-29 : temps de relaxation obtenus par bds et la calorimetrie alternative ac-calorimetry en fonction de l'inverse de la temperature pour tous les systemes etudies dans la reference [95].	65
figure 1-30. relaxation α a 1200 hz ϵ'' vs temperature pour un film de ps d'epaisseur 63 nm : non recuit, apres 24 h de recuit a 180 °c dans un atmosphere d'azote pur, et apres 1, 2, 5, et 10 h de recuit a la meme temperature dans l'air.	66
figure 1-31. la T_g des films minces de polystyrene en fonction de l'epaisseur pour des differentes vitesses de refroidissement de 1 ou 3k/min (Δ), 50 k/min (\square) and 130 k/min (\circ). la T_g du film 90nm est utilisee comme representative de la T_g du polymere massique. la petite courbe montre T_g en fonction de la vitesse de refroidissement pour les films 90 nm (\bullet), 24 nm (\circ), 11 nm (\blacksquare), 6 nm (Δ), and 5.5 nm (\blacktriangle).....	67
figure 1-32. (a)- relaxation de la surface du polystyrene massique (b) variation de T_g de la surface libre des films minces ps. [79],[99].	68
figure 1-33 : (a) la dependance de T_g des films minces de polystyrene autosupportes ayant des masses molaires elevees. les trais colores sont une re-adaptation a partir de la litterature. (b) les temps de relaxation locales des chaines de ps (923k) de 40nm d'epaisseur en fonction de $1/t$. la courbe discontinue est le fit par la loi vft. la courbe continue est celle du polymere en masse.	69
figure 1-34 : trace de $\langle \tau \rangle$ vs. $1000/t$ pour differentes tailles de nanoparticules compares avec le comportement du ps en masse. points experimentaux sont ps30nm (\bullet), ps42nm (\blacksquare), ps62nm (\blacklozenge), ps93nm (\blacktriangle).....	70
figure 1-35 : composante normalisee de la perte de la permittivite dielectrique en fonction de la temperature pour des nano spheres de ps avec differentes diametres 379nm (cercles bleus), 286nm (triangles verts), 200 nm (losanges violet), 130 nm(triangles rouge); et pour ps massique (des croix noires).....	71
figure 2-1 : mecanisme de polymerisation en emulsion.....	81
figure 2-2 : dispositif experimental de synthese de polymere.....	84
figure 2-3 : le principe de la diffusion dynamique de la lumiere.	87
figure 2-4 : le diametre des particules de ps mesure par diffusion dynamique de la lumiere en phase aqueuse, en fonction de la quantite de sds en mg.	88
figure 2-5 : courbe d'etalonnage de la gpc.....	90
figure 2-6 : courbe de la distribution en masses molaires.	91
figure 2-7: dispositif experimental de titrage conductimetrique.	94
figure 2-8 : courbes de titrage conductometriques des differentes suspensions a differentes tailles des particules.	95
figure 2-9 : volume de naoh a l'equivalence en fonction de $3/r$	96

LISTE DES FIGURES

figure 2-10 : charge de surface en fonction de $3/r$ pour toutes les tailles de particules de polystyrene synthetisees.....	97
figure 2-11 : charge de surface en fonction de $3/r$	98
figure 2-12 : comparaison des resultats de l'analyse elementaire et le titrage conductimetrique de la quantite de groupes de sulfate a la surface des differentes particules synthetisees..	99
figure 2-13 : principe de la calorimetrie differentielle a balayage.	102
figure 2-14 : cellule de l'appareil de dscmettler-toledo.	103
figure 2-15 : courbe de controle de l'etalonnage de l'appareil dsc.	104
figure 2-16 : courbes de dsc d'un echantillon de ps effectuees a differentes vitesses de chauffes.	105
figure 2-17 : la capacite calorifique de l'echantillon de ps de 69nm en fonction de la temperature.(a) le premier chauffage de dsc represente la cp des particules de polystyrene 69 nm dans la structure « close packed». (b) le second chauffage montre l'evolution de la cp des particules de polystyrene 69 nm dans la structure massique.	107
figure 2-18 : la structure des particules de ps pendant (a) le premier chauffage et (b) le deuxieme chauffage.	107
figure 2-19 : le flux de chaleur des differents echantillons de ps de differentes tailles en fonction de la temperature.(la courbe en rose) le premier chauffage de dsc represente le flux de chaleur des particules de polystyrene dans la structure « close packed». (la courbe en noir) le second chauffage montre l'evolution du flux de chaleur des particules de polystyrene dans la structure massique.	108
figure 2-20 : flux de chaleur en fonction de la temperature pour les differentes tailles des particules.	109
figure 2-21 : (a) energie de surface des particules en fonction de $3/r$ (b) la temperature du pic exothermique des courbes de la	
figure 2-22 : l'energie de surface des particules de ps recuit a differentes temperatures (80°C-100°C) en fonction du temps.	110
figure 2-23 : comparaison de la dynamique selon la representation d'angel entre le ps massique de nawez et torkelson [50]et al avec la dynamique de nos nanoparticules.	111
figure 2-24 : courbes de dsc de l'echantillon de polystyrene confine en nanoparticules de 69nm de diametre, recuit a differentes temperatures et a differents temps de recuit.....	113
apres ce traitement thermique, on a chauffe chaque echantillon dans l'etuve a 40°C pour evaporer l'eau et obtenir une poudre et c'est donc l'echantillon en « closed packed structure » trompe qui va etre etudie apres dans la dsc. les resultats sont regroupes dans la figure figure 2-25.	114
figure 2-26 : courbes de dsc des echantillons a differents tailles « trempes ».	114
figure 2-27 : courbes de dsc des echantillons trempes et vieillit 5h a 90°C pour differents tailles.	115
figure 2-28 : courbes de dsc des echantillons trempes et vieillit 48h a 90°C pour differents tailles.	116
figure 3-1. the heat capacity c_p as function of temperature for polystyrene: a) the first heat scan represents the c_p of 69 nm polystyrene particles in close packed structure. b) the second one shows the c_p of 69 nm polystyrene particles in bulk structure.	128

LISTE DES FIGURES

figure 3-2. dsc results for different size of particle (the first heat scan) with each corresponding bulk (the second heat scan).	129
figure 3-3. the surface energy ζ vs. $3/r$	129
figure 3-4: the subtraction of bulk thermogram from particles thermograms for different samples sizes.....	131
figure 3-5 surface charge of particle versus $3/r$ calculated by two methods: elemental analysis the red curve and conductimetric titration the black one.....	133
figure 3-6. thermograms of polystyrene particles and theirs corresponding bulks at different heat rates.	134
figure 3-7. (a) the heat capacities of polystyrene particle at 69 nm annealed for different times at 95°C, (b) the energy under the exothermic peak vs. annealing time at different temperatures (80 ,90, 95 and 100°C).	136
figure 3-8. the comparison of shift factor a_t as function of tg/t between polystyrene bulk(reported from torkelson results and presented with black solid line) and different particles sizes(reported from nawez .results and presented with black squares) the green squares are our results obtained with a polystyrene particles (69nm).	137
figure 3-9. the thickness of the mobile layer (e) as function of temperature for different particles sizes compared to the ediger et al. results. ¹⁶	139
figure 4-1. the first and second heat scan of dsc which corresponds respectively at the cp of particles and the cp of bulk for the standard and quenched particles unaged.	152
figure 4-2. dsc heating scans of the bulk obtained from standard and quenched particles aged at 90°C for 180 min (red curve) for standard particles and 240min (red curve) for quenched particles and the unaged bulk (black curve), both normalized by the sample mass and divided by the heating rate. the enthalpy change on aging, δh_a , is determined from the difference between the areas underneath the curves.	153
figure 4-3. heat capacity, cp , versus temperature curves obtained after increasing annealing times at (a) $t_a=80^\circ\text{C}$ (b) $t_a=90^\circ\text{C}$, (c) $t_a=95^\circ\text{C}$ and (d) $t_a=100^\circ\text{C}$	154
figure 4-4. heat capacity and temperature of endothermic peak as function of annealing times for standard bulk of polystyrene.	154
figure 4-5 : the subtraction between the cp curves of aged time and the cp curves of unaged sample at investigated temperatures (80°C,90°C, 95°C and 100°C).	156
figure 4-6 : recovered enthalpy for standard bulk as a function of aging time at different temperatures(80°C,90°C,95°C and 100°C). recovered enthalpy values were calculated as shown in figure 4-2.	157
figure 4-7. heat capacity, cp , versus temperature curves obtained after increasing annealing times at (a) $t_a=90^\circ\text{C}$, (b) $t_a=95^\circ\text{C}$, (c) and $t_a=100^\circ\text{C}$	158
figure 4-8 : heat capacity and temperature of endothermic peak as function of annealing times of quenched bulk of polystyrene.....	158
figure 4-9 : the subtraction between the cp curves of aged time and the cp curves of unaged sample at investigated temperatures (90°C, 95°C and 100°C).....	159
figure 4-10 : recovered enthalpy for quenched bulk as a function of aging time at different temperatures(90°C,95°C and 100°C). recovered enthalpy values were calculated as shown in figure 4-2.....	160

LISTE DES FIGURES

figure 4-11 : recovered enthalpy for standard and quenched bulks as a function of aging time at different temperatures(90°C,95°C and 100°C).....	161
figure 4-12. the cp of standard sample (black curve) and the cp of quenched sample (red curve) versus temperature.	162
figure 4-13. the cp versus temperature of standard sample (black curve), quenched sample unaged (red curve) and quenched sample aged 5h at 90°C (blue curve).....	162
figure 4-14: heat capacity, cp, versus temperature curves obtained after increasing annealing times at (a) $t_a=80^\circ\text{C}$, (b) $t_a=90^\circ\text{C}$, (c) $t_a=95^\circ\text{C}$, and (d) $t_a=100^\circ\text{C}$	164
figure 4-15 : the evolution of exothermic and endothermic peak as function of time annealing at 80°C and 90°C.	165
figure 4-16 : the evolution of exothermic and endothermic peak as function of time annealing at 95°C and 100°C.	165
figure 4-17: the evolution of the magnitude and the temperature of both exothermic and endothermic peak during annealing at different temperatures for the standard particles of polystyrene.	166
figure 4-18. the $\Delta t(t_a)$ difference between the temperature of the exothermic and endothermic peaks.	166
figure 4-19. the subtraction between the cp curves of aged time and the cp curves of unaged sample (in this case is the standard sample as prepared) at investigated temperatures (80°C, 90°C, 95°C and 100°C).....	167
figure 4-20. recovered enthalpy for standard particles as a function of aging time at different temperatures (80°C,90°C,95°C and 100°C). integration start at 70°C.	169
figure 4-21 : recovered enthalpy of standard particles calculated with an integration borne 70°C.	169
figure 4-22. a) recovered enthalpy for standard particles as a function of aging time at different temperatures (80°C, 90°C, 95°C and 100°C). integration start at 95°C.b) rectified recovered enthalpy of standard particles calculated with an integration borne 95°C.....	169
figure 4-23: the subtraction between the cp curves of aged sample and the cp curves of unaged sample (in this case is the quenched sample) at 80°C, 90°C, 95°C and 100°C.	170
figure 4-24 : recovered enthalpy for standard particles (calculated as mentioned in the case 2) as a function of aging time at different temperatures(80°C,90°C,95°C and 100°C).....	171
figure 4-25 : comparison of the enthalpy recoveries calculated with the different method mentioned above.	171
figure 4-26 : heat capacity, cp, versus temperature curves obtained after increasing annealing times at (a) $t_a=90^\circ\text{C}$, (b) $t_a=95^\circ\text{C}$, and (c) $t_a=100^\circ\text{C}$	173
figure 4-27 . the evolution of the magnitude and the temperature of both exothermic and endothermic peak during annealing at different temperatures of the quenched particles of polystyrene.	173
figure 4-28: the $\Delta t(t_a)$ difference between the temperature of the exothermic and endothermic peaks.	174
figure 4-29. the subtraction between the cp curves of aged sample and the cp curves of unaged sample (in this case is the quenched sample) at 90°C, 95°C and 100°C.	175
figure 4-30 : recovered enthalpy for quenched particles as a function of aging time at different temperatures (90°C,95°C and 100°C).....	175

LISTE DES FIGURES

figure 4-31 : rectified recovered enthalpy for quenched particles as a function of aging time at different temperatures (90°C,95°C and 100°C).....	176
figure 4-32 : enthalpy recovery versus times annealing at different temperature evaluated in three case of analysis methods.....	176
figure 4-33: the heat capacity c_p as function of temperature for standard polystyrene particles and its bulk corresponding measured at different times at 80°C.....	178
figure 4-34. the subtraction between the heat capacity of particles and that of the bulk at the same temperatures and aging times.....	178
figure 4-35 : the heat capacity c_p as function of temperature for standard polystyrene particles and its bulk corresponding measured at different times at 90°C.....	179
figure 4-36 : the heat capacity c_p as function of temperature for standard polystyrene particles and its bulk corresponding measured at different times at 95°C.....	180
figure 4-37 : the heat capacity c_p as function of temperature for standard polystyrene particles and its bulk corresponding measured at different times at 100°C.....	180
figure 4-38 : recovered enthalpy for particles and its bulk corresponding as a function of aging times at different temperatures (80°C,90°C,95°C and 100°C).....	181
figure 4-39 : the heat capacity c_p as function of temperature for quenched polystyrene particles and its bulk corresponding measured at different times.....	182
figure 4-40 : the heat capacity c_p as function of temperature for quenched polystyrene particles and its bulk corresponding measured at 95°C.....	182
figure 4-41 : the heat capacity c_p as function of temperature for quenched polystyrene particles and its bulk corresponding measured at different times at 100°C.....	183
figure 4-42 : rectified recovered enthalpy of quenched particles and its bulk corresponding as a function of aging time at different temperatures (90°C,95°C and 100°C).....	183
figure 4-43 : heat capacity c_p versus temperature as obtained by dsc of 69nm annealed at 90°C at different aging times (0 min, 300 min and 2880 min) in suspension (a) and in bulk (b).....	185
figure 4-44. the subtraction of the heat capacity of unaged sample (particles,69nm or bulk) from the aged one for different aging times.....	185
figure 4-45 : the heat capacities as function of temperature for polystyrene particles at different diameter, aged at 90°C in suspension for 0h, 5h and 48 h.....	186
figure 4-46. heat capacity thermograms of different particles sizes with its bulks aged for the same aging time (0h).....	187
figure 4-47 . heat capacity thermograms of different particles sizes with its bulks aged for the same aging time (5h).....	187
figure 4-48. heat capacity thermograms of different particles sizes with its bulks aged for the same aging time (48h).....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

LISTE DES TABLEAUX :

<i>table 2-1 : caracteristiques de monomere utilise.....</i>	83
<i>table 2-2. caracteristiques physico-chimiques de l'amorceur.</i>	83
<i>table 2-3. caracteristiques physico-chimiques de tensioactif.....</i>	83
<i>table 2-4. recette typique de preparation des particules de polystyrene.</i>	84

Introduction générale :

Pendant ces deux dernières décennies, de nombreux travaux de recherche se sont intéressés au phénomène de nanoconfinement des polymères, en raison de leur potentiel d'utilisation dans les nouvelles nanotechnologies. En effet, on parle de polymères nanoconfinés quand leurs dimensions sont réduites jusqu'à atteindre les tailles caractéristiques qui les composent. Or, quand on cherche à diminuer les dimensions des polymères, des changements de leurs propriétés physiques sont observés. L'activité scientifique autour de ce sujet n'a cessé de croître ces dernières années, aussi bien sur des aspects expérimentaux, théoriques ou numériques, pour comprendre l'origine et expliquer les raisons des déviations des différentes propriétés, en particulier, la température de transition vitreuse et la dynamique. Dans la littérature, plusieurs controverses sont présentées. En ce qui concerne la modification de la transition vitreuse, une augmentation, une diminution ou encore une invariance de la température de la transition vitreuse ont été observées. De même, pour la dynamique de ces polymères confinés, des résultats contradictoires ont été remarqués : des groupes de recherche ont montré par spectroscopie diélectrique à large bande BDS que la dynamique alpha n'est pas affecté par le confinement alors que d'autres ont observé une accélération de la dynamique.

Ces études distinctes ont été menées sur différentes géométries de confinement comme les films minces, les nanotubes, et les nanoparticules. Cependant, les nanoparticules possèdent un confinement isotrope et une surface sur volume (S/V) plus importante que les films minces autosupportés, ce qui leur confère une géométrie de confinement idéale. Pourtant, peu d'études portent sur l'impact du confinement sur la transition vitreuse et la dynamique des nanoparticules confinées.

C'est donc dans cette optique que s'inscrit le travail de cette thèse. Ainsi, comme le titre le laisse percevoir, tout au long de ce manuscrit, il va être question de l'étude des propriétés thermodynamiques et dynamiques des polymères confinés en géométrie de particules, dans le but de comprendre et d'appréhender un peu mieux le concept de transition vitreuse et la dynamique de polystyrène confiné en particules.

Notre travail se présente sous forme de quatre chapitres :

Le chapitre I est consacré à l'étude bibliographique. Nous allons donc, dans ce chapitre introductif, présenter dans un premier temps, les différents aspects de la transition vitreuse ainsi que quelques modèles théoriques utilisés dans la littérature pour décrire ce phénomène.

INTRODUCTION GENERALE

Puis dans une deuxième partie, nous nous pencherons sur le phénomène de relaxation et le vieillissement physique des polymères. Ces derniers phénomènes sont liés à des phénomènes de déplacements moléculaires et de réarrangements structuraux des chaînes. De ce fait, ils évoluent fortement dans le domaine de transition vitreuse.

Au terme de ce chapitre, dans la dernière partie, nous allons présenter le phénomène de confinement et ses géométries et nous synthétisons les différentes controverses liées à l'effet de confinement sur les propriétés physiques des polymères dont la transition vitreuse et la relaxation.

Le chapitre II décrit en premier lieu les méthodes de synthèse et caractérisation des particules de polystyrène : dans cette partie, nous présentons les matériaux ainsi que le procédé de la polymérisation et du lavage des particules de polystyrènes synthétisés. Ensuite, nous décrivons les méthodes utilisées pour la caractérisation des particules et leurs surfaces, à savoir la DLS, la conductimétrie, et l'analyse élémentaire. En deuxième lieu, nous étudions la transition vitreuse et le vieillissement de ces particules synthétisées en commençant par présenter la technique utilisée tout au long de cette thèse, la DSC et nous exposons les protocoles expérimentaux utilisés pour les différents traitements thermiques. Quelques résultats sont présentés dans ce chapitre et leurs discussions sont clarifiées plus en détail dans les chapitres suivants.

Le chapitre III est présenté sous forme d'une publication scientifique soumise à la revue « Macromolécules ». Ce chapitre est consacré en premier lieu à l'étude de la capacité calorifique (C_p) du polystyrène confiné dans la géométrie des nanoparticules. Cette étude calorimétrique est faite en utilisant la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) en comparant le comportement de la C_p du polystyrène confiné à celle du polystyrène massif correspondant. La différence entre les deux comportements en fonction de la température nous a permis de tirer des informations sur l'origine de cette variation pour le polystyrène confiné et qui peut être l'existence d'une couche mobile à la surface des particules qui a un coefficient de dilatation plus important. Cette conclusion a été faite après une étude approfondie sur la caractérisation des particules et leurs charges à la surface. Dans un deuxième lieu, ce chapitre a approfondi aussi le débat de la dynamique alpha du polystyrène confiné à partir des résultats de l'analyse calorimétriques par DSC. On a utilisé une nouvelle méthode d'analyse pour suivre la dynamique alpha en suivant la cinétique de fermeture des vides entre particules constituant le polystyrène confiné. Cette fermeture des vides est traduite par un pic exothermique sur le thermogramme de DSC pendant le premier chauffage du

INTRODUCTION GENERALE

polystyrène en structure confiné dans la zone de transition entre le régime liquide/verre. Ces thermogrammes sont comparés à ceux du polystyrène massif qui est obtenu à partir du même polymère confiné recuit quelques minutes à 140°C après un premier balayage dans la DSC. Ce qui nous permet de comparer la dynamique du polystyrène dans ces deux géométries étudiées dans les mêmes conditions opératoires.

Le chapitre IV de ce manuscrit résume les résultats d'une deuxième publication scientifique. Dans ce chapitre on a étudié un autre sujet qui est le centre de plusieurs débats scientifiques controversés autour de l'effet du confinement dans le vieillissement physique du polystyrène. Ce chapitre commence par une partie descriptive des traitements thermiques utilisés pour étudier le vieillissement des polystyrènes massifs en premier lieu, comparé en second lieu au vieillissement physique des polystyrènes confinés en particules ; l'effet du confinement pendant le processus de vieillissement en est ensuite déduit. Le fait marquant de cette étude réside dans l'interprétation des pics endothermiques et exothermiques apparaissant sur les thermogrammes du DSC afin d'évaluer la recouvrance enthalpique et suivre le vieillissement en fonction du temps et des températures de recuit. Dans une deuxième partie de ce chapitre, on s'est intéressé à étudier l'effet du confinement sur le processus de vieillissement en suspension du polystyrène confiné en particules avec des diamètres des particules utilisées variant de 45 nm jusqu'à 760 nm en fonction du temps de recuit. Nous avons observé que le processus de vieillissement est affecté par le confinement dans cette géométrie.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion qui souligne les résultats les plus remarquables obtenus sur ces sujets qui présentent un fort enjeu pour l'exploitation des propriétés thermodynamiques et dynamiques des polymères confinés.

1 Chapitre I : Etude Bibliographique

Sommaire

1	Chapitre I : Etude Bibliographique	21
1.1	La transition vitreuse :	23
1.1.1	Définition de la transition vitreuse :	23
1.1.2	Principaux aspects de la transition vitreuse :	23
1.1.2.1	Aspects thermodynamiques de la transition vitreuse :	23
1.1.2.1.1	Paradoxe de Kauzmann (1948) :	25
1.1.2.1.2	Caractère cinétique de la transition vitreuse :	26
1.1.2.2	Aspects dynamiques de la transition vitreuse :	27
1.1.3	Principaux modèles de la transition vitreuse :	27
1.1.3.1	Théorie de volume libre :	27
1.1.3.2	Modèle de l'entropie :	31
1.1.3.2.1	Théorie de Gibbs-DiMarzio :	31
1.1.3.2.2	Théorie d'Adam-Gibbs 1965 :	32
1.1.3.2.3	Théorie de Goldstein 1969 :	35
1.1.3.3	Modèle de Couplage ou Modèle des effets couplés [Ngai 1979] :	36
1.1.3.4	Théorie de couplage des modes (MCT) [Götze 1999]:	37
1.2	La relaxation :	38
1.2.1	Phénomène de Relaxation : Aspect Micro- et Macroscopique :	38
1.2.2	Dépendance en température des temps de relaxation :	38
1.2.2.1	Comportement d'Arrhénius :	39
1.2.2.2	Comportement de type Vogel-Tammann-Fulcher :	39
1.2.3	Les processus de relaxation :	40
1.2.3.1	La relaxation principale α :	40
1.2.3.2	La relaxation secondaire β :	41
1.2.3.3	Couplage α et β :	41
1.2.3.4	Equivalence temps- Température :	42
1.2.4	Le vieillissement physique : La relaxation structurale :	43

CHAPITRE I : Etude bibliographique

1.2.4.1	Définition de vieillissement physique :	43
1.2.4.2	L'effet mémoire :	44
1.2.4.3	Recuit sub-Tg(annealing):	45
1.2.4.4	Rajeunissement ou trempe:	45
1.3	Effet de confinement sur les propriétés physiques de polymères :	45
1.3.1	Notion de confinement des polymères:	46
1.3.2	Les géométries de confinement de polymère:	46
1.3.3	La transition vitreuse des polymères confinés: :	47
1.3.3.1	La transition vitreuse des polymères confinés en 1D en films minces :	47
1.3.3.2	La transition vitreuse des polymères confinés en 3D en nanoparticules:.....	55
1.3.4	La dynamique des polymères confinés :	63
1.3.4.1	La dynamique des polymères confinés en 1D :	63
1.3.4.2	La dynamique des polymères confinés en 3D :	69

1.1 La transition vitreuse :

1.1.1 Définition de la transition vitreuse :

Les propriétés thermodynamiques, dynamiques et mécaniques des polymères dépendent fortement de la température. Dans la plupart des cas, un polymère à basse température présente un état vitreux « rigide ». Lorsque la température augmente, le polymère passe par un état de transition, pour une plage de températures spécifique à chaque polymère, et il se ramollit et devient caoutchoutique. Cette transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est connu sous le nom de « la transition vitreuse » et la température correspondante est appelée conventionnellement « la Température de transition vitreuse T_g ».

La dénomination « zone de transition vitreuse » dérive du fait que les matériaux polymères ont, dans le domaine d'élasticité d'origine énergétique (état vitreux), un comportement analogue au verre.

En augmentant la température, l'énergie thermique fournie aux molécules augmente leur mobilité : les chaînes deviennent plus mobiles, des changements de conformations se produisent, et le nombre de liaisons de Van der Waals, de faible intensité, diminue ce qui libère les mouvements moléculaires. Le polymère se déforme sous l'effet de ces forces de Van Der Waals et on peut assister à une phase d'écoulement visqueux qui correspond aux désenchevêtrements de chaînes.

La transition vitreuse présente une phénoménologie assez semblable pour tous les polymères amorphes, mais aussi de grandes disparités qui rendent la compréhension globale de la physique de la transition vitreuse difficile à cause des différents aspects qu'elle peut avoir.

1.1.2 Principaux aspects de la transition vitreuse :

1.1.2.1 Aspects thermodynamiques de la transition vitreuse :

Le passage de l'état liquide à un état solide vitreux peut être suivi par la mesure des grandeurs thermodynamiques de polymères tels que l'enthalpie H , le volume V , en fonction de la température. Dans ce cas la transition vitreuse est considérée comme transition de premier ordre et elle est déterminée dans la zone où il existe un changement des grandeurs thermodynamiques (H et V).

Tandis que, on parle d'une transition du second ordre lorsque les dérivées secondes des potentiels thermodynamiques subissent une discontinuité (dérivées premières des propriétés d'ordre 1) Cette discontinuité est détectée seulement sur des propriétés telles que la chaleur spécifique, C_p ou le coefficient thermique de dilatation volumique α , qui sont définis respectivement comme suit :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad 1-1$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad 1-2$$

où :

H ($J.kg^{-1}$) : enthalpie du polymère

T (K) : température du polymère

C_p ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) : chaleur spécifique à pression constante

α (K^{-1}) : coefficient thermique de dilatation volumique à pression constante

V (m^3) : volume

p (Pa) : pression

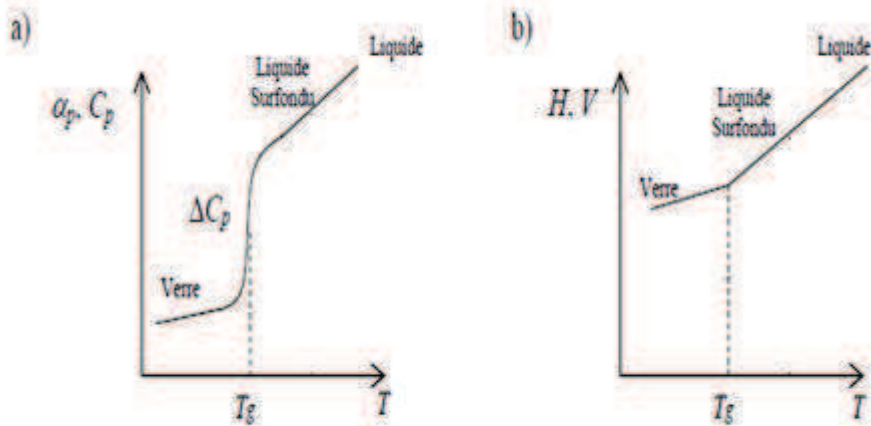


Figure 1-1 : Représentation schématique de l'évolution en fonction de la température du volume ou de l'enthalpie (sur la droite (b)) et de la capacité calorifique C_p à pression constante et le coefficient de dilatation isotherme α_p (sur la gauche (a)).

Le passage par la zone de transition vitreuse montre une discontinuité de C_p , la chaleur spécifique du verre tendant vers celle du liquide. L'influence de l'entropie S , grandeur importante dans des systèmes désordonnés, est mise en évidence par la variation de C_p à la température de transition vitreuse T_g . Les valeurs de la C_p proviennent de contributions vibrationnelles : les degrés de liberté conformationnels dans l'état surfondu.

La variation d'entropie est décrite par l'équation suivante à une valeur T :

$$dS = C_p \frac{dT}{T} = C_p d(\ln T) \quad 1-3$$

où S ($J.K^{-1}$) : entropie

On peut donc représenter l'entropie qui indique l'état vitreux. La variation rapide de l'entropie d'un liquide sous l'effet d'une variation de la température indique que la structure du liquide sous refroidi métastable change quand la température s'approche de la T_g . Pour cela, on procède en plusieurs étapes. C_p^l et C_p^s désignent respectivement la chaleur spécifique du liquide (et liquide surfondu) et du solide. Cette évolution rapide de l'entropie du liquide métastable conduit les courbes de l'entropie du solide et celle du liquide sous-refroidi, à se rejoindre à une température virtuelle T_K appelée température de Kauzmann.[1]

1.1.2.1.1 .Paradoxe de Kauzmann (1948) :

Kauzmann a montré, en extrapolant à basse température les propriétés à l'équilibre (volume, enthalpie, entropie...), que, pour une température T_K inférieure à T_g mais largement supérieure à $0K$, l'entropie du liquide surfondu devenait inférieure à l'entropie du solide ($S_{\text{liquide}} < S_{\text{solide}}$). Cela contredit le troisième principe de la thermodynamique et il est paradoxal que le liquide surfondu puisse posséder une entropie plus faible que celle du solide, en dessous de T_K . (Figure 1-2) La température T_K se détermine donc, par la condition : $\Delta S=0$ (Constatation dite paradoxe de Kauzmann ou connu aussi sous le nom de crise entropique).

On peut donc faire l'hypothèse de l'existence d'une transition de phase se produisant entre T_g et T_K . De ce fait, la transition vitreuse est une transition de phases dans le sens thermodynamique, mais elle est obscurcie par des effets cinétiques.

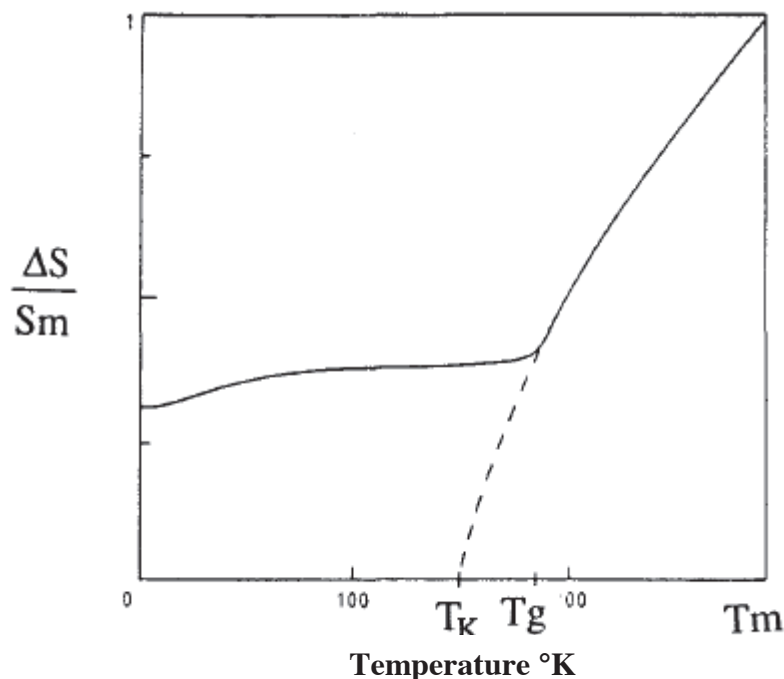


Figure 1-2 Evolution en température de l'entropie d'excès relativement au cristal ramené à la variation de l'entropie de fusion du liquide pour le glycerol, $T_m=293$ K, $T_g=186$ K, $T_K=150$ K (Données tirées de Simon et Lange 1926)[2].

1.1.2.1.2 Caractère cinétique de la transition vitreuse :

La majeure partie des travaux concernant la thermodynamique des verres a pour objectif de tenter de résoudre le paradoxe de Kauzmann. Les aspects cinétiques de cette transition vitreuse ont été mis en avant afin d'expliquer ces paradoxes.

L'évolution des paramètres thermodynamiques (volume, enthalpie, entropie) en fonction de la température montre que la transition vitreuse n'est ni une transition du premier ordre, ni une transition du deuxième ordre. Elle n'est pas une transition au sens thermodynamique mais elle a un caractère cinétique. Ce caractère implique que la température T_g n'est pas strictement définie mais elle dépend de la nature des paramètres étudiés. Il convient plutôt de parler de domaine de « transition vitreuse » plutôt que d'une température de transition vitreuse. Par conséquent, la transition vitreuse est un phénomène cinétique correspondant au croisement de l'échelle des temps propres à l'expérience avec celle des temps caractéristiques des relaxations structurales. Donc l'apparition de ce domaine de transition vitreuse dépend ainsi de la vitesse de refroidissement et de chauffe du système. Ceci se vérifie aisément de façon expérimentale par la technique d'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (en anglais,

Differential Scanning Calorimetry ou DSC). Une vitesse de chauffage plus élevée décale la zone de transition vitreuse, vers les hautes températures.

1.1.2.2 Aspects dynamiques de la transition vitreuse :

Une des méthodes principales utilisées pour établir l'aspect dynamique de la transition vitreuse est le suivi de la viscosité ou du temps de relaxation du système. Pendant le refroidissement d'un liquide vitrifiable et au voisinage de T_g , la transition vitreuse est caractérisée par une augmentation très importante de la viscosité η du système et le temps de relaxation devient comparable au temps de l'expérience qui représente le temps caractéristique de la propriété physique mesurable pour atteindre l'équilibre. Lorsqu'on refroidit un liquide, on observe un blocage mutuel des unités structurales, en relation avec l'augmentation brutale du temps de relaxation. La variation de ces paramètres est due à la fréquence du mouvement moléculaire relativement liée au temps de mesure, et non à l'existence d'une transition thermodynamique. Cet aspect sera plus détaillé dans la prochaine section consacrée aux modèles théoriques de la transition vitreuse.

1.1.3 Principaux modèles de la transition vitreuse :

Nous allons présenter dans ce paragraphe brièvement quelques modèles théoriques qui décrivent la transition vitreuse. Pour l'instant, aucun modèle théorique n'est tout-à-fait satisfaisant pour comprendre entièrement les observations expérimentales de la variation de la transition vitreuse. Différentes théories ont été proposées pour essayer de décrire le ralentissement visqueux observé au voisinage de la température de transition vitreuse. Nous allons décrire ici de manière brève quelques-unes.

1.1.3.1 Théorie de volume libre :

A la suite des travaux d'Eyring en 1936 [3] [4], le concept de volume libre a été introduit pour expliquer les mouvements moléculaires d'un liquide qui ont lieu lorsqu'une molécule échange sa place avec un trou (lacune). Par la suite dans les années 60, Cohen et Turnbull [5] [6] ont proposé un modèle fondé sur la notion de volume libre qui suppose que

le mouvement d'une molécule ne peut avoir lieu que si le trou, vers lequel cette molécule va sauter, possède un volume supérieur ou égal à un volume critique.

Selon cette théorie, la mobilité des chaînes polymères à l'approche de la transition vitreuse est régie par l'existence de sites vacants et d'un volume critique nécessaire pour que le réarrangement des espaces vides autour de l'entité relaxante se produise sans apport d'énergie. Lors de ce processus de réarrangement, des molécules et des trous voisins changent de place mutuellement, telle qu'il est illustré sur la Figure 1-3. Ce mouvement est provoqué par l'agitation thermique. Lorsque la température augmente, le matériau se dilate, le volume libre augmente jusqu'à atteindre la valeur du volume critique. Le réarrangement est alors possible sans apport d'énergie et l'entité moléculaire mise en jeu peut alors relaxer.

Ce modèle repose sur l'hypothèse qu'un liquide contient des "trous" puisque le volume moyen par molécule est plus grand que le volume d'une molécule. Chaque molécule est coincée dans une cage formée par ses voisines qui s'ouvre occasionnellement grâce à une fluctuation de densité, et en sort si le volume disponible est suffisant. La taille moyenne de ces cages est V_m tend à V_0 (la taille qu'elles auraient en l'absence d'agitation thermique) et on s'attend à une distribution uniforme de V_m parmi les cages. Lorsque la probabilité d'avoir un espace libre de volume devient trop faible : le liquide devient un verre. La transition vitreuse aurait alors lieu à un volume fixé. En même temps il y a un brusque augmentation du coefficient de dilatation thermique α , et de la capacité calorifique C_p , due à la libération de mouvements moléculaires.

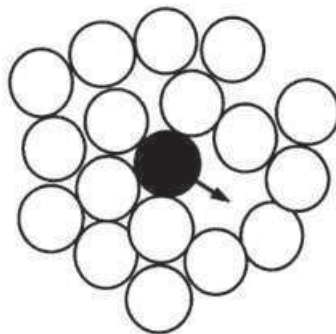


Figure 1-3 : Schéma en deux dimensions du déplacement d'une molécule vers un trou de la même taille : Représentation de la théorie de volume libre .[7]

La dilatation thermique particulière des liquides par rapport aux solides cristallins est à l'origine du concept de volume libre. En effet, l'expansion de la phase liquide du matériau est

due, d'une part, à la vibration des unités de répétition (UR) et, d'autre part, à la formation de sites vacants, trous, au sein du système polymère.

L'ensemble des trous est appelé volume libre (free volume). Il constitue une fraction de volume inoccupée par des unités de répétition UR. La variation de la fraction de volume libre (f) en fonction de la température peut être écrite en fonction de la T_g , de la fraction de volume libre à la T_g , f_0 , et du coefficient d'expansion du volume libre α_f par l'équation suivante :

$$f = f_0 + \alpha_f (T - T_g) \quad 1-4$$

où f (%) : fraction de volume libre

f_0 (%) : fraction de volume libre à la température de transition vitreuse

α_f (K⁻¹) : coefficient d'expansion de la fraction du volume libre

La distribution ainsi que la taille des trous évoluent avec la température. A la T_g , ces volumes libres V_f ne sont plus suffisants pour assurer les mouvements moléculaires caractéristiques d'un liquide, les molécules ainsi que les trous sont quasiment figés et le système devient vitreux. Un volume libre critique est nécessaire pour le déplacement simultané d'un segment de polymère et d'un trou à partir de leur position initiale.

On définit alors le volume libre moyen V_{fm} : [7]

$$V_{fm} = 0 \quad \text{pour } T < T_0 \quad 1-5$$

$$V_{fm} = V_0 (\alpha_l - \alpha_v) (T - T_0) \quad \text{pour } T > T_0 \quad 1-6$$

On admet ensuite que les mouvements moléculaires sont permis seulement lorsque $V - V_0 = V_0$, c'est-à-dire que lorsqu'il existe un trou de même taille que le volume minimum nécessaire pour accommoder un segment. (Figure 1-4).

En admettant que la viscosité η soit proportionnelle au temps de τ . L'équation 1-7 rappelle l'expression empirique établie par Vogel, Tamman et Fulcher dans les années 1920 qui est formellement identique à l'équation de Williams, Landel et Ferry (WLF).

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{-A}{T-T_0}\right) \quad 1-7$$

avec :

η la viscosité du polymère

A : une constante qui ne dépend pas de la température.

T_0 : appelée la température de Vogel, est la température inférieure à T_G pour laquelle la viscosité diverge.

Donc, dans cette théorie, le temps de relaxation obéit à l'équation WLF et s'écrit comme suit :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{V_0}{V_{fm}}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{-\Delta\alpha^{-1}}{T-T_0}\right) \quad 1-8$$

avec :

$\tau(T)$: temps de relaxation en secondes

V_{fm} : le volume libre moyen

T (K) : la température en K

τ_0 en secondes et T_0 en K: sont des constantes qui dépendent pas de la température et ils sont propos au système étudié.

Le coefficient de dilatation de la fraction volumique α_f est défini comme suit :

$$\alpha_f = \Delta\alpha \frac{V_m}{\beta V^*} \quad 1-9$$

Avec :

$\Delta\alpha = (\alpha_l - \alpha_g)$ avec α_l et α_g sont respectivement le coefficient de dilatation de liquide et de solide.

V_m : volume moléculaire

β : facteur de recouvrement entre cage compris entre 0.5 et 1

V^* : le volume minimal de la cavité pour qu'un atome puisse y sauter.

Malgré le succès et l'utilisation très répandue du concept simple de volume libre, de nombreuses réserves ont été émises à propos de cette théorie[8] . Maintenant on devrait s'interroger sur la validité de ce concept de volume libre dans le domaine proche du domaine de la transition vitreuse : Cohen et Turnbull, [5] [6] eux-mêmes, soulignaient que le respect des hypothèses sur lesquelles ce concept a été développé n'est valable que si l'interaction entre les unités structurales voisines n'est pas trop forte, soit à des températures supérieures $T_g + (50 \text{ à } 100\text{K})$. Cette théorie est essentiellement adaptée à la description des phénomènes à hautes températures, car elle ne tient pas en considération l'activation thermique des phénomènes. Il est reconnu aujourd'hui que ce concept ne permet pas à lui seul, de caractériser l'état vitreux. Par exemple, la connaissance du volume spécifique n'est pas suffisante pour prédire la réponse du matériau, ayant une histoire thermique comme était montré par Kovacs[9], ou ayant subi une déformation présentée par Quinson [10] .En fait, il est clair qu'il faut tenir compte des barrières d'énergie que doivent franchir les unités structurales en mouvement. C'est bien ce qui est inclus dans les modèles de l'entropie que nous allons présenter par la suite.

1.1.3.2 Modèle de l'entropie :

1.1.3.2.1 Théorie de Gibbs-DiMarzio :

Les débuts de l'approche thermodynamique à T_g , pour interpréter les relaxations des liquides formant des verres, remontent à la publication en 1958 de la théorie de Gibbs et DiMarzio.[11] Cette théorie repose sur l'idée de l'existence d'une transition fondamentale, qui a ses origines dans le paradoxe de Kauzmann.

En diminuant suffisamment la température, on devrait toujours rencontrer un régime de températures $0 < T < T_2$ où le liquide a moins d'entropie que le solide, ce qui contredit au 3^{ème} principe de la thermodynamique comme était mentionné dans le paragraphe (Aspects thermodynamiques de la transition vitreuse).[12]

A une température proche de la température de transition vitreuse, la dynamique serait dominée par l'existence de barrière d'énergie potentielle supérieure à l'énergie thermique disponible dans le système. La relaxation serait alors liée à des processus thermiquement activés permettant au système de passer d'un minimum de l'énergie potentielle à un autre.

Le ralentissement visqueux serait alors une conséquence de la diminution du nombre de minima potentiellement accessibles. Les barrières énergétiques à franchir à T_g seraient tellement importantes que la transition de phase correspondant à l'annulation de l'entropie conformationnelle prendrait un temps infini et ne serait donc jamais vraiment observée.[13]

Selon cette théorie, le polymère et son environnement sont modélisés par un réseau bidimensionnel de type Flory-Huggins Figure 1-5.[14] Chaque unité de base de la chaîne (monomère) est contenue dans une case. Il y a donc des trous dans le réseau et la mobilité des chaînes est possible par permutation entre un monomère et un trou. Une énergie est associée aux trous et une autre est associée à la flexion des liaisons. Cette théorie prend en compte des paramètres tels que la longueur des chaînes, la rigidité et le degré de connectivité. Quand on abaisse la température, la contraction de volume entraîne une diminution du nombre de trous et l'entropie conformationnelle due à la permutation chaîne-trou diminue. La transition vitreuse intervient donc au moment où l'entropie conformationnelle atteint la valeur 0.

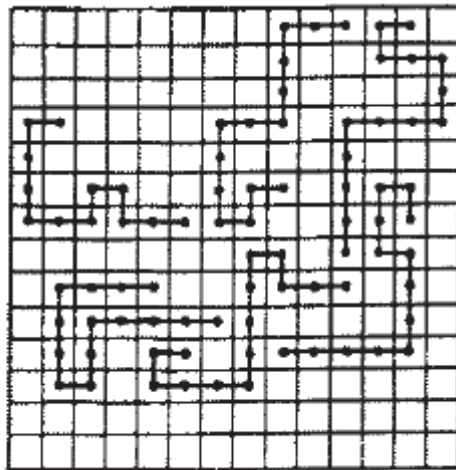


Figure 1-5 : Représentation de modèle Gibbs-DiMarzio.

1.1.3.2.2 Théorie d'Adam-Gibbs 1965 :

La théorie d'Adam-Gibbs est la première à avoir introduit dans les années soixante le concept du mouvement coopératif afin d'expliquer le ralentissement visqueux et de corrélérer les aspects thermodynamiques et cinétiques de la transition vitreuse sans évoquer la notion d'équilibre via l'entropie conformationnelle (S_c). [15]

Cette théorie considère l'entropie conformationnelle S_c comme la quantité fondamentale qui détermine le temps de relaxation. Cette entropie est liée au nombre de molécules engagées

dans un réarrangement coopératif sous l'effet d'une fluctuation thermique. Ce réarrangement s'effectue au sein d'une "coopérative rearranging region" ou CRR (une CRR est un ensemble de Z segments qui relaxent ensemble d'une façon indépendante de leur environnement en atteignant une fluctuation thermique suffisante) [16][17]. Ces régions sont caractérisées par une longueur, ξ , qui décrit une CRR. À l'approche de la T_g , le nombre de segments impliqués dans les CRR augmente d'une façon importante et la probabilité de trouver des CRR qui ont assez d'énergie pour franchir la barrière énergétique de transition coopérative est trop faible. Cela conduit à une diminution de l'entropie conformationnelle liée au nombre d'états accessibles. Selon cette théorie la taille (Z) de la région impliquée dans la dynamique vitreuse augmente avec la diminution de température.

Ce processus est responsable de l'annulation de l'entropie à la température T_K , à laquelle la taille des CRR diverge. Adams et Gibbs, ont ainsi pu relier la dépendance en température du temps de relaxation des systèmes vitreux avec la dépendance en température de la taille des régions se réarrangeant de manière coopérative.

En considérant maintenant un système de n particules et en supposant qu'il est constitué de n agrégats de taille z^* , la taille z^* peut être exprimée en fonction de l'entropie du sous-système ($S_c^* = S_c/n$) et de l'entropie conformationnelle S_c du système : [18]

$$Z^* = \frac{nS_c^*}{S_c} \quad 1-10$$

Où :

n : nombre d'agrégats

z^* : taille de l'agrégat

S_c : (J/K) entropie conformationnelle

S_c^* : (J/K) entropie conformationnelle du sous-système considéré

En considérant que le temps de relaxation macroscopique (τ_c) est inversement proportionnel à la probabilité moyenne du mouvement coopératif, on obtient la relation finale du modèle Adam-Gibbs qui relie ce temps à l'entropie conformationnelle:

$$\tau_c(T) = Ae^{(C/TS_c)} \quad 1-11$$

avec :

$$C = S_c^* \Delta\mu / k_b \quad 1-12$$

La théorie Addams-Gibbs établit un lien direct entre l'aspect dynamique (le temps de relaxation) et l'aspect thermodynamique (l'entropie conformationnelle) de la transition vitreuse.

Cela permet de justifier la diminution de l'entropie conformationnelle par l'augmentation du nombre de molécules bougeant de manière coopérative. De plus, cet argument permet de dériver la loi de Vogel-Fulcher-Tamman et de relier la divergence du temps de relaxation au paradoxe de Kauzmann, la divergence ayant lieu à la température T_k où ΔS s'annule. [14]

La théorie d'Adam et Gibbs repose sur la supposition d'une distribution uniforme de l'entropie de configuration, ce qui est certainement une hypothèse grossière pour les systèmes désordonnés. Néanmoins, elle offre une base intéressante pour la description des mouvements coopératifs et elle était l'idée d'origine de plusieurs extensions.

Cependant, la dépendance de l'entropie conformationnelle en fonction de la température ne peut être déterminée qu'à partir de l'excès d'entropie, ΔS , défini en tant que différence entre l'entropie du liquide surfondu et celle de la phase vitreuse. Cet excès d'entropie est associé à la différence de la capacité calorifique, ΔC_p , entre les deux phases calculée par des méthodes calorimétriques. L'excès d'entropie est donné par la relation suivante :

$$\Delta S(T) = \int_{T_k}^T \frac{\Delta C_p}{T'} dT' = K \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T} \right) \quad 1-13$$

avec :

ΔS l'excès de l'entropie conformationnelle.

ΔC_p : la différence de la capacité calorifique entre deux phases.

K : constante ne dépend pas de la température.

T_k : la température de Kauzmann.

Pour obtenir l'équation empirique VFT, Il était supposé dans la théorie d'Adams et Gibbs que la T_k se coïncide avec la température de Vogel, T_0 où le temps de relaxation diverge.

Plusieurs groupes de recherche ont confirmé la validité du modèle d'Adams et Gibbs, comme Cangialosi et al.[19] Mais dans le cas des polymères confinés, le modèle Adams et Gibbs ne peut pas expliquer l'origine de la réduction de la T_g , car le polymère confiné se caractérise par une réduction de ses degrés de liberté par rapport au polymère massique ce qui mène à une diminution de l'entropie conformationnelle S_c et une augmentation de la T_g qui n'est pas observé expérimentalement. Donc dans ce cas ce concept n'est plus valide. [14]

1.1.3.2.3 Théorie de Goldstein 1969 :

En 1969, Goldstein [20] a montré que la dynamique des verres peut être décomposée en une partie vibrationnelle et une partie conformationnelle , en partant du fait qu'à basse température les particules d'un liquide visqueux oscillent longtemps autour de leur position d'équilibre et ne sautent que rarement à un autre minimum local.[20]

Par conséquent, la fonction de partition du système peut être également divisée en deux termes: un qui décrit les vibrations et l'autre terme dédié aux variations conformationnelles. De même, l'entropie du système peut être représentée par deux termes : un qui caractérise les degrés de liberté vibrationnelles (S_v) et un autre qui détermine les degrés de liberté conformationnelles (S_c).

Goldstein a examiné la fonction de partition et il a inclut un terme conformationnel et un terme relié au volume libre et il a obtenu la relation suivante : [21]

$$\Delta C_p = \frac{d}{dT} \left[\left(RT^2 \frac{d \ln Z_c(T)}{dT} \right) / P \right] - \left[\frac{d}{dT} - \left(RT^2 \frac{d \ln V_h}{dT} \right) + \frac{dH_0}{dT} + \frac{3R}{2} \right] \quad 1-14$$

Avec :

Z_c : c'est la fonction de partition conformationnelle des chaines isolées à une température T.

V_h : c'est le volume libre correspond à une unité structurale.

P : le degré de la polymérisation.

H_0 : Énergie de cohésion intermoléculaire pour mole d'unité structurale.

Le premier et second terme de l'équation sont caractérisés respectivement par les contributions Δc^c et Δc^h . Tandis que les deux autres termes reflètent le changement de la capacité calorifique vibrationnelle à la Tg.

Goldstein a étudié soigneusement les origines possibles de changement de la contribution vibrationnelle durant la transition vitreuse. Il a conclu, qu'il est très difficile d'identifier expérimentalement la nature de ces changements parce qu'il y a des relations sous vitreuses (relaxations secondaires) qui peuvent aussi contribuer de la même manière à la capacité calorifique. [22]

1.1.3.3 Modèle de Couplage ou Modèle des effets couplés [Ngai 1979] :

Les molécules d'un liquide visqueux oscillent autour de leur position d'équilibre et, après un certain temps, qui dépend de la nature du liquide surfondu, sautent à un nouveau minimum local. Cela a été interpréter au début des années 80 par Ngai [23] dans le cadre du modèle des effets couplés, par l'existence de deux régimes de dynamique qui gouvernent le processus de la relaxation, séparés par un temps de coupure « t_c ». Ces deux dynamiques sont caractérisées par deux types de mouvements distincts au sein des liquides surfondus, un mouvement vibrationnel et un mouvement coopératif relatif au saut vers un minimum local. Ce temps « t_c » est de l'ordre de la picoseconde et correspond au temps à partir duquel débute la manifestation des mouvements coopératifs ; il est insensible à la température et ne dépend que des interactions intermoléculaires.[24][25]

Pour des temps courts, $t < t_c$ les unités relaxent indépendamment les unes des autres en suivant une fonction de relaxation exponentielle reliant le temps de relaxation microscopique $\tau_0(T)$ au temps de l'expérience t dont la forme est la suivante :

$$\Phi(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_0}(T)\right] \quad \text{si } t \leq t_c \quad 1-15$$

Pour des temps plus longs $t > t_c$, les interactions interviennent, la coopérativité augmente et la fonction de relaxation $\phi(t)$ gouvernant le temps de relaxation macroscopique expérimental $\tau^*(T)$ devient une exponentielle étirée dont l'expression est donnée par la fonction de Kolsraush-Williams-Watt (KWW) :

$$\Phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau^*(T)}\right)^{\beta_{KWW}}\right) \quad \text{si } t \geq t_c \quad 1-16$$

avec :

β_{KWW} le paramètre de couplage $0 \leq \beta_{KWW} < 1$; sa grandeur est une mesure du ralentissement de la relaxation dû aux interactions intermoléculaires ; sa valeur est associée à la déviation du comportement Arrhénius résultant d'un mouvement coopératif.

D'après les équations

1-15 et 1-16, la continuité au temps t_c conduit à l'équation suivante:

$$\tau^*(T) = [t_c^{1-\beta_{KWW}} \tau_0(T)]^{1/\beta_{KWW}} \quad 1-17$$

Le modèle de Ngai relie l'augmentation de la coopérativité et la taille de CRR à la diminution de l'exposant de β_{KWW} observée en dessous de la T_c . L'origine physique de cette équation 1-13 reste un sujet de discussions de plusieurs groupes de recherche.

1.1.3.4 Théorie de couplage des modes (MCT) [Götze 1999]:

La théorie de couplage de modes (Mode-Coupling Theory (MCT) en anglais) prédit une transition purement dynamique vers une phase vitreuse à basse température. Le point de départ de cette théorie est que, dans un système vitreux, les positions des particules vont évoluer très lentement avec le temps, elles vont donc conduire à des variations lentes.[26] Dans cette théorie l'étude de la dynamique du système est donc basée sur le découplage des échelles de temps. En effet, il existe trois régimes qui gouvernent la dynamique des liquides :

- Un régime à court terme où les vibrations de la particule à l'intérieur de sa cage formée par ses voisins font diminuer la fonction de corrélation. Ce régime microscopique ne dépend pas de la température.
- Un régime intermédiaire de relaxation pour lequel la cage subit des déformations collectives qui peuvent ouvrir la voie au phénomène de diffusion. À haute densité, la fréquence de cette ouverture est quasiment nulle menant à une disparition complète du mouvement diffusif.
- Un régime de relaxation à long terme commandé par la diffusion.

La résolution numérique qui résulte des équations de ce modèle fait découvrir deux types de relaxations : une relaxation rapide connue sous le nom de la relaxation β , et une relaxation plus lente nommée α . Ces deux processus de relaxation seront présentés en détails dans la suite de ce chapitre.

1.2 La relaxation :

1.2.1 Phénomène de Relaxation : Aspect Micro- et Macroscopique :

Le terme « relaxation » est défini comme étant le retour à l'équilibre d'un système macroscopique après perturbation de cet équilibre suite à une sollicitation extérieure (stimulus). Lorsqu'un système est sollicité il réagit avec un certain retard, ce dernier est défini comme le temps de relaxation qui correspond au temps de réarrangement moléculaire.

La relaxation est liée à des phénomènes de déplacements moléculaires, de réarrangements structuraux des chaînes associés à des cinétiques spécifiques. Pour les polymères amorphes, ces phénomènes sont particulièrement sensibles parce que leurs structures offrent beaucoup de degrés de liberté et qu'elles évoluent fortement dans le domaine de la transition vitreuse.

Si cette relaxation est proportionnelle au stimulus, on dit que la réponse du matériau est linéaire. Lors de la transition vitreuse, le temps de relaxation et la réponse du matériau à ce stimulus sont affectés.

Les polymères présentent généralement plusieurs processus de relaxation caractérisés par le domaine de température ou de fréquence et qui sont définis en tant que relaxations α et β . Chacun des types de relaxations présente un temps de relaxation qui lui est caractéristique.

La relaxation α , connue aussi sous le nom de la relaxation principale, la plus lente, serait associée à des mouvements coopératifs à longue distance. D'autres processus de relaxation nommés relaxations secondaires, interviennent à des temps plus courts. Parmi eux, on peut citer la relaxation β qui est supposée associée à des mouvements localisés.

1.2.2 Dépendance en température des temps de relaxation :

Dans les polymères, la dépendance en température des temps de relaxation est liée à la nature de l'entité relaxante mais aussi de la température à laquelle la mesure est effectuée.

Deux types de comportements sont alors envisageables.

1.2.2.1 Comportement d'Arrhénius :

Le comportement de type Arrhenius est caractéristique des domaines basses températures et des relaxations associées à des entités relaxantes de faibles dimensions. Les relaxations sont souvent décrites dans une représentation d'Arrhenius qui lie le logarithme du temps de relaxation à l'inverse de la température. La dépendance en température du logarithme des temps de relaxation est linéaire :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad 1-18$$

avec :

τ_0 : la limite haute température du temps de relaxation,

k_B : la constante de Boltzmann

E_a : l'énergie d'activation, indépendante de la température, définie comme la barrière énergétique unique pour qu'un système soit thermiquement activé et qu'il passe d'un minimum d'énergie à un autre en passant par un état de haute énergie.

Ce comportement a été interprété par la théorie d'Eyring 1936 détaillée dans le paragraphe (théorie de volume libre).

1.2.2.2 Comportement de type Vogel-Tammann-Fulcher :

A l'approche de la transition vitreuse, la dépendance en température des temps de relaxation ne suit plus un comportement de type Arrhénius. La dépendance thermique des temps de relaxation est décrite par la loi empirique de Vogel Tammann Fulcher (Vogel, 1921 ; Fulcher, 1925 ; Tammann et Hesse, 1926) :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{\beta}{(T - T_\infty)}\right] \quad 1-19$$

Avec :

β : une valeur qui a la dimension d'une température.

τ_0 : un facteur pré-exponentiel,

T_∞ : la température en dessous de laquelle il n'y a plus de mobilité moléculaire.

La théorie du volume libre et la théorie d'Adam et Gibbs sont les deux approches qui sont avérées primordiales pour donner un sens théorique à ce comportement.

1.2.3 Les processus de relaxation :

1.2.3.1 La relaxation principale α :

La relaxation α est associée à des mouvements coopératifs à longue distance de la chaîne de polymère, elle décrit la mobilité de la chaîne principale. Ce type de relaxation reflète les principales frictions qui existent entre les molécules lors de la mise en mouvement (de type micro Brownien) des chaînes du polymère. Elle est associée à la dynamique de la transition vitreuse, elle est observée pour des hautes températures et/ou de basses fréquences.

Le temps de relaxation du processus α peut être décrit par le modèle Vogel-Tammann-Fulcher (ou Williams-Landel-Ferry).

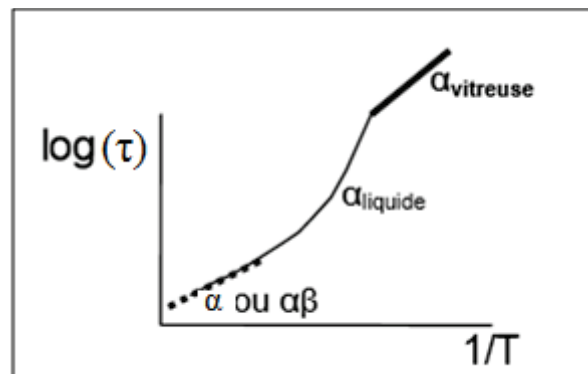


Figure 1-6 Description de la relaxation α sur toute la gamme de la température.

Figure 1-6, montre que la relaxation α présente trois comportements différents suivants la température (ou/et la fréquence) :

- ✓ dans le domaine vitreux, la relaxation α (α_{vitreuse}) a un comportement arrhénien mais l'énergie d'activation très élevée n'est qu'apparente, car le processus est très coopératif [23] [27].
- ✓ Dans la zone de transition vitreuse, la relaxation α change de comportement et la courbe change de pente. On n'observe plus de linéarité, mais il est possible de décrire le temps de relaxation α par une loi VFT.

- ✓ A plus haute température, la relaxation α et la relaxation β sont confondues et une nouvelle relaxation $\alpha\beta$ est définie. La relaxation β et la relaxation $\alpha\beta$ seront présentées dans les paragraphes qui suivent.

1.2.3.2 La relaxation secondaire β :

La relaxation β , généralement désignée sous le nom de la relaxation de Johari-Goldstein (JG), se produit à des fréquences plus élevées et au-dessous de la température de transition vitreuse. Ce processus implique les fluctuations moléculaires des segments de chaîne qui entraînent des interactions entre les molécules d'une même chaîne. Des groupes de recherche relient ce type de relaxation aux mouvements moléculaires locaux, contrairement au processus de relaxation α . Le temps de relaxation suit une dépendance de type Arrhénienne dans une large gamme de température.

1.2.3.3 Couplage α et β :

Ces deux relaxations peuvent se confondre lorsque leur temps de relaxation atteint le même ordre de grandeur. C'est pourquoi à très haute température, une seule relaxation nommée relaxation $\alpha\beta$ peut être observée. À une température légèrement au-dessus de la transition vitreuse, les relaxations α et β ont souvent des temps caractéristiques similaires, de sorte que leurs spectres se chevauchent. Il devient difficile de distinguer les deux contributions (Figure 1-7).

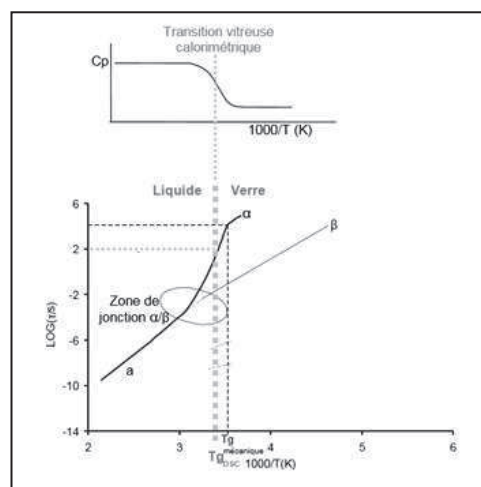


Figure 1-8 :Diagramme de relaxation schématique montrant la relaxation principale α arrhenienne dans l'état vitreux, la relaxation locale (β) arrheniens sur une large gamme de

température et la zone de jonction α/β . La température de transition vitreuse observée en DSC (schéma du haut) correspond à la température de la relaxation α pour une fréquence de quelques Hertz sur le diagramme d'Arrhenius. Le trait pointillé donne la température de transition vitreuse obtenue en spectroscopie mécanique, donnée par le changement de pente de la relaxation α .

En fait, dans ce domaine, les deux relaxations sont confondues et on n'arrive pas à les dissocier. C'est pourquoi, plusieurs explications restent probables :

- ✓ La relaxation β se rapproche de la relaxation α à haute température, les deux relaxations semblant ne pas être affectées par la jonction.
- ✓ La relaxation β n'est pas affectée par la jonction, tandis qu'un changement de pente est observé pour la relaxation α .
- ✓ Aucun changement n'est observé pour la relaxation α alors que la relaxation β semble être influencée par la jonction et elle change de comportement.
- ✓ Les deux relaxations α et β sont modifiées après la jonction.

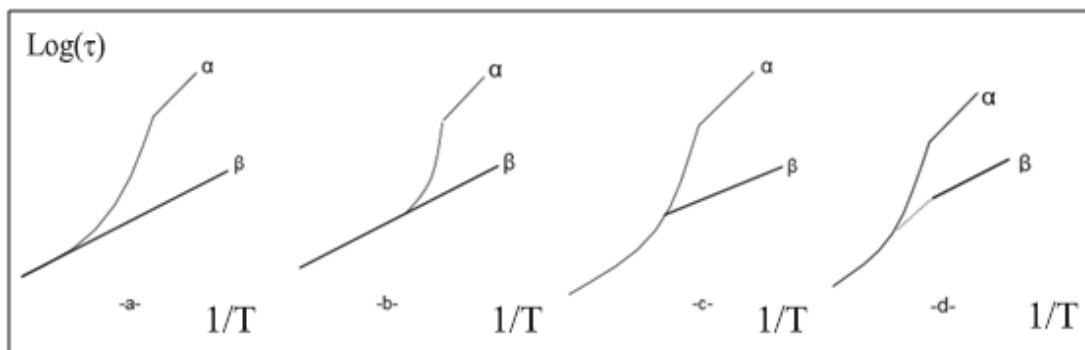


Figure 1-9 Les différents scénarios de jonctions entre les relaxations α et β en fonction de $1/T$.

1.2.3.4 Equivalence temps- Température :

L'équivalence temps - température est un concept clé pour relier les allures des spectres de relaxation à différentes températures. On applique généralement ce concept afin de construire des diagrammes de relaxation étendus et non pas limités aux gammes de fréquences accessibles par une technique donnée, et construire des courbes maîtresses. Le principe d'équivalence temps-température repose sur l'idée que le passage de T à T_{ref} (soit un changement de température) revient à multiplier l'échelle du temps par un facteur constant a_T uniquement fonction des deux températures T et T_{ref} (T_{ref} est la température de référence).

Donc on décale horizontalement les courbes dans le diagramme de façon à construire une courbe unique dite courbe maîtresse, correspondant à cette température de référence (T_{ref}). Ceci revient à multiplier l'échelle des temps par ce facteur a_T qui est défini comme étant le facteur de décalage ou de glissement.

Ces facteurs sont obtenus expérimentalement en faisant coïncider, par translation sur l'axe logarithmique des temps, les courbes obtenues à des températures différentes. L'évolution du facteur de décalage avec la température peut être décrite par la relation empirique donnée par l'équation de Williams, Landel et Ferry (WLF) publiée en 1955:

$$\ln a_T = \frac{\ln \tau(T)}{\ln \tau(T_g)} = C_1 \frac{T - T_g}{C_2 + T - T_g} \quad 1-20$$

Cette relation est généralisée à une température de référence quelconque T_{ref} , elle devient alors :

$$\lg \frac{\tau}{\tau_{ref}} = C_1 \frac{T - T_{ref}}{C_2 + T - T_{ref}} \equiv \ln a_T \quad 1-21$$

Avec :

T_{ref} est une température de référence

C_1 et C_2 sont des constantes associées à T_{ref}

Cette "loi" de glissement ou équivalence temps –température reste une approximation.

1.2.4 Le vieillissement physique : La relaxation structurale :

1.2.4.1 Définition de vieillissement physique :

Les matériaux amorphes (les verres, et les polymères), étant par nature hors d'équilibre et instables comme nous l'avons déjà souligné, leurs propriétés physiques et mécaniques varient en fonction du temps. Hors équilibre thermodynamique, un polymère amorphe à l'état vitreux tend à minimiser son énergie interne au cours du temps. Il en résulte une densification spontanée du système et une augmentation de la rigidité (fragilisation) du polymère lorsqu'il est maintenu à des températures inférieures à la T_g . Cette évolution progressive du système est connue dans la littérature comme étant la recouvrance structurale

ou le vieillissement physique [28] [29]. Les premières études relatives à ces phénomènes sont celles du Kovacs [9] et du Struik [29] concernant l'évolution des grandeurs thermodynamiques (volume spécifique, enthalpie) en fonction du temps. Lorsque le matériau vitreux se trouve dans un état hors d'équilibre, ces modes de configuration sont figés. Mais au cours du temps, les propriétés du système évoluent et les unités structurales des chaînes moléculaires bougent pour atteindre des configurations de plus basse énergie. Le matériau passe par des états énergétiques intermédiaires afin de s'approcher de la situation d'équilibre métastable.

Le vieillissement est d'autant plus prononcé que la température est proche de T_g . Ce phénomène s'observe par les changements des diverses propriétés du polymère qui attestent d'une forme de mémoire vis à vis de son histoire thermique.

Le vieillissement pose des problèmes de plus en plus importants dans l'utilisation des polymères. Il se traduit au niveau des matériaux par des modifications de la microstructure, de la composition du matériau constitutif sous l'effet de son propre instabilité, de l'interaction avec l'environnement, et par des coupures de chaînes macromoléculaires.

Les propriétés macroscopiques, comme le volume spécifique, l'enthalpie, les réponses diélectriques, peuvent être suivies en utilisant différentes techniques expérimentales afin de renseigner sur la nature du vieillissement et ses effets sur les propriétés du matériau final.

1.2.4.2 L'effet mémoire :

L'étude de l'effet de la température sur le vieillissement, fait apparaître deux effets importants, à savoir le rajeunissement et la mémoire. Plusieurs études ont montré que les polymères amorphes sont trop sensibles au changement de température.

Pour les systèmes vitreux, chaque pas de refroidissement tend à relancer le processus de vieillissement, ce qui est appelé phénomène de rajeunissement du système. Ce processus tend à éloigner le système de son état d'équilibre. Avec un réchauffement, le système peut retrouver la mémoire d'un vieillissement précédent, effectué pendant le processus de refroidissement. Ce qui est appelé effet de mémoire. [30]

L'effet mémoire se traduit par : le système se "souvient" de la manière dont il a atteint l'état dans lequel il se trouve à un instant donné: différentes histoires du système qui le conduisent dans un même état aboutissent à différentes évolutions ultérieures.

1.2.4.3 Recuit sub-Tg(annealing):

Les recuits sub-Tg (annealing) sont des recuits qui permettent au matériau de se rapprocher d'un état structural proche de l'état d'équilibre stable ce qui s'accompagne de relaxation d'enthalpie. La relaxation de volume et d'enthalpie d'un polymère vitreux se produit dans un délai d'autant plus court que la température est proche de la transition vitreuse. On considère également que le domaine de recuit s'étend de Tg à Tg-50K. La relaxation due au recuit produit, lors du réchauffage, un décalage de la température apparente de transition vitreuse vers les températures les plus élevées. [31]

1.2.4.4 Rajeunissement ou trempe:

On peut qualifier de rajeunissement tout traitement susceptible d'augmenter l'enthalpie du matériau. Après recuit, un passage au-dessus de la transition vitreuse suivi d'une trempe aura un tel effet donc une trempe constitue donc un exemple simple de traitement de rajeunissement. [31] Cet état rajeuni après trempe est moins stable et il rend le matériau plus sensible aux effets du vieillissement physique après.

1.3 Effet de confinement sur les propriétés physiques de polymères :

La plupart des théories liées à la dynamique de la transition vitreuse des polymères font l'hypothèse de l'existence d'une échelle de longueurs caractéristiques et interprètent les résultats expérimentaux dans le cadre de cette hypothèse. Cette échelle de longueurs joue un rôle important dans le changement de la dynamique liée à la transition vitreuse des polymères. Donc on a pensé que si la dynamique liée à la transition vitreuse peut être observée dans une géométrie confinée comparable à cette échelle de longueur, alors une variation de la transition vitreuse devrait être observée. Ceci est justifié par le fait que lorsque la taille du système expérimental devient comparable à cette échelle de longueur caractéristique, quelques anomalies dans la dynamique de la transition vitreuse peuvent être détectées aussi.

Maintenant que nous avons présenté les principales théories et les notions générales qui peuvent expliquer les phénomènes physiques aux alentours de la transition vitreuse des

polymères, nous allons exposer dans cette partie quelques résultats expérimentaux relatés dans la bibliographie sur les polymères confinés en montrant l'effet de confinement sur la transition vitreuse et la dynamique dans ces types de polymères confinés.

1.3.1 Notion de confinement des polymères:

On désigne par un polymère nanoconfiné ou nanostructuré, un polymère dont les dimensions sont réduites jusqu'à atteindre les tailles caractéristiques qui les composent. La diminution des dimensionnalités des particules conduit à une augmentation de leur surface spécifique et une augmentation du nombre des interactions inter-particules (les particules deviennent plus proches les unes des autres). Cela affecte les propriétés physiques des polymères et fait varier leur dynamique. Plusieurs recherches ont montré que les polymères qui sont soumis à une réduction de dimensionnalité présentent des propriétés physiques différentes de celles du matériau massif (bulk). Parmi les différences observées, nous pouvons citer, par exemple, les changements de température de transition vitreuse, les différences de mobilités des chaînes et une dynamique plus rapide ou plus lente selon la géométrie de confinement.

Les questions qui se posent sont donc : dans quelle géométrie le polymère peut-il être confiné et comment se comportent la température de transition vitreuse et la dynamique d'un polymère confiné ?

1.3.2 Les géométries de confinement de polymère:

Il existe plusieurs géométries de polymères confinés. Parmi les formes de nanoconfinement on trouve les polymères confinés en 1D (films minces) Figure 1-10(a), en 2D (nanotubes, nanopores et nanocylindres..) Figure 1-10(b) et en 3D (nanoparticules, nanosphères et nanocomposites). Figure 1-10(c-d)

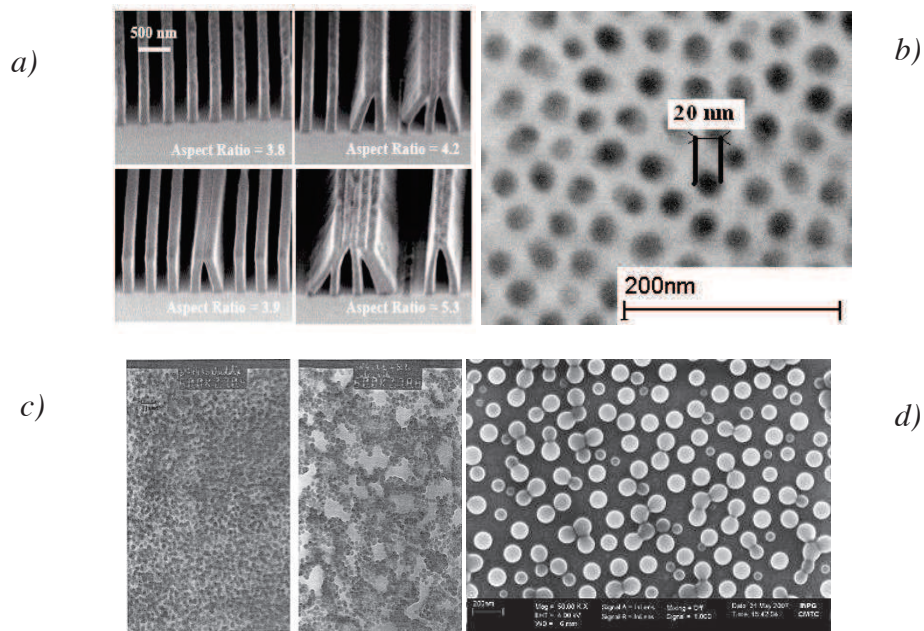


Figure 1-10 : Différentes géométries de confinements. a) Polymères dans des films minces , [32], b) Polymère dans des nanopores [33], c) Nanocomposite silice/polymère[34] d) Nano sphères sur substrat [34].

1.3.3 La transition vitreuse des polymères confinés:

Une des propriétés les plus importantes régissant le comportement d'un polymère, comme nous avons montré, est sa température de transition vitreuse.

Une des importantes questions qui peut être soulevée par la physique des polymères concerne la variation de cette température de transition vitreuse dans les conditions d'un confinement. Les parties qui suivent de ce paragraphe, seront consacrées à l'étude de la transition vitreuse du polystyrène confiné dans les films minces et dans les nanoparticules.

1.3.3.1 La transition vitreuse des polymères confinés en 1D en films minces :

Les films minces sont parmi les systèmes les plus analysés dans l'étude de la transition vitreuse des polymères et plus particulièrement le polystyrène. Ces films minces peuvent être confinés sous différentes formes selon la surface libre :

- Film auto supporté (deux surfaces libres) « freestanding film » Figure 1-11(a)

- Film supportés sur un substrat (une seule surface libre) « supported film » Figure 1-11(b)
- Film multicouche (pas de surface libre) « stacked film » Figure 1-11 (c)

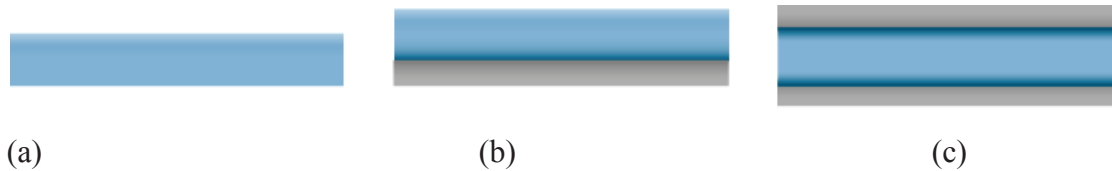


Figure 1-11 : Les différentes formes utilisées pour le confinement des films minces (a) film autosupporté (b) film supporté (c) film multicouche

En 1991, McKenna et al. [35] ont initié pour la première fois le débat sur une éventuelle déviation de la dynamique de confinement de liquides vitrifiables confinés en petits pores. Ils ont utilisé la calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) pour mesurer la température de la transition vitreuse de ces liquides et ils ont constaté une réduction de T_g avec la diminution de la taille des pores. Figure 1-12.

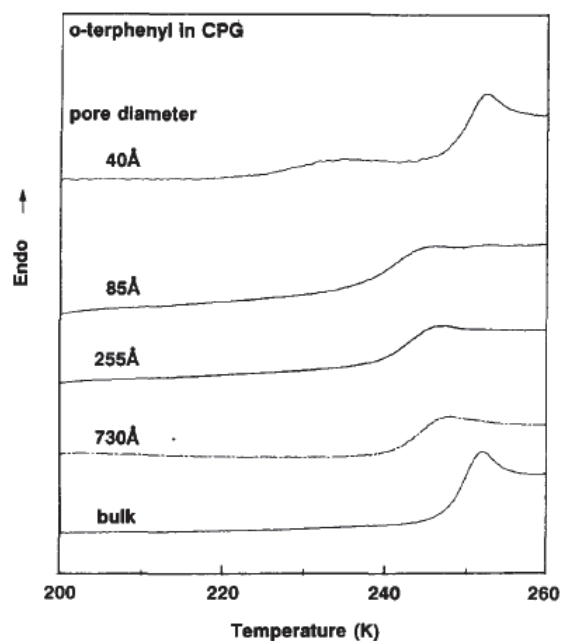


Figure 1-12 : Des spectres de DSC montrant la diminution de la T_g d'*o*-terphenyl confiné, en fonction de diamètres des pores de verres et en comparant les résultats avec celle du polymère massique.[36].

Un deuxième résultat considéré comme référence dans ce sujet , est celui de Keddie et al [37] en 1994. Ils ont mesuré par ellipsométrie la valeur de la T_g pour des films minces de polystyrène fabriqués par enduction centrifuge connu sous le nom « spin coating » en anglais, supportés sur du silicium et traités par HF (acide fluorhydrique). La valeur de T_g est suivie par la variation de la pente d'une variable ellipsométrique ϕ mesurée en fonction de la température. Ces travaux ont montré un décalage du point d'inflexion de cette courbe vers les basses températures quand l'épaisseur du film (h) diminue comme représenté sur la *Figure 1-13(a)*. Ce décalage a été relié à la diminution de la température de transition vitreuse T_g des films visible sur la *Figure 1-13(b)* . Cette diminution de T_g a été interprétée par l'existence d'une couche superficielle très mobile d'une faible densité à l'interface avec l'air. Cette idée a été confirmée par Kajiyama en réalisant des mesures de microscopie à force atomique SFM. [38] . De plus Keddie et al. [37] ont montré que cette diminution de T_g est indépendante de la valeur de la masse molaire des polymères utilisés et ils ont proposé une équation empirique qui lie la T_g et l'épaisseur h du film. [37].

$$T_g(h) = T_g(\infty) \left[1 - \left(\frac{a}{h} \right)^\delta \right] \quad 1-22$$

avec :

$T_g(\infty)$ est la température de transition vitreuse de polystyrène massique $T_g(\infty) = 373.8\text{K}$ est la T_g du polystyrène en masse.

a : est la longueur caractéristique ($a = 3.2 \pm 0.6 \text{ nm}$)

δ : l'exposant ($\delta = 1.8 \pm 0.2$).

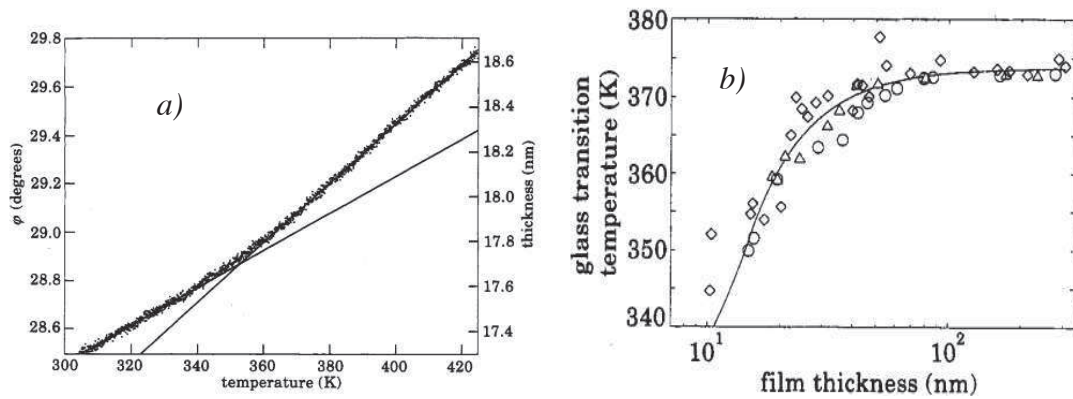


Figure 1-13 (a) données obtenues à partir d'un scan ellipsométrique. L'échantillon ($M_w=2900K$), d'épaisseur initiale 17.3 nm donne une T_g de 353K. Une épaisseur approximative est donnée dans l'axe droit. Ce scan a été fait à partir d'une radiation qui a une longueur d'onde de 387.5 nm et avec un angle d'incidence de 80° . [37], (b) Evolution de T_g en fonction de l'épaisseur du film mince de Polystyrène pour différentes masses molaires. Le trait continu représente le meilleur ajustement des résultats (sauf pour les deux films les moins épais) en utilisant l'équation (eq.1-18). (Triangle: $MW= 120K$, cercle: $MW= 500.8K$, carré : $MW=2900K$) [37]

Depuis cette révélation un grand nombre d'expériences a été effectué sur une variété de configurations de films minces (supportés, autosupportés et multicouches) en utilisant différentes techniques comme la spectroscopie d'annihilation des positrons (PALS), la spectroscopie de fluorescence, XRR [39], l'ellipsométrie, [40] la diffusion de Brillouin (BLS) [41], et la mesure de la viscosité.

Fryer et al. [39] ont montré que la T_g des films minces de polystyrène (PS) et de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dépend fortement de l'épaisseur ainsi que l'énergie interfaciale entre le polymère et le substrat en utilisant trois techniques complémentaires : l'analyse thermique locale, l'ellipsométrie, et la réflectivité des rayons [39].

Forrest et al. [42] ont utilisé la diffusion Brillouin (ou BLS : Brillouin Light Scattering) pour des films de polystyrène autosupporté et ils ont observé une large réduction de T_g par rapport à la valeur de T_g du polystyrène massique en diminuant l'épaisseur des films [42] et ils ont mentionné que leurs résultats sont indépendants de la masse molaire du polymère [41] [43]. Cette diminution est interprétée aussi par l'existence d'un mécanisme de mobilité à la surface des films minces autosupportés étudiés dans ces travaux et qui est distinct du mouvement coopératif habituellement connu. [44] [45]

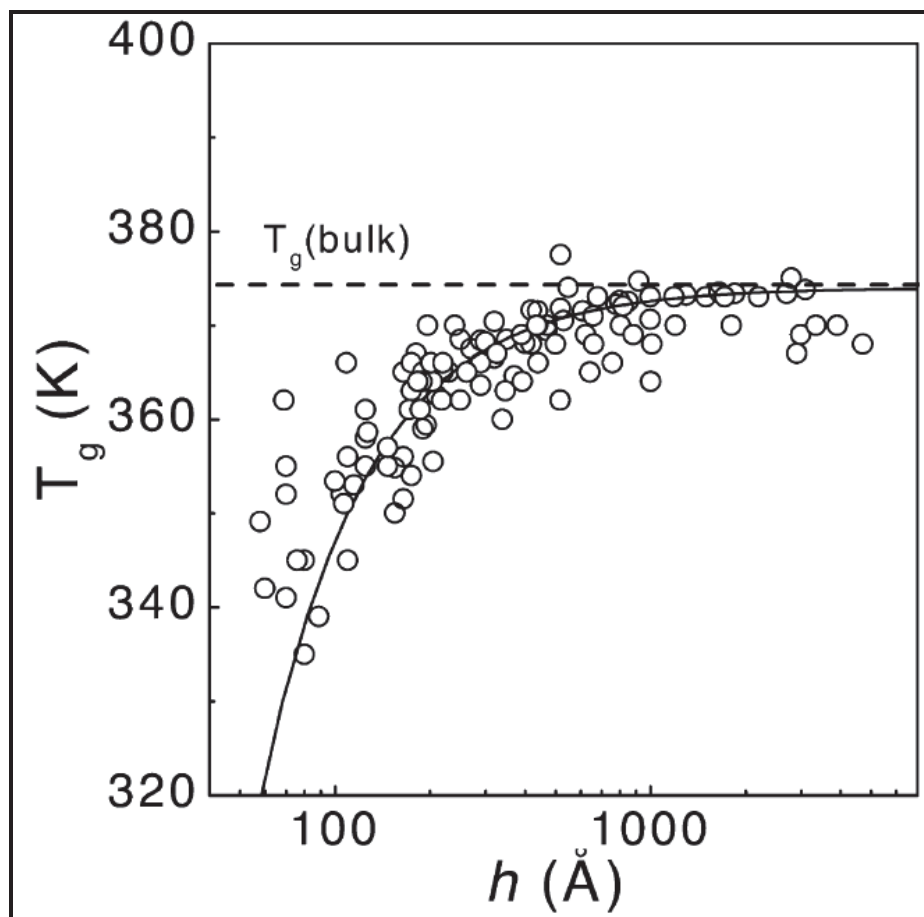


Figure 1-14 : Compilation de toutes les valeurs de T_g mesurées pour les films PS supportés. Les valeurs mesurées par différentes techniques utilisées dans les références cités [37][46]

La Figure 1-14 montre tous les valeurs de T_g des films minces de polystyrène supportés sur des substrats, obtenues par différentes techniques expérimentales, et montre une réduction de T_g en fonction de l'épaisseur des films utilisés. Ces études ont montré une réduction maximale T_g jusqu'à ~ 40 K en dessous de la valeur de T_g de polystyrène massique et que les films minces d'une épaisseur allant jusqu'à 300 nm peuvent présenter une réduction de T_g . Ces études sont faites sur des films minces supportés et montrent aussi que la nature des substrats utilisés n'influe pas cette réduction de T_g .

Dans le contexte des écarts des valeurs de T_g dans les films de polymères supportés, si la surface libre semble être responsable d'une éventuelle diminution de la T_g , le type et le traitement du substrat est certainement un autre facteur important via les interactions polymère/substrat. Selon leur nature, les interactions vont réduire ou augmenter la mobilité des chaînes au voisinage du substrat.

Dans ce sens, de nombreuses études soulignent l'importance de l'énergie interfaciale. Ceci a d'abord été montré par Keddie, Cory et Jones [47]. Ils ont étudié, par éllipsométrie, le comportement de la Tg des films de PMMA supporté sur l'or et sur des couches d'oxyde de silicium. Cependant, d'autres études sur PMMA ont montré des résultats contradictoires. Dans certains cas, la valeur de Tg est même augmentée lorsque l'épaisseur du film a été réduite [47]. Il a été montré que le comportement du PMMA dépend fortement du substrat utilisé. Dans ce cas, ils ont suggéré l'hypothèse que l'augmentation de l'énergie interfaciale due à la liaison hydrogène du PMMA avec l'oxyde de silicium était responsable de l'augmentation de la Tg observée. [48] L'importance de l'effet du substrat a été démontrée plus tard par Wallace, Van Zanten, et Hu [49] pour des films minces de PS supportés sur des substrats de silicium. [50]

En revanche d'autres études plus récentes par Zhang et al [51], ont montré la diminution de la Tg des films minces de PS déposés sur du Si avec une couche de SiO₂ d'épaisseur variable lorsque l'épaisseur du film diminue. La diminution de Tg est plus importante lorsqu'une épaisseur de couche de silice plus grande. Ils ont suggéré que ceci est lié directement aux interactions de longue portée du potentiel de Van der Waals $\Phi(d)_{vdW}$. Figure 1-15.

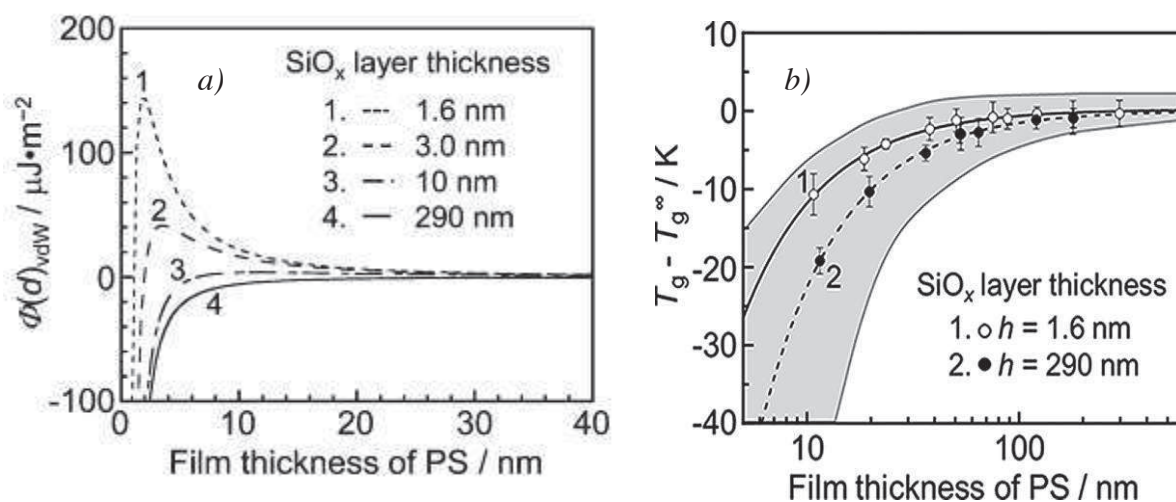


Figure 1-15 : (a) Interactions à longue portée du potentiel de Van der Waals $\Phi(d)_{vdW}$ en fonction d'épaisseur du film de PS pour différentes épaisseurs de couche de SiO₂. (b) Dépendance de Tg de polystyrène déposés sur des couches de silicium (couverts de couche d'oxyde de 1.6 et 290nm d'épaisseurs) La zone grise indique la région où les résultats des différents groupes sont valables).

Les controverses concernant l'effet du substrat dans les études de Tg de couches minces a conduit à différentes études sur des films autosupportés. La Tg de ces films peut être mesurée via l'éllipsométrie ou la Diffusion Brillouin de lumière (BLS). En 1996, Les premières

mesures de la valeur de T_g dans ce type de films sont faites par Forrest et al, en utilisant la BLS sur des films de PS d'épaisseur h entre 200 et 2000 Å. Les résultats de cette étude ont été remarquables dans plusieurs aspects. Ces films autosupportés ont présenté une réduction de valeur de T_g qui était beaucoup plus importante que celle rapportée dans les films supportés. Pour un film de 200 Å d'épaisseur, une réduction de 70 K par rapport à celle du polymère massique, a été observée sur

Figure 1-16.

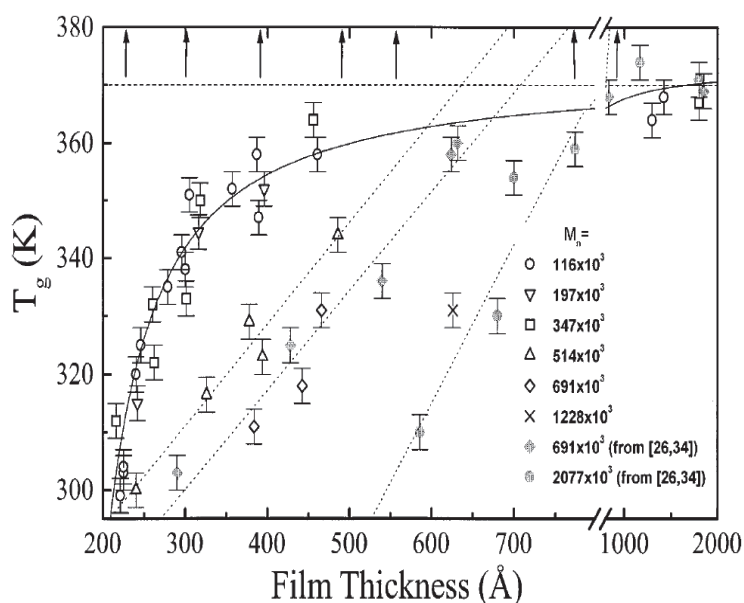


Figure 1-16 : Courbe de T_g versus l'épaisseur des films h à différentes masses molaires du polymère.

Parmi les études sur les films autosupportés, on peut citer les études de Mattson et al.[52] et Dalnoki-Verres et al. [42] pour des films de PS de différentes masses molaires (116K à 1228K). Dans tous les cas étudiés, une réduction de T_g en fonction de l'épaisseur des films a été observée, mais ces études ont montré une forte dépendance entre diminution de T_g et la masse molaire du polymère. Cette forte dépendance observée dans ces études a révélé l'importance des effets de confinement de la chaîne des polymères dans le cas des films autosupportés de polystyrène de grandes masses molaires. Ces recherches ont souligné l'importance d'une étude détaillée de la dépendance entre la masse molaire et la T_g dans les films de PS films autosupportés.[40]

D'autres groupes comme Boucher, Cangialosi et Colmenero [53], ont relié l'amplitude des écarts de T_g des films autosupportés par rapport aux valeurs pour le polymère massique, à la

vitesse de refroidissement appliquée lors de la mesure. Ils ont constaté que les faibles vitesses de refroidissement donnent lieu à des réductions de T_g plus prononcées. Ceci est illustré à la Figure 1-17 qui montre la variation de la T_g des films minces de PS autosupportés en fonction de l'épaisseur des films à deux vitesses de refroidissement. Comme on peut le voir, l'effet de la diminution de l'épaisseur du film sur la T_g est nettement plus prononcée quand la vitesse de refroidissement est plus faible.

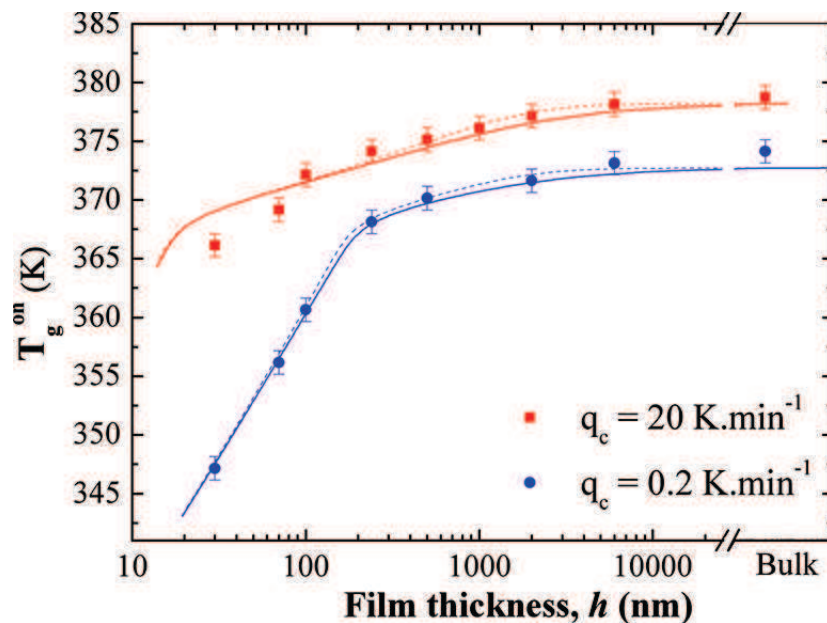


Figure 1-17 : T_g en fonction de l'épaisseur du film mince, déterminée par DSC, lors du refroidissement à deux vitesses différentes (20K/min, 0.2K/min)[53].

A cette époque là, il était déjà évident que d'autres facteurs, au-delà de l'épaisseur du film, jouaient un rôle dans la détermination de l'amplitude de la diminution de la T_g . Des groupes de recherches ont ainsi montré que la vitesse de refroidissement n'était pas un facteur crucial. Efremov, Olson, Zhang, Zhang, et Allen [54] ont effectué des mesures de capacité calorifique sur des films minces de PS supportés sur du platine à différents taux de refroidissement. Aucune variation de T_g n'est observée en fonction de l'épaisseur de films. Ceci a mené plus tard d'autres groupes (Fakhraai et Forrest [55], Glor et Fakhraai [56]) à explorer cette dépendance entre la vitesse de refroidissement et la T_g des films minces de PS en utilisant l'ellipsométrie. Ils ont constaté que, pour toutes les épaisseurs de films minces étudiées, l'écart entre la valeur de T_g des films minces par rapport à celle du polystyrène massif diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. Ceci est montré dans la Figure 1-18, qui

représente le début de la Tg « Tg onset » en fonction de la vitesse de refroidissement et en fonction d'épaisseurs des films.

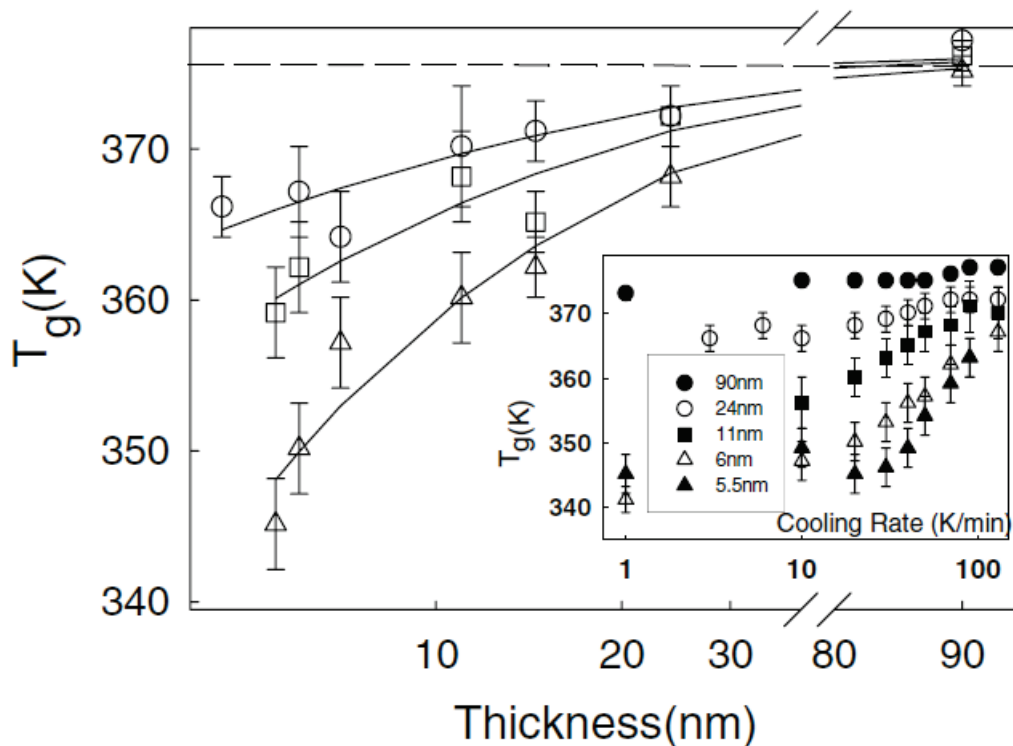


Figure 1-18 : Des valeurs de Tg mesurées pour des films minces de PS en fonction d'épaisseurs des films. Début de Tg « Tg onset » est mesurée à différentes épaisseurs des films et à différents vitesses de refroidissement. Le film de 90nm est pris comme un polymère massique. [55].

Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres groupes de recherche comme Gao, Koh et Simon pour des films de PS [57] et McKenna, Simon pour des films de PC [58] en utilisant la DSC. Cette diminution de Tg mentionnée dans les résultats de ces références [57] a été interprétée comme la résultante de l'accélération de la dynamique segmentaire des films en comparaison avec leurs polymères massiques. Cette discussion sera abordée en détails dans la partie dynamique de cette bibliographie.

1.3.3.2 La transition vitreuse des polymères confinés en 3D en nanoparticules:

La plupart des études sur les propriétés des systèmes nanoconfinés a mis l'accent sur le comportement de la transition vitreuse dans les films minces de polymère, y compris les

films supportés, autosupportés et multicouches, qui peuvent être définis comme le confinement unidimensionnel. Cependant, quelques études se sont intéressées aux polymères confinés dans des nanopores [59], et dans des nanoparticules en nanomélanges [60] [61] qui peuvent être définies comme le confinement tridimensionnel.

On rappelle que les films minces de polystyrène sont fabriqués essentiellement par la technique de « spin coating » et ils emmagasinent donc des contraintes résiduelles [62]. Il faut donc proposer une autre alternative de préparation des polymères confinés sans passer par cette technique de spin coating. Les nanoparticules de polymère, dans lequel le matériau polymère est sous confinement en trois dimensions, sont un bon modèle pour cette étude.

Un avantage pour l'étude des propriétés du polymère en utilisant des polymères confinés en nanoparticules est que ces derniers peuvent être préparés par polymérisation en émulsion et donc ils ne contiennent pas de contraintes. Par conséquent, les conformations des chaînes de polymère à l'intérieur des nanoparticules peuvent être différentes de celles des films minces.

Un second avantage pour l'étude des polymères confinés en nanoparticules est que le rapport surface-volume (S/V) est beaucoup plus important pour les nanoparticules que pour les films minces. Les nanoparticules de diamètre D possèdent un rapport surface sur volume $S/V = 6/D$ plus important que celle des films minces supportés d'épaisseur $S/V = 1/h$. Par conséquent, l'effet de confinement sera plus important dans les nanoparticules que dans les films minces.

La première étude sur la transition vitreuse des nanosphères de polymères remonte au début des années 80, où Gaur et Wunderlich ont étudié la DSC pour des nanosphères de polystyrène de différentes tailles (85, 222 et 868 nm) et ils ont mesuré les capacités calorifiques de ces nanosphères dans la gamme de température de 310-490 K. Ils ont étudié la variation du début et fin de la zone de Tg et de la variation de la capacité calorifique en fonction de la taille des nanosphères. Ils ont constaté un décalage du début de la zone de transition vitreuse vers les températures plus faibles et accompagné d'une réduction de la capacité calorifique apparente (ΔC_p) à $T=T_g$ du polystyrène massique [63].Figure 1-19

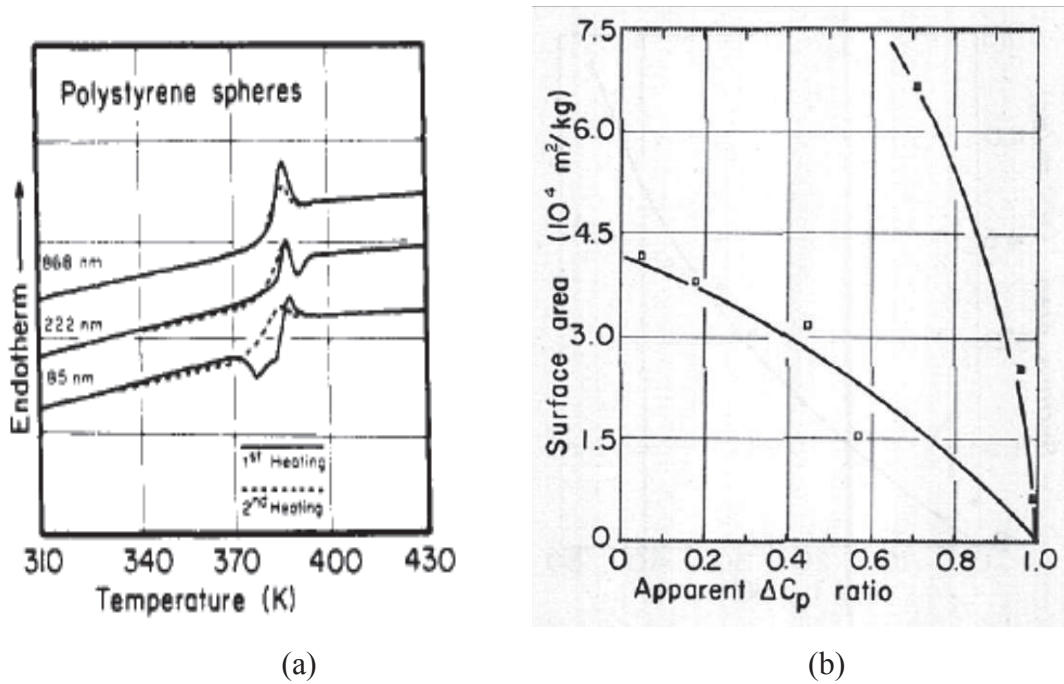


Figure 1-19 : (a) Courbes DSC de nanosphères de PS de différentes tailles. Les traits continus correspondent au premier cycle de cycle de chauffage et les traits discontinus représentent le second cycle de chauffage des échantillons après un premier chauffage et refroidissement avec une rampe de 20K/min.(b) Courbes de La surface par rapport à la fraction de la variation de la capacité calorifique apparente observée lors de la transition vitreuse sur une extrapolation des capacités calorifiques mesurées. [63]

Des résultats similaires ont été trouvés par Ming et Zhao [64], et Sasaki et al. [65] faites sur des nanosphères de PS en suspension aqueuse avec des diamètres allant de 42 nm jusqu'à 548 nm [65] en utilisant la DSC. Ils ne trouvent aucune réduction de T_g mais plutôt une réduction dans (ΔC_p) quand la taille de la particule diminue. (Figure 1-21, Figure 1-22)

Pour expliquer la diminution de la valeur ΔC_p , Ediger et al. [65], ont proposé un modèle (Figure 1-20) basé sur l'existence d'une couche fine à la surface des particules qui est plus mobile que le cœur de la particule.

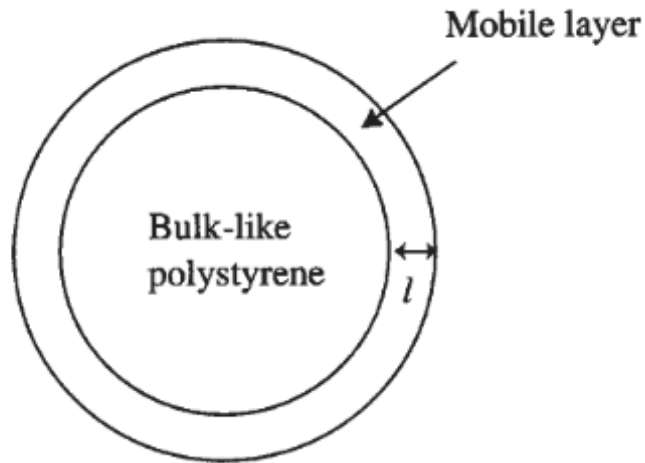


Figure 1-20 : Modèle cœur/peau « core/shell » pour des particules de polystyrène proposé par [65].

Ils ont supposé que la relaxation de cette couche est trop rapide et qu'elle ne contribue pas à la transition vitreuse. Sur la base de ce modèle, la taille de cette couche a été estimée d'environ 4 nm. L'équation 1-23 donne la ΔC_p en fonction du diamètre de la particule et de l'épaisseur de la surface mobile.

$$\frac{\Delta C_p, (sphere)}{\Delta C_p, (bulk)} = \left(1 - \frac{2l}{D}\right)^3 \quad 1-23$$

avec:

ΔC_p (sphère) la variation de la chaleur calorifique de la particule.

ΔC_p (bulk) la variation de la chaleur calorifique du polymère massique.

D : la taille des particules

l : l'épaisseur de la surface mobile

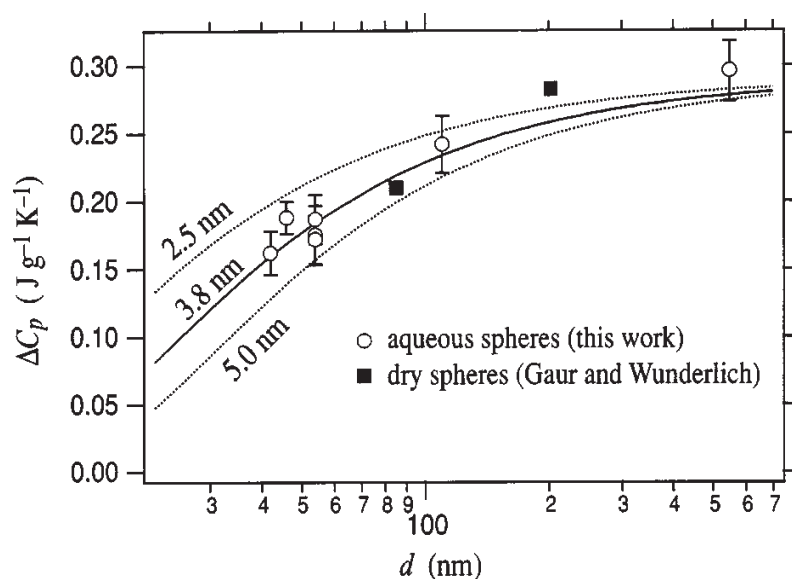


Figure 1-21 : Variation de ΔC_p en fonction du diamètre des particules. Les données illustrent l'existence d'une surface plus mobile de 2.5 nm à 5 nm d'épaisseur. Les courbes sont calculées à partir de l'équation ci-dessus.

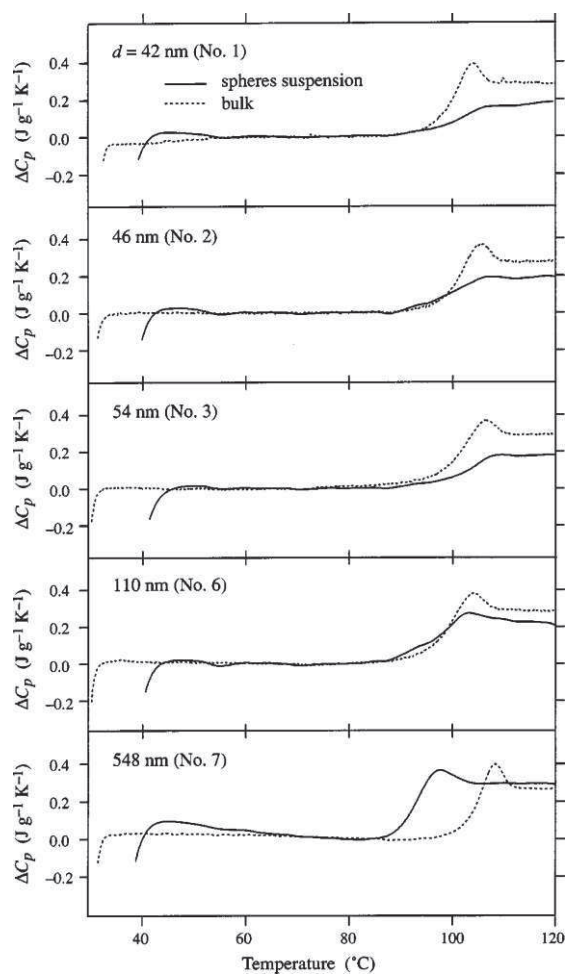


Figure 1-22 : Courbes de DSC des sphères de polystyrène en suspensions aqueuses avec leur polymère massique correspondant. Les balayages de chauffage ont été effectués à 10 K/min.

Des études plus récentes [56-58] ont montré des résultats sur le comportement de transition vitreuse de nanosphères PS exposées à l'air ou en général dans un fluide avec des faibles interactions interfaciales. Pour ces études, une déviation négative de la T_g par rapport à celle du polymère massique est observée en diminuant la taille des particules. Cette déviation est plus importante que 50K pour les plus petites nanosphères d'environ 100 nm et elle est visible pour nanosphères de diamètre d'environ plusieurs centaines de nanomètres. Ces résultats ont été prouvés par deux techniques différentes, qui sont, la DSC et la dilatométrie captive CD appliquées sur des nanosphères synthétisés via une polymérisation en émulsion sans tensioactifs. [66][67][68](Figure 1-23)

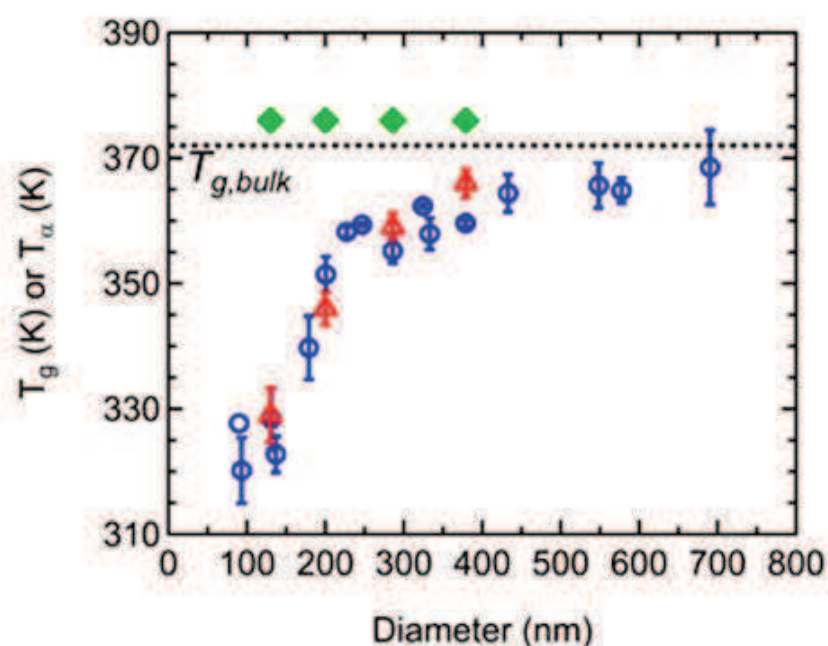


Figure 1-23 : T_g en fonction du diamètre mesuré par CD (triangles rouges) et DSC (cercles bleus). Les diamants verts sont pour la dynamique T_g mesurée par BDS. [69].

Cependant, dans la référence [68] Guo et al. ont montré également que, une fois les nanosphères de PS recouverts par une couche de silice (hard confinement), aucun écart de la T_g n'est détectable par rapport au comportement de PS massique. Ces résultats ont été expliqués par l'effet de la surface libre du polymère.

L'importance de la nature de la surface des nanosphères de polymères a été mise en évidence par Feng et al. [70] [71]. Ils ont montré que le comportement de la T_g du PS [70] et du PMMA [71] dispersés en solution aqueuse, peut varier en fonction du type de tensioactif utilisé lors de la synthèse de ces particules. Les particules de PS sont synthétisées par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome, (ATRP), dans une microémulsion dans un premier

cas sans tensioactif et dans les deux autres cas avec un tensioactif une fois anionique et une fois non ionique. Dans tous ces cas, la T_g est étudiée en utilisant la nano-DSC. [70]

Les résultats montrent que les nanosphères de PS synthétisées sans tensioactif, et celles qui sont fabriquées avec un tensioactif non ionique, présentent une diminution significative de T_g . Cela peut être varié de 70 K pour des nanosphères sans tensioactif de diamètre 40 nm. Par contre, les nanosphères de PS synthétisés avec un tensioactif anionique montrent une indépendance entre la valeur de T_g et la taille des particules avec une légère déviation de 5K comparés avec la valeur de la T_g de PS massique (*Figure 1-24 : (a) T_g des nanosphères de PS en solution aqueuse en fonction de leurs diamètres*

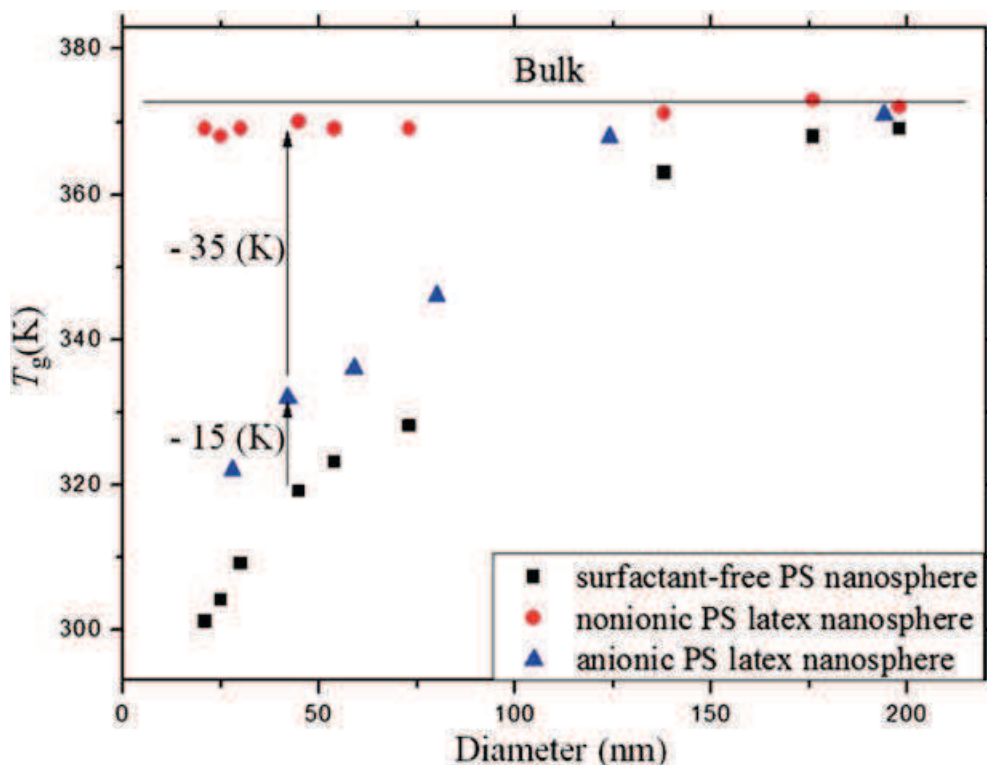


Figure 1-24 : (a) T_g des nanosphères de PS en solution aqueuse en fonction de leurs diamètres.

Un comportement similaire a été trouvé pour des nanosphères de PMMA, bien qu'une diminution de T_g ait été constatée dans le cas des tensioactifs non ioniques. Tandis que, les nanosphères synthétisées avec un tensioactif anionique ont le même comportement que les polymères massiques (Figure 1-24)

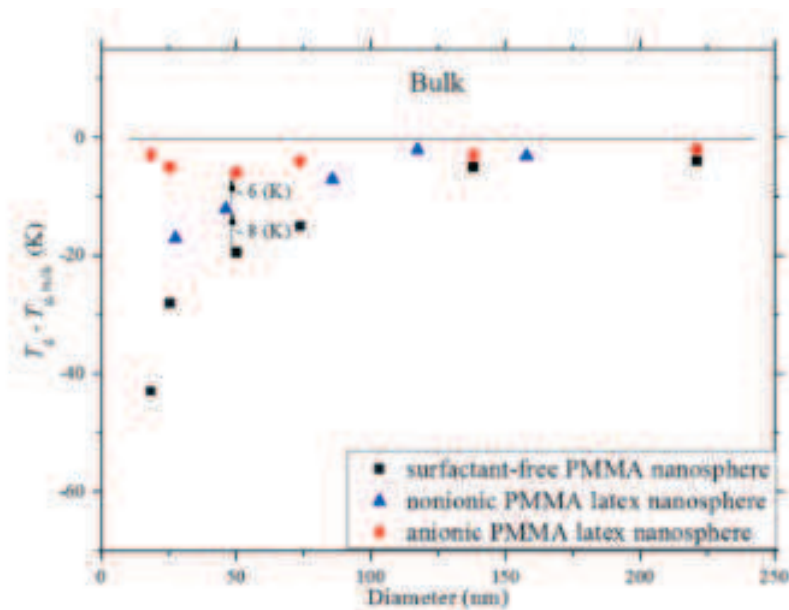


Figure 1-25 : $T_g - T_{g,bulk}$ des nanosphères de PMMA en fonction de leurs diamètres.

A l'exception de ces études montrant des écarts négatifs de T_g des nanosphères par rapport au comportement du polymère massique, il est important de mentionner aussi que cette diminution de T_g n'est pas une observation universelle. Il existe d'autres groupes qui ont signalé une augmentation de la T_g des nanosphères de PS par exemple : Paik et Kar [72] Ming et al. [64] Qian et al. [73].

Cela a été démontré aussi par Feng et al. en utilisant la DSC pour les nanosphères de polyméthacrylate d'éthyle (PEMA) [74] et pour des nanosphères de polystyrène (PS) [75] Figure 1-26. Cette augmentation de la température de transition vitreuse des nanoparticules de PS est observée dans une gamme de dimension bien inférieure à 100 nm, par rapport à la T_g des systèmes massiques. L'accroissement de la T_g a été expliqué par une diminution de l'entropie due à la présence de peu de chaînes dans les nanosphères, et donc à une réduction du nombre d'états conformationnels.

Ce résultat a été trouvé, même pour les nanosphères synthétisés sans tensioactif, un résultat qui semble être en contradiction avec les résultats de PS [70] et PMMA [71] avec des diamètres similaires.

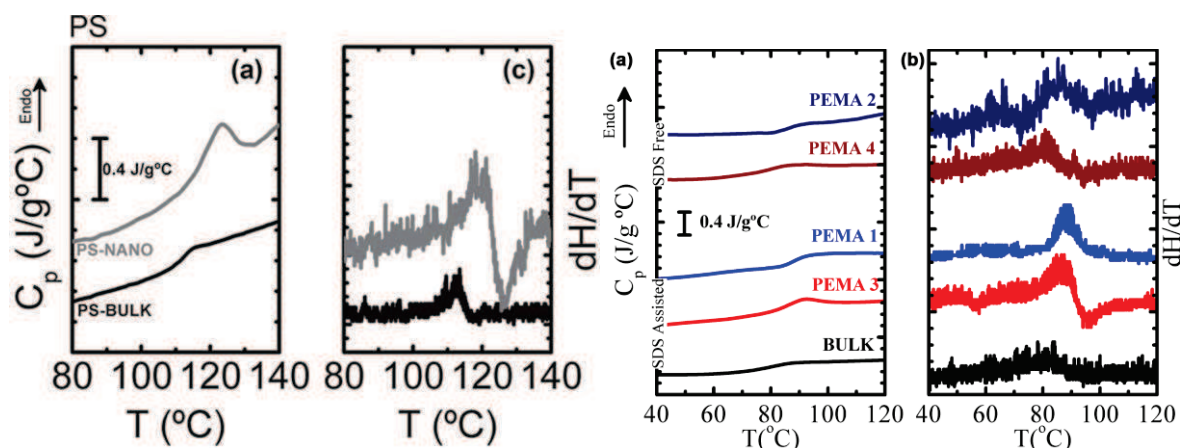


Figure 1-26 : Courbes de DSC (Capacité calorifique C_p et flux de chaleur dH/dT) en fonction de la température pour des nanosphères de PS (les deux courbes à gauche) et des nanosphères de PEMA (les deux courbes à droite).

1.3.4 La dynamique des polymères confinés :

Les variations de la T_g dans les polymères confinés (films minces ou nanoparticules), reflètent un changement de la dynamique de ces polymères. La T_g des polymères est dans la plupart des cas liée aux processus de relaxation (α et β) et à la dynamique des polymères. Cette dynamique peut être définie comme étant une dynamique de diffusion, une dynamique segmentale ou de reptation des chaînes. De nombreuses techniques permettent d'étudier ces types de dynamiques : la variation des densités des polymères nanoconfinés [76], la diffusion de la lumière [77], la variation de la viscosité [78], la cinétique de la fermeture des vides à la surface des particules [79] [80] [81] [82] etc...

1.3.4.1 La dynamique des polymères confinés en 1D :

Les polymères peuvent avoir plusieurs modes de relaxation, ceci est dû à la complexité du mouvement des chaînes. Lorsque la température diminue vers T_g , l'hétérogénéité dynamique croît. Des études expérimentales utilisant la RMN multidimensionnelle [83], la spectroscopie non-résonante diélectrique (non-resonant spectral hole burning, NSHB) [84] et la recouvrance de fluorescence après photoblanchiment (FRAP : fluorescence recovery after photobleaching) [85] ont fourni des preuves de l'hétérogénéité dynamique. Ces sujets concernant l'hétérogénéité sont étroitement liés à l'échelle de longueur de la dynamique près de la zone de transition vitreuse. Les mesures des relaxations segmentales deviennent donc

très utiles dans le cas des films minces. La spectroscopie diélectrique est considérée parmi les techniques les plus utilisées pour étudier la relaxation des polymères.

En 1999, Fukao et Miyamoto [86] ont réalisé des études novatrices de la mobilité moléculaire dans des films minces de polymère. Ils ont utilisé la spectroscopie diélectrique (BDS) pour étudier la mobilité moléculaire des films minces de PS. Ils ont constaté que la dynamique segmentale est sensiblement invariante jusqu'à une épaisseur de film de 20 nm, tandis qu'une accélération significative a été observée pour des épaisseurs inférieures. Des résultats similaires ont ensuite été obtenus par d'autres groupes [87] [88].

Plus récemment, Serghei et Kremer [89] ont souligné l'impact des conditions de préparation du polymère et son histoire thermique dans l'évolution de la dynamique moléculaire des films minces ainsi que la détermination de l'échelle de temps caractéristique des fluctuations spontanées[90]. En particulier, ils ont montré que les films minces recuits pendant un temps prolongé à des températures au-dessus de T_g peuvent retrouver lentement le comportement de polymère massif. (Figure 1-27)

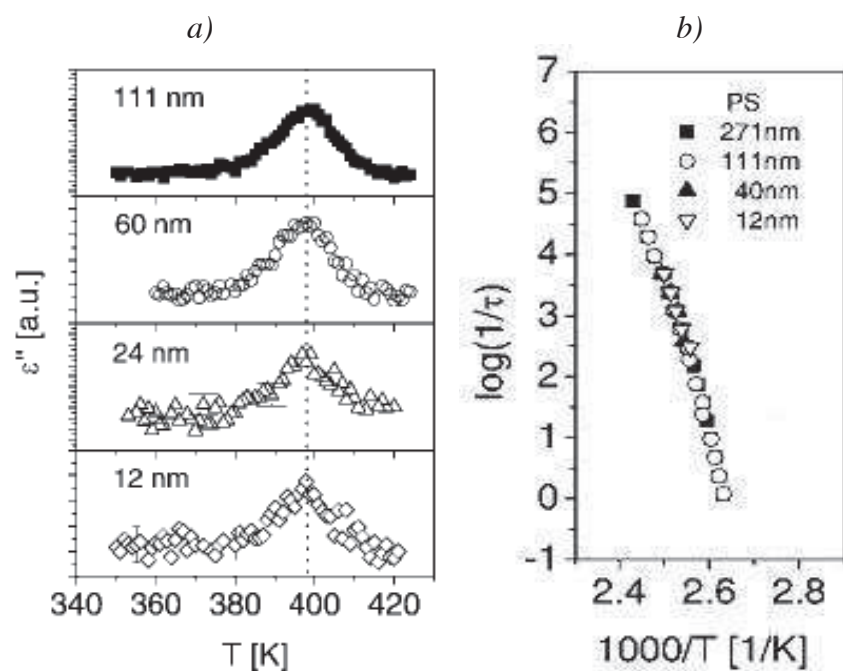


Figure 1-28 : (a) Perte diélectrique vs température à 380Hz, montrant la dynamique de la transition vitreuse de films minces de PS à différentes épaisseurs ayant une surface libre. (b) Le taux moyen de la relaxation de la dynamique de la transition vitreuse en fonction de l'inverse de la température pour les films minces de PS. [91].

Ils ont attribué l'accélération de la dynamique segmentale observée, à des courts temps de recuit, à la présence d'un solvant piégé à l'interface entre le polymère et le substrat. Cela a été démontré plus tard par Perlich et al. [92].

Parmi les études ultérieures, on peut citer celle de Paeng et Ediger [93], Tress et Kremer [94], Serhgei et kremer [91] et Boucher et Cangialosi [95], qui ont montré comment les polymères confinés en films minces, présentent généralement une mobilité moléculaire similaire à celle du polymère massique même pour des épaisseurs de films d'environ quelques nanomètres.

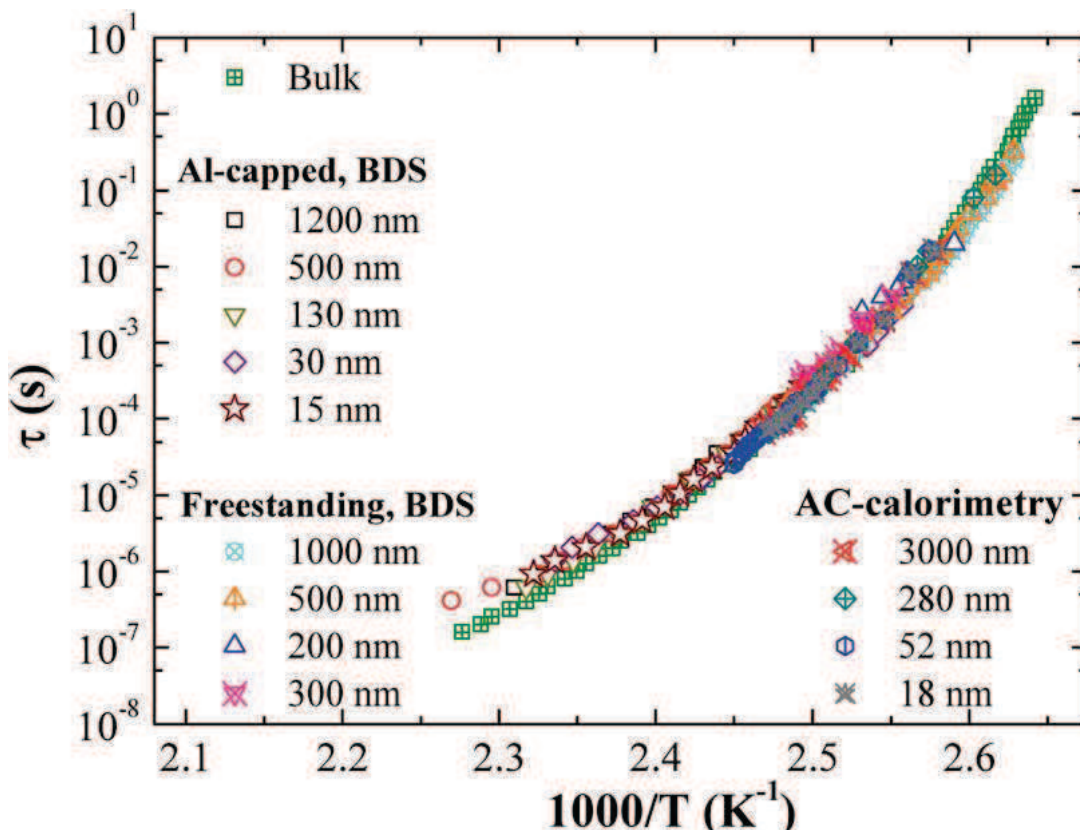


Figure 1-29 : Temps de relaxation obtenus par BDS et la calorimétrie alternative AC-calorimetry en fonction de l'inverse de la température pour tous les systèmes étudiés dans la référence [95].

Figure 1-29, montre le temps de relaxation de la dynamique segmentale, représenté en fonction de l'inverse de la température pour des films minces de PS dans une large gamme d'épaisseurs, et mesurée par différentes techniques linéaires, comme la BDS et la calorimétrie alternative « AC- Calorimetry ». Le temps de relaxation caractéristique est défini comme suit $\tau = 1 / (2\pi f)$ et il est tracé en fonction de l'inverse de la température du maximum de ϵ'' [95]. Comme on peut l'observer, la dynamique segmentale est invariante, indépendante de la

mobilité segmentale, et un comportement similaire au polymère massif est retrouvé dans des différents films minces de PS préparés en utilisant exactement le même protocole expérimental.

Une grande controverse a relancé le débat autour de la fiabilité des résultats liés à la réduction de T_g trouvés auparavant par la communauté scientifique.[96] Kremer et al.[91] [97] ont effectué des mesures de la dynamique de T_g sur des films minces supportés de PS recuits dans différentes atmosphères (étuve sous vide, O_2 , N_2 ...) pour observer l'effet des conditions de préparation des films minces sur leur T_g . Ils ont constaté que la dynamique est accélérée quand il s'agit des mesures sous dioxygène ce qui se manifeste par un décalage du pic de relaxation α vers les basses températures (Figure 1-30), alors que les mesures effectuées sous azote pur, ne donnent aucune réduction de T_g et aucun changement de la dynamique pour $h < 10\text{nm}$ (Figure 1-33).

Cette différence de comportement a été interprétée par une scission des chaînes sous l'effet de l'oxydation provoquant un décalage de la distribution de la masse molaire vers les basses masses molaires et par conséquent une accélération de la dynamique des temps de relaxation.

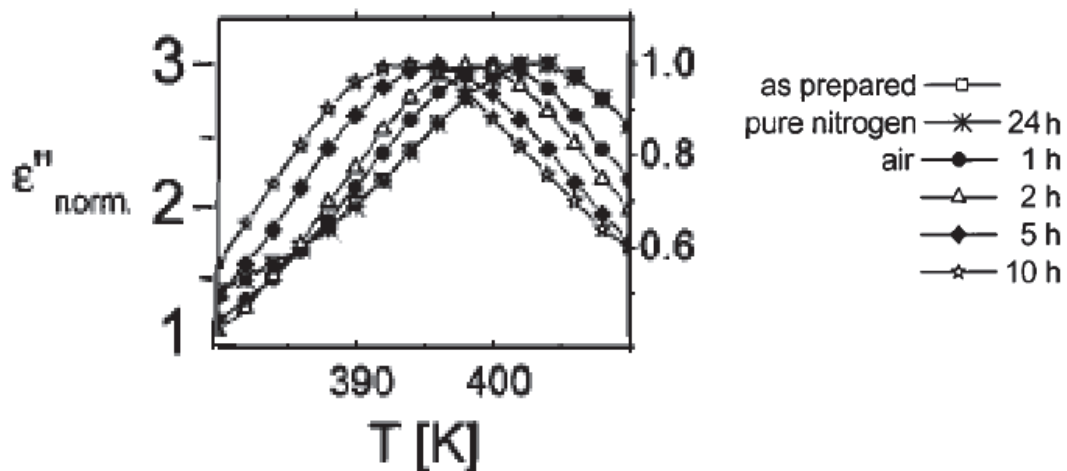


Figure 1-30. Relaxation α à 1200 Hz ϵ'' vs température pour un film de PS d'épaisseur 63 nm : non recuit, après 24 h de recuit à 180 °C dans un atmosphère d'azote pur, et après 1, 2, 5, et 10 h de recuit à la même température dans l'air.

En contrepartie, Forrest et al. ont démontré que la réduction de T_g mesurée par ellipsométrie dépend de la fréquence de mesure. Les mesures d'ellipsométrie ont été réalisées à différentes vitesses de refroidissement. Ils ont remarqué que pour une fréquence trop élevée, aucune réduction de T_g n'est constatée [55]. Ils interprètent ces résultats par le fait que la relaxation

des polymères confinés est moins rapide que la fréquence de mesure. Il faut remarquer que les mesures diélectriques sous air faites par Kremer et al. sur les films PS sont effectuées à des fréquences élevées (1200Hz) largement supérieures à la limite de fréquence suggérée par Forrest et al. Cela peut expliquer pourquoi Kremer et al. n'ont pas observé de changement de la dynamique. Ces observations ont été vérifiées plus tard par Forrest et al. [98] par ellipsométrie où aucune influence de l'atmosphère sur la mesure de T_g n'est constatée (Figure 1-31). Toutefois, il reste un doute sur l'effet de la contrainte sur la réduction de T_g et l'activation de la dynamique.

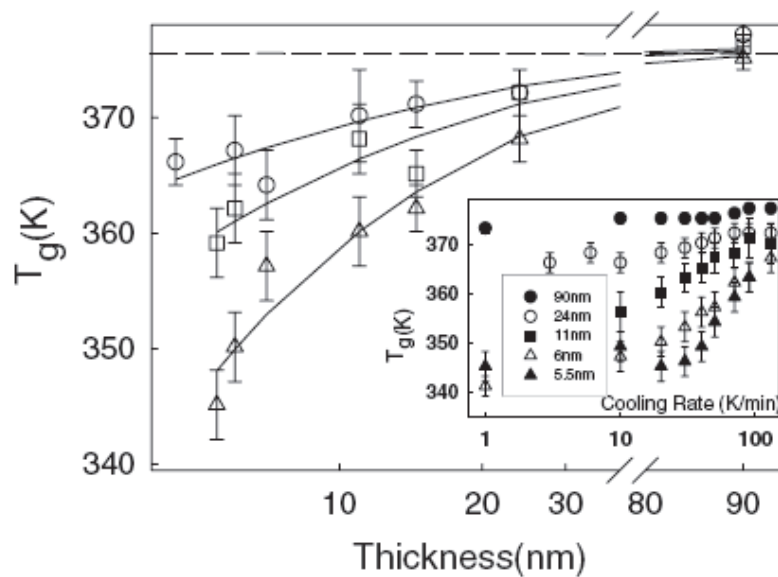


Figure 1-31. La T_g des films minces de polystyrène en fonction de l'épaisseur pour des différentes vitesses de refroidissement de 1 ou 3K/min (Δ), 50 K/min (\square) and 130 K/min (\circ). La T_g du film 90nm est utilisée comme représentative de la T_g du polymère massique. La petite courbe montre T_g en fonction de la vitesse de refroidissement pour les films 90 nm (\bullet), 24 nm (\circ), 11 nm (\blacksquare), 6 nm (Δ), and 5.5 nm (\blacktriangle).

D'autres expériences de Forrest montrent que la dynamique près de la T_g est la même que la dynamique du polymère massique. En revanche, la dynamique en surface diverge quand on s'éloigne au dessous de T_g (Figure 1-32(a)). Ceci est contradictoire avec les résultats de mesure de T_g par fluorescence obtenus par Torkleson et al. [99] sur la surface libre des films minces supportés en PS (Figure 1-32(b)) et avec les derniers résultats de Kanaya et al. [100] par réflectivité des neutrons des films minces PS sous forme de mélange dPS/ HPS. Par ces deux techniques, les deux groupes montrent un décalage de la T_g du polymère en surface.

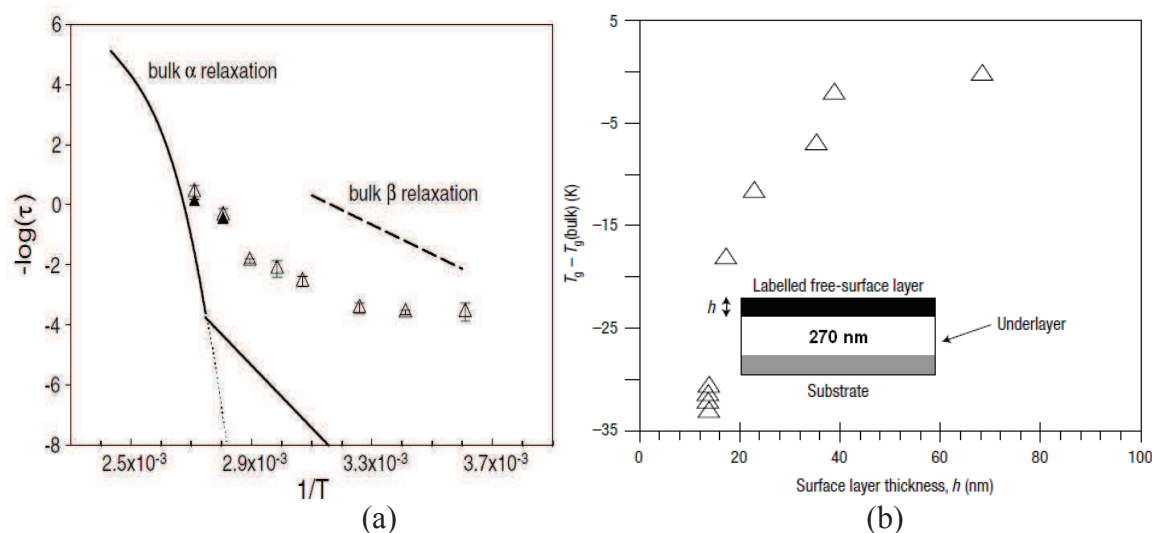


Figure 1-32. (a)- Relaxation de la surface du polystyrène massif (b) Variation de T_g de la surface libre des films minces PS. [79],[99].

La différence des résultats entre Forrest et les autres chercheurs, montre que la réduction de T_g affecte probablement uniquement la dynamique des segments mais pas la dynamique de grands mouvements. Ceci a été confirmé aussi par Ediger et al. [101], pour des films minces de PS autosupportés. Ediger et Paeng, [101] ont montré que le comportement de la dynamique du polymère massif a été retrouvé pour des films d'épaisseur d'environ 10nm, suite à la réorientation des molécules. Dans ce cas, cependant, il convient de remarquer qu'au-delà du comportement similaire à celui du polymère massif, une fraction des molécules présente une dynamique plus rapide.

Cela a révélé l'existence de deux sous-ensembles de molécules avec différentes dynamiques. Le sous ensemble qui a la dynamique la plus lente montre une dynamique similaire à celle du polymère massif, tandis le sous-ensemble le plus mobile montre une dynamique plus rapide à des températures en dessous de la T_g . Ce phénomène a été attribué, par les auteurs, à la présence d'une dynamique segmentale plus rapide à proximité des interfaces libres des films.

Cependant, dans le cas de la dynamique de ces systèmes confinés en films minces, des résultats contradictoires ont été rapportés. Contrairement à ce qui a été présenté au dessus par différents groupes de recherche, Rotella et al, ont montré une amélioration de la dynamique segmentale dans des films minces de PS et une diminution de T_g est constatée quand l'épaisseur des films est diminuée (Figure 1-33(a)). Ils ont utilisé la spectroscopie diélectrique pour mesurer la dynamique segmentale des films ultra minces autosupportés de polystyrène de hautes masses molaires. Ils ont analysé les données expérimentales de la relaxation

diélectrique en comparant les temps de relaxation segmentales (τ_α) calculés avec les temps de relaxation de polymère massique rapportés dans la littérature en ajustant les données à l'équation de VFT (Figure 1-33(b)) et en prenant la T_g de ces films minces de polystyrène à un temps de relaxation qui équivaut au temps de relaxation de polymère massique qui est de 100 sec. Une amélioration de la dynamique segmentale a été observée pour ces expériences et elle est marquée par le changement des paramètres (T_0 et β) de l'équation VFT. Ils ont remarqué une diminution de β et de la valeur T_0 avec la diminution de l'épaisseur du film. Une diminution de T_g est constatée quand l'épaisseur des films diminue avec une augmentation de l'énergie d'activation apparente calculée aux basses températures.[102]

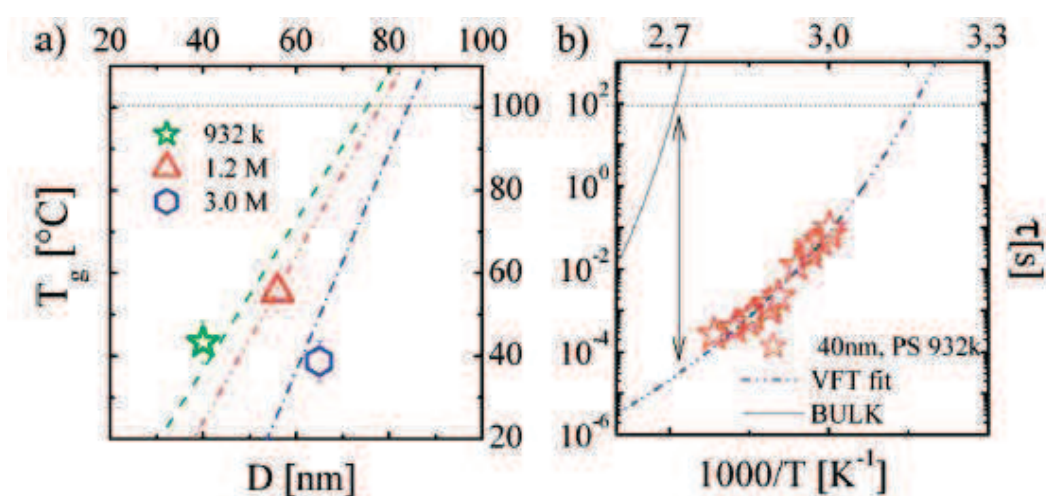


Figure 1-33 : (a) La dépendance de T_g des films minces de polystyrène autosupportés ayant des masses molaires élevées. Les traits colorés sont une re-adaptation à partir de la littérature. (b) les temps de relaxation locales des chaînes de PS (923K) de 40nm d'épaisseur en fonction de $1/T$. La courbe discontinue est le fit par la loi VFT. La courbe continue est celle du polymère en masse.

1.3.4.2 La dynamique des polymères confinés en 3D :

Les polymères confinés en nanoparticules présentent une surface libre 3 fois plus élevée que les films minces autosupportés. Plusieurs groupes attribuent la réduction de la T_g des films minces à la grande mobilité de la surface libre ; nous pouvons sans doute nous attendre à une réduction de la T_g également pour cette géométrie ainsi qu'à une amélioration de la dynamique.

En ce qui concerne les nanosphères PS, il existe deux études, l'une par BDS [69] et l'autre en suivant la fermeture de vides entre les nanosphères par diffusion de neutrons aux petits angles

(SANS) [102]. Dans ces deux études, il est montré que les polymères confinés en nanoparticules ont le même comportement dynamique que le polymère massif.

Nawaz et al [102], ont étudié la dynamique de relaxation des nanoparticules de PS de différentes tailles allant de 30nm jusqu'à 115nm en structure compacte, en suivant la cinétique de fermeture des vides entre les nanoparticules en fonction du temps et de la température en utilisant la SANS. Aucune déviation de la dynamique de relaxation dans ces nanoparticules n'est observée pour toute la gamme des tailles des particules étudiées. Ce résultat a été interprété par le fait que le contact entre particules a inhibé l'effet de la surface libre sur la réduction de T_g dans cette géométrie de confinement. [96] [102]

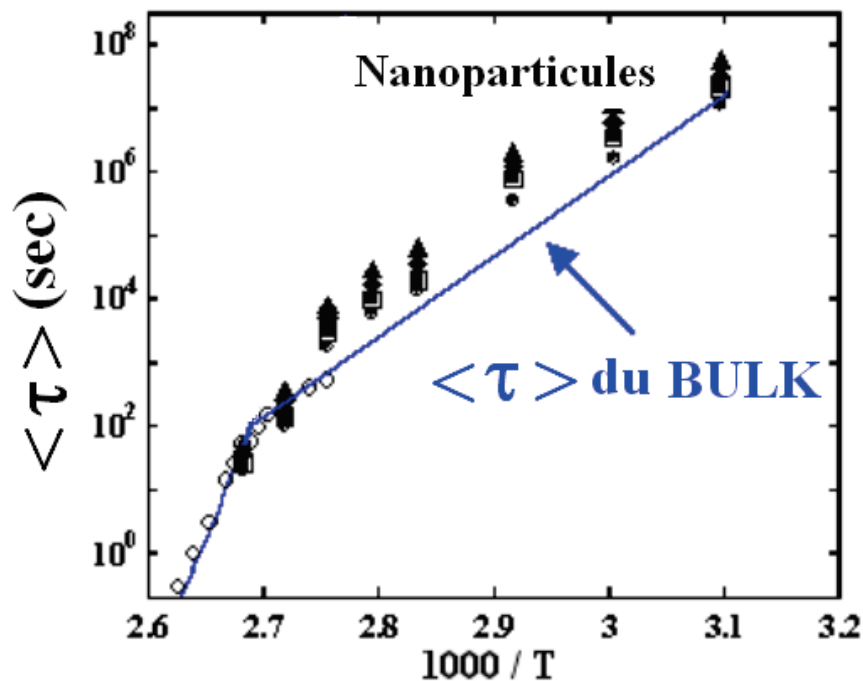


Figure 1-34 : Tracé de $\langle \tau \rangle$ vs. $1000/T$ pour différentes tailles de nanoparticules comparées avec le comportement du PS en masse. Points expérimentaux sont PS30nm (●), PS42nm (■), PS62nm (◆), PS93nm (▲).

Zhang et al. [69], ont utilisé la spectroscopie diélectrique pour sonder la mobilité segmentale et étudier la dynamique des nanosphères de polystyrène de diamètre inférieur à 400 nm. Aucun élargissement significatif ou déplacement du pic de relaxation n'a été observé en fonction du confinement. Un processus de relaxation supplémentaire est apparu à basse température pour les nanosphères de diamètre inférieur ou égal à 200 nm. Figure 1-35

Le découplage apparent, entre la mobilité segmentale coopérative et la T_g , observée dans cette étude, peut suggérer une relation plus compliquée entre la mobilité segmentale coopérative et la transition vitreuse dans les systèmes confinés en nanoparticules.

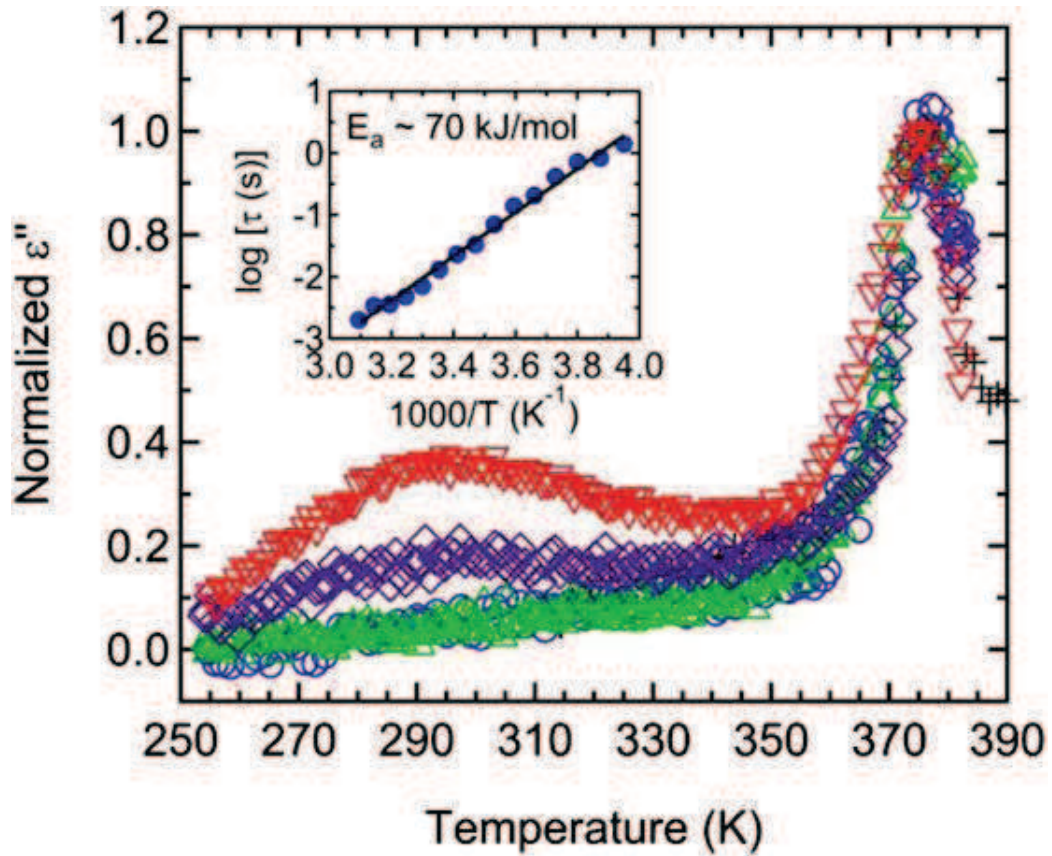


Figure I-35 : composante normalisée de la perte de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour des nano sphères de PS avec différents diamètres 379nm (cercles bleus), 286nm (triangles verts), 200 nm (losanges violet), 130 nm (triangles rouge); et pour PS massique (des croix noires).

Références Bibliographiques:

- [1] W. Kauzmann, « The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. », *Chem. Rev.*, vol. 43, n° 2, p. 219-256, oct. 1948.
- [2] K. Binder et W. Kob, *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics*. World Scientific, 2011.
- [3] J. F. Kincaid et H. Eyring, « Free Volumes and Free Angle Ratios of Molecules in Liquids », *J. Chem. Phys.*, vol. 6, n° 10, p. 620-629, oct. 1938.
- [4] H. Eyring et J. Hirschfelder, « The Theory of the Liquid State », *J. Phys. Chem.*, vol. 41, n° 2, p. 249-257, févr. 1937.
- [5] D. Turnbull et M. H. Cohen, « Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition », *J. Chem. Phys.*, vol. 34, n° 1, p. 120-125, janv. 1961.
- [6] M. H. Cohen et D. Turnbull, « Molecular Transport in Liquids and Glasses », *J. Chem. Phys.*, vol. 31, n° 5, p. 1164-1169, nov. 1959.
- [7] H.-H. Kausch, *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [8] J. Perez, *Matériaux non cristallins et science du désordre*. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [9] J. M. Hutchinson et A. J. Kovacs, « A simple phenomenological approach to the thermal behavior of glasses during uniform heating or cooling », *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 14, n° 9, p. 1575-1590, sept. 1976.
- [10] R. Quinson, J. Perez, Y. Germain, et J. M. Murraciale, « β - and α -relaxations in poly(methyl methacrylate) and polycarbonate: non-linear anelasticity studies by antistress relaxation », *Polymer*, vol. 36, n° 4, p. 743-752, 1995.
- [11] J. H. Gibbs et E. A. DiMarzio, « Nature of the Glass Transition and the Glassy State », *J. Chem. Phys.*, vol. 28, n° 3, p. 373-383, mars 1958.
- [12] H.-H. Kausch, *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [13] G. Parisi et F. Zamponi, « The ideal glass transition of hard spheres », *J. Chem. Phys.*, vol. 123, n° 14, p. 144501, oct. 2005.
- [14] N. Metatla, *Approche atomistique de la transition vitreuse au sein de polymères vinyliques stéréoréguliers*. Université de Sherbrooke, 2008.
- [15] G. Adam et J. H. Gibbs, « On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids », *J. Chem. Phys.*, vol. 43, n° 1, p. 139-146, juill. 1965.
- [16] E. Donth, S. Kahle, J. Korus, et M. Beiner, « Small Characteristic Length at the Glass Transition Cooperativity Onset », *J. Phys. I*, vol. 7, n° 4, p. 18, 1997.
- [17] E. Donth, « The size of cooperatively rearranging regions at the glass transition », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 53, n° 3, p. 325-330, déc. 1982.
- [18] G. Adam et J. H. Gibbs, « On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids », *J. Chem. Phys.*, vol. 43, n° 1, p. 139-146, juill. 1965.
- [19] D. Cangialosi, A. Alegría, et J. Colmenero, « Relationship between dynamics and thermodynamics in glass-forming polymers », *Europhys. Lett. EPL*, vol. 70, n° 5, p. 614-620, juin 2005.
- [20] M. Goldstein, « Some Thermodynamic Aspects of the Glass Transition: Free Volume, Entropy, and Enthalpy Theories », *J. Chem. Phys.*, vol. 39, n° 12, p. 3369-3374, déc. 1963.
- [21] P. D. Y. K. Godovsky, « Heat Capacity », in *Thermophysical Properties of Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, 1992, p. 3-42.
- [22] M. Goldstein, « Statistical Thermodynamics of Configurational Properties* », *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 279, n° 1, p. 68-77, oct. 1976.
- [23] J. Perez, *Matériaux non cristallins et science du désordre*. PPUR presses polytechniques, 2001.

REFERENCES

- [24] JOHN T. FOURKAS, UDAYAN MOHANTY, DANIEL KIVELSON, et KEITH A. NELSON, « Preface », in *Supercooled Liquids*, vol. 676, 0 vol., American Chemical Society, 1997, p. xi-xii.
- [25] C. M. Roland, K. L. Ngai, et L. J. Lewis, « High frequency relaxation of o-terphenyl », *J. Chem. Phys.*, vol. 103, n° 11, p. 4632-4636, sept. 1995.
- [26] U. Bengtzelius, W. Gotze, et A. Sjolander, « Dynamics of supercooled liquids and the glass transition », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 17, n° 33, p. 5915, 1984.
- [27] N. A. Perez, « Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones », phdthesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008.
- [28] L. C. E. Struik, « Effect of thermal history on secondary relaxation processes in amorphous polymers », *Polymer*, vol. 28, n° 1, p. 57-68, janv. 1987.
- [29] L. C. E. Struik, « Volume relaxation and secondary transitions in amorphous polymers », *Polymer*, vol. 28, n° 11, p. 1869-1875, oct. 1987.
- [30] K. Jonason, E. Vincent, J. Hammann, J. P. Bouchaud, et P. Nordblad, « Memory and Chaos Effects in Spin Glasses », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, n° 15, p. 3243-3246, oct. 1998.
- [31] H.-H. Kausch, *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [32] S. Ouk Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, et P. F. Nealey, « Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates », *Nature*, vol. 424, n° 6947, p. 411-414, juill. 2003.
- [33] A. Serghei, D. Chen, D. H. Lee, et T. P. Russell, « Segmental dynamics of polymers during capillary flow into nanopores », *Soft Matter*, vol. 6, n° 6, p. 1111-1113, mars 2010.
- [34] Y. Rharbi, B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot, et F. Boué, « Modes of deformation in a soft/hard nanocomposite: A SANS study », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 46, n° 4, p. 472, 1999.
- [35] C. L. Jackson et G. B. McKenna, « Proceedings of the International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems The glass transition of organic liquids confined to small pores », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 131, p. 221-224, juin 1991.
- [36] C. L. Jackson et G. B. McKenna, « Proceedings of the International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems The glass transition of organic liquids confined to small pores », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 131, p. 221-224, juin 1991.
- [37] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, et R. A. Cory, « Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 27, n° 1, p. 59, 1994.
- [38] K. Tanaka, A. Takahara, et T. Kajiyama, « Effect of Polydispersity on Surface Molecular Motion of Polystyrene Films », *Macromolecules*, vol. 30, n° 21, p. 6626-6632, oct. 1997.
- [39] D. S. Fryer, R. D. Peters, E. J. Kim, J. E. Tomaszewski, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, C. C. White, et W. Wu, « Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer Films on Interfacial Energy and Thickness », *Macromolecules*, vol. 34, n° 16, p. 5627-5634, juill. 2001.
- [40] J. A. Forrest et K. Dalnoki-Veress, « The glass transition in thin polymer films », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 94, n° 1-3, p. 167-195, nov. 2001.
- [41] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, et J. R. Dutcher, « Brillouin light scattering studies of the mechanical properties of thin freely standing polystyrene films », *Phys. Rev. E*, vol. 58, n° 5, p. 6109-6114, nov. 1998.
- [42] K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, C. Murray, C. Gigault, et J. R. Dutcher, « Molecular weight dependence of reductions in the glass transition temperature of thin, freely standing polymer films », *Phys. Rev. E*, vol. 63, n° 3, p. 31801, févr. 2001.
- [43] J. I. Keddie et R. a. I. Jones, « Glass Transition Behavior in Ultra-Thin Polystyrene Films », *Isr. J. Chem.*, vol. 35, n° 1, p. 21-26, janv. 1995.
- [44] T. W. Kim et K.-S. Choi, « Nanoporous BiVO₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting », *Science*, vol. 343, n° 6174, p. 990-994, févr. 2014.
- [45] J. A. Forrest, « A decade of dynamics in thin films of polystyrene: Where are we now? », *Eur. Phys. J. E Soft Matter*, vol. 8, n° 2, p. 261-6, 2002.

REFERENCES

- [46] G. B. DeMaggio, W. E. Frieze, D. W. Gidley, M. Zhu, H. A. Hristov, et A. F. Yee, « Interface and Surface Effects on the Glass Transition in Thin Polystyrene Films », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, n° 8, p. 1524-1527, févr. 1997.
- [47] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, et R. A. Cory, « Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films », *Faraday Discuss.*, vol. 98, n° 0, p. 219-230, janv. 1994.
- [48] D. Cangialosi, A. Alegría, et J. Colmenero, « Effect of nanostructure on the thermal glass transition and physical aging in polymer materials », *Prog. Polym. Sci.*
- [49] J. H. van Zanten, W. E. Wallace, et W. Wu, « Effect of strongly favorable substrate interactions on the thermal properties of ultrathin polymer films », *Phys. Rev. E*, vol. 53, n° 3, p. R2053-R2056, mars 1996.
- [50] D. Cangialosi, A. Alegría, et J. Colmenero, « Effect of nanostructure on the thermal glass transition and physical aging in polymer materials », *Prog. Polym. Sci.*
- [51] C. Zhang, Y. Fujii, et K. Tanaka, « Effect of Long Range Interactions on the Glass Transition Temperature of Thin Polystyrene Films », *ACS Macro Lett.*, vol. 1, n° 11, p. 1317-1320, nov. 2012.
- [52] J. Mattsson, J. A. Forrest, et L. Börjesson, « Quantifying glass transition behavior in ultrathin free-standing polymer films », *Phys. Rev. E*, vol. 62, n° 4, p. 5187-5200, oct. 2000.
- [53] V. M. Boucher, D. Cangialosi, A. Alegría, et J. Colmenero, « Enthalpy Recovery in Nanometer to Micrometer Thick Polystyrene Films », *Macromolecules*, vol. 45, n° 12, p. 5296-5306, juin 2012.
- [54] M. Y. Efremov, E. A. Olson, M. Zhang, Z. Zhang, et L. H. Allen, « Probing Glass Transition of Ultrathin Polymer Films at a Time Scale of Seconds Using Fast Differential Scanning Calorimetry », *Macromolecules*, vol. 37, n° 12, p. 4607-4616, juin 2004.
- [55] Z. Fakhraai et J. A. Forrest, « Probing Slow Dynamics in Supported Thin Polymer Films », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 2, p. 25701, juill. 2005.
- [56] E. C. Glor et Z. Fakhraai, « Facilitation of interfacial dynamics in entangled polymer films », *J. Chem. Phys.*, vol. 141, n° 19, p. 194505, nov. 2014.
- [57] S. Gao, Y. P. Koh, et S. L. Simon, « Calorimetric Glass Transition of Single Polystyrene Ultrathin Films », *Macromolecules*, vol. 46, n° 2, p. 562-570, janv. 2013.
- [58] N. Shamim, Y. P. Koh, S. L. Simon, et G. B. McKenna, « Glass transition temperature of thin polycarbonate films measured by flash differential scanning calorimetry », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 52, n° 22, p. 1462-1468, nov. 2014.
- [59] A. Schönhals et R. Stauga, « Broadband dielectric study of anomalous diffusion in a poly(propylene glycol) melt confined to nanopores », *J. Chem. Phys.*, vol. 108, n° 12, p. 5130-5136, mars 1998.
- [60] Y. Rharbi, « Reduction of the glass transition temperature of confined polystyrene nanoparticles in nanoblends », *Phys. Rev. E*, vol. 77, n° 3, p. 31806, mars 2008.
- [61] C. Robertson, T. Hogan, M. Rackaitis, J. Puskas, et X. Wang, « Effect of Nanoscale Confinement on Glass Transition of Polystyrene Domains from Self-assembly of Block Copolymers », *J. Chem. Phys.*, mars 2010.
- [62] Y. Guo et R. D. Priestley, « Structural Relaxation of Confined Glassy Polymers », in *Non-equilibrium Phenomena in Confined Soft Matter*, S. Napolitano, Éd. Springer International Publishing, 2015, p. 47-88.
- [63] U. Gaur et B. Wunderlich, « Study of Microphase Separation in Block Copolymers of Styrene and α -Methylstyrene in the Glass Transition Region Using Quantitative Thermal Analysis », *Macromolecules*, vol. 13, n° 6, p. 1618-1625, nov. 1980.
- [64] W. Ming, J. Zhao, X. Lu, C. Wang, et S. Fu, « Novel Characteristics of Polystyrene Microspheres Prepared by Microemulsion Polymerization », *Macromolecules*, vol. 29, n° 24, p. 7678-7682, janv. 1996.

REFERENCES

- [65] T. Sasaki, A. Shimizu, T. H. Mourey, C. T. Thureau, et M. D. Ediger, « Glass transition of small polystyrene spheres in aqueous suspensions », *J. Chem. Phys.*, vol. 119, n° 16, p. 8730-8735, oct. 2003.
- [66] Y. Guo, C. Zhang, C. Lai, R. D. Priestley, M. D'Acunzi, et G. Fytas, « Structural Relaxation of Polymer Nanospheres under Soft and Hard Confinement: Isobaric versus Isochoric Conditions », *ACS Nano*, vol. 5, n° 7, p. 5365-5373, juill. 2011.
- [67] C. Zhang, Y. Guo, et R. D. Priestley, « Glass Transition Temperature of Polymer Nanoparticles under Soft and Hard Confinement », *Macromolecules*, vol. 44, n° 10, p. 4001-4006, mai 2011.
- [68] C. Zhang, V. M. Boucher, D. Cangialosi, et R. D. Priestley, « Mobility and glass transition temperature of polymer nanospheres », *Polymer*, vol. 54, n° 1, p. 230-235, janv. 2013.
- [69] C. Zhang, V. M. Boucher, D. Cangialosi, et R. D. Priestley, « Mobility and glass transition temperature of polymer nanospheres », *Polymer*, vol. 54, n° 1, p. 230-235, janv. 2013.
- [70] S. Feng, Z. Li, R. Liu, B. Mai, Q. Wu, G. Liang, H. Gao, et F. Zhu, « Glass transition of polystyrene nanospheres under different confined environments in aqueous dispersions », *Soft Matter*, vol. 9, n° 18, p. 4614-4620, avr. 2013.
- [71] S. Feng, Y. Chen, B. Mai, W. Wei, C. Zheng, Q. Wu, G. Liang, H. Gao, et F. Zhu, « Glass transition of poly(methyl methacrylate) nanospheres in aqueous dispersion », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 30, p. 15941-15947, juill. 2014.
- [72] Nanotechnology Conference and Trade Show, M. Laudon, Bio Nano, International Conference on Modeling and Simulation of Microsystems, International Conference on Computational Nanoscience and Technology, Workshop on Compact Modeling, Nanotech Ventures, TechConnect Summit, et Nano-Science and Technology Institute, Éd., *2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show: NSTI Nanotech 2006 ; May 7 - 11, 2006, Hynes Convention Center, Boston, Massachusetts, U.S.A. ; an interdisciplinary integrative forum on nanotechnology, biotechnology and microtechnology ; [includes: 2006 NSTI Bio Nano Conference and Trade Show, Bio Nano 2006, 9th International Conference on Modeling and Simulation of Microsystems, MSM 2006, 6th International Conference on Computational Nanoscience and Technology, ICCN 2006, 2006 Workshop on Compact Modeling, WCM 2006, NSTI Nanotech Ventures 2006, 2006 TechConnect Summit ; technical proceedings]*. Boston.: NSTI, 2006.
- [73] R. Qian, L. Wu, D. Shen, D. H. Napper, R. A. Mann, et D. F. Sangster, « Single-chain polystyrene glasses », *Macromolecules*, vol. 26, n° 11, p. 2950-2953, mai 1993.
- [74] D. E. Martínez-Tong, M. Soccio, A. Sanz, C. García, T. A. Ezquerra, et A. Nogales, « Chain Arrangement and Glass Transition Temperature Variations in Polymer Nanoparticles under 3D-Confinement », *Macromolecules*, vol. 46, n° 11, p. 4698-4705, juin 2013.
- [75] D. E. Martínez-Tong, J. Cui, M. Soccio, C. García, T. A. Ezquerra, et A. Nogales, « Does the Glass Transition of Polymers Change Upon 3D Confinement? », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 215, n° 17, p. 1620-1624, sept. 2014.
- [76] H. Bodiguel et C. Fretigny, « Reduced Viscosity in Thin Polymer Films », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, n° 26, p. 266105, déc. 2006.
- [77] S. Ge, Y. Pu, W. Zhang, M. Rafailovich, J. Sokolov, C. Buenviaje, R. Buckmaster, et R. M. Overney, « Shear Modulation Force Microscopy Study of Near Surface Glass Transition Temperatures », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, n° 11, p. 2340-2343, sept. 2000.
- [78] T. Kajiyama, K. Tanaka, N. Satomi, et A. Takahara, « Surface glass transition temperatures of monodisperse polystyrene films by scanning force microscopy », *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 1, n° 1, p. 31-35, mars 2000.
- [79] Z. Fakhraei et J. A. Forrest, « Measuring the Surface Dynamics of Glassy Polymers », *Science*, vol. 319, n° 5863, p. 600-604, févr. 2008.
- [80] Y. Rharbi, F. Boué, et Q. Nawaz, « The Dynamic of Confined Polystyrene in Nanoparticles in the Glassy Regime: The Close Packed Morphology », *Macromolecules*, vol. 46, n° 19, p. 7812-7817, oct. 2013.

REFERENCES

- [81] Q. Nawaz et Y. Rharbi, « Various Modes of Void Closure during Dry Sintering of Close-Packed Nanoparticles », *Langmuir*, vol. 26, n° 2, p. 1226-1231, janv. 2010.
- [82] M. Yousfi, L. Porcar, P. Lindner, F. Boué, et Y. Rharbi, « A novel method for studying the dynamics of polymers confined in spherical nanoparticles in nanoblends », *Macromolecules*, vol. 42, n° 6, p. 2190-2197, 2009.
- [83] K. Schmidt-Rohr et H. W. Spiess, « Nature of nonexponential loss of correlation above the glass transition investigated by multidimensional NMR », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, n° 23, p. 3020-3023, juin 1991.
- [84] B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl, et R. V. Chamberlin, « Nonresonant Spectral Hole Burning in the Slow Dielectric Response of Supercooled Liquids », *Science*, vol. 274, n° 5288, p. 752-754, nov. 1996.
- [85] M. T. Cicerone et M. D. Ediger, « Relaxation of spatially heterogeneous dynamic domains in supercooled ortho-terphenyl », *J. Chem. Phys.*, vol. 103, n° 13, p. 5684-5692, oct. 1995.
- [86] K. Fukao et Y. Miyamoto, « Glass transitions and dynamics in thin polymer films: Dielectric relaxation of thin films of polystyrene », *Phys. Rev. E*, vol. 61, n° 2, p. 1743-1754, févr. 2000.
- [87] L. Hartmann, W. Gorbatschow, J. Hauwede, et F. Kremer, « Molecular dynamics in thin films of isotactic poly(methyl methacrylate) », *Eur. Phys. J. E*, vol. 8, n° 2, p. 145-154, mai 2002.
- [88] C. Svanberg, « Glass Transition Relaxations in Thin Suspended Polymer Films », *Macromolecules*, vol. 40, n° 2, p. 312-315, janv. 2007.
- [89] A. Serghei et F. Kremer, « Metastable States of Glassy Dynamics, Possibly Mimicking Confinement-Effects in Thin Polymer Films », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 209, n° 8, p. 810-817, avr. 2008.
- [90] D. Cangialosi, A. Alegría, et J. Colmenero, « Effect of nanostructure on the thermal glass transition and physical aging in polymer materials », *Prog. Polym. Sci.*
- [91] A. Serghei, H. Huth, C. Schick, et F. Kremer, « Glassy Dynamics in Thin Polymer Layers Having a Free Upper Interface », *Macromolecules*, vol. 41, n° 10, p. 3636-3639, mai 2008.
- [92] J. Perlich, V. Körstgens, E. Metwalli, L. Schulz, R. Georgii, et P. Müller-Buschbaum, « Solvent Content in Thin Spin-Coated Polystyrene Homopolymer Films », *Macromolecules*, vol. 42, n° 1, p. 337-344, janv. 2009.
- [93] K. Paeng, R. Richert, et M. D. Ediger, « Molecular mobility in supported thin films of polystyrene, poly(methyl methacrylate), and poly(2-vinyl pyridine) probed by dye reorientation », *Soft Matter*, vol. 8, n° 3, p. 819-826, déc. 2011.
- [94] M. Tress, M. Erber, E. U. Mapesa, H. Huth, J. Müller, A. Serghei, C. Schick, K.-J. Eichhorn, B. Voit, et F. Kremer, « Glassy Dynamics and Glass Transition in Nanometric Thin Layers of Polystyrene », *Macromolecules*, vol. 43, n° 23, p. 9937-9944, déc. 2010.
- [95] V. M. Boucher, D. Cangialosi, H. Yin, A. Schönhals, A. Alegría, et J. Colmenero, « Tg depression and invariant segmental dynamics in polystyrene thin films », *Soft Matter*, vol. 8, n° 19, p. 5119, 2012.
- [96] M. Yousfi, « La dynamique et Transition Vitreuse des Polymères Confinés dans des Domaines Nanométriques : dans les Nanomélanges et dans les Nanoparticules sur Substrat », phdthesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2010.
- [97] A. Serghei, H. Huth, M. Schellenberger, C. Schick, et F. Kremer, « Pattern formation in thin polystyrene films induced by an enhanced mobility in ambient air », *Phys. Rev. E*, vol. 71, n° 6, p. 61801, juin 2005.
- [98] A. N. Raegen, M. V. Massa, J. A. Forrest, et K. Dalnoki-Veress, « Effect of atmosphere on reductions in the glass transition of thin polystyrene films », *Eur. Phys. J. E*, vol. 27, n° 4, p. 375-377, nov. 2008.
- [99] C. J. Ellison et J. M. Torkelson, « The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers », *Nat. Mater.*, vol. 2, n° 10, p. 695-700, oct. 2003.

REFERENCES

- [100] T. Kanaya, R. Inoue, K. Kawashima, T. Miyazaki, I. Tsukushi, K. Shibata, G. Matsuba, K. Nishida, et M. Hino, « Glassy Dynamics and Heterogeneity of Polymer Thin Films », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 78, n° 4, p. 41004, avr. 2009.
- [101] K. Paeng, S. F. Swallen, et M. D. Ediger, « Direct Measurement of Molecular Motion in Freestanding Polystyrene Thin Films », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 22, p. 8444-8447, juin 2011.
- [102] D. DOCTEUR, « pour obtenir le grade de », Citeseer, 2010.

2 Chapitre II : Etude expérimentale

Sommaire :

2	Chapitre II : Etude expérimentale	79
2.1	Polymérisation en émulsion des latex :	80
2.1.1	Principe :	80
2.1.2	Produits utilisés :	82
2.1.3	Dispositif expérimental :	83
2.1.4	Protocole expérimental de synthèse des particules de Polystyrène :	84
2.2	Caractérisation des polymères synthétisés :	85
2.2.1	Caractérisation des particules :	85
2.2.1.1	Taille des particules synthétisées :	85
2.2.1.2	Distribution des masses molaires :	89
2.2.2	Caractérisation de charge de surface :	91
2.2.2.1	Lavage des suspensions : Purification des latex	92
2.2.2.2	Procédure d'échange d'ions :	92
2.2.2.3	Titration conductimétrique :	93
2.2.2.4	Analyse élémentaire :	97
2.3	Etude thermique des polymères :	100
2.3.1	La capacité thermique ou Capacité calorifique :	100
2.3.2	Principe de DSC :	101
2.3.3	Appareillage et conditions de mesure :	103
2.3.4	Préparation des échantillons pour les mesures calorimétriques :	104
2.3.5	Effet de confinement dans la mesure de la capacité calorifique C_p des particules de PS : 106	
2.3.5.1	Énergie de surface des particules :	106
2.3.5.1.1	Cinétique de fermeture des vides et la relaxation dynamique des particules de PS : 110	
2.4	Effet de confinement sur le phénomène de vieillissement physique dans les polymères :	111
2.4.1	Vieillissement dans la géométrie de « closed-packed » : les particules côtes à côtes : 112	
2.4.2	Vieillissement des particules en suspension :	113
2.4.3	Cas échantillon trempé :	114
2.4.4	Cas des échantillons trempés et vieillis pendant 5h et 48h à 90°C:	115

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude. Dans un premier temps, le protocole de la polymérisation des particules de polystyrène sera détaillé. Ensuite, nous présenterons les différents protocoles et techniques expérimentales qui permettront de suivre et de quantifier les caractéristiques des particules constituant les polymères obtenus. Enfin, nous montrons quelques résultats des analyses calorimétriques faites par calorimétrie à balayage différentiel en exposant les méthodes de traitements thermiques utilisées ainsi que les méthodes de préparation des échantillons pour les différentes séries de mesures.

2.1 Polymérisation en émulsion des latex :

Afin de produire des émulsions de particules de polymères stables, de nombreux procédés de synthèse sont utilisés par les industriels. La polymérisation en émulsion est le procédé le plus ancien pour la production des latex synthétiques depuis leur première introduction à l'échelle industrielle (1930). Cette technique est aussi incontournable dans la synthèse de nombreux produits (revêtements, adhésifs, peintures, vernis, produits textiles et liants dans les papiers etc...).

Le contrôle des caractéristiques des particules de latex est un point crucial dans la synthèse de ces matériaux. La polymérisation en émulsion permet la maîtrise de ce point crucial et le contrôle des caractéristiques des particules de polymère notamment leur composition, la taille des particules, la distribution des masses molaires, la température de transition vitreuse, etc... qui sont reliées à leurs propriétés d'usage ciblées.

2.1.1 Principe :

En 1947, Harkins a montré pour la première fois une description qualitative de la polymérisation en émulsion [1][2]. Cette théorie a ensuite été traitée quantitativement, trois ans plus tard par Smith et Ewart [3][4], ensuite par Vanderhoff et al [5] et récemment par Gilbert [6][7]. Il s'agit d'un processus original de polymérisation radicalaire en chaîne qui met en œuvre un ou plusieurs monomères dispersés sous forme de gouttelettes dans une phase continue généralement aqueuse, en présence d'un amorceur hydrosoluble, d'un émulsifiant qui peut être ionique ou non et dont le rôle est de stabiliser la dispersion des gouttelettes de monomère et des particules de polymère [8][9][10][11]. Le terme polymérisation en émulsion englobe plusieurs procédés :

- le procédé batch, ou procédé en réacteur fermé
- le procédé semi-batch (semi-continu)
- le procédé continu

Les caractéristiques des produits attendus et les quantités recherchées sont les principaux éléments qui permettent de choisir le type de procédé [10]. Dans cette étude, nous avons utilisé la polymérisation par le procédé batch. Ce dernier est très utilisé à l'échelle des laboratoires de recherche et son principe est de mettre tous les réactifs (pré-émulsion) sauf l'amorceur dans un réacteur agité et de porter le mélange à la température de réaction. Une fois cette température atteinte, l'amorceur est ajouté afin de déclencher la polymérisation. Le principe de la polymérisation en émulsion peut être schématisé par la Figure 2-1 [12]:

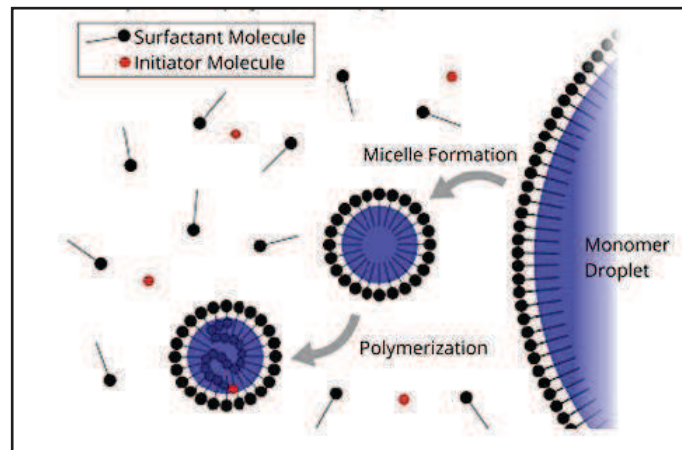


Figure 2-1 : Mécanisme de polymérisation en émulsion.

La polymérisation se fait par l'intermédiaire des micelles et d'un agent émulsifiant (savon).

- Les molécules de tensioactif se rassemblent en micelles (~ 5 nm) et on obtient une suspension de micelles dans l'eau.
- Lorsque l'on ajoute le monomère hydrophobe, il se répartit d'une part dans les micelles (qui gonflent), et d'autre part dans l'eau où il forme de grosses gouttelettes de monomère ($\sim 10 \mu\text{m} = 10000$ nm soit 2000 fois plus) qui s'entourent de molécules de tensioactifs.
- L'amorceur de la polymérisation, soluble dans l'eau, se décompose et produit des radicaux libres R^{\bullet} , dans la phase aqueuse. Ceux-ci se localisent sur les micelles et abaissent leur tension superficielle.

La réaction démarre sur les centres actifs et se poursuit dans les micelles. Les monomères sont transférés par diffusion à travers l'eau du réservoir et transforment les gouttelettes vers les micelles, lieu de la polymérisation. La vitesse de réaction devient nulle quand tous les monomères des gouttelettes sont consommés.

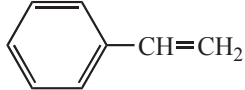
2.1.2 Produits utilisés :

Le monomère utilisé dans cette étude est le styrène (Sty, 99%). Ce monomère est fourni par la société Sigma-Aldrich, ses caractéristiques sont regroupées dans le *Table 2-1*.

Pour démarrer la polymérisation, la présence d'un générateur de radicaux, l'amorceur, est nécessaire. On utilise souvent des peroxydes qui peuvent se décomposer thermiquement. Dans notre cas, l'amorceur utilisé est le persulfate de potassium $K_2S_2O_8$ (KPS, 99%), fourni par la société Sigma-Aldrich (Table 2-2.).

Le dodécyle sulfate de sodium (SDS, 99%) est l'émulsifiant utilisé lors de la synthèse des émulsions, c'est un tensioactif anionique. Le caractère amphiphile des tensioactifs confère à ces derniers un positionnement préférentiel aux interfaces eau-air, Cette propriété permet de les employer pour stabiliser les émulsions. Généralement, en polymérisation en émulsion, le tensioactif est utilisé à une concentration supérieure à la concentration micellaire critique (CMC) qui est égale à 2.34g/L (8.10^{-3} mol/L) pour le SDS dans l'eau à 20 °C.[10]

La concentration et la nature de cet émulsifiant contribuent à stabiliser l'émulsion de gouttelettes de monomère et à contrôler les caractéristiques des particules obtenues : la charge à la surface et la taille des particules, comprise entre 40 nm et quelques dizaines de μm dans nos conditions de polymérisation. Les caractéristiques physico-chimiques de SDS sont présentées dans le Table 2-3. Le milieu dispersant est constitué d'eau déionisée.

Nom	Styrène	
Formule Brute	C ₈ H ₈	
		
Abréviation	Sty	
Masse molaire	(g/mol)	104.15
Température d'ébullition	(°C)	145.2
Solubilité dans l'eau à 20°C	(kg/m ³)	0.25
Masse volumique à 20°C	(kg/m ³)	906

Température de transition vitreuse du polymère (°C)	100
---	-----

Table 2-1 : Caractéristiques de monomère utilisé.

Nom		persulfate de potassium
Formule Chimique		$K_2S_2O_8$
Abréviation		KPS
Aspect à température ambiante		Solide
Masse molaire (g/mol)		270.32
Solubilité dans l'eau à 20°C (kg/m ³)		0.00195
Température de décomposition (°C)		A partir de 60

Table 2-2. Caractéristiques physico-chimiques de l'amorceur.


Nom		Dodécyle sulfate de sodium
Formule Chimique		$C_{12}H_{25}NaO_4S$
		
Abréviation		SDS
Aspect à température ambiante		Solide
Masse molaire (g/mol)		288.38
Solubilité dans l'eau à 20°C (kg/m ³)		0.1
Température de fusion (°C)		204-207

Table 2-3. Caractéristiques physico-chimiques de tensioactif.

2.1.3 Dispositif expérimental :

La polymérisation en émulsion est conduite dans un réacteur fermé (batch) .Le dispositif expérimental utilisé est schématisé par la Figure 2-2 il est équipé :

- D'un ballon tricol de 500 ml équipé d'un agitateur magnétique. L'agitation (350 tours par minute) est assurée par une plaque à vitesse réglable.
- Un réfrigérant ascendant (condenseur à reflux) pour le refroidissement des effluents des différents constituants.
- D'un bain d'huile à température contrôlée par cryothermostat muni d'une sonde Pt100.

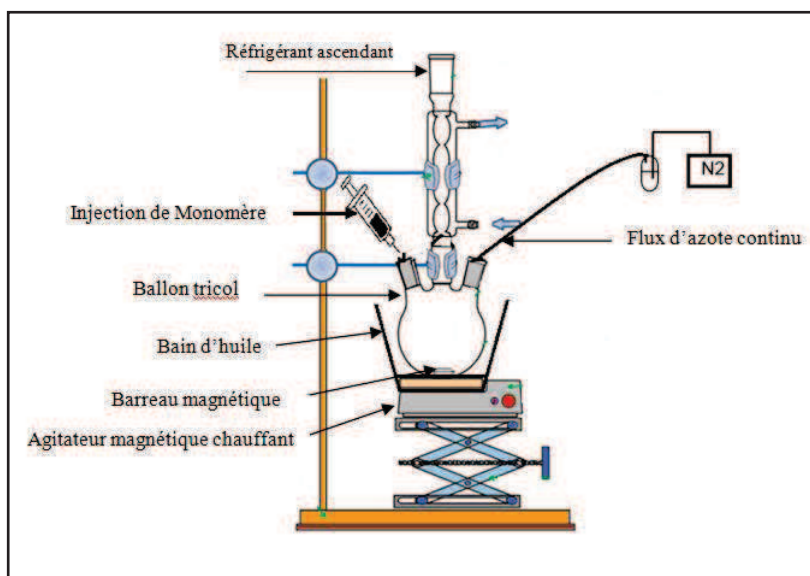


Figure 2-2 : Dispositif expérimental de synthèse de polymère.

2.1.4 Protocole expérimental de synthèse des particules de Polystyrène :

La plupart des produits utilisés dans la préparation des particules de latex sont utilisés tels que reçus des fournisseurs dans les proportions indiquées dans le tableau

Table 2-4.

Eau(g)	Styrene(g)	SDS(g)	KPS(mg)	Température (°C)
250	25	En fonction de la taille désirée des particules	18.5	74

Table 2-4. Recette typique de préparation des particules de polystyrène.

Toutes les particules sont synthétisées par polymérisation en émulsion conventionnelle dans un réacteur batch. Une solution d'émulsifiant est préparée en dissolvant une quantité précise de tensioactif dans l'eau déionisée. La teneur en tensioactif dans le milieu réactionnel est ajustée en fonction de la taille visée pour les particules de polymère.

Au début de la réaction, le milieu dispersant, l'eau, est dégazée pendant 40 min par un flux continu d'azote afin d'éliminer l'oxygène présent dans le milieu aqueux et purger le réacteur pour que la synthèse soit réalisée sous atmosphère inerte d'azote. Ensuite la solution de pré-émulsion est pré-chargée dans le réacteur, et dégazée durant 20 min sous un débit d'azote moins important que celui de dégazage de milieu dispersant. L'agitation est choisie de façon à assurer un cisaillement suffisamment élevé. Elle est maintenue suffisamment longtemps pour former une émulsion stable.

On injecte ensuite la quantité de monomère dans le réacteur. Les particules de polystyrène sont synthétisées avec une concentration de 10% en masse par rapport à la masse d'eau. Au fur et à mesure de l'introduction des monomères, la pré-émulsion devient blanchâtre ce qui indique la formation des gouttelettes de monomères. Lorsque la température programmée est atteinte, dans notre cas 74°C, l'amorceur préalablement dissous dans un gramme l'eau déionisée est introduit en une seule fois pour amorcer la polymérisation. Durant toute la polymérisation, le réacteur est balayé par un léger courant continu d'azote afin de chasser l'oxygène de l'air et d'éviter l'inhibition des réactions de polymérisation. La vitesse d'agitation est maintenue à 350 tours par minute. Les effluents des différents constituants dégagés sont refroidis par un réfrigérant ascendant à reflux parcouru par une circulation d'eau froide.

2.2 Caractérisation des polymères synthétisés :

2.2.1 Caractérisation des particules :

2.2.1.1 Taille des particules synthétisées :

Afin de déterminer la taille des particules synthétisées, nous avons étudié la diffusion dynamique de la lumière (DLS : Dynamic Light Scattering). Appelée aussi diffusion quasi-élastique, c'est la technique la plus pertinente pour mesurer la taille et la distribution de taille des nanoparticules dans les liquides. C'est une technique de mesure basée sur le mouvement brownien des particules en suspension (mouvement aléatoire des particules provoqué par les impacts des molécules du solvant sur la surface de la particule). La fréquence et l'amplitude du mouvement brownien dépendent de la taille de la particule et de la viscosité du solvant : à une viscosité donnée, plus la particule est petite et plus son mouvement brownien présente une fréquence et une amplitude relative élevées [13].

Cette technique permet de quantifier la vitesse de diffusion des particules en solution, afin d'en déduire leur rayon hydrodynamique qui est déterminé à partir de la loi de Stokes-Einstein [14][15][16].

$$d_H = \frac{KT}{3\pi\eta D} \quad 2-1$$

avec :

d_H = Diamètre hydrodynamique (m),

K = Constante de Boltzmann ($J/K=kg \cdot m^2/s^2 \cdot K$),

T = température (K),

η = Viscosité de solvant ($kg/m \cdot s$)

D = coefficient de diffusion (m^2/s)

L'appareil est un Malvern Zétasizer 4000 composé :

- d'un goniomètre multi-angle (8° - 150°) thermostaté ($15^\circ C$ - $50^\circ C$), sur lequel un photomultiplicateur (PM) est placé afin d'obtenir un angle d'incidence variable (choisi pour la mesure d'intensités diffusées très faibles générées par des particules de très petites tailles).
- d'un laser monochromatique (laser HeNe, longueur d'onde $\lambda=632,8$ nm), équipé d'un filtre spatial et d'une optique de focalisation du faisceau au milieu de la cellule.
- d'un corrélateur multi-bit 7132 (permettant l'analyse des fluctuations d'intensité dont le temps caractéristique est compris entre : $0,2 \mu s$ et $3600 \mu s$).
- d'une cellule de mesure.

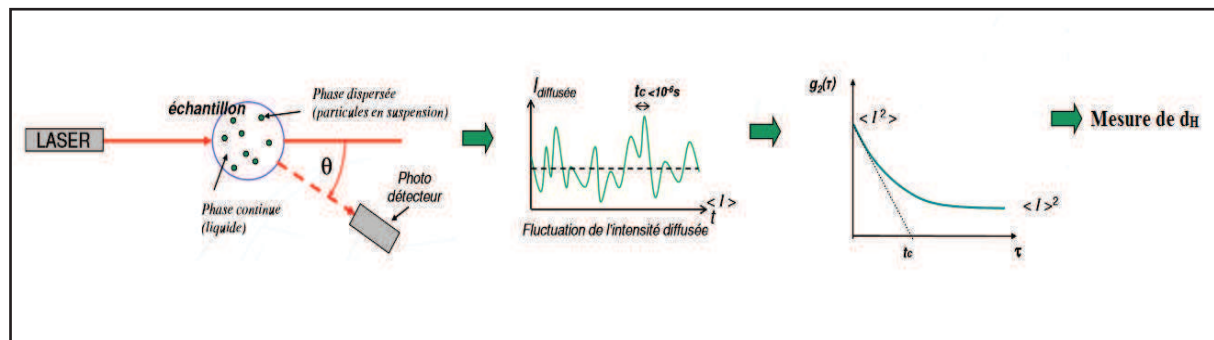


Figure 2-3 : Le principe de la diffusion dynamique de la lumière.

L'intensité totale diffusée est mesurée à l'aide d'un sténopé (pinhole) de 400 nm à angle fixe, le détecteur étant immobilisé dans une direction orthogonale à la direction de l'onde incidente. Cette intensité varie au cours du temps en raison du mouvement brownien des particules en solution.

D'après la théorie de Rayleigh, dans la limite des tailles de particules petites devant la longueur d'onde de la lumière, l'intensité diffusée est proportionnelle au diamètre de la particule élevé à la puissance 6 (une particule de 100 nm diffuse un million de fois plus qu'une particule de 10 nm).[16]

De cette courbe d'intensité en fonction du temps se déduit une fonction d'auto-corrélation (G) dont l'allure est celle d'une exponentielle décroissante en fonction du temps dans le cas d'une distribution monomodale de particules. Dans le cas d'une distribution monodisperse, la forme de cette fonction sera beaucoup plus complexe (Figure 2-1).

Plusieurs méthodes ont été développées pour analyser les fonctions d'auto-corrélation, notamment la méthode d'analyse des cumulants [17] et la méthode d'analyse Contin.[18] Pour la plupart de nos expériences, nous avons adopté le mode d'analyse monomodal qui consiste à décrire la décroissance de la fonction d'auto-corrélation comme s'il n'existait qu'une sorte de particules sphériques et à inclure le faible écart à la décroissance exponentielle parfaite dans un coefficient de polydispersité (analyse des cumulants).

La dépendance entre le diamètre des particules de polystyrène synthétisées et la concentration du tensioactif incorporé dans la recette de polymérisation en émulsion, est présentée par la Figure 2-4. En variant la quantité de SDS ajoutée, nous avons obtenu une large gamme des tailles des particules entre 45 nm et 760 nm. La valeur de diamètre

hydrodynamique obtenue est le résultat de la moyenne de dix mesures de DLS sur un échantillon donné.

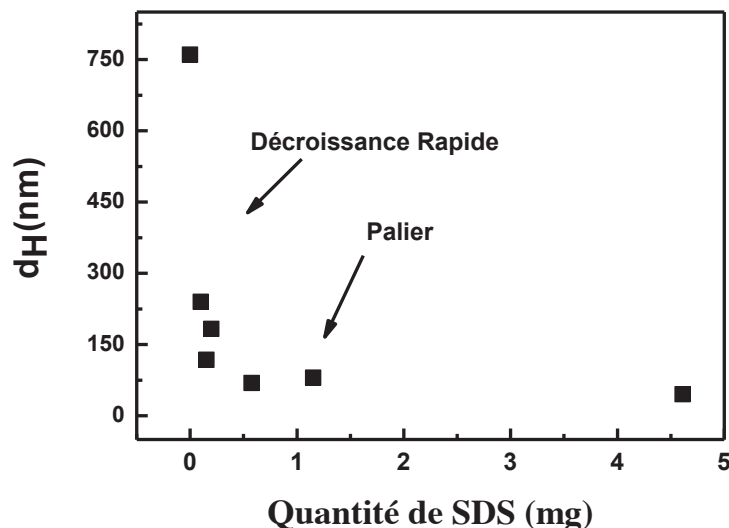


Figure 2-4 : Le diamètre des particules de PS mesuré par diffusion dynamique de la lumière en phase aqueuse, en fonction de la quantité de SDS en mg.

La Figure 2-4, montre que le diamètre des particules de PS diminue quand la masse de tensioactif SDS augmente. La courbe a une allure hyperbolique, elle est constituée de deux zones : la première se situe aux faibles quantités de SDS où la décroissance du diamètre est rapide et la seconde s'établit pour des quantités de SDS plus importantes où la décroissance est faible.

En effet, il est clair qu'à partir d'une certaine limite (concentration limite) en SDS, les diamètres obtenus sont équivalents et il est difficile d'obtenir des particules dont le diamètre est inférieur à 42 nm. Ce résultat est prouvé dans des travaux similaires faites au sein de notre laboratoire [19] [20]. Ajouter plus de SDS (après que cette taille moyenne est atteinte) ne diminue pas davantage la taille des particules pour la concentration de 10% en monomère. Les tailles des particules de PS, montrent une très faible variation de la quantité de SDS pour les tailles des particules comprises entre 80 nm et 180 nm. Ceci indique l'importante sensibilité à l'utilisation de la quantité de SDS dans cette gamme de tailles. Nous observons que 5 mg de SDS peut perturber la taille moyenne des particules de plus de 10nm. Pour la synthèse des particules de PS de diamètre important, une très petite quantité de SDS est nécessaire. Ceci est confirmé aussi par les travaux de la référence [20].

Pour s'assurer que la suspension du latex n'a pas été agrégée dans l'eau, les mesures de DLS ont été répétées à divers angles 70-130 ° et aucune dépendance angulaire du diamètre n'a été observée.

2.2.1.2 Distribution des masses molaires :

La distribution des masses molaires est un paramètre important de la caractérisation des particules de polymère. Chaque polymère a une distribution distincte de masse molaire. Cette distribution est une gaussienne dont la forme et l'amplitude dépendent de la cinétique et des conditions du processus de polymérisation. Afin de déterminer la distribution de masse molaire d'un polymère, il faut calculer les moments moyens de la distribution. Typiquement, trois moments sont calculés : la moyenne en nombre M_n , la moyenne en masse M_w , et la polydispersité I .

- Masse molaire moyenne en nombre :

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad 2-2$$

- Masse molaire moyenne en masse :

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad 2-3$$

- Polydispersité :

$$I = M_w / M_n \quad 2-4$$

Avec :

M_i : la masse molaire des chaînes de degré de polymérisation i .

N_i : le nombre de chaînes de masse molaire M_i .

Nous avons fait appel à "la chromatographie par perméation de gel" (GPC) ou appelée encore «chromatographie d'exclusion stérique» (SEC qui est en anglais size exclusion chromatography) pour obtenir une indication sur la distribution de masse molaire.

Comme toute chromatographie, la GPC est une méthode analytique qui requiert un étalonnage préliminaire de la colonne pour convertir les données expérimentales en valeurs absolues. Cet étalonnage est fait par comparaison avec des données standards de certains polymères calibrés (comme le polystyrène).

Dans cette étude, un appareillage Waters 590/GPC équipé d'un refractomètre différentiel Waters 410 et d'un module d'analyse Waters 745 a été utilisé. La calibration est effectuée en utilisant des étalons de polystyrène ayant une distribution de masse molaire bien déterminée fournie par la société Waters. On dissout ~ 3 mg de poudre de polymère dans 1 ml de THF. Ce dernier est utilisé comme un solvant pur après avoir été filtré par des filtres Millipore 0,45 μm . Le solvant THF est utilisé avec un flux de 1 ml/min à travers des colonnes Ultrastyrigel ayant des pores de tailles allant de 500, 10^3 et 10^4 Å. On filtre la solution à l'aide d'un filtre de 0,45 μm et on place les échantillons numérotés dans le système d'injection de la machine. Les volumes d'injection pour les mesures est de 5 μl . Les mesures sont effectuées à température ambiante. La Figure 2-5 illustre la courbe d'étalonnage utilisée pour la mesure de GPC.

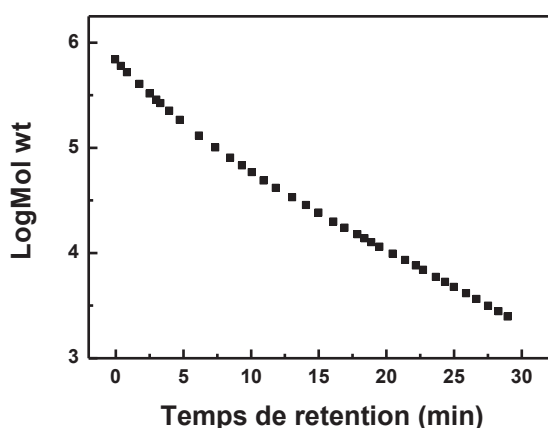


Figure 2-5 : Courbe d'étalonnage de la GPC.

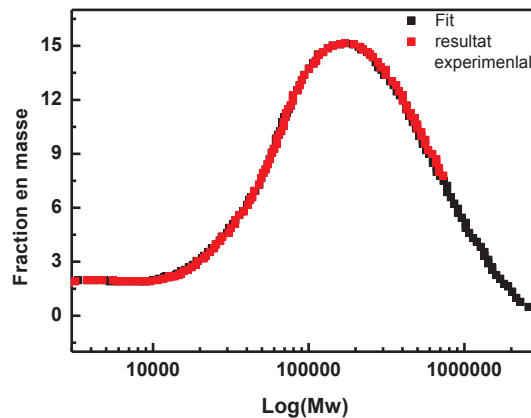


Figure 2-6 : Courbe de la distribution en masses molaires.

A partir de cette distribution de taille pour un échantillon de polystyrène issu d'une particule de diamètre 69 nm, la détermination de la masse molaire a permis de calculer le nombre des chaînes par polymère.

Le volume d'une sphère de particule ayant un diamètre 69 nm, présente un volume de $V=1.72 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$. Sachant que la densité de polystyrène vaut 1.05 donc la masse de cette sphère sera égale à $1.80 \cdot 10^{-16} \text{ g}$. En considérant M_w est égale à 300 Kg/mol, on peut estimer :

- le nombre de moles dans une particule est égale à $1.80 \cdot 10^{-16} / 300000 = 6 \cdot 10^{-22}$ moles.
- le nombre de chaînes est égale $= 6 \cdot 10^{-22} * 6.02 \cdot 10^{23} = 362$ chaînes.

2.2.2 Caractérisation de charge de surface :

La charge de surface ou « densité de charge de surface », elle est définie comme étant la charge totale des particules à la surface. L'origine de cette charge de surface reste une question très intéressante qui a fait le sujet de recherche de plusieurs groupes. [22][23][24][25]

Les particules de polystyrène sont un bon point de départ pour l'obtention d'un modèle idéal de dispersion des colloïdes, mais la stabilité des dispersions colloïdales est très sensible à la charge de surface des particules et à l'addition de sels. Ces particules possèdent

une charge qui provient soit des amorceurs soit des émulsifiants introduits lors de la polymérisation[26].

Au cours de la polymérisation en émulsion des latex, les particules en suspension sont stabilisées par la présence des ions (SO_3^-) accrochés sur leurs surfaces externes. Ces derniers sont issus des ingrédients ajoutés pendant la synthèse comme le tensioactif SDS, et l'amorceur KPS. Avant de caractériser la surface de ces particules, un lavage de suspension est nécessaire afin d'éliminer tous les ions qui existent en solution et qui peuvent fausser les mesures de la densité de charge de surface plus tard.

2.2.2.1 Lavage des suspensions : Purification des latex

Afin de déterminer les groupes de sulfate à la surface, un lavage des suspensions de polystyrène synthétisées est obligatoire pour éliminer les émulsifiants adsorbés et les électrolytes en solution. Les latex peuvent être lavés par plusieurs méthodes comme la dialyse, le remplacement de sérum et la méthode d'échange d'ions. [25] [27][28] [29][30][31][32][33]

Il y a quelques années, le groupe de Vanderhoff [34][35] a étudié l'efficacité de ces méthodes notamment la stabilité des particules de latex en présence de SDS. Ils ont conclu que la méthode la plus efficace est la procédure par échange d'ions. Cette méthode a été utilisée dans la suite de notre étude.

2.2.2.2 Procédure d'échange d'ions :

On peut définir une résine échangeuse d'ions comme étant un solide insoluble, qui au contact d'une solution, peut échanger les ions compensateurs qu'il contient avec d'autres ions de même signe provenant de la solution (contre-ion). L'ion qui n'est pas fixé au réseau, que l'on désigne par contre-ion, devient échangeable : il peut être remplacé par un autre ion de même signe, en nombre équivalent du point de vue de la charge, afin que soit conservée l'électro-neutralité du système. Cet échange se poursuit jusqu'à l'équilibre d'échange d'ions.

Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques c'est à dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises.

Dans notre cas, on a utilisé une résine mixte, qui porte à la fois des sites échangeurs d'anions et des sites échangeurs de cations : c'est un mélange à 50 % de résines cationiques et anioniques {HCR⁻S[H⁺] et SBR[OH⁻]: 1:1} (Dowex® Marathon® MR-3, Aldrich). L'une de ses caractéristiques est de rendre le latex à pH neutre. Cette résine peut capter des cations comme le sodium et le potassium [K⁺, Na⁺] et des anions comme [SO₃⁻] et en même temps elle les échange pour [H⁺, OH⁻] donnant lieu à la formation d'eau.

Les suspensions ont été mélangées avec 5 à 10% en poids de résine mixte et agitées doucement pendant plusieurs heures, puis filtrées en utilisant des petites seringues équipées par des aiguilles dont le diamètre interne est inférieur à la taille des billes de la résine utilisé.[36]

Le nettoyage a été contrôlé en mesurant la conductivité, qui diminue au cours de la procédure de nettoyage. Ce procédé a été répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une valeur constante de conductivité.[36][37] On a supposé que le lavage est terminé lorsque la conductivité est devenu stable. Pour stabiliser la conductivité, il a fallu trois cycles de nettoyage par la résine mixte pour la modification des contre-ions K⁺ et Na⁺ par des H⁺ et OH⁻.

2.2.2.3 Titrage conductimétrique :

Après la procédure de lavage par échange d'ions, les particules de latex sont stabilisées par les groupes des ions sulfate des molécules de polymère, qui sont tous sous la forme H⁺. Ainsi, leur nombre peut être déterminé par titrage avec une base. En général, les titrages sont suivis conductimétriquement ou potentiométriquement [25][27][35][34]. Dans notre étude, un titrage conductimétrique est réalisé pour quantifier le nombre de groupes sulfates à la surface des particules. Avant de décrire le protocole expérimental du titrage conductimétrique, nous rappelons brièvement que la conductivité est la capacité d'une solution à conduire un courant électrique. La conductivité est une mesure de la concentration totale d'ions dans une solution.

CHAPITRE II : Etude expérimentale

Dans notre cas, le titrage conductimétrique a été effectué avec une solution de NaOH de concentration $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Le principe de cette technique repose sur le fait que, en ajoutant progressivement la solution titrante de NaOH à l'aide d'une burette graduée à la solution à titrer de latex lavé et diluée à 10% en poids, les ions H^+ sont progressivement remplacés par les ions Na^+ jusqu'au atteindre l'équilibre chimique. Figure 2-7 illustre le dispositif expérimental utilisé.

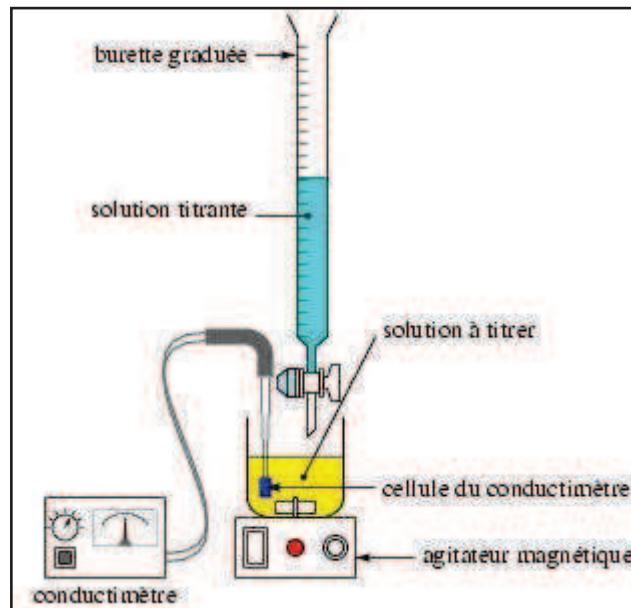


Figure 2-7: Dispositif expérimental de titrage conductimétrique.

Avant l'ajout de NaOH, la conductance est très élevée de l'ordre de quelques centaines d'Ohm Ω , en raison de la présence d'ions d'hydrogène hautement mobiles. Quand on ajoute la base, la conductance diminue, jusqu'au point d'équivalence. Une fois que tous les H^+ ont réagi la conductivité augmente correspondant à l'excès de soude. On déduit à partir de la courbe de titrage le point d'équivalence et on calcule la densité de charge à la surface.

La Figure 2-8 montre les courbes de titrage conductimétriques des différentes suspensions de latex.

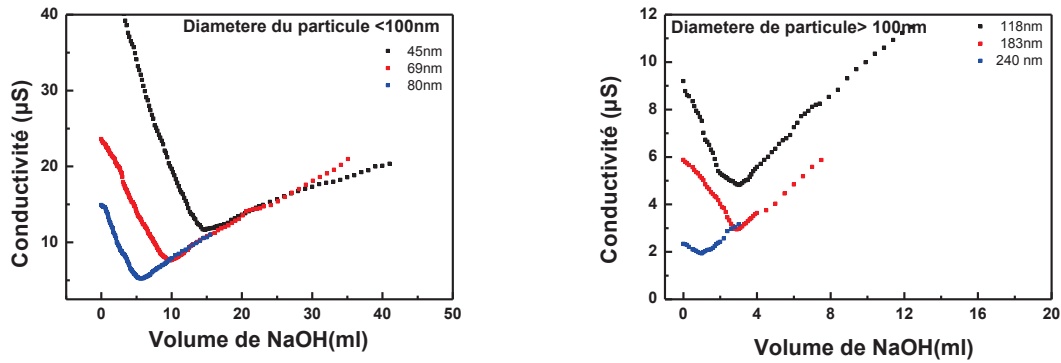


Figure 2-8 : Courbes de titrage conductométriques des différentes suspensions à différentes tailles des particules.

Plusieurs études ont confirmé que l'addition de NaOH permet l'échange des H^+ par des ions Na^+ dans des dispersions de polystyrène déionisées et protonées. Pendant ce processus, le degré de la dissociation ne change pas. Il a été rapporté que les ions Na^+ ne s'adsorbent pas spécifiquement sur la surface des particules de polystyrène. Donc on peut supposer que le remplacement de H^+ par Na^+ n'affecte pas d'une manière considérable la dissociation de $(R-O-SO_3^- H^+)$ sur la surface des particules de polystyrène.[38]

La Figure 2-28 représente des courbes de titrage conductimétriques typiques de polystyrène comportant des groupes sulfate à la surface. La conductivité diminue avec l'addition d'une solution de NaOH et atteint un minimum lorsque tous les groupes sulfate sont neutralisés. Le point minimum de la courbe correspond à la neutralisation des acides forts (groupements sulfates) [39]. Ce point d'équivalence est régi par l'équilibre [40]:



La première diminution de la conductivité est due au remplacement des ions H^+ plus mobiles par les ions Na^+ moins mobile, donc la conductivité diminue. Ensuite, une augmentation de la conductivité due à l'augmentation de la concentration des ions libres de Na^+ et OH^- est observée. L'allure trouvée est typique au titrage d'un acide fort par une base forte.

Dans le cas d'un titrage d'un acide fort comme l'acide chlorhydrique par une base forte comme l'hydroxyde de sodium, on trouve une pente descendante supérieure à la pente ascendante. Cela est due à la mobilité différente des contre-ions Na^+ et H^+ . C'est ce qu'on

retrouve dans le cas des particules. Pour tous les produits, les pentes des deux cotés des points d'équivalence sont très proches. [41]

En effet, la conductivité équivalente λ à 25°C des ions H^+ est $350 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, celle du Na^+ de $50,1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et celle des OH^- de $199,1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. La neutralisation des sites ioniques des particules correspond donc pour la première partie de courbe à $(-\lambda_{H^+} + \lambda_{Na^+})$ soit proportionnellement à 300 alors que passé le point d'équivalence la conductivité augmente proportionnellement à $(+\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-})$ soit $249 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. La valeur de la conductivité initiale est proportionnelle à la quantité de sites dissociés et leur ion compensateur à la surface du nombre de particules dans 2 grammes de latex qui ont été dosés.

Au point d'équivalence, on détermine le nombre total de sites ioniques superficiels (les ions sulfates $-O-SO_3^-$) donné à la (Figure 2-9).

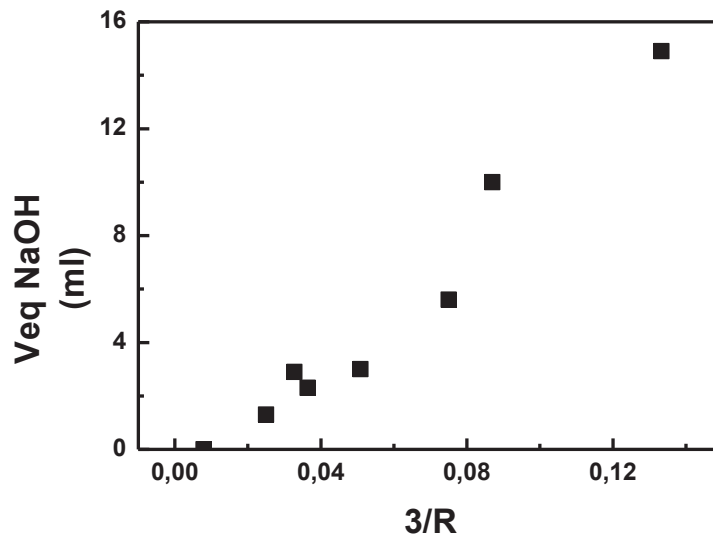


Figure 2-9 : Volume de NaOH à l'équivalence en fonction de 3/R.

À partir des résultats de titrage conductimétrique, on calcule la charge à la surface pour les différentes particules en utilisant les équations : [40] [42]

$$\text{Charge (moles / g)} = \frac{V_{e,NaOH} C_{NaOH}}{M_0 \Phi} \quad 2-6$$

avec :

M_0 est la masse initiale du latex titrée (g)

$V_{e,NaOH}$ correspond au volume de NaOH au point d'équivalence (mL)

Φ la Fraction massique (%)

C_{NaOH} est la concentration de NaOH = 10^{-1} mol/L

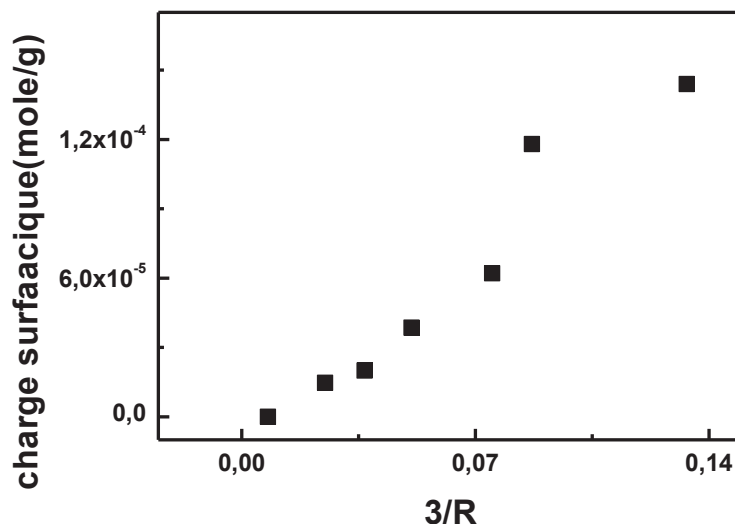


Figure 2-10 : Charge de surface en fonction de $3/R$ pour toutes les tailles de particules de polystyrène synthétisées.

2.2.2.4 Analyse élémentaire :

La quantité de sulfate restant sur les particules de polystyrène lavées a été déterminée par l'analyse élémentaire de soufre.

Le principe de cette méthode consiste à déterminer les traces de soufre contenus dans les échantillons d'origine organique mais non aqueux. Cette méthode s'effectue par la combustion totale du prélèvement analytique dans un four porté à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un mélange d'argon et d'oxygène pur. Le soufre se transforme en dioxyde de soufre quantifiable par fluorescence UV.

Cette analyse élémentaire de soufre a été réalisée à l'Institut des Sciences Analytiques ISA. Cette analyse a été faite avec un analyseur Thermo TN- TS 3000 après avoir soigneusement séché les échantillons. Les prélèvements sont effectués sur l'échantillon brut sans aucune préparation. Cela implique une parfaite homogénéité des produits. L'incertitude de ces

CHAPITRE II : Etude expérimentale

mesures est estimée en fonction des différentes gammes d'analyse et annoncée par l'Institut d'analyse:

- 2 ppm pour des teneurs ≤ 10 ppm
- 4 ppm pour des teneurs ≤ 20 ppm.
- 20 % relatif pour des teneurs ≤ 100 ppm.
- 10 % relatif pour des teneurs ≤ 1000 ppm.

Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le Tableau 2-1.

taille (nm)	masse totale de particules analysées (mg)	Masse de soufre ppm
45	7,795	579
69	8,144	561
80	8,502	363
118	4,94	255
165	9,399	192
183	6,2	<10
240	12,5	<10
760	2,02	<10

Tableau 2-1 : Masse de soufre présente dans les différentes particules synthétisées.

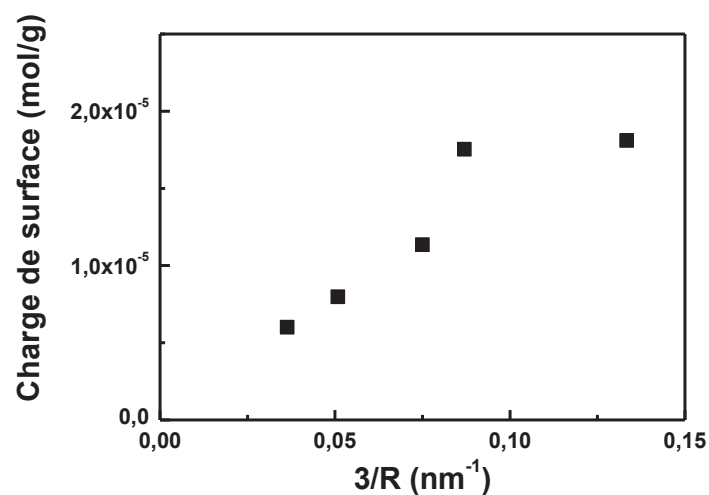


Figure 2-11 : Charge de surface en fonction de $3/R$.

La Figure 2-11 présente la quantité totale de sulfate dans les particules, calculée par l'analyse élémentaire, en fonction de $3/R$.

La Figure 2-10 montre la quantité des groupes sulfate à la surface des particules, titrée par titrage conductométrique, en fonction du rapport surface sur volume ($S/V=3/R$).

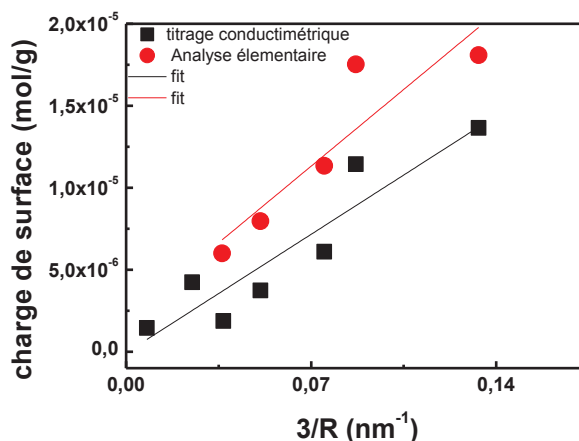


Figure 2-12 : Comparaison des résultats de l'analyse élémentaire et le titrage conductométrique de la quantité de groupes de sulfate à la surface des différentes particules synthétisées.

La courbe du titrage conductométrique ainsi que la courbe de l'analyse élémentaire (Figure 2-12) présentent une dépendance linéaire de $3/R$. Les deux courbes présentent une pente environ de 1 et leurs coefficients de corrélation sont respectivement 0.930 et 0.9124. Cette similitude des deux courbes prouve que les groupes sulfates sont situés uniquement à la surface des particules. Le titrage conductométrique peut sonder seulement la quantité de sulfate présente à la surface des particules. Tandis que l'analyse élémentaire donne des informations sur la quantité totale des groupes de sulfate qui sont présents près et sur la surface des particules, ce qui explique le faible écart entre les deux courbes (Figure 2-12) et le fait que la quantité de sulfate mesurée par analyse élémentaire est un peu plus importante.

Ce résultat confirme que toute la quantité de tensioactif SDS et les ions de sels KPS sont bien éliminés de la surface des particules.

2.3 Etude thermique des polymères :

2.3.1 La capacité thermique ou Capacité calorifique :

Une étude thermique est une étude qui utilise toute technique de mesures où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température imposée. Et si cette propriété de l'échantillon est la chaleur, on parle donc de mesures calorimétriques. Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques. Les principes qui régissent la calorimétrie sont en fait déduits du premier principe de la thermodynamique: Principe de l'égalité des échanges de chaleur. Quand un système échange de la chaleur avec un autre, et rien que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée ($Q_1 > 0$) par l'un est égale à la quantité de chaleur perdue par l'autre ($Q_2 < 0$) avec $Q_1 + Q_2 = 0$, en appliquant le principe des transformations inverses: la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour le faire passer d'un état 1 à un état 2 est égale à celle qu'il restitue lorsqu'il revient de l'état 2 à l'état 1.

A pression constante ou à volume constant, le système absorbe une quantité de chaleur dQ , l'élévation de température associé à cette chaleur dQ , dépend d'une grandeur thermodynamique appelée une capacité calorifique ou thermique (C_p ou C_v). Ces grandeurs ont été définies dans le premier chapitre.

La capacité thermique d'une substance peut être définie comme étant la quantité de chaleur nécessaire pour changer la température d'un degré. La capacité thermique est une propriété fondamentale de toute matière. C'est un paramètre macroscopique qui peut être lié à la structure moléculaire et aux mouvements vibratoires au niveau microscopique [43] [44]. La capacité thermique sous pression constante (C_p) est définie comme étant la quantité de chaleur qui est nécessaire pour augmenter la température de la masse unitaire d'un matériau de 1 K ou 18°C sous pression constante.

La transition d'un polymère amorphe d'un état vitreux à un état liquide est accompagnée d'un saut de la capacité calorifique. Dans des études de Wunderlich [45] basées sur les théories de trous et de volume libre, ce saut de la capacité calorifique à pression constante ΔC_p a été attribué à la formation des trous. Toutefois cette étude était bien limitée parce qu'on a retrouvé le même saut à volume constant. Ce ci suggère l'existence d'autres facteurs que la formation des trous qui peuvent contribuer aussi à ce saut de la capacité calorifique pendant la transition vitreuse de polymère.

Ultérieurement, des études [46] et [47] ont montré qu'il y a trois contributions à ce saut de capacité calorifique : la contribution à la variation conformationnelle de la capacité de chaleur résultant de la variation de l'équilibre conformationnel dans la région de transition vitreuse; la contribution résultante de l'augmentation du volume libre à la transition vitreuse ; l'apparition des nouveaux trous supplémentaires et la contribution découlant de la variation des fréquences vibratoires et l'anharmonicité des modes vibratoires résultant. [48]

Étant donné que la capacité calorifique C_p contient des informations énergétiques de tous les degrés de liberté des chaînes de polymère. Nous présentons ici l'étude de la C_p du polystyrène confiné dans des particules étudiée par DSC.

2.3.2 Principe de DSC :

Afin de déterminer la capacité thermique des particules synthétisés et étudier la dynamique α de polystyrène confiné en nanoparticules, la calorimétrie différentielle à balayage (plus couramment désignée la dénomination anglaise DSC pour Differential Scanning Calorimetry) a été étudiée dans notre étude thermique.

De façon générale, l'analyse thermique c'est toute analyse qui a pour objectif de mesurer les évolutions d'une grandeur caractéristique d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation programmée de température avec le temps dans une atmosphère contrôlée. Ces analyses présentent souvent un caractère dynamique, c'est-à-dire que les mesures s'effectuent pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon, généralement placé dans une enceinte dont le programme de température est contrôlé. [49]

Les changements de l'état physique d'un matériau, tels que les transitions de phase et les changements structuraux, s'accompagnent des variations d'enthalpie, induisant soit un dégagement soit une absorption de chaleur. La calorimétrie différentielle à balayage est conçue pour déterminer ces variations en mesurant les échanges de flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon à la même température d'une référence inerte lorsqu'ils sont chauffés à vitesse constante.

Lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence (transition de phase endothermique, exothermique ou différence de capacité thermique), la DSC ajuste la

puissance de chauffe de façon à réduire cette différence tout en conservant la température moyenne du système à la température consigne. Le signal électrique est alors proportionnel au flux de chaleur total échangé entre l'échantillon et le four. Ce signal électrique fourni par un ensemble de thermocouples placé à la base du four contenant les creusets de l'échantillon et de la référence. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Le flux thermique (exprimé en W/g) est converti en chaleur spécifique (C_p , qui s'exprime en J/ (g*K)) en le divisant par la vitesse de chauffe utilisée. Quand un échantillon est soumis à une rampe de température linéaire, le flux de chaleur est proportionnel à la chaleur spécifique instantanée.

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T,t) \quad 2-7$$

Avec :

C_p la capacité calorifique,

T la température,

H la chaleur,

dH/dt le flux de chaleur,

dT/dt est la rampe de température appliquée

$f(T, t)$ est la composante cinétique qui représente les événements thermiques cinétiques qui ont lieu lors de l'application d'une rampe de température.

L'équation 2-7 montre que le flux de chaleur est proportionnel à la rampe de température due à la capacité calorifique de l'échantillon. Lors de changement de l'état physique de l'échantillon tels que la transition vitreuse la composante cinétique est nulle ($f(T,t) = 0$).

La Figure 2-13 montre le schéma de principe de la DSC

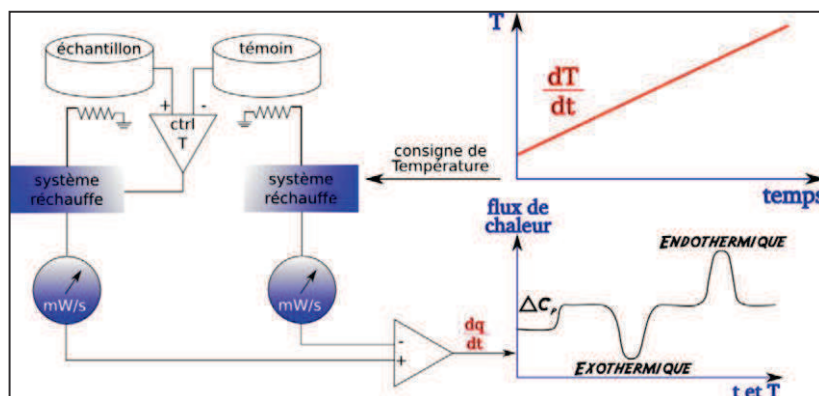


Figure 2-13 : Principe de la calorimétrie différentielle à balayage.

2.3.3 Appareillage et conditions de mesure :



Figure 2-14 : cellule de l'appareil de DSC Mettler-Toledo.

Les analyses thermiques ont été effectuées sur un appareil Mettler-Toledo DSC823 dont les vitesses maximales de chauffe et de refroidissement sont variables entre 20°C/min et 50°C/min selon le module de la DSC utilisé, dans une plage de température allant de -50°C jusqu'à 500°C. La résolution de mesure du flux de chaleur est de 0.04 μ W. Notre équipement est équipé d'un accessoire appelé « presse » pour serrer les capsules.

Comme tout appareil de mesure calorimétrique, la DSC doit être étalonnée en température et en énergie avant toutes mesures. Dans notre cas, l'appareil a été calibré selon la procédure standard de fabricant en utilisant des matériaux d'étalonnage recommandés dont les températures de fusion sont connues comme le zinc et l'indium. La Figure 2-15 montre un exemple de courbe de contrôle d'étalonnage de DSC obtenu avec l'étalon indium. Les mesures sont effectuées en mode dynamique à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous un flux de gaz de purge inerte (azote sec N₂) pour contrôler l'environnement échantillon, avec un taux de 60ml / min de purge. Les signaux DSC donnent donc directement des valeurs d'enthalpie.

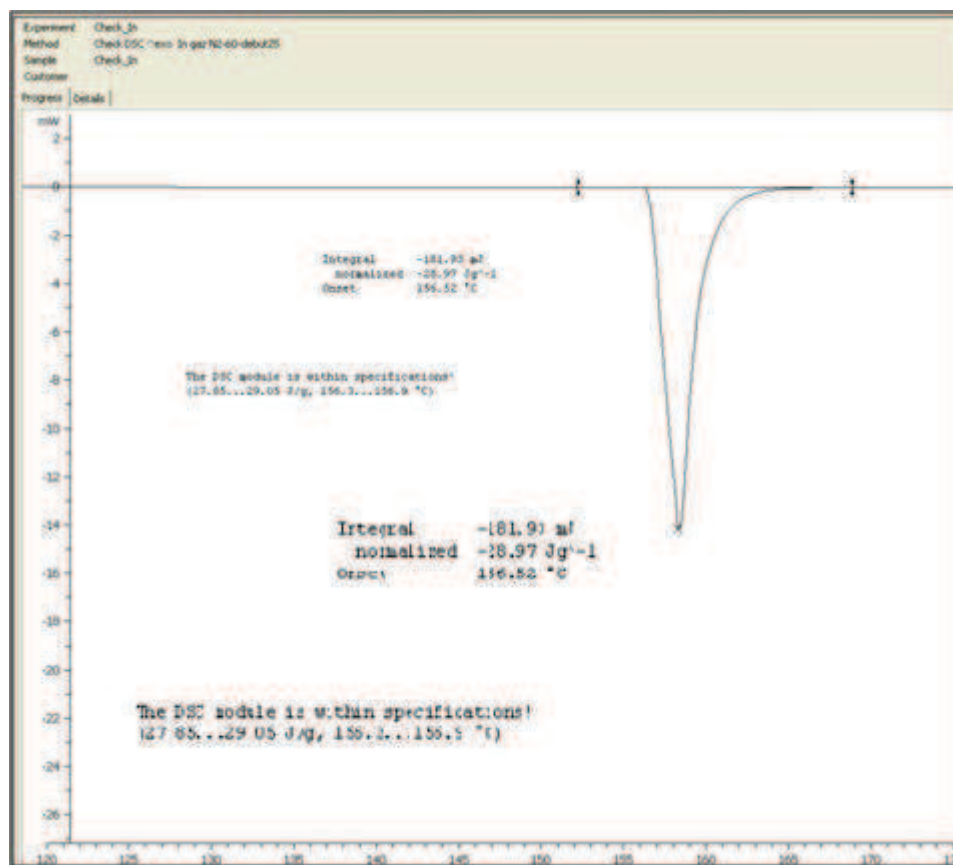


Figure 2-15 : Courbe de contrôle de l'étalonnage de l'appareil DSC.

2.3.4 Préparation des échantillons pour les mesures calorimétriques :

Une suspension de latex lavée de 50mg ± 5mg, a été introduite dans une capsule d'aluminium non scellée et séchée à l'étuve à 40 ° C pendant quelques jours avant l'analyse DSC.

La solution devient une poudre sèche après 24h et la poudre a été laissée dans le four pour s'assurer que toutes traces d'eau ont été bien enlevées ce qui est confirmé dès le premier chauffage pendant la mesure de flux de chaleur en DSC. Cela conduit à une capsule qui contient de 5mg ± 1mg de poudre de latex. La masse de polymère a été déterminée à l'aide d'une balance de modèle MSE125P-000-DU de haute précision (comme exemple sur la gamme de poids de 0-60 g la précision est de l'ordre de 0.0025%).

La quantité de l'échantillon restante après séchage devrait couvrir le fond de la capsule autant que possible pour assurer un bon contact thermique.

La référence est une capsule d'aluminium vide utilisée pour toutes les mesures de DSC effectuées dans cette étude, et les capsules échantillons ont été sélectionnées de telle sorte qu'elles ont à peu près le même poids que la capsule de référence.

Les mesures de DSC ont été effectuées directement sur l'échantillon séché sans aucune modification. Pour choisir la meilleure vitesse de chauffage et de refroidissement nous avons effectué plusieurs mesures à différentes vitesses comprises entre 1 °C/min à 30°C/min sur une plage de température de 20 à 140 ° C.(Figure 2-16)

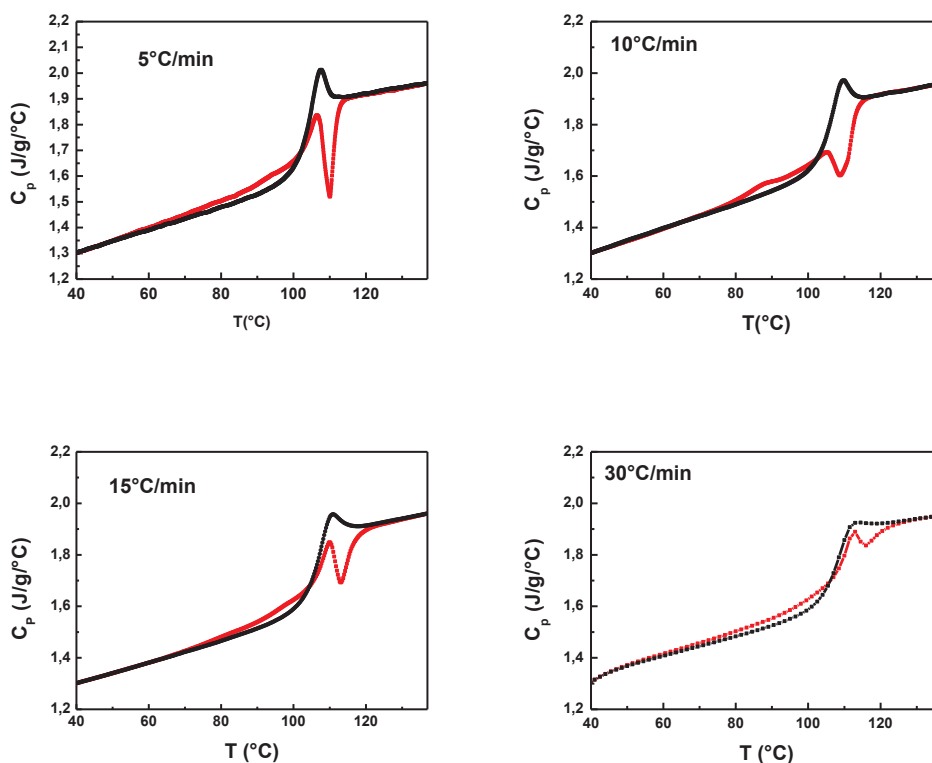


Figure 2-16 : Courbes de DSC d'un échantillon de PS effectuées à différentes vitesses de chauffes.

On a remarqué qu'une augmentation de vitesse de chauffe augmente la sensibilité de l'appareil et une diminution de la vitesse entraîne une augmentation de la résolution de l'appareil. La vitesse de chauffe utilisée dans le reste de nos manipulations est de 10°C/min.

Pour obtenir des résultats fiables dans la mesure de DSC, l'étape de préparation de l'échantillon est cruciale. On doit faire très attention en préparant l'échantillon : la façon de remplir les capsules, leurs pesées avec précision, la façon de les introduire dans la DSC. En plus, pour obtenir des résultats reproductibles d'une mesure à une autre il faut procéder de la même façon dans toutes les étapes suivantes :

- Introduire l'échantillon (en suspension) dans la capsule, le sécher à 40°C dans l'étuve.

- Peser l'échantillon (sec) dans la capsule, seller la capsule avec la presse.
- Introduire dans l'appareil de DSC avec précautions la capsule de l'échantillon et celle de la référence.
- Un débit d'azote de 60ml/min et une vitesse de chauffe de 10°C/min ont été choisis.
- Une rampe de température définie après quelques essais pour être appliquée aux différents échantillons de polystyrène sur une plage de température comprise entre 20 et 140°C.

Le protocole expérimental décrit ci-dessus va être suivi pour toute l'étude thermique dans la suite de ce travail. Pour l'étude de vieillissement, une autre procédure a été appliquée.

2.3.5 Effet de confinement dans la mesure de la capacité calorifique C_p des particules de PS :

La compréhension du rôle de confinement du polymère en particules nécessite la quantification de la surface libre autour de chaque particule.

Cette information peut être obtenue à partir du premier chauffage en DSC et l'analyse de l'évolution de la C_p de l'échantillon en fonction de la température.

2.3.5.1 Énergie de surface des particules :

Un échantillon de polystyrène de taille 69nm a été séché à 40°C dans l'étuve et ensuite sa C_p a été suivie en fonction de la température en DSC en appliquant le protocole expérimental décrit précédemment. Les résultats de premier et deuxième chauffage sont présentés dans la Figure 2-17.

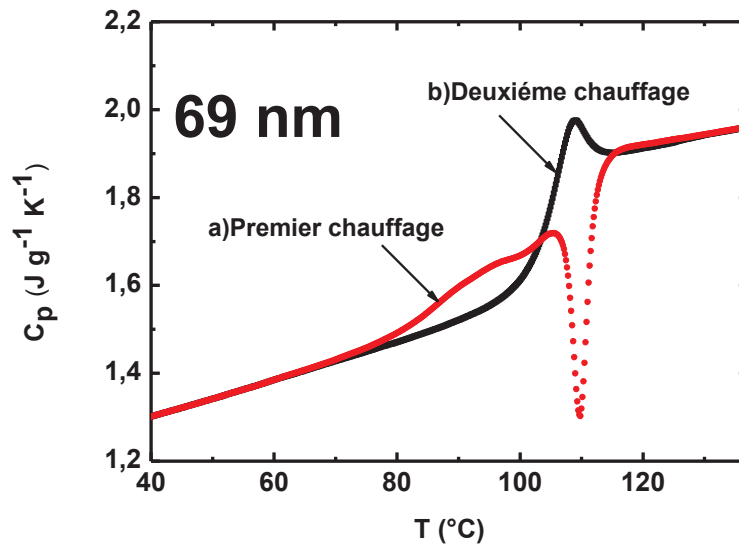


Figure 2-17 : la capacité calorifique de l'échantillon de PS de 69nm en fonction de la température.(a) Le premier chauffage de DSC représente la Cp des particules de polystyrène 69 nm dans la structure « close packed». (b) Le second chauffage montre l'évolution de la Cp des particules de polystyrène 69 nm dans la structure massique.

La Figure 2-17 montre le premier balayage de la température ambiante jusqu'à 140°C de particules de polystyrène de 69 nm dans la structure « close packed» où les particules présentent de vides entre elles. Le second balayage est fait après un recuit à 140°C de 5 minutes et après un refroidissement à la même vitesse de chauffe (10°C/min) de ce système. Les vides entre particules sont fermés et on obtient les caractéristiques du polystyrène dans la structure massique « Bulk». (Figure 2-18)



Figure 2-18 : La structure des particules de PS pendant (a) le premier chauffage et (b) le deuxième chauffage.

Le premier chauffage pour ce type de système est très sensible à l'enthalpie d'évaporation de l'eau et la quantité du monomère non réagi pendant la polymérisation. Donc l'absence d'un pic endothermique qui est due soit à la présence des traces d'eau dans l'échantillon séché ou bien la présence des traces de monomère, l'échantillon est bien séché et que la polymérisation est complète . Cependant, s'il existe encore des traces d'eau on trouve un pic

endothermique d'évaporation d'eau qui domine le pic de polystyrène qu'on le voit à la Figure 2-17.

La même expérience a été refaite pour tous les échantillons lavés de polystyrène de différentes tailles. Les figures ci-dessous résument les résultats de ces expériences.

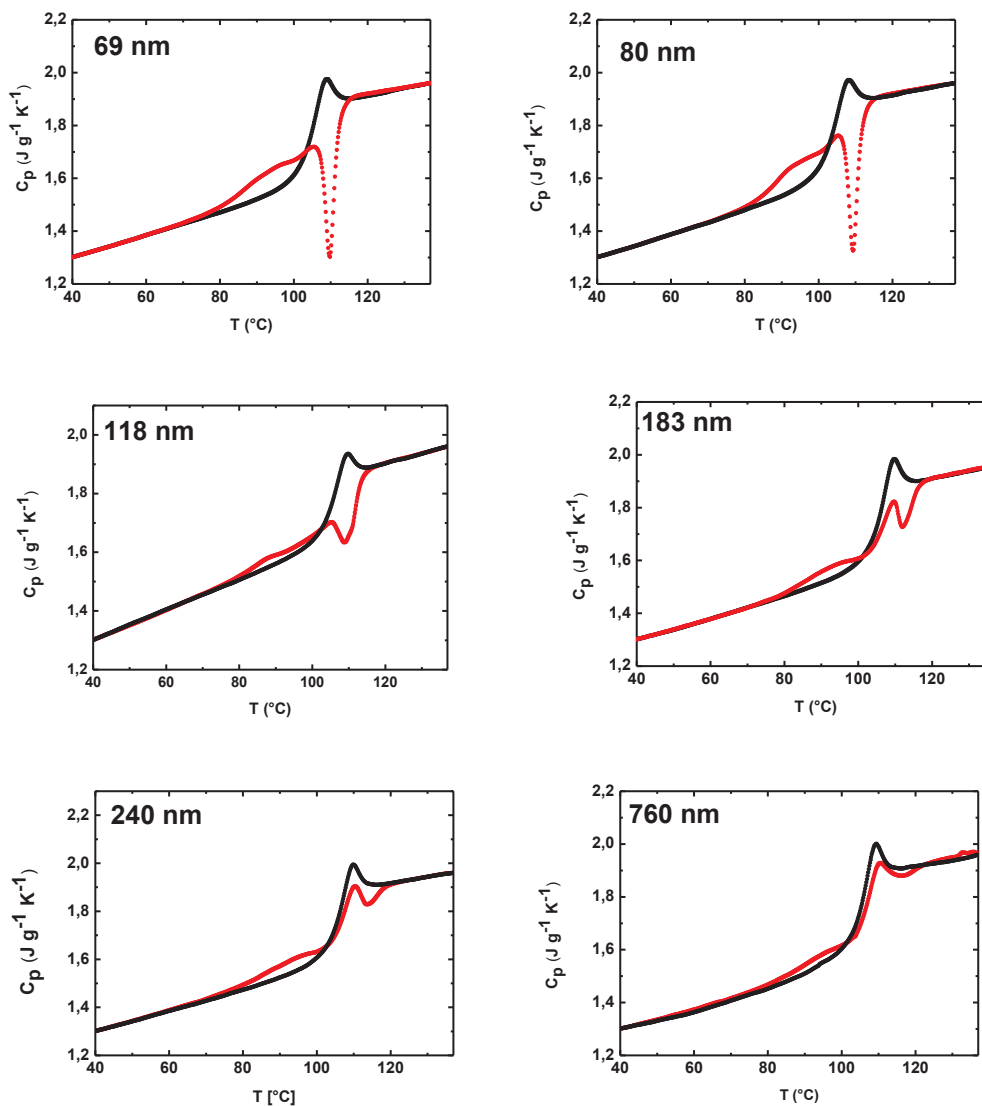


Figure 2-19 : Le flux de chaleur des différents échantillons de PS de différentes tailles en fonction de la température. (la courbe en rose) Le premier chauffage de DSC représente le flux de chaleur des particules de polystyrène dans la structure « close packed ». (la courbe en noir) Le second chauffage montre l'évolution du flux de chaleur des particules de polystyrène dans la structure massive.

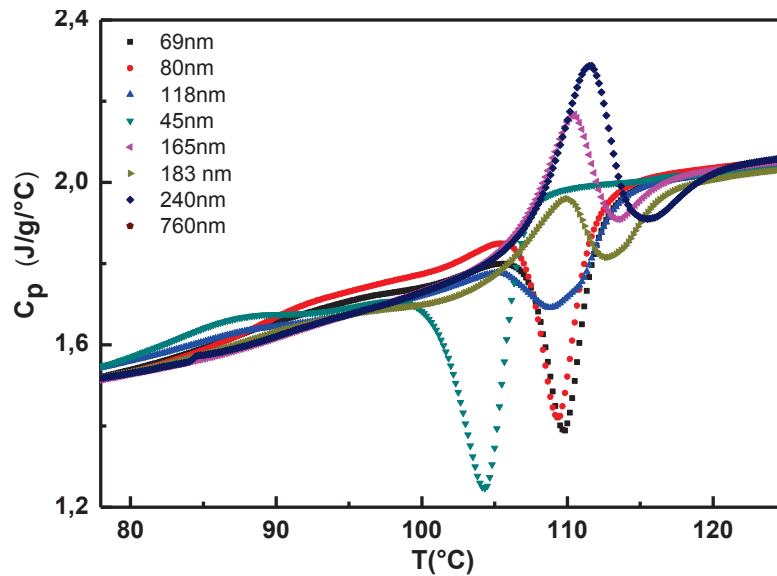


Figure 2-20 : Capacité calorifique des particules à différentes tailles en fonction de la Température.

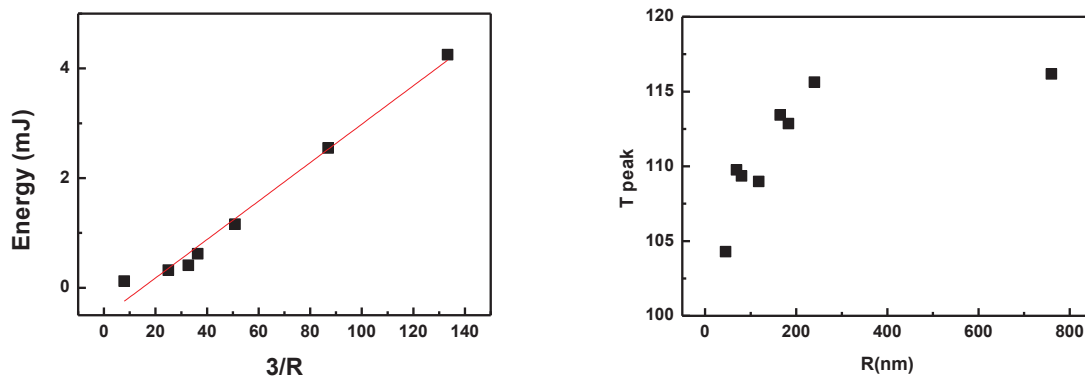


Figure 2-21 : (a) Energie de surface des particules en fonction de $3/R$ (b) La température du pic exothermique représentée des courbes de la Figure 2-20 en fonction de rayon des particules.

Figure 2-21(a) : L'énergie de surface calculée à partir de la surface sous le pic exothermique présente une dépendance linéaire par rapport $S / V = 3 / R$ (où S et V sont la surface et le volume des particules, et R est le rayon hydrodynamique de la particule) avec une pente égale à $0.03 \text{ mJ} / \text{m}^2$ qui est similaire à la valeur rapportée dans la littérature de la tension de surface $\gamma_{\text{PS} / \text{air}}$. Cela prouve que l'existence de ce pic exothermique est due à la perte de l'énergie de surface pendant la phase de transition de la situation confinée à la situation massique du polymère. Cela suggère aussi que la surface libre des particules en situation

confinée est égale à $3/R$, et que les contacts entre les particules ne réduisent pas la surface libre pour des particules aussi petites que 45 nm.

Figure 2-21(b) et la Figure 2-20, montrent que le pic exothermique est apparu pour toutes les particules de différentes tailles, et que ce pic se décale vers les hautes températures en augmentant le diamètre des particules. Ce qui confirme que l'apparition de ce pic est liée à la perte de la surface libre des particules et qu'elle est proportionnelle à la taille des particules du coup aussi au ratio $3/R=S/V$. Cette partie sera plus détaillée dans le Chapitre 3.

2.3.5.1.1 Cinétique de fermeture des vides et la relaxation dynamique des particules de PS :

Dans cette partie nous étudions la dynamique du polystyrène confiné dans des nanoparticules en contrôlant la cinétique de fermeture des vides entre ces particules. L'évolution dans le temps de la morphologie du vide a été contrôlée auparavant dans d'autres études faites dans notre laboratoire, avec la technique de SANS, mais dans notre cas, elle va être suivie en utilisant des mesures calorimétriques en contrôlant la surface libre de ces particules. La dynamique de ces polymères de PS est déduite de la fermeture des vides et comparée à la dynamique de polymère massique déjà mesurée à partir des expériences rapportée dans la littérature.

Pour cela des échantillons de suspension de polystyrène de 69nm lavés, ont été séchés dans l'étuve à 40°C pour évaporer l'eau, et puis recuits à différentes températures à 80 ° C, 90 ° C, 95 ° C et 100 ° C, pendant une durée déterminée comprise entre quelques minutes et plusieurs jours.

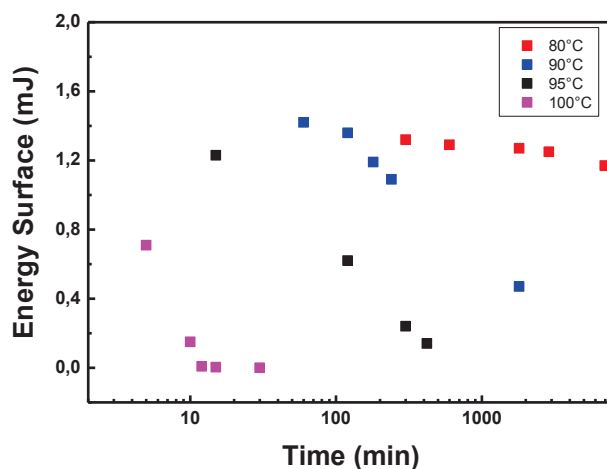


Figure 2-22 : L'énergie de surface des particules de PS recuit à différentes températures (80°C-100°C) en fonction du temps.

La Figure 2-22 représente l'évolution de l'énergie de surface calculée (à partir de la surface des pics exothermiques des courbes de DSC faites à chacune de ces températures à différents temps de recuits) en fonction du temps ; nous concluons que la dynamique de ces nanoparticules peut être caractérisée par la diminution de l'énergie de surface. Lors de la diminution de la température de recuits, la cinétique de disparition de la surface libre se ralentit aussi. Le temps caractéristique de la déformation des particules $\tau_{\text{surface-libre}}$, est calculé en ajustant les désintégrations de la Figure 2-23 à une expression exponentielle. On a trouvé que ce temps caractéristique diminue en augmentant la température. On trace selon la représentation d'Angel la courbe reliant le logarithme du facteur de translation a_T en fonction de T_g/T . La Figure 2-23, montre le facteur de décalage entre 100°C et 80°C , en fonction de T_g/T et comparé à la valeur de la dynamique du polymère massique et des polymères confinés en particules mesurée par la technique de diffusion des neutrons. Cette partie ça sera détaillée dans le chapitre 3.

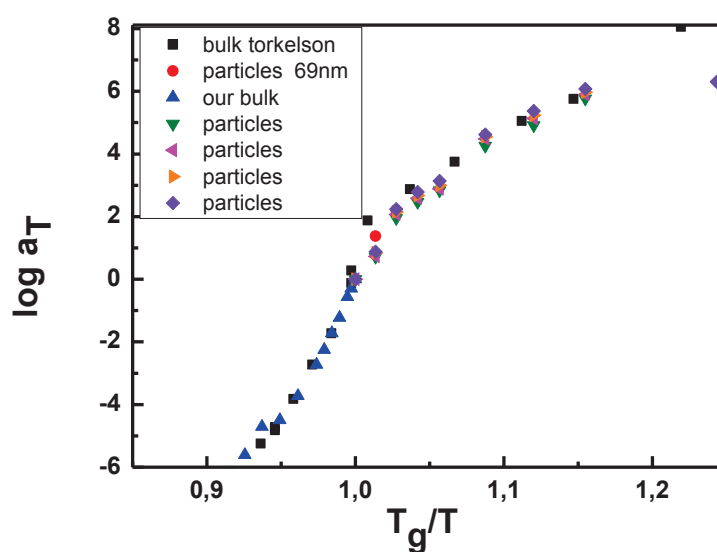


Figure 2-23 : Comparaison de la dynamique selon la représentation d'Angel entre le PS massique de Nawez et Torkelson [50] et al avec la dynamique de nos nanoparticules.

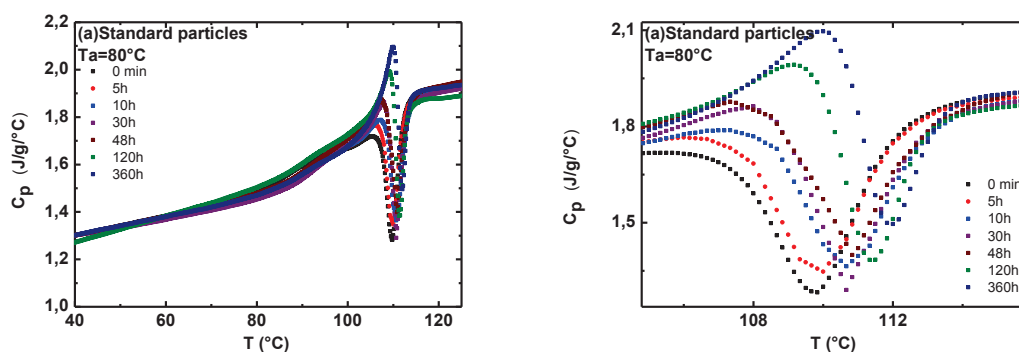
2.4 Effet de confinement sur le phénomène de vieillissement physique dans les polymères :

Dans cette section, nous discutons l'influence du confinement sur la réponse au vieillissement physique des polymères confinés en particules. La discussion est organisée en fonction des traitements thermiques appliqués aux échantillons.

2.4.1 Vieillissement dans la géométrie de « closed-packed » : les particules côtes à côtes :

Des échantillons de 69 nm ont préalablement été séchés dans l'étuve à 40°C jusqu'à obtenir une poudre sèche. Ces échantillons sont donc sous la forme « closed packed», les particules sont placées côte à côte avec une large surface libre comme montré dans les parties suivantes. Les échantillons sont recuits pendant une durée de quelques minutes à plusieurs jours pour chaque température de vieillissement. Immédiatement après, nous réalisons un premier balayage à 10°C/min de DSC sur l'échantillon recuit dans sa structure confinée ensuite un refroidissement à la même vitesse et après un deuxième chauffage à 10°C/min dans sa situation massique précédé d'un recuit de 5min à 140°C. Cet état structural obtenu après ce type de traitement thermique sera considéré par la suite comme étant l'état de référence appelé ici « l'état standard ». Ce protocole est suivi pour toutes les températures de vieillissement étudiées dans cette partie en utilisant la même méthode thermique pendant la mesure en DSC. Durant le maintien isotherme, et après chaque temps de vieillissement choisi, on retire l'échantillon pour réaliser une mesure de DSC.

De cette façon on peut suivre l'évolution des propriétés thermiques en fonction du temps et de la température. Les résultats sont représentés par les figures suivantes



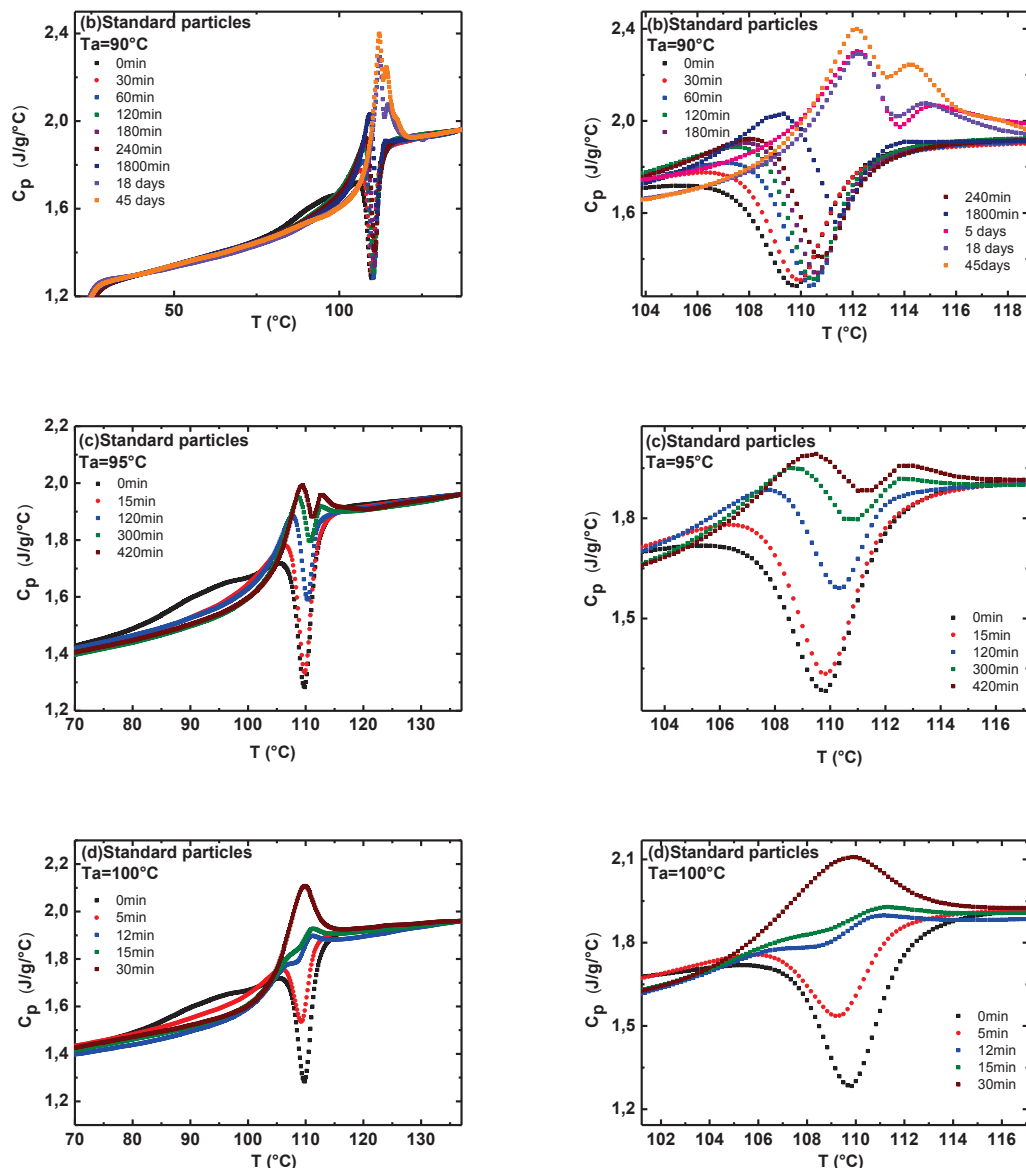


Figure 2-24 : Courbes de DSC de l'échantillon de polystyrène confiné en nanoparticules de 69nm de diamètre, recuit à différentes températures et à différents temps de recuit.

La Figure 2-24, illustre l'effet de l'augmentation du temps de recuit pour chaque température de vieillissement. Ce résultat est typique; une diminution de l'amplitude du pic exothermique et un déplacement de ce pic vers les plus hautes températures en augmentant le temps de recuit.

2.4.2 Vieillissement des particules en suspension :

Pour ce type de vieillissement nos échantillons sont utilisés en suspension obtenue après polymérisation, trois séries d'échantillons ont été préparées et référencées dans la suite

de notre étude sous le nom « échantillon trempé » « échantillon trempé et vieilli 5h à 90°C » et « échantillon trempé et vieilli 48h à 90 °C ».

2.4.3 Cas échantillon trempé :

Un échantillon de suspension de polystyrène de chaque taille des particules synthétisées (de 45nm jusqu'à 760nm) a été mis dans une petite bouteille étanche et a ensuite été recuit dans un bain d'huile de silicone porté à une température de 120°C (légèrement supérieure à la T_g du PS massique) pendant 20 min. Après ce recuit, les échantillons sont trempés à l'air libre à température ambiante. En effet pour effectuer une trempé l'échantillon doit passer d'une température, supérieure à sa température de transition vitreuse, à la température ambiante en quelques minutes. La température T_g est franchie quasi-instantanément lors de la trempé. Dans ce cas, la vitesse de refroidissement n'est pas contrôlée.

Le but de ce type de traitement thermique est d'effacer l'histoire thermique de ces échantillons. Estimant que l'essentiel de l'histoire thermique précédente est supprimée après ces 20 min de maintien à cette température, des durées plus longues ont été évitées pour ne pas dégrader chimiquement le matériau.

Cet état structural obtenu après ce type de traitement thermique sera considéré par la suite comme étant l'état appelé ici « l'état trempé ».

Après ce traitement thermique, on a chauffé chaque échantillon dans l'étuve à 40°C pour évaporer l'eau et obtenir une poudre et c'est donc l'échantillon en « closed packed structure » trempé qui va être étudié après dans la DSC. Les résultats sont regroupés dans la Figure 2-25.

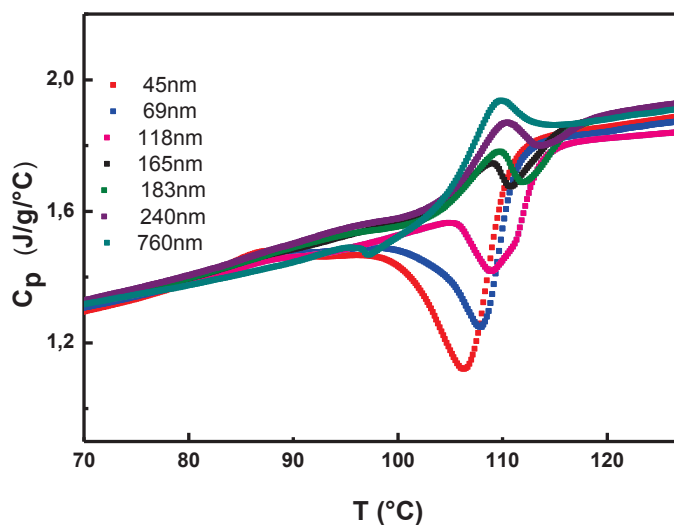


Figure 2-26 : Courbes de DSC des échantillons à différentes tailles « trempés ».

2.4.4 Cas des échantillons trempés et vieillis pendant 5h et 48h à 90°C:

Un échantillon de suspension de polystyrène de chaque taille de particules synthétisés (de 45nm jusqu'à 760nm) a été mis dans une petite bouteille et ensuite il a été recuit dans un bain de huile de silicone porté à une température de 120°C pendant 20 min. Après ce recuit les échantillons sont refroidis avec une faible vitesse de refroidissement jusqu'à 90°C et après ils sont maintenus à cette température pendant 5h pour le premier cas et pendant 48h pour le deuxième cas d'étude. Ils sont ensuite refroidis très lentement jusqu'à la température ambiante.

Ces états structuraux obtenus après ce type de traitement thermique 5h et 48h seront considérés respectivement par la suite comme étant l'état appelé ici « l'état trempé vieilli 5h » et « l'état trempé vieilli 48h ». Les mesures de DSC sont faites après avec une vitesse de chauffage de 10°C/min pour tous les échantillons en suivant la même méthode thermique.

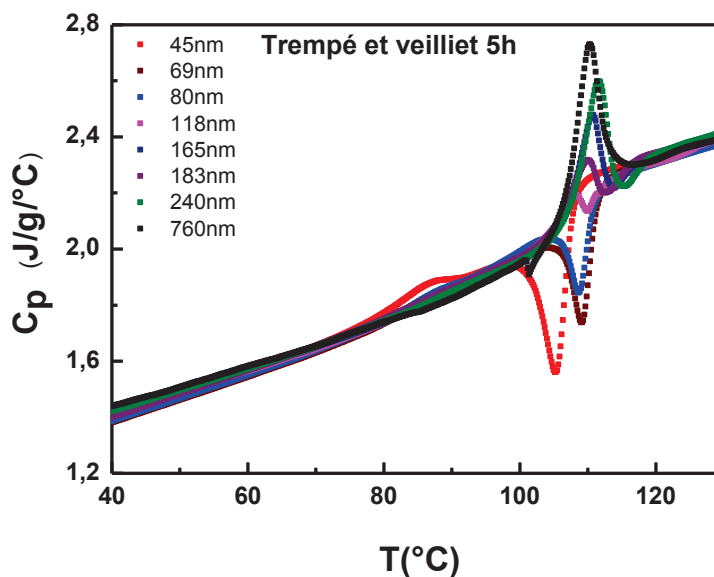


Figure 2-27 : Courbes de DSC des échantillons trempés et vieillis 5h à 90°C pour différents tailles.

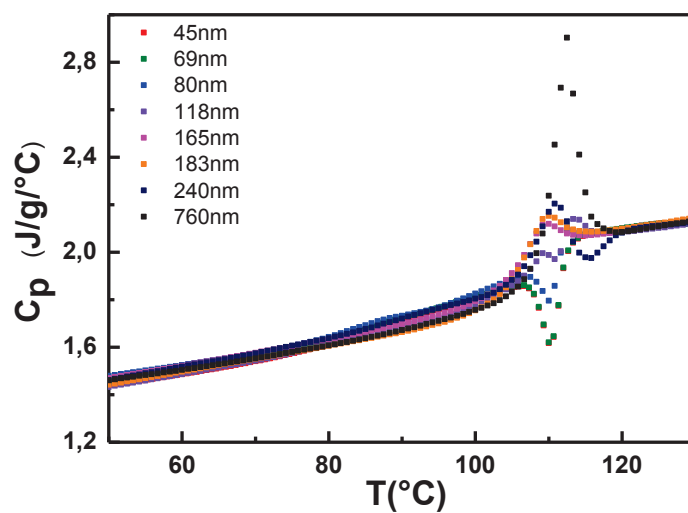


Figure 2-28 : Courbes de DSC des échantillons trempés et vieillis 48h à 90°C pour différentes tailles.

Ces parties seront détaillées dans le chapitre 4 de cette thèse.

References bibliographiques:

- [1] W. D. Harkins, « A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization I », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, n° 6, p. 1428-1444, juin 1947.
- [2] W. D. Harkins, « General theory of mechanism of emulsion polymerization. II », *J. Polym. Sci.*, vol. 5, n° 2, p. 217-251, avr. 1950.
- [3] W. V. Smith et R. H. Ewart, « Kinetics of Emulsion Polymerization », *J. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 6, p. 592-599, juin 1948.
- [4] W. V. Smith, « The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization I a », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, n° 11, p. 3695-3702, nov. 1948.
- [5] « Polymer emulsification process ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.freepatentsonline.com/4177177.pdf>. [Consulté le: 23-déc-2015].
- [6] S. C. Thickett et R. G. Gilbert, « Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms », *Polymer*, vol. 48, n° 24, p. 6965-6991, nov. 2007.
- [7] F. Pla, C. Fonteix, S. Hoppe, et S. Masseur, « NOUVEAUX CONCEPTS POUR LA MODELISATION ET L'OPTIMISATION DES PROCÉDES DE POLYMERISATION EN EMULSION ».
- [8] J. M. Asua, « Emulsion polymerization: From fundamental mechanisms to process developments », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 42, n° 5, p. 1025-1041, mars 2004.
- [9] N. M. Ahmad, F. Heatley, et P. A. Lovell, « Chain Transfer to Polymer in Free-Radical Solution Polymerization of n-Butyl Acrylate Studied by NMR Spectroscopy », *Macromolecules*, vol. 31, n° 9, p. 2822-2827, mai 1998.
- [10] C. S. Chern, « Emulsion polymerization mechanisms and kinetics », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, n° 5, p. 443-486, mai 2006.
- [11] C.-S. Chern, J.-J. Lin, Y.-L. Lin, et S.-Z. Lai, « Kinetics of styrene emulsion polymerization in the presence of montmorillonite », *Eur. Polym. J.*, vol. 42, n° 5, p. 1033-1042, mai 2006.
- [12] « New Reactive Surfactants for Emulsion Polymerization, Part 1 ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.pcimag.com/articles/96937-new-reactive-surfactants-for-emulsion-polymerization-part-1>. [Consulté le: 23-déc-2015].
- [13] W. Schärfl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [14] M. Tourbin, « Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement: Application aux processus d'agrégation et de rupture », 2006.
- [15] « Dynamic Light Scattering - HORIBA ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.horiba.com/fr/scientific/products/particle-characterization/technology/dynamic-light-scattering/>. [Consulté le: 24-déc-2015].
- [16] F. D. F. M. DE, « UNIVERSITÉ STRASBOURG I-LOUIS PASTEUR », 2005.
- [17] D. E. Koppel, « Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants », *J. Chem. Phys.*, vol. 57, n° 11, p. 4814-4820, déc. 1972.
- [18] Z. Zhou et B. Chu, « Light-scattering study on the fractal aggregates of polystyrene spheres: Kinetic and structural approaches », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 143, n° 2, p. 356-365, mai 1991.
- [19] M. Yousfi, « La dynamique et Transition Vitreuse des Polymères Confinés dans des Domaines Nanométriques : dans les Nanomélanges et dans les Nanoparticules sur Substrat », phdthesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2010.

REFERENCES

- [20] D. DOCTEUR, « pour obtenir le grade de », Citeseer, 2010.
- [21] S. Mori et H. G. Barth, *Size Exclusion Chromatography*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- [22] R. H. Ottewill et J. N. Shaw, « Studies on the preparation and characterization of monodisperse polystyrene latices », *Kolloid-Z. Z. Für Polym.*, vol. 215, n° 2, p. 161-166, févr. 1967.
- [23] R. H. Ottewill et J. N. Shaw, « Studies on the preparation and characterisation of monodisperse polystyrene latices », *Kolloid-Z. Z. Für Polym.*, vol. 218, n° 1, p. 34-40, mai 1967.
- [24] J. B. Smitham, D. V. Gibson, et D. H. Napper, « Polystyrene lattices as model colloidal dispersions », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 45, n° 1, p. 211-214, oct. 1973.
- [25] J. Stone-Masui et A. Watillon, « Characterization of surface charge on polystyrene latices », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 52, n° 3, p. 479-503, sept. 1975.
- [26] D. H. Everett, M. E. Gültepe, et M. C. Wilkinson, « Problems associated with the surface characterization of polystyrene latices », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 71, n° 2, p. 336-349, sept. 1979.
- [27] A. A. Kamel, M. S. El-aasser, et J. W. Vanderhoff, « Cleaning polystyrene latexes for surface characterization », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 87, n° 2, p. 537-542, juin 1982.
- [28] W. Brown et J. Zhao, « Adsorption of sodium dodecyl sulfate on polystyrene latex particles using dynamic light scattering and zeta potential measurements », *Macromolecules*, vol. 26, n° 11, p. 2711-2715, 1993.
- [29] A. G. Hsieh, C. Punckt, S. Korkut, et I. A. Aksay, « Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate on Functionalized Graphene Measured by Conductometric Titration », *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, n° 26, p. 7950-7958, juill. 2013.
- [30] G. Goldfinger et K. E. Johnson, « Clean Surfaces: Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 117, n° 11, p. 411C-411C, janv. 1970.
- [31] P. Weiss, « Clean surfaces: Their preparation and characterization for interfacial studies, George Goldfinger, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1970. 385 + XIX pp \$18.75. », *J. Polym. Sci. [B]*, vol. 9, n° 9, p. 701-701, sept. 1971.
- [32] « Cleaning latexes for surface characterization by serum replacement ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.sciencedirect.com.gaelnomade.ujf-grenoble.fr/science/article/pii/0021979780900855>. [Consulté le: 01-janv-2016].
- [33] C. Zhang, J. W. Chung, et R. D. Priestley, « Dialysis Nanoprecipitation of Polystyrene Nanoparticles », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 33, n° 20, p. 1798-1803, oct. 2012.
- [34] J. W. Vanderhoff, « Well-characterized monodisperse polystyrene latexes as model colloids », *Pure Appl. Chem.*, vol. 52, n° 5, p. 1263-1273, 2009.
- [35] H. J. Van Den Hul et J. W. Vanderhoff, « The characterization of latex particle surfaces by ion exchange and conductometric titration », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 37, n° 1, p. 161-182, juin 1972.
- [36] Y. Rharbi, F. Boué, et Q. Nawaz, « The Dynamic of Confined Polystyrene in Nanoparticles in the Glassy Regime: The Close Packed Morphology », *Macromolecules*, vol. 46, n° 19, p. 7812-7817, oct. 2013.
- [37] H. M. Vale et T. F. McKenna, « Adsorption of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl benzenesulfonate on poly(vinyl chloride) latexes », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 268, n° 1-3, p. 68-72, oct. 2005.

REFERENCES

- [38] Y.-K. Gong, K. Nakashima, et R. Xu, « A Novel Method To Determine Effective Charge of Polystyrene Latex Particles in Aqueous Dispersion », *Langmuir*, vol. 17, n° 9, p. 2889-2892, mai 2001.
- [39] Y. Rharbi, B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot, et F. Boué, « Modes of deformation in a soft/hard nanocomposite: A SANS study », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 46, n° 4, p. 472, mai 1999.
- [40] J. Stone-Masui et A. Watillon, « Characterization of surface charge on polystyrene latices », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 52, n° 3, p. 479-503, sept. 1975.
- [41] H. J. Van den Hul et J. W. Vanderhoff, « The characterization of latex particle surfaces by ion exchange and conductometric titration », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 37, n° 1, p. 161-182, 1972.
- [42] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*. Academic Press, 2011.
- [43] A. Einstein, « Berichtigung zu meiner Arbeit: „Die Plancksche Theorie der Strahlung etc.“ », *Ann. Phys.*, vol. 327, n° 4, p. 800-800, janv. 1907.
- [44] A. Einstein, « Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme », *Ann. Phys.*, vol. 327, n° 1, p. 180-190, janv. 1906.
- [45] B. Wunderlich, « STUDY OF THE CHANGE IN SPECIFIC HEAT OF MONOMERIC AND POLYMERIC GLASSES DURING THE GLASS TRANSITION », *J. Phys. Chem.*, vol. 64, n° 8, p. 1052-1056, août 1960.
- [46] H. W. Godbee et W. T. Ziegler, « Thermal Conductivities of MgO, Al₂O₃, and ZrO₂ Powders to 850°C. II. Theoretical », *J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 1, p. 56-65, janv. 1966.
- [47] D. W. Sundstrom et S. Y. Chen, « Thermal Conductivity of Reinforced Plastics », *J. Compos. Mater.*, vol. 4, n° 1, p. 113-117, janv. 1970.
- [48] Y. K. Godovsky, *Thermophysical Properties of Polymers*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [49] J. Mendham, *Analyse chimique quantitative de Vogel*. De Boeck Supérieur, 2005.
- [50] A. Dhinojwala, G. K. Wong, et J. M. Torkelson, « Rotational reorientation dynamics of disperse red 1 in polystyrene: α -relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation », *J. Chem. Phys.*, vol. 100, n° 8, p. 6046, 1994.

3 Chapitre III: The heat capacity of confined polystyrene in closed packed particles.

Sommaire:

3. Chapitre III: The heat capacity of confined polystyrene in closed packed particles.....	122
3.1 Introduction.....	123
3.2 The heat capacity of confined polystyrene in closed packed particles.....	124
3.3 Conclusion.....	143

3.1 Introduction

Ce troisième chapitre est présenté sous la forme d'une publication scientifique soumise à la revue « Macromolécules ».

L'objectif de ce troisième chapitre est, dans un premier temps, étudier la capacité calorifique du polystyrène confiné en particules par calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

Dans un deuxième temps, mettre au point une nouvelle méthode d'analyse pour étudier la dynamique alpha de ces polymères confinés dans cette géométrie à partir des résultats de DSC en suivant la cinétique de la fermeture des vides entre particules constituant notre polymère.

La caractérisation des particules ainsi que la quantification de leurs charges aux surfaces sont étudiées respectivement par DLS et titrage conductimétrique. L'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température ainsi qu'en fonction de la surface libre présente au sein des polymères sont suivies par DSC. A partir des thermogrammes de DSC, nous avons étudié la cinétique de fermeture des vides entre particules à différentes températures et temps de recuit. Nous avons pu mettre en place une nouvelle méthode pour déterminer la dynamique alpha du polystyrène confiné en particules et trouver des résultats expérimentaux qui sont en bon accord avec les études faites sur la dynamique des polymères confinés en utilisant d'autres techniques expérimentales comme la spectroscopie diélectrique à large bande (BDS).

3.2 The heat capacity of confined polystyrene in close packed particles.

Chourouk Mathlouthi^(a,b), Frederic Huguenel^(a,b), Françoise Delpech^(a,b), Yahya Rharbi^{(a,b)*}

(a) *Univ. Grenoble Alpes – LRP, F-38041 Grenoble, FRANCE*

(b) *CNRS, LRP, F-38041 Grenoble, FRANCE*

KEYWORDS: Glass transition, polymer dynamics, confinement, polystyrene nanoparticles.

ABSTRACT: The heat capacity (C_p) of confined polystyrene in particles is investigated in the case of close packed structure using differential scanning calorimetry (DSC). This confined geometry allows the highest possible free surface area ($3/R$) in a dense macroscopic sample. We show that C_p of polystyrene increase above that of bulk below bulk glass transition (T_g) $T > T_g - 30^\circ\text{C}$. Such deviation depends mainly on the fraction of free surface area, which is interpreted by the existence of zone of higher degrees of freedom on the free surface and comfort the previous results of the depression of a volumetric glass transition T_g^{vol} and the higher surface mobility by photobleaching technique. On the other hand the main discontinuity of C_p coincides with the bulk glass transition zone T_g , which comforts the finding of the existence of a core with a bulk behaviour. The C_p traces exhibit both behaviors observed in confined system, i) a growth of C_p in the glassy regime which is in agreement with the negative shift of the thermal expansion kink and ii) a discontinuity of C_p at the T_g^{bulk} which suggests an invariant segmental dynamic. Finally the α -dynamic probed via the void closure in the area where C_p increases was found to exhibit a bulk behavior. This suggests that the mobility or excessive expansion of the free surface does not affect the overall segmental dynamic of the particles which is most likely dominated by the core dynamic.

INTRODUCTION

How the physical properties behaves in nanostructured polymer systems like thin films, nanoparticles, on a free surface, in nanoblend or nanocomposites have gathered great interest during the last two decades. This is motivated by both an important technological application and the need to understand the physics of small matters. Several questions still remain pending despite the tremendous efforts dedicated to this field. Particularly the confined glass transition

CHAPITRE III: The heat capacity of confined polystyrene in closed packed particles.

temperature T_g and the physical properties associated to it (volume, enthalpy and dynamic) are still the center of an intensive scientific debate ¹. Because the glass transition is probed indirectly by looking at discontinuities in the temperature dependence of the associated properties, three different T_g could be deduced; volumetric T_g^{vol} , calorimetric T_g^{cal} and dynamic T_g^{dyn} . While a similar temperature is obtained for bulk, a discrepancy appears between these temperatures and in the behaviors of their associated properties in the confined situation ¹. This manifests well in the drastic shift of the kink in the thermal expansion to a lower temperature in both supported and freestanding film which is seen as T_g^{vol} depression. On the other hand, molecular mobility probed by Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) or other dynamical techniques leads to bulk-like dynamic and therefore an invariant T_g^{dyn} ². This was explained by a possible missing link between equilibrium (BDS) and out-of-equilibrium (thermal expansion) dynamics in confinement. Further controversies were introduced to the debate by how the measurements are carried out either on heating or cooling and their rate, by the choice of the confinement geometry (thin films or particles, presence or not of substrate or presence or not of free surface) and by the processing method. Meanwhile a valuable knowledge to this discussion was added when the coexistence of a fast mobility on the free surface layer with a bulk dynamic in the core was highlighted using dye orientation technique ³.

Calorimetry delivers energetically information of all degrees of freedom (conformational, volume and vibrational) during equilibrium-to-nonequilibrium transition in glass formers ⁴. When measured by DSC, heat capacity C_p can bear information of the change in volume or molecular conformation within the magnitude of C_p discontinuity (ΔC_p) as well as the T_g^{cal} value. Because of the kinetic component of the glass transition, the thermal T_g^{cal} of the C_p discontinuity is a temperature rate dependent, which further adds controversies to the debates around the confined T_g particularly when ageing is also affected by confinement.^{ref} The magnitude of C_p discontinuity at the glass transition (ΔC_p) is the sum of i) conformational, ii) expansion and iii) vibrational terms ^{4,5} which respectively results from the energies associated to the variation in the degrees of freedom of the molecules, from the energy involved in the increase of the free volume and the change in the vibrational modes. The C_p discontinuity is dominated by the apparition of new configurational degrees of freedom and the change in the configurational entropy ΔS , which are magnified by the activation of segmental motion. Independently of the thermodynamic or kinetic approach of the glass transition, any variation in the free volume (expansion or apparition of new holes) or the variation of conformational degrees of freedom (vibrational, rotational, translational or segmental movements) during heating or cooling must have an energetically

CHAPITRE III: The heat capacity of confined polystyrene in closed packed particles.

signature either in the enthalpy or C_p if their associated energies are high enough. This suggests that both the early discontinuity of the thermal expansion and the invariant temperature dependence of the α -relaxation must have a signature in the temperature dependence of C_p . Yet applying DSC to confined polymers requires macroscopic quantities of materials with well-defined free surface. Even if the stacked thin films suffer from the ill-defined free surface, it was used to increase the sensitivity of DSC measurement. An onset value of the equilibrium-to-nonequilibrium transition was investigated using the aging effect and on cooling, a reduced T_g was reported but no signature of the bulk dynamic was detected. On the other hand, AC calorimetry yields a bulk glass transition and a bulk dynamic on thin films ⁶. On aqueous suspension of polystyrene particles calorimetry leads to different conclusions depending on the sample processing method: either an invariant ⁷, a strong depression ^{8,9} or growth ¹⁰ of T_g^{cal} .

Here we investigate the role of confinement on the heat capacity of polystyrene in particles. The particles are in the close packed structure with well-defined free surface area. The heat capacity of the confined polystyrene was quantified and compared to that of the same bulk. To avoid the artifacts due to the differences in the processing method, both confined and bulk are chosen to be different states of the same sample and the transition from the first to the second is triggered by sample annealing above T_g^{bulk} . Deep in the glassy regime the C_p of the confined polystyrene was found to coincide with that of bulk and start to deviate from it at 30 °C below T_g^{bulk} . The confined C_p increases beyond that of bulk in this zone and the magnitude of this deviation increases with increasing the free surface area. This was interpreted by the existence and the propagation of a mobile layer on the free surface or the existence of a zone with higher expansion coefficient. The main C_p discontinuity was found to coincide with the glass transition zone of the bulk, which comfort the idea that the new conformational degrees of freedom (rotational, translational or segmental movements) take place only at the glass transition of the bulk. This also supports the finding that the segmental dynamic is not affected by confinement as suggested by BDS experiment. We found the C_p traces to exhibit both behaviors observed in confined system, i) a growth of C_p in the glassy regime which is in agreement with the negative shift of the thermal expansion kink and ii) a discontinuity C_p at the T_g^{bulk} which suggests an invariant segmental dynamic. Finally the α -dynamic probed via the void closure in the area where C_p increases was found to exhibit a bulk behavior. This suggests that the mobility or excessive expansion of the free surface does not affect the overall segmental dynamic of the particles which is most likely dominated by the core.

EXPERIMENTAL

Materials:

Monomer (Styrene, Aldrich, 99%), the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS, Aldrich, 99%) and the initiator, potassium persulfate (KPS, Aldrich, 98%) were used as received. Sodium hydroxide (NaOH, Aldrich) was used as received. Doubly deionized water was used in the emulsion polymerization.

Synthesis:

Polystyrene suspensions were prepared in batch emulsion polymerization from styrene, the SDS surfactant and the potassium persulfate initiator. All the ingredients were mixed in a standard three-neck round flask (500ml) with a condenser under nitrogen flow, and heated to 74 °C except the initiator, which was added when the mixture reached the desired temperature. The size of the polystyrene particles was controlled between 45 and 760 nm by varying the added amount of surfactant SDS in the reaction.

Polymer and Particle Characterization:

Particle diameters (D) were measured using Dynamic light scattering (DLS). This measurement was conducted on a Zetasizer (Malvern 5000) apparatus with an angle of 90° by using a He–Ne laser operated at 632 nm. The surface charge of particle has been performed using a conductimetric titration and elemental analysis after an ion exchange process of the latex suspensions. The molecular weight was measured using gas permeation chromatography (GPC) in Tetrahydrofuran (THF).

A mixture of anionic and cationic exchange resins (DOWEX® Marathon MR3, Aldrich) were used for cleaning the synthesized latex. The suspensions were mixed with 5 wt % resin and gently agitated for several minutes and then filtered to remove the resin. The cleaning was monitored using conductivity, which decreases during the cleaning. This process was repeated several times until a constant conductivity value was obtained. The surface charge of the latex was measured by conductimetric titration using NaOH, until the isoelectric point was reached ¹¹.

The amount of sulfate remaining on the polystyrene suspension was determined by elemental analysis. Sulfur elemental analysis was performed on TN-TS 3000 analyzer Thermo after carefully drying the samples.

Sample preparation for the DSC:

Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out on a Mettler-Toledo DSC823 apparatus in Nitrogen gas environment. The instrument is calibrated using indium and Zinc. The cleaned latex suspension 55 mg was added to an aluminium pan and dried in the oven at 40°C for few days. The solution becomes a dry powder after 24h and the powder was left in the oven to remove all the remaining traces of water. The presence of any traces of water was monitored by the first DSC scan. This leads to DSC pan with 5mg of latex powder. Materials should cover as much of the pan bottom as possible to ensure good thermal contact. A reference was an empty pan, and the sample pans were selected to match as best as possible the reference crucible weight. DSC heating and cooling scans were performed at different heating and cooling rate between 5°C/min to 30°C /min over a temperature range of 20 to 140 °C. If not specified the scanning rate was 10°C/min for this experiment.

RESULTS

Heat capacity of polystyrene confined in particles in close packed structure.

Figure 3-1 shows the first and the second heat scans of freshly prepared sample from 69 nm polystyrene particles obtained by drying polystyrene suspension at 60°C below T_g^{bulk} . The absence of the endothermic signal suggests the absence of water and volatile monomer in the dried sample. If there were any, a strong endothermic peak will dominate the thermogram signal. The thermogram of spherical polystyrene particles during the first heat scan exhibits 4 mains domains as shown in Figure 3-1 : I) for $T < 70^\circ\text{C}$, C_p of the polystyrene in particles superimpose with that of the glassy bulk. II) Above 70°C the C_p of the particles deviates above that of the bulk. III) At T_g^{bulk} an exothermic peak appears as a result of the particles deformation and their coalescence. IV) Above 120 °C, the material becomes bulky and the measured C_p is equal to that of the liquid bulk. The second heat scan after cooling the sample to room temperature at the same heating rate is representative of a typical thermogram of bulk polystyrene.

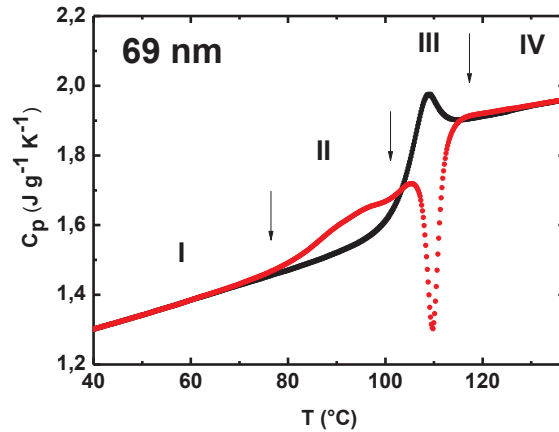
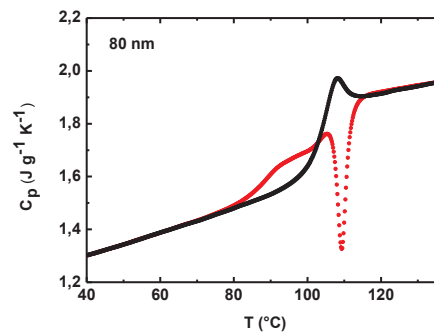
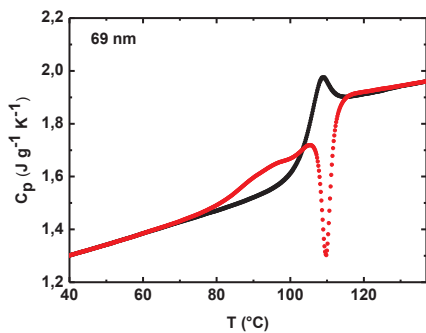


Figure 3-1. The heat capacity C_p as function of temperature for polystyrene: a) The first heat scan represents the C_p of 69 nm polystyrene particles in close packed structure. b) The second one shows the C_p of 69 nm polystyrene particles in bulk structure.

The temperature range where the polymer can be considered confined:

Sample obtained by drying polystyrene suspension at 60°C below T_g^{bulk} leads to close packed structure of particles in contact with each. Small angles neutron scattering on freshly made sample have shown that the particles remains spherical and surrounded by the structured voids and free surface around each particle¹². The surface tension between polystyrene and air ($\gamma_{\text{PS/air}}$) makes these structures unstable and forces the particles to deform to close the voids between them once heated close to or above T_g^{bulk} . Once all the voids vanishes the close packed structure turns to bulk¹². Understanding the role of confinement of polymer in particles in such geometry requires the quantification of the free surface area around the particles. The exothermic peak is direct signature of the loss of the stored free surface energy (ξ) during void closure¹³.



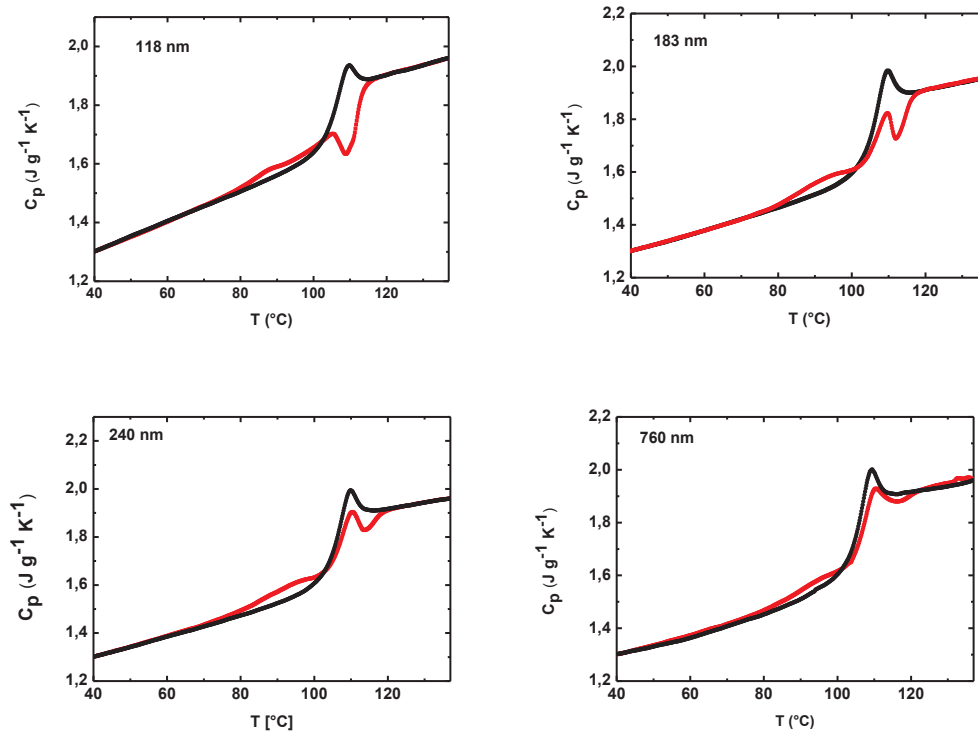


Figure 3-2. DSC results for different size of particle (the first heat scan) with each corresponding bulk (the second heat scan).

Figure 3-2 shows the evolution of the exothermic peak for different particle sizes. The height of the exothermic peak decreases with increasing the particle diameter, which comfort the conclusion that the exothermic peak results from the loss of free surface energy.

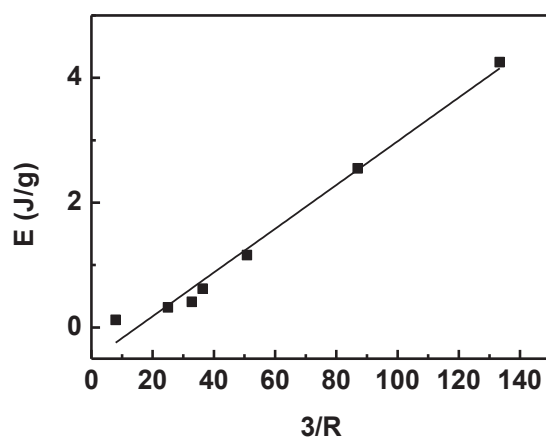


Figure 3-3. The surface energy ζ vs. $3/R$.

The surface energy ξ calculated from the area under the exothermic peak exhibits a linear dependence vs. $S/V = 3/R$ (where S and V are the surface and volume of the particles, and R is the hydrodynamic radius of the particle, $S/V = 3/R$) with a slope equal to 0.03mJ/m^2 which is similar to the reported value of $\gamma_{\text{PS/air}}$ ¹⁴ (Figure 3-3). This proves that the exothermic peak results from the loss of surface energy during the transition from confined to bulk situation and confirms the previous finding of Mahr¹³. This also suggests that the free surface area of the particles in confined situation is equal to $3/R$ and that the contact between the particles does not reduce significantly the free surface area for particles as small as 45 nm. A similar conclusion was drawn from neutron scattering technique on similar samples, where the structural peak disappears after annealing the sample above T_g^{bulk} ¹¹. Thus if the system remains below T_g^{bulk} the polymer in the particles will be considered confined with a free surface area $S/V = 3/R$. Once the system crosses T_g^{bulk} zone, the material turns from confined to bulk.

Heat capacity of polystyrene in the confined situation.

The C_p of polystyrene particles in the glassy regime (zone I Figure 3-1) is similar to that of bulk for all particle sizes investigated here between 45 nm and 760nm. This shows that the free surface does not affect the C_p of polystyrene deep in the glassy regime and suggests that the polymer on the free surface behaves as glassy bulk. Ediger et al. found the C_p of free standing particles in water to be higher than that of bulk in the glassy regime and suggested this to be caused by higher chains mobility on the free surface^{7,15,16}. Though water is not plasticizer for polystyrene and does not change the overall T_g of polystyrene it might plasticize the top surface leading to higher mobility and higher C_p . In the absence of water in our case, the mobility of the free surface in the glassy regime is most likely inhibited which lead to a C_p similar to that of bulk polystyrene. This suggests that vibrational modes which dominate the degrees of freedom deep in the glassy regime are not affected by confinement in this range of temperature. This is in contrast with the results on stacked thin films which proposed a lower C_p in both liquid and glassy states¹⁷.

The C_p of confined polystyrene deviates from that of bulk below T_g^{bulk} ($T_g^{\text{bulk}} - 30^\circ\text{C} < T < T_g^{\text{bulk}}$, zone II), and increases with increasing temperature. Above 100°C (zone III) the exothermic peak progressively masks the C_p deviation which becomes undetectable in the glassy/liquid transition zone. When increasing the particle size from 45 to 760 nm, the C_p deviation from bulk behaviour progressively disappears and the C_p behaves as bulk for the 760

nm particles. This result clearly shows that such deviation is controlled by the amount of free surface area around the particles. The C_p deviation from bulk manifests well through the subtraction of bulk/particles thermograms (Figure 3-4) which exhibit a broad maximum between 70 °C and 103 °C. The onset of the C_p deviation from bulk behaviour is almost 70 °C and its magnitude increases with decreasing the particles size (Figure 3-4). This most likely suggests that C_p deviation corresponds to new degrees of freedom near the free surface. One possible explanation is the existence of a layer of higher mobility on the free surface with a fraction proportional to the free surface to volume ratio $3/R$. The existence of higher mobility zone at the free surface was shown by several groups^{15,18,16}.

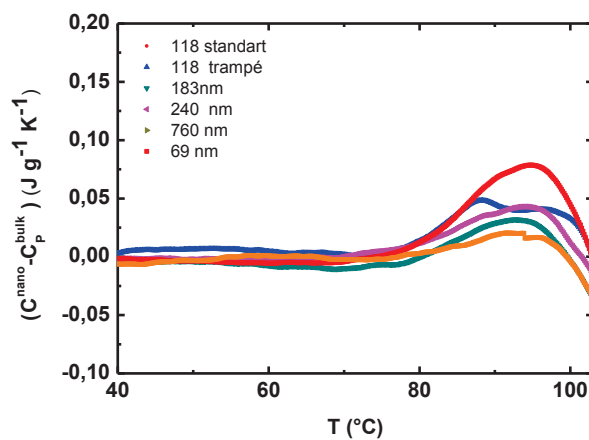


Figure 3-4: the subtraction of bulk thermogram from particles thermograms for different samples sizes.

The thermal glass transition of confined polystyrene in the particles.

The thermogram of the close packed particle shows an important C_p discontinuity within the exothermic peak (Figure 3-1 Zone III). Though the C_p discontinuity coexist with this peak at a heating rate of 10°C/min, it is resolved enough to estimate the magnitude of the C_p discontinuity and the temperature where it occurs. When increasing the heating rate from 5 °C/min to 30°C/min the exothermic peak shifts to higher temperature leading to a better resolution of the C_p discontinuity. For all the particles investigated here the C_p discontinuity is found to lay within the T_g^{bulk} zone, which suggests that part of the particle exhibit bulk behaviour with a T_g^{bulk} . Following the assumption of a mobile free surface, it is reasonable to attribute the bulky zone to the particle core with T_g^{bulk} .

$$\varphi = \frac{C_p^{tot} - C_p^{liq}}{C_p^{bulk} - C_p^{liq}} \quad 3-1$$

The fraction of the bulky part increases with increasing the particle size which corroborates the coexistence of a bulky core and a mobile free surface. This result suggests that the polystyrene in the particles exhibit a core with a T_g^{bulk} that coexist with a free surface with a modified C_p .

However there have been other studies on the deviation of T_g of polystyrene in the case of polystyrene particles, which reports either no shift of T_g ⁷, a positive shift¹⁰ or a negative shift^{8,9}. These studies can be classified into two categories: either DSC measurements are carried out on particles in aqueous suspension⁷, or in dried sample in the close packed structure⁸. There is also a difference in the synthesis methods of the particles and therefore the different results should also be discussed in light of these differences^{19,10}. This should arise the question of what can affect the thermal glass transition of the polymer in these particles.

Is it the role of surfactant or the synthesis method?

The DSC experiments on polystyrene nanoparticles prepared by conventional emulsion polymerization either in dried sample as the case here or Gaur *et al.*⁸ or in water suspension⁷ did not exhibit any shift of the T_g . On the other hand a strong shift of the T_g to lower temperature is observed in 100 nm size aqueous suspensions of polystyrene particles prepared by surfactant-free emulsion polymerisation or in atomic transfer radical polymerisation (ATRP)²⁰. A part from the presence or not of surfactant, one of the main differences between these experiments could be the synthesis method. Conventional emulsion polymerisation using ionic surfactant to control the particle size yields 100% conversion with a sulfate end chain groups. Such method can lead to a well-controlled particle size from 20 nm at high surfactant concentration to micron size particles in the case of surfactant free emulsion polymerisation. It was suggested, that the presence of surfactant in latex particles prepared by the conventional emulsion polymerization could inhibit the T_g shift^{21,22,23}. Therefore it is crucial to fully clean the latex from surfactants and residual initiator, to characterize their surface properties and to discuss the relevance of the cleaning process. Numerous ways can be used to clean latex suspension such as ion exchange, dialysis, solute electrolyte and serum replacement^{24,25,26}. Few years ago the group of Vanderhoff²⁴ have investigated the efficiency of these methods particularly on SDS stabilized latex particles. They concluded that the most efficient way is ionic exchange procedure. The removal

of the emulsifier and inorganic salts from the aqueous phase and particle surface would give a system of polystyrene spheres stabilized only by chemically-bound sulfate groups.

Figure 3-5 shows the amount of titrated sulfate groups on the particles surface by conductivity measurement as well as the total sulfate in the particles by elemental analysis vs. the surface to volume ratio $S/V = 3/R$. Both these curves exhibit a linear dependence on $3/R$, which prove that the sulfate groups are located only on surface. We obtained similar values with both methods conductimetric titration and elemental analysis. However, we note a slightly greater amount of sulfate measured by elemental analysis which can be explained by the fact that that conductimetric titration can probe only the sulfate present on the surface while elemental analysis gives information on the embedded sulfate groups near the surface. This result displays that SDS and inorganic salts are removed from the suspension which is also confirmed by elemental analysis. When taking into account the molecular weight distribution measured by GPC and assuming two sulfate end groups per chain one can obtain a similar value of the sulfate groups reported in Figure 3-5. This shows that the remaining charges are mainly the sulfate groups of the end chains resulting from the reaction.

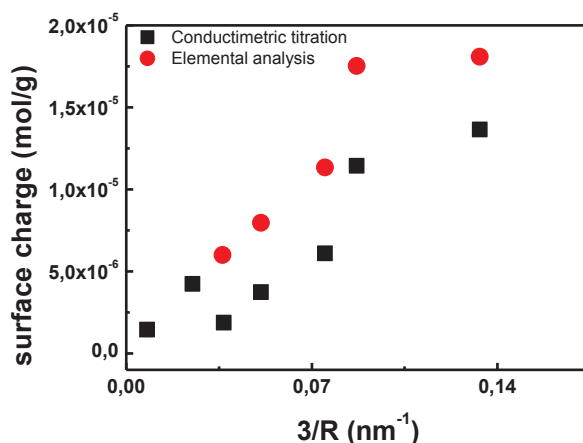


Figure 3-5 Surface Charge of particle versus $3/R$ calculated by two methods: elemental analysis the red curve and conductimetric titration the black one.

In the case where the reaction is not complete, the T_g of the particles shifts to lower temperature and once the films is formed and annealed, the monomer and oligomers evaporate and one recover the bulk T_g of polystyrene. In the present case, where the emulsion polymerisation is complete and the surfactant is fully removed using ion exchange resins, the discontinuity in the C_p is found to superimpose with T_g^{bulk} . This suggests that the overall T_g of the polymer in the core of particles is not affected by confinement. According to the model of a

core-shell layer, the particles are composed of a mobile layer on the free surface and glassy central core. The first reduction of C_p between 70°C and 100 °C correspond to a thermodynamic transition of the polymer on the free surface, while the second C_p discontinuity correspond to a transition of polymer in the core of the particles. When surfactant is not fully removed in small particles, the C_p discontinuity for both particles and bulk occurs at a temperature slightly lower than that of the cleaned one (5 °C at the most for 69 nm particles). This takes place because SDS acts as plasticizer for polystyrene and therefore when is removed, the thermal T_g increases for both particles case and the corresponding bulk. This shows that the presence of SDS surfactant have no role in inhibiting the reduction of T_g of polystyrene particles under confinement as proposed by ²²and ²⁰for particle down to 45 nm. The strong T_g shift observed in references ²² and ²⁰ cannot be due to the absence of surfactant. If this was the case, the fully cleaned particles in our case should have shown a clear shift of thermal T_g zone.

The main observed deviation in these particles under confinement is the C_p increase in the temperature range between 70°C and 103 °C. One should look for other explanation for this strong shift of thermal T_g in references ²² and ²⁰ such as presence of non-reacted monomer or oligomers which acts as plasticizer for polystyrene. In most of our studies, if the C_p discontinuity of the polymer in particles shifts to lower temperature due to plastification of unreacted monomer or oligomers, the exothermic peak appears in the same temperature range and therefore a solid defect-free film can be obtained at 6 °C above this temperature ²⁷.

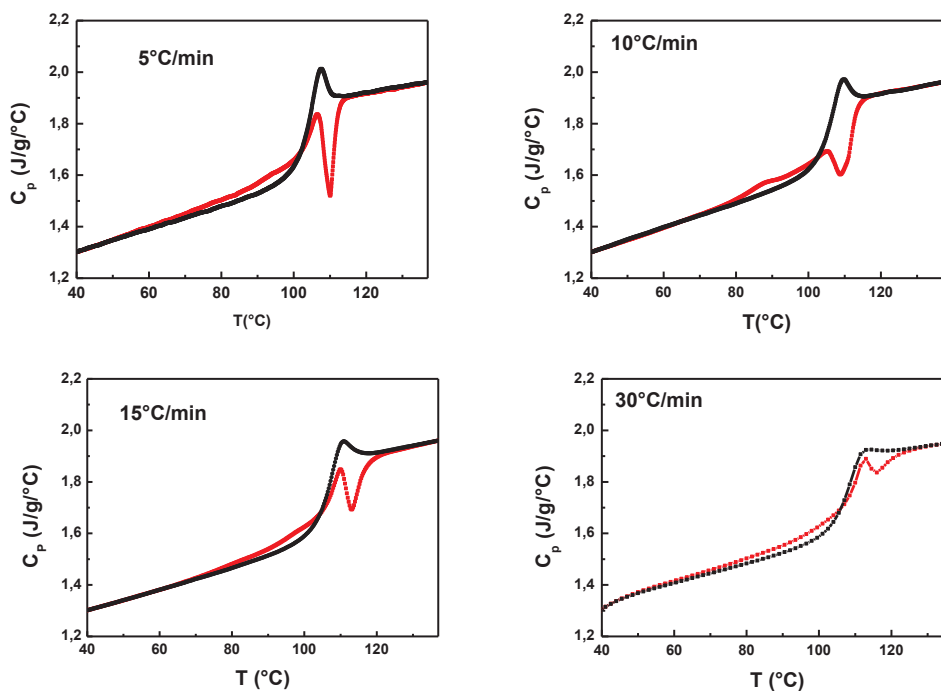


Figure 3-6. Thermograms of polystyrene particles and theirs corresponding bulks at different heat rates.

The role of chain conformation. The T_g of the polystyrene in the particles was also found to increase particularly when the polymer is prepared by miniemulsion from linear chain/solvent solution. The first heat scan of the dried suspension was found to lead to higher T_g than in the second heat scan¹⁰. This results arise the question of the role of chain conformation on the heat capacity behaviour and T_g of confined polymer. Chain conformation is controlled by the liquid/glassy transition processes during synthesis, thermal aging and sample preparation. To separate the role of confinement from processing methods on polymer properties, the confined polymer and bulk should have a similar processing history. During emulsion polymerisation, the chain grows progressively on the particles surface, which leads to a particular conformation of chains. To erase the thermal history, the suspensions were annealed at 120 °C for 30 min and then brought slowly to either room temperature or aged at 90 °C for few hours. DLS measurements have shown that particles remain free-standing throughout this procedure. These suspensions were then dried at 40°C in the same procedure as described in the experimental section. These thermal treatments were also repeated on the bulk samples obtained after the first heat scan. This procedure lead to a similar result as those reported in Figure 3-1, with 4 zones in the whole range of temperature investigated. This shows that the first increase of C_p below T_g^{bulk} and the second C_p discontinuity at the T_g^{bulk} are mainly due to confinement and not to polymer processing.

The α dynamic from the particles deformation. Here we should arise the question of whether the early C_p growth for the confined polymer below T_g^{bulk} is due to a higher free surface mobility and how this could affect the overall dynamic of the particles. It has been shown in our laboratory that the α -relaxation of the confined polystyrene in the close packed particles can be calculated from the kinetic of particles deformation under the effect of surface tension. In these experiments, particle deformation was monitored using neutron scattering technique by looking at the vanishing of the structural peaks. Particle deformation can also be monitored using the evolution of the free surface energy or free surface energy, which can be calculated using the area under the exothermic peak during the first heat scan. Figure 3-7 (a) shows the evolution of the exothermic peak after the freshly prepared samples were annealed for different times at a temperature below T_g^{bulk} . The height of exothermic peak decreases with annealing time, which suggests that the free surface area decreases when the particles deform under the effect of surface tension (Figure 3-7 (b)). When decreasing the annealing temperature, the kinetic of disappearance of the free surface slows downs following the time temperature superposition. The characteristic time for the particle deformation τ_{surf} calculated by fitting the decays of Figure 3-7

(b) to an exponential expression is found to decrease with increasing temperature. It has been shown in ¹² that both the shift factor a_T and the absolute relaxation time can be used to monitor the α -relaxation of confined polymer. The shift factor is a model free parameter and is calculated taking as a reference the characteristic time at 100°C. Figure 3-8 shows the shift factor between 100°C and 80°C vs. inverse temperature and compared to dynamic bulk and confined particles using neutron scattering technique ²⁸. The α -relaxation of confined polystyrene in particles as small as 69 nm did not show any deviation from bulk behavior when measured in the temperature range between 100°C and 80°C, where C_p deviates from bulk. One expects the increase of C_p to induce higher mobility at the free surface and therefore faster dynamic of the overall particles. This is not the case here, where the α -relaxation dynamic of the overall particle is not affected by the behavior of the polymer at the free surface. Although the particles are composed of glassy core and mobile free surface, the overall particle dynamic is dominated by the glassy part of the particles.

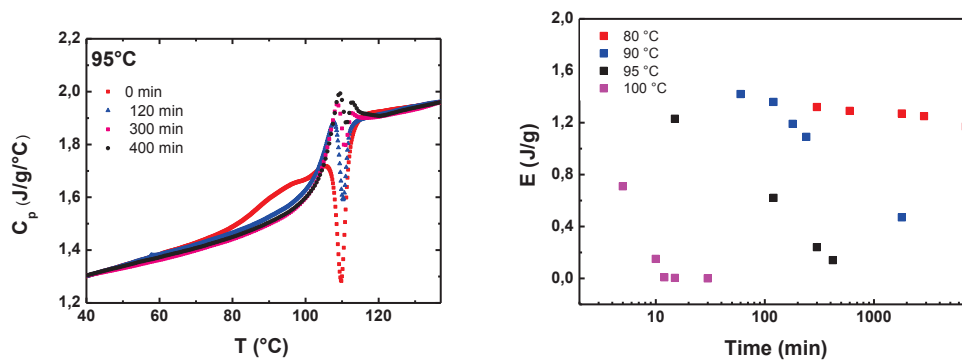


Figure 3-7. (a) The heat capacities of polystyrene particle at 69 nm annealed for different times at 95°C, (b) the energy under the exothermic peak vs. annealing time at different temperatures (80 ,90, 95 and 100°C).

Figure 3-7 (b) shows the energy under the exothermic peak vs. annealing time at different temperatures between 80 °C and 100°C.

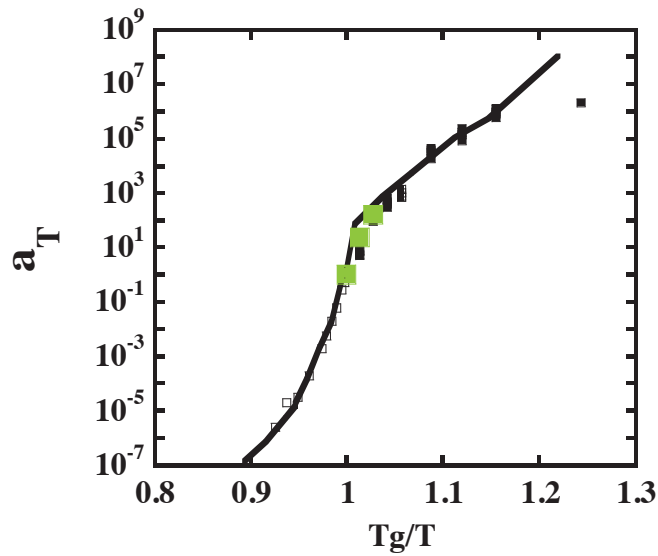


Figure 3-8. The comparison of shift factor a_T as function of T_g/T between polystyrene bulk (reported from Torkelson results and presented with black solid line) and different particles sizes (reported from Nawez .results and presented with black squares) the green squares are our results obtained with a polystyrene particles (69nm).

DISCUSSION

Calorimetry delivers energetically information on all the degrees of freedom (conformational, volume and vibrational) during equilibrium-to-nonequilibrium transition in glass formers ⁴. Therefore any change in volume or molecular mobility can be detected if its related energy is high enough. The ΔC_p at the glass transition can be decomposed into three parts $\Delta C_p = \Delta C_p^{\text{conformation}} + \Delta C_p^{\text{volume}} + \Delta C_p^{\text{vibration}}$, which contribution were reported respectively to be 50%, 30% and 20% ⁴. According to this, both the shift of thermal expansion kink and the unvaried molecular mobility should be visible in ΔC_p if sensitivity allows to measure it. The thermograms of confined polymer in particles show clearly the increase of C_p below T_g^{bulk} as well as the C_p discontinuity at T_g^{bulk} . Because the close packed geometry leads to the highest possible free surface area ($3/R$) in a dense macroscopic sample, the thermograms of such samples can bear information on both the C_p of the free surface and the core. On the other hand since the detail of calorimetry is sensitive to chain conformation and processing history, the comparison between confined situation and its own bulk should be done on samples with exactly the same preparation method to avoid the processing impact. The geometry of the present study fills well this requirement since the confined and bulk are two states of the same sample, where the confined situation turns into bulk upon crossing T_g^{bulk} during heating scan. Therefore their comparison is

less likely to be processing history dependent and this is why the C_p of both states are almost equal within the error bar of the experiment deep in the glassy regime as well as in the liquid state.

The increase of C_p below T_g^{bulk} can be seen as a thermodynamic manifestation of the shift of thermal expansion kink and can explain the depression of T_g^{vol} observed in confined situations. Kawana et al. ²⁹ have shown that the T_g^{vol} depression is not a real shift but rather a broadening of the transition zone with an onset temperature (T^-) which decrease with decreasing film thickness and an endpoint (T^+) at the T_g^{bulk} . The growth of C_p observed here starts at 30°C below T_g^{bulk} with a magnitude dependent on the free surface area, which suggests that the onset of C_p growth could be associated with the onset temperature T^- where the expansivity goes from glassy to liquid regimes. The expansivity of glassy polystyrene thin film was found to increase with decreasing film thickness and converges towards the expansivity of the liquid state ²⁹. This is not the case of the C_p of the confined polystyrene in the particles deep in the glassy regime which is equal to that of bulk even in particles as small as 45 nm. The divergence between these two behaviors of C_p and expansivity could find its origin in the other parameters that links them such as, for instance, the isochoric heat capacity and the isothermal compressibility. The mobility of the free surface deep in the glassy regime is most likely inhibited which lead to a heat capacity similar to that of bulk polystyrene. This suggests that vibrational modes, which are the dominant degrees of freedom deep in the glassy regime, are not affected by confinement in this range of temperature.

One way to account for C_p increase below T_g^{bulk} is the existence of a mobile layer on the free surface as suggested by the dye reorientation technique ¹⁶. The mobile layer thickness can be estimated using the assumption of the growth of such layer with increasing the temperature ¹⁸. We also assume the particles C_p to be the sum of the C_p of a bulky core C_p (C_p^{bulk}) and a liquid like free surface layer (C_p^{liq}). The thickness of the mobile layer ($e(T)$) is calculated according to:

$$e(T) = R - r = R \times \left(1 - \sqrt[3]{\frac{C_p^{\text{tot}}(T) - C_p^{\text{liq}}(T)}{C_p^{\text{bulk}}(T) - C_p^{\text{liq}}(T)}} \right) \quad 3-2$$

Where R , r are respectively the particle and core radius. C_p^{bulk} , C_p^{tot} and C_p^{liq} are the heat capacities of the bulk, the particles and the extrapolated value of the liquid state.

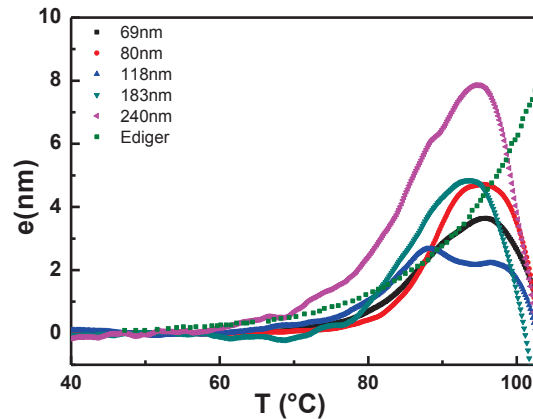


Figure 3-9. The thickness of the mobile layer (e) as function of temperature for different particles sizes compared to the Ediger et al. results.¹⁶

Figure 3-9 shows that the thickness of the mobile layer increases with increasing temperature and is almost independent of the particle size. The temperature dependence of this thickness shows a similar trend to that measured by photobleaching technique¹⁸. The main difference between these results appears deep in the glassy regime where the $e(T)$ from heat capacity start increasing at 350 K, later than in the dynamic measurement around 330 K. Such difference can come from the difference in confinement geometries (1D, 3D), processing and the measurement method. Yet it is striking that these techniques recover similar values of the mobile layer thickness on different confinement geometries and different methods. This shows that C_p increase below T_g^{bulk} is a thermodynamic signature of the existence of a mobile layer on the free surface that coexists with the glassy core. However the model used to recover the thickness of the mobile layer can be refined to estimate the depth profile of T_g .

The previous model assumes that the mobile layer has the degrees of freedom of the liquid-like of polystyrene, which implies that corona can be deformed under the applied surface tension forces. This is not the case since the particles remains undeformed below T_g^{bulk} . One alternative model would be that few degrees of mobility are allowed on the free surface layer which manifest via early thermal expansion and slight increase of C_p . Such degrees of mobility are not cooperative to permit the particles to deform and coalesce below T_g^{bulk} . If one assumes that the increase of C_p below T_g^{bulk} is due to volume energy (30%), the mobile layer thickness will be 44% that estimated in Figure 3-9.

The C_p discontinuity (zone III, Figure 3-1) at the T_g^{bulk} , which coexist with the C_p deviation (zone II), is likely to be due to the bulky polymer core. The discontinuity of C_p is usually associated with an activation of the α -relaxation. This transition can be describe in the frame of the Adam and Gibbs theory (AG theory) ³⁰, which assumes that the molecular dynamics to be controlled by the cooperative rearrangement of the molecules in the various regions. The number of rearranging molecules increases with increasing temperature. The relaxation time can then be described as:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{N_A S_c^* \Delta\mu T_0}{T_g \Delta C_p (T_g) k_B (T - T_0)}\right) \quad 3-3$$

Where N_A is Avogadro's number, S_c^* the entropy of the minimum number of particles able to rearrange (according to AG theory), $\Delta\mu$ the elementary activation energy which is independent of the number of rearranging particles, k_B the Boltzmann's constant, T_0 the temperature where the macroscopic configurational entropy S_c extrapolates to 0. According to this equation, the C_p discontinuity should be accompanied by a reduction of the relaxation time and the transition from an Arrhenius behavior to VFT (Figure 3-8). The bulk like behavior of the average α -relaxation of the particles in the present experiment is in agreement with the occurrence of an important C_p discontinuity at T_g^{bulk} according to equation 3-4. This result is an concordance with all the BDS experiments that demonstrate the occurrence of an overall bulk dynamic in most confined systems ². The T_g^{cal} depression observed in some experiment for particle suspension ²² is not compatible with invariant bulk dynamic, because whenever we see a C_p discontinuity at a certain temperature, it is always superimposed with a collapse of the particles, which is illustrated by an exothermic peak at the same temperature. When the polymer T_g^{cal} is depressed by the effect of plasticizer such as oligomers, the exothermic peak superpose with the C_p discontinuity. This can also be seen macroscopically via the formation of defect-free films at this temperature ¹¹. The existence of such C_p discontinuity at the T_g^{bulk} in confined polystyrene in the particles is what imposes the bulk like behavior of the α -dynamic of the overall particles. This suggests that the bulky core dominate the overall dynamic even if it coexists with a mobile layer at the surface. Even though the contribution of the mobile layer to be around 5% at 80, 20% at 90 and 30% at 100 °C its contribution to the overall dynamic is undetectable in our experiment and the overall dynamic of the particles is governed by the bulky core behavior. Therefore the coexistence of an early growth of C_p and a C_p discontinuity at T_g^{bulk} can explain the discrepancy between the depression of T_g^{vol} and the invariant T_g^{dyn} . Furthermore the existence of a mobile

CHAPITRE III: The heat capacity of confined polystyrene in closed packed particles.

layer on the free surface as shown by Ediger et al.¹⁸ and demonstrated by the increase of C_p below T_g^{bulk} does not affect the cooperative segmental dynamic of polystyrene in the particles, which is responsible of the particle deformation. This suggest that the additional degrees of freedom below T_g^{bulk} are most likely not cooperative to contribute to the overall segmental dynamic of the particle.

It is also worth comparing the DSC results on particles to that of stacked film. The free surface area in the stacked films geometry is ill-defined, particularly after annealing above T_g^{bulk} even if the chain interdiffusion is limited. This arise the question of what happened to the C_p when the polymer does not exhibit a free surface area prior to fully chain interdiffusion. When the samples are heated slightly above T_g^{bulk} to close the voids and to eliminate the free surface with a negligible interdiffusion, the early C_p increases above bulk disappear. This suggests that the deviation from bulk is mainly due to the presence of free surface and not to the chain conformation. One could imagine that the presence of free surface imposes a certain unrelaxed chain conformation that remains even after disappearance of free surface and this affects the polymer properties. This is the case of physical aging of the polymer as was also seen in the stacked thin film¹⁷.

CONCLUSION

The effect of confinement in particles on the heat capacity was investigated in the case of polystyrene particles in close packed structure with well-known free surface area. To avoid the artifacts due to the differences in the processing methods between confined and bulk, both systems are different states of the same sample and the transition from the first to the second is triggered by sample annealing above T_g^{bulk} . The C_p of the confined polystyrene was found similar that of bulk value deep in the glassy regime. The confined C_p increases beyond that of bulk in between $T_g^{\text{bulk}} - 30 \text{ }^\circ\text{C}$ and T_g^{bulk} and the magnitude of this deviation increases with increasing the free surface area. This was interpreted by the existence and the propagation of a mobile layer on the free surface or the existence of a zone with higher expansion coefficient. On the other hand the main C_p discontinuity was found to coincide with the glass transition zone of the bulk, which comfort the idea that the new conformational degrees of freedom (rotational, translational or segmental movements) takes place only at the glass transition of the bulk. This also supports the finding that the segmental dynamic is not affected by confinement as suggested by BDS experiment. We found the C_p traces to exhibit both behaviors observed in confined system, i) a growth of C_p in the glassy regime which is in agreement with the negative shift of the thermal

expansion kink and ii) a discontinuity C_p at the T_g^{bulk} which suggest an invariant segmental dynamic. Finally the α -dynamic probed via the void closure in the area where C_p increases was found to exhibit a bulk behavior. This suggests that the mobility or excessive expansion of the free surface does not affect the overall segmental dynamic of the particles which is most likely dominated by the core.

REFERENCES

- (1) Cangialosi, D.; Alegría, A.; Colmenero, J. *Prog. Polym. Sci.*
- (2) Boucher, V. M.; Cangialosi, D.; Yin, H.; Schönhal, A.; Alegría, A.; Colmenero, J. *Soft Matter* **2012**, 8 (19), 5119–5122.
- (3) Frank, B.; Gast, A. P.; Russell, T. P.; Brown, H. R.; Hawker, C. *Macromolecules* **1996**, 29 (20), 6531–6534.
- (4) Godovsky, Y. K. *Thermophysical Properties of Polymers*; Springer Science & Business Media, 2012.
- (5) Alegría, A.; Guerrica-Echevarria, E.; Goitiandia, L.; Telleria, I.; Colmenero, J. *Macromolecules* **1995**, 28 (5), 1516–1527.
- (6) Huth, H.; Minakov, A. A.; Schick, C. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, 44 (20), 2996–3005.
- (7) Sasaki, T.; Shimizu, A.; Mourey, T. H.; Thureau, C. T.; Ediger, M. D. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119 (16), 8730–8735.
- (8) Gaur, U.; Wunderlich, B. *Macromolecules* **1980**, 13 (6), 1618–1625.
- (9) Zhang, C.; Guo, Y.; Priestley, R. D. *Macromolecules* **2011**, 44 (10), 4001–4006.
- (10) Martínez-Tong, D. E.; Soccio, M.; Sanz, A.; García, C.; Ezquerro, T. A.; Nogales, A. *Macromolecules* **2013**, 46 (11), 4698–4705.
- (11) Nawaz, Q.; Rharbi, Y. *Langmuir* **2010**, 26 (2), 1226–1231.
- (12) Rharbi, Y.; Boué, F.; Nawaz, Q. *Macromolecules* **2013**, 46 (19), 7812–7817.
- (13) Mahr, T. G. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74 (10), 2160–2166.
- (14) Russel, W. B.; Wu, N.; Man, W. *Langmuir* **2008**, 24 (5), 1721–1730.
- (15) Qi, D.; Ilton, M.; Forrest, J. A. *Eur. Phys. J. E* **2011**, 34 (6), 1–7.
- (16) Paeng, K.; Richert, R.; Ediger, M. D. *Soft Matter* **2011**, 8 (3), 819–826.
- (17) Koh, Y. P.; Simon, S. L. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2008**, 46 (24), 2741–2753.
- (18) Paeng, K.; Swallen, S. F.; Ediger, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (22), 8444–8447.
- (19) Chen, R.; Huang, D. *Front. Chem. China* **2012**, 6 (4), 332–340.
- (20) Feng, S.; Li, Z.; Liu, R.; Mai, B.; Wu, Q.; Liang, G.; Gao, H.; Zhu, F. *Soft Matter* **2013**, 9 (18), 4614–4620.
- (21) Zhang, C.; Boucher, V. M.; Cangialosi, D.; Priestley, R. D. *Polymer* **2013**, 54 (1), 230–235.
- (22) Zhang, C.; Guo, Y.; Priestley, R. D. *Macromolecules* **2011**, 44 (10), 4001–4006.
- (23) Chern, C. S. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31 (5), 443–486.
- (24) Vanderhoff, J. W. *Pure Appl. Chem.* **2009**, 52 (5), 1263–1273.
- (25) Vale, H. M.; McKenna, T. F. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, 268 (1–3), 68–72.
- (26) El-Aasser, M. S. In *Science and technology of polymer colloids*; Springer, 1983; pp 422–448.
- (27) Nawaz, Q.; Rharbi, Y. *Langmuir* **2010**, 26 (2), 1226–1231.
- (28) Rharbi, Y.; Yousfi, M.; Porcar, L.; Nawaz, Q. *Can. J. Chem.* **2010**, 88 (3), 288–297.
- (29) Kawana, S.; Jones, R. A. L. *Phys. Rev. E* **2001**, 63 (2), 21501.
- (30) Adam, G.; Gibbs, J. H. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43 (1), 139–146.

3.3 Conclusion

La capacité calorifique du polystyrène confiné en particules a été étudiée dans ce chapitre par DSC . Dans un premier temps, à partir du premier chauffage fait en DSC sur le polystyrène dans la structure « en particules » comparé à un deuxième chauffage fait sur le même polystyrène mais dans sa structure massique nous avons pu distinguer 4 domaines différents d'études des propriétés calorimétriques du polystyrène. Un premier domaine de température inférieur à 70°C où l'on a remarqué une similitude de comportement entre la capacité calorifique du polystyrène confiné et celle du polystyrène massique. Après, pour $T > 70^\circ\text{C}$ une déviation de la C_p du polymère confiné a été remarquée et à $T = T_g$ du polystyrène massique un pic exothermique apparaît, marquant la fermeture des vides entre particules et leurs déformations sous l'effet de la tension de surface entre les particules et l'air. Après cette zone de transition la C_p du polystyrène massique a retrouvé le même comportement que celle du C_p des particules. À partir de cette observation, nous avons cherché à approfondir les causes de ces déviations et de les suivre en fonction de la surface libre, de la température et du temps de recuit.

4 Chapitre VI: Calorimetric aging studies of polystyrene particles under nanoconfinement

Sommaire :

4	Chapitre VI: Calorimetric aging studies of polystyrene particles under nanoconfinement..	145
4.1	Introduction	146
4.2	Calorimetric aging studies of polystyrene particles under nanoconfinement.....	147
4.3	Conclusion	190

4.1 Introduction

Après avoir étudié l'effet de confinement sur la transition vitreuse et la dynamique alpha du polystyrène dans le chapitre 3, nous entamons ici dans ce quatrième chapitre de ce manuscrit sur l'étude du vieillissement physique du polystyrène confiné en particules.

Bien que le vieillissement physique des polymères massiques a été largement étudié, il y a eu de nombreuses études récentes qui ont focalisés sur le comportement du vieillissement des polymères en géométrie confinée comme les films minces et les nanocomposites. Par contre on trouve très peu de recherches qui ont étudié le vieillissement des polymères confinés en particules. Dans ce chapitre qui est présenté sous forme d'une publication scientifique, l'objectif principal est d'étudier les effets de confinement sur le vieillissement physique du polystyrène confiné dans des particules. Cette étude est faite sur plusieurs particules de polystyrène dont les diamètres allant de 45 à 760 nm, afin de déterminer l'effet de confinement sur le vieillissement. Nous avons commencé par une étude comparative entre le vieillissement de polystyrène confiné dans des particules au vieillissement du polystyrène massique. Dans un deuxième lieu, on a évalué la recouvrance enthalpique dans les deux cas confinés et massique. D'autre part, on a étudié l'effet de l'histoire du polymères sur le vieillissement en confinement en comparant le vieillissement des particules issues directement de la polymérisation au vieillissement des particules trempées pour effacer leurs histoires thermique. Une dernière partie de ce travail est dédiée à l'étude du vieillissement physique en solution.

4.2 Calorimetric aging studies of polystyrene particles under nanoconfinement

Chourouk Mathlouthi^(a,b), Frederic Huguenel^(a,b), Françoise Delpech^(a,b), Yahya Rharbi^{(a,b)*}

(a) *Univ.Grenoble Alpes – LRP, F-38041 Grenoble, FRANCE*

(b) *CNRS, LRP, F-38041 Grenoble, FRANCE*

Abstract

. Understanding aging in confined environments (e.g., thin films and particles) is crucial for predicting long-term performance in applications that use confined glassy polymers. Many recent studies have shown that polymer aging is affected by confinement. Aging of polystyrene confined in particle in close packed structure is investigated using differential scanning calorimetry (DSC). Isothermal aging studies at different temperatures for various times were performed on both particle in close packed structure and their corresponding bulks. The physical aging of particles shows a different behavior compared to that of the bulk one. This result suggests that the dynamic of the enthalpy recovery of confined polystyrene in particles is more heterogeneous than that of the bulk. This could be due to the existence of a mobile layer on the surface. Yet the existence of such a mobile layer does not affect the overall particle dynamic as seen by the kinetic of the void closure.

4.2.1 Introduction

Understanding the effect of nanoscale confinement on physical aging is crucial for describing glassy dynamics of confined polymer systems. Physical aging in glassy polymers below the glass transition temperature T_g occurs due to the non-equilibrium nature of the glassy state.

“Physical aging” refers to changes in the properties of a non-equilibrium glassy material as it approaches equilibrium via structural rearrangement. Physical aging occurs in all types of glassy materials, but it is perhaps most commonly studied in polymers. Aging results in densification of a polymer sample, which leads to many changes of the polymer intrinsic of

property. Physical aging is another aspect of the out-of-equilibrium dynamics of confined polymer, where we can observe the variation in properties (such as specific volume, enthalpy) of the polymer as a function of time, at constant temperature, at zero stress, and under no influence from any other external conditions.

Physical aging in bulk polymer materials can be investigated using a diversity of techniques including fluorescence spectroscopy^{1 2} and reflectometry³ for refractive index relaxation, dilatometry^{4 5} positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS)^{6 7}, electron spin resonance spectroscopy (ESR)⁸ and small angle X-ray scattering (SAXS)⁹ for volume relaxation, and calorimetry^{10 11} for enthalpy relaxation, ect. Although physical aging in bulk polymer systems has been widely studied, for many years using these techniques several issues still remains not fully understood such as the minimum energy values....;

On the other hand there have been many recent investigations into the aging behavior of polymers in confined geometries such as thin films particles and nanocomposites. This can be carried using ellipsometry, fluorescence spectroscopy, dielectric spectroscopy, and differential scanning calorimetry,^{13 14 15 16} These studies have found that the effect of confinement on aging depends on the aging temperature and the nature of the interfacial interactions (polymer-substrate interactions or free surfaces). Different types of interfacial interactions can lead to enhanced, suppressed, or invariant physical aging rates with decreasing film thickness.^{17 18 19}

In reviewing the existing literature on the physical aging of confined polymers, many of these studies have found that aging in confinement is often significantly different from that of bulk.

The first report in this topic was that of Pfromm and Koros , who monitored the evolution of gas oxygen and nitrogen permeability's in glassy polysulfone and polyimide. They showed that the decrease of gas permeability resulting from the densification occurring during equilibrium recovery was proceeding significantly faster in 0.5 μ m thin films. Since this publication, many researches are focused in this topic, and proved that acceleration of physical aging is a common characteristic of freestanding films of polymer membranes. This result is also founded using the positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) ref (Paul et al). In the case of freestanding films, Boucher et al were investigated the differential scanning calorimetry and they shown that the physical aging of polystyrene is accelerated

with decreasing the films thickness, already for thicknesses in the micrometer range. Similar results were found by Simon et al in the case of stacked ultrathin films and they shown an acceleration of physical aging in terms of the time required to reach equilibrium. For what concerns supported and capped polymer films, Kawana and Jones used ellipsometry on thin polystyrene films supported on silica wafers shown a faster equilibration times in comparison to the bulk.

Using the fluorescence, Torkelson et al, were suggested that the physical aging rate of the PS layer atop the rubbery PnBMA did not exhibit any film thickness response down to 90 nm. Some other works have done by Priestly et al in the case of confined particles in suspension using DSC. The diversity of experimental findings in studies using different polymers, experimental techniques, and temperature ranges suggest that there are many questions about physical aging in confinement that remain unanswered. Therefore, the aging and dynamics of polymers under-confinement is an interesting subject of study.

In this paper we investigate the physical aging for confined polymer in close packed geometry and also in aqueous solution. The particles used here are of diameters ranging from 69nm to 760nm We investigate the differential scanning calorimetry (DSC) to measure the enthalpy recovery of these particles in both case. These systems were aged in close packed geometry and liquid suspension

In one case we compare the aging of the polystyrene confined in nanoparticles to the same bulk and in the second case we investigate the evolution of enthalpy recovery for the particles and the corresponding bulk in order to study the effect of confinement on the physical aging of these systems.

In the last part of this work, we focus to the physical aging in suspension of these confined systems. We found that the dynamic of the enthalpy recovery of confined polystyrene in particles is more heterogeneous than that of the bulk. This heterogeneity is reduced when increasing the particles size and aging times. One explanation could be the existence of a mobile layer on the surface of polystyrene.

4.2.2 Experimental section

4.2.2.1 Materials

Monomer (Styrene, Aldrich, 99%), and the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS, Aldrich, 99%) were used as received. The initiator, potassium persulfate (KPS, Aldrich, 98%) were used as received. Doubly deionised water was used in the emulsion polymerization.

4.2.2.2 Synthesis

Polystyrene suspensions were prepared with emulsion polymerization from the monomer “styrene”, the surfactant “SDS”, and the initiator potassium persulfate. The polymerization was done according to the method described in the previous article. The size of the polystyrene particles was controlled between 45 and 760 nm by varying the added amount of surfactant SDS in the reaction.

4.2.2.3 Polymer and Particle Characterization

Particle diameters (D) were measured using Dynamic light scattering (DLS). The surface charge of particle has been determined by conductometric titration and elemental analysis after an ion exchange process of the latex suspensions with a mixture of anionic and cationic exchange resins (DOWEX® Marathon MR3, Aldrich).

4.2.2.4 DSC measurement

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on a Mettler-Toledo DSC823 apparatus to detect the physical aging of confined PS in nanoparticles, and were carried out on a mass of 5-10 mg for all samples using a heat rate of 10°C/min. All data that will be shown were obtained on heating scan. DSC measurements were done under dry nitrogen atmosphere, to control the sample environment, with a purge rate from 60ml/min. The instrument was calibrated with pure samples of zinc and indium. The DSC temperature

calibration is performed using the melting temperatures indium and zinc. These metals have well-defined melting points and are commonly used as DSC calibration standards. The heat flow calibration is performed using indium, which is commonly used for this purpose and has a well-known heat of fusion (28.45 J/g). The validity of the calibration was checked periodically using indium to ensure that the instrument remained properly calibrated.

4.2.2.5 Sample preparation for aging in close packed structure

The samples were prepared by adding 50 mg the cleaned suspension to the DSC aluminum pan and dried in the oven at 40°C for several days. The DSC experiment was carried out on as dried sample which obtained after drying the cleaned latex suspensions. Aging of the polysmer was carried out in the sample on DSC pan at temperature between 80 °C and 100 °C for various times between 2 min and 45 days. The Long time aging of the polymer in nanoparticles were carried out home built oven at different temperature from 5 days to 45 days. The fast aging was carried out in the DSC between 2 min and 48 h. After the first heat scan up to 140 °C, the nanoparticles form bulk polystyrene and the sample was cooled down rapidly to room temperature before the aging process. The bulk of each sample was aged in the same manner as the nanoparticles either in the DSC. All the measurements after aging were carried out in the heating from room temperature to 140°C with a heating rate from 10°C/min.

4.2.2.6 Sample preparation for aging in suspensions

In this part the cleaned suspension of particles was annealed at 120 °C for 20 minutes, in the bath of silicone oil, to erase the previous thermal history. Considering that the most of the previous thermal history is deleted after these 20 minutes of holding at that temperature, longer times were avoided to prevent chemical degradation of the material or particle aggregation. After this annealing step, the solution is quenched to room temperature as fast as possible. In this case the cooling rate is not controlled. This structural state obtained after this type of heat treatment will be considered later as the state called "quenched state" or "0 h annealed"

In order to study the effect of the annealing time at a temperature below T_g bulk, two other series of samples were investigated. The same isothermal annealing at 120°C was repeated. After this annealing the sample is cooled to 90°C , and then maintained at that temperature for 5 hours or 48 hours. In both cases, the samples are cooled to room temperature. Thereafter, those structural states will be defined respectively as “5h annealed” and “48h annealed”. This experimental protocol described above, will be followed for all particle sizes investigated in this work.

4.2.3 Results

1.Recovered enthalpy in polystyrene bulk aged isothermally at different temperature

Structural recovery or physical aging is frequently classified as volume recovery and enthalpy recovery according to the observed property. Here we will study the enthalpy recovery in bulk polystyrene obtained from two types of particles: the standard particles and the quenched ones as below-named. (Figure 4-1)

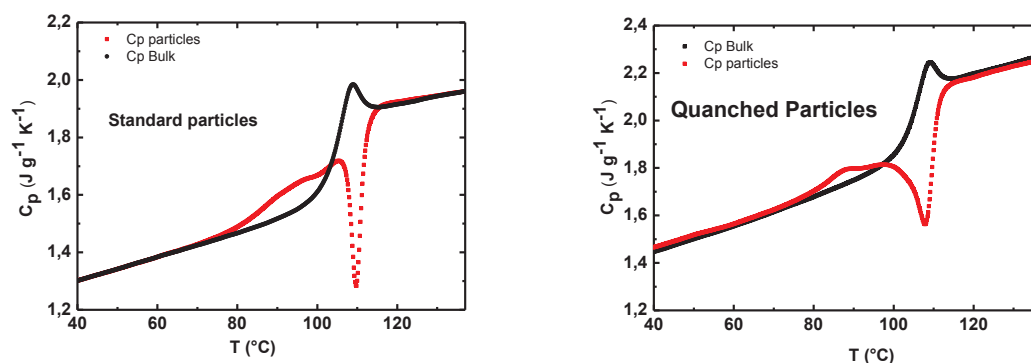


Figure 4-1. The first and second heat scan of DSC which corresponds respectively at the C_p of particles and the C_p of bulk for the standard and quenched particles unaged.

The amount of enthalpy relaxed during sample aging for a period of time t_a at a certain temperature T_a was evaluated by integration of the difference between the heat capacity curves of the aged and unaged samples, according to the relation: ¹³

$$\Delta H(T_a, t_a) = \int_{T_x}^{T_y} C_p^a(T) - C_p^u(T) dT \quad 4-1$$

Where $C_p^a(T)$ and $C_p^u(T)$ are the heat capacity measured after the aging and that of the unaged sample, respectively, whereas T_x and T_y are reference temperatures ($T_x < T_g < T_y$), at which the unaged and the aged sample scan superimpose below and above T_g , respectively.

1.1. Calculation method

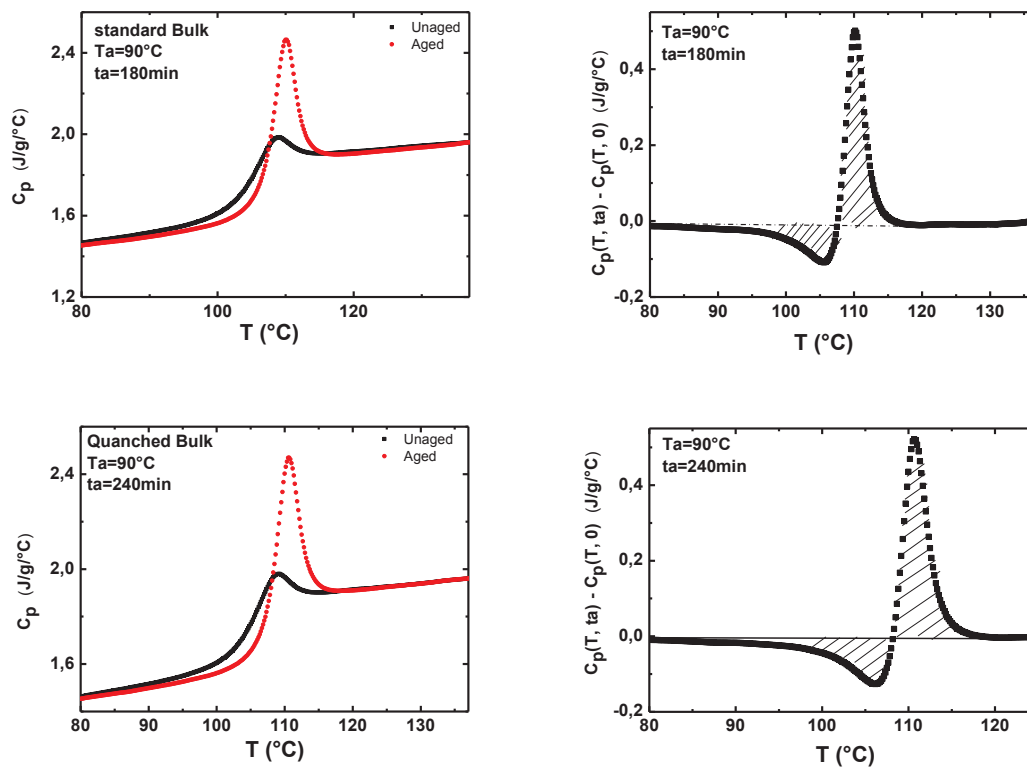


Figure 4-2. DSC heating scans of the bulk obtained from standard and quenched particles aged at 90°C for 180 min (red curve) for standard particles and 240min (red curve) for quenched particles and the unaged bulk (black curve), both normalized by the sample mass and divided by the heating rate. The enthalpy change on aging, ΔH_a , is determined from the difference between the areas underneath the curves.

1.2. Standard bulk

In the first time we will study the physical aging of bulk obtained from as synthesized particles. In the following these suspension will be named standard particles. The bulk is obtained by annealing the close packed particles at 140°C for 5 min after a first heat scan from room temperature to 140°C. The DSC thermograms obtained during heating scan at 10°C/min after annealing the bulk at different temperatures (80°C, 90°C, 95°C and 100 °C) for different times (Figure 4-3). These thermograms illustrated in Figure 4-3 display the typical effects of physical aging on the heat capacity, C_p , versus temperature. As an effect of

physical aging, an endothermic peak appears for various times and temperatures investigated here. The temperature and the magnitude of this endothermic peak increase with increasing the aging time. After a sufficiently long aging time, the growth of the endothermic peak considerably slows down with time.

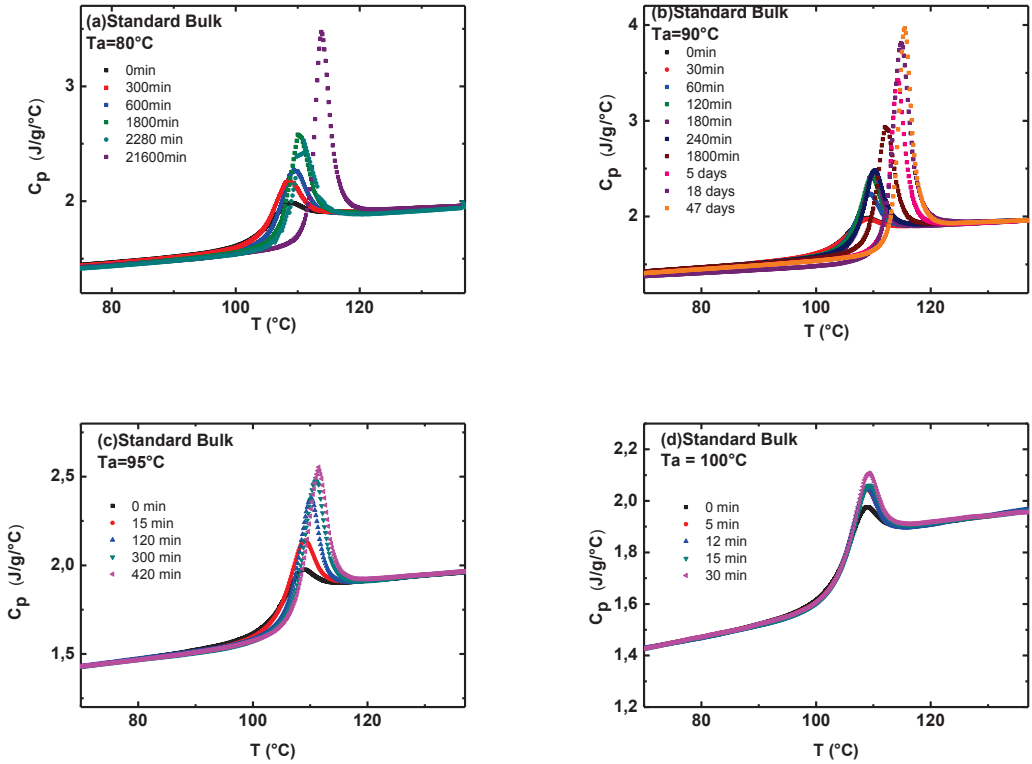


Figure 4-3. Heat capacity, C_p , versus temperature curves obtained after increasing annealing times at (a) $T_a=80^\circ\text{C}$ (b) $T_a=90^\circ\text{C}$, (c) $T_a=95^\circ\text{C}$ and (d) $T_a=100^\circ\text{C}$.

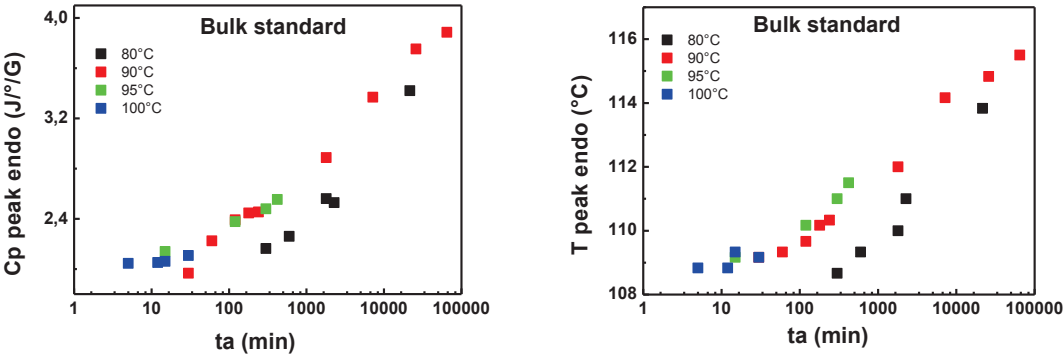
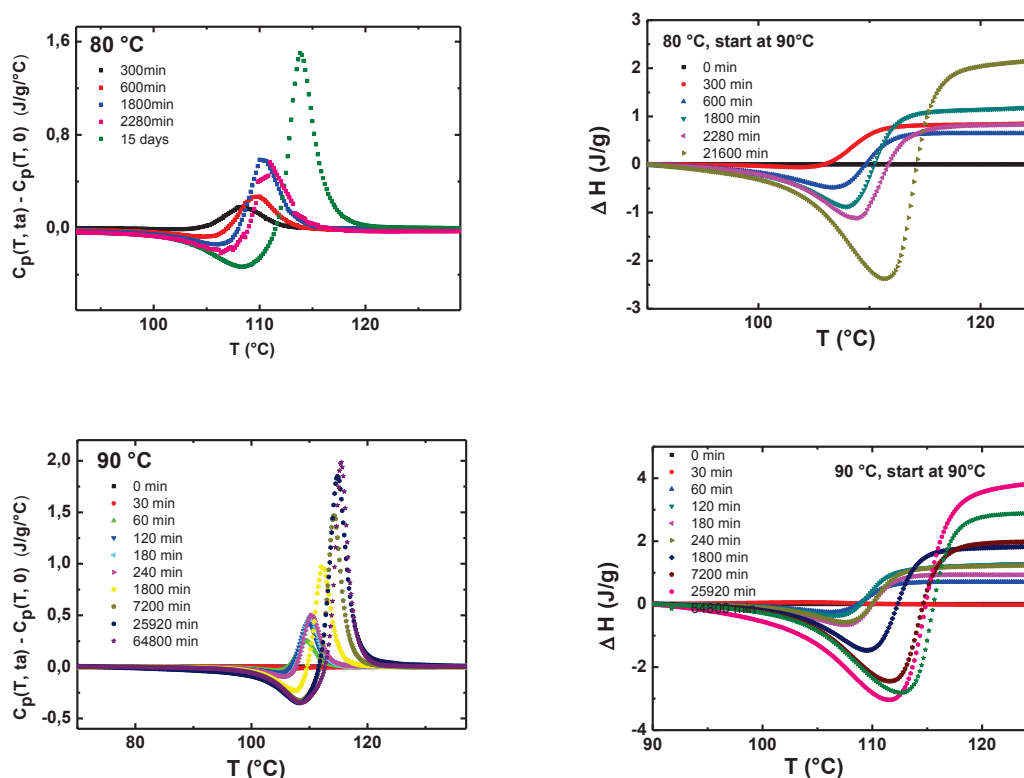


Figure 4-4: Heat capacity and temperature of endothermic peak as function of annealing times for standard Bulk of polystyrene.

The endothermic peak increases and shifts to higher temperature during annealing. This is similar to that observed in other PS bulk in literature that was prepared by solvent casting.²⁰ The peak's height increases and both their onset and end set shift to higher temperature (**Figure 4-4**). On the other hand the width of the peak becomes narrow. This means that the glass transition increases with annealing and the dynamic become more homogeneous as reported. In we illustrate the effect of aging by plotting the subtraction of the C_p thermogram of unaged sample from that of the aged one. The quantification of the enthalpy recovery during annealing is carried out by the integration of the area of the subtracted curves. Integration limits are chosen to cover the hole transition range and to be in a regime where the aged and unaged curves superpose. The values used here are 90°C and 130°C. The two curves were first superimposed in both the glassy regime (between 40 and 60 °C) and in the liquid regime (125 – 136°C) using the least square method. The normalized curves were subtracted and integrated to calculate ΔH_a (**Figure 4-5**).

As aging time increases, the magnitude of the enthalpy recovery increases, as expected and confirm the finding of the aging DSC experiments. In **Figure 4-5**, we present the $\Delta H(T, t_a)$ vs. temperature. Above 120°C $\Delta H(T, t_a)$ levels off giving a value of total amount of enthalpy recovery $\Delta H(t_a)$.



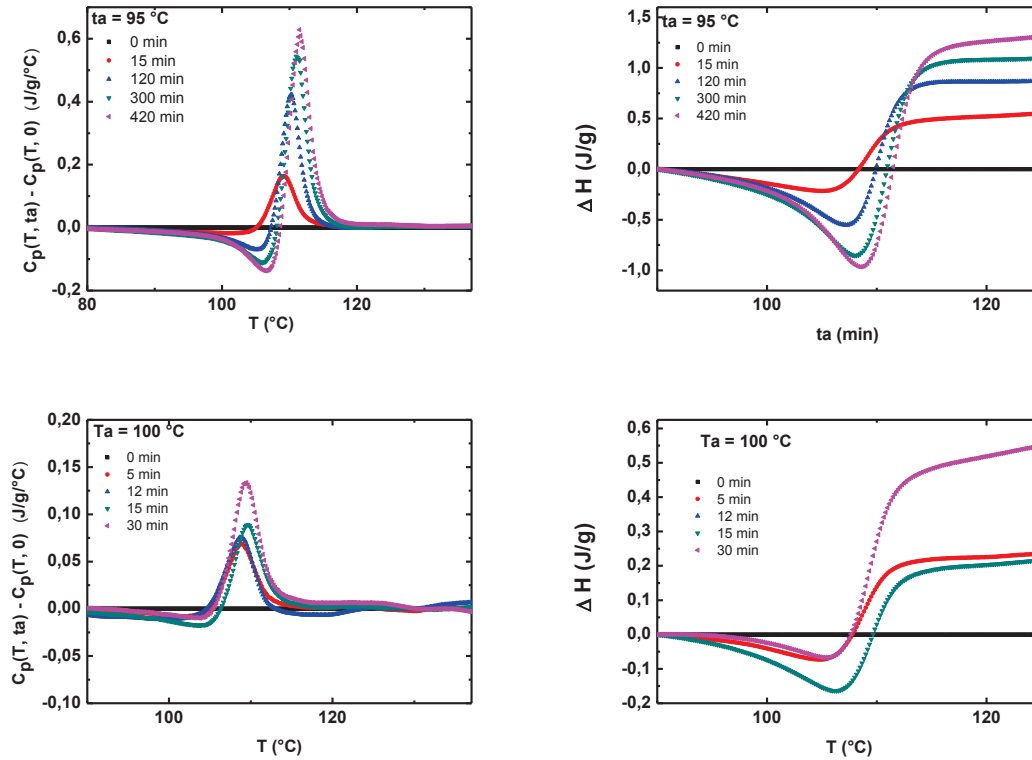


Figure 4-5 : The subtraction between the C_p curves of aged time and the C_p curves of unaged sample at investigated temperatures (80°C , 90°C , 95°C and 100°C).

The calculated recovered enthalpy values of standard bulk at a given aging time at $90^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$ appear to be similar for investigated temperatures aging, except for 80°C where the $\Delta H(\text{ta})$ is lower. The magnitude of $\Delta H(\text{ta})$ is similar to those reported in the literature for different bulk prepared by solvent casting²⁰. At 100°C the maximum recovered enthalpy is $\Delta H \approx 0.56 \text{ J/g}$ which achieved within less than 30 min. This value increases with decreasing the temperature to reach 1.56 J/g at 95°C and 2.9 at 90°C . These values are similar to those reported in the literature on other bulk polystyrene. On the other hand the maximum value of ΔH at 80°C reported here is most likely not reached in the experimental time of 45 days. The maximum $\Delta H(\infty)$ can be estimated using $\Delta C_{pg}(T_g - T_a)$, where ΔC_{pg} is the variation of absolute heat capacity at the glass transition and was reported to be $0.781 - 0.00132 T$ ²⁰. The estimated T_g from the cooling scan is around 101°C . At T_g ΔC_{pg} is 0.288 J/g . This leads to $\Delta H(\infty)$ of 0.28 J/g at 100°C , 1.7 J/g at 95°C , 3.1 J/g at 90°C and 6 J/g at 80°C . The theoretical $\Delta H(\infty)$ values are similar to those reported here between 100°C and 90°C except for 80°C where the aging still progress and is most likely can be reached within more than 10^9 min (~ 2000 years).

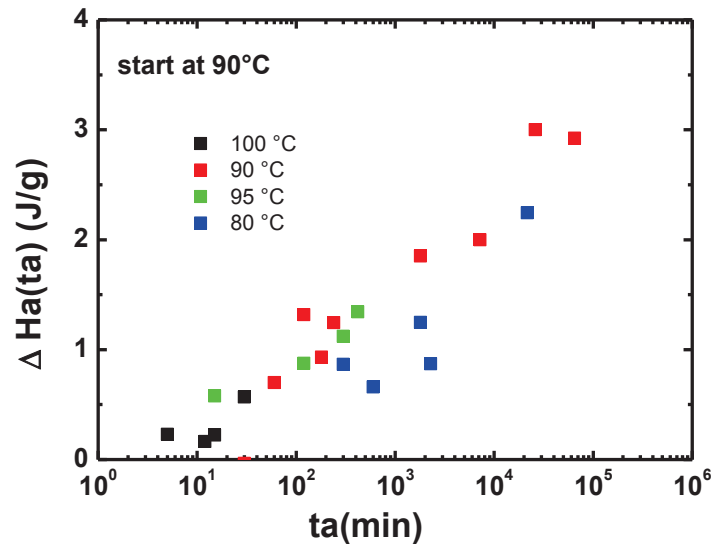


Figure 4-6 : Recovered enthalpy for standard bulk as a function of aging time at different temperatures(80°C,90°C,95°C and 100°C). Recovered enthalpy values were calculated as shown in Figure 4-2.

1.3.Quenched Bulk

To better understand the net impact of physical aging, we will eliminate the effect of processing history by erasing the history acquired during the polymerization of the corresponding particles and we carried out the same experiences as previously.

The thermograms obtained display the typical effects of physical aging on the heat capacity, C_p , versus temperature. In all investigated temperatures, the presence of the endothermic peaks is observed (Figure 4-7). This peak shifts to higher temperature, grows and becomes narrow when increasing annealing times (Figure 4-8). The comparison of the DSC thermograms obtained for bulk PS at these temperatures puts in evidence: a significant decrease of the endothermic peaks magnitude when the temperature aging is close to T_g . These results are similar to those found of bulk obtained from standard particles after synthesis.

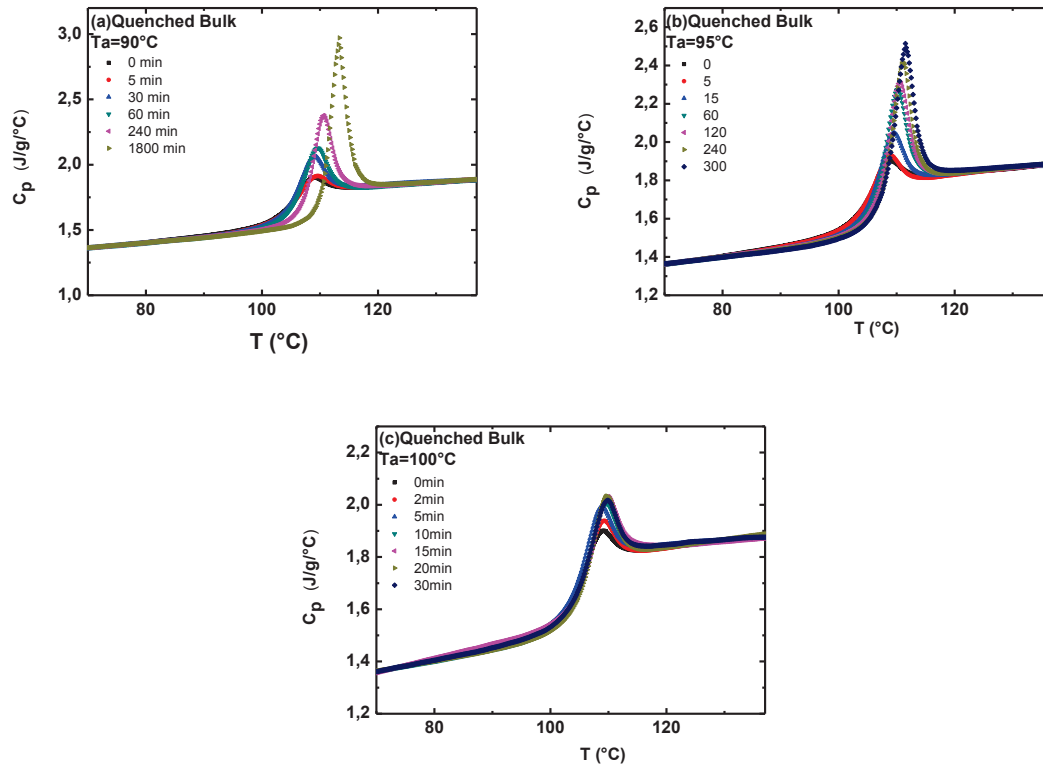


Figure 4-7: Heat capacity, C_p , versus temperature curves obtained after increasing annealing times at (a) $T_a=90^\circ\text{C}$, (b) $T_a=95^\circ\text{C}$, (c) and $T_a=100^\circ\text{C}$.

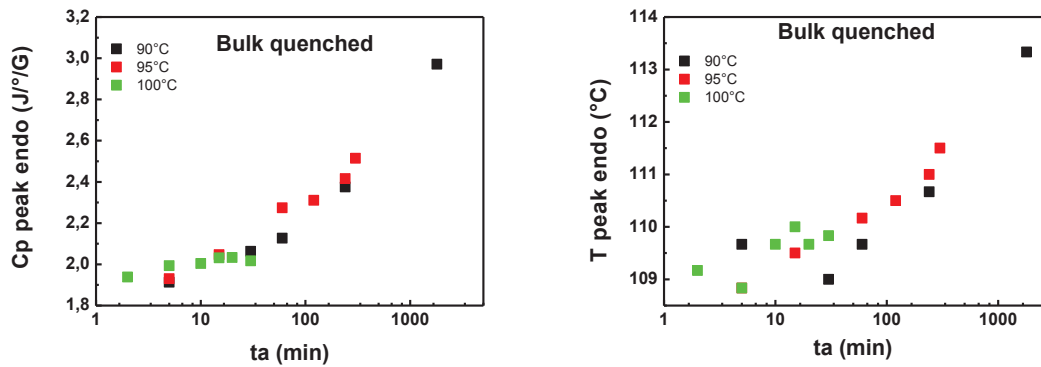


Figure 4-8 : Heat capacity and temperature of endothermic peak as function of annealing times of quenched Bulk of polystyrene.

To quantify the previous qualitative observations in the DSC thermograms, the total recovered enthalpy after annealing at these temperatures $T_a = 90, 95, 100^\circ\text{C}$, for any aging time was calculated according to equation 4-1. The results are reported in Figure 4-9. For what concerns the comparison of the enthalpy recovery at different temperatures, an increase of the value of the enthalpy recovery is observed when increasing temperature and time aging. This

increase is directly linked to the decrease of the endothermic peak magnitude detected in Figure 4-8.

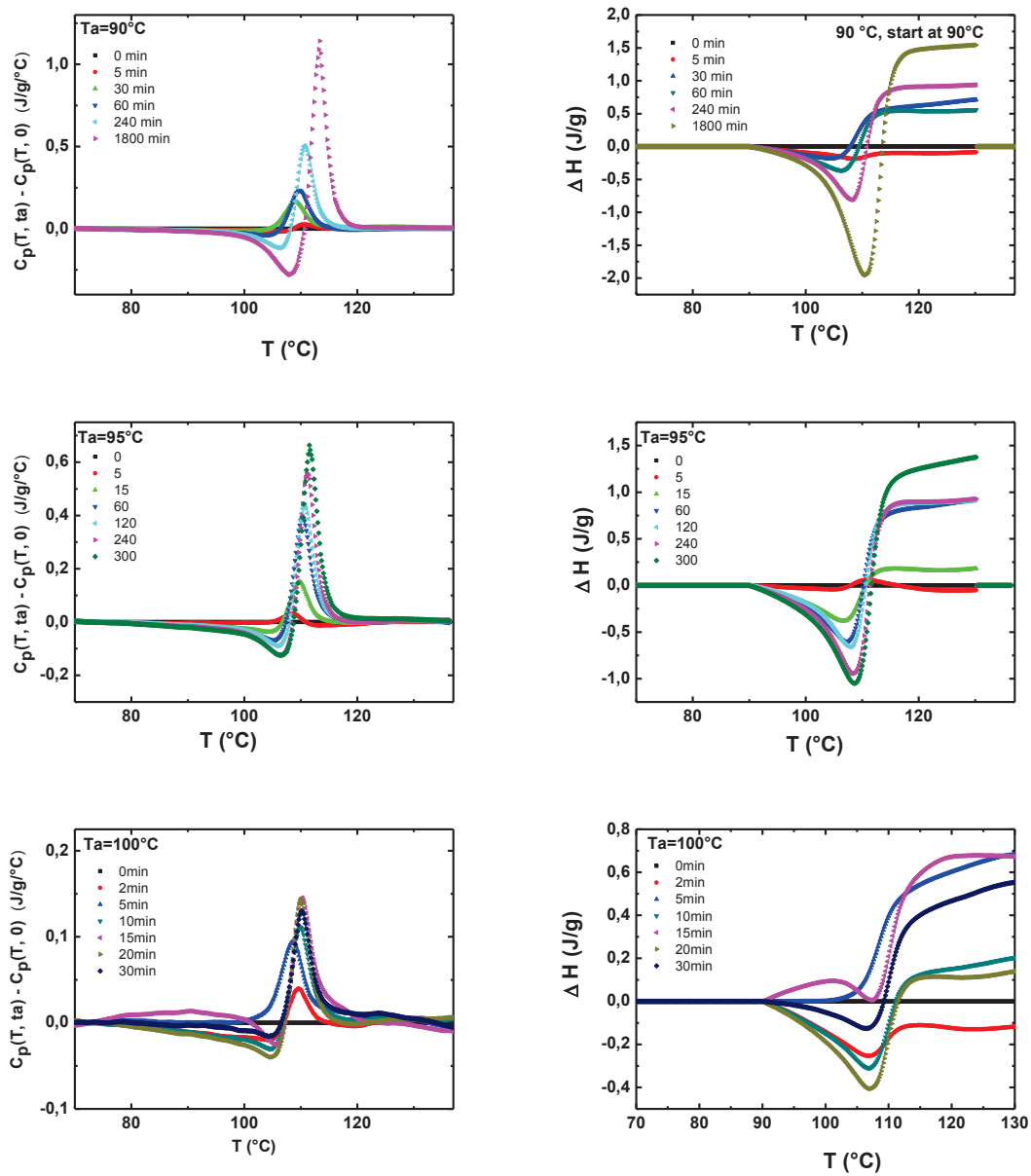


Figure 4-9 : The subtraction between the C_p curves of aged time and the C_p curves of unaged sample at investigated temperatures (90°C, 95°C and 100°C).

In Figure 4-10, the ΔH is plotted as function as annealing time at different temperatures. The same behavior as observed for all investigated temperatures with a small difference between the values of ΔH while temperature aging increases. In this experiment we have not enough of point to reach the plateau value of the enthalpy recovery.

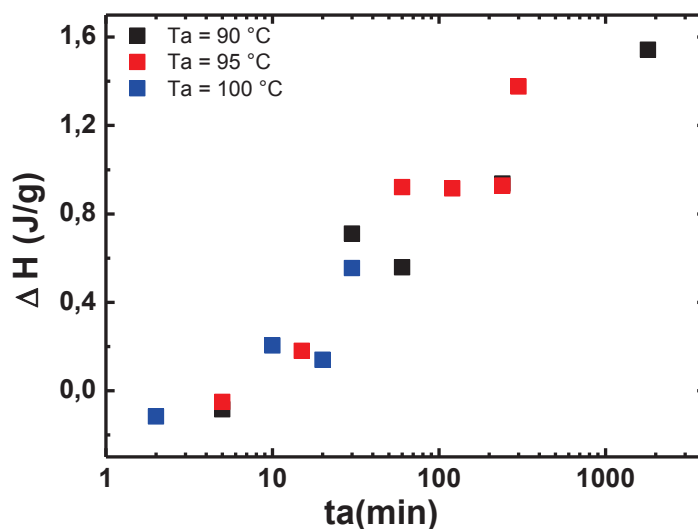
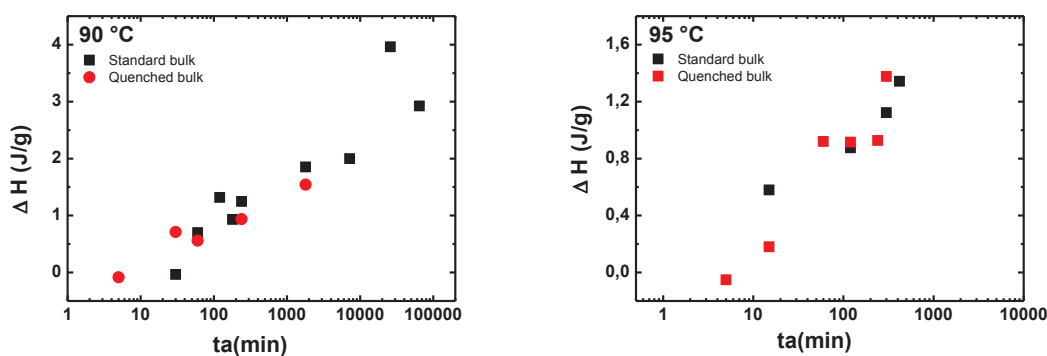


Figure 4-10 : Recovered enthalpy for quenched bulk as a function of aging time at different temperatures(90°C,95°C and 100°C). Recovered enthalpy values were calculated as shown in Figure 4-2.

Figure 4-11 shows the comparison between the calculate values of the enthalpy recovery in the same aging temperature, in the case of bulk obtained from quenched particles and the one obtained from particles as prepared. This results shows that there is almost no difference between the ΔH (ta) of these two types of samples within the error bar of the experiment for all the temperatures investigated here. This shows that the memory effects acquired during the synthesis process is completely erased during the short annealing at 140 °C. In fact during polymerization the monomers are added stepwise to the existing chains and ones the glass transition of the polymerized chain exceeds the synthesis temperature (74°C) the chains freezes and adopt a particular conformation. This conformation is most likely areased during annealing.



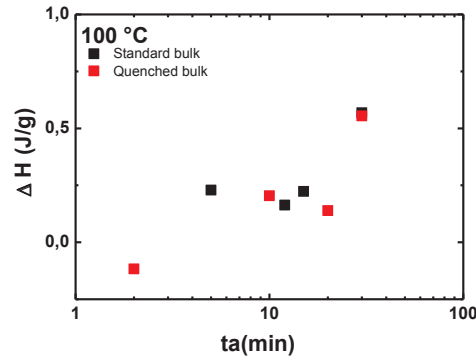


Figure 4-11 : Recovered enthalpy for standard and quenched bulks as a function of aging time at different temperatures (90°C, 95°C and 100°C).

2. Recovered enthalpy in polystyrene particles

The aging of the confined polystyrene in particles can be carried out either in particles suspension or in the close packed structure. When the particles are in the close packed structure, the surface tension PS/air within the voids makes this structure instable which leads to particles deformation and void closure between particles. This complicates further the study of physical aging in this structure. Furthermore the presence of the exothermic peak, which due to the void closure, close to the glass transition zone can mask the enthalpy recovery peak or affect its quantification. Two types of particles were investigated in this study of physical aging under confinement environments: particles as synthesized and quenched particles. As synthesized particles bears the polymer history due to the polymerization process, so its thermal history is not well defined. This is important for industrial application because they can better control the dynamic of film forming process. In the second type of measurement, the polystyrene particles are heated to the suspension situation below T_g and then quenched to room temperature in order to erase its thermal history.

However, the polymer dynamic is affected and this leads to shift the exothermic peak to lower temperature (Figure 4-14) which masks further the enthalpy recovery peaks. When aged the quenched sample in suspensions for some hours isothermally at 90°C, we remark that the exothermic peak shifts to higher temperature and exhibits the similar behavior that the sample as synthesized (Figure 4-13). This is also should be taken in consideration when analyzing the enthalpy recovery peak.

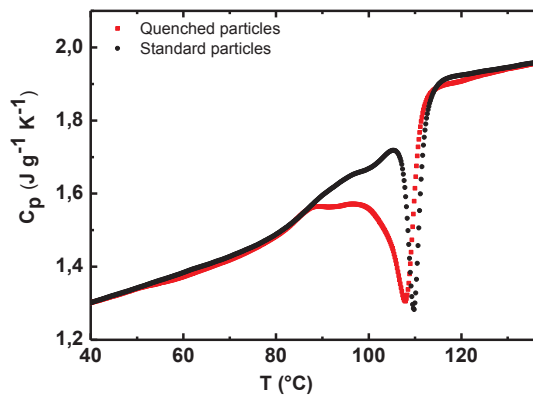


Figure 4-12: The C_p of standard sample (black curve) and the C_p of quenched sample (red curve) versus temperature.

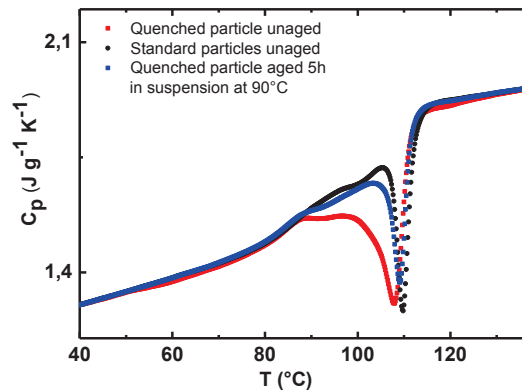


Figure 4-13: The C_p versus temperature of standard sample (black curve), quenched sample unaged (red curve) and quenched sample aged 5h at 90°C (blue curve).

This leads us to investigate several situations in order to have an overall view of the appropriate analysis methods of the enthalpy recovery:

- In the first part we will calculate the amount of enthalpy recovery using as a baseline unaged standard sample.
- In the second analysis method, the unaged quenched sample was used as baseline.
- In last part we will calculate the enthalpy recovery in the case of quenched particles aging in various annealing times using the unaged sample as baseline.

We subsequently focus our attention on the two debated topics (standard and quenched particles) in the field of physical aging of polymers confined in particles.

2.1. Standard particles

The heat capacities of the polystyrene particles as synthesized are reported in Figure 4-14 for different temperatures and annealing times. In all cases we observe the existence of an endothermic peak which superimpose with the exothermic one. The magnitude of the exothermic peak decreases with increasing annealing time and this is accompanied with the growth of endothermic peak. As discussed before the exothermic peak is due to the disappearance of the free surface area during void closure. On the other hand the endothermic peak is due to the effect of physical aging which depends both on the temperature and time. During aging of the polystyrene in the close packed particles all the aspects of the thermograph evolves and we notice changes in 1) the early growth of C_p in the glassy regime, 2) the exothermic peak to the void closure and 3) the appearance of the endothermic. These changes depend on the aging temperature.

When aging is carried out far from the bulk T_g (80°C), the endothermic peak increases, the growth of C_p in the glassy regime remains somehow unchanged during aging. The exothermic peak shift slowly to higher temperature (Figure 4-15, Figure 4-17). On the other hand the magnitude of this peak decreases slowly which means that the kinetic of the void closure is slow at this temperature. The endothermic peak grows and shifts to higher temperature in a more pronounced way than the exothermic peak (Figure 4-17). The endothermic peak occurs at 1 to 4 $^\circ\text{C}$ below the exothermic one and shifts faster to higher temperature during aging. The difference between the temperature of the endothermic and exothermic peaks decreases from 4 $^\circ\text{C}$ to 2 $^\circ\text{C}$ during aging (Figure 4-18). The shift of these peaks is due to the increase of glass transition of the polymer in the particles during aging and densification, which makes the dynamic slower and therefore the particles deformation and enthalpy recovery occurs at higher temperature. Because the void closure at 80°C is sufficiently slow, the polymer remains confined during aging which makes this case in ideal for the study of confinement effect on aging.

When aging temperature is close to the bulk T_g (90°C), we observe the same shift to higher temperature of both the endothermic and exothermic peaks. At this temperature the magnitude of the exothermic peak decreases faster than the growth of the endothermic peak. At longer annealing time 45 days, the exothermic peak becomes small or inexistent which makes the system an intermediate state between confined and bulk. Therefore for this temperature we consider confined only the annealing time shorter than 5 days. On the other hand even if the

void closes the particles are in close contact and the chains are not interpenetrated, which makes this situation similar the stacked film geometry^{21,22}. At this temperature the void closure kinetic is faster than the enthalpy recovery. In this range of temperature the early growth of C_p is not affected before the void closure takes place

When we further approach the bulk T_g (95 °C and 100 °C), aging affect first the early growth of C_p , which becomes less pronounced. The exothermic peak disappear faster than the growth of the endothermic one (Figure 4-18). At 100 °C, the endothermic peak increases rapidly ones the voids close. In the following we will calculate the amount of enthalpy recovery using two different baseline as unaged sample 1) the standard particles (particles as synthesized) and 2) quenched one.

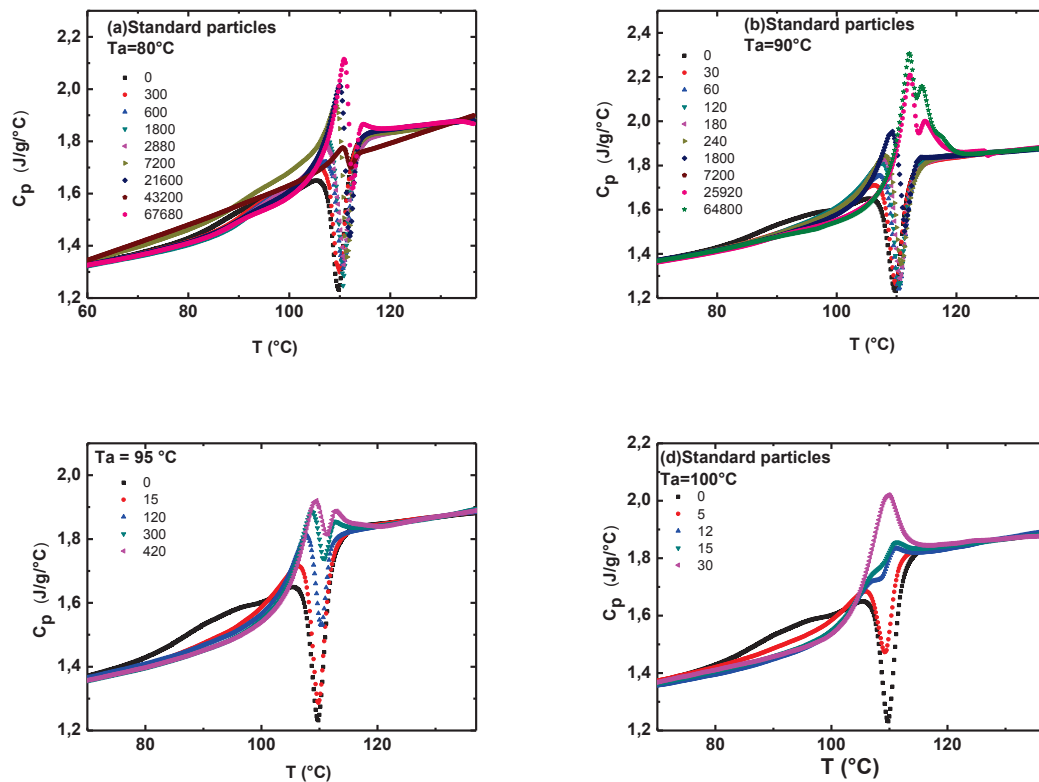


Figure 4-14: Heat capacity, C_p , versus temperature curves obtained after increasing annealing times at (a) $T_a=80^\circ\text{C}$, (b) $T_a=90^\circ\text{C}$, (c) $T_a=95^\circ\text{C}$, and (d) $T_a=100^\circ\text{C}$.

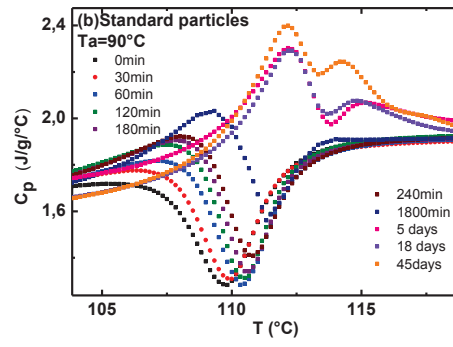
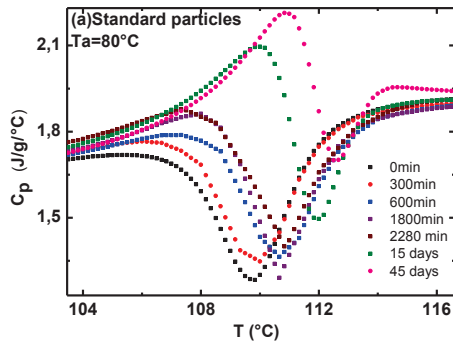


Figure 4-15 : The evolution of exothermic and endothermic peak as function of time annealing at 80°C and 90°C.

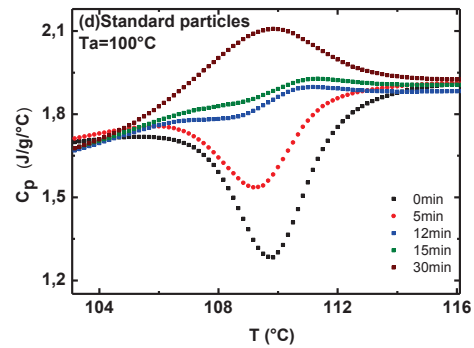
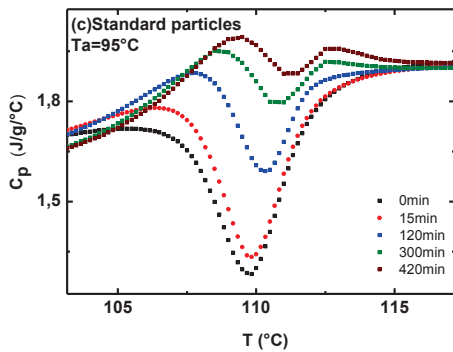
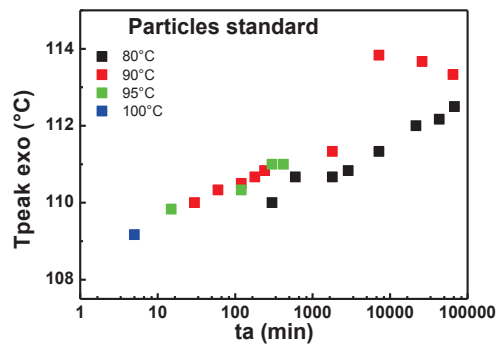
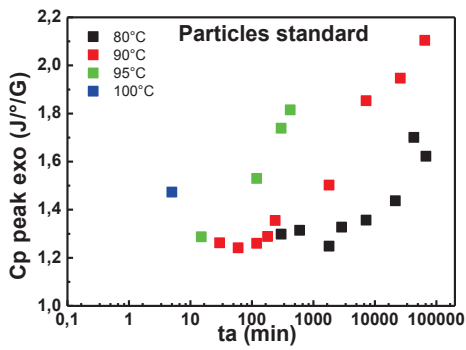


Figure 4-16 : The evolution of exothermic and endothermic peak as function of time annealing at 95°C and 100°C.



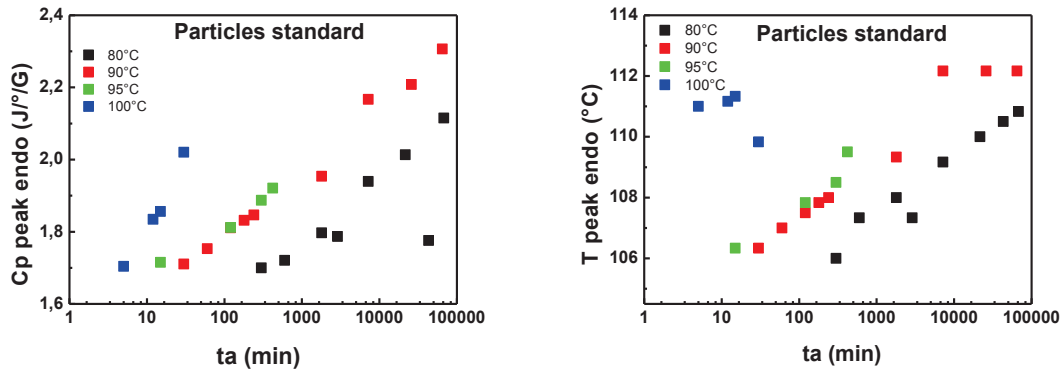


Figure 4-17: The evolution of the magnitude and the temperature of both exothermic and endothermic peak during annealing at different temperatures for the standard particles of polystyrene.

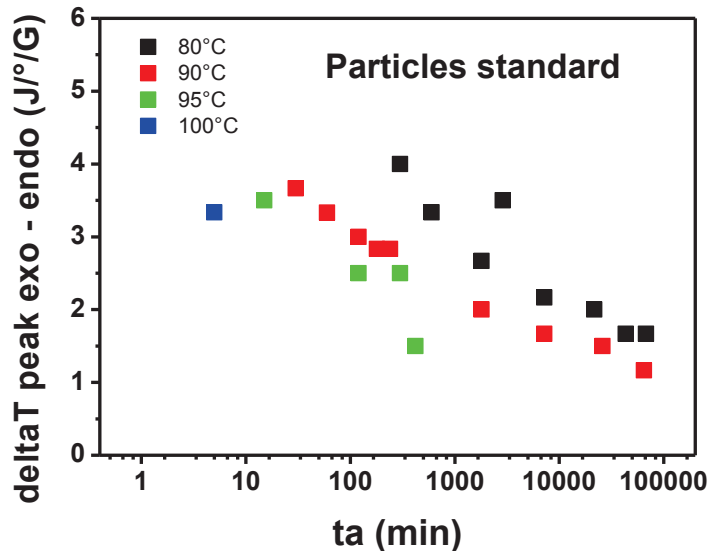


Figure 4-18. The $\Delta T(t_a)$ difference between the temperature of the exothermic and endothermic peaks.

- **Case 1: The baseline is the curve of the unaged standard sample.**

The amount of enthalpy recovery during physical aging of standard particles for a period of time t_a at a given temperature T_a was evaluated by integration of the difference between the thermograms of the aged sample and unaged standard sample according to the equation 4-1. When subtracting the standard aged sample from unaged standard one, the results confirms the previous observation in the C_p thermograms. The endothermic peak occurs at lower temperature than the exothermic one and its magnitude increases faster. As we approach bulk T_g the void closure kinetic become fast and become competitive with the enthalpy recovery one.

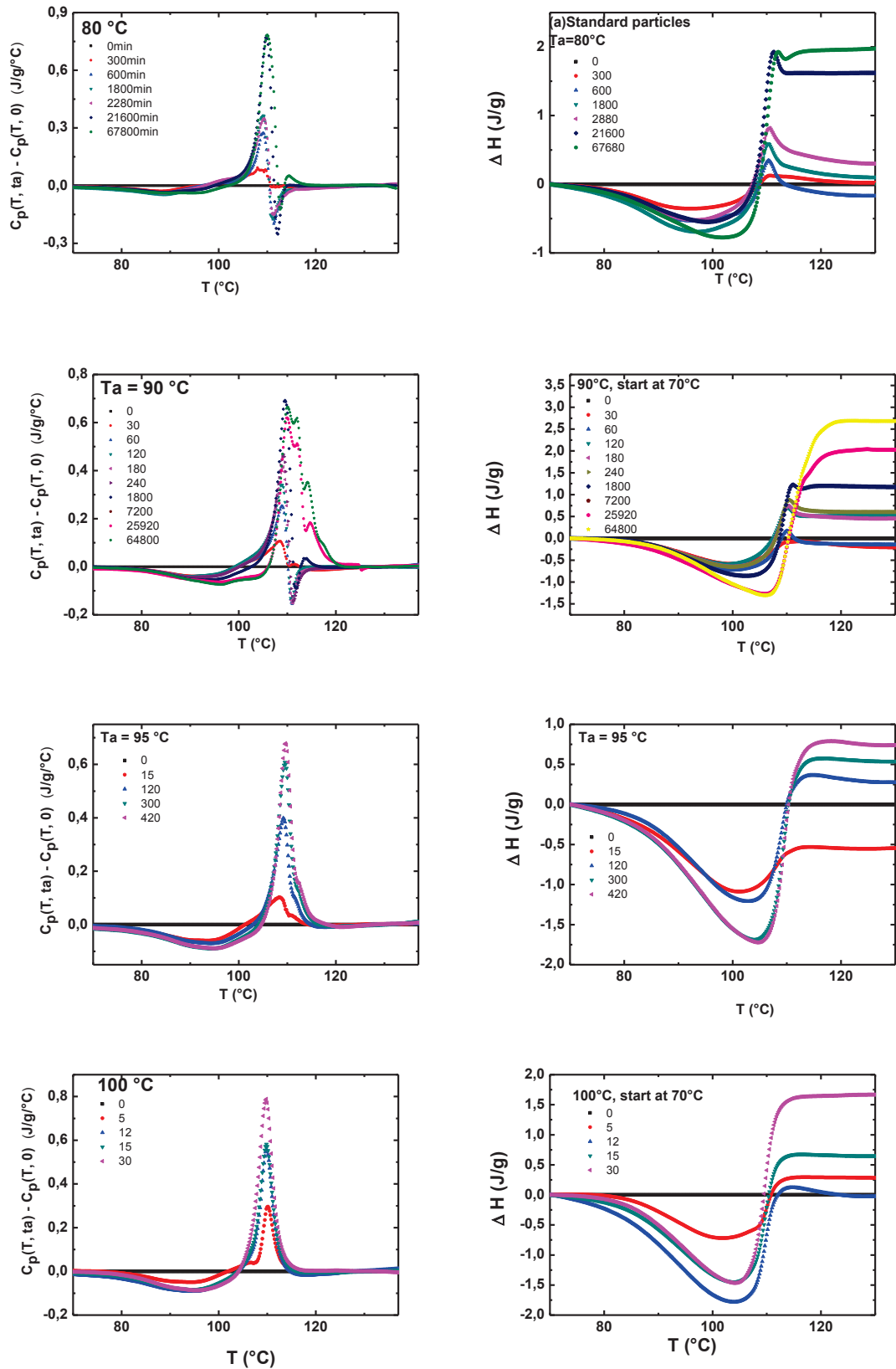


Figure 4-19. The subtraction between the C_p curves of aged time and the C_p curves of unaged sample (in this case is the standard sample as prepared) at investigated temperatures (80°C, 90°C, 95°C and 100°C).

In the first attempt to estimate the value of the total recovered enthalpy ΔH (ta), we do not subtract the effect of the exothermic peak. This calculation is valid only in the early aging time where the exothermic peak does not evolve considerably. Contrary to the behavior of enthalpy recovery of the bulk at different temperatures, the difference between the values of the enthalpy recoveries at different temperatures is clearer.

As mentioned above, the calculated enthalpy ΔH (ta) of Figure 4-20 during aging can bear the different changes in behavior the thermogram: the early growth of C_p , the change in the exothermic peak which superimpose with the endothermic peak. The decrease of the early C_p growth during void closure lead to an underestimation of the ΔH (ta) while the reduction of the magnitude of the exothermic peak leads to its overestimation. To deduce the contribution of enthalpy due to the densification of polymer in the particles one needs to subtract the contribution of the two other processes. In a first attempt we subtract the contribution of the exothermic peak from ΔH (ta). The energy under the exothermic peak (E (ta)) was reported in chapter 3 and used to calculate the dynamic of void closure. The rectified enthalpy ΔH_R (ta) was calculated as ΔH_R (ta) = ΔH (ta) - (E (0)) - E (ta)). In Figure 4-21 we present ΔH_R (ta) vs. annealing time for different temperature. In most cases ΔH_R (ta) is negative. This most likely due to the integrated early C_p growth value. To overcome we start calculating ΔH (ta) from 95 °C to avoid the zone where the C_p grow. In Figure 4-22 we present ΔH (ta) vs. annealing time when the integration start at 95 °C. As expected ΔH (ta) using this integration domain is higher than when starting the integration at 70 °C. The calculated ΔH_R (ta) using these new condition leads to a positive values but much smaller than those reported for bulk for all the temperatures investigated here. In all cases the ΔH_R (ta) value are much smaller than the estimated theoretical values for bulk using $\Delta H(\infty) = \Delta C_{pg} (T_g - T_a)$.

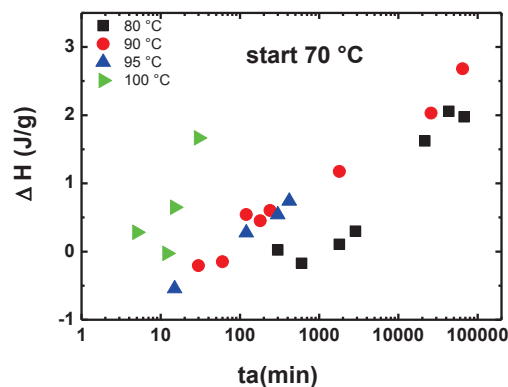


Figure 4-20. Recovered enthalpy for standard particles as a function of aging time at different temperatures (80°C,90°C,95°C and 100°C). Integration start at 70°C.

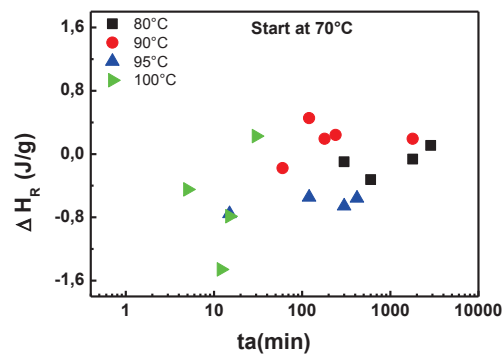


Figure 4-21 : Recovered enthalpy of standard particles calculated with an integration borne 70°C.

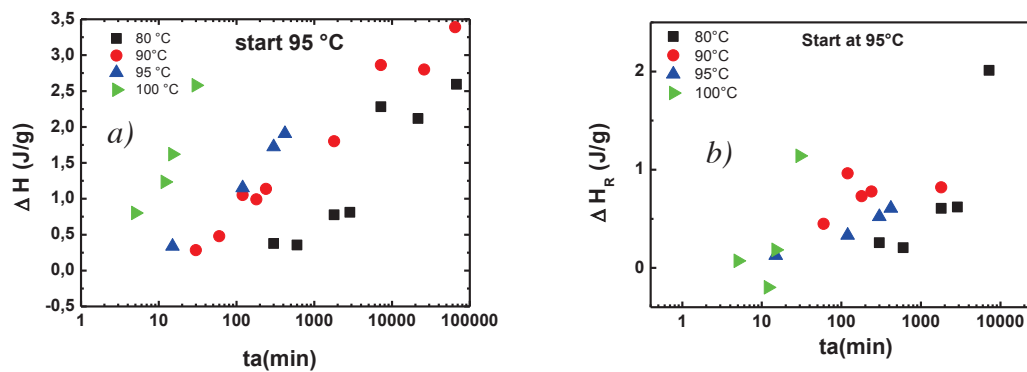


Figure 4-22. a) Recovered enthalpy for standard particles as a function of aging time at different temperatures (80°C, 90°C, 95°C and 100°C). Integration start at 95°C. b) rectified recovered enthalpy of standard particles calculated with an integration borne 95°C.

- **Case 2: The baseline is the curve of the unaged quenched sample.**

The unaged standard particle bears some structure which results from the synthesis procedure in the glassy regime (74 °C). We erase this structure by heating the suspension above bulk T_g and quenching it down to room temperature as possible. Here we add to our previous results and extend the study to evaluate the enthalpy recovery by the integration of the difference between the thermograms of the aged sample and unaged quenched sample according to the equation 4-1

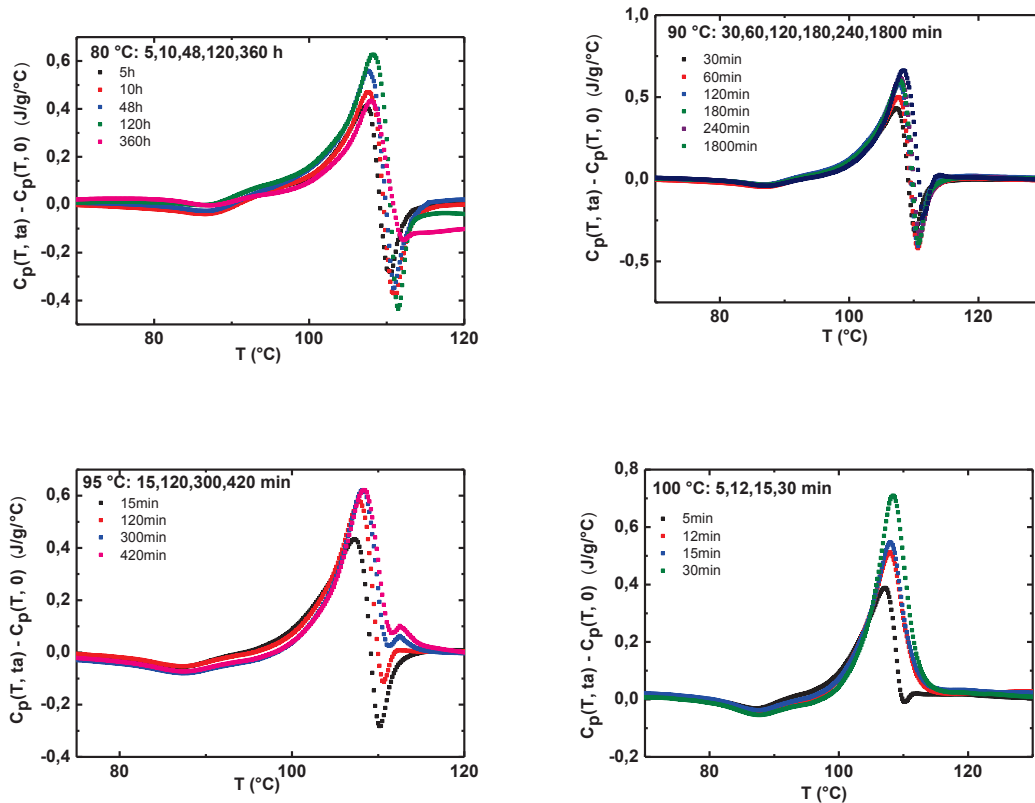


Figure 4-23: The subtraction between the C_p curves of aged sample and the C_p curves of unaged sample (in this case is the quenched sample) at 80°C, 90°C, 95°C and 100°C.

In Figure 4-23 we present the curves shown the subtraction between aged standard samples and unaged quenched sample. As expected the aging effect appears in early aging time in this evaluation method, because the standard sample bears some thermal history which could assimilated to aged sample. As will be described later, the thermograph of the standard sample can be reproduced by aging the quenched sample 5 h in suspension at 90 °C.

The enthalpy recovery calculated by integrating the previous the plots of Figure 4-23 is reported in Figure 4-24. When we compare the results of these two methods of enthalpy recoveries evaluations, we note that the values of ΔH evaluated in the case 1 (subtraction between the aged sample and the unaged standard sample) are lower that the values of ΔH evaluated in the second case. Because the standard sample is pre-aged to some extent during the synthesis, the $\Delta H(t_a)$ calculated using the unaged quenched sample thermogram is higher than those calculated using the standard sample as a unaged one. The overall tendencies of the results curves obtained using these two methods of analysis are similar but vertically shifter to

higher value. Therefore for analyzing the aging of standard sample, the unaged standard sample is more reliable method.

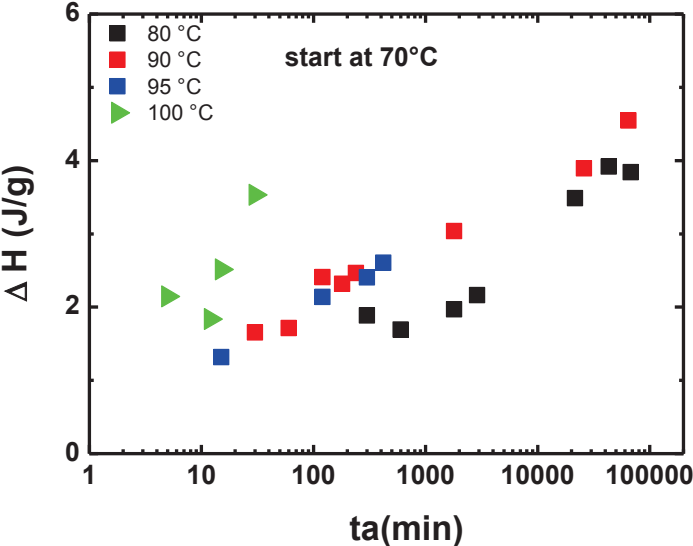


Figure 4-24 : Recovered enthalpy for standard particles (calculated as mentioned in the case 2) as a function of aging time at different temperatures(80°C,90°C,95°C and 100°C).

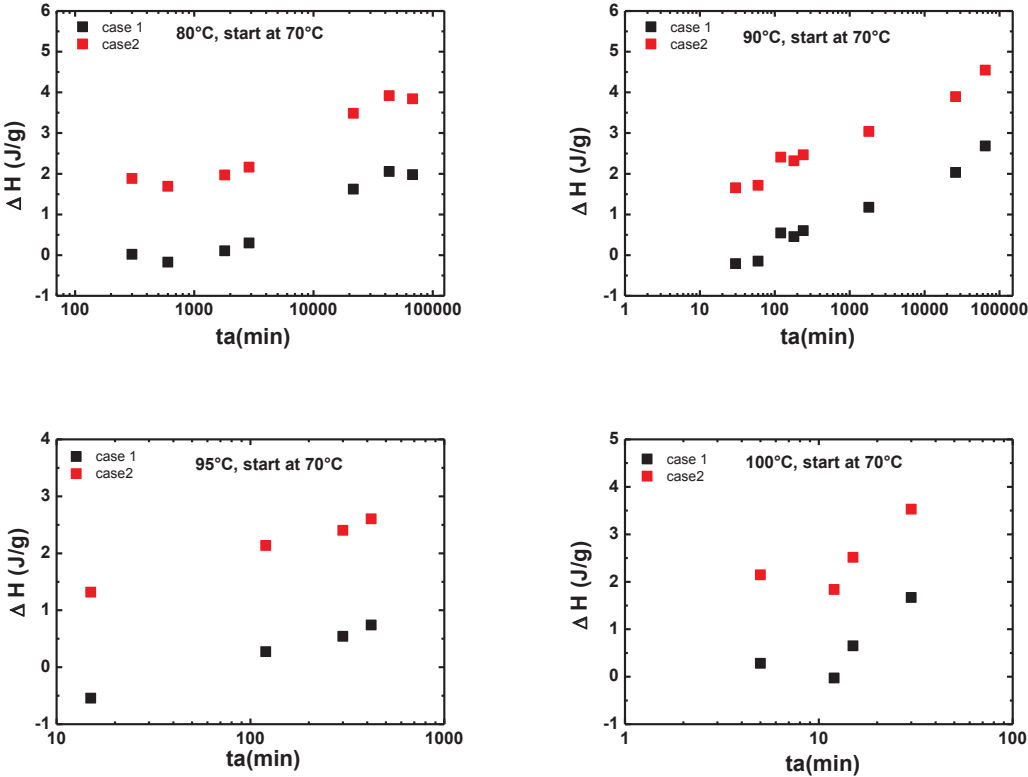


Figure 4-25 : Comparison of the enthalpy recoveries calculated with the different method mentioned above.

2.2. Quenched particles

Here we will study the aging of quenched particles, in which the thermal history was erased as above-mentioned. The aging was performed below bulk T_g at 90, 95 and 100°C for different annealing times. Figure 4-26 shows the thermograms after aging particles for various times from 2 min up to 5 days. Similarly to the standard sample, the exothermic peak shifts to higher temperature, narrows and vanishes during aging. On the other hand the endothermic peak, which is unnoticeable in the unaged sample, appears during aging, grows and shifts to higher temperature. This behavior is the same for the three temperature investigated here. The endothermic peak occurs 1 to 6 °C below the exothermic one (Figure 4-28). The evolution of the magnitude of the exothermic peak slows down with aging time in the case of a long aging time at 90°C (Figure 4-27). When the particles were annealed at a temperature close to T_g (100°C), the peaks vanish within a few minutes. Annealing at these temperature leads to deformation and close the voids between particles as well as the aging of the polymer (Figure 4-26). Therefore only the early aging time can be considered for the quantification of the role of confinement on physical aging in confined situation. Yet the long time aging can be considered even if the voids closes because the polymer does not interdiffuse in these condition leading to a situation similar to that of the stacked film.^{23, 24,20} In contrast to the standard sample, the onset of the exothermic peak in the unaged sample is 90 °C and shift considerable by almost 15 °C during aging. This makes this peak narrower during aging. The onset of the exothermic peak also shifts to higher temperature but with much lower magnitude than the quenched one. Furthermore the difference between the position of the endothermic and the exothermic peaks decreases with aging from 6°C to 1°C in quenched particles in contrast with that of standard ones where the difference between these peaks decreases from 4°C to 1 °C. The strong shift of the onset temperature of the endothermic peak is most likely due to the evolution of the dynamic of the confined polymer during aging. The polymer densifies during aging and its dynamic become slow which lead to a shift of the exothermic peak. The effect of aging on the polymer dynamic in confined situation will be discussed below.

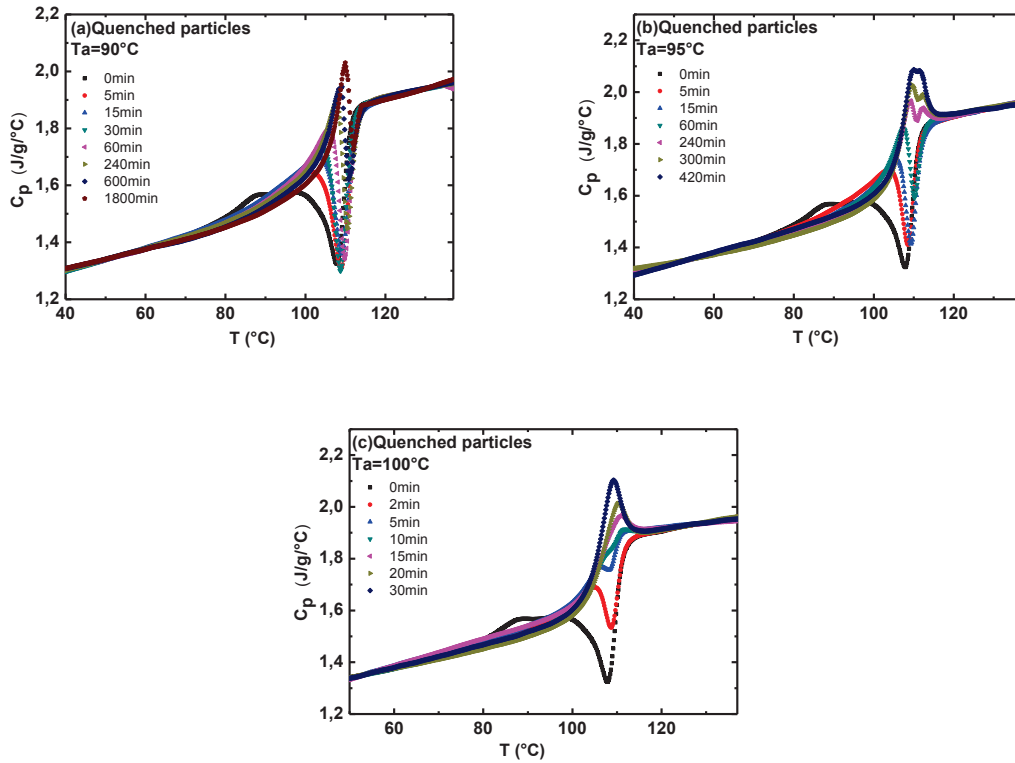


Figure 4-26: Heat capacity, C_p , versus temperature curves obtained after increasing annealing times at (a) $T_a=90^{\circ}$ C, (b) $T_a=95^{\circ}$ C, and (c) $T_a=100^{\circ}$ C.

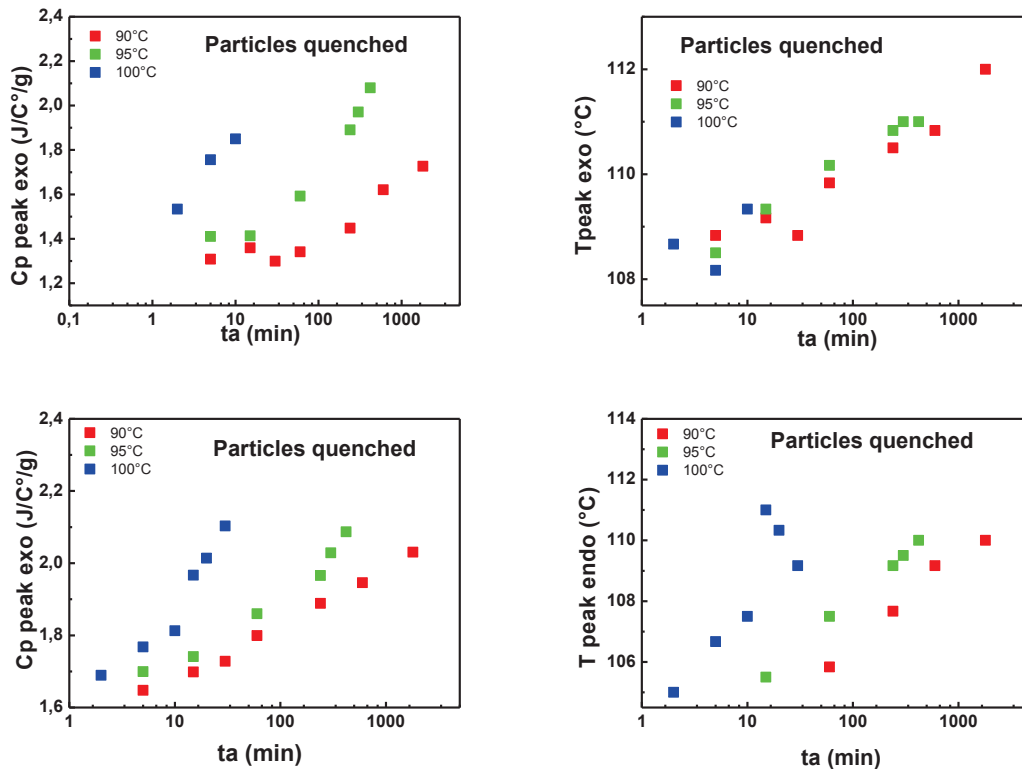


Figure 4-27: The evolution of the magnitude and the temperature of both exothermic and endothermic peak during annealing at different temperatures of the quenched particles of polystyrene.

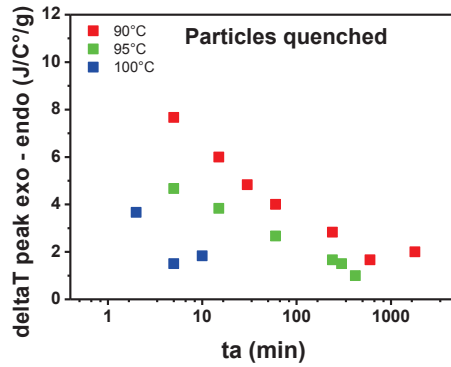
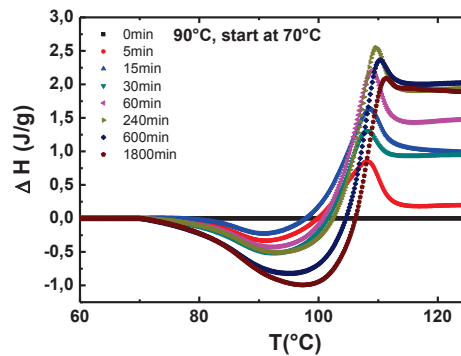
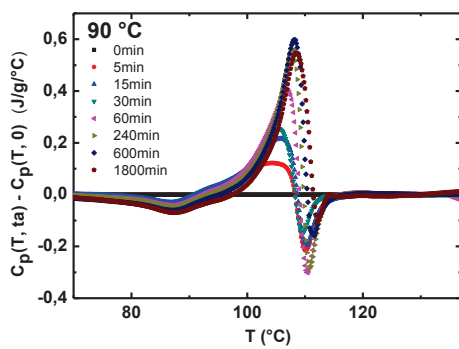


Figure 4-28: The $\Delta T(ta)$ difference between the temperature of the exothermic and endothermic peaks.

We proceed with the same procedure described above for calculating $\Delta H(ta)$ by subtracting the aged thermograms from unaged one. The calculated $\Delta H(ta)$ of the quenched particles (reported in Figure 4-30), has the same behavior of the enthalpy recovery found with the standard particles, $\Delta H(ta)$ increases with increasing annealing time. Yet, Figure 4-32, shows that the $\Delta H(ta)$ of quenched particles is higher than that of standard particles for all temperatures investigated here. It is misleading to compare the raw value of $\Delta H(ta)$, since it contains a contribution of both the evolution of early C_p growth as well as that of the exothermic peak. When subtracting the exothermic peak from $\Delta H(ta)$, the resulting $\Delta HR(ta)$ is found to be much lower than (Figure 4-31).



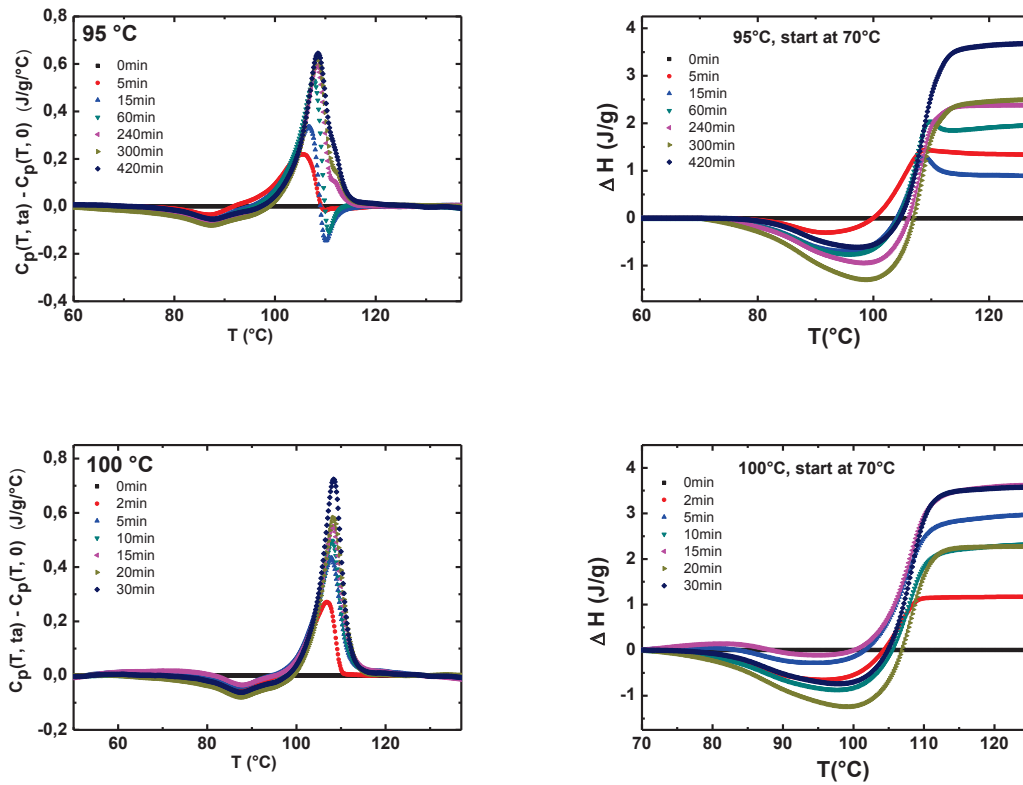


Figure 4-29: The subtraction between the C_p curves of aged sample and the C_p curves of unaged sample (in this case is the quenched sample) at 90°C, 95°C and 100°C.

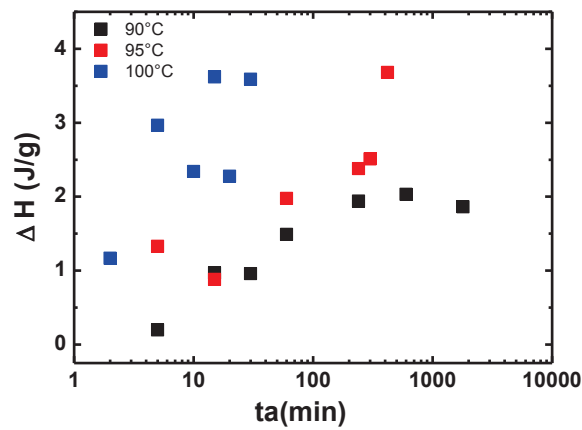


Figure 4-30 : Recovered enthalpy for quenched particles as a function of aging time at different temperatures (90°C, 95°C and 100°C).

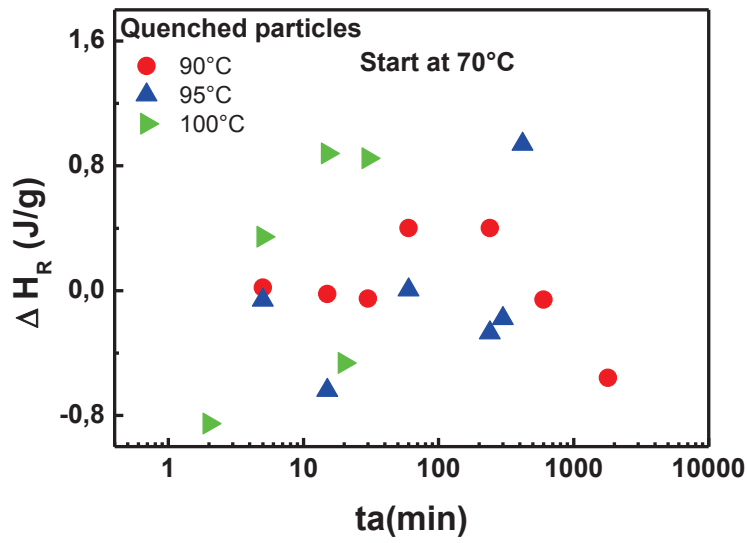


Figure 4-31 : Rectified recovered enthalpy for quenched particles as a function of aging time at different temperatures (90°C, 95°C and 100°C).

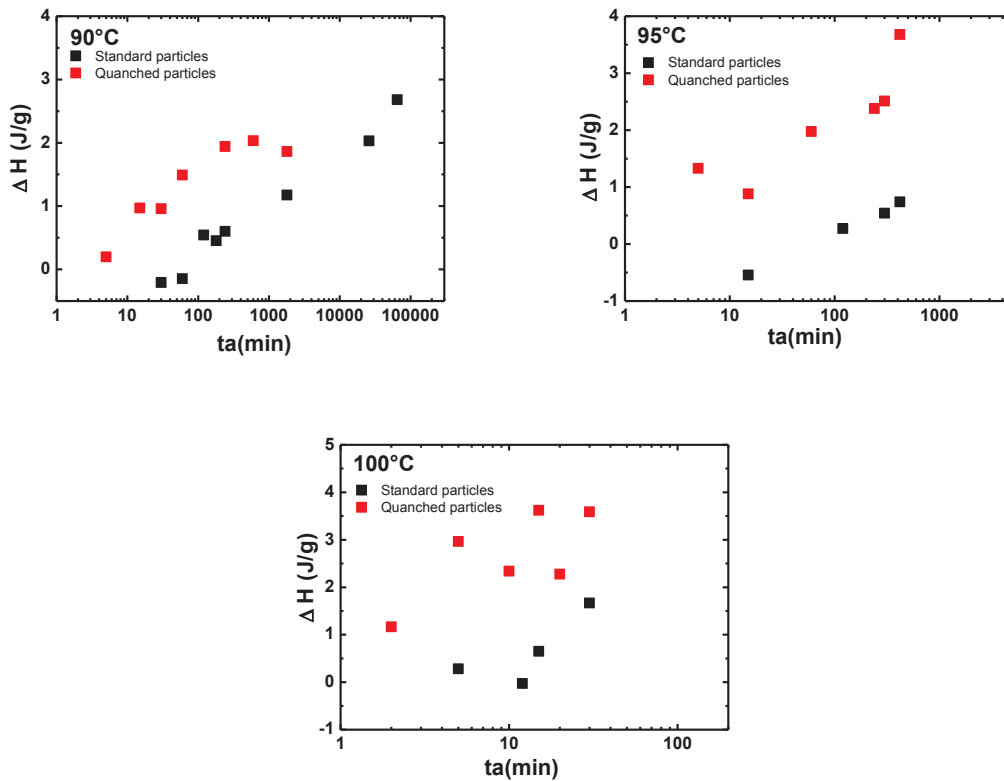


Figure 4-32 : Enthalpy recovery versus times annealing at different temperature evaluated in three case of analysis methods.

3. Confinement effect on physical aging

Because we have two set of samples standard and quenched, we investigate the confinement effect on aging on these two set of samples by comparing the each sample with its own corresponding bulk at the same aging time and temperature.

3.1. Standard particles

Figure 4-33 to Figure 4-37, show some examples of the thermograms of aged standard particles and their corresponding aged bulk in the same conditions of temperatures and aging times. The effect of aging appears in all the three aspects of the particles thermograms; the early C_p growth, the exothermic peak and the endothermic one.

At 80 °C, the early CP growth is always higher than that of the corresponding aged bulk for all the aging time up to 45 days. The deviation between the confined and bulk always start at around 70 °C and the difference between them remain almost similar for these aging times. This is well observed in the subtraction of the particles-bulk thermograms (Figure 4-34). The magnitude of the endothermic peak for the particles does not increase significantly during aging compared to that of the bulk ones. Even if the endothermic peak is masked by the exothermic one, one can easily see that its magnitude is much lower than that of bulk. The temperature of the endothermic peak for the bulk occurs at around 2 °C below the exothermic peak of the particles before aging and shifts faster to higher temperature than that of the exothermic one and exceeds it by 2°C after 15 days. The enthalpy recovery ΔH (ta) of the particles estimated after removing the early C_p growth and the exothermic peak is smaller than that of the bulk. This means the stored enthalpy in the particles is lower than that of the bulk for the same aging time at 80 °C. This mean that densification of the particles is less pronounced than that of bulk for this aging time scale and for this temperature. This could either means that 1) the dynamic of densification in particles is slower than that of the bulk or 2) the maximum enthalpy ΔH (∞) is lower than the bulk value (6 J/g from theory). The fast growth of the temperature of the endothermic peak in bulk compared to that of the exothermic one could corroborate the idea that PS in particles densify less than in the bulk. Densification of the polymer during aging leads to the shift of the glass transition zone and slowing down of

the dynamic. When performing the DSC at a constant rate 10 °C one probe a relaxation time corresponding to the inverse of the heating rate (~6 s). Because the temperature of the bulk endothermic peak shifts more than that of the particle exothermic peak, we can conclude that particles densify less than bulk during aging at 80°C.

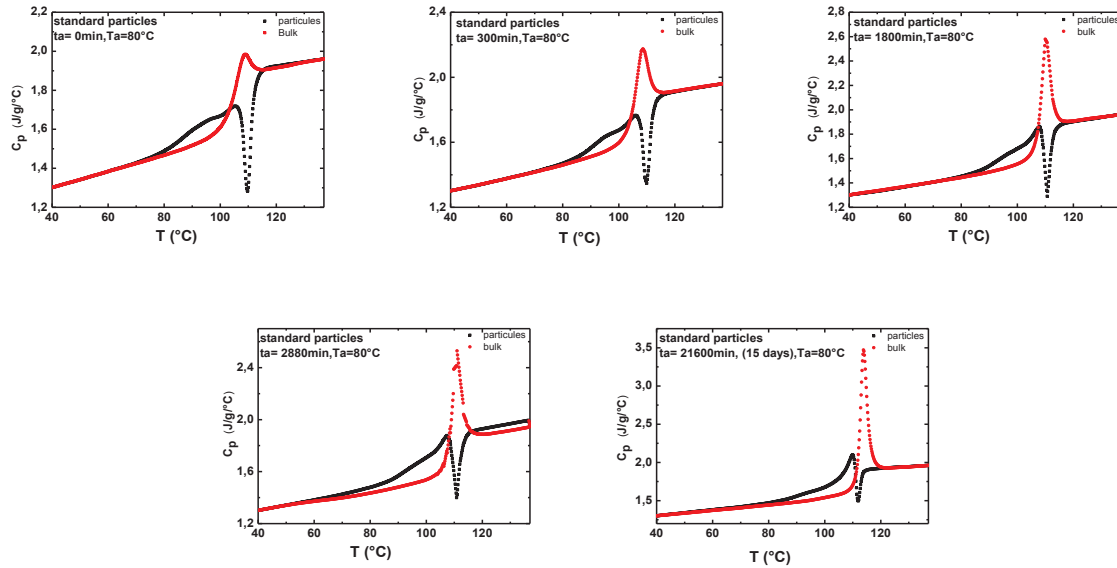


Figure 4-33: The heat capacity C_p as function of temperature for standard polystyrene particles and its bulk corresponding measured at different times at 80°C.

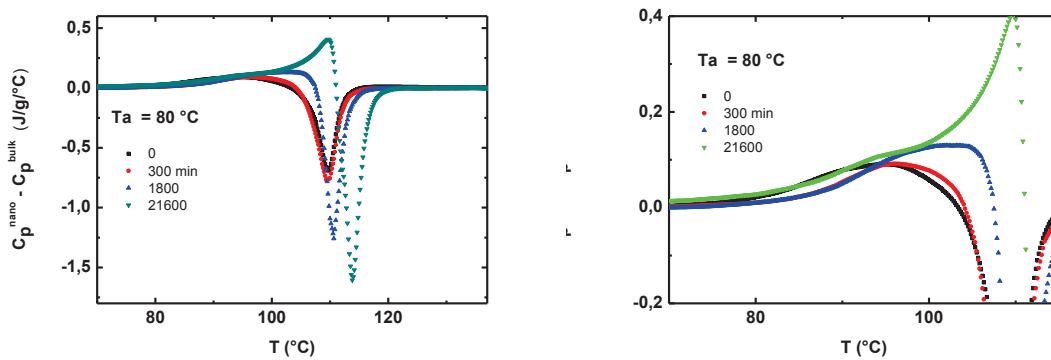


Figure 4-34: The subtraction between the heat capacity of particles and that of the bulk at the same temperatures and aging times.

When we approach the T_g at 90°C we observe the same behavior as described at 80 °C (Figure 4-35). However at this temperature the void closes faster and one goes from confined to semi bulk during aging. The early growth of C_p is always present but less pronounced when increasing the aging time. The endothermic peak for the particles is always small

compared to the bulk one. The ΔH (t_a) for the particles is smaller than that of the bulk. This also corroborates the idea that particles densify either slower than bulk or with a less magnitude. Close to the bulk T_g 95 °C and 100 °C the early C_p growth disappears much faster than at low temperature and the C_p thermogram approaches the bulk one in the glassy regime when the exothermic vanishes. At 95 °C the closure of the voids does not lead to growth of the endothermic peak in particles (Figure 4-36). On the other hand when the voids close at 100 °C, the endothermic peak appears and the C_p thermogram is superposable with the bulk one (Figure 4-37). Except for 100 °C where the ΔH (t_a) of particles is similar to that of the bulk, at 95 °C ΔH (t_a) is lower, which suggests that densification in the particles is less important than in bulk except at the bulk temperature T_g .

The magnitude of densification of particles is smaller than in the bulk cold either results from slower densification kinetic or lower value of ΔH (T_a, ∞). It is unlikely that densification of the polystyrene in the particles to be slower than that of the bulk, because free surface enhances the dynamic as shown by dye reorientation experiment. Therefore it is likely that the value of ΔH (T_a, ∞) in particles is lower than in bulk for temperature below bulk T_g . This could suggest that in the presence of free surface the polymer densifies less than the bulk one. This was also shown using ellipsometry, where the thermal expansion of polystyrene in the glassy regime was found to be much higher than that of the bulk.

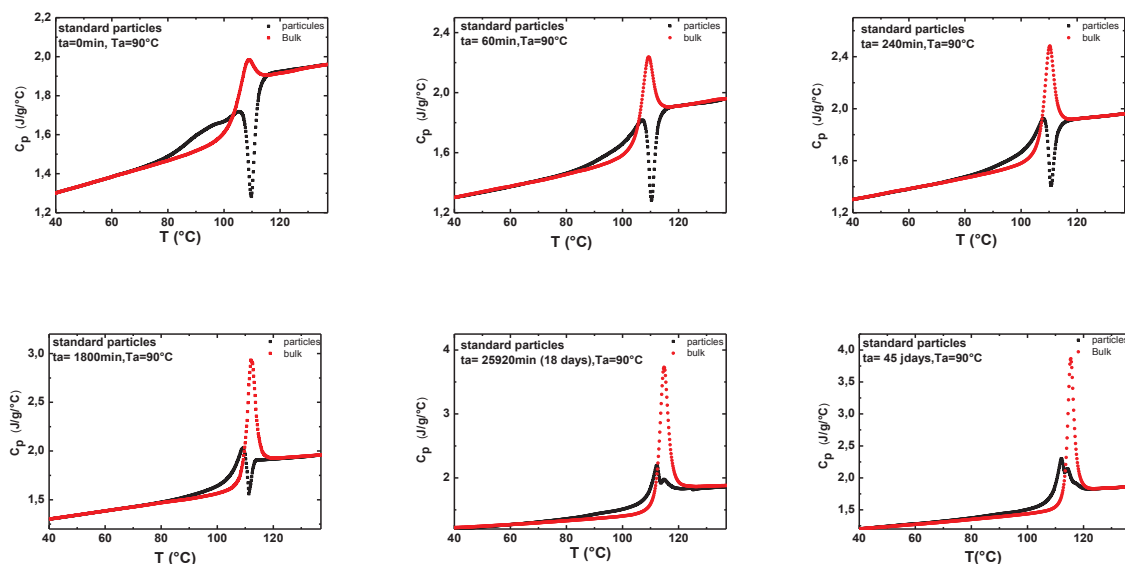


Figure 4-35 : The heat capacity C_p as function of temperature for standard polystyrene particles and its bulk corresponding measured at different times at 90°C.

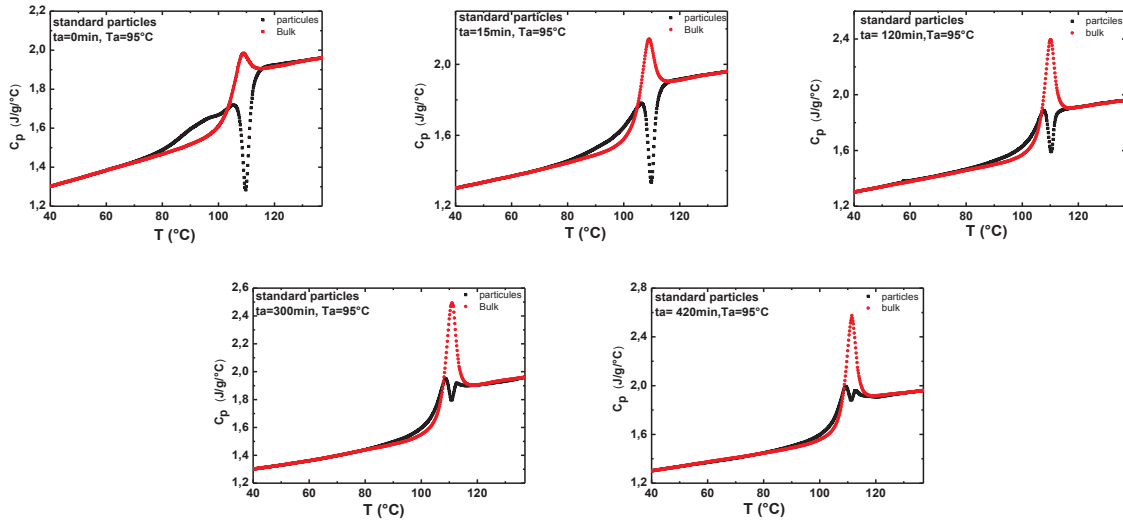


Figure 4-36 : The heat capacity C_p as function of temperature for standard polystyrene particles and its bulk corresponding measured at different times at 95°C.

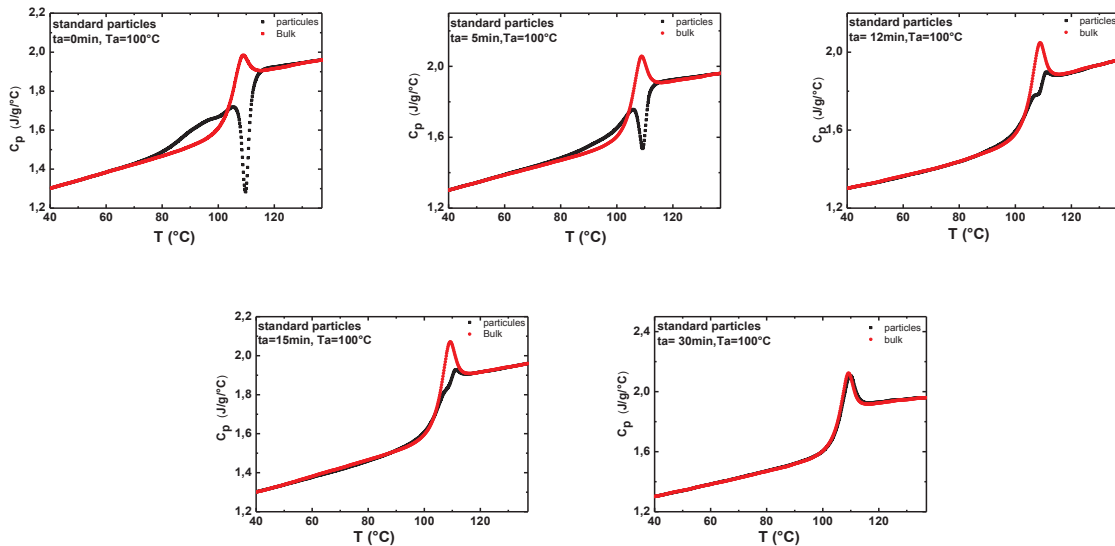


Figure 4-37 : The heat capacity C_p as function of temperature for standard polystyrene particles and its bulk corresponding measured at different times at 100°C.

In this following subsection, we significantly quantify another aspect of the physical aging of confined polymer, that is, the enthalpy recovery. In order to achieve detailed information on the temperature dependence of physical aging and the effect of the confinement on physical aging, the enthalpy recovery values of particles are compared to that of bulk at different T_a and they are reported in Figure 4-38.

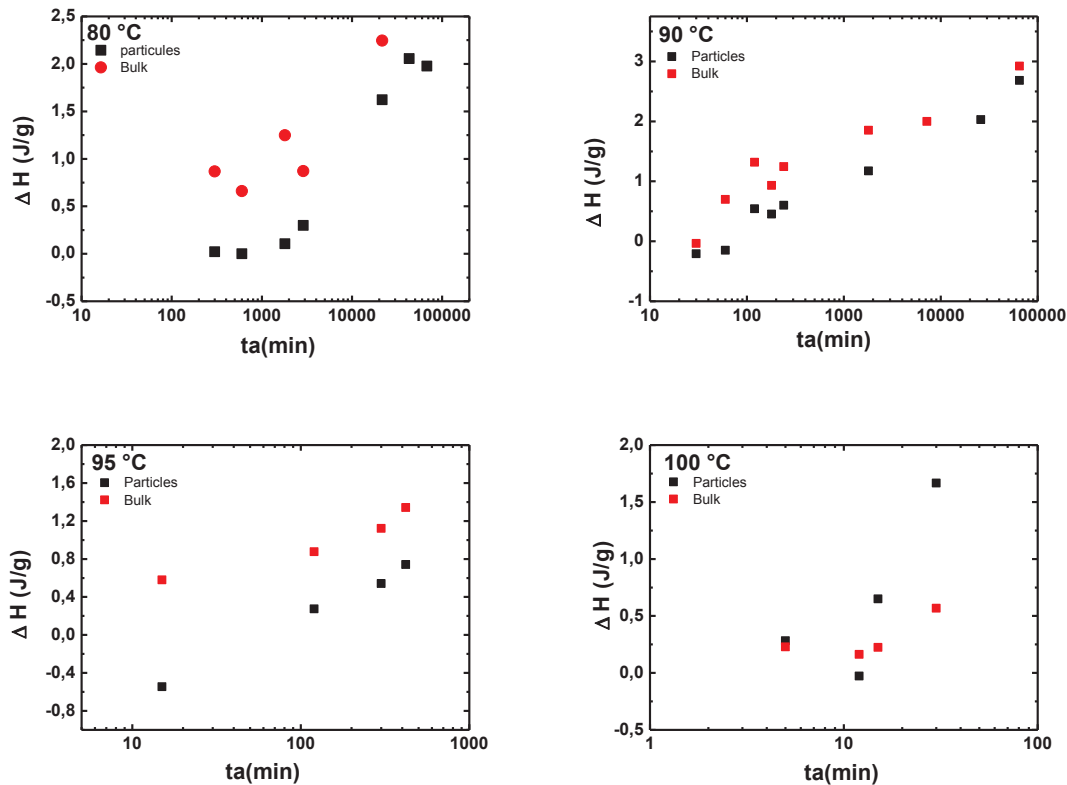


Figure 4-38 : Recovered enthalpy for particles and its bulk corresponding as a function of aging times at different temperatures (80°C,90°C,95°C and 100°C).

3.2. Quenched particles

Because the standard particles bears some thermal history acquired during the polymerization process, comparison between aging effect on bulk and particles is carried out on quenched particles. Figure 4-39 to Figure 4-41 show some examples of the thermograms of aged quenched particles and their corresponding aged bulk in the same conditions of temperatures and aging times. As shown before for standard particles, the effect of aging appears in all the three aspects of the particles thermograms; the early C_p growth, the exothermic peak and the endothermic one. The overall effect of aging on the quenched particles and bulk is the same as that presented earlier for standard particles. The main difference is the shift of the exothermic peak of unaged sample to lower temperature compared to the standard one. During early aging time, the exothermic peak shift faster to higher temperature and narrows to approach the standard one. In all cases the magnitude of

the endothermic peak of the particles is small compared the bulk one for the temperatures investigated here. Similarly to the standard case, the ΔH_r (t_a), is always small compared to the bulk one except at 100 °C (Figure 4-42). This corroborates the idea that in the magnitude of densification of polystyrene in the presence of the free surface is less than the bulk one.

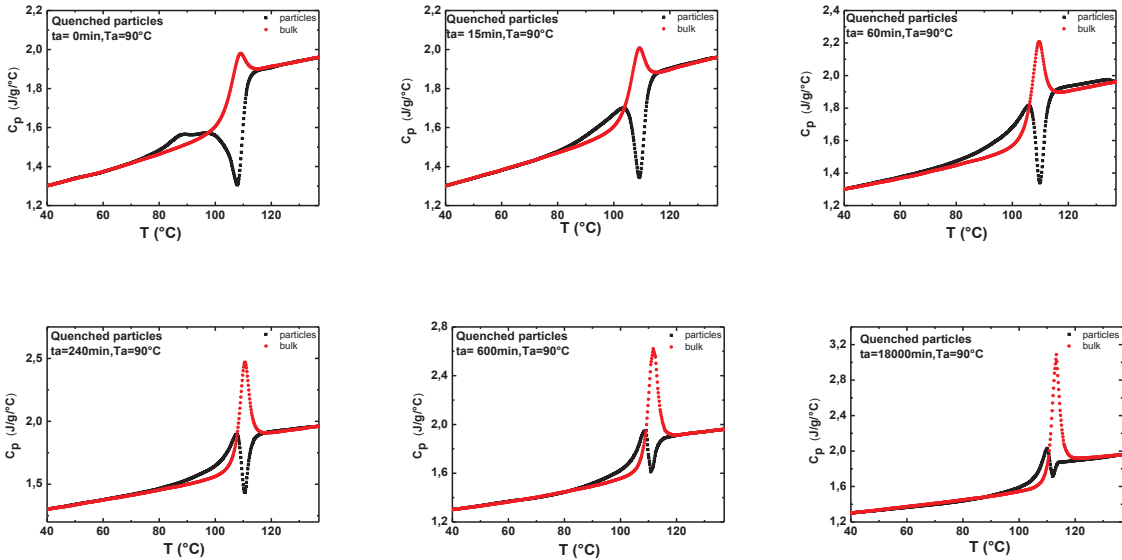


Figure 4-39 : The heat capacity C_p as function of temperature for quenched polystyrene particles and its bulk corresponding measured at different times

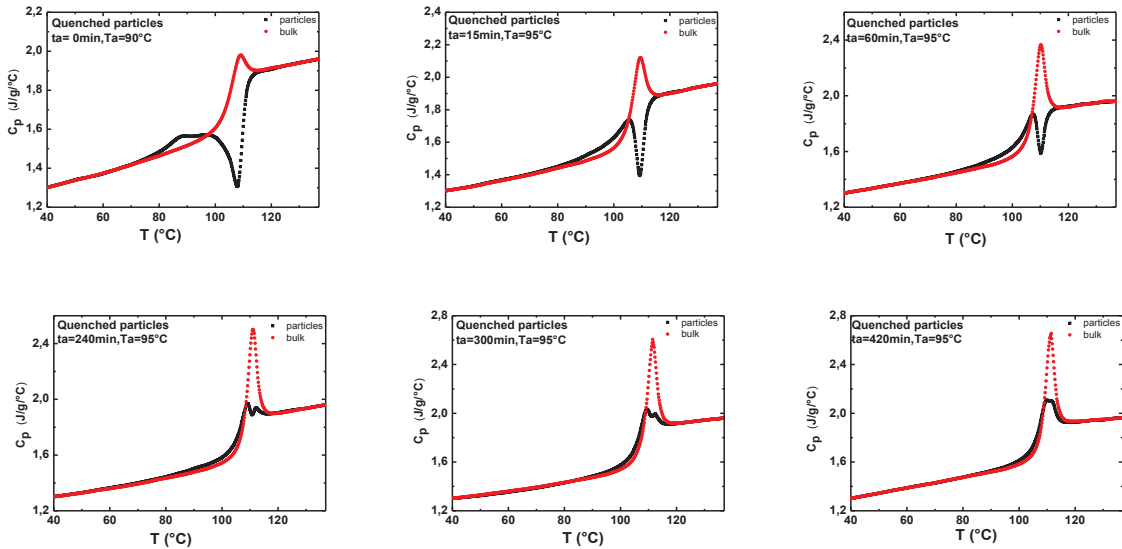


Figure 4-40 : The heat capacity C_p as function of temperature for quenched polystyrene particles and its bulk corresponding measured at 95°C.

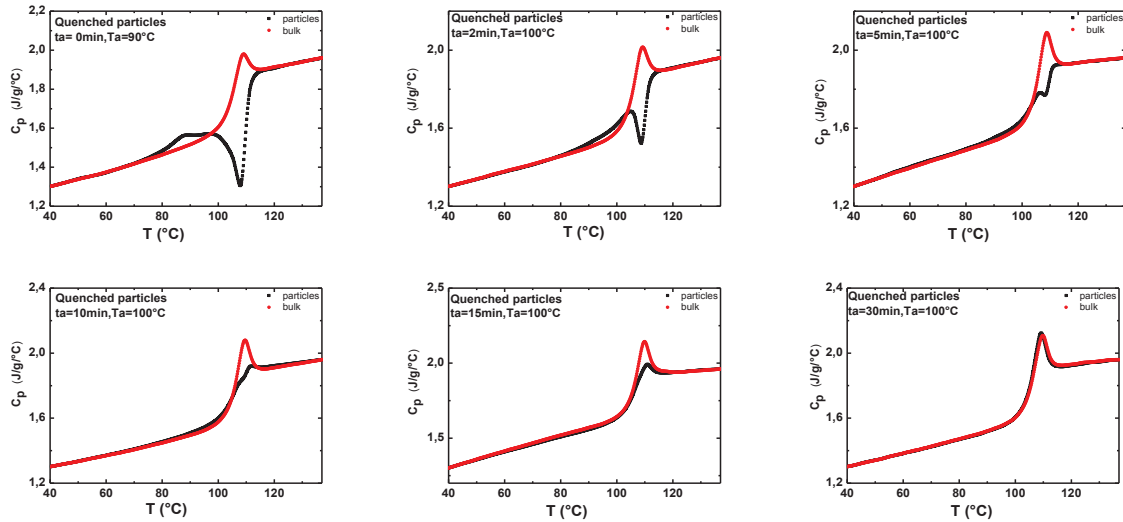


Figure 4-41 : The heat capacity C_p as function of temperature for quenched polystyrene particles and its bulk corresponding measured at different times at 100°C .

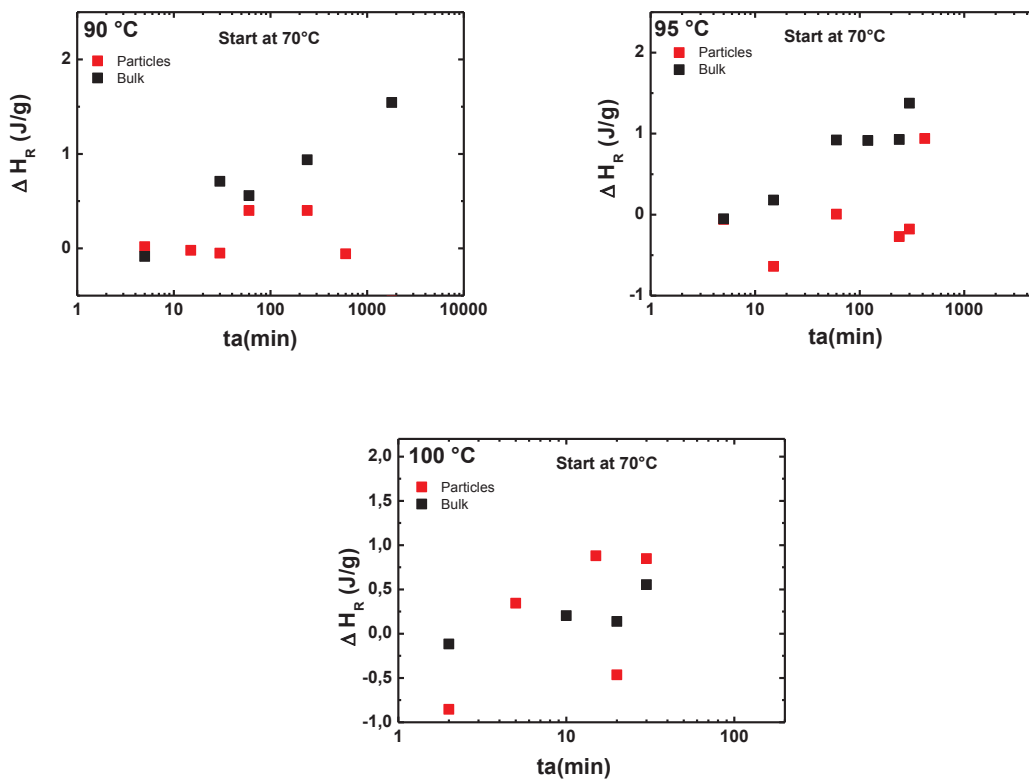


Figure 4-42 : Rectified recovered enthalpy of quenched particles and its bulk corresponding as a function of aging time at different temperatures (90°C , 95°C and 100°C).

4.Aging of particles in suspensions

In this section, we further investigate the physical aging of PS particles in aqueous solution, by monitoring their heat capacity using DSC. In order to ensure that, the physical aging has been studied at the same aging temperature is 90°C after erasing processing history in each case. All these experiments began with a heating at 120°C for 20min and then a quench to erase the material's previous processing history. We have three series of samples, "un -annealed" is a sample quenched and not annealed at 90°C, "5h-annealed" is a sample quenched and annealed for 5h at 90°C in suspension and "48h- annealed" is the sample quenched and annealed for 48h at 90°C. This thermal process is applied for every particle size. The thermal behavior of all samples was measured by DSC, after an evaporation of the water from suspension at 40°C. The DSC measurements were carried out on the sample powder.

4.1.Effect of annealing time

In this section, we further investigate the physical aging of PS particles in aqueous solution, by monitoring their heat capacity using DSC. All these experiments began with a heating the aqueous suspension at 120°C for 20min in high pressure sealed container and then the suspensions are quenched to room temperature. This procedure was carried out to erase the material's previous processing history. The polystyrene suspensions were then aged isothermally at 90°C in a bath of silicone oil at different times (0h, 5h, and 48h). We have three series of samples, "un -annealed" is a sample quenched, "5h-annealed" is a sample quenched and annealed for 5h at 90°C in suspension and "48h- annealed" is the sample quenched and annealed for 48h at 90°C. This thermal process is applied for every particle size. The thermal behavior of all samples was measured by DSC, after evaporation of water from suspension at 40°C. The bulk samples of each of these particles, obtained by annealing them at 140 °C, were aged at 90 °C for 0 min 5 h and 48 h in the same DSC pan and measured using the procedure described above.

We first investigate the effect of aging in suspension compared to that in close packed on one of the smallest particles (69 nm). The aging of this particle was extensively investigated in the close packed structure in the previous sections; shows the thermograms of

aged sample (69 nm) in suspension for various times. The early C_p growth remains unchanged during aging in suspension, which confirms that this property is mostly dependent on the free surface. The onset of the exothermic peak shifts to higher temperature. This could also mean that the endothermic peak appears and superimposes with the exothermic one to give the impression of a shift of the exothermic one.. On the other hand the exothermic peak of the same bulk shifts to higher temperature and narrows during aging.

The evolution of the endothermic peak in this case of aged particles is shown by subtraction the aged thermograms to that of the unaged one .The estimated endothermic peak is smaller and wider compared to the bulk one. This shows that aging in aqueous suspension have the same impact on the polymer particles than that found in close packed situation.

Figure 4-43 : Heat capacity C_p versus temperature as obtained by DSC of 69nm annealed at 90°C at different aging times (0 min, 300 min and 2880 min) in suspension (a) and in bulk (b)

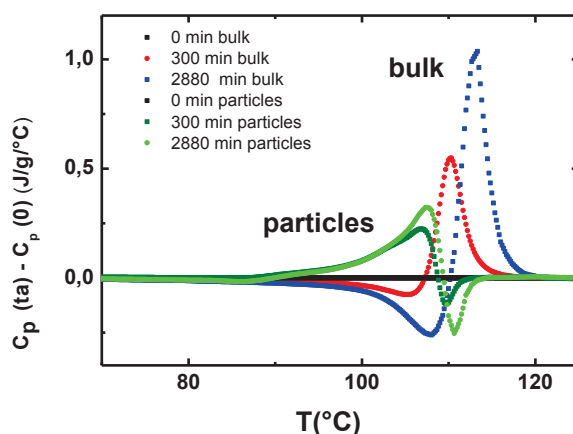


Figure 4-44. The subtraction of the heat capacity of unaged sample (particles,69nm or bulk) from the aged one for different aging times.

4.2.Effect of particles size :

The effect of the free surface area or the ratio S/V on the physical aging in suspension is studied by varying the particles diameters (69 to 760nm). All samples suspensions were quenched and then annealed for 5h and 48 h at 90°C in aqueous solution. For all particles below 100 nm the exothermic peak dominates the thermograms and progressively disappears with increasing the particle size. When increasing the particles size from 69 nm to 760 nm the thermograms of aged particles in suspension approaches that of the bulk at the same aging temperature. For small particle size the endothermic peak is large and does not narrows with

aging in suspension. When increasing the particles size, this peak narrows and shifts to higher temperature with annealing. The shape and the behavior of the thermograms approach that of the bulk when increasing the particles size. This confirms that the magnitude and the width of the endothermic peak is dependent on the free surface area (Figure 4-45).

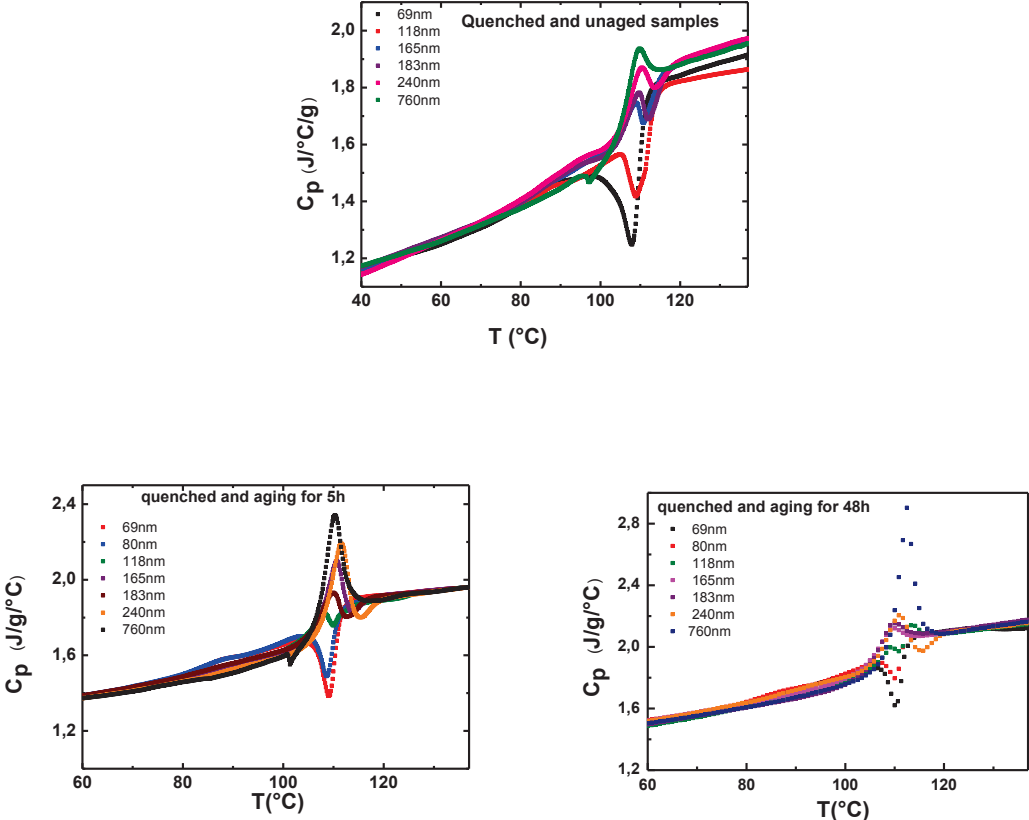
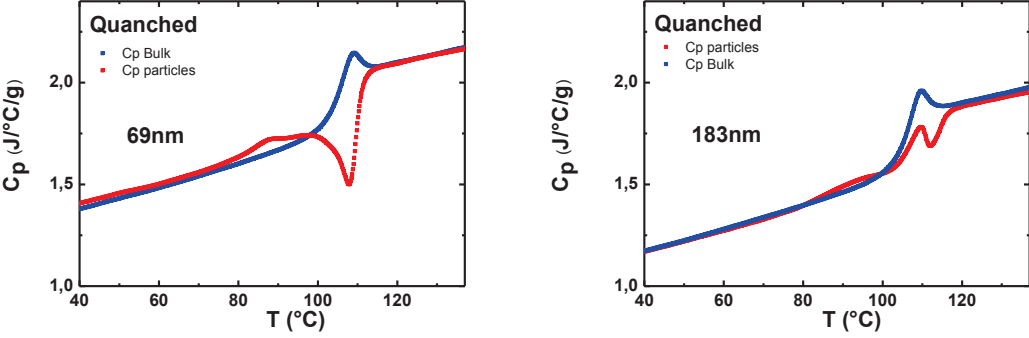


Figure 4-45 : The heat capacities as function of temperature for polystyrene particles at different diameter, aged at 90°C in suspension for 0h, 5h and 48 h.



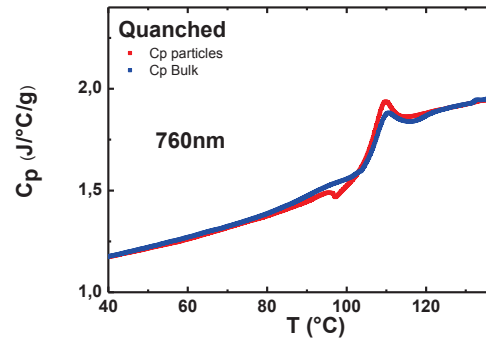
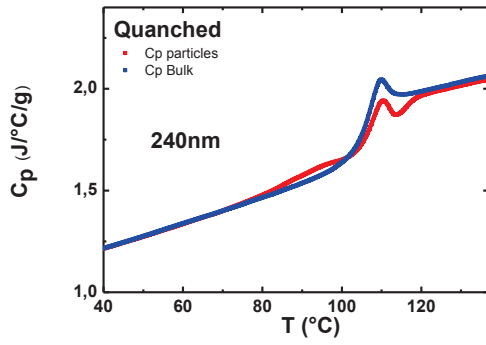


Figure 4-46. Heat Capacity thermograms of different particles sizes with its bulks aged for the same aging time (0h).

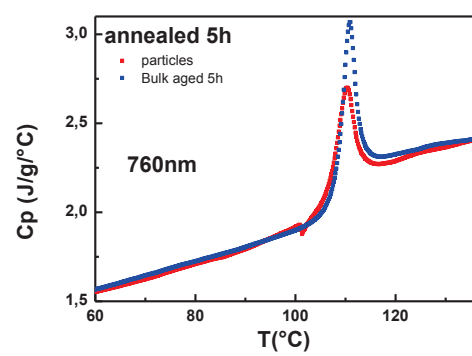
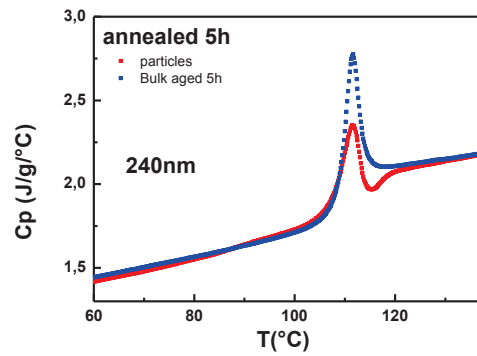
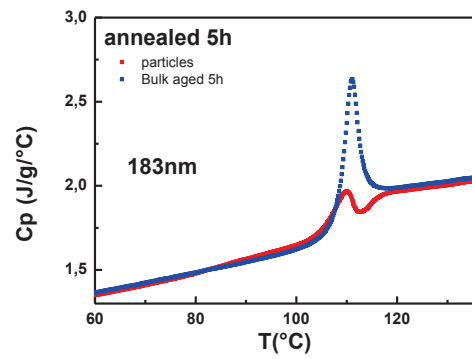
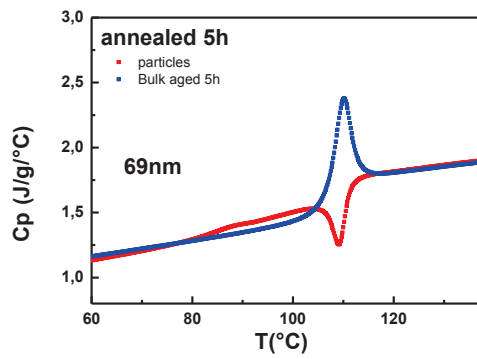


Figure 4-47 . Heat Capacity thermograms of different particles sizes with its bulks aged for the same aging time (5h).

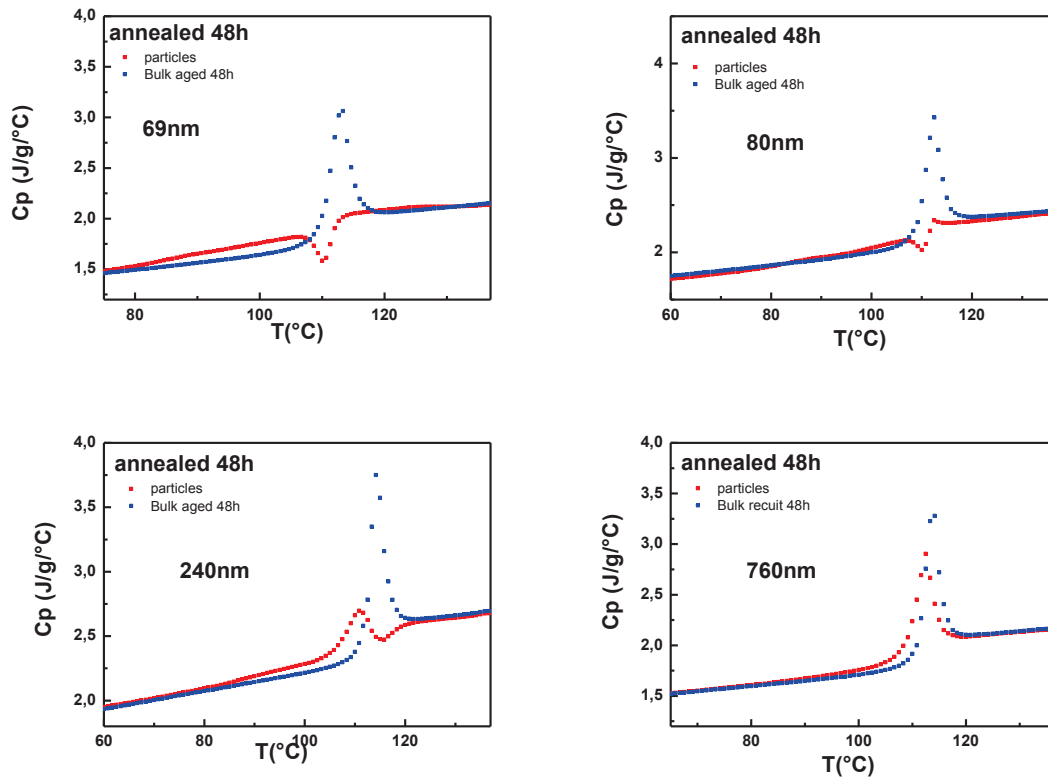
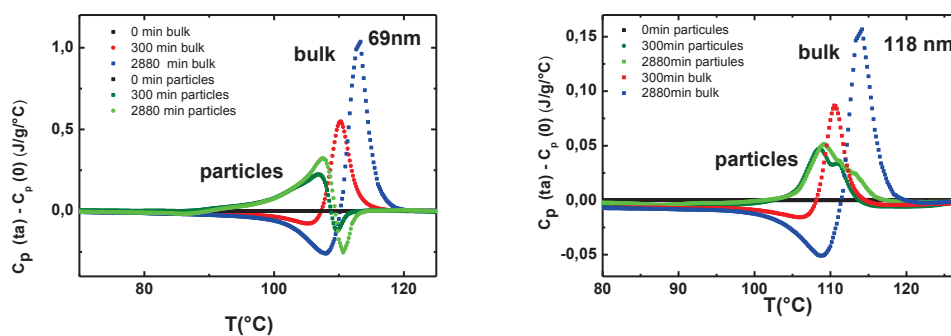


Figure 4-48. Heat Capacity thermograms of different particles sizes with its bulks aged for the same aging time (48h).

Comparing the results of Figure 4-46 to **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, we show: i) increase time annealing in all cases of samples sizes, leads to shift the change on the calorimetric properties of particles to the higher temperatures. ii) the physical aging in polystyrene suspensions is affected by confinement when particles diameters increases the higher of the endothermic peak increase.



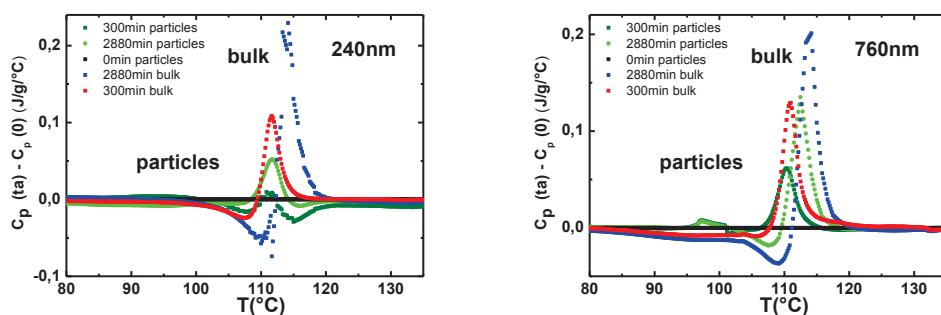


Figure 4-49 : The subtraction of the heat capacity of unaged sample (particles or bulk) from the aged one for different aging times and different particles size.

Figure 4-49, shows the subtraction of the heat capacity of unaged sample from the aged one for different particles size and its bulk corresponding.

It is widely accepted that the width of the endothermic peak is related to the homogeneity of the polymer dynamic, the narrower is the peak, the more homogeneous is the polymer dynamic in the glass transition regime. The wide peak in the case of small particles suggests that the dynamic of the particles is more heterogeneous than that in bulk and this heterogeneity does not change with aging. The narrowing of the endothermic peak with increasing the particles size and aging suggests that the dynamic heterogeneity is reduced. One could explain this by the coexistence of a mobile free surface layer with bulk-like core. The superposition of layers with mobility gradient leads to the observed heterogeneous like dynamic. Reducing the surface to volume ratio leads a growth of the bulk like dynamic and therefore to dynamic converges to more homogeneous behaviors as that observed in bulk. On the other hand (see chapter 3), the α -dynamic of the whole particle as observed by the kinetic of the void closure in is not affected by the heterogeneous behavior of the dynamic. This confort that cooperative dynamic of the whole particle is dominated by the slowest component which is most likely the core part.

4.2.4 Conclusion

The effect of confinement in particles on the physical aging was investigated in the case of polystyrene particles in close packed structure and in suspension. Differential scanning calorimetry to quantify the evolution of the shape of the thermograms as well as the enthalpic recovery during aging. The polystyrene was synthesized using standard emulsion

polymerization in particles ranging from 69 nm and 760 nm. First we compared the physical aging of confined polystyrene in particle to that of corresponding bulk. We were calculated the evolution of the enthalpy recovery in both cases. We found that the physical aging of particles shows a different behavior compared to that of the bulk. This suggests that the dynamic of the recovery of confined polystyrene in particles is more heterogeneous than that of the bulk. One explanation for this founding could be the existence of a mobile layer on the surface. A similar result is observed in the case of aging in solution for the same confined polystyrene. This heterogeneity is reduced when increasing the particles size. This result comforts the existence of mobile layer in particles surface. Yet the existence of such a mobile layer does not affect the overall particle dynamic as seen by the void closure.

4.3 Conclusion

Le vieillissement physique dans le polystyrène confiné en particules a été étudié dans ce chapitre en utilisant la calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Deux sortes des particules sont utilisées : des particules dans la structure «close-packed» et des particules en suspension. La calorimétrie à balayage différentiel a été utilisée afin de quantifier l'évolution de la forme des thermograms ainsi que le calcul de la recouvrance enthalpique au cours du vieillissement.

Le polystyrène a été synthétisé en utilisant une polymérisation en émulsion standard dans des particules allant de 69 nm et 760 nm. Tout d'abord, nous avons comparé le vieillissement physique de polystyrène confiné dans des particules à celle du polymère massique correspondant. Nous avons calculé l'évolution de la recouvrance enthalpie dans les deux cas. Nous avons constaté que le vieillissement physique des particules présente un comportement différent par rapport à celui du polymère massique. Ceci suggère que la dynamique de la recouvrance du polystyrène confiné dans des particules est plus hétérogène que celle du polymère massique.

Une explication de ce résultat pourrait être l'existence d'une couche mobile sur la surface des particules. Un résultat similaire est observé dans le cas du vieillissement en solution pour le même polystyrène confiné. On a remarqué que cette hétérogénéité est réduite lors de l'augmentation de la taille des particules. Ce résultat est en accord avec l'idée de l'existence d'une couche mobile en surface des particules. Pourtant, l'existence d'une telle

couche mobile n'affecte pas la dynamique globale de la particule comme on l'a observé en étudiant la cinétique de fermeture des vides dans le chapitre 3.

References

- (1) Royal, J. S.; Torkelson, J. M. *Macromolecules* **1993**, *26* (20), 5331–5335.
- (2) Royal, J. S.; Torkelson, J. M. *Macromolecules* **1992**, *25* (18), 4792–4796.
- (3) Robertson, C. G.; Wilkes, G. L. *Polymer* **1998**, *39* (11), 2129–2133.
- (4) Hutchinson, J. M.; Kovacs, A. J. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1976**, *14* (9), 1575–1590.
- (5) Hutchinson, J. M. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20* (4), 703–760.
- (6) Hill, A. J.; Heater, K. J.; Agrawal, C. M. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1990**, *28* (3), 387–405.
- (7) Cangialosi, D.; Wübbenhorst, M.; Schut, H.; van Veen, A.; Picken, S. J. *Phys. Rev. B* **2004**, *69* (13), 134206.
- (8) Tsay, F.-D.; Gupta, A. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1987**, *25* (4), 855–881.
- (9) Song, H. H.; Roe, R. J. *Macromolecules* **1987**, *20* (11), 2723–2732.
- (10) Petrie, S. E. B. *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.* **1972**, *10* (7), 1255–1272.
- (11) Robertson, C. G.; Monat, J. E.; Wilkes, G. L. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, *37* (15), 1931–1946.
- (12) Murphy, T. M.; Langhe, D. S.; Ponting, M.; Baer, E.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. *Polymer* **2012**, *53* (18), 4002–4009.
- (13) Koh, Y. P.; Simon, S. L. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2008**, *46* (24), 2741–2753.
- (14) Pye, J. E.; Rohald, K. A.; Baker, E. A.; Roth, C. B. *Macromolecules* **2010**, *43* (19), 8296–8303.
- (15) Baker, E. A.; Rittigstein, P.; Torkelson, J. M.; Roth, C. B. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2009**, *47* (24), 2509–2519.
- (16) Gray, L. A. G.; Yoon, S. W.; Pahner, W. A.; Davidheiser, J. E.; Roth, C. B. *Macromolecules* **2012**, *45* (3), 1701–1709.
- (17) Priestley, R. D.; Ellison, C. J.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. *Science* **2005**, *309* (5733), 456–459.
- (18) Ellison, C. J.; Kim, S. D.; Hall, D. B.; Torkelson, J. M. *Eur. Phys. J. E* **2002**, *8* (2), 155–166.
- (19) Priestley, R. D.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. *Macromolecules* **2005**, *38* (3), 654–657.
- (20) Koh, Y. P.; Simon, S. L. *Macromolecules* **2013**, *46* (14), 5815–5821.
- (21) Li, Q.; Simon, S. L. *Polymer* **2006**, *47* (13), 4781–4788.
- (22) Boucher, V. M.; Cangialosi, D.; Alegría, A.; Colmenero, J. *Macromolecules* **2012**, *45* (12), 5296–5306.
- (23) Cangialosi, D.; Boucher, V. M.; Alegría, A.; Colmenero, J. *Polymer* **2012**, *53* (6), 1362–1372.
- (24) Boucher, V. M.; Cangialosi, D.; Alegría, A.; Colmenero, J. *Macromolecules* **2012**, *45* (12), 5296–5306.

CONCLUSION GENERALE:

Dans l'étude de la transition vitreuse et de la dynamique des polymères, différents facteurs entrent en jeu et peuvent diversement impacter les résultats obtenus. Différents travaux ont suggéré que la présence de tensioactifs dans des particules de polymères préparées par polymérisation en émulsion pouvait inhiber le déplacement de la T_g . Dans un autre cas de polymérisation radicalaire par transferts d'atomes, une diminution importante de T_g a été observée. De ce fait, on a porté, dans un premier temps, un intérêt particulier à la synthèse des particules, qui est réalisée en utilisant la voie de polymérisation en émulsion conventionnelle, suivie d'une élimination rigoureuse des résidus secondaires tels que les tensio-actifs, les sels inorganiques et l'amorceur. La caractérisation de leurs propriétés de surface a été réalisée par conductimétrie et analyse élémentaire. Après cette caractérisation on a montré que le système obtenu se présente sous forme de sphères de polystyrène de diamètre variant de 45 à 760 nm selon les conditions opératoires, stabilisé seulement par des groupes sulfate qui sont liés chimiquement. Les conclusions issues de l'ensemble de la synthèse et des différentes caractérisations ont montré que le polymère confiné dans cette géométrie est un bon modèle pour étudier la dynamique et la transition vitreuse des polymères confinés en particule et que ce système acquiert une importante surface libre dans cette géométrie ($3/R$ est élevé).

L'étude calorimétrique des particules synthétisées du polystyrène est faite en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a permis de déterminer la capacité calorifique C_p du polystyrène, confiné en particules dans la géométrie compacte. Nous avons montré que, dans la zone précédente la transition vitreuse et à $T > T_g - 30^\circ\text{C}$, la C_p des particules présente un écart par rapport à celle du polymère massique. Cet écart dépend principalement de la fraction de la surface libre présente au sein du polymère. Ceci peut être expliqué par la présence d'une zone qui présente un très grand nombre de degrés de liberté à la surface des particules. Ce qui est en accord avec la diminution de la transition vitreuse volumétrique T_g^{vol} et la grande mobilité de la couche en surface des particules qui sont observées par la recouvrance de la fluorescence après photoblanchiment comme cité dans la littérature.

Par ailleurs, la discontinuité de la C_p dans la zone de température de la transition vitreuse du polymère massique T_g confirme bien l'idée de l'existence d'un noyau ayant le même comportement que le polymère massique.

D'autre part, afin de déterminer la dynamique α , la cinétique de la fermeture des vides entre les particules dans la géométrie compacte a été étudiée à différentes températures en

CONCLUSION GENERALE

suivant l'évolution du pic exothermique apparaissant sur le thermogramme de DSC pendant le premier balayage en température. On a remarqué que la dynamique α montre le même comportement que celui du polymère massif, dans la zone où la C_p est déviée par rapport à celle du polymère massif. Cela laisse à penser que la mobilité de la surface libre ou son important coefficient de dilatation, n'affectent pas la dynamique segmentale globale des particules qui est très probablement dominée par la dynamique du noyau des particules.

Le deuxième objectif de cette thèse est d'étudier l'effet du confinement sur le vieillissement physique du polystyrène. Le vieillissement des particules dans la géométrie compacte ainsi que le polymère massif est étudié par la DSC dans différentes conditions de température et de durée. Pour des températures inférieures à la T_g ($T_g - 20^\circ\text{C}$), le recuit des particules et leurs polymère massif correspondants a duré de quelques heures jusqu'à plusieurs jours. La calorimétrie à balayage différentiel a été utilisée afin de quantifier l'évolution de la forme des thermograms ainsi que le calcul de la recouvrance enthalpique au cours du vieillissement.

Dans une première partie de l'étude de l'effet du confinement, nous avons étudié l'effet du vieillissement physique dans le polymère confiné et le comparer au vieillissement du polymère massif correspondant. Dans les deux cas, nous avons calculé l'évolution de la recouvrance enthalpie dans les deux cas. Nous avons constaté que le vieillissement physique des particules présente un comportement différent par rapport à celui du polymère massif. Ceci suggère que la dynamique de la recouvrance du polystyrène confiné dans des particules est plus hétérogène que celle du polymère massif. Une explication de ce résultat pourrait être l'existence d'une couche mobile sur la surface des particules.

Dans une deuxième partie de cette étude, nous avons étudié le vieillissement physique dans des particules en suspension pour le même polymère confiné étudié à différents diamètres des particules. Un résultat similaire à celui trouvé dans le cas du vieillissement des polymères confinés dans la structure close-packed est observé pour le même polystyrène confiné. En plus on a remarqué que cette hétérogénéité est réduite lors de l'augmentation de la taille des particules. Ce résultat est en accord avec l'idée de l'existence d'une couche mobile en surface des particules. Pourtant, l'existence d'une telle couche mobile n'affecte pas la dynamique globale de la particule comme on l'a observé en étudiant la cinétique de fermeture des vides dans le chapitre 3.

CONCLUSION GENERALE