

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE FINE DU POLY OXYDE D'ÉTHYLÈNE EN
FONCTION DE LA TEMPÉRATURE PAR FTIR

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
CARL BERGERON

SEPTEMBRE 2011

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche, Dr. M. A. Mateescu et tout particulièrement ma co-directrice de recherche, Dr. Geneviève Delmas-Patterson avec qui j'ai eu la chance de travailler au cours des quelques années qu'aura duré cette maîtrise... Je vous remercie de votre patience et de votre extraordinaire générosité.

Je souhaite remercier Selenis Canada (anciennement *PTT Poly Canada*) pour le support financier et l'encouragement ainsi que pour m'avoir permis de concilier travail et étude à mi-temps.

Merci à Aymeric Potier et Étienne Perrier dont la qualité des travaux sur le PEO a inspiré cette recherche.

Finalement, un merci tout spécial à ma conjointe et à mes enfants pour leur support et leur grande patience. Merci d'avoir enduré les soirs et les week-ends (sans compter les vacances) occupés à étudier ou à travailler sur cette recherche qui m'a donné de la satisfaction.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xi
LISTE DES SYMBOLES.....	xiii
RÉSUMÉ.....	xvi
CHAPITRE I	
INTRODUCTION.....	1
1.1 L'état amorphe.....	1
1.2 Enchevêtrements et reptation.....	2
1.3 L'état cristallin.....	3
1.4 Modèle d'un polymère semi-cristallin à deux phases.....	5
1.5 Modèle d'un polymère semi-cristallin à trois phases.....	6
1.6 Origine de la troisième phase.....	7
1.7 Éléments de cinétique de cristallisation des polymères.....	9
1.8 Thermodynamique de fusion des polymères.....	13
1.8.1 Fusion en équilibre.....	16
1.8.2 Fusion en non équilibre.....	16
1.9 Thermodynamique de fusion des copolymères.....	19
1.10 Thermodynamique de dissolution des polymères.....	19
1.10.1 Dissolution en équilibre.....	19
1.10.2 Dissolution en non équilibre.....	20
1.11 Effet de la tension sur la trace de fusion.....	21

1.11.1 Tension externe.....	21
1.11.2 Tension interne (réseau chimique et physique).....	22
1.12 Méthodes d'investigation de la troisième phase.....	23
1.12.1 Analyse par FTIR.....	23
1.12.2 Analyse par calorimétrie.....	28
1.13 Poly (oxyde d'éthylène).....	31
CHAPITRE II	
ARTICLE 1: DEFORMATION, NETWORK AND AGING IN THE IR SPECTRA OF PEO.....	33
CHAPITRE III	
ARTICLE 2: IR SPECTRUM AS INDICATOR OF ORGANIZATION, NETWORK GROWTH AND ARRESTED MELTING IN PEO.....	71
CONCLUSION.....	111
BIBLIOGRAPHIE.....	114

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Représentation de chaînes de polymère dans l'état amorphe.....	2
1.2	Reptation.....	3
1.3	Schématisation du modèle à trois phases.....	6
1.4	Variation de l'enthalpie libre en fonction de la température lors de la cristallisation.....	9
1.5	Variation de l'énergie d'activation de la diffusion de la matière cristallisable entre T_g et T_m	10
1.6	Courbe donnant l'allure de la variation de la vitesse de cristallisation, N , en fonction de la température.....	11
1.7	Variation de l'énergie libre des phases solide et liquide en fonction de la température.....	15
1.8	Énergie libre, G , en fonction de la température, T , lors de la fusion de cristaux à l'équilibre.....	16
1.9	Énergie libre, G , en fonction de la température, T , lors de la fusion d'un polymère dans des conditions de non équilibre.....	

		17
1.10	Variation de la température de fusion du PE en fonction de la pression.....	18
1.11	Potentiel chimique, μ , en fonction de la température. Illustration des différences entre les températures de fusion T_m et de dissolution, T_d et $T_{d(\text{réseau})}$. Dissolution en équilibre (trait continu), dissolution non en équilibre (trait discontinu).....	20
1.12	Effet de la tension sur la trace de fusion avec des rampes de températures rapide (a), lente (b) et avec des fibres attachées aux extrémités (c). Les valeurs de T_m sont données à titre indicatif.....	22
1.13	Représentation de cellules DSC.....	28
1.14	Thermogramme un d'un polyéthylène naissant mesuré en calorimétrie lente ²⁹	30
1.15	Synthèse du PEO.....	31
2.1	Spectres entre 1500 et 700 cm^{-1} . a Échantillon recristallisé par traitement thermique à 30 °C (C). b Échantillon fondu (M). L'apparence des spectres de M ne change pas significativement lors de la rampe de température.....	60
2.2	Spectre de transition à 60 °C avant la fusion: Les deux régions contiennent des bandes de M et C. a Le spectre présente 13 bandes entre 1400-1200 cm^{-1} , alors qu'à $T = 30$ °C (FIG 1.1a) on ne voit que 5 bandes. b Le spectre présente 6 bandes entre 1070-875 cm^{-1} , alors qu'à $T = 30$ °C.....	61

2.3	Les bandes C-C dans la région 1090-1100 cm^{-1} comme indicateur de déformation dans la rampe de température. La déformation commence après le début de la rampe (entre 30 et 36 $^{\circ}\text{C}$) et continue jusqu'à plus de 25K dans la fondu, T_m étant tout juste au-dessus de 60 $^{\circ}\text{C}$	62
2.4	L'absorbance intégrée dans la région des flexions C-C-O entre 650 et 500 cm^{-1} en fonction de T. Chauffage (\blacktriangle) et refroidissement (\blacksquare). Tel que noté plus bas, l'absorbance intégrée pour la référence est de 2.5, valeur définitivement inférieure à l'absorbance intégrée du début de la rampe de température qui est de 3.8.....	63
2.5	Indicateurs d'organisation réseau à 1144 cm^{-1} , 956 cm^{-1} et histoire de l'échantillon a Therm-T b non apparent dans la référence....	64
2.6	Indicateurs d'organisation réseau à 1144 cm^{-1} , 956 cm^{-1} et histoire de l'échantillon a film préparé à partir d'un gel (2,3 μm) b Therm-T, spectre de transition à 60 $^{\circ}\text{C}$ (15 μm)	65
2.7	Spectres de films épais pendant le processus de vieillissement. a Pic multiple dans la région de la bande CO (27 μm), indicateur de réseau à 1144 cm^{-1} et 956 cm^{-1} b bande multiple dans la région du complexe CO (30 μm), indicateur de réseau c bande double dans la région du complexe CO (45 μm) d bande multiple dans la région des étirements CH_2 (56 μm).....	66
2.8	Thermogramme de fusion du PEO dans une rampe de température de 0,05 K/min entre 28 et 140 $^{\circ}\text{C}$	67

3.1	PE avec différentes histoires thermiques. a S-film préparé en solution. b Échantillon après fusion et cristallisation dans une rampe lente de température c PE naissant.....	96
3.2	a S-Film de PEO (référence). b PEO traité thermiquement. c PEO naissant.....	97
3.3	PEO P-film préparé à température inférieure à T_m a 3000-2640 cm^{-1} b 1500- 450 cm^{-1}	98
3.4	S-films dans le benzène, région 3000-2640 cm^{-1} . a Film mince de 54 μm . b Film épais de 91 μm	99
3.5	S-films dans le benzène, région 1500-750 cm^{-1} . a Film mince de 54 μm . b Film épais de 91 μm	100
3.6	S-films dans le benzène. Deux films d'absorbance relatives différentes pour la région 1500-750 cm^{-1} sensible à l'orientation entre. a Film mince de 5 μm . b Film épais de 45 μm	101
3.7	PEO solide, Rampe longue. a 3000-2640 cm^{-1} . b 1400-750 cm^{-1} ...	102
3.8	PEO fondu. a Rampe longue. b Rampe courte.....	103

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1.1	Valeur de l'exposant d'Avrami pour les différents types de cristallisation des polymères ¹³	13
2.1	Caractéristiques de la fusion d'échantillons de PEO dans différentes conditions.....	68
2.2	Valeurs relatives de coefficients d'absorptivité molaire de bandes sensibles à l'orientation pour le PEO.....	69
2.3	Variation de l'absorbance intégrée standard entre C et M pour deux régions larges et pour un doublet.....	70
3.1	Caractéristiques des Thermogrammes de fusion en calorimétrie standard et non-standard dans différentes conditions.....	104
3.2	Valeurs relatives de coefficient d'absorptivité, ϵ , pour des bandes sensibles à l'orientation du PEO.....	105
3.3	Spectres du PE et du PEO de différentes histoires thermiques.	106
3.4	Absorbances intégrées standards et non-standards des films de la série dans le benzène.....	108
3.5	Échantillons des rampes longues et courtes: Variation de la position et de la forme des bandes à T_m	109
3.6	Variation de la position de la ligne de base à 1200 cm^{-1} à T_m comme indication de la turbidité des échantillons des rampes	

longues et courtes..... 110

LISTE DES ABRÉVIATIONS

a-PS :	Poly (styrène) atactique polystyrène
ATR :	Spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée
DSC :	Calorimétrie différentielle à balayage
FTIR :	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
IR :	Infrarouge
NDA :	Absorbance non-différenciée
Non-Std :	non-standard
P4MP :	Poly (4-méthyl-pentane)
PE :	Poly (éthylène)
PEO :	Poly (oxyde d'éthylène)
PET :	Poly (éthylène téréphtalate)
P-film :	Film préparé par pressage mécanique
KBr :	Bromure de potassium
RMN ¹³ C :	Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du carbone 13
RT :	Température de la pièce
S-film :	Film préparé en solution
Std :	Standard

T-ramp : Rampe de température

Therm-T : Traité thermiquement

UHMW : Poids moléculaire très élevé

LISTE DES SYMBOLES

A :	Absorbance
P :	Pression
T_m :	Température de fusion
X_c :	Cristallinité
k :	Constante de Boltzmann
T :	Température
T_g :	Température de transition vitreuse
T_c :	Température de cristallisation
K_g :	Constante de vitesse de germination
t :	Temps
r :	Rayon
C :	Constante de croissance sporadique
ρ_a :	Densité de la phase amorphe
n :	Exposant d'Avrami
ΔG_m :	Différence d'enthalpie libre de fusion
ΔH_m :	Différence d'enthalpie de fusion
ΔS_m :	Différence d'entropie de fusion entropie

H_l :	Enthalpie liquide
H_c :	Enthalpie cristalline
S_l :	Entropie liquide
S_c :	Entropie cristalline
G :	Enthalpie libre
$T_{m\text{cop}}$:	Température de fusion du copolymère
$T_{m\text{o}}$:	Température de fusion de l'homopolymère
n_a :	Fraction des unités cristallisables
T_d :	Température de dissolution
μ :	Potentiel chimique
θ :	Fraction volumique
ϵ :	Coefficient d'absorptivité molaire
d :	Densité solide
l :	Longueur
S_L :	Profil du spectre Lorentzien
n_m :	Fréquence d'absorbance maximale la fréquence est elle n non v ?
S_G :	Profil du spectre Gaussien
Dn_G :	Demi-longueur du spectre Gaussien
S_v :	Profil du spectre de type Voigt
R_{yz} :	Rapport de dichroïsme
C_p :	Capacité calorifique

C_{pc} :	Capacité calorifique de la phase cristalline
C_{pa} :	Capacité calorifique de la phase amorphe
v :	Vitesse
C :	État cristallin
M :	État fondu
ρ :	Densité
ρ_c :	Densité cristalline
ρ_l :	Densité liquide
ΔG^* :	Enthalpie libre
E_D :	Énergie d'activation de la diffusion de la matière cristallisable au travers de la limite de phase
M_c :	Poids moléculaire critique
N :	Vitesse de germination sporadique
N_0 :	Nombre d'éléments cristallisables capables de donner des germes

RÉSUMÉ

L'observation en calorimétrie lente du comportement du polyéthylène et d'autres polyoléfinés lors de la fusion et lors de la cristallisation a permis d'identifier des indicateurs de déformation et de relaxation. La présence de ces mêmes phénomènes est attendue pour le poly (oxyde d'éthylène) lorsque soumis au même traitement.

Les présents travaux portant sur l'analyse IR du PEO dans l'état solide et dans l'état fondu furent motivés par les recherches précédentes du laboratoire du Dr. Geneviève Delmas-Patterson sur le polyéthylène et l'amylose. Dans le cas de l'amylose, l'intérêt était principalement orienté vers la fraction déformable du réseau ainsi que sur les états de non équilibre. Pour le PE, les analyses en FTIR et en calorimétrie lente ont mené à la détermination de la composition phasique à RT après différentes histoires thermiques et aussi en fonction de la température. À l'aide de la FTIR, il est possible d'obtenir, avec un certain degré de confiance, la teneur en fraction ordonnée, désordonnée et tendue dans un échantillon.

La possibilité d'observer les mêmes concepts pour le PEO que pour le PE et l'amylose à l'aide de traitements thermiques et des techniques telles que la FTIR et la calorimétrie lente semblait pertinente. Le développement de tension pendant le vieillissement, à travers des changements de phases initiés par des traitements thermiques ou par les interactions entre molécules est intéressant à suivre et peut ouvrir des pistes d'information permettant de mieux comprendre les mélanges complexes à base de PEO.

Les spectres IR sont utilisés dans cette recherche pour avoir une information sur la morphologie du PEO. Contrairement à d'autres polymères, des modifications apparemment modestes de l'histoire du film ont un effet remarquable sur l'organisation des chaînes et le spectre IR.

Grâce à la présence de liaisons non polaires ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) et polaires ($\text{CH}_2\text{-O}$) dans la séquence, le PEO a des propriétés uniques, révélées par son spectre. Pour caractériser les vibrations, on compare habituellement les spectres des échantillons préparés différemment, en solution ou soumis à une force mécanique (pression ou étirement). Dans ce travail, nous avons procédé différemment en utilisant une rampe de température pour modifier l'échantillon. Ceci a l'avantage d'être un processus

contrôlé de création de tension pendant l'expansion du matériau. La rampe lente permet -mieux que les rampes rapides habituelles- d'accéder à de nouveaux états d'équilibre entre les chaînes. L'état fondu est ainsi atteint graduellement. Nous avons utilisé deux vitesses de chauffe qui conduisent à des spectres différents. De façon très inattendue, un autre paramètre s'est révélé capable de changer le spectre et la morphologie de films analysés à température ambiante. C'est l'épaisseur du film qui a un effet sur la cinétique d'évaporation du solvant.

Dans la première partie, il est question des effets de déformations modérées durant la cristallisation et de la mise en évidence de bandes sensibles à la déformation observées lorsqu'un film de PEO est soumis à un cycle de fusion et de cristallisation. Dans la seconde partie, les résultats obtenus avec le PEO sont comparés avec ceux obtenus par notre laboratoire sur le polyéthylène. Il est aussi question de l'effet inattendu de l'épaisseur des films et de l'observation en FTIR d'un film de PEO soumis à une fusion très lente.

Il ressort des travaux menés sur le PEO en fonction de la température que les effets augmentent lors de l'augmentation de la température et diminuent lorsque la température diminue. Trois phénomènes apparaissent comme des conséquences de la rampe de température soit, tout d'abord l'observation de nouvelles bandes sensibles à la température dans la région $1090-1100\text{ cm}^{-1}$, ce dans l'état solide et dans l'état fondu. Ensuite, des signaux spécifiques dans la région $500-650\text{ cm}^{-1}$. Finalement, la variation modeste, mais inattendue de l'absorbance intégrée dans le PEO fondu entre les températures de fusion et de cristallisation est à mettre en parallèle avec les effets thermiques observés par calorimétrie quand une rampe lente de température remplace la rampe rapide standard.

L'observation de bandes larges et d'absorbance non différenciée dans l'état fondu plus importante chez les échantillons traités thermiquement et aussi l'augmentation de bandes fines est associée avec la formation d'un réseau. En incluant l'absorbance non différenciée, la différence d'absorbance totale entre l'état solide et l'état fondu est négligeable, laissant croire que la perte d'organisation cristalline à grande distance pendant la fusion est remplacée par de l'ordre à petite distance dans le polymère.

Dans la deuxième partie de ce mémoire, les spectres du PEO sont comparés avec ceux du PE naissant et ceux d'échantillons soumis à différentes histoires telles que des films préparés en solution, des films préparés à l'aide d'une presse, des films traités thermiquement. Il s'avère que certaines caractéristiques sont communes entre le PEO et le PE.

Les spectres des films de PEO d'épaisseur variant de 5 à 90 μm , préparés en solution, ne permettent pas comme on l'aurait attendu de mesurer le coefficient d'absorption de certaines bandes. Cette caractéristique est due à la sensibilité de

celles-ci à la conformation des chaînes qui elle-même dépend de petites différences dans l'histoire de l'échantillon. L'évaporation lente du solvant dans un film épais favorise la formation d'un réseau dont les jonctions sont faites des interactions coopératives entre les groupes $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{-O}$ des chaînes. La présence de bandes multiples, la réduction de l'absorbance du complexe carbone-oxygène ainsi que la présence d'absorbance non différenciée sont aussi des indications d'une organisation en réseau ordonné à petite distance dans le matériau.

Finalement, le traitement à très faible vitesse (0.05 K/min) entre 33 et 140 °C d'un film de PEO permet d'observer un phénomène de fusion incomplète interprété comme la formation spontanée d'une morphologie de type verre créant un réseau ordonné à petite distance suffisamment fort pour restreindre le mouvement des chaînes même au-delà de la température de fusion du polymère.

Mot clés : Poly (oxyde d'éthylène), réseau, FTIR

CHAPITRE I

INTRODUCTION

La morphologie d'un système macromoléculaire est essentiellement déterminée par la régularité moléculaire (enchevêtrement des motifs constitutifs et régularité configurationnelle) ainsi que par les conditions de l'accès à l'état solide. De multiples situations peuvent exister entre l'état amorphe, désordonné, (correspondant à l'entropie maximale d'un système macromoléculaire) et le monocristal, ordonné, dont les seules imperfections sont liées au repliement des chaînes et à l'irrégularité moléculaire de leurs extrémités. Les différentes situations seront successivement examinées.

1.1 L'état amorphe

L'état amorphe peut être schématiquement considéré comme résultant de l'interpénétration de chaînes dont la longueur est suffisamment importante pour créer des enchevêtrements stables. Les chaînes dans l'état amorphe ont une conformation en pelotes statistiques. Au niveau microscopique, cela confère à ces systèmes une homogénéité de l'indice de réfraction dans le milieu qui est responsable, en particulier, de la transparence à la lumière visible. Tel qu'illustré dans la figure 1.1, les chaînes suffisamment longues (ou de poids moléculaires suffisamment élevé) peuvent former des enchevêtrements stables qui restreignent l'écoulement du polymère fondu (Mark, 2006). Ces enchevêtrements sont importants et influencent les propriétés viscoélastiques, la viscosité ainsi que les propriétés mécaniques comme la relaxation à la contrainte, le fluage et la formation de fissure.

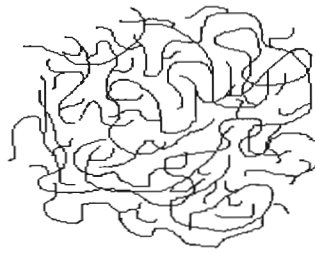


FIG 1.1 Représentation de chaînes de polymère dans l'état amorphe

La présence de régions amorphes dans un polymère semi-cristallin s'explique ainsi : l'impossibilité des chaînes de cristalliser par suite, soit de l'existence de défauts au niveau moléculaire, soit d'une difficulté des chaînes à se déenchevêtrer à partir de l'état fondu. Dans le premier cas, un refroidissement rapide (trempe) fige l'état fondu désordonné.

La longueur minimale d'une chaîne de polymère ou le poids moléculaire critique, M_c , permettant la formation d'enchevêtrements stables dépend de la flexibilité de la chaîne ainsi que de l'encombrement stérique. Dans le cas du PEO, $M_c = 5\,870$ g/mol alors que pour le PE et le a-PS les M_c sont respectivement de 3 480 et 31 200 g/mol (Mark, 2006).

1.2 Enchevêtrements et reptation

Tel qu'illustré par la figure 1.1, les chaînes des macromolécules peuvent être suffisamment longues pour être capables de former des enchevêtrements stables qui restreignent l'écoulement des polymères de haut poids moléculaire ou ceux dont les chaînes peuvent faire des interactions spécifiques du type liaison hydrogène. Les enchevêtrements sont significativement importants quant à leur relation avec les propriétés viscoélastiques et mécaniques des matériaux polymères.

Dans l'état fondu une chaîne peut se mouvoir localement par des mouvements de type Brownien restreints par les contraintes imposés par la présence des chaînes voisines. Le mouvement peut être associé, par analogie, au mouvement d'un serpent.

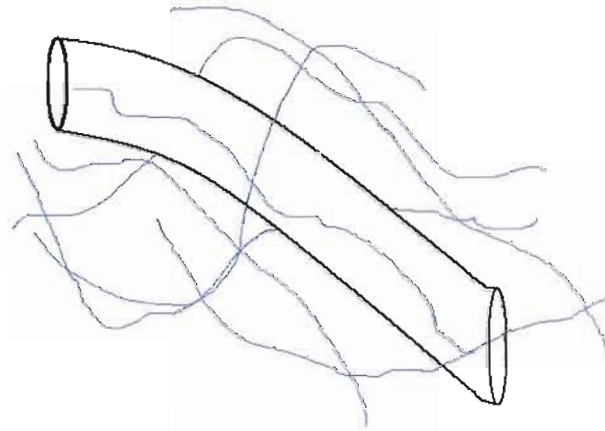


FIG 1.2. Reptation

La figure précédente illustre le phénomène de reptation des chaînes macromoléculaires. Les chaînes sont représentées par les lignes fines alors que le tube représente l'espace dans lequel la chaîne peut se mouvoir localement en absence de contrainte.

Le diamètre de ce tube, qui correspond, à la distance moyenne entre les enchevêtrements, est plus grand que celui de la chaîne. Par exemple le diamètre du tube est de l'ordre de 3.5 nm pour le polyéthylène et de 8 nm pour le polystyrène (Fontanille et Gnanou, 2002).

1.3 L'état cristallin

Les polymères semi-cristallins refroidis à partir de l'état fondu s'organisent en structures cristallines régulières, mais ils contiennent aussi une phase amorphe. Ces polymères cristallins possèdent des organisations moins parfaites que les cristaux obtenus à partir de molécules de plus faible masse molaire ou de macromolécule obtenue par cristallisation à partir de solutions. Pour l'étude fondamentale, on utilise une solution pour former la fraction cristalline (Mark, 2006).

L'unité de base d'un polymère cristallin est la lamelle qui consiste en des rangés de chaînes pliées. L'arrangement des chaînes pliées peut se faire de différentes façons, soit repliement adjacent, non adjacent ou irrégulier (Fontanille et Gnanou, 2002).

L'épaisseur des lamelles est généralement de l'ordre de 10 à 20 nm ce qui correspond, pour le poly oxyde d'éthylène, à environ 40 à 80 unités répétitives (Wunderlich, 1980).

L'état fondu permet la coexistence de nombreuses conformations d'énergie voisines. En abaissant la température en dessous de T_m , les conformations ordonnées de plus faibles énergies sont favorisées et les chaînes sont libres de s'organiser en structures lamellaires. Pour le polyéthylène et d'autres polymères vinyliques, la conformation de plus basse énergie est la conformation en chaînes étirées ou en zig-zag (Fontanille et Gnanou, 2002).

La cinétique du processus de cristallisation joue un rôle important, lié à la nécessité de désenchevêtrement des chaînes avant l'arrangement régulier. Ainsi, certains polymères de structure moléculaire régulière et donc potentiellement aptes à la cristallisation, s'avèrent totalement incapables de cristalliser en raison de leur inaptitude au désenchevêtrement.

Les monocristaux sont obtenus à partir de solutions diluées soit par abaissement de la température, soit par évaporation d'un solvant de médiocre qualité qu'on refroidit ou par évaporation du solvant. La présence d'un diluant diminue la viscosité du milieu et accroît la capacité du système à cristalliser. À partir des solutions concentrées, ils conduisent à la formation de structures sphérolitiques, avec possibilité d'incorporation des molécules de solvant dans les régions amorphes du sphérolite (Mark, 2006).

La cristallisation se développe à partir de germes répartis aléatoirement dans la masse du matériau. Deux étapes consécutives sont nécessaires à la formation des cristaux soit, la germination (ou nucléation) et la croissance des cristaux (Fontanille et Gnanou, 2002).

La germination se produit selon deux mécanismes dépendamment de la pureté et des conditions de recristallisation. La germination homogène résulte du mouvement des chaînes dans une phase homogène. Cependant, ce processus est peu probable et intervient lorsque la température du système est nettement inférieure à la température de fusion et qu'une

séquence d'une chaîne cristallisable a adopté une conformation régulière dont le niveau énergétique est inférieur à celui du polymère fondu (Fontanille et Gnanou, 2002). La germination hétérogène est considérée comme le processus unique de production des germes. Les hétérogénéités de différentes natures (résidus catalytiques, extrémités de chaînes, poussières ou autres) agissent comme points de nucléation.

La croissance des sphérolites à partir de l'état fondu ou dans les solutions concentrées se fait en deux temps. Le germe induit une croissance monocristalline sous forme de lamelle en ensuite la croissance intervient par le développement latéral de deux arrêtes opposées pour former des sphérolites (Nedkov et Atanasov, 1983). En solution très diluée, la formation des sphérolites n'est pas favorisée.

1.4 Model d'un polymère semi-cristallin à deux phases

Le polymère semi-cristallin décrit suivant ce modèle consiste en une phase cristalline ordonnée et en une seconde phase désordonnée laquelle est considérée tel un liquide. En accord avec cette description l'équation décrivant l'additivité des volumes spécifiques prend la forme suivante :

$$1/\rho = X_c/\rho_c + (1-X_c)/\rho \quad (\text{eq. 1.1})$$

Où ρ , ρ_c , ρ_l et X_c représentent respectivement la densité du polymère, celles des phases cristalline et liquide et la cristallinité du polymère.

La cristallinité d'un échantillon est définie à partir de la fraction d'ordre à grande distance qu'il contient. En supposant que la fraction qui n'a pas d'ordre à grande distance est amorphe, on peut mesurer la cristallinité par trois procédures distinctes qui sont, soit la densité, soit la chaleur de fusion soit la diffraction des rayons-X. Les caractéristiques de la région totalement cristalline sont connues en général par extrapolation ou bien en utilisant les propriétés des molécules modèles. Puisque les valeurs de X_c mesurées à l'aide de ces différentes techniques sont assez concordantes, il est accepté que ce modèle à deux phases est satisfaisant (Wunderlich, 1973, 1976, 1980).

Cependant ce modèle type macroscopique donne peu d'information sur la morphologie fine de la phase désordonnée.

La morphologie des chaînes qui joignent les cristallites joue un rôle important dans les propriétés des polymères. Toutefois, comme les techniques d'analyse des phases dépourvues d'ordre à grande distances sont rares et indirectes, peu d'information sur la morphologie fine existe dans la littérature.

1.5 Model d'un polymère semi-cristallin à trois phases

Malgré l'accord entre les valeurs de cristallinité obtenues en DSC, en densité ou par diffraction des rayons-X, on a reconnu assez tôt que ce modèle était un peu simplifié et qu'il existait une phase, ou même des phases, aux propriétés intermédiaires entre celles de la partie amorphe et de la partie cristalline. Dans le cas d'un polymère cristallisé en solution, dont les cristaux sont sous forme de lamelles, la phase inter lamellaire constitue la troisième phase. La figure 1.3 schématise des chaînes ordonnées ainsi que des chaînes enchevêtrées et semi-ordonnées dans la phase inter lamellaire. Ces dernières sont représentées par les petits carrés dans la figure 1.3.

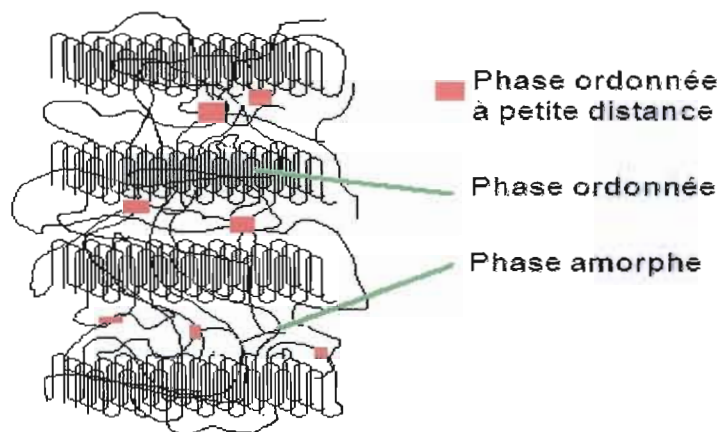


FIG 1.3 Schématisation du modèle à trois phases

La troisième phase, dont la mobilité est intermédiaire au deux autres est appelée interlamellaire ou interstitielle (De Gennes, 1984; Brenner et Rudin, 1992; Kitamaru, Horii et Murayama, 1986). Elle a été caractérisée surtout par des méthodes telles la RMN ^{13}C et la spectroscopie Raman (Kitamaru, Horii et Murayama, 1986) qui recourent à des simulations spectrales. Ces simulations sont nécessaires car les pics représentant les trois phases se superposent. Une seule méthode, développée sur les gels de PE, permet d'identifier la troisième phase sans simulation (Phuong-Nguyen et Delmas, 1994) lorsqu'un échantillon est soumis à une augmentation constante de tension, un fractionnement en fonction de la réponse à la tension va se produire. Cette propriété est utilisée dans la technique de calorimétrie lente qui détecte les effets thermiques associés aux changements de phase sous tension. Cet accroissement de tension indique la présence d'enchevêtrements dans l'échantillon. L'explication est la suivante : les enchevêtrements contenus dans le polymère forment des nœuds plus ou moins tendus. Lorsqu'on gonfle les chaînes, soit par l'ajout d'un solvant soit par l'augmentation de la température, on tire sur les chaînes ce qui a pour effet de resserrer les nœuds et d'accroître la tension dans l'échantillon. L'existence d'enchevêtrements dans les polymères est un phénomène reconnu mais ses effets sur les propriétés thermiques ont souvent été négligés.

1.6 Origine de la troisième phase

Considérons, par exemple, de l'éthylène polymérisé en-dessous de la température de fusion du polyéthylène, les chaînes en croissance s'associent pour former des cristaux (orthorhombique et une faible quantité de monoclinique). Le désenchevêtrement qui se fait lors de la cristallisation à partir d'une solution diluée est incomplet dû à la mobilité réduite des chaînes. Due à la réduction de mobilité, les chaînes sont entremêlées dans une proportion qui dépend des conditions de polymérisation.

Le transfert de chaleur rapide durant la polymérisation génère initialement un globule fondu de polymère à la surface du catalyseur qui se développe quand des unités de monomères sont ajoutées. Puisqu'il y a de nombreux sites de polymérisation proches les uns des autres, il y a une grande probabilité pour que les chaînes de polymère de différents

globules s'enchevêtrent au fur et à mesure que les globules se rencontrent et avant que la cristallisation ne commence. Une cristallisation ultérieure se déroule après que les couches externes soient suffisamment éloignées des sites catalytiques. Ce matériau cristallisé est continuellement déplacé et déformé par le centre du globule étendu et donc la cristallisation a lieu en milieu sous tension dans le fondu. Il en résulte une structure globale tendue du polymère (Chanzy et al., 1973; Chanzy, Bonjour et Marchessault, 1974). Il a été noté précédemment que les cristaux obtenus sous les conditions de tension ont une morphologie différente de ceux obtenus à partir de solutions (Chanzy, Bonjour et Marchessault, 1974; Nedkov et Atanasov, 1983). Donc les échantillons de PE naissant ont une morphologie et un comportement de fusion similaire à ceux du PE cristallisé sous tension. Comme détaillé plus loin, la tension dans les chaînes enchevêtrées et ordonnées déplace la température de fusion vers les hautes températures.

Le concept de tension dans les polymères semi-cristallins n'est pas unique aux matériaux naissants. En général, il y a plusieurs autres façons d'introduire de la tension dans les polymères.

- a) Elle peut être introduite dans un film par étirement. La température de fusion d'un film étiré devient plus élevée que celle d'un film non étiré, lorsque la tension est maintenue durant la fusion.
- b) Elle peut être introduite dans les chaînes par des réseaux chimiques par gonflement avec un solvant.
- c) Elle peut être introduite par des réticulations physiques dues aux enchevêtrements de chaînes.

Lors de la fusion du réseau physique, des phénomènes complexes, tels que l'augmentation du volume (20% pour le PE), se déroulent. Cela fait augmenter la tension dans la rampe de température avant, pendant et après la fusion (Smook et Pennings, 1984). En raison des chaînes enchevêtrées, la température du maximum du pic de fusion dans la DSC est différée à plus haute température comme résultat du processus d'expansion. Donc le

changement de phase entre l'état cristallin et l'état fondu a un effet similaire à celui qu'aurait un solvant sur la température de dissolution d'un polymère réticulé.

1.7 Élément de cinétique de cristallisation des polymères

La cinétique de cristallisation à partir de milieu fondu fut étudiée par Avrami et adaptée aux polymères. En ce qui concerne la germination, il est nécessaire de considérer l'influence de la température. Dans le cas de la germination sporadique la vitesse, N , exprimée en nombre de germes formés par unité de temps et de volume, est donnée par (Smook et Pennings, 1984) :

$$N = N_0 \exp [(E_D/kT) + (\Delta G^*/kT)] \quad (\text{eq. 1.2})$$

Dans cette relation, N_0 est le nombre d'éléments cristallisables capable de donner des germes, E_D est l'énergie d'activation de la diffusion de la matière cristallisable au travers de la limite de phase et ΔG^* est l'enthalpie libre de cristallisation d'un germe de taille critique. Notons qu'en fonction de la température E_D et ΔG^* se comportent différemment. E_D diminue alors que ΔG^* augmente.

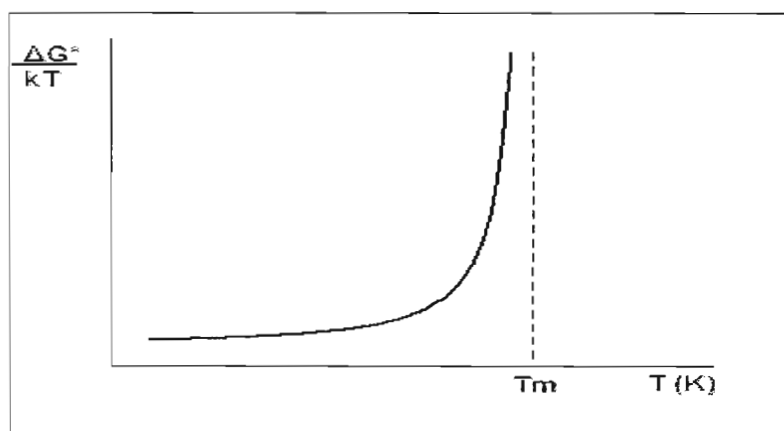


FIG 1.4 Variation de l'enthalpie libre en fonction de la température lors de la cristallisation (Wunderlich, 1973)

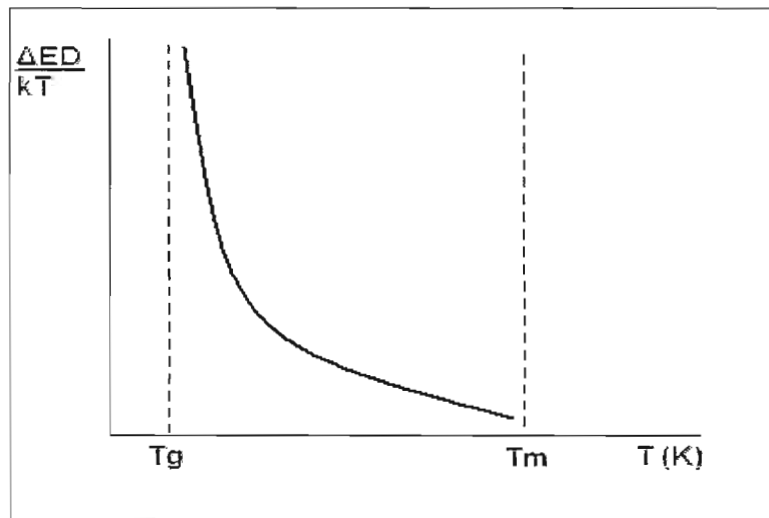


FIG 1.5 Variation de l'énergie d'activation de la diffusion de la matière cristallisable entre T_g et T_m (Wunderlich, 1973)

La figure 1.4 montre que l'enthalpie libre devient défavorable à la germination lorsque la température avoisine la température de fusion. Par contre, ΔE_D se comporte différemment parce que la mobilité des entités cristallisables augmente avec la température. Cependant, près de T_g , la viscosité élevée empêche la diffusion.

La combinaison des deux courbes permet de définir l'allure de l'influence de la température sur la vitesse de germination secondaire et aussi de la cristallisation. La germination est maximale à une température située entre les températures de transition vitreuse et la température de fusion.

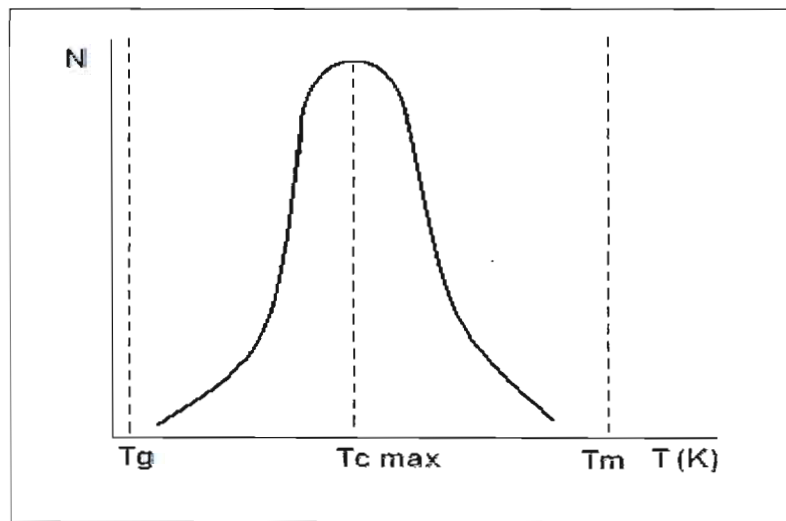


FIG 1.6 Courbe donnant l'allure de la variation de la vitesse de cristallisation, N , en fonction de la température (Wunderlich, 1973)

L'étude expérimentale des cinétiques de cristallisation est très délicate à réaliser car cette étape se superpose à celle de croissance. Les études conduites à des températures légèrement inférieures à T_m , où le terme $\Delta G^*/kT$ est prépondérant, montrent deux types de situations (Fontanille et Gnanou, 2002). Premièrement, la germination instantanée dès que la température est atteinte, ce qui correspond à une indépendance vis-à-vis le temps. C'est aussi cette situation qui prévaut lorsqu'on ajoute au système, des germes en quantité très supérieure à celle résultant d'une germination sporadique. Deuxièmement, il y a la dépendance directe d'ordre 1 par rapport au temps, la germination pouvant être représentée par la relation suivante où K_g représente la constante de vitesse de germination.

$$N = K_g t \quad (\text{eq. 1.3})$$

Cette relation ne tient pas compte de la quantité de matière cristallisable. Elle ne s'applique qu'au début du processus, c'est-à-dire avant que la croissance ne consomme la matière cristallisable en proportion importante.

En ce qui concerne l'étape de croissance, on constate que la croissance du rayon, r , d'un sphérolite est linéaire dans le temps. L'observation doit cependant être réalisée à $T_c > T_g$.

Dans l'équation 1.4, C correspond à la constante de croissance. Cette relation implique que la cinétique de croissance n'est pas contrôlée par les phénomènes de diffusion de matières cristallines ou de la diffusion de l'énergie libérée par la cristallisation.

$$r = Ct \quad (\text{eq. 1.4})$$

La plupart des études cinétiques de cristallisation isotherme sont réalisées par dilatométrie et l'équation d'Avrami permet de relier l'évolution de la masse volumique globale du système (ρ), à la suite du phénomène. Les mesures sont d'autant plus précises que la différence entre la masse volumique de la phase cristalline (ρ_c) et celle de la phase amorphe (ρ_a) est grande.

L'équation 1.5 est connue sous le nom de relation d'Avrami où X_c représente la fraction cristalline et l'exposant n est l'exposant d'Avrami. Cet exposant donne une information sur le processus de la germination et sur celui de la croissance des sphérolites.

$$\ln(1-X_c) = kt^n \quad (\text{eq. 1.5})$$

La relation ci-dessus n'est valable que pour le tout début de la cristallisation car elles ne prennent pas en compte la consommation de la matière cristallisable. Aussi, la croissance s'arrête lorsque les sphérolites se rencontrent. En réalité, il est très rare (Fontanille et Gnanou, 2002) d'obtenir des valeurs entières pour les exposants d'Avrami, suggérant qu'il existe des processus parallèles et/ou concurrents, aussi bien pour la germination que pour la croissance des zones cristallines.

Tableau 1.1 Valeur de l'exposant d'Avrami pour les différents types de cristallisation des polymères (Fontanille et Gnanou, 2002)

Morphologie des zones cristallines	Types de germination	Exposant d'Avrami
Sphérolites	Sporadiques	4
Sphérolites	Instantanée	3
Disques	Sporadiques	3
Disques	Instantanée	2
Bâtonnets	Sporadiques	2
Bâtonnets	Instantanée	1

1.8 Thermodynamique de fusion des polymères

La thermodynamique de fusion des petites molécules est bien établie et peut s'appliquer à celle des macromolécules. L'enthalpie libre de fusion peut être représentée par la relation suivante :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{eq. 1.6})$$

Parce qu'à l'équilibre des phases solide et liquide, $\Delta G_m = 0$, on peut relier l'enthalpie de fusion ΔH_m à l'entropie de fusion, ΔS_m par la relation suivante (Cowie, 1991) :

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m \quad (\text{eq. 1.7})$$

La valeur de la température de fusion, T_m , pour les polyoléfines est due à deux facteurs. Tout d'abord, la cohésion des molécules faites de groupements non polaires est faible ce qui conduit à une faible valeur de ΔH_m . Ensuite, la fusion apporte une contribution

à l'entropie qui n'existe pas pour les petites molécules, c'est l'entropie conformationnelle ΔS_m .

La mesure de T_m pour une petite molécule est une caractéristique de cette molécule et la variation du T_m indique la présence d'impuretés. Au contraire, la température de fusion d'une macromolécule peut varier de 5 à 10 °C pour un polymère pur. L'origine de cet effet vient d'une caractéristique propre aux molécules en chaînes soit l'existence d'états métastables (Wunderlich, 1973). On peut induire des états métastables dans un matériau polymère en changeant la manière de le fondre ou de le recristalliser. Par exemple, si le solide contient des cristaux imparfaits ΔH_m diminue de même que T_m . Aussi, la valeur de ΔS_m peut être changée par une pression extérieure sur le système. Elle diminue avec la pression qui affecte davantage la phase liquide que la phase solide. L'effet d'une tension entre les chaînes, qui peut exister sans pression externe, consiste à diminuer ΔS_m et donc, à augmenter T_m . Si on change l'ordre soit dans la phase solide, soit dans la phase liquide, on modifie ΔS_m et on peut augmenter ou diminuer T_m . L'ordre dans les macromolécules ne se prêtant pas à une définition simple, sera discuté plus loin.

De l'équation 1.6, on peut obtenir la relation suivante :

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m = (H_l - H_c) / (S_l - S_c) \quad (\text{eq. 1.8})$$

Où H_l et H_c tiennent pour les paramètres enthalpiques du liquide et du cristal alors que S_l et S_c représentent les paramètres entropiques du liquide et du cristal. Ainsi, les effets d'enthalpie et d'entropie déterminent le point de fusion d'équilibre d'un cristal polymérique. Alors que les valeurs élevées de ΔH_m mènent à des valeurs plus élevées de T_m , les effets entropiques ne doivent pas être ignorés et ils peuvent même influencer les valeurs de T_m . Par exemple, la présence d'interactions stables comme des interactions de Van der Waals ou des liaisons hydrogène contribuent à diminuer le paramètre entropique augmentant ainsi la valeur de la température de fusion.

L'énergie libre d'un cristal est plus faible que celle de l'état liquide lorsque la température est en-dessous de la température de fusion. La figure 1.7 schématise le changement d'énergie libre des états cristallin et liquide en fonction de la température. On

note que le processus de formation d'un cristal est spontané en-dessous de T_m . Alors qu'inversement, la fusion du cristal est spontanée au-dessus de T_m . À la température de fusion, les conditions d'équilibre existent entre le cristal et le liquide alors que les deux phases ont la même valeur de G et que $\Delta G = 0$.

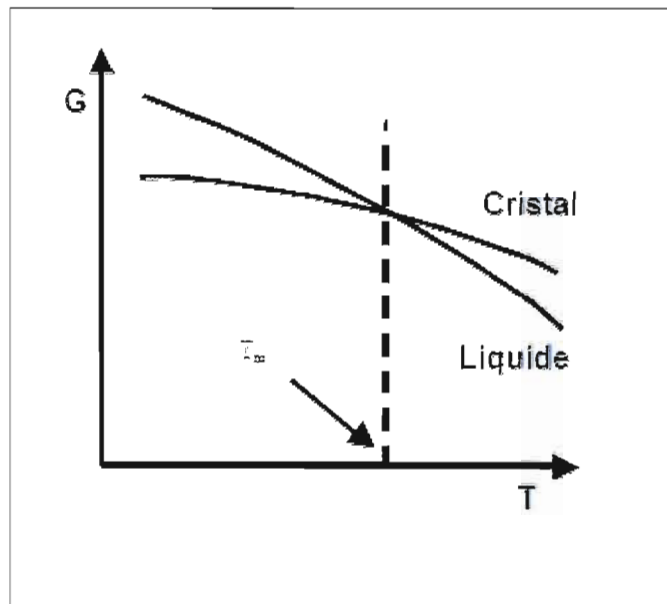


FIG 1.7 Variation de l'énergie libre des phases cristalline et liquide en fonction de la température (Wunderlich, 1973)

La différence est grande entre les systèmes idéaux, qui sont proches des monocristaux, et les polymères semi-cristallins. En effet, la présence d'impuretés, de défauts structuraux ou même de nœuds ou de boucles, résultat de l'enchevêtrement des chaînes, abaisse fortement la régularité des assemblages cristallins. Il en résulte un affaiblissement des interactions moléculaires et donc un abaissement des températures de fusion.

1.8.1 Fusion en équilibre

La variation de l'énergie libre en fonction de la température $G(T)$ pour les phases solide et liquide explique le changement de phase solide-liquide. On voit sur la figure 1.8, qu'à la température de fusion, T_{m0} , l'énergie libre du liquide est plus basse que celle du solide. T_{m0} qui est désignée pour un cristal parfait est obtenue dans le cas du PE par extrapolation des T_m à une longueur de chaîne infinie des alcanes linéaires. Dans ce cas simple où le solide et le liquide sont purs, et à leur minimum d'énergie libre, il existe une seule température de fusion. Le solide fond de façon coopérative sur un petit intervalle de température. Si le cristal n'est pas parfait, son énergie libre est plus haute et la valeur de T_m est plus basse.

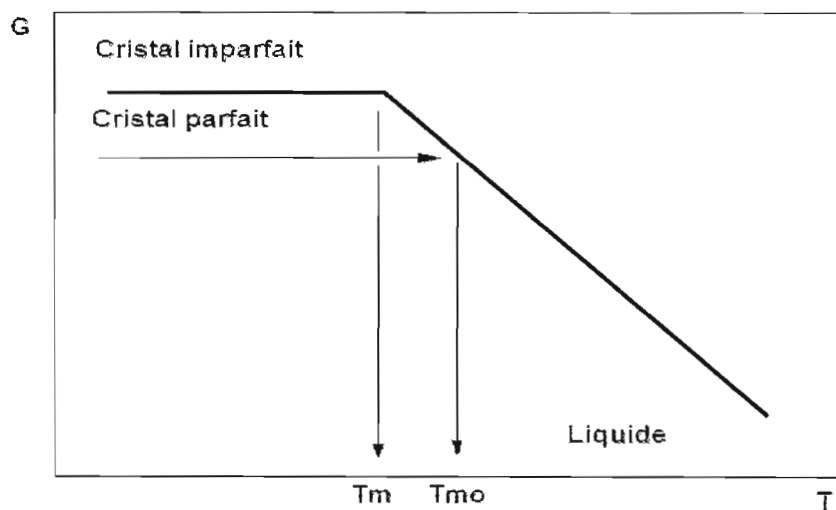


FIG 1.8 Énergie libre, G , en fonction de la température, T , lors de la fusion de cristaux à l'équilibre (Wunderlich, 1973)

1.8.2 Fusion en non-équilibre

Les molécules en chaînes, soit à l'état solide, soit à l'état fondu, existent dans des états métastables de plus haute énergie. Les interrelations entre $G_{(s)}$ et $G_{(l)}$ se font sur un

domaine de température selon que le non équilibre change. La présence d'enchevêtrements entre les chaînes, ajoutée à la difficulté de faire des rotations rend ces états stables pendant de longues périodes non seulement à la température ambiante mais jusqu'à T_m , et même au delà. Le processus de fusion peut être plus complexe que celui décrit dans la figure 1.9. Les traces de fusion rapide présentent assez fréquemment deux pics correspondant respectivement à la fusion des cristaux non réarrangés (T_m basse) et rendus plus parfaits (T_m hautes). Lorsque les molécules dans l'état fondu ne peuvent pas prendre leur conformation de plus basse énergie, la courbe $G(T)$ qui les caractérise, montrée à la figure 1.10, se trouvera à une valeur élevée que celle du fondu en équilibre. En conséquence, la température de fusion sera au-dessus de T_{m0} . Le fondu peut relaxer en partie durant la fusion.

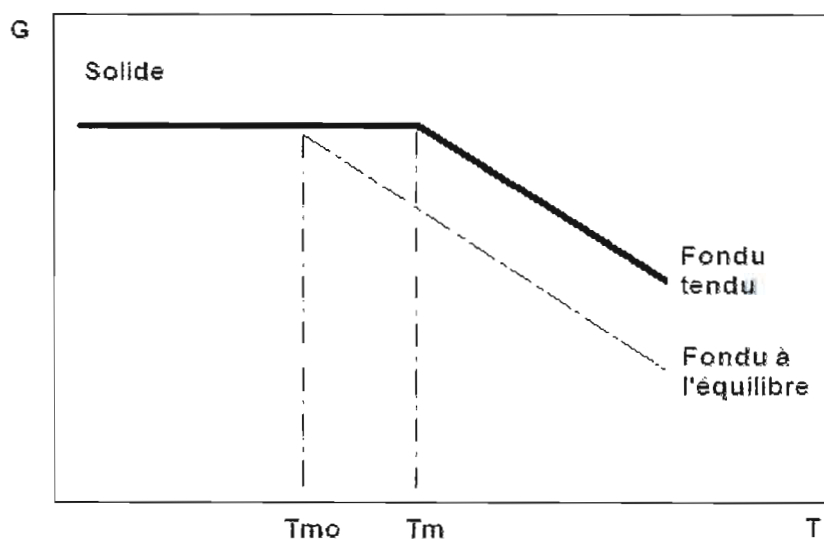


FIG 1.9 Énergie libre, G , en fonction de la température, T , lors de la fusion d'un polymère dans des conditions de non-équilibre (Phuong-Nguyen, 1990)

Finalement, le pic sera large en raison de l'hétérogénéité et de la transformation du fondu pendant le processus de fusion. Dans ce cas, l'étalement de la fusion, c'est-à-dire la forme de l'endotherme, dépendra de la vitesse de la rampe de température, v .

Le diagramme $G(T)$ indique que l'existence des états métastables a le même effet sur le changement de phase qu'une augmentation de pression (Wunderlich, 1973). Pour le PE, le diagramme de phase en fonction de la tension a été mesuré et est reproduit sur la figure 1.10 ci-dessous.

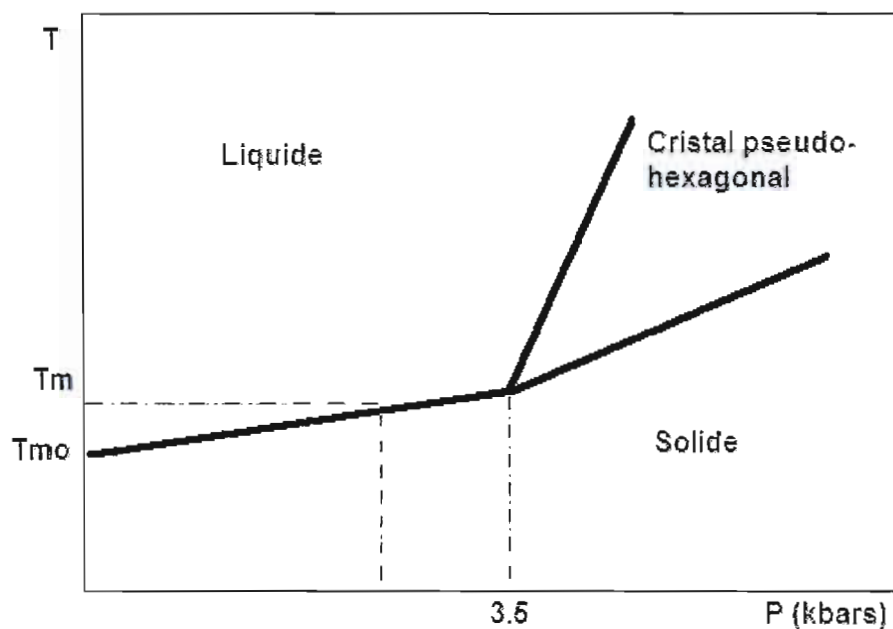


FIG 1.10 Variation de la température de fusion du PE en fonction de la pression (d'après Wunderlich, 1973)

Les valeurs de T_m varient avec la pression selon l'équation :

$$T_m = 141 + 28,1P - 1,66P^2 \quad (\text{eq. 1.9})$$

T_m est donnée en $^{\circ}\text{C}$ et P en kbar.

À des pressions supérieures à 3,5 kbar, la fusion se fait en deux étapes, un solide désordonné appelé cristal pseudo-hexagonal peut être identifié dans un domaine de température situé entre le cristal orthorhombique et le fondu.

1.9 Thermodynamique de fusion des copolymères

Lorsqu'un copolymère est constitué d'unités cristallisables A et d'unités non cristallisables B, la thermodynamique de fusion ressemble à la thermodynamique de dissolution, les unités non cristallisables servant de diluant aux unités cristallisables. On peut écrire les équations d'équilibre du potentiel chimique entre la phase fondue et la phase solide et arriver à l'équation :

$$(1/T_{\text{m cop}}) - (1/T_{\text{mo}}) = -(R/\Delta H) \ln n_a \quad (\text{eq. 1.10})$$

Où n_a est la fraction des unités cristallisables, ΔH la chaleur de fusion du cristal parfait et $T_{\text{m cop}}$ et T_{mo} sont respectivement les températures de fusion du copolymère et de l'homopolymère correspondant.

Pour le PE avec $n_a = 0,01$ et $\Delta H = 293 \text{ J/g}$, l'abaissement de la température de fusion, c'est-à-dire la différence entre $T_{\text{m cop}}$ et T_{mo} , calculée par l'équation ci-haut est près de 5K (Wunderlich, 1973).

1.10 Thermodynamique de dissolution des polymères

1.10.1 Dissolution en équilibre

À la température de dissolution, T_d , les énergies libres du solide dans la phase cristalline et dans la solution sont égales. La figure 1.11 montre la variation du potentiel chimique, μ , du polymère en fonction de la température.

La dissolution se produit à une température plus basse que la fusion car le solvant a abaissé le potentiel chimique du polymère.

$$(1/T_{m,1} - 1/T_{m0,1}) = -(R/\Delta H_1) [\ln(1-\theta_2) - \chi\theta_2^2] \quad (\text{eq. 1.11})$$

Où l'indice 2 réfère aux macromolécules cristallisables et l'indice 1 aux macromolécules du diluant. Le terme θ est la fraction volumique tandis que χ représente le paramètre d'interaction.

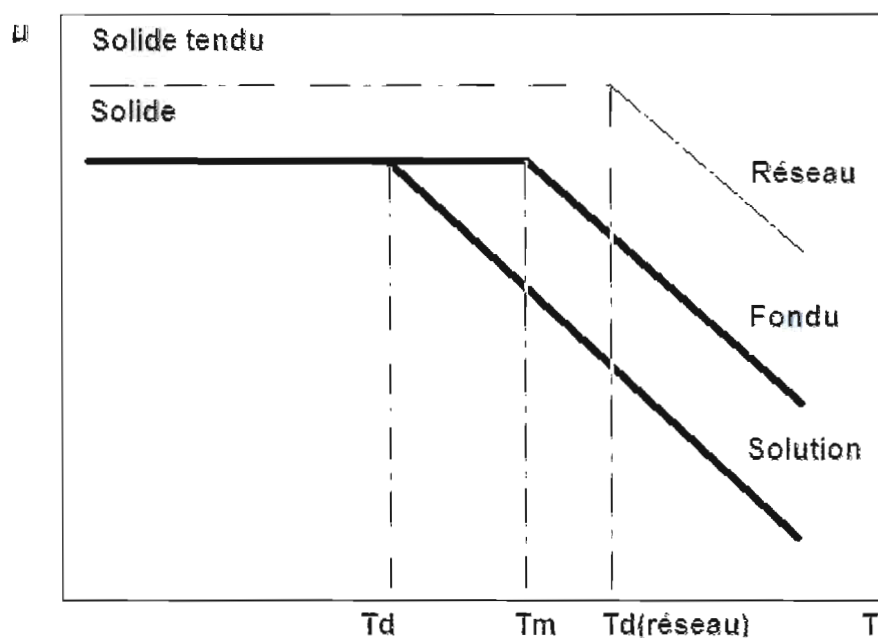


FIG 1.11 Potentiel chimique, μ , en fonction de la température. Illustration des différences entre les températures de fusion T_m et de dissolution, T_d et $T_{d(\text{réseau})}$. Dissolution en équilibre (trait continu), dissolution non en équilibre (trait discontinu) (Phuong-Nguyen, 1990)

1.10.2 Dissolution en non-équilibre

Ce phénomène est peu investigué dans la littérature. La calorimétrie lente montre que les états de non équilibre existent en présence de solvant et élèvent la température de dissolution.

La figure 1.11 présentée plus haut, donne un exemple de changement de phase entre un solide tendu et une solution où le fondu reste tendu. Puisque ΔG est plus grand pour la phase fondue que pour la phase solide, T_d augmente beaucoup au point d'être supérieur à T_m . Comme expliqué précédemment, la phase tendue est associée à un réseau d'où l'indication $T_{d(\text{réseau})}$ sur la figure 1.11 (Phuong-Nguyen, 1990).

1.11 Effet de la tension sur la trace de fusion

1.11.1 Tension externe

Tel que souligné précédemment, la relaxation dans le fondu durant la fusion abaisse la température de fusion. On peut diminuer cette relaxation dans un échantillon cristallisé sous forme de fibres en fixant les extrémités des fibres dans la cellule du calorimètre. On voit alors l'endotherme de fusion rester large. La figure 1.12 représente un exemple typique de ce cas. La trace (a), montre que les chaînes peuvent relaxer, mais néanmoins cette relaxation peut se faire plus complètement avec une rampe lente de température, trace (b). Sur la trace (c), il apparaît clairement que les fibres attachées ne peuvent relaxer pendant la fusion qui reste à haute température même dans une rampe lente de température.

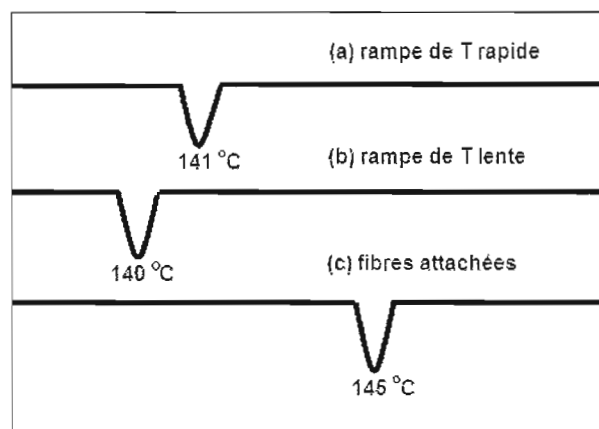


FIG 1.12 Effet de la tension sur la fusion avec des rampes de températures rapide (a), lente (b) et avec des fibres attachées aux extrémités (c). Les valeurs de T_m sont données à titre indicatif (Phuong-Nguyen, 1990)

1.11.2 Tension interne (réseau chimique et physique)

Lorsque dans un système soumis à une rampe de température, la relaxation décrite plus haut ne peut se faire et la tension augmente. Ce sont les liens covalents entre les chaînes ou les liens physiques comme des enchevêtrements qui empêchent la relaxation des chaînes et induisent donc une fusion à haute température. Cette fusion n'a été reconnue que relativement récemment (Phuong-Nguyen et Delmas, 1994; Cheam et Krimm, 1981). L'effet des réticulations sur la température de fusion ayant un autre effet de petite amplitude comme on le verra plus loin. L'étude des liens physiques entre les chaînes sur la fusion des polyoléfines (PE, PP, P4MP, etc.) a été l'objet de recherches approfondies (Phuong-Nguyen et Delmas, 1994; Cheam et Krimm, 1981). Elles ont révélés l'existence générale d'un endotherme de fusion à haute température. Comme l'ont montré des études effectuées en

fonction de la température, la fusion sous tension n'est pas une fusion en équilibre et n'est détectable que dans une rampe de température lente.

1.12 Méthodes d'investigation de la troisième phase

Dans cette section, il ne sera question que des méthodes analytiques utilisées dans notre laboratoire pour la caractérisation de la morphologie des polymères et l'étude de la troisième phase ordonnée à petite distance.

Cependant, il est pertinent de souligner l'importance des autres méthodes instrumentales permettant l'identification et l'étude de la troisième phase, soit la spectroscopie Raman et la spectroscopie RMN ^{13}C .

1.12.1 Analyse par FTIR

Parce que la spectroscopie infrarouge, FTIR, constitue la principale méthode d'analyse utilisée dans cette étude et il en sera question plus en détail.

Les spectres vibrationnels proviennent de l'absorption de radiations électromagnétiques par les liaisons moléculaires. L'intensité de l'absorption, A , ou absorbance, dépend de l'interaction entre le vecteur électrique de la lumière incidente et le moment dipolaire de la liaison chimique impliquée et est reliée au coefficient d'absorptivité molaire par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon d l \quad (\text{eq. 1.12})$$

Où l est la longueur de la cellule, ϵ est le coefficient d'absorptivité molaire (ou coefficient d'extinction) et d est la densité pour un solide. Plusieurs facteurs, compris dans ce coefficient font varier cette interaction. Les plus importants sont la polarité de la liaison, l'indice de réfraction du milieu, le nombre de molécules rencontrées par le rayonnement incident ainsi que l'angle entre le vecteur électrique et le moment dipolaire. Ce dernier permet de

déterminer avec l'aide de la lumière polarisée, la distribution de l'orientation de la vibration étudiée (Fontanille et Gnanou. 2002).

Les largeurs des bandes sont déterminées par la distribution en fréquence de la vibration qui est causée par les divers processus d'excitation et de désexcitations tels que les émissions spontanées et stimulées, et les collisions des molécules. Ce dernier processus est celui qui est le plus important dans le processus d'élargissement des bandes. Mathématiquement, il peut être décrit comme suivant un profil de type Lorentz tel que :

$$S_L = (2/(\pi Dn_L)) / 1 + (2(n_m - n)/Dn_L)^2 \quad (\text{eq. 1.13})$$

Où S_L est le profil du spectre de type Lorentz, Dn_L est la demi-largeur de la courbe et n_m est la fréquence à laquelle l'absorbance est maximale.

Une source additionnelle d'élargissement des bandes est l'effet Doppler. En effet, les mouvements des atomes par rapport à l'axe d'observation provoquent une distribution des vitesses des atomes ce qui engendre une distribution statistique des fréquences d'absorption. Ainsi, une augmentation de la vitesse des atomes provoque une variation dans la distribution de ces fréquences. Cette distribution peut être approximée mathématiquement par une fonction de Gauss telle que :

$$S_G = (2(\ln 2)^{1/2} / (Dn_G \pi^{1/2})) e^{-4(\ln 2)(n - n_m)^2 / Dn_G} \quad (\text{eq. 1.14})$$

Où Dn_G est la demi-largeur et S_G est le profil du spectre de type Gaussien.

Dans la réalité, la largeur des bandes vibrationnelles est due à un mélange, plus spécifiquement à une convolution de ces deux phénomènes dans des proportions variant selon la vibration spécifique étudiée et qui est représentée par une courbe de Voigth. Celle-ci est une convolution pondérée des fonctions de Gauss et de Lorentz :

$$S_V = (S_L) (a/\pi) \int [(e^{-y^2}) / a^2 + (n_r - y)^2] dy \quad (\text{eq. 1.15})$$

Où a est relié au rapport des largeurs à mi-hauteur pour les bandes de type lorentzienne et gaussienne :

$$a = 0.84 (Dn_L / Dn_G) \quad (\text{eq. 1.16})$$

La proportion de Gauss sur Lorentz se trouve entre 0.4 et 0.8, c'est-à-dire que pour des vibrations de type CH_2 et $\text{C}=\text{O}$ (Chapados, Trudel et Miletic, 1994).

Expérimentalement, ces élargissements ont pour effet d'empêcher l'appareil d'effectuer des mesures très fines, c'est-à-dire qu'il est possible de retrouver une superposition des bandes à analyser. Lorsque cela se produit, il est pratiquement impossible d'obtenir des mesures quantitatives. Dès lors, nous sommes dans l'obligation de procéder à une technique d'affinement des bandes pour obtenir une séparation adéquate. Il existe trois principales techniques, soit par les dérivées, par l'auto-déconvolution ou par simulation par itération. Toutes ces méthodes sous-entendent l'utilisation de techniques de digitalisation des spectres dans le but de les traiter mathématiquement par la suite. Les logiciels Grams 386 et Grams\32 permettent d'effectuer ces opérations.

1.12.1.1 Application aux polymères

La spectroscopie par transmission infrarouge à transformée de Fourier est une méthode traditionnellement utilisée pour les analyses qualitatives comme l'identification des polymères. Cependant, la FTIR peut se révéler un outil quantitatif très utile à condition d'utiliser des films minces et uniformes (sans trous ni variations d'épaisseurs). Les films doivent être suffisamment minces pour permettre l'observation des bandes d'absorbance dans le domaine de réponse linéaire, ce qui correspond généralement à une réponse inférieure à 0.7-1.0 unité pour la majeure partie du spectre (Koenig, 1999).

La préparation des échantillons est généralement aisée dans le cas des polymères car ces derniers peuvent être mis en forme de film par moulage, pressage ou à partir de solution. Il est aussi possible de mélanger de la poudre de polymère avec de la poudre de KBr et de former une pastille pouvant être analysée par FTIR. Par contre, il est difficile d'obtenir des disques de KBr uniformes. L'humidité dans la matrice de KBr cause aussi un problème produisant des disques opaques diffusant le rayonnement (Koenig, 1999). Dans le cas des films, ils doivent être très minces pour permettre la transmission du rayonnement IR. Cela peut être un inconvénient dans le cas des échantillons épais ou opaques. Une solution à ce

problème est l'utilisation de la technique FTIR par réflexion totale atténuée (ATR) qui permet l'analyse IR des surfaces des échantillons. Malheureusement, cette technique est limitée à l'étude des surfaces.

1.12.1.2 FTIR et morphologie

Parce que les spectres vibrationnels sont sensibles à la tacticité, la configuration, la conformation et à l'organisation des chaînes des polymères, la FTIR est un outil utile pour la caractérisation de leur morphologie. A un niveau plus fondamental, la symétrie et les vibrations des chaînes d'un polymère sont déterminées par leur tacticité, leur configuration et leur conformation (Hunt et James, 1993). L'ordre qui émerge durant la cristallisation peut aussi modifier le spectre vibrationnel.

L'analyse de la conformation des polymères semi-cristallins a reçu beaucoup d'attention au cours des dernières années. Par exemple, la quantification des conformères trans et gauches des résidus glycoliques dans le PET (D'Esposito et Koenig, 1976 ; Lin et Koenig, 1982, 1983). Ainsi que la caractérisation phasique du PE par l'étude des bandes des balancements CH_2 ($720\text{-}730\text{ cm}^{-1}$) (Bernazzani et al., 1998). Il est aussi possible d'identifier des bandes résultantes des repliements des chaînes à la frontière d'un cristal et de suivre les changements durant un traitement thermique du cristal (Koenig et Hannon, 1967 ; Koenig et Agboatwalls, 1968; Painter et al., 1977).

1.12.1.3 FTIR et cristallinité

La mesure de cristallinité à partir du spectre vibrationnel implique généralement une corrélation entre le comportement vibrationnel avec un paramètre influencé par l'organisation des chaînes comme la densité, l'enthalpie de fusion mesurée par DSC ou le diagramme de diffraction des rayons X (Hunt et James, 1993). On cherche un ou des bande(s) correspondant à la région amorphe ou cristalline et une corrélation est faite entre l'intensité, la surface, la position ou la forme de la ou les bande(s) et la cristallinité. Il a été démontré

que certaines bandes du PE peuvent être utilisées pour déterminer la cristallinité du polymère (Bernazzani et al., 1998).

L'évolution de la cristallinité des polymères n'est pas directe parce que l'ordre « vu » par l'IR est à courte distance et celui détecté par les Rayons X par exemple est à grande distance (Hunt et James, 1993). Le PE est un cas d'exception à cause de la petite taille de la maille cristalline et du phénomène de dédoublement des bandes (appelé field-splitting). L'analyse de spectres de quelques polymères peut cependant donner une évaluation de l'ordre dans les chaînes.

1.12.1.4 FTIR et orientation moléculaire

L'orientation moléculaire des polymères est aisément caractérisable à l'aide de la FTIR. L'orientation peut être créée par déformation mécanique d'un polymère à l'état solide, par traitement d'un polymère en solution (soumis à un champ magnétique ou par agitation) ou elle peut être induite lors du changement de phase entre l'état solide et liquide. Lors de la fusion, les chaînes d'un polymère ont tendance à prendre de l'expansion générant des tensions dans les régions enchevêtrées.

Le dichroïsme infrarouge est une technique de mesure de l'anisotropie des polymères. Une vibration donnée est active sur le plan de l'absorption IR, uniquement si elle est accompagnée d'un changement de moment dipolaire de la molécule (Fontanille et Gnanou, 2002). De plus, le dipôle doit vibrer dans la même direction que celles de la radiation incidente pour qu'il y ait absorption. Dans les matériaux anisotropes, si les vibreurs sont orientés selon une certaine direction, l'absorption dépendra de l'orientation respective des dipôles et de la polarisation du faisceau incident. On définit le rapport de dichroïsme, R_{zy} comme étant le rapport des absorbances suivant deux directions (z et y), à partir duquel on peut déduire l'orientation moyenne des chaînes. Pour déterminer R_{zy} , il est nécessaire de mesurer des spectres vibrationnels en lumière polarisée (0° et 90°). Cependant, il est possible de caractériser qualitativement l'orientation ou la tension dans des échantillons

de polymère sans utilisation de lumière polarisée par les modifications d'intensité, de surface, de forme et de position des bandes d'absorption.

1.12.2 Analyse par calorimétrie

Les mesures de calorimétrie nous donnent de l'information quantitative et précise sur la constitution phasique des échantillons. En effet, à tout changement de phase est associé un changement d'énergie quantifiable par la calorimétrie. Par exemple, connaissant la valeur théorique de 293 J/g requise pour fondre un cristal parfait de PE, il est possible de connaître la fraction cristalline dans l'échantillon (Mark, 2006).

1.12.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est l'une des techniques les plus couramment employées pour mesurer T_m , T_g ainsi que la cristallinité des polymères. La technique utilise des résistances chauffantes individuelles pour maintenir une température égale dans deux cellules. L'une de ces cellules contient l'échantillon (3 à 30 mg) scellé dans une capsule généralement en aluminium, alors que la cellule de référence est généralement vide. Les températures sont mesurées à l'aide de thermocouples. La différence d'énergie nécessaire pour maintenir les deux cellules à la même température tout au long d'une rampe de température ou lors de cycles de chauffage et de refroidissement est enregistrée en fonction de la température ou du temps.

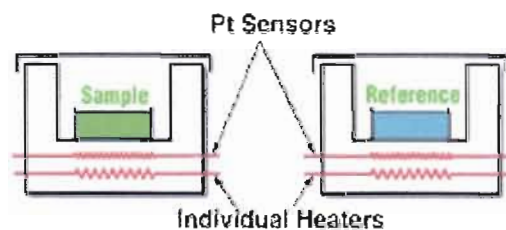


FIG 1.13 Représentation de cellules DSC

Les rampes de températures sont réalisées à des vitesses variant entre 5 et 30 K/min bien qu'il soit possible d'utiliser des vitesses plus importantes. La vitesse de la rampe de température influence la précision des mesures.

Au-dessus de la température de transition vitreuse, les capacités calorifiques des phases cristalline et amorphe des polymères C_{pc} et C_{pa} sont essentiellement identiques (Fontanille et Gnanou, 2002):

$$C_p \approx C_{pa} \approx C_{pc}$$

Au-dessus de T_g , on observe parfois une variation linéaire de C_p avec le taux de cristallinité ce qui permet de mesurer la cristallinité, X_c .

$$C_p = X_c C_{pc} + (1 - X_c) C_{pa} \quad (\text{eq. 1.17})$$

La détermination de C_{pa} peut être effectuée par extrapolation à la température ambiante des valeurs mesurées au-delà de la température de fusion. Celle de C_{pc} peut être réalisée sur des monocristaux, sur des chaînes en extension ou par extrapolation à poids moléculaire infini des valeurs obtenus sur des molécules modèles simple de faibles poids moléculaire comme des alcanes dans le cas du PE.

La cristallinité d'un polymère peut être exprimée simplement à partir de l'entropie de fusion mesurée en fonction de la masse d'un échantillon. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître ΔH_c de la phase cristalline. Ainsi, en mesurant ΔH d'un échantillon de polymère, il est possible de déterminer la fraction massique de la phase cristalline (Hunt et James, 1993).

$$X_c = \Delta H / \Delta H_c \quad (\text{eq. 1.18})$$

1.12.2.2 Calorimétrie lente

Comme son nom l'indique, la calorimétrie lente se différencie de la DSC par les faibles vitesses de chauffages et de refroidissement utilisées qui sont généralement de l'ordre de 1K/h.

Le Setaram C80 est un calorimètre différentiel sensible équipé de grandes cellules utilisables pour les échantillons solides, mais aussi pour le travail en solution. Le principe de fonctionnement de cet appareil est semblable à celui des DSC.

L'attrait principal de cette méthode vient des faibles vitesses utilisées qui permettent d'observer et de mesurer des phénomènes thermiques invisibles à plus grande vitesse. Certains phénomènes comme l'organisation à petite distance des chaînes d'un polymère (phase réseau) ont des cinétiques lentes identifiables uniquement lors de rampe de température lente. La figure 1.14 illustre bien la présence de l'endotherme de fusion de la phase ordonnée à petite distance présente dans un PE naissant mesuré en calorimétrie lente (0.5 K/min). L'endotherme de la phase ordonnée à petite distance est visible à partir de 150-155 °C, c'est-à-dire près de 25 – 30 °C plus haut que T_m .

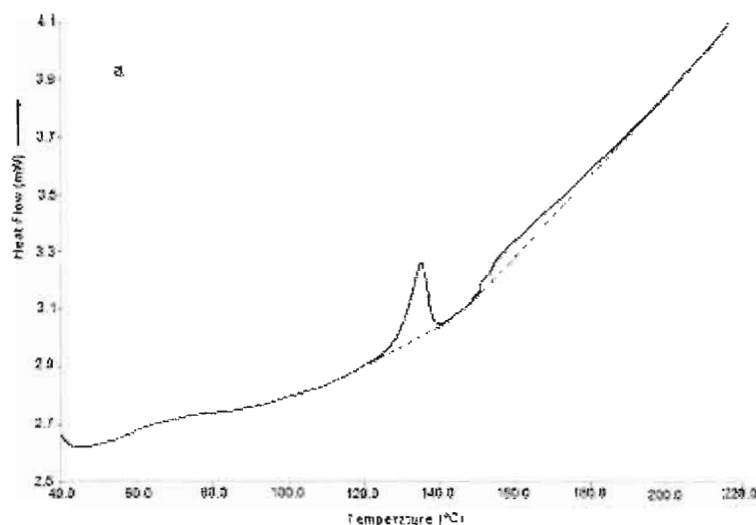


FIG 1.14 Thermogramme de fusion d'un polyéthylène naissant mesuré en calorimétrie lente (Phuong-Nguyen, 1990)

1.13 Poly (oxyde d'éthylène)

Le PEO est synthétisé commercialement par la polymérisation catalytique de l'oxyde d'éthylène en présence d'un système catalytique métallique. Le poly (oxyde d'éthylène), ou le poly (éthylène glycol) de haut poids moléculaire, est généralement synthétisé par polymérisation en suspension.

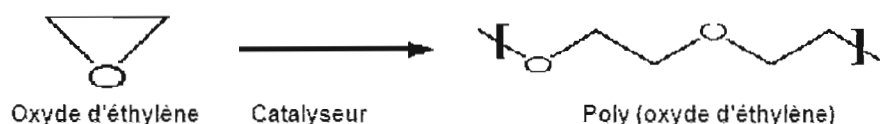


FIG 1.15 Synthèse du PEO

La réaction est catalysée par des composés organiques et de magnésium, l'aluminium ou de calcium. Pour prévenir la coagulation des chaînes de polymère de la solution, certains additifs chélatants comme la diméthylglyoxime peuvent être utilisés.

Le PEO est disponible commercialement depuis 1958, on le trouve dans une large gamme de poids moléculaire. Le PEO ayant un poids moléculaire inférieur à 20×10^4 est un liquide visqueux voir même un solide cireux et nommé sous le nom de poly (éthylène glycol).

La température de fusion du PEO est de l'ordre de 60-67 °C selon le taux de cristallinité et le poids moléculaire ; la température d'auto ignition s'étend de 280 à 330 °C et la température de décomposition thermique se situe à 423-425 °C. Le poly (oxyde d'éthylène) forme des complexes à l'aide de liaisons hydrogènes avec plusieurs monomères et polymères contenant des groupements accepteurs d'électrons ainsi qu'avec certains électrolytes inorganiques. D'un point de vue électrochimique, le PEO est classé comme un polymère non ionique. A la température de la pièce le PEO est un polymère solide et

cristallin. Sa température de transition vitreuse diminue légèrement de -45 à -53 °C avec l'augmentation du poids moléculaire.

En solution, le PEO est complètement soluble dans l'eau jusqu'à 98 °C et complètement soluble dans certains solvants organiques tel que les hydrocarbures chlorés. Le PEO est partiellement soluble dans une large gamme d'autres solvants organiques comme : l'acétone, le butanol, l'acétate de butyl, l'éthanol, l'isopropanol, le toluène et le xylène. Cependant, le polymère peut être dissout dans ces solvants en élevant la température. Il est possible de fabriquer des films de PEO par dissolution à haute température dans l'un de ces solvants est de faire précipiter le PEO en diminuant la température. Bien que le PEO soit complètement soluble dans l'eau (froide ou chaude), on observe une solubilité inverse près de la température d'ébullition de l'eau. Ainsi, au environ de 98 °C le polymère devient insoluble dans l'eau et précipite.

D'un point de vue biologique, le PEO est relativement non toxique et a un niveau de biodégradabilité très bas. Les résines de poids moléculaires entre 1×10^5 et 1×10^7 possèdent de faibles niveaux de toxicité orale et ne sont pas aisément absorbés par les parois gastro-intestinales. Il est aussi relativement peu irritant pour la peau (Chanda et Roy, 2008). Le développement de système de libération contrôlé de médicament à partir d'hydrogel de PEO constitue un domaine de recherche important de l'industrie pharmaceutique (Dhawan, Varma et Sinha, 2005).

Le poly (oxyde d'éthylène) peut être mis en forme en utilisant les méthodes classiques de transformation des matières plastiques. Commercialement, l'utilisation du PEO se limite essentiellement à la fabrication de pellicules et de feuilles. On utilise généralement des grades de poids moléculaires moyens soit entre 4×10^5 et 6×10^5 dont les propriétés rhéologiques sont adaptées aux procédés de mise en forme (calandrage et extrusion gonflage). Habituellement, les films entre 25 et 75 μm d'épaisseurs possèdent de bonnes propriétés mécaniques (Jedidi, Ferhat-Hamida et Delmas, 2007).

CHAPITRE II

DEFORMATION, NETWORK AND AGING IN THE IR SPECTRA OF PEO

Carl Bergeron, Aymeric Potier, Étienne Perrier and Geneviève Delmas

Soumis pour publication à *International Journal of Spectroscopy*

RÉSUMÉ

Des phénomènes thermiques observés en calorimétrie pendant une rampe lente de température sur des polyoléfines à l'état solide et à l'état fondu furent interprétés comme indicateurs de déformation / relaxation. Les indications en FTIR et en calorimétrie de ces phénomènes sont attendues lorsque des échantillons de PEO sont chauffés. Des spectres sont mesurés lors de cycle de température (30-90-30 °C). Le film (Therm-T) est tenu entre des plaques de KBr. La diminution de l'absorbance intégrée entre le cristal, C, et le fondu, M, est de l'ordre de 10 à 70 % de la valeur de C. Les caractéristiques des spectres spécifiques à la rampe de température sont : i. Nouvelle bandes dépendantes de la température dans la région des étirements C-O (1090-1100 cm^{-1}) à l'état solide et à l'état fondu. ii. Un signal spécifique dans la région des cisaillements C-C-O (650 et 500 cm^{-1}). Des interactions coopératives oxygène-hydrogène entre les chaînes de PEO formant un réseau se développant lentement dans les films épais et plus rapidement dans les films minces préparés à partir de gel. Les indicateurs IR du réseau sont l'absorbance non différenciée entre 1200 et 900 cm^{-1} ainsi que les petites bandes à 1144 et 956 cm^{-1} . Le réseau semble absent ou réduit chez d'autres films minces. Les spectres des films de PEO sont des indicateurs sensibles de la conformation des chaînes pour des matériaux où l'ordre, le désordre et une phase réseau coexiste.

ABSTRACT

Events in the solid and melt found on polyolefins by calorimetry during a slow T-ramp have been interpreted as indicators of deformation/relaxation. Calorimetric and FTIR indicators of these events are expected when PEO samples are heated. Spectra are taken during a T-cycle (30-90-30 °C). The film (Therm-T) is held between KBr plaques. The diminution of the integrated absorbance between the crystal, C, and the melt, M, which is band-specific, ranges from 10 to 70 %, of the value for C. Features of the spectra specific of the T-ramp are: i. New temperature-dependant bands in the C-O stretching region (1090-1100 cm^{-1}) in the solid and the melt. ii. A specific signal in the C-C-O bending region (650 and 500 cm^{-1}). Cooperative oxygen-hydrogen interactions between PEO chains form a network developing slowly in thick films and more rapidly in thin films prepared from gel forming solutions. IR indicators of the network are non differentiated absorbance between 1200 and 900 cm^{-1} and small bands at 1144 and 956 cm^{-1} . The network seems absent or reduced in other thin films. The spectra of PEO films are a sensitive indicator of chain conformations in a material where order, disorder and network coexist.

Keywords: FTIR, poly (ethylene oxide), solid, melt, network, thickness, strain, aging, slow calorimetry.

1. INTRODUCTION

The physico-chemical properties of pure PEO such as crystallinity [1-3], thermal properties [2, 3] and morphology [4, 5] have been investigated. The polar and non-polar parts of the PEO sequence give rise to a wide range of properties unknown to polyolefins. PEO is soluble in water and organic solvents. An intriguing property of PEO in dilute and very dilute solutions is the formation of stable clusters [6, 7]. Non equilibrium effects related to the polymer-solvent interactions have been studied [8]. Associations have been investigated by several techniques in order to understand the thermodynamics of their origin and obtain some insight into protein-water interaction [9]. The effect of shear on solutions and resulting degradation has been analysed [10].

The IR spectra of oriented PEO films have been obtained [11, 12] and the position of the bands compared to those calculated. Structural models and comparison with the spectrum of small molecules have permitted the assignation, in the solid and in the melt, of the bands between 3000 and 400 cm^{-1} . Ionic conductivity has been investigated in PEO-salt complexes with fundamental and applied aims. FTIR spectra are used to elucidate the specific interactions between the PEO chains and small molecules [13]. Chain-chain interactions in composites and chain-ion interactions leave a trace on the IR spectrum. They increase the parallel fraction of the vibrations at the expense of the perpendicular ones, particularly in the complex CO peak at 1115-1109 cm^{-1} . Thin films of pure PEO and composites have been investigated by different techniques including IR. The effect of the adsorption on a solid surface like KBr or silicon substrates on the chain mobility was investigated through the intensity of bands specific to the crystal and the melt. Mobility is found to be reduced by the interaction of the PEO chains with the surface with consequence on the crystallization kinetics [14]. PEO crystallizes in a monoclinic cell, with the chain adopting a 7/2 helix but in a triclinic cell with a planar zig-zag conformation when the sample is deformed.

The polar and non-polar segments of PEO impart to this polymer interesting and wide-ranging properties which have been exploited in biological and pharmaceutical research. A variety of copolymers of PEO and polyolefins have been synthesized. PEO

chains can be chemically linked to a range of molecules (peptides, proteins, antibody fragments and small molecules) and have been used for drug delivery [15, 16]. Polymer partitioning is a key factor in the formation of bi-phasic systems and is of importance in transport of active agents linked to PEO across cell membrane [16].

Stable associations and micelle formation are found in block copolymers with different polarities of the A-A and B-B groups. They have been found surprisingly on random PE-PP copolymers without highly polar groups [17]. Unexpected variation of the PEO spectra with film thickness and solvent history are likely due to time-dependant chain associations.

A standard strategy to investigate the phase content in polymers is to observe the effect of sample history (deformation, solvent or thermal treatment) on the spectra or on the calorimetric trace. Deformation is usually achieved by an exterior mechanical force. In previous work, a T-ramp was used to deform the sample, events which can be followed on the calorimeter trace or on the IR spectrum. A slow T-ramp is a requirement to achieve sample deformation and to register the signals associated with it. The calorimetric trace displays then, not only the main peak of fusion, but also other signals to be found usually in the melt above T_m . (See appendix). This is a general feature [18-30] found on several polyolefins and for amylose and PEO (appendix). The IR spectra reveal important changes due to the treatment such as band displacement; change of band intensity or of turbidity. For polyolefins, PET [31] and amylase [32, 33], the integrated absorbance permits to obtain, with some assumptions, the fraction of ordered, disordered and strained fractions in a sample. For amylose pastes [32, 33], the combination of FTIR and calorimetric analysis permits to follow conformation modification with thermal treatment. Bands were tentatively assigned to simple and double helices whose respective content was treatment- dependant [32, 33]. The sensitivity of some bands of the spectra to sample history has been investigated in mixtures of polymers [34]. Films with specific properties (such as high drawability and high resistance [22]) have been obtained using a gel as strategy of morphology modification. Indicators of network organization were found on the calorimetric signals and on the IR spectra [18].

The possibility of finding, through special thermal treatments and techniques like FTIR and calorimetry, the same concepts at work for PEO as for PE and amylose, seemed worthwhile and has been investigated [35]. Development of tension during aging or through phase changes initiated by treatment or by interactions with other molecules has been followed by ATR and FTIR. Results on pure PEO are likely to give useful information and trends in the complex mixtures prepared at different temperatures for biochemical and pharmaceutical research and applications. The IR spectrum which changes with strain [11, 12] is a good technique to follow deformation of PEO samples during the T-ramp.

In the present work, spectra of solid and melt PEO are presented during the ascending and descending T-ramp. Spectra of solution-crystallized films with different history (Reference and others) are compared with those of the thermally treated sample.

2. EXPERIMENTAL

2.1. *Materials*

PEO is from the Aldrich Company. The sample is reported is having a molecular weight of 100,000. A few films are prepared with a high MW sample ($M_w = 10^6$). The polymers used as received are kept in desiccators. The solvents are chromatographic grade from Aldrich.

2.2. *Calorimetry*

Standard DSC was performed with a Perkin Elmer DSC-7, calibrated with Indium. Slow calorimetry used, as in previous work, a Setaram C80 calorimeter [18-33]. Table 1 gives the characteristics of the calorimetric traces obtained with standard conditions and with slow calorimetry [35b, e]. A calorimetric trace using a slow T-ramp (3 K/h) is given in the appendix.

2.3. FTIR

The FTIR apparatus is a Bomem spectrometer (MB series, Bomem Inc, Canada) used in transmission. Spectra were taken after 50 scans and at a resolution of 1 cm^{-1} . The IR chamber is flushed by dry nitrogen during the measurements.

2.3.1. *Spectra as a function of temperature*

The spectra are taken using a home-made oven [28, 32, 33]. The sample and a thin thermocouple are placed between two KBr disks and maintained with Teflon tape in a well isolated oven. The heating wires of the oven and the thermocouple are plugged into a precise temperature controller. The temperature cycle is ($30\text{ }^{\circ}\text{C} - 90\text{ }^{\circ}\text{C} - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$). The heating ramp includes a step of 6 K at 0.5 K/min, followed by a one-minute isotherm, step repeated until the maximum temperature. The cooling rate is 1.7 - 0.7 K/min between 90 and 60 $^{\circ}\text{C}$ and 0.2 K/min around T_c . A spectrum is taken every 13 min.

2.3.2. *Baseline subtraction*

The wires emit IR signals which vary with the heating power. The signal from the cell has been measured in a blank experiment at the same rate of heating and cooling as the experiment. It is subtracted from the data obtained with the sample at every temperature [28, 35b, 35e].

2.3.3. *Sample preparation*

Treated sample (Therm-T): The treatment consists of a T-ramp, starting at 30 $^{\circ}\text{C}$ up to the maximum temperature and cooling to RT (90 $^{\circ}\text{C}$). The film used for Therm-T, prepared from a 0.5% solution in toluene has a thickness of 15 μm . The dissolution at RT is assisted by sonication (20min). The conditions to avoid PEO degradation during sonication are found by trial and error [35b, e]. The solution is evaporated at RT. The film after two days is placed between KBr plaques held by Teflon tape. There is no trace of oxidative degradation on the spectra of Therm-T after the T cycle.

Free standing films: For comparison with Therm-T, free standing films of different history are prepared and analyzed at RT. The film, Reference, is prepared from a 1%

solution in toluene. The dissolution at 40 °C during two hours is assisted by a magnetic stirrer. In order to minimize the strain, evaporation is performed at 4 °C. Reference is a film whose spectrum seems to have reached equilibrium (in the time of the analysis). The other free-standing films are obtained from solutions enriched in entanglements and network fraction using the concentration and the MW as agents of morphology modification. Solvent evaporation is made at RT.

2.3.4. *Aging.*

The films are analyzed usually two days after the solvent has evaporated. The thicker films are analyzed again three days after taking the first spectrum and in some cases after seven or more days.

2.3.5. *Change of orientation and absorbance at T_m*

Since PEO repetitive unit contains a polar bond, chain reorganization is likely to affect the transition moment of the bonds. The average orientation of the bonds in the chains from the crystal to the melt will be modified and consequently, the band position and its maximum absorbance will be affected. The terms parallel or perpendicular represent the direction of the transition dipole moments which are parallel and perpendicular to the helical axes of PEO. These terms are satisfactory to describe changes in the solid submitted to different histories or those prepared in different solvents [35a]. The perpendicular bands are also called helical bands and the parallel bands are those associated with a transplanar zig-zag conformation. The later is present in deformed samples or when the chains interact with others [34] or with ions [13-15].

2.3.6. *Change of frequency*

For PE, less cohesion between the chains in the melt shifts the bands towards the low wave numbers. A band at 712-715 cm^{-1} is observed when the material is deformed and the crystals are monoclinic. In PEO, the change of the position of the maximum absorbance is due mainly to change of orientation. New bands are formed in M so that there is an unavoidable ambiguity in comparing small bands between C and M.

Spectra in polarized light of strongly oriented PEO samples [11] enriched in parallel bands by deformation are informative. The values of the extinction coefficients are not given explicitly, only the spectra and the maximum absorbance with different light orientations. In Table 2, the comparison of the different bands is made for a qualitative evaluation, using ϵ for short. For the doublets (1359-1352, 1280, 1242, 963-947 cm^{-1}) and for the band at 844 cm^{-1} , ϵ is reported to change greatly in the deformed samples (by a factor of 2 and 3) with change of light polarization. On the other hand, the parallel and perpendicular bands present in the CH_2 stretching region and the complex CO have similar values of ϵ so that one can expect minimum change at T_m . Assuming that the trends observed for the highly stretched sample remain valid for Therm-T, one can expect that the change of absorbance, $\Delta(\text{Abs})$, at T_m will depend on the region of the spectrum. The data of the last row of Table 3 which lists the changes at T_m are consistent with this assumption.

2.3.7. *Integrated absorbance*

The maximum absorbance at ν_i is widely used as an analytical tool to measure the concentration of a molecule present in a material containing a bond vibrating at ν_i . When the morphology of the sample and not its composition is of interest, the integrated absorbance is to be preferred to the maximum absorbance because it takes into account the change of band-shape and the possible displacement of bands associated with the sample history.

2.3.8. *Absorbance, standard and non-standard: non-differentiated absorbance (NDA)*

The spectra of polymers and gels present a feature which does not exist for small molecules. There is a non-differentiated absorbance (NDA) which is situated between the base line and the spectrum. It corresponds to the different conformations which exist in the sample, the bonds of which have about the same frequency, the same energy and the same probability of occurrence. NDA is found mostly between 1200 and 900 cm^{-1} in the PEO spectra. The size of NDA gives some information on the amorphous or gel content of the sample. NDA has not received much attention in the IR literature although it is sizeable in samples with a low crystallinity.

The evaluation of the *standard* integrated absorbance between ν_1 and ν_2 is straightforward when one uses as base line a straight line between the absorbance $A(\nu_1)$ and $A(\nu_2)$ on the trace. To evaluate the *non-standard* integrated absorbance, one chooses as base line, a horizontal line starting at for example 1200 cm^{-1} and going to the wavenumber of interest for instance 900 cm^{-1} . The difference between $A(900\text{ cm}^{-1})$ and the point on the base line at 900 cm^{-1} gives a qualitative information on the NDA at 900 cm^{-1} . Alternatively, the difference of integrated absorbance between the non-standard absorbance using two points $A(1200\text{ cm}^{-1})$ and Baseline (900 cm^{-1}) and the standard value is a measurement of the NDA in that region.

In PEO samples, the standard absorbance does not vary much at T_m when measured between two distant values of the wavenumber as reported in Table 3. It is the proportion of NDA over the total absorbance which changes at T_m . The value of $\Delta(\text{Abs})$ between the solid and the melt is unambiguous for the CH_2 stretching band because this band has no NDA but for other bands and doublets with a smaller intensity, the value of $\Delta(\text{Abs})$ at T_m or T_c depends on the limits of integration chosen.

Free-standing samples have been analyzed at different light polarization. The spectra of the equilibrium films were not different with the light orientation at 90° , 0° , 45° but the maxima of the spectra of thick films in the process of aging is a little displaced when changing the different light polarization.

2.3.9. *Film thickness*

For the films in equilibrium, the thickness is measured by dividing the integrated absorbance of the CH_2 rocking by the value of ϵ found to be $5\text{ (cm}^{-1}\text{ }\mu\text{m}^{-1}\text{)}$ [35a]. In films in the process of aging, another crystalline band relatively insensitive to conformations is used. The two films which will be compared in detail are Therm-T ($15\text{ }\mu\text{m}$) and Reference ($11.5\text{ }\mu\text{m}$)

3. RESULTS AND DISCUSSION

The spectra presented below focus on two subjects: the first one is the change of spectra at melting (Figure 1), in pre-melting (Figure 2) and the finding of indicators of tension during the ramp for the 1100-1090 cm^{-1} region (Figure 3) and for the 650-500 cm^{-1} region (Figure 4). The second is about indicators at RT of network organization. Network-enriched films have been prepared and analyzed and compared to that of non-enriched samples such as Reference (Figures 5 and 6). While looking at the spectra of other films as possible Reference albeit thicker, it was found that they cannot be used without precaution because they reach only slowly their equilibrium conformation. (Figures 7a-b) give an example of non-equilibrium thick films.

3.1. Melting

Figures 1a and 1b give the spectra for the solid C and the melt M in the 1500-770 cm^{-1} interval of wavenumber. The CH_2 stretching region 3000-2640 cm^{-1} in C and M have not been shown because melting has a moderate effect on the spectrum Table 3 lists the standard integrated absorbance of some regions. As reported [12], melting changes considerably the spectrum in the 1500-770 cm^{-1} region: the peaks associated with crystallinity, namely the CH_2 bending (1467 cm^{-1}), the CH_2 -CO rocking/stretching (843 cm^{-1}) and the complex CO – CH_2 peak at 1060 cm^{-1} respectively are no longer present or are reduced and displaced. The fine structure of the several doublets is replaced by a large band. The CO – CH_2 band at 1110 cm^{-1} is wider and its maximum is displaced.

In Table 3, the changes at T_m are listed for some regions. For the two main peaks, CH_2 stretching and the complex CO, the positions of the maximum absorbance are shifted upon melting from 2884 cm^{-1} to 2861 cm^{-1} and from 1115 to 1110 cm^{-1} . The integrated absorbance diminishes (column 1 and 4) by less than 10 % for the CH_2 stretching region and also the complex CO peak. For those, $\epsilon_{//}$ is smaller than ϵ_{\perp} . The maximum absorbance is reduced and the band is wider accommodating a greater range of conformations. Note that the value given for the 1500-770 cm^{-1} region covers also the CH_2 bending, twisting and

wagging vibrations. The change for the complex CO peak is the same (5%) than the value (6%) given for the larger interval because the contribution of the small peaks in the change is not large (and $\epsilon_{//}$ and ϵ_{\perp} have different magnitudes). The absorbance of the doublet at 963-947 cm^{-1} associated with the complex CH_2 rocking/ CO stretching vibration diminishes by 70%. The two peaks at 963 and 947 cm^{-1} are replaced by flat bands at 991 and 948 cm^{-1} .

The moderate change at T_m of the absorbance of the two large bands of PEO compared to the larger variation in PE is likely a consequence of the rather disordered morphology of solid PEO. An indicator of the sample order in a solid is its density. While the density of solid PE is reduced by 20% at T_m , that of solid PEO is hardly changed by melting

Melting takes place slowly in the conditions of the ramp. For instance, the maximum of the CH_2 stretching is at 2883 cm^{-1} at 56 °C and 60 °C, 2875 cm^{-1} at 66 °C and 2866 cm^{-1} at 72 °C.

The slow T-ramp permits to follow in some regions but not clearly in others the gradual change of the sample organization. Figures 2 a-b shows the spectrum at T_m in two regions of small intensity bands. Due to the slow motion of chains, bands specific to C and M can be observed in this transition spectrum at 60 °C. In Figure 2a, the doublet at 1360-1343 cm^{-1} and the band at 1280 cm^{-1} of C are still quite large while the parallel bands at 1296, 1251 cm^{-1} of M have started to grow. In Figure 2b, the crystalline band at 1060 cm^{-1} and the doublet at 963- 947 cm^{-1} coexist with the M bands at 1039 cm^{-1} and 991 cm^{-1} . The peak seen in between the two branches of the doublet becomes important in the transition spectrum when the crystalline peak at 963 cm^{-1} diminishes. This peak will be associated to network morphology. The spectra of Figures 2a and 2b suggest that the value of the free energy of the conformations associated with these bands is rather similar over a range of temperature. The presences of polar groups along the chains maintain energetically favorable interactions both in the solid and the melt. The relaxation time of the long chains has been investigated by different techniques in polystyrene [36]. It was instrumental in understanding the movement of the chains followed by slow calorimetry (appendix).

3.2. Strain building

Features in the T-ramp of two regions of the spectra can be associated with deformation. These are seen in the complex CO stretching peak (200-1000 cm^{-1}) and in the C-C-O bending region (650-500 cm^{-1})

3.3. CO stretching peak 1100-1090 cm^{-1}

The low wavenumber side the complex CO band is presented in Figure 3. The different traces between 1120 and 1030 cm^{-1} are a selection of spectra at different temperatures in the ascending ramp. The spectrum at 30 °C shows only the perpendicular band at 1060 cm^{-1} . Above 60 °C, this band disappears but returns as expected on crystallization. The spectra above 30 °C show signals spread between 1090 and 1100 cm^{-1} . They vary in position, shape and intensity, a characteristic associated with the superposition of several events which can be interpreted as the following: when the T-ramp starts, the polymer is submitted to a strain which continues until the temperature reaches its maximum at 90 °C. The events in the calorimetric trace (appendix), shows that other movements occur in the same time. Relaxation of parts of the stressed regions takes place concomitantly with the formation of stress in other regions. Relaxation is registered around the frequency of vibration of the CO stretching but with a different pattern which overlaps the frequency due to strain. One cannot separate the contributions of tension and relaxation on the spectra. In consequence, the spectra are complex and their overall shape changes with temperature with alternation of sharp peaks and round peaks. The sharp peaks seen at slightly different positions at 36 and 60 °C in Figure 3 are not unique to these temperatures neither the wider peaks seen at 42, 54, 72 °C. The spectra not shown at 48, 68, 78 and 84 °C display a combination of sharp and round peaks. The peaks are still present above 61 °C, the value of T_m observed in standard calorimetry. At 84 °C, well above T_m and 6K below the maximum temperature, the intensity of the signal is reduced as is the rate of temperature increase programmed by the temperature control. The spectra at $T=60$ °C is shown below in relation to the indicators of network.

3.4. *The C-C-O bending region between 650-500 cm⁻¹ as a function of T*

The effect of the T-ramp and of the resulting deformation is to increase the integrated absorbance between 650 and 500 cm⁻¹. This increase, associated with an accumulation of deformation of the C-C-O bonds during the rise of T (▲) is followed by a reversal when T diminishes (■) as displayed in Figure 4. This is the non-standard integrated absorbance which is measured as varying from 4 to 7.5 cm⁻¹ on heating. There are interesting differences of response to the deformation between the CO stretching (Figure 3) and C-C-O bending regions (Figure 4). The new peaks which appear at 1096 cm⁻¹ do so at the beginning of the ramp (36 °C) while the integrated absorbance in Figure 4 is still small at 54 °C. It is only at about 65 °C that deformation (as represented by the integrated absorbance) reaches a value of 6 which corresponds to half of the maximum deformation.

The range of atoms involved in the two types of vibration is probably at the origin of the difference in the onset of the signal: the change which takes place between 1100 and 1090 cm⁻¹ in the CO stretching vibration involves two (or possibly three) atoms in the chain. The expansion in the T-ramp induces an immediate response such as a change of angle between adjacent bonds due to rotation. A different movement associated with the relaxation following tension, takes place a few K higher and leads to a shift of the signal (less than 5 cm⁻¹). The successive events do not seem to be additive. The signal of the C-C-O bending, on the other hand, which is spread over 150 cm⁻¹ involves three or more atoms in the chains. The IR response is delayed by 30 K (or 60 min) until there is enough mobility in the material for the chains to move cooperatively. The changes which are additive become larger as the maximum temperature are reached. The deformation in the C-C-O bending is reversible (■) in the conditions of the T-ramp, the integrated absorbance diminishes on cooling but reaches a value somewhat higher than at the beginning of the ramp (4.5 instead of 3.8 cm⁻¹) - suggesting a memory of the treatment. The integrated absorbance data, reported in Figure 4, include deformation and relaxation.

3.5. *Other events in the melt*

The integrated absorbance changes little but consistently in the melt between T_m and the maximum temperature. The integrated absorbance of the CH₂ wagging and twisting

vibrations between 1400 and 1200 cm^{-1} loses 5% in the ascending ramp but regains on cooling exactly the same value. The integrated absorbance of the complex CH_2 rocking band loses and regains 7% in the same T ramp. These variations parallel those of the heat flow in the melt during a slow T-ramp (appendix).

3.6. Films at RT: differences between Therm-T and Reference

In order to locate a possible remnant at RT of the effect of the ramp on the morphology, comparison is made between Therm-T (after the Temperature cycle) and solution-grown film called Reference. The later has been prepared in conditions chosen to minimize the stress as reported in the experimental part. The absorbance of the doublets at 1359/1343, 1242/1234 and 963/947) indicate that the films have the same fraction of // and \perp orientations.

3.7. Thin films

Differences are seen in the 1200-900 cm^{-1} region for these two thin films. The NDA is larger in Therm-T (Figure 5a) than in Reference (Figure 5b) as seen for instance by the position of the trace at 970 cm^{-1} in relation to the base line chosen as the point on the trace at 1200 cm^{-1} . In the complex CO peak, Therm-T has a large shoulder at 1109 cm^{-1} beside the peak at 1114 cm^{-1} . Reference has a maximum at 1111.8 cm^{-1} and no apparent shoulder at a lower wavenumber. A parallel band has been calculated and found experimentally at 1103 cm^{-1} [11, 12]. The increase of the parallel band which displaces the peak towards the low wavenumbers in Therm-T is attributed to chain-chain interaction. .

This shift from helical to transplanar zig-zag conformation takes place when chains interact. It has been observed repeatedly in PEO-ions systems and in composites [34]. Small bands at 1144 cm^{-1} and at 956 cm^{-1} in between the two peaks of the 963-947 cm^{-1} are neatly seen in Therm-T (Figure 5a) but not obvious in Reference (Figure 5b). They are of interest as potential indicators of a specific network organization as discussed below.

3.8. Indicators of the network organization and effect of aging

In order to confirm the attribution of the 1144 cm^{-1} and 956 cm^{-1} band to a network organization, films have been prepared in conditions where the network fraction was likely to be either important or small. The strategies to prepare a network-rich film are diverse: using a solution of a high MW or a semi-concentrated solution or stirring vigorously during dissolution or annealing the melt in specific conditions. Thin and thick films have been prepared in network-forming conditions, such as films obtained from gels, films obtained from melts left standing at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, film made from 3% and 4% solution and film prepared from a high molecular weight sample. The 1144 cm^{-1} and 956 cm^{-1} bands are seen in all these films. The spectra of two of them are shown in Figures 6a-b. The film whose spectra are shown in Figure 6a is $2.3\text{ }\mu\text{m}$ and has been prepared from a gel. The two bands at 1144 and 956 cm^{-1} are seen. Figure 6 b is Therm-T at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (presented already in Figures 2 a-b on a narrow interval of wavenumber). The spectrum at that temperature has interesting features in relation to the network bands. The crystalline band at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ at 1149 cm^{-1} is reduced so that it forms with the network band at 1144 cm^{-1} almost a flat peak. This is also the case for the 956 cm^{-1} band which is seen as a flat absorbance between the peak at 963 and 946 cm^{-1} . The deformation peak at 1095.6 cm^{-1} is similar to those of Figure 3 but quite intense at that temperature. The presence of the network bands in Therm-T ($15\text{ }\mu\text{m}$) leads to the reconsideration of the limit of thickness. Therm-T is probably at the limit between thin and thick films.

3.9. Decomposition of the bands

This was done for the $963\text{-}947\text{ cm}^{-1}$ doublet for Reference (Figure 5b) and the film from the gel (Figure 6a) In the film not enriched in network, the fraction at 956 cm^{-1} of the total peak is found to be 0.14 while it is 0.33 for the film made from a gel. That film has a higher fraction of parallel band at 963 cm^{-1} seen on the spectra and on the decomposition. However, this does not seem to displace the network band since in other films prepared in network –enriching conditions and where the parallel and perpendicular fraction have the same magnitude, the decomposition leads also to a higher fraction of the 956 cm^{-1} band.

3.10. *Thicker films*

The analysis of thicker films leads to the finding that their spectra change with time and that even those prepared in dilute solution reach after some time (days and weeks) the profile of thin films prepared in network-forming conditions.

The absorbance of several bands of the films during aging displays a puzzling variety with multipeak bands (reported in other works where chain-interaction takes place). However, one can deduce a general pattern of changes with time observed in the complex CO band and the CH₂ stretching band: In the freshly prepared film, one sees a large, irregular, flat top and a maximum absorbance lower than expected from the film thickness. The second step is the formation of several thinner peaks of higher intensity, towering a large peak. In the third step, one (or two) dominant relatively thin bands appear with a high absorbance. In the last step, the dominant narrow band is replaced by a larger one with a maximum at 1114-1115 cm⁻¹ and a shoulder at 1109 cm⁻¹. These changes are due to movements of the chains which favor oxygen and hydrogen atoms cooperative interaction. In the process some conformations disappear, others are reinforced. The indicators of network at 1144 cm⁻¹ and 956 cm⁻¹ are not apparent during the first steps of aging but only in the last steps. The high absorbance at some steps indicates spontaneous and temporary orientation. Using polarized light, the maximum of the peak is seen displaced (moderately) with the light polarization. The integrated absorbance changes less than the maximum absorbance but enough to prevent the determination of ϵ without ascertaining the stability of the film. The CH₂ stretching bands follow about the same steps in maturing as the complex CO band. The thicker films, even those prepared in dilute solution, reach after aging the conformational organization found in thin films prepared in gel-forming conditions. More analysis is necessary to evaluate the time necessary to reach conformational equilibrium and to eventually relate it to the sample thickness.

Four spectra are given as examples of aging of the complex CO band and of the CH₂ stretching band. The film of 27 μm whose spectrum is shown in Figure 7a has been prepared by cooling a melt annealed at 90 °C. One sees the bands at 1144 cm⁻¹ and 958 cm⁻¹. After a

few days, it has not reached equilibrium. The complex CO peak is multipeak (1114 cm^{-1} , 1110 cm^{-1}) with small shoulders at 1106 cm^{-1} and at a lower wavenumber.

The spectra of Figure 7c ($45\text{ }\mu\text{m}$) has been taken after three days and has not reached equilibrium. The maximum absorbance of the complex CO peak is higher than after one day of aging, two peaks are seen at 1115.6 cm^{-1} and 1107.5 cm^{-1} . After a longer aging, the spectrum of that film (or of others with the same history) will develop towards that of Therm-T (Figures 1a and 5a). The network bands are not seen at that stage. In Figure 7d, the $56\text{ }\mu\text{m}$ film is aged three days. The maximum absorbance of the CH_2 stretching region is high in relation with its thickness with two thin peaks at 2887 and 2878 cm^{-1} . The maximum absorbance diminish after a longer aging and the two peaks are replaced by one placed in between the previous peaks, at 2884 cm^{-1} , with a shoulder at 2865 cm^{-1} .

It is worth noting that a relatively small difference in thickness (from 5 to $15\text{ }\mu\text{m}$ for instance) increases sufficiently, in thicker films, the time during which the chains have enough mobility to reach an organization different from that of thin films prepared in the same conditions. When chains must move to let favourable interactions between the oxygen and hydrogen atoms to form, it is not unexpected that equilibrium be slow after the initial temporary organization which takes place during drying. In thin films prepared in network-forming conditions, the network is already in place in the solution so that the time in the drying phase is not determining. Slow movements of the chains have been observed in polystyrene by different techniques [36].

The importance of film thickness and time of measurement on the shape and height of the complex CO peak explains the difficulty in finding a reliable extinction coefficient of this region by measuring films of different thickness at about the same time of aging [35a]. The crystalline bands of medium intensity such as that at 1280 , 1060 , 842 cm^{-1} have been reported to be little sensitive to conformational order [34] so they change little during aging in films of different thickness.

The C-C bonds are somewhat deformed to form the cooperative association between the oxygen and hydrogen atoms. Deformation of chain entangled in a network will be different from that of less entangled chains. In the $650\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ region, deformation as

measured from the integrated absorbance increases with T but is significant at RT. The difference between the value of the integrated absorbance of Therm-T in Figure 4 at RT (4.5) and that of Reference (2.8) can count also as a indicator of network. The spectra of Therm-T display irregularities while that of Reference is smoother. Both have a peak at 530 cm^{-1} .

3.11. *PEO and PE extinction coefficients*

The measure of ϵ through the analyses of films of different thickness is not as straightforward for the large bands as it is in PE films due to the slow maturing of thicker films as remarked above. One can however make some comparison for thin films prepared in dilute solution which have reached in equilibrium. The ratio $\epsilon(\text{PE}) / \epsilon(\text{PEO})$ has been measured [29, 30, 35] for different regions. The two extremes of this ratio are the CH_2 stretching (2.2) and gauche (0.076). The well ordered chains of the orthorhombic crystals of PE lead to a high value of ratio $\epsilon(\text{PE})$ and of the ratio $\epsilon(\text{PE}) / \epsilon(\text{PEO})$. On the other hand, due to the helical conformation of the PEO chains and the zig-zag morphology of PE, $\epsilon_{\text{gauche}}(\text{PEO})$ is high and the ratio $\epsilon(\text{PE}) / \epsilon(\text{PEO})$ is low. The ratio for the rocking and bending are intermediary (0.71) and (1.40). The rocking and bending are composites with different composition of CH_2 and CO vibrations which explain the variability of this ratio.

4. CONCLUSION

Spectra of PEO placed between KBr plaques have been obtained during melting and crystallization in a slow T-ramp. Finding IR indicators of the change of morphology between the solid and the melt, of strain building and of network organization were the aims of this investigation. The spectra of free standing films with different history are compared to those of the treated film.

In PE, melting leads to the disappearance of the doublets whose origin was the dense orthorhombic crystals. In PEO, the doublets associated with perpendicular and parallel

bands, are replaced above T_m by smaller bands, other crystalline bands have their intensity reduced. The integrated absorbance of the largest bands, that of the CH_2 stretching and that of the complex CO band on the other hand, remains at the same value in the melt while their position and width change. The change of order at melting as seen by the IR spectra is large for PE and small in part for PEO because solid PEO seems already quite disordered. At T_m , the density of PE is reduced by 20% while it diminishes by only a few percent in PEO.

Several indicators of tension are found on the spectra taken at different temperatures. New peaks at $1090\text{-}1095\text{ cm}^{-1}$ in the vicinity of the maximum of the complex CO develop as soon as the T ramp starts. They persist in the melt until the maximum temperature reached. Stretching and relaxation occur simultaneously or in turn during the ramp as seen on the calorimetric trace (appendix). Another region sensitive to strain is the C-C-O bending region (650 and 500 cm^{-1}). The variation of the integrated absorbance parallels the T-ramp: It increases in the solid and the melt in the ascending ramp and decreases in the descending ramp.

Films prepared using network enriching conditions (solutions of high MW or of a higher concentration) were compared with other films. Two small bands at 1144 cm^{-1} and 956 cm^{-1} , found in films prepared from network enriched solutions and in Therm-T, are associated with chains in a network. Thin films prepared from dilute solutions do not have these indicators of network. This suggests that with enough time, cooperative associations between the oxygen and hydrogen atoms lead to the formation, during the drying and aging process, of a stable network. In thin films which solidify fast, the network is more fragmented and incomplete. A parallel band at low wavenumber in the complex CO peak increases when a chain interacts with another chain in a composite [34] or with an ion. A similar displacement takes place for auto association between PEO chains.

The spectra of thick films ($20\text{ }\mu\text{m}$) have been followed during their maturing. The complex CO band and the CH_2 stretching regions for instance are seen to change greatly in band intensity and position before reaching equilibrium where the indicators of network are found.

ACKNOWLEDGMENTS

The support of the NSERC National Science and Engineering Research Council of Canada is appreciated. The contributions of Selenis Canada (PTT Poly Canada) for C. Bergeron and of the University of Clermont-Ferrand for A. Potier and E. Perrier and other students have been helpful.

REFERENCES

- [1] P. Lightfoot, M. A. Mehta, P. G. Bruce, "Crystal Structure of the Polymer electrolyte Poly (ethylene oxide)₃:LiCF₃SO₃", *Science*, vol. 262, pp. 883-885, 1993.
- [2] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics vol. 3*, p. 363, Academic Press, London, 1980.
- [3] G. Strobl, "*The physics of polymers*", p. 439, Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [4] J. M. Schultz, M. J. Miles, "AFM Study of Morphological Development During the Melt-Crystallization of Poly (ethylene oxide)", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 36, pp. 2311-2325, 1998.
- [5] K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, M. V. Massa, A. Pratt, A. Williams, "Crystal Growth Rate in Ultrathin Films of Poly (ethylene oxide)", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 39, pp. 2615-2621, 2001.
- [6] M. Polverari, T. G. M. Van de Ven, "Dilute Aqueous Poly (ethylene oxide) solutions: Cluster and Single Molecules in Thermodynamics Equilibrium", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, pp. 13687-13695, 1996.
- [7] D. L. Ho, B. Hammouda, S. R. Kline, "Clustering of Poly (ethylene oxide) in Water Revisited", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 41, pp. 135-138, 2003.
- [8] A. Khassanova, B. A. Wolf, "PEO/CHCl₃. Crystallinity of the Polymer and Vapor Pressure of the Solvent. Equilibrium and Non equilibrium Phenomena", *Macromolecules*, vol. 36, pp. 6645-6652, 2003.
- [9] M. Duval, "Monitoring of Cluster Formation and Elimination in PEO Solutions". *Macromolecules*, vol. 33, pp. 7862-7867, 2000.

- [10] M. Duval, F. Bou, "Dilute Poly (ethylene oxide) Aqueous Solutions in a Turbulent Flow", *Macromolecules*, vol. 40, pp. 8384-8388, 2007.
- [11] T. Miyazawa, K. Furoshima, Y. J. Ideguchi, "Molecular Vibration and Structure of High Polymers. III. Polarized Infrared Spectra, Normal Vibrations, and Helical Conformation of Polyethylene Glycol", *Journal of Chemical Physics*, vol. 37, pp. 2764-2776, 1962.
- [12] H. Matsuura, T. Miyazawa, "Vibrational Analysis of Molten Poly (ethylene glycol)", *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, vol. 7, pp. 1735-1744, 1969.
- [13] R. Frech, S. Chintapalli, P. G. Bruce, C. A. Vincent, "Crystalline and Amorphous Phase in the Poly (ethylene oxide)-LiCF₃SO₃ System", *Macromolecules*, vol. 32, pp. 808-813, 1999.
- [14] Y. Geng, G. Wang, Y. Cong, L. Bai, L. Li, C. Yang, "Surface Adsorption-Induced conformational Ordering and Crystallization of Polyethylene oxide", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 48, pp. 106-112, 2010.
- [15] M. Spitzer, E. Sabadini, W. Loh, "Entropically Driven Partitioning of Ethylene Oxide Oligomers and Polymers in Aqueous/Organic Biphasic System", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 12448-12452, 2002.
- [16] J. M. Harris, "*Polyethylene Glycol Chemistry, Biotechnical and Biomedical Applications*", p. 385, Plenum Press, New-York, 1992.
- [17] F. Gouanvé, H. Phuong-Nguyen, Z. Ferhat-Hamida, G. Delmas, "A New Technique to Characterize Mono-Molecular Micelles in Random Ethylene-Propylene Copolymers", *Colloid and Polymer Science*, vol. 283, pp. 994-1006, 2005.
- [18] H. Phuong-Nguyen, "*Melting Behaviour of Strained Crystals of Ultra High Molecular Weight Polyethylene with and without Solvent*" Ph.D. thesis, p. 290, McGill University, Montreal 1990.

- [19] H. Phuong-Nguyen, G. Delmas, "Arrested Melting Due to Strain in Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene", *Macromolecules*, vol. 25, pp.408-413, 1992.
- [20] H. Phuong-Nguyen, G. Delmas, "Thermal Analysis and Model of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene", *Macromolecules*, vol. 25, pp. 414-421, 1992.
- [21] G. Delmas, "Irreversible Formation of a Network during Melting/Dissolution of Nascent PE", *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, vol. 31, pp. 2011-2018, 1993.
- [22] H. Phuong-Nguyen, G. Delmas, "Information Given by Slow Melting on Phase Content and Maximum Drawability of High Molecular Weight Polyethylene Films", *Journal of Materials Science*, vol. 29, pp. 3612-3620, 1994.
- [23] X. Zhang, H. Phuong-Nguyen, P. Bernazzani, I. Lapes, G. Delmas, "Information on the Non-crystalline Phase of Nascent iPP Given by Slow Calorimetry", *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 75, pp. 1354-1362, 1997.
- [24] H. Phuong-Nguyen, G. Delmas, "Crystallization of Isotactic Poly (propylene) in Solution as Followed by Slow Calorimetry", *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, vol. 60, pp. 1905-1924, 1995.
- [25] H. Phuong-Nguyen, G. Charlet, G. Delmas, "Slow Calorimetry and Heat of Fusion of Poly (4-methyl-pentene-1)", *Journal of Thermal Analysis*, vol. 46, pp. 809-832, 1996.
- [26] Z. Ferhat-Hamida, H. Phuong-Nguyen, P. Bernazzani, A. Haine, G. Delmas, "LLDPE's Grown with Metallocene and Ziegler-Natta Catalysts: Events in the Melt and FTIR Analysis", *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 3138-3154, 2007.
- [27] I. Jedidi, Z. Ferhat-Hamida, G. Delmas, "Calorimetry in Non-Standard Conditions: the Non-Crystalline Phases of Linear Polyethylene", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 45, pp. 1932-1349, 2007.

- [28] P. Bernazzani, “*Contrôle de la morphologie des systèmes amylose-eau et caractérisation par DSC lent et FTIR*”, Ph. D. Thesis, p. 175, University of Quebec at Trois-Rivière, Trois- Rivière, 2000.
- [29] P. Bernazzani, V. T. Bich, H. Phuong-Nguyen, A. Haine, C. Chapados, L. H. Dao, G. Delmas. “FTIR Analysis of the Phase Content in Low-Density Polyethylene”, *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 76, pp. 1674-1687, 1998.
- [30] P. Bernazzani, “*Analyse de la composition phasique du polyéthylène par FTIR : Mise en évidence d’une phase tendue*”, M. Sc. Thesis, p. 168, University of Quebec at Montreal, Montreal, 1994.
- [31] A. Ajji, J. Guévremont, K. C. Cole, M. M. Dumoulin, “Orientation and Structure of Drawn Poly (ethylene terephthalate)”, *Polymer*, vol. 37, pp. 3707-3714, 1996.
- [32] P. Bernazzani, C. Chapados, G. Delmas, “Double-Helical Network in Amylose as seen by Slow Calorimetry and FTIR”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 38, pp. 1662-1677, 2000.
- [33] P. Bernazzani, C. Chapados, G. Delmas, “Phase Change in Amylose-Water Mixture as seen by Fourier Transform Infrared”, *Biopolymers*, vol. 58, pp. 305-318, 2001.
- [34] J. M. Marentette, G. R. Brown, “The Crystallization of Poly (ethylene oxide) in Blends with Neat and Plasticized Poly (vinyl chloride)”, *Polymer*, vol. 39, pp. 1415-1427, 1998.
- [35] Unpublished work: a. C. Bergeron, A. Potier, E. Perrier, G. Delmas Part 2 of this work sent for publication. b. A. Potier, Report 2002, University of Quebec at Montreal and IUT- University of Auvergne 2002. c. A. Pages, Report 2007, University of Quebec at Montreal and IUT- University of Auvergne 2007. d. J. Morales, Report 2005 University of Quebec at Montreal and IUT- University of Auvergne. e. E. Perrier, Report 2003, University of Quebec at Montreal and IUT- University of Auvergne. f. A. Cohade, Report 2003 University of Quebec at

Montreal and IUT- University of Auvergne. Location of unpublished work:
University of Auvergne and University of Quebec at Montreal.

- [36] J. Bent, L. R. Hutchings, R. W. Richards, T. Gough, R. Spares, P. D. Coates, I. Grillo, O. G. Harlen, D. J. Read, R. S. Graham, A. E. Likhtman, D. J. Groves, T. M. Nicholson, T. C. B. McLeish, "Neutron-Mapping Polymer Flow: Scattering, Flow Visualization, and Molecular Theory", *Science*, vol. 301, pp. 1691-1695, 2003.

5. APPENDIX

5.1. *Calorimetric trace in a slow T-ramp (0.05 K/min)*

The trace of melting shown as Figure 8 has special features compared to the standard melting trace: T_m is displaced at higher T (68 °C instead of 61 °C) and with $\Delta H_m = 130$ J/g. Endotherms and exotherms are seen on the trace. The first endotherm between 30 °C and 58 °C corresponds to the deformation of the sample (33 J/g). Above T_m , between 72 °C and 104 °C, deformation and relaxation overlap (27 J/g). A peak of relaxation follows with a maximum at 107 °C (-36 J/g). Another peak of deformation has a maximum at about 115 °C (14 J/g). In the slow ramp, a fraction of the entangled chains in a crystalline organization is subject to a continuous stress. The melting of the strained crystals does not take place but at a higher T . Consequently the value of ΔH_m of the main peak is reduced of about 10% (130 J/g) compared to the standard DSC value (147 J/g).

Conditions: 0.05 K/min between 28 and 140 °C, $m = 2.38$ mg. Sample placed on Hg in a glass tube. The glass is sealed under vacuum.

5.2. *The growth of tension in a T-ramp, from calorimetry to FTIR*

The heat of dissolution ΔH_{diss} of UHMWPE in different non polar solvents was measured in order to understand gel formation. Because of the slow kinetics of dissolution, the rate of heating v was reduced until a homogenous gel was obtained in the revolving calorimeter. ΔH_{diss} was found to vary with the solvent; an unexpected result since in non polar solvents, ΔH_{diss} is due almost entirely to the heat of fusion of orthorhombic crystals. With $v = 0.05$ K/min or less, a second endotherm, $\Delta H_{\text{high-T}}$ was observed. An experiment in the same condition but without solvent lead to traces showing the same calorimetric features as those found to study the gels.

In the slow T-ramp, deformation of the sample is followed, at higher T , by relaxation. The time interval between the successive movements of the chains in the non-crystalline regions and in the melt is large, of the order of hours rather than minutes. The slow T-ramp

of the calorimeter is suited to follow these events. Such slow motions have been observed recently by neutron scattering and imaging on Polystyrene over a range of temperature [36]. One of the conclusions of the investigation was that orientation at the length scale of the entire chain decays considerably more slowly than at the smaller entanglement length. The findings of the PS were instrumental in interpreting the events in the melt PE taking place during a slow T-ramp. Thermal events in the melt were found a general occurrence in polyolefins and other polymers when melting took place in a low T-ramp using condition similar to those in the C80 calorimeter. The relaxation with a rapid kinetics is observed easily while deformation is continuous and sometimes overlaps the base line or the beginning of melting

By changing dramatically the conditions of melting, events different from the melting of long-range order could be observed [27]. Measurements were made with a standard DSC ($v = 1$ K/min) with a small mass to increase heat transfer (0.5 - 1.5 mg) and an open cell to avoid restraint of chain motion. In these DSC experiments, the large unambiguous values of $\Delta H_{\text{low-T}}$ and $\Delta H_{\text{high-T}}$ were too large to sustain completely our first interpretation [18-22] of the events which stood like this: the slow ramp generates strain in crystals whose melting point is above the value of T_m of non-strained crystals. The two effects described above complete each other.

Looking for IR indicators of deformation/relaxation in a slow T-ramp was the obvious step to follow after the calorimetric study. The changing shape of the bands between 1090 and 1100 cm^{-1} and between 650-400 cm^{-1} found in this work are seen as indicators of slow deformation and slow relaxation of PEO chains. These events can take place in succession or simultaneously.

LIST OF FIGURES

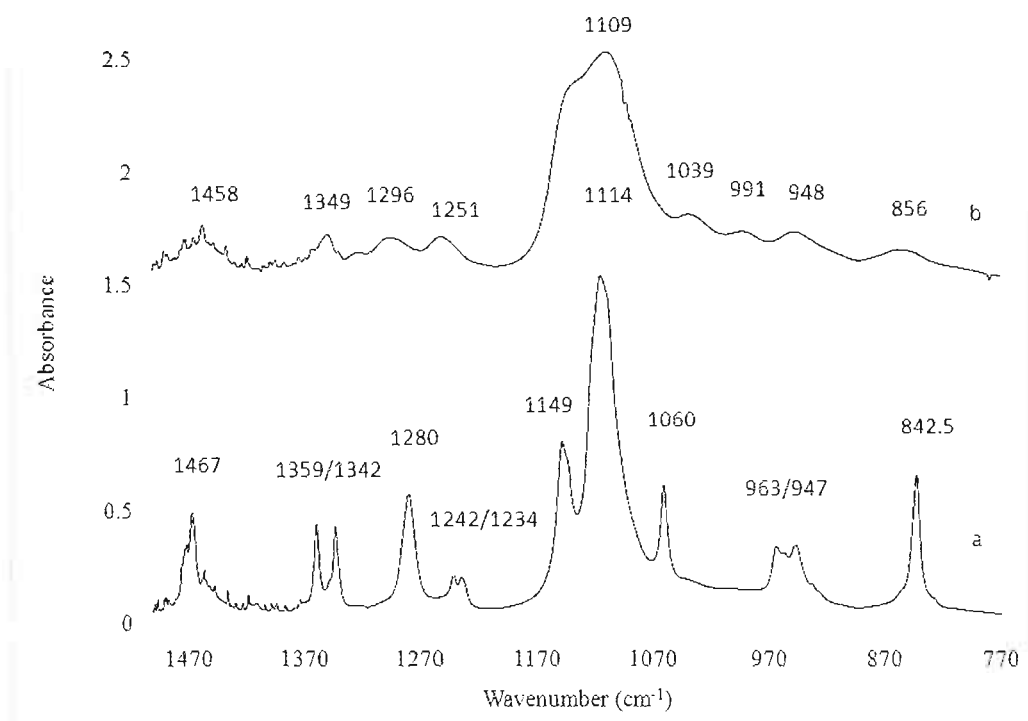


Figure 1 Spectrum between 1500 and 770 cm⁻¹. **a** Re-crystallised sample or Therm-T at 30 °C **b** Melted sample

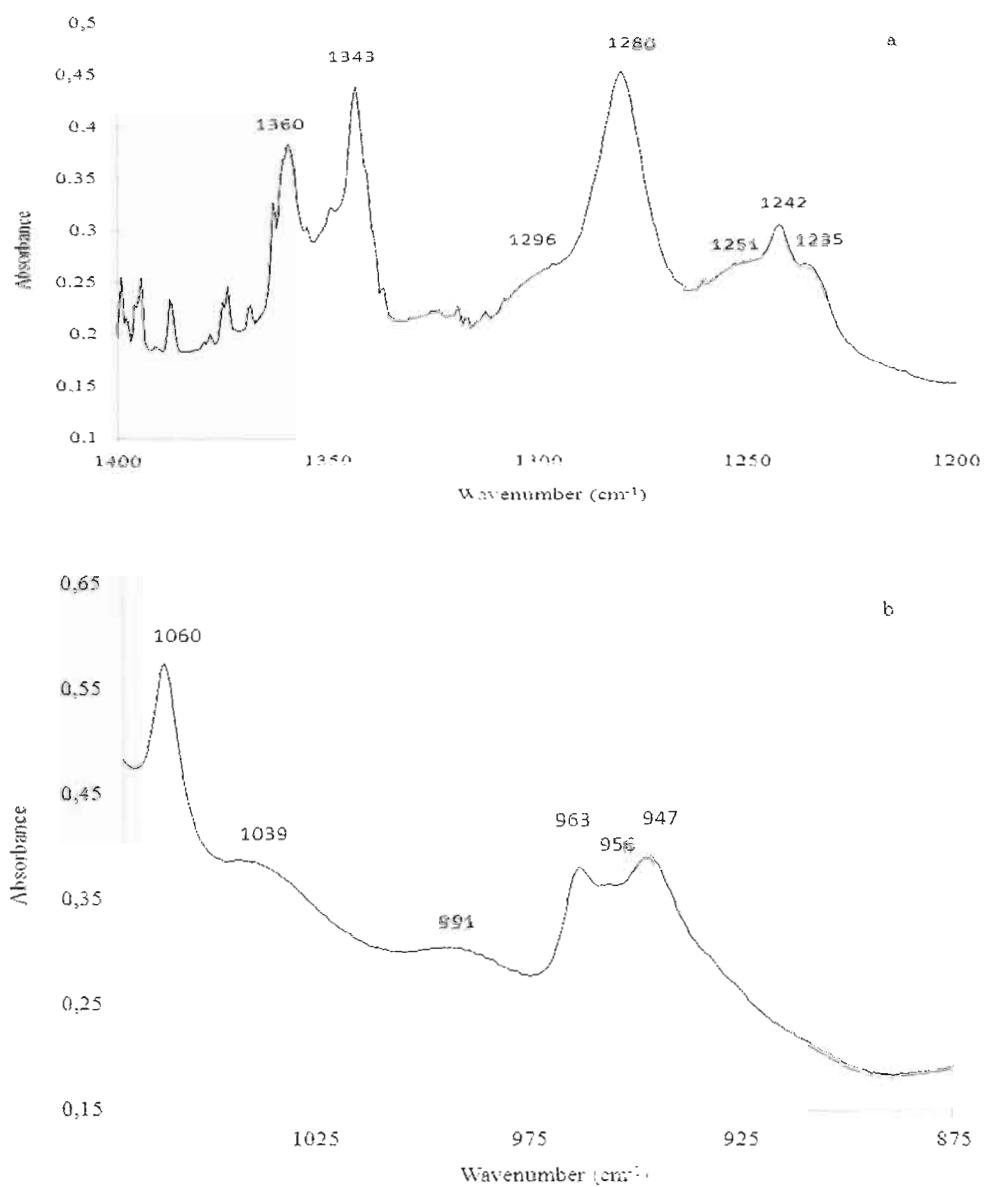


Figure 2 Transition spectra at 60 °C, the two regions show more bands than in Fig. 1a, those of M and C. **a** The 1400-1200 cm⁻¹ interval has eight bands **b** The 1070-875 cm⁻¹ interval has six bands. Note the small band at 956 cm⁻¹

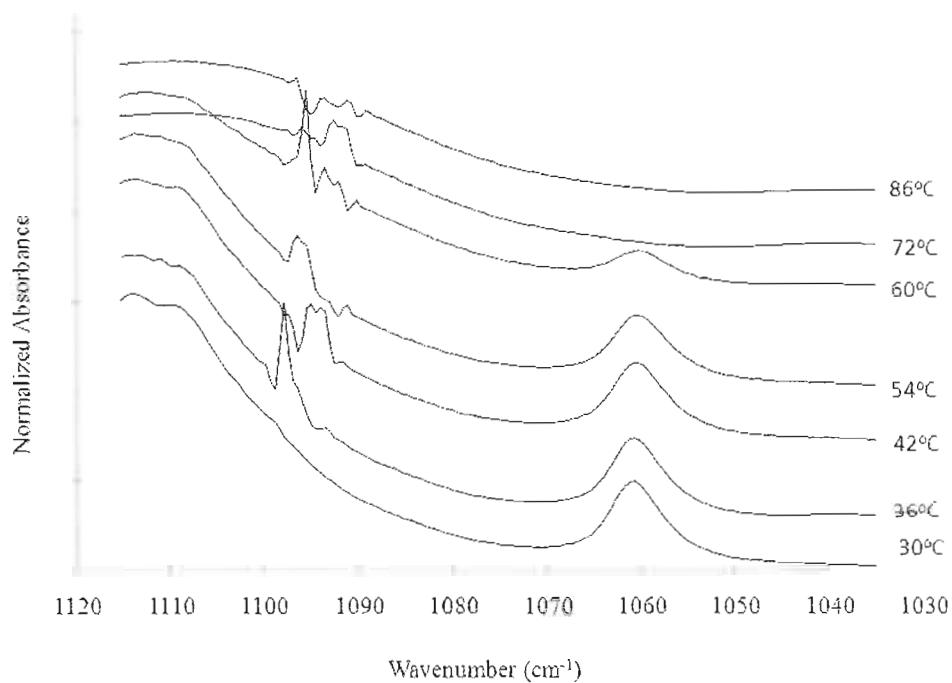


Figure 3 The C-C twisting bands in the 1090-1100 cm⁻¹ region as indicators of deformation in the T-ramp. Deformation starts after the beginning of the ramp (between 30 and 36 °C) and continues more than 25 K in the melt.

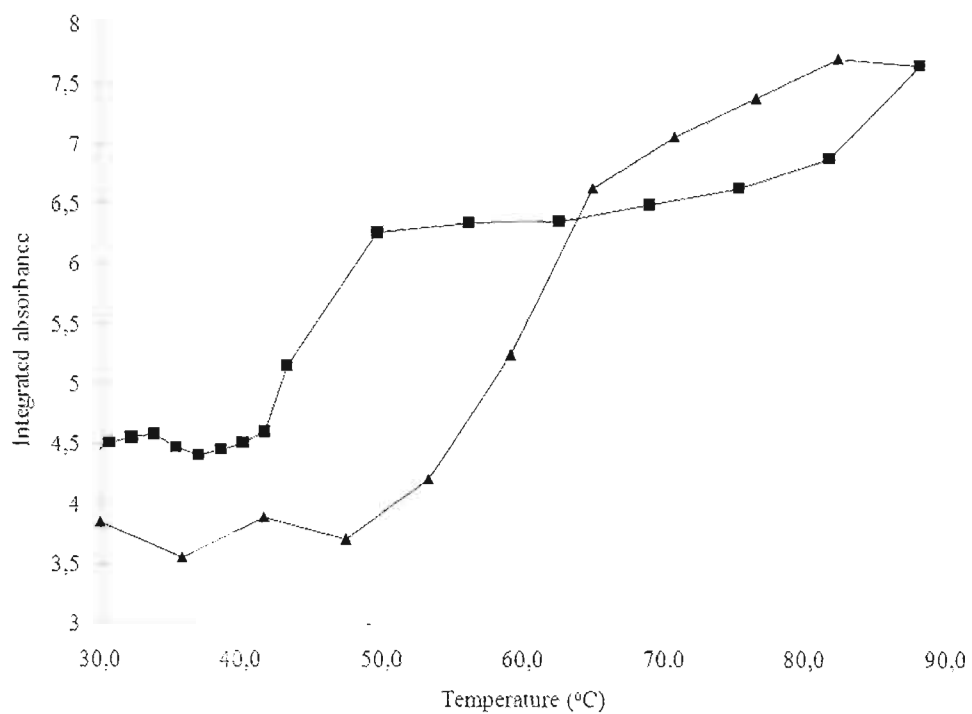


Figure 4 The integrated absorbance in the C-C-O bending region $650\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ as a function of T. Heating (▲) and cooling (■) ramp. The integrated absorbance at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ for Reference is lower (2.5), lower than that at the beginning of the T-ramp (3.8)

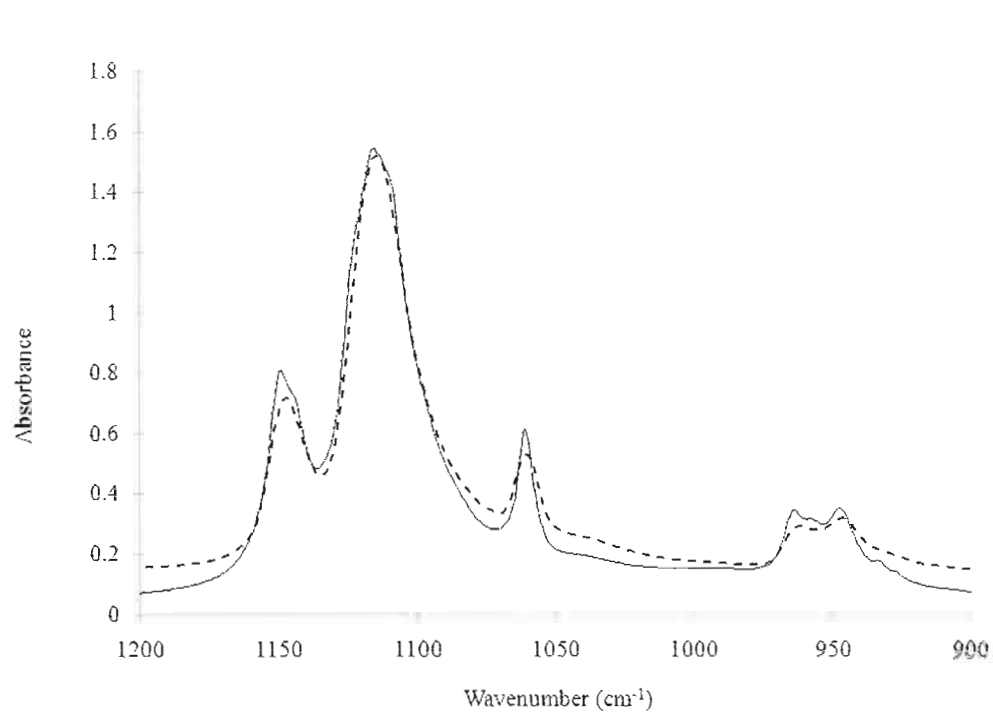


Figure 5 Tracers of network organization at 1144 cm^{-1} and 956 cm^{-1} and sample history seen in Therm-T (solid line) but not apparent in Reference (dot line).

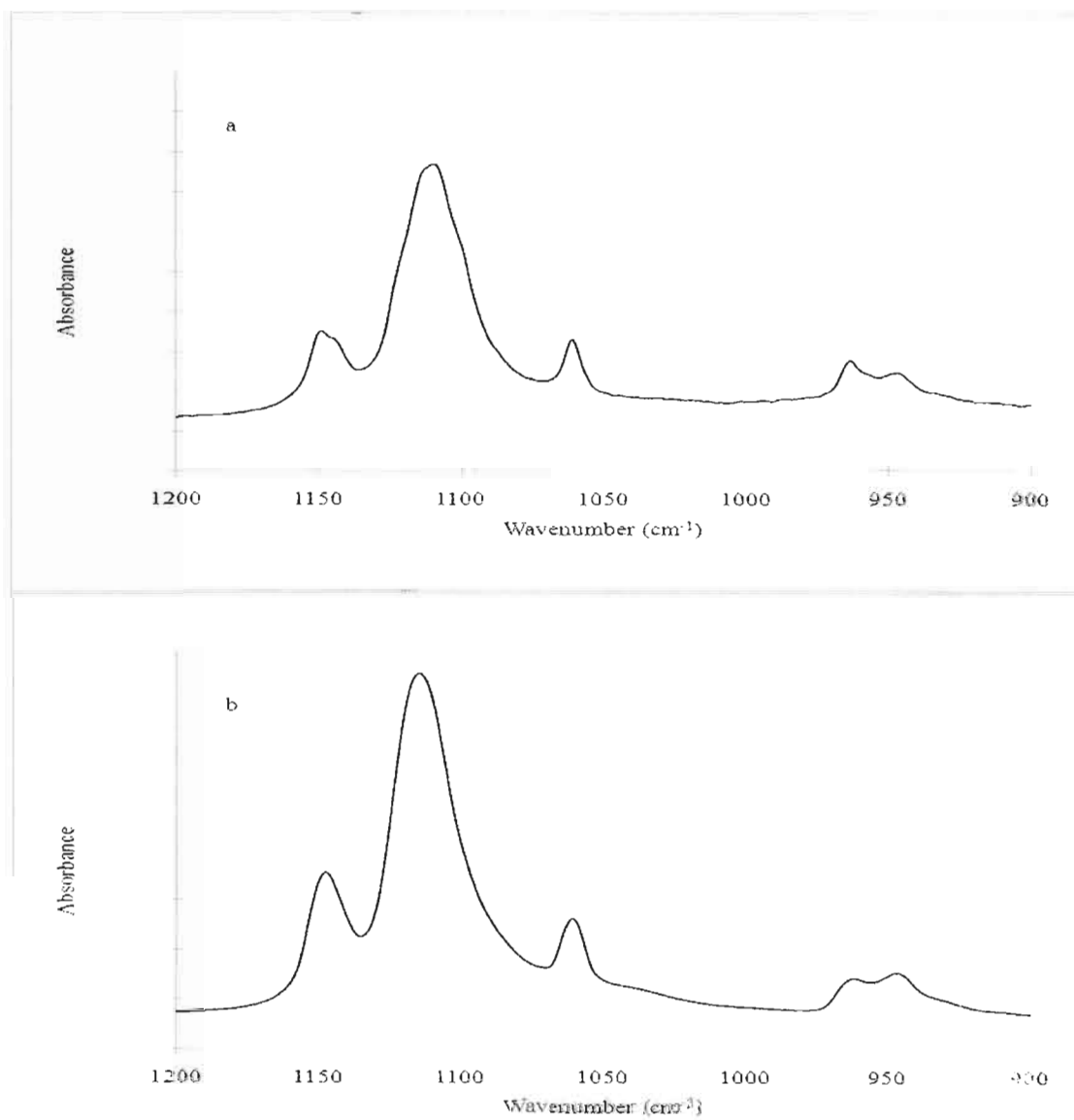


Figure 6 Tracers of network organization at 1144 cm^{-1} and 956 cm^{-1} and sample history **a** Thin film prepared from a gel ($2.3\text{ }\mu\text{m}$) **b** Therm-T, the transition spectrum at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($15\text{ }\mu\text{m}$)

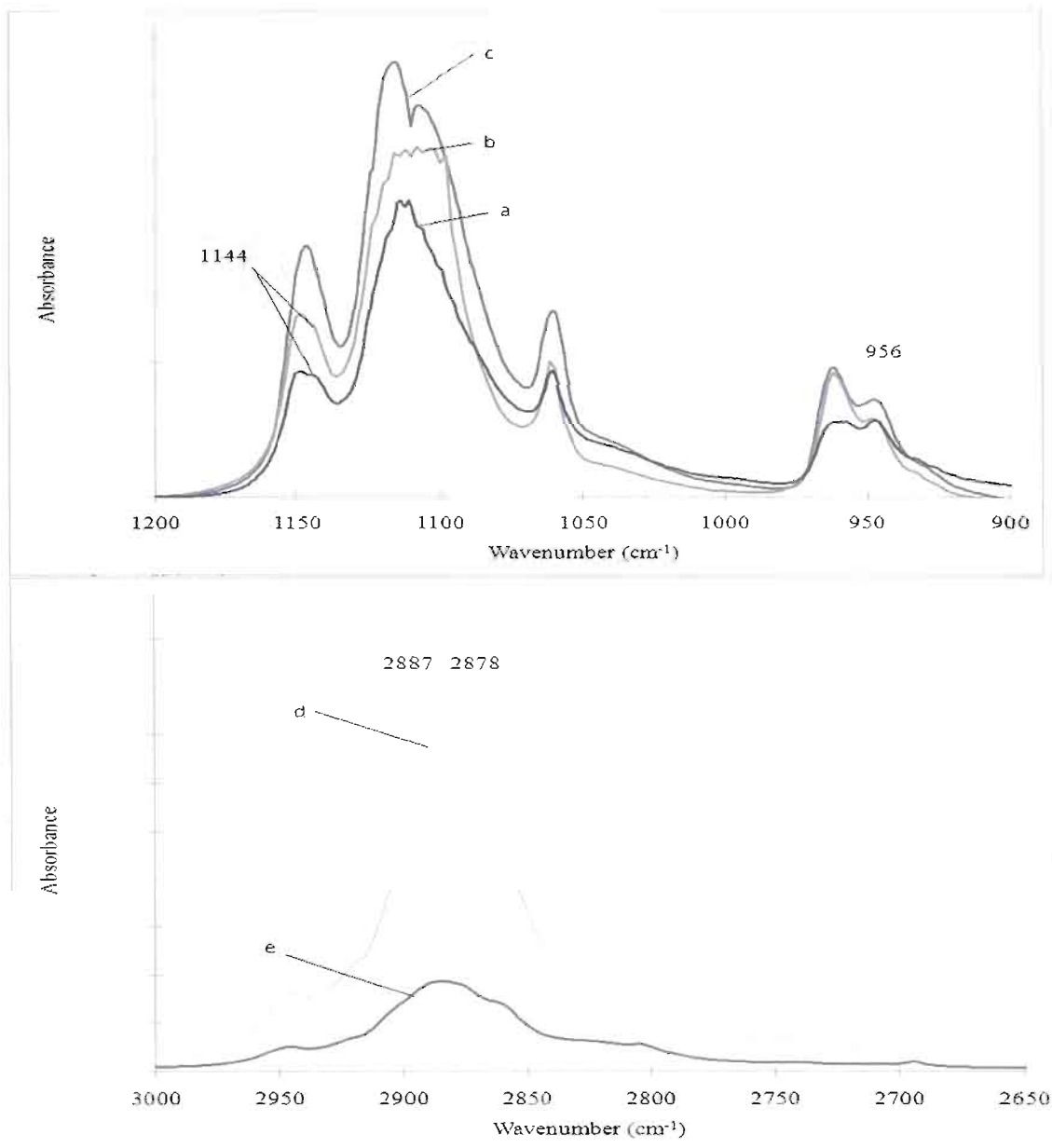


Figure 7 Spectra of thick films in the process of aging **a** Multiplex in the complex CO band ($27 \mu\text{m}$), tracers of network at 1144 cm^{-1} and 956 cm^{-1} **b** Multiplex in the complex CO band ($30 \mu\text{m}$) with tracers of network. **c** Double peak in the complex CO band ($45 \mu\text{m}$) **d** Multiplex in the CH_2 stretching band ($56 \mu\text{m}$) All are aged 3 days except **b** which is aged a week **e** Therm-T

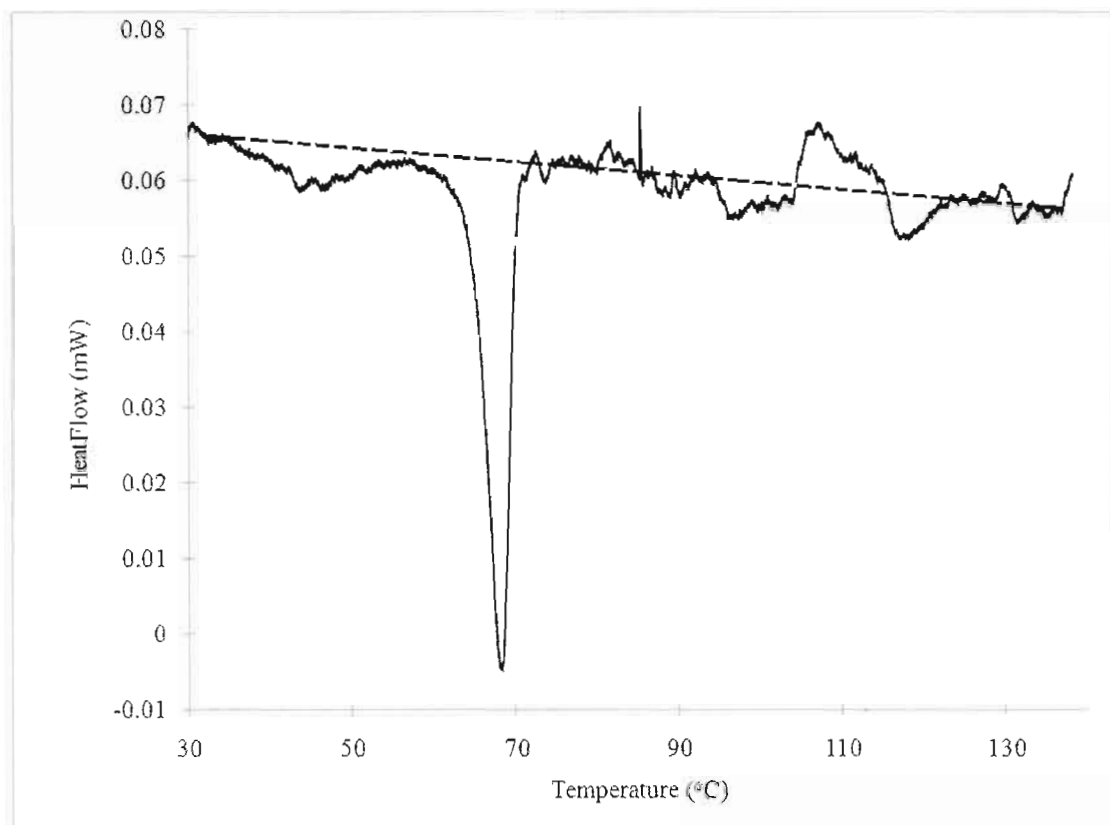


Figure 8 Melting trace of PEO in a 0.05 K/min ramp between 28 and 140 °C

LIST OF TABLE

Table 1 Characteristics of the melting traces of the PEO sample in different conditions

	Ramp (K/min)	ΔH^a (J/g)	T_m (°C)	T_c (°C)	Events in the melt ^{b,c}	
					ΔH_{relax} (J/g)	T_{relax} (°C)
Standard	5	147	61	46		
Non Standard	0.05	130	68	44	50 - 100	80 - 110

^a The value of αc is found to be 0.72 from $\Delta H_0 = 204$ J/g

^b The value of ΔH_{relax} and the range of T_{relax} are sensitive to the conditions [18-30]

^c The signal in the melt is endothermic for a deformation and exothermic for a relaxation

Table 2 Relative values of the extinction coefficient, ϵ , for orientation -sensitive bands of PEO [11, 12]

CH stretching 3000-2650	Overlap // and \perp vibrations	$\epsilon_{//} \approx \epsilon_{\perp}$
CH bending 1500-1400	1470 : // 1463: \perp	$\epsilon_{//} \approx \epsilon_{\perp}$
CH ₂ Wagging/twisting	1343 : // 1359 : \perp	$\epsilon_{//} > \epsilon_{\perp}$
CH ₂ Wagging/twisting	1280 \perp	$\epsilon_{//} < \epsilon_{\perp}$
CH ₂ ,CO Rocking/stretching	1241: // 1235 \perp	$\epsilon_{//} > \epsilon_{\perp}$
CH ₂ ,CO Rocking/stretching	Overlap // and \perp 1200-990	$\epsilon_{//} \approx \epsilon_{\perp}$
CH ₂ Rocking CO stretching	1060 \perp	$\epsilon_{//} < \epsilon_{\perp}$
CH ₂ Rocking CO stretching	963:// 947: \perp	$\epsilon_{//} > \epsilon_{\perp}$
CH stretching 3000-2650	Overlap // and \perp vibrations	$\epsilon_{//} \approx \epsilon_{\perp}$

Table 3 Variation of the Standard integrated absorbance between C and M^a for two large regions and for a doublet^c.

	3000-2640			1500- 770			1000-900		
	(cm ⁻¹)			(cm ⁻¹)			(cm ⁻¹)		
	Std Abs ^a	Max Abs ^b	Band position (cm ⁻¹)	Std Abs	Max Abs ^b	Band position (cm ⁻¹)	Std. Abs ^c	Max Abs.	Band position (cm ⁻¹)
C	78.3	0.92	2884	139	1.55	1115	7.7- 7.0	0.46- 0.40	962-946
M	72.6	0.72	2861	131	1.05	1110	3.5	0.25	993-950
% ^c	- 9	-25		-6	-40		-70	-(10- 45)	

^a using the standard method

^b From the spectra at 66 °C on heating, M, and 30 °C on cooling, C.

^c Bands are displaced from C to M with non-standard absorbance including NDA, the change is smaller

CHAPITRE III

ARTICLE 2: IR SPECTRUM AS INDICATOR OF ORGANIZATION, NETWORK GROWTH AND ARRESTED MELTING IN PEO

Carl Bergeron, Aymeric Potier, Étienne Perrier, Geneviève Delmas

Soumis pour publication à : *Spectrochimica Acta Part A* :

Molecular and Biomolecular Spectroscopy

RÉSUMÉ

Les spectres IR d'échantillons de PEO entre 400 et 3000 cm^{-1} sont présentés. Les bandes sensibles à la tension ainsi que des indicateurs d'une phase réseau enchevêtrée sont étudiés. Dans la partie I, des spectres du PEO sont comparés avec ceux du PE ayant subi différentes histoires thermiques; notamment S-films, P-films, traité thermiquement et naissant. Certaines caractéristiques sont communes aux PE et au PEO. Dans la partie II, des films de différentes épaisseurs (5-90 μm) préparés en solution dans le benzène sont analysés. Dans la partie III, des spectres sont mesurés pendant une rampe très lente de températures (0.05 K/min) entre 33°C et 130°C. La présence de bandes multiples, la quasi-égalité de l'absorbance maximale des différentes bandes, l'élargissement du complexe CO et l'absorbance non différenciée sont des indicateurs d'une organisation en réseau. Le caractère dichroïque de certaines bandes permet l'observation de changements relativement mineurs de conformation. Les spectres au-dessus de T_m suggèrent que la fusion a lieu de manière incomplète.

ABSTRACT

IR spectra of PEO samples (3000 and 400 cm^{-1}) are presented. The strain sensitive bands and the tracers of the entangled network phase are investigated. In part I, spectra of PEO are compared with those of PE for different histories namely S-films, P-Films, thermally treated and nascent. Some features are common between PE and PEO. In part II, films of different thickness (5 - 90 μm) prepared in benzene are analysed. In part III, spectra are taken during a very slow T-ramp (0.05 K/min) from 33°C to 130°C. Multiplex bands, near-equality of the maximum absorbance of the different bands, widening of the complex CO band, and non-differentiated absorbance are tracers of network organisation. The dichroic character of several bands allows relatively minor changes in conformations to be observed on the spectra and to change the extinction coefficient ϵ (II). Spectra above T_m , suggest that melting occurs but is incomplete (III).

Poly (ethylene oxide), FT-IR, Melt, Solid, network,

1. INTRODUCTION

The present investigation of the IR spectra of PEO in the solid state and in the melt was motivated by previous research on polyolefins, particularly polyethylene (PE) [1-12], amylose [13-14] and PEO [15]. For PE, calorimetric analyses lead to new information on the phase content at RT of samples submitted to different histories. Events in the melt using slow calorimetry were associated with strain and deformation/ relaxation. Integrated FTIR absorbance permitted to obtain, with some assumptions, the fraction of ordered, disordered and strained fractions in a sample. Entanglements and network are part of the morphology of nascent materials. Enrichment in the network phase can be achieved and controlled for instance by stirring viscous solutions. The films grown from gels of high MW PE have lead to the preparation of fibres with a high modulus [4, 16]. Features of the calorimetric trace of gels and high modulus of the fibres could be correlated [4, 16].

Slow calorimetry and FTIR analysis gave information on the change of the phase content of amylose with thermal treatment. Bands were tentatively assigned to simple and double helices whose respective content was treatment –dependant [13-14].

Research on PEO has focussed on the physico-chemical properties of pure PEO such as crystallinity [17-19], thermal properties [17-19] and morphology [21-22]. The polar and non-polar parts of the PEO sequence have given rise to a wide range of properties unknown to the polyolefins. PEO is soluble in water and organic solvents. An intriguing property of PEO in dilute and very dilute solutions is the formation of stable clusters [23-24]. Multicore micelles have been found routinely in solutions of block copolymers. Non-equilibrium effects related to the film-solvent interactions have been studied [25]. Associations have been investigated by several techniques [26] in order to understand the thermodynamics of the effect which could give some insight into protein-water interaction. The effect of shear and resulting degradation on the solutions has been studied [27]. Turbidity measurements at a LCST in solutions of a random non-polar copolymer revealed the presence of micelles [28], a result opening possibilities for unsuspected organisation in PEO. The possibility of finding through special thermal treatments and techniques like FTIR and calorimetry that the same concepts were at work for PEO as for PE and amylose seemed worthwhile. Development of tension during aging or through phase changes initiated by treatment or by interactions with

other molecules is interesting to follow. Results on pure PEO are likely to give useful information and trends in the complex mixtures prepared for biochemical and pharmaceutical research and applications.

The IR spectra of oriented PEO films have been obtained and frequencies calculated using the method for helical polymers. Structural models and comparisons with small molecules have permitted the assignment, in the solid and in the melt, of the bands between 3000 and 400 cm^{-1} . The response to orientation of the different regions of the spectra has been investigated [29-30], and constitute a valuable information for analysing the present spectra.

In the first part of this work [15], a PEO film was submitted to a slow T-ramp from 30 to 90°C. Tracers of tension in the chains, generated during the T-ramp, were found on the IR spectra in the solid and in the melt. The network morphology could be associated with a specific feature of the spectrum, namely the non-differentiated absorbance (NDA). The diminution of the integrated absorbance at T_m was band-specific, ranging from 10 to 70%, a result attributed to the different polarities of the CH_2 and CO bands [29-30].

The present paper had two aims. First, to do an investigation on the reported change of ϵ , the extinction coefficient of IR bands, of films prepared in a similar way (Part II). Secondly, to obtain a more precise documentation of the IR tracers of deformation, already found in the melt [15]. To achieve this task, the film was analysed while submitted to a very slow T-ramp (Part III). Instead of deformation, it was found that, in those conditions, enrichment in the network morphology and arrested melting was taking place. This leads to the first part of the present paper, namely the presentation of spectra of network-enriched films of PE and PEO (Part I).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

PE is an ultra high MW linear material (UHMW PE) ($d=0.96 \text{ g/mL}$) from Hoersch [1-6]. It is used as nascent or after fusion / recrystallization. PEO is from Aldrich company, with $M_w = 100,000$. It is used as received and kept in a dessicator.

The solvents (benzene, toluene, CHCl_3) are first grade from Aldrich used as received. They were kept on a desiccating agent before use.

2.2. Thermal characterisation

The thermal properties of PE (UHMW) and PEO samples have been obtained in standard (Std) and non standard (non-Std) conditions. The first four columns of Table 1 give the rate of heating v , ΔH_m , T_m and T_c in standard conditions. The last two columns list the characteristics of events in the melt as revealed by slow calorimetry.

2.3. Calorimetry

Standard DSC was performed with a Perkin Elmer DSC7, calibrated with Indium. Slow calorimetry used a sensitive and stable Setaram C80 calorimeter [1-11].

2.4. Pressure

A carver press with an oven was used for preparing films

2.5. FTIR

The FTIR apparatus was a Bomen spectrometer (MB series, Bomen Inc, Canada). Spectra were taken in transmission after 50 scans and at a resolution of 1 cm^{-1} .

2.6. ATR

PE and PEO nascent powders were analysed by ATR as received on an Avatar 360 IRTF apparatus.

2.7. Temperature measurements

The temperature measurements were taken with a home-made apparatus [11, 34-35]. The sample and a thin thermocouple are placed between two KBr disks maintained with Teflon tape whose mechanical properties do not change until a high T. The heating wires are plugged to a precise temperature controller. The temperature was raised from 33 to 130°C at a rate of 0.05 K/min . Spectra were taken every 20 min (every 1K). The isolating material is held by aluminum foil placed around the top and the base of the cell. A small band at

1750cm^{-1} is observed starting at $T=127^\circ\text{C}$ indicative of oxidation. The other regions of the spectra are not changed at that temperature.

2.8. Base line subtraction

The wires emit IR signal which varies with the heating power. The signal from the cell has been measured in a blank experiment at the same rate of heating as the experiment. It is subtracted from the data obtained with the sample at every temperature [11, 34-35].

2.9. Sample preparation

P-films: Films were prepared by the press either below or above T_m (P-films). S-films: The powder was dissolved while stirring at RT for chloroform and between 40 and 60°C for benzene and toluene. The dissolution time was between 2 and 4 h. The concentrations vary between 0.5 and 3%. Evaporation takes place at RT during a few hours. The effect of aging a fresh film during one or several days was followed for a few films to ascertain the stabilization of the morphology. The film used for the T-ramp was prepared in toluene and placed between two KBr plaques after drying. The S-films prepared in non volatile solvents are named equilibrium films because the conditions of the growth of their morphology are expected to lead to stable conformations.

Films thickness was measured with a caliper-square (20-90 μm). The thickness of thinner films was estimated from the integrated absorbance of the CH_2 stretching band as explained below

2.10 Thermal treatments

Two S-samples were submitted, in the IR apparatus to a T-ramp which was moderate (S-annealed) [15] or very slow (L-annealed), this work, part III. They were analyzed by FTIR during the ramp. Other samples were treated (under N_2) in the calorimeter in a slow heating and cooling ramp and analyzed afterwards at RT. They are named thermally treated or Therm-T. Strictly speaking, the later films should be called, like the S-films, equilibrium films with the precision that the equilibrium is obtained otherwise. The PEO chains have different states of equilibrium depending on their environment in one case a lengthily annealed melt, in the other a solvent at RT.

2.11 Water

Water bands are absent in the spectra of S- films but present in the spectra taken between two KBr disks. At T_m , water bands are reduced in (S-annealed) but less in (L-annealed), which suggests that melting is different in the very slow T-ramp.

2.12 Phase content measurement by FTIR

Evaluation of a sample phase composition (crystalline, amorphous and third phase) from its IR spectrum has been an active subject of interest as revealed by previous publications. The third phase is associated with strain or entanglements or interlamellar organization. The tracers of crystallinity are not unambiguous except for PE where field splitting due to interacting chains in the dense orthorhombic crystals lead to characteristic doublets. Tension-sensitive bands have been found when they alter the crystalline cell as is the case of the monoclinic modification of PE. We have been interested in previous work in finding the tracers of network and entangled chains mixed with the crystals or situated in the amorphous phase.

2.13 IR indicators of entanglements

Networks or chain entanglements in non-polar systems are formed in the solid materials at the time of polymerization. They may also be induced in crystals grown from an energetically stirred viscous solution or also on crystallization from the melt in special conditions such as very slow crystallization at high T. Network-rich resins have interesting properties. For instance, gels of UHMWPE can be drawn without breaking and transformed into high modulus fibers. Endotherms obtained on the calorimetric traces in non-standard melting of these gels prepared in different solvents could be associated with the specific fiber drawability and high modulus in a given solvent [4]. A high concentration of entangled chains or of junctions in the network can prevent the material from deformation or even from melting.

The effect of entanglements on the spectrum has not been described in detail in the literature. It is expected to depend on their concentration and affect the crystalline and amorphous phases. Unexpected new and intense bands were found [5] in the vigorously stirred PE gels which led to fibers but they have not been published because they correspond

to PE bands not known to have such a great absorbance. The ATR spectra of entanglement-rich nascent samples (polyolefins and amylose) are characterised by three features. The singlepeak bands are replaced by a multipeak one, the relative maximum intensity of the different vibrations is considerably changed and the spectrum shows non-differentiated absorbance (NDA) as explained below. Samples with a lesser degree of entanglements have, with less intensity, features specific of the nascent.

2.14 Maximum and integrated absorbance

For analytical purposes the maximum absorbance, at a given wave number, is used routinely. For polymeric materials the integrated absorbance will be preferred because of the variability in band width. However, the maximum absorbance is a sensitive indicator of change in conformations. Table 3 lists the maximum absorbance of the bands with the purpose of comparing sample histories.

2.15 Non-differentiated absorbance (NDA)

The conformations which lead to several peaks give overlapping bands at the bottom of the bands. One observes then a difference between the base line in the spectra and the base line of a particular band. The absorbance is called non-differentiated absorbance (NDA). The absorbance measured by taking the points on the trace rather than on the base line is the standard absorbance (Std). When integration includes NDA, it is called non-Std.

In Part I below, spectra of nascent and thermally treated samples of PE and PEO are compared to those of S-films and P-films.

2.16 Change of orientation and of absorbance with phase-change and tension

Since PEO contains a polar atom, chain reorganization is likely to affect the transition moment of the bonds. The average orientation of the bonds in the chains from the crystal, C, to the melt, M, will be modified and consequently, the band position and its maximum absorbance will be affected.

The terms // or \perp represent the direction of the transition dipole moments which are parallel and perpendicular to the helical axes of PEO. These terms permit to describe changes in the solid submitted to different histories.

Oriented PEO samples [29-30] has been analyzed in polarized light. The value of the extinction coefficient ϵ for the doublets (1364-1345, 1280, 1244, 963-947 cm^{-1}) and for the band at 842 cm^{-1} was reported to change greatly (by a factor of 2 or more) with change of orientation. On the other hand, the parallel and perpendicular bands in the CH_2 stretching region have similar values of ϵ . Consequently, one can expect that, during deformation or melting, the change of absorbance will depend on the region of the spectrum [15]. It is reasonable to assume that even for small reorganisation as in S-films; the trends observed for the highly stretched samples remain valid.

Table 2 lists the bands of PEO sensitive to the orientation and the relative extinction coefficient ϵ of the // and \perp bands. The units of ϵ , the ratio of the band integrated absorbance over thickness, are $\text{cm}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$.

3 RESULTS AND DISCUSSION

In part I, spectra of PEO are compared with those of PE for different histories namely S-films, P-films, Therm-T and Nascent. Some features are common between PE and PEO. In part II, films have been prepared from solutions in benzene (S-films) with different thickness (5 to 90 μm) in order to elucidate the variability of the extinction coefficient ϵ . In part III, spectra are taken during a very slow T-ramp (0.05 K/min) from 33 to 130°C for S-film (L-annealed). Spectra above T_m are compared to those of a sample submitted to a faster T-ramp (S-annealed) [15].

3.1 Part I: Comparison of PE and PEO, S-films, Therm-T and Nascent.

The spectra of films with different history are given in Fig 1 for PE and in Figs 2-3 for PEO. A description of the spectra is given in Table 3. Since the maximum absorbance of the different bands changes with history, the ratio = [max absorbance (CH_2 stretching) / (max absorbance);] is listed in Table 3 with information on other bands and on orientation as seen by the absorbance of the tension-sensitive doublets. Observation obtained from the spectra of samples with important deformation like Therm-T, Nascent, and P-film is likely to give some clues to the understanding of films not too far from equilibrium.

A common feature of the PE and PEO spectra of Therm-T, P-film and Nascent is the uniformisation of the maximum absorbance. The conformations created are multiple and lead to flattened bands (Figs1-2).

3.2 CH_2 stretching band (3100-2500 cm^{-1})

The S-film of PE (1a) is characterized by an intense CH_2 stretching doublet (2916-2849 cm^{-1}). In Therm-T PE, the peak is wide with hardly any dominant band (1b). In contrast, the nascent sample (1c) has two bands at a wave number higher than that of the equilibrium film and other smaller ones between 2700 and 2200 cm^{-1} . The peak at 2685 and 2660 cm^{-1} have been reported as small bands on the spectra of PE samples uniaxially stretched and their magnitude found orientation-dependent. The large relative size of these bands in Fig 1 is possibly related to the isotropic orientation in Therm-T and Nascent.

The S-film of PEO (2a) has a singlepeak band situated at a wave-number situated at 2881 cm^{-1} in between the position of the PE doublet. The treated sample (2b) has a maximum displaced at a higher position (2888 cm^{-1}). Nascent (2c) has a large peak with a maximum at 2901 cm^{-1} . Relatively well formed bands peaks are present at neighbouring wave numbers. The width at mid height increases with deformation for PE and PEO from 70 to several hundred cm^{-1} for PE and from 60 to 160 and 290 cm^{-1} for PEO. The spectrum of P-film (Fig.3a) is wide and multipeak.

3.2.1 Deformation region (2500-1500 cm^{-1})

For the S-films of PE and PEO, there is no band in this region (1a, 2a). The medium-size bands in Figs 1b-c and 2b-c reflect the presence of tense bonds in the Therm-T and Nascent. Some of these bands have been reported in deformed PE. The last two columns of Table 3 give an estimate of the size of this region. Note that the spectrum of a P-film (Fig 3) deformed by being pressed below T_m , displays the deformation bands. When the film is prepared above T_m (not listed), it keeps some characteristics of both the S-film and the P-film.

3.2.2 *NDA absorbance*

As explained in the experimental part, the NDA is the absorbance between the trace and the base-line (dashed line in Fig.1). It is medium and large for the Nascent and Therm-T PE and PEO samples and also for P-films and small for the S-films. A quantitative or semi-quantitative measurement of the network content can be done by subtracting the standard absorbance from the NDA. Between 1800 and 1000 cm^{-1} , the fraction of network content is high for Nascent and P-film (Fig 3b). It could reach 0.5 for Nascent. To quantify the network content of films with different histories, the NDA is normalised by the integrated absorbance of a relatively strain-free region such as the CH_2 stretching band. The data are not reported here.

3.2.3 *CH₂ bands, gauche*

The data of Table 3 give complementary information for regions with a small absorbance whose features are unclear on the figures. For PE films, the ratio is reduced from 50 to 4 and 4.8 in Therm-T or Nascent. PEO is richer than PE in the gauche conformations for the S-film, the ratio being 1.7-3.3 instead of 50 for PE. This is due in part to the helical conformation of PEO chains. For PEO, the ratio is little changed for Therm-T and falls to 1.9 for Nascent. The gauche bands have maximum absorbance in P-film (Fig.3b).

3.2.4 *Complex CO bands in PEO*

The value of $\varepsilon_{\text{CH stretching}}$ being little sensitive to history [15], this is the maximum absorbance of the complex CO peak which defines the value of the ratio. This band diminishes with treatment so that the ratio goes from 0.5 for a S-film to 1-1.5 for Nascent, Therm-T and P-film. These values point out to the sensitivity of the complex CO peak to deformation/orientation. The diminution of the absorbance of the complex CO peak is also apparent in Table 4 for thicker S-films where the change is not imposed by conditions at polymerisation or by mechanical deformation but spontaneous.

3.2.5 *C-C-O bending (650-400 cm^{-1})*

PE films in equilibrium have no bands in this region but small bands appear on the deformed samples (not reported in 1 b-c). For PEO, the region has been investigated in a T-

ramp and the integrated absorbance found to increase with the temperature-induced deformation [15]. At RT, Nascent and Therm-T have large and very large sized bands (2 b-c). The P-film absorbance is medium.

3.2.6 *Strain-sensitive doublets in PEO*

The fifth column of Table 3 gives an indication on the film orientation /deformation as drawn from the relative absorbance of the doublets. In the reference S-film, the absorbance of the \perp component at 945, 1233 and 1359 cm^{-1} is somewhat larger than the \perp one (Fig 2a). This is reversed in Nascent, Therm-T and P-film since the absorbance of the \parallel component at 967, 1243, 1342 and 1472 cm^{-1} is now higher. Note that nascent powder has a variety of spectra in some of them the doublet absorbance is somewhat different from those presented in Fig 2c.

3.2.7 *The CH₂ rocking in PE and complex rocking/stretching at 842 cm^{-1}*

In PE, the well known strained band in the CH₂ rocking band at 713 cm^{-1} is seen in Therm-T but is only as a shoulder Fig 1b.

In PEO, this vibration is considered -as it is with PE -as an indicator of crystallinity since its absorbance is reduced at T_m [15]. Its position remains unchanged at 842 cm^{-1} (± 0.4) for S-film, Therm-T and P-film whereas the other bands are shifted. However, it has been displaced at 847 cm^{-1} in Nascent. This band nevertheless cannot be considered as uniquely associated with long-range order since in an L-annealed it remains large at above T_m (see Part III).

The above analysis illustrates the characteristics of the nascent, treated films and P-films, namely a trend toward equal maximum intensity for all the bands, the presence of multippeak bands and an increase in NDA. These characteristics remain exact for samples submitted to a similar treatment (with some variance as said above for Nascent). The spectra of Therm-T samples (Figs 1b and 2b) suggest that the chains in the melt before crystallization have acquired enough mobility to reach, in the time allowed, a large range of enthalpically favourable conformations in the solid even at the cost of some tension.

3.3 Part II: Extinction coefficient of S-films in benzene of different thickness.

Spectra of S-films were found to change in a seemingly uncontrollable way with solvent and film thickness. To verify this and ascertain the reproducibility of the film history, the films were prepared from the same 2% solution in benzene changing only the amount of solution left to be evaporated. The resultant films have thickness ranging from 5.2 to 91 μm . Fig 4 and Table 4 illustrate the variation of the spectra of S-films with thickness.

Table 4 gives in columns 2-4, the integrated absorbance of CH_2 stretching, complex CO and rocking in column 5 that of the spectrum between 1500 and 700 cm^{-1} , in column 6 the ratio of the integrated absorbance for the two larger bands - CH_2 stretching and complex CO-. The non-Std integrated absorbance of complex CO is given in column 7. When it is used to compare the CH_2 stretching and the complex CO bands, the ratio varies less with the film thickness (0.78-1.0, instead of 0.91-1.65) since the integrated absorbance includes the NDA. The regular increase of the ratio reflects the different sensitivity of the two main bands to the change of conformation in the thicker films. In Table 2, the values of $\epsilon_{//}$ and ϵ_{\perp} have been estimated equal for the two main bands using spectra of oriented films. The increase of the ratio implies that it is only an approximation the change of morphology in the series diminishes somewhat more the integrated absorbance of the complex CO. It is undoubtedly due to the network growth in thicker films which reduces the cooperativity of the absorbance of the C-O bond and the overall integrated absorbance. The diminution of the 1500-700 cm^{-1} integrated absorbance which includes NDA gives the same information (note d of the Table 4). The frequency of the center of mass for the CH_2 stretching is listed in the last column.

3.3.1 Correlation absorbance – thickness

The integrated absorbance of four films (21-91 μm) led to a value of $\epsilon = 5.0$ for the CH_2 stretching band. The thickness of the two thinner films, not measurable accurately has been estimated using their integrated absorbance and $\epsilon = 5$. This is justified because the CH_2 stretching band is not too sensitive to the sample history. For the two thinner films, the difference between the thickness measured directly and the calculated value is about 20%.

For the other bands, the value of ϵ is not constant in the series. An estimation of their variation has been made for the complex CO, the rocking band and for the 1500-700 cm^{-1} region (notes b-d of Table 4). The value in parenthesis for 100 μm gives an indication of the

change of ϵ for a thick film. The complex CO is diminishing significantly as well as the 1500-700 cm^{-1} region. The small increase of ϵ is explained in a similar way as the persistency of the absorbance of the rocking band in the melt of the S-annealed sample (Part III). The network content of the sample which increases with thickness has the effect, as does the long order, of preventing to some extent, the rocking vibrations to be dispersed and less cooperative so that the value of ϵ increases.

3.3.2 *Maximum absorbance and orientation*

The figures have been chosen to illustrate features of the film which are modified with thickness i.e. the maximum absorbance and the relative absorbance of the orientation-sensitive doublets.

3.3.3 *Main peaks*

In Figs 4 and 5, the CH_2 stretching region and the 1500-800 cm^{-1} are shown for two films (54 and 91 μm) and in Fig.6 for two other films (10 and 45 μm). While the thinner films have a single peak, the films have an irregular peak (45 and 54 μm) and a multiplex (91 μm) for the CH_2 stretching and the complex CO bands. The ratio of the integrated absorbance of the two main bands (column 5) changes from 1.24 to 1.65 and that of the maximum absorbance $h_{\text{CH}_2 \text{ stretching}} / h_{\text{Complex CO}}$ from 1.0 to 1.3. These are characteristic of the reduction of the complex CO absorbance with thickness.

3.3.4 *Orientation-sensitive doublets*

A quantitative measurement of the fraction of // and \perp absorbance of the doublets requires a band decomposition. As they are small bands, the fraction will be found different if the base line chosen for the decomposition integrates or not the NDA. Instead of making the decomposition, one can obtain an estimation of the fraction from the height of the two peaks of the doublets as seen on the trace. The relative absorbance of the // and \perp part of the 963/946 cm^{-1} doublet is found to be between 1.1 and 1.2 for 51 and 91 μm . The inequality of the absorbance diminishes for thinner films leading to an inverse ratio of 0.9 for the thin film (5.2 μm) shown on Fig 6. In the 1234/1240 cm^{-1} doublet, the height of the // component at 1240 cm^{-1} increases with thickness as well as that of the other // band at 1343 cm^{-1} . The

conformations favoured by the thicker films are associated with chains having a more parallel orientation. One should note here that the variation of the three doublets is not in unison in this series or in a T ramp [15].

3.3.5 *CH₂ stretching band*

The center of mass has been reported rather than the position of the maximum because of the ambiguity of position when the band is multipeak. It shifts from 2886 to 2878 cm^{-1} (Table 4). The midpoint of the 44 μm aged sample is at 2878 cm^{-1} the same as that of the thicker film pointing out to an equilibrium position. This corresponds to a less tense or less temperature annealed material.

3.3.6 *CH₂ rocking*

As said above, the position of the maximum of this peak is not displaced easily. Indeed, in this series, it shifts regularly by only 1 cm^{-1} in the series (842.2 to 843.2 cm^{-1}).

3.3.7 *Aging*

The last row of Table 4 gives the parameters for the film of thickness 44 μm taken after it has been left at RT during three days for aging. As seen by comparing with row 4, the integrated absorbance of rocking, of complex CO and of the region 1500-700 cm^{-1} are similar to those of the non-aged. The relative maximum absorbance of the doublets has not changed either. However, several features of the spectra are indicative of chain movement during aging comparable to those of a thicker film: the two largest bands have become multipeak and the ratio absorbance of CH₂ stretching / absorbance complex CO is higher and corresponds to that of a thicker film (in between 54 and 91 μm). The change of the CH₂ stretching band is somewhat unexpected because its maximum is 1.8 times that of the non-aged film. The higher absorbance of the narrow band (266 instead of 220) is consistent with more cooperative vibrations. The peaks are at about the same position as in a thick film (2887, 2873 and 2864 cm^{-1}). It is not known if a longer aging would change again the spectrum. Changes in PE spectra were obtained during several months of aging. The proportion of the characteristic three fractions, obtained by decomposition of the rocking band, was not changing regularly with time. This can happen for PEO also whose chains at

RT are more mobile than those of PE. One should note here that due to the volatility of the solvent, the films are dried after 2-3 hours and measured without aging within a day or so.

3.3.8 *Crystallinity in the benzene series*

The bending and rocking absorbance diminish radically at T_m for non-treated films. These bands are then qualitative tracers of the sample crystallinity. A quantitative evaluation of αc (IR) has not been done successful on these two bands. The reduced long-range order in the samples, the overlapping of bands and the presence of orientation-sensitive bands add to the difficulty of long-range and short-range order evaluation. Several reasons such as the reduced long-range order in PEO and the since it would require the use of another technique for comparison. From the integrated absorbance of the rocking, the sample crystallinity does not change much with thickness (note c of Table 4). The position, height and width of the bending vibration ($1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) are not modified with thickness (not reported in Table 4). This suggests that the sample crystallinity has the same value in the series and is not an obvious cause for the changes in the spectra.

Films have been prepared in CHCl_3 . The films made in that solvent dry fast so that many have saturated absorbance and are oriented. The effect of thickness described above has not been observed.

3.4 *Part III: Effect of a very slow T-ramp on sample morphology and melting as seen by FTIR.*

Spectra are taken during a very slow T-ramp (0.05 K/min) from 33 to $130\text{ }^\circ\text{C}$. The spectra are called L-annealed and compared to those of S-annealed [15] which were obtained during a faster rate of heating (0.5 K/min). Fig 7 shows the spectra of L- annealed in the solid and Fig 8 that of S- annealed and L-annealed above T_m . The difference between the two annealed samples is seen at RT but is more dramatic above T_m . Table 5 compares the spectra during melting of S- and L-annealed.

3.4.1 *Spectra in the solid*

This difference between L-annealed and S-annealed is present in the spectrum of the solid but is likely stabilized by the prolonged annealing. It relates to the fraction of // and \perp

bands in the vibrations of the CH₂ segments. The spectra of S-annealed below T_m are not given but the comparison can be made on a similar spectrum of the benzene series such as that shown in Fig 5a.

3.4.2 Doublets CH₂ wagging-twisting

The // band at 1343 cm⁻¹ is dominant compared to that at 1360 cm⁻¹. The higher absorbance of the // band is seen on the other CH₂ wagging-twisting doublet at 1240-1234 cm⁻¹. Also, the absorbance at 1280 cm⁻¹ (a ⊥ band) in relation to the 1240 cm⁻¹ band is relatively low compared to that of other spectra.

3.4.3 Doublet CH₂ Rocking -CO stretching

One sees also that the intensity of the // band at 962 cm⁻¹ is higher than that of the ⊥ band at 946 cm⁻¹.

3.4.4 Spectra in the melt: Partial melting in L-annealed

Melting in L-annealed takes place at T= 54 °C according to the following changes (Fig 8a) which are expected when the average chain orientation is modified. **i.** The order-sensitive doublets (// and ⊥ orientation) have now the same or almost the same intensity. **ii.** The overall absorbance is reduced and the peaks enlarged. **iii.** Medium-size, flat bands present in the melt of S-annealed at 1040 and 991 cm⁻¹ are seen in company of solid bands **iv.** The band positions are shifted displays the spectra in the melt of S-annealed and L-annealed.

The fact that the rocking peak at 844 cm⁻¹ has hardly changed in L-annealed, while it is displaced at 856 cm⁻¹ and reduced by 70% in S-annealed (Fig 8b, top) requires a comparative analysis of the other bands of the spectra.

In Table 5, the positions of the CH₂ stretching band and of the complex CO band are recorded as a function of T for the S- and L-annealed. The columns have been numbered for easy reading of the data. For the complex CO and the CH₂-CO rocking bands, the maximum height and width at mid-height are listed also in columns 3, 4, 8 and 9. The last row of Table 5 lists the shift (in cm⁻¹) in band position and the change of parameters characteristic of the band shapes (height and width).

From the values of the parameters in columns 2-7, S-annealed melts between 54 and 60 °C while from columns 9-12, T_m is between 53 and 54 °C for L-annealed. However, melting is somewhat different for L-annealed since the shifts of the band position is smaller. The displacements are -17 and -4 cm^{-1} for S-annealed and only -12 and -2 cm^{-1} for L-annealed (cols. 2, 3, 9 and 10). The increase in band width at mid-height (70 cm^{-1} for L-annealed but only 34 for S-annealed) confirms the trend found with the shift of band positions. The CH_2 -CO rocking band is unchanged in L-annealed (last two columns). The changes of the spectra at T_m in L-annealed are indicative of an incomplete melting, the origin of which is commented below.

The position of the base line is an indication of the film heterogeneity since regions of different refractive index scatter the incoming light. The effect will depend on the size of the aggregates compared to the wave number. The position of the baseline at 1200 cm^{-1} has been plotted and listed in Table 6 versus T for the S- and L-annealed samples. In S-annealed, there is a sharp decrease of the turbidity at T_m (- 0.078) at T_m (data underlined). For L-annealed, the turbidity decrease is smaller (- 0.034). From the baseline position, L-annealed continues to become slightly more homogeneous up until 120 °C. The S-sample after recrystallization is also more homogeneous than at the beginning of the ramp.

3.4.5 *Variation of the integrated absorbance at T_m for all the bands*

The values of the integrated absorbance have been measured as a function of T but are not listed for the sake of brevity. The changes at T_m is less than 10 % for all the bands of L-annealed while it is between -30, -26 and -65 % for three regions of S-annealed (wagging, bending, rocking). The CH_2 stretching and complex CO in S-annealed change only in shape and little in integrated absorbance (-9 and -4 %) [15]. In L-annealed, the height of the bands is reduced but the increase in width compensates, so that the integrated absorbance is hardly changed.

3.4.6 *Kinetics of chain reorganisation and network growth*

The unexpected results of L-annealed, namely the lack of fusion of the CH_2 -CO rocking band, the low value of T_m and the arrested melting require some comment and tentative explanation. The growth during the slow annealing of a physical network, where

the junctions are constituted by some favourable and cooperative interactions between the H and O atoms explains some features of the melting. Associations of PEO chains in a variety of environments have been reported in the literature as mentioned in the introduction.

In the solid, the vibrations at 842 cm^{-1} correspond to an organisation which permits the movement to take place at the same frequency and the absorbance add to make a narrow peak. This organisation is reduced at T_m for S-annealed, new bands are formed (Fig.8 b). In L-annealed, the network takes the role of the long-range order to prevent the $\text{CH}_2\text{-CO}$ rocking to vibrate in all directions so that the peak is conserved. This can happen because the 842 cm^{-1} band has a stretching component of the C-O bond.

The growth of the network around T_m is kinetically driven and controlled in part by the rate of heating. In S-annealed, the displacement of the chains to reach the favourable distances for the network growth takes place but is not as successful as in L-annealed due to the competitive action of the expansion and associate disorder in the T-ramp. In L-annealed on the other hand, the chains can establish slowly their interactions which will oppose the cooperative loss of order at melting. The range of configurations in complex CO band in the melt of L-annealed is less wide than in that of S-annealed (73 instead of 100 cm^{-1}). Note that the time to raise the temperature from RT to T_m for instance is 2 and 20 hours respectively for the two ramps.

In S-annealed, T_m as shown by the change in the CH_2 stretching vibration is between 54 and $60\text{ }^\circ\text{C}$ (column2 of Table 5) and only $53\text{-}54\text{ }^\circ\text{C}$ in L-annealed (column 9). One explanation of this difference is that the shorter chains in the less ordered regions of the solid sample are not the best candidates to enter the physical network so they melt before they had the chance to be protected by the reduced mobility of the growing network. In a normal fast ramp used for DSC, fusion and recrystallization take place below T_m and push the peak of fusion of a few K towards the high T. This recrystallization does not take place in the ramp because a fraction of the chains in the process of melting is immobilized in the growing network. Arrested melting, as shown in L-annealed, means that some conformations of the melt cannot be reached. The comment on the 842 cm^{-1} band applies also to the doublet at $964/946\text{ cm}^{-1}$ which corresponds to the same movement and which remains about at the same position above T_m .

Arrested melting was explained in PE [3] by strain building up in the T- ramp. In the expanding sample, the strain acts as pressure does and shifts the temperature of the phase change at higher T. For PEO, expansion-driven strain is less important because the densities of the two phases in equilibrium at T_m are similar. However, the reduced motion of the chains in the network creates also a strain which increases with the density of junctions. Both enthalpically favourable interactions and tension in the network contribute undoubtedly to arrest melting. On a calorimetric trace, arrested melting was found in a mixture of PEO with a hydrogen-bonding agent.

The results of Part II and Part III are indicative of an important mobility of the PEO chains well below T_m . This mobility is greatly reduced below and above T_m in treatments which favour the formation of a physical network.

4 CONCLUSION

Literature on PEO has revealed its complex morphology in the solid state, its spontaneous organisation in solution and the sensitivity of IR spectra to sample history and phase change. Study of oriented films has shown that several bands of their IR spectra have intensity which varies considerably with the sample orientation. This paper aimed at using FTIR to find tracers for entanglements and network content and to clarify some apparent variability in the spectra of PE films prepared in a standard way.

The IR spectra shown above reveal for PEO and for PE the presence of strained bands in the nascent, Therm-T and P- films. The common features of these spectra are multipeak bands, non-differentiated absorbance associated with network formation and near-equality of the maximum absorbance of the different bands. The peaks involving vibrations of the C-O bond such as the complex CO peak (at 1114 cm^{-1}) and the rocking (at 844 cm^{-1}) are more sensitive than the CH_2 bands to the sample history.

The spectra of a series of S-films in benzene confirm that the bands change and the extinction coefficient, ϵ , diminishes with film thickness (5.2 to $91\text{ }\mu\text{m}$). For the doublets, the ratio of the maximum absorbance of the parallel band over the perpendicular band increases with thickness. In the parallel orientation, the segments of the chains are better placed for energetically good interactions. One can visualise the network formation either as a relatively

short linear array of oxygen and H atoms of two chains facing each other or as a larger cyclic arrangement involving several atoms. The diminution of ϵ with thickness is not contradictory with an energetically better interaction. The vibrations of the bonds are less cooperative leading to a smaller ϵ but they are more varied as the increase of band widths indicates. The thickness effect is not due to a surface effect but to kinetics. Thicker S-films have an advantage in attaining a lower free energy organisation because, in the drying process, their chains retain longer the needed mobility to do so. The dichroic character of the PEO bands reveals small changes in the distribution of chain conformations which are unlikely to be detected by other techniques.

This work is a complement to the IR analysis of a film treated in a slow T-ramp (S-annealed) where bands specific to the temperature-induced deformation were found [15]. When a very low T-ramp is used instead, the spectra of the sample (L-annealed) above T_m are not as expected: deformation bands are no longer observed and melting is arrested. The integrated absorbance of the composite CH_2 rocking-CO stretching band at 842 cm^{-1} is conserved at T_m in L-annealed while it falls almost to zero in S-annealed. This can be understood as this: in the solid, the vibrations correspond to an organisation where the movement of the atoms takes place cooperatively, at the same frequency leading to a narrow high peak. This organisation is disordered at T_m for S-annealed. In L-annealed on the other hand, the network takes over the role of the long-range order and puts a limit to this specific atomic movement so that cooperativity of the vibrations is conserved and results in a high absorbance.

The present work, in showing that PEO chains have at RT an interesting variety of conformations with similar energy, permits to understand some ambiguous literature results. The changing morphology is revealed in a unique way by the IR technique. The effect on organisation and network building between polar and non-polar interactions between the PEO chains in copolymers and mixtures could be investigated by IR spectroscopy with the information obtained by this paper on pure PEO with different histories.

ACKNOWLEDGMENT

The support of the NSERC National Science and Engineering Research Council of Canada is appreciated. The contribution of Selenis Canada (PTT Poly Canada) for C. Bergeron and of the University of Auvergne for A. Potier and E. Perrier has been helpful.

REFERENCES

- [1] H. Phuong-Nguyen, G. Delmas, *Macromol.* 25 (1992) 408-413.
- [2] H. Phuong-Nguyen, G. Delmas, *Macromol.* 25 (1992) 414-417.
- [3] G. Delmas, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 31 (1993) 2011-2018.
- [4] H. Phuong-Nguyen, G. Delmas, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 3612-3620.
- [5] H. Phuong-Nguyen, Ph.D. Thesis. McGill University, Montreal, 1990.
- [6] Z.H. Zhang, I. Lapes, H. Phuong-Nguyen, G. Delmas, *Can. J. Chem.* 75 (1997) 1354-1362.
- [7] H. Phuong-Nguyen, G. Delmas, *Col. Czech Chem Comm.* 60 (1995) 1905-1924.
- [8] H. Phuong-Nguyen, G. Charle, G. Delmas, *J. Therm. Anal.* 46 (1996) 809-832.
- [9] Z. Ferhat-Hamida, H. Phuong-Nguyen, P. Bernazzani, A. Haine, G. Delmas, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3138-3154.
- [10] I. Jedidi, Z. Ferhat-Hamida, G. Delmas, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 45 (2007) 1932-1349.
- [11] P. Bernazzani, M.Sc. Thesis. Université du Québec à Montreal, Montreal, 1995.
- [12] P. Bernazzani, V.T. Bich, H. Phuong-Nguyen, A. Haine, C. Chapados, L.H. Dao, G. Delmas, *Can. J. Chem.* 76 (1998) 1674-1687.
- [13] P. Bernazzani, C. Chapados, G. Delmas, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 38 (2000) 1662-1677.
- [14] P. Bernazzani, C. Chapados, G. Delmas, *Biopol* 58 (2000) 305-318.
- [15] C. Bergeron, E. Perrier, A. Potier, G. Delmas, Submitted to *Polymer* (2010).
- [16] A.J. Pennings, S. Smook, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 3443-3450.

- [17] P. Lightfoot, M.A. Mehta, P.G. Bruce, *Science* 262 (1993) 883-885.
- [18] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics Vol 3*. Academic Press, London, 1980.
- [19] E. Sauter, *Z. Phys. Chem. B21* (1933) 161-186.
- [20] G. Strobl, *The physics of polymers*. Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [21] J.M. Schultz, M.J. Miles, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 36 (1998) 2311-2325.
- [22] K. Dalnoki-Veress, J.A. Forrest, M.V. Massa, A. Pratt, A. Williams, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 39 (2001) 2615-2621.
- [23] M. Polverari, T.G.M. Van de Ven, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13687-13695.
- [24] D.L. Ho, B. Hammouda, S.R. Kline, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 42 (2003) 135-138.
- [25] A. Khassanova, B.A. Wolf, *Macromol.* 36 (2003) 6645-6652.
- [26] M. Duval, *Macromol.* 33 (2002) 7862-7867.
- [27] M. Duval, F. Bou, *Macromol.* 40 (2007) 8384-8388.
- [28] T. Miyazawa, K. Furoshima, Y. Ideguchi, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 2764-2776.
- [29] H. Matsuura, T. Miyazawa, *J. Polym. Sci. Part A* 7 (1969) 1735-1744.
- [30] R. Frech, S. Chintapalli, P.G. Bruce, C.A. Vincent, *Macromol.* 32 (1999) 808-813.
- [31] Y. Geng, G. Wang, Y. Cong, L. Bai, L. Li, C. Yang, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 48 (2010) 106-112.
- [32] M. Spitzer, E. Sabadini, W. Loh, *J. Phys. Chem. B* 106 (2001) 12448-12452.
- [33] E. Perrier, Report 2003. Université du Québec à Montreal and IUT-Université d'Auvergne, Montréal, 2003

- [34] A. Potier, Report 2002. Université du Québec à Montreal and IUT-Université d'Auvergne, Montréal, 2002

LIST OF FIGURES

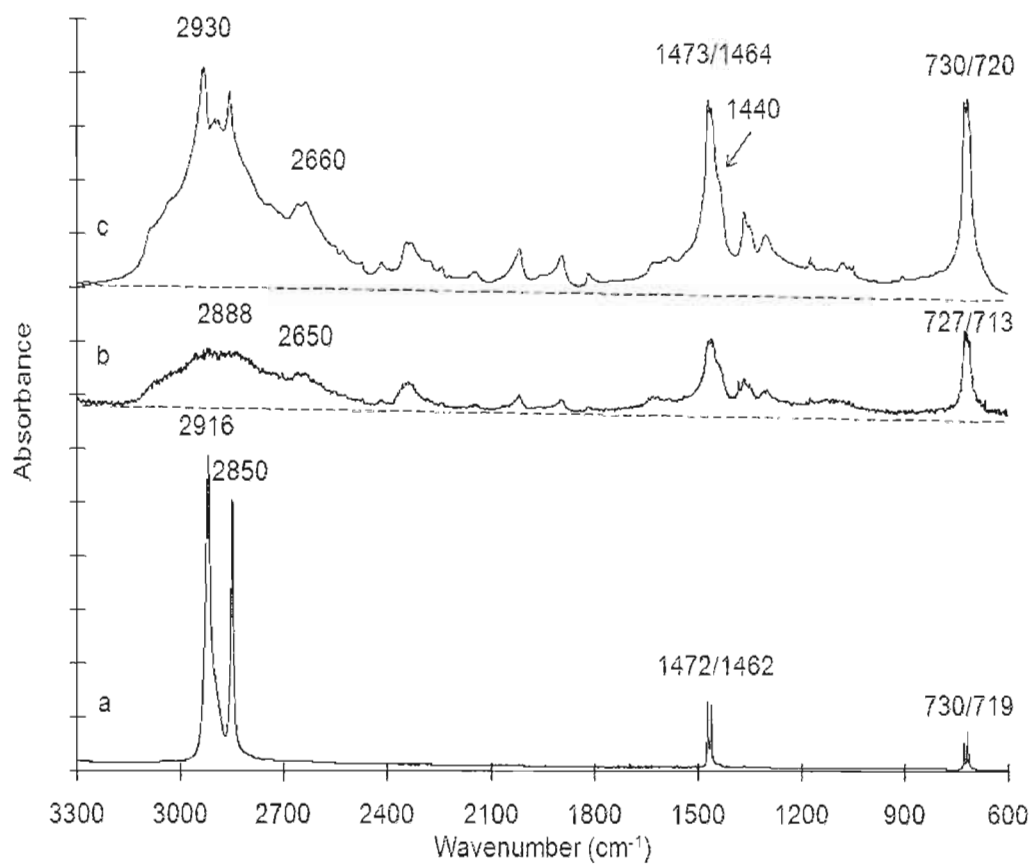


Fig 1. PE with different histories. **a** S-Film from a dilute solution. **b** Sample after fusion and crystallization in a slow-Tramp **c** nascent PE.

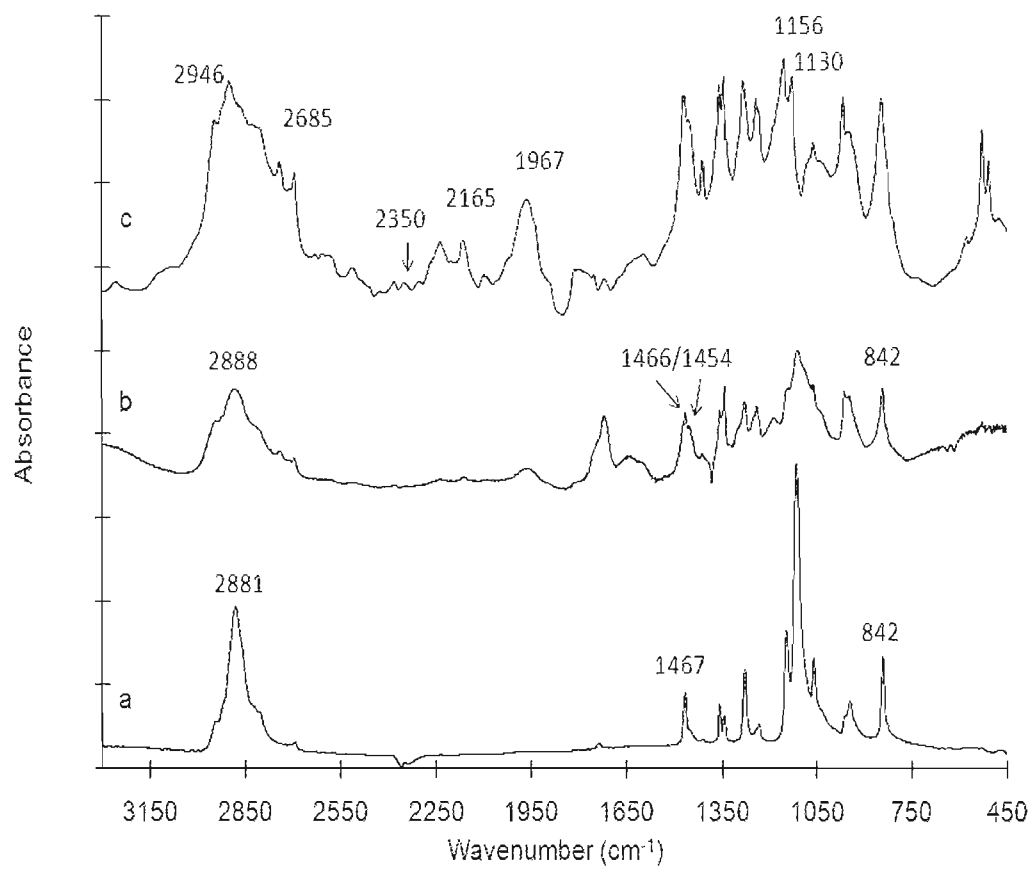


Fig 2. a S-Film of PEO (reference). b Thermally-Treated PEO. c Nascent PEO.

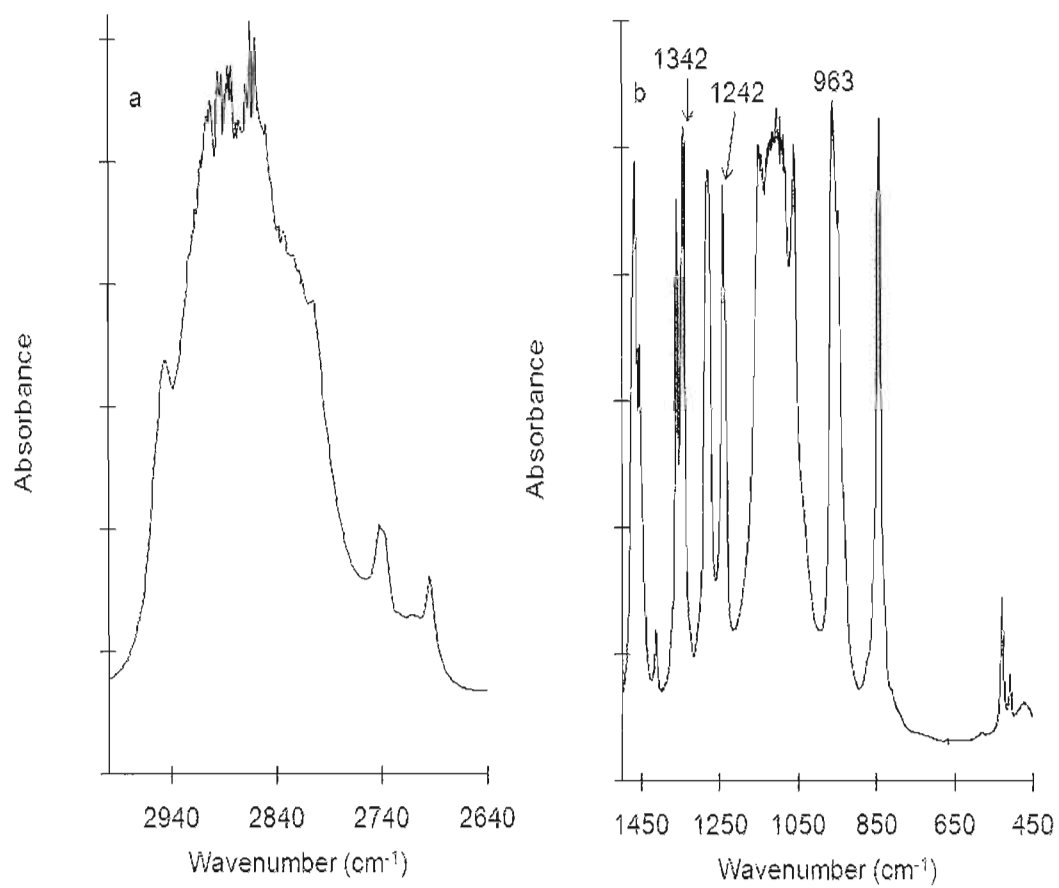


Fig 3. PEO P-film prepared below T_m . **a** 3000-2640 cm⁻¹. **b** 1500- 450 cm⁻¹.

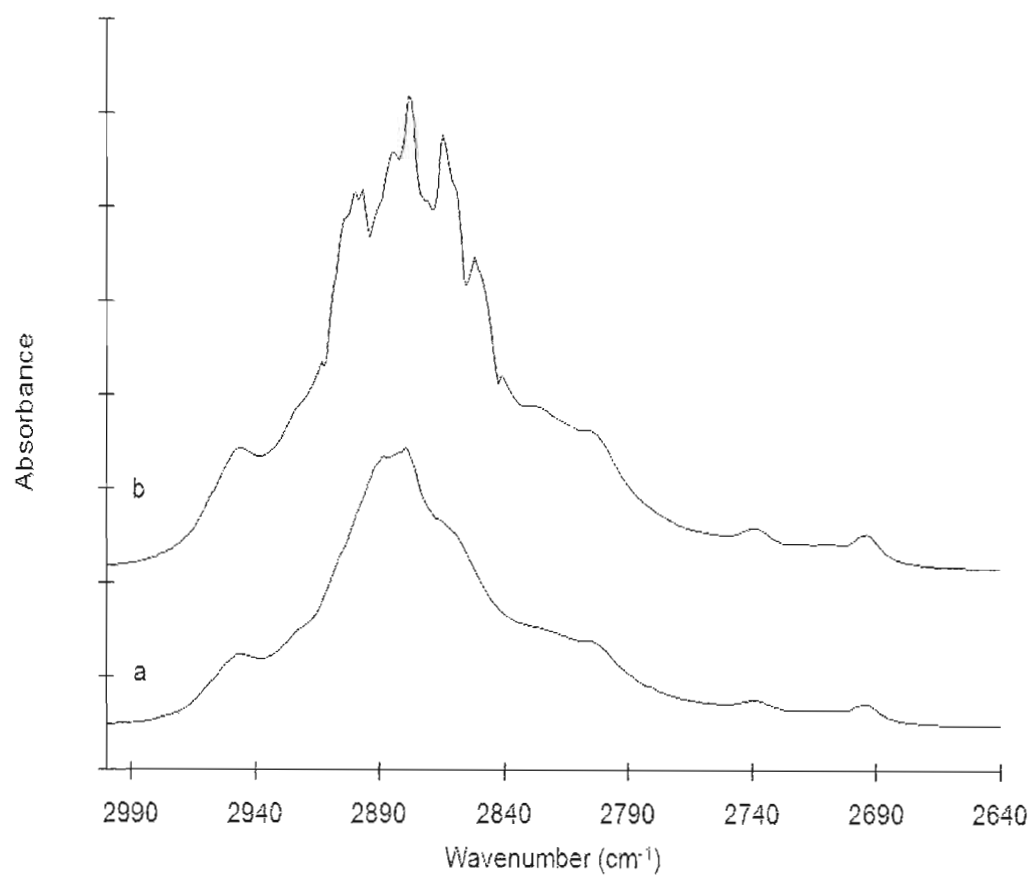


Fig 4. S-films in Benzene, region 3000-2640 cm⁻¹. **a** Thin film, 54 μm. **b** Thick film, 91 μm.

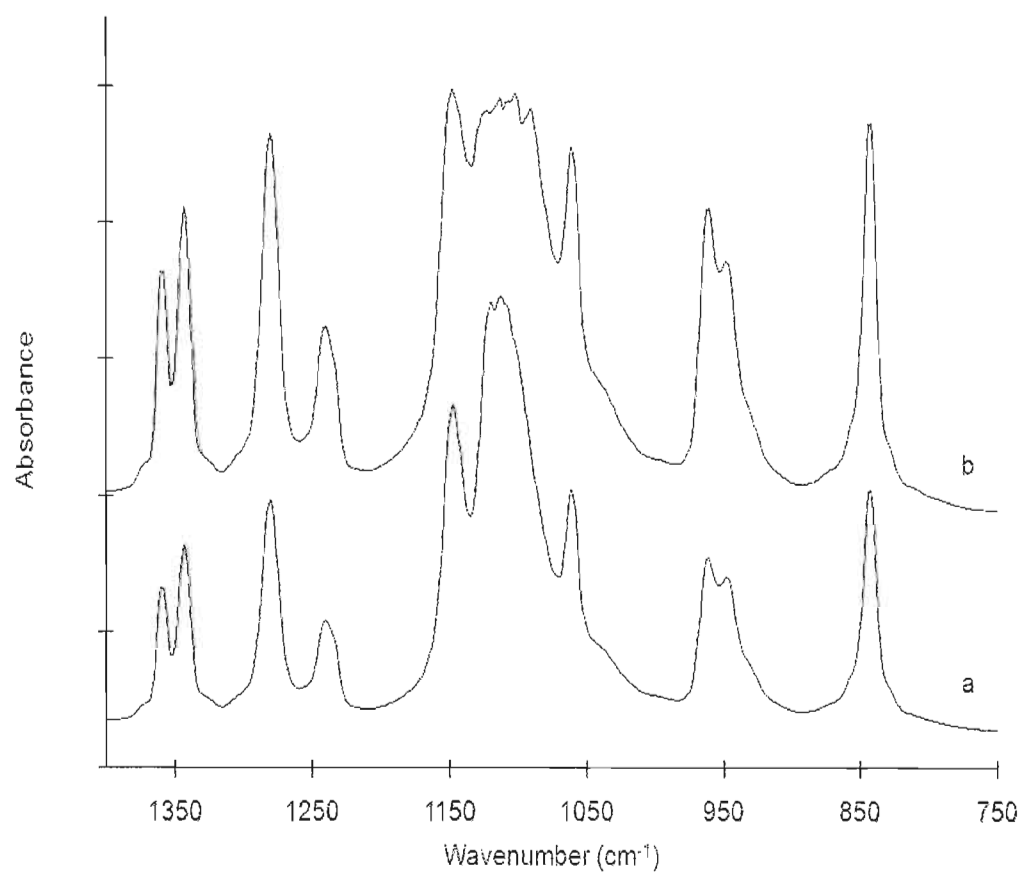


Fig 5. S-films in Benzene, region 1500-750 cm^{-1} . **a** Thin film, 54 μm . **b** Thick film, 91 μm .

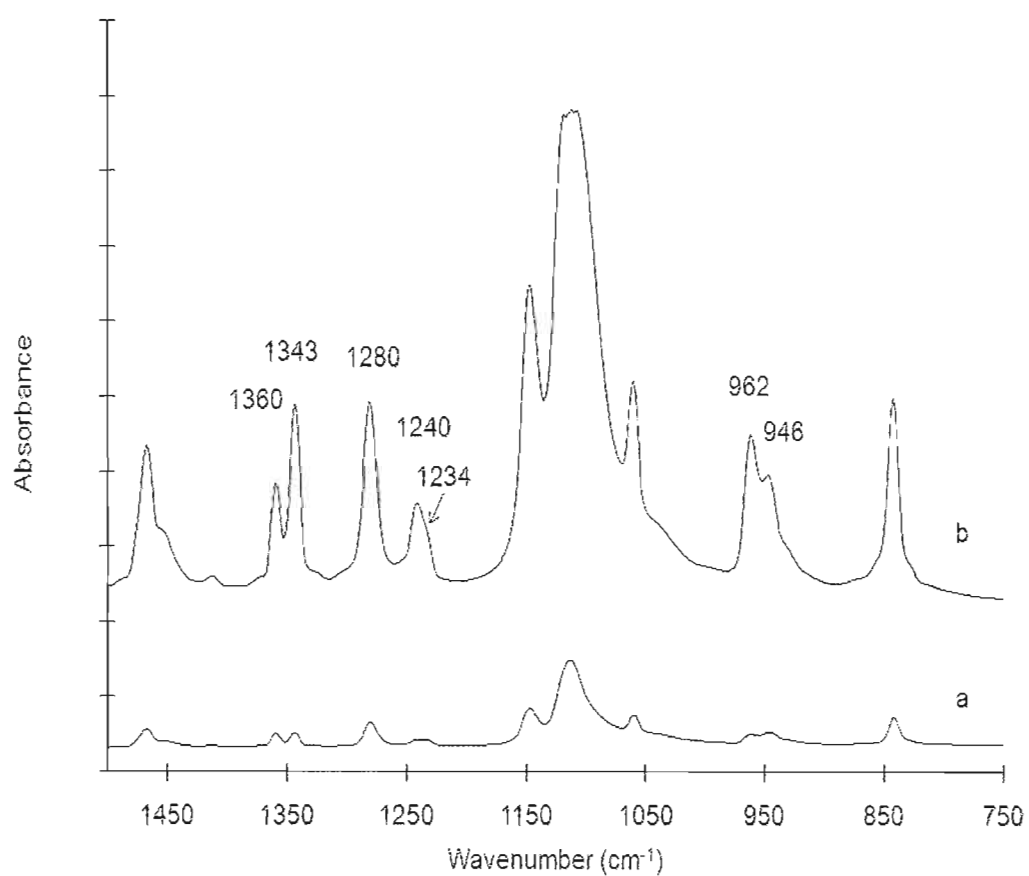


Fig 6. S-films in Benzene. Two films with different relative absorbance in the orientation-sensitive bands. 1500-750 cm^{-1} . **a** Thin film, 5 μm . **b** Thicker film, 45 μm .

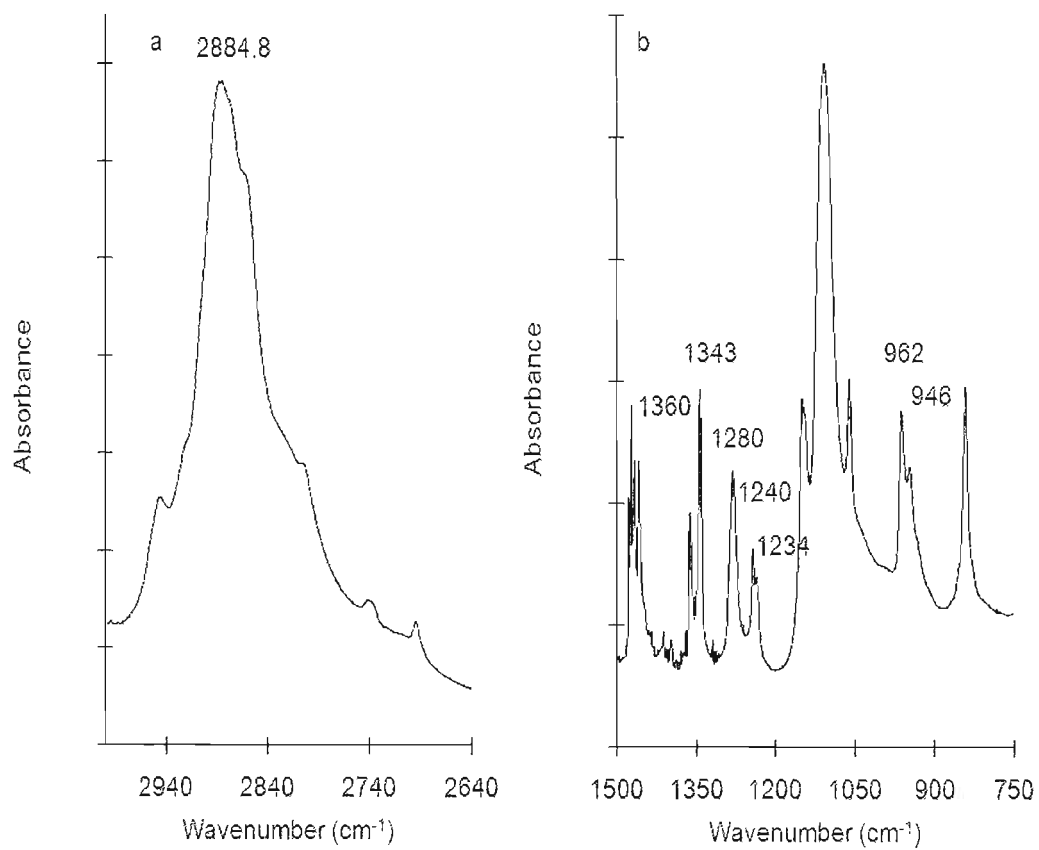


Fig 7. Solid PEO L-annealed. **a** 3000-2640 cm^{-1} . **b** 1400-750 cm^{-1} .

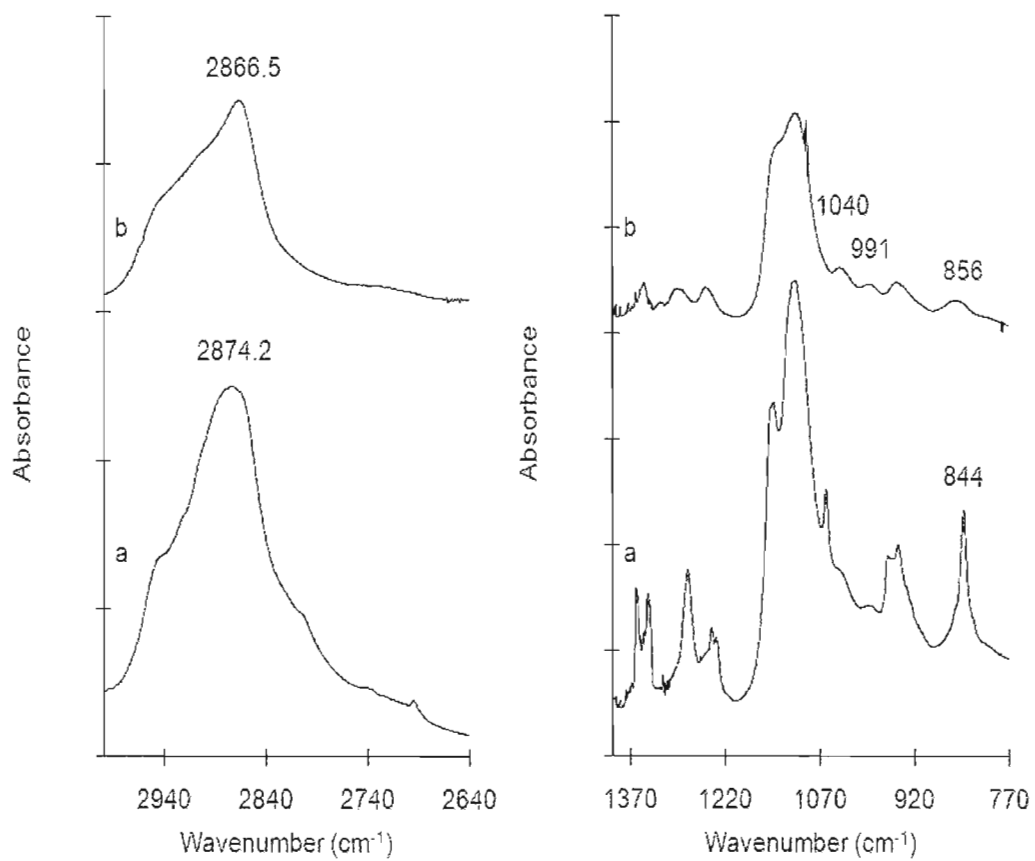


Fig 8. Melt PEO. **a** L-annealed. **b** S-annealed.

LIST OF TABLES

Table 1. Characteristics of the melting in standard and non standard calorimetry in different conditions

		Ramp (K/min)	ΔH^a (J/g)	T_m (°C)	T_c (°C)	Events in the melt ^b	
						ΔH_{relax} J/g	T_{relax} Range (°C)
PE ^a	Std	10	194	141	-	-	-
	NStd	0.05	200	140	-	60	150-170
PEO	Std	5	147 ^c	61	46	-	-
	NStd	0.05	130	68	44	50-100	90-110

^a Nascent sample ^b The value of ΔH_{relax} and the range of T_{relax} are sensitive to the conditions of melting

(v, mass of the sample)

^c The value of the crystallinity, α_c , is found to be 0.72 from $\Delta H_0 = 204$ J/g

Table 2. Relative values of the extinction coefficient, ϵ , for orientation-sensitive bands of PEO [29-30]

CH ₂ stretching	Overlapping // and \perp	$\epsilon_{//} \approx \epsilon_{\perp}$
CH ₂ bending	1470 //; 1463 \perp	$\epsilon_{//} \approx \epsilon_{\perp}$
CH ₂ Wagging/twisting	1343 //; 1359 \perp	$\epsilon_{//} > \epsilon_{\perp}$
CH ₂ Wagging/twisting	1280 \perp	$\epsilon_{//} < \epsilon_{\perp}$
CH ₂ Wagging/Twisting	1241 //; 1235 \perp	$\epsilon_{//} > \epsilon_{\perp}$
CH ₂ ,CO Rocking/Stretching	Overlapping // and \perp	$\epsilon_{//} \approx \epsilon_{\perp}$
	1200-900 cm ⁻¹	
CH ₂ ,CO Rocking/Stretching	1060 \perp	$\epsilon_{//} < \epsilon_{\perp}$
CH ₂ ,CO Rocking/Stretching	963 //; 947 \perp	$\epsilon_{//} > \epsilon_{\perp}$
CH ₂ ,CO Rocking/Stretching	844 \perp	$\epsilon_{//} < \epsilon_{\perp}$

Table 3. Spectra of PE and of PEO with different histories

	CH ₂ Stretching	CH ₂ ,CO Rocking/ stretching	CH ₂ Bending	CH ₂ Wagging/ twisting	Orient. ^a Doublet	CH ₂ ,CO Rocking/ stretching	C-C-O Bending 650-400	Deform. bands 2600- 1500	NDA 1200- 900
PE S-film # 1a	2916- 2850	-	1472-1462	1368- 1305	-	730- 719	-	-	-
<i>Ratio</i>	(1)	-	(4.8)	(50)		(8)			
PE Therm. Treated # 1b	Flattened peakless top	-	Multi- peaks		-	727- 713	mediu m-size bands	mediu m-size bands	mediu m
<i>Ratio</i>	(1)	-	(0.8)	(4)		(0.8)		(2-5)	
PE Nascent ^b 1c	Multi Peak	Small peaks 1200- 800	Multi-peak		-	730- 719	mediu m-size bands	mediu m-size bands	Large ^a
<i>Ratio</i>	(1)		(1.4)	(4.8)		(1.2)	2-5	(4)	
PEO ^b S-film # 2a	2881	Single peak	Single peak	Four bands	⊥	842	-	-	Small
<i>Ratio</i>	(1)	(0.5)	(2.5)	(1.7-3.5)		(1.8)			
PEO Therm	2888	Large peak	Multi	Four bands	// = ⊥	842	mediu m	Mediu m size	Large

Treated	Large		peak					bands	
2b	peak								
<i>Ratio</i>	(1)	(1.0)	(2.7)	(1.6-2.5)		(1.2)		-	
PEO Nascent #2c	2946	Multipeak peak	Multi peak	Four bands	// = \perp	842	medium	Medium size bands	Very Large
<i>Ratio</i>	(1)	(1.5)	(1.8)	(1.9)		(1.5)		2.5 (non-Std)	
P-film #3	Multipeak	Multipeak	Two peaks 1467-1454	Four bands	//	-	Medium size bands	Small size bands ^d	Medium
<i>Ratio</i>	(1)	(1.2)	(1.1)	(1.1)		(1.3)	(2)	(1.3)	

^a The figures in parenthesis are the ratio of the maximum absorbance, $h_{\text{CH}_2 \text{ Stretching}} / h_i$. The ratio of the integrated absorbance would give different values. $H_{\text{CH}_2 \text{ Stretching}}$ is large and the ratio high for S-film of PE.

^b A variety of spectra is found for the nascent depending on the sample local orientation. The NDA vary from medium to large.

^c From the ratio of the absorbance of the orientation-sensitive doublets and also of the ratio of absorbance of 1280 cm^{-1} compared to 1240 cm^{-1} .

^d Not shown on Fig 3. Seen at $2238, 2166$ and 1967 cm^{-1} .

Table 4. Integrated standard (and non-standard) absorbance of the film series in Benzene

Thickness (μm)	CH ^a Stretching (cm^{-1})	CH ^b Stretching (cm^{-1})	Complex CO (Std) ^b	Rocking ^c	1500- 700 (cm^{-1}) ^d	CH / Complex CO	Complex CO (non-Std)
5.2	26	2884.2	28.5	2.2	47.6	91	33
9.4	46.6	2884	49.5	4.2	76.5	.94	54
21	105	2886	105	9.4	199.9	1.0	130
44	220	2886	202	17.6	384.6	1.09	239
54	270	2880	217 ^e	28.6	469.6	1.24	267
91	453	2878	274 ^f	46.7	678.1	1.65	336
44 (aged)	266	2878	197	17.6	377	1.35	205

^a ϵ (CH stretching) has a constant value of 5.0

^b ϵ (complex CO) is given by the equation $\epsilon = 5.8 - 0.027 \times \text{thickness}$ (3.1 for 100 μm). The diminution of ϵ (complex CO) is smaller if the NST integrated absorbance is used. For the thicker film, the value with the equation is 3.4 while it is 3.9 using the non-Std integration.

^c ϵ (CH₂ rocking) is given by the equation : $\epsilon = 0.42 + 0.0011 \times \text{thickness}$ (0.52 for 100 μm)

^d ϵ (1500-700 cm^{-1}) is given by the equation $\epsilon = 10.3 - 0.03 \times \text{thickness}$ (7.3 for 100 μm)

^e The peak has a large irregular top

^f The peak is multiband

^g The position of center of mass

Table 5. S- and L-annealed samples: variation at Tm of the bands position and shape^a

S-annealed										L-annealed																			
CH Stretching					Complex CO ₂					CH ₂ -CO Rocking					CH Stretching					Complex CO ₂					CH ₂ -CO Rocking				
T	v _s	v _a	h	w	H	H	w	H	w	T	v _s	v _a	h	w	h	w	h	w	T	v _s	v _a	h	w	h	w				
(°C)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)							(°C)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)						(°C)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)							
36	2883	-	1.61	-	-	-	-	-	-	33	2885	1109	2.47	39	-	-	-	-	33	2885	1109	2.47	39	-	-				
42	2882	-	1.58	30.0	-	-	-	-	-	48	2885	1108	2.49	39	-	-	-	-	48	2885	1108	2.49	39	-	-				
48	2882	1114	1.53	31.3	0.57	8.8				50	2885	1110	2.47	40	0.64	13.1			50	2885	1110	2.47	40	0.64	13.1				
54	2883	1112	1.25	60.2	0.54	9.2				53	2880	1109	1.97	73	0.64	13.1			53	2880	1109	1.97	73	0.64	13.1				
60	2875	1109	0.94	72.9	0.28	10.2				54	2872	1109	1.97	80	0.65	13.1			54	2872	1109	1.97	80	0.65	13.1				
66	2866	1109	-	100.0	0.06	0.4				55	2873	1109	1.97	80	0.64	13.1			55	2873	1109	1.97	80	0.64	13.1				
-	-	-	-	-	-	-				70	2873	1109	1.97	80	0.64	12.1			70	2873	1109	1.97	80	0.64	12.1				
Shift	-16	-4	-0.67	-	-	-				Shift	-12	-2	-0.52	34	0	0			Shift	-12	-2	-0.52	34	0	0				

Table 6. Variation around T_m of the baseline position at 1200 cm^{-1} as an indication of sample turbidity for S- and L-annealed samples

S-annealed		L-annealed	
T ($^{\circ}\text{C}$)	Baseline	T ($^{\circ}\text{C}$)	Baseline
36	0.159	48	-0.683
42	0.159	50	-0.683
48	0.159	53	-0.691
54	0.159	54	-0.703
60	0.159	55	-0.715
66	0.081	58	-0.725
72	0.081	59	-0.727
-	-	65	-0.732
-	-	70	-0.735
-	-	100	-0.752
-	-	110	-0.759
30	0.058	120	-0.764

CONCLUSION

Dans la première partie de ce mémoire, il a été question de la mise en évidence par spectroscopie FTIR, d'indicateurs de déformation sur des films de PEO soumis à une rampe de température. Les changements observés dans les spectres en fonction de la température confirment les effets déjà observés en calorimétrie lente.

L'absorbance intégrée sur un domaine large de nombre d'onde ($3000 - 800 \text{ cm}^{-1}$) sur le PEO cristallisé et fondu est mesurée pendant une rampe de température lente. Les effets du traitement et de la fusion furent étudiés.

Le spectre à RT d'un échantillon préparé en solution et traité thermiquement présente de faibles, mais significatives, différences avec un film de référence à l'équilibre préparé en solution. Néanmoins, la région du spectre entre 650 et 500 cm^{-1} a une absorbance plus élevée et présente davantage de bandes après un traitement thermique. La cristallisation lente d'un film de PEO favorise une organisation interlamellaire et induit une tension dans le polymère.

Les indicateurs de déformation dans un film de PEO préparé en solution et soumis à une rampe de température semblent se développer dès le début du chauffage. Ils demeurent visibles en FTIR au-delà de la température de fusion du PEO soit $T_m + 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Trois indicateurs sont identifiés.

- I. Les nouvelles bandes fines dans le complexe CO à $1099\text{-}1094 \text{ cm}^{-1}$.
- II. Les bandes dans la région $650 - 500 \text{ cm}^{-1}$.
- III. La faible variation de l'absorbance pour différentes bandes à l'état fondu.

L'absorbance intégrée de certaines bandes (CH_2 et CO) lors du passage de l'état solide, C, à fondu, M, varie entre 10 et 100%. La différence est interprétée en termes de magnitude relative du coefficient d'extinction des bandes parallèles et perpendiculaires dont la concentration relative change pendant la fusion. Lorsque l'on considère l'absorbance non différenciée, la variation entre C et M est sensiblement réduite.

Dans la deuxième partie de ce mémoire, une comparaison entre le PEO et le PE ayant subi différents traitements a démontré des comportements similaires comme l'apparition de bandes (multipics), la présence d'absorbance non différenciée associée à la formation d'un réseau ainsi que la quasi-égalité des hauteurs des bandes des spectres.

L'étude d'une série de films préparés en solution et d'épaisseurs différentes confirme que les bandes changent et que les coefficients d'extinction diminuent avec l'épaisseur. De plus, le rapport d'absorbance des bandes parallèles / perpendiculaires augmente avec l'épaisseur.

On peut visualiser la formation du réseau comme un alignement relativement court d'atomes d'oxygène et d'hydrogène de deux chaînes côte-à-côte ou d'une même chaîne repliée. La diminution du coefficient d'extinction n'est pas contradictoire avec la présence d'interactions énergétiquement favorables. Les vibrations qui se font de manière moins coopérative mènent à une diminution du coefficient d'extinction mais elles sont aussi plus variées menant à un élargissement des bandes. Les effets de l'épaisseur sont dus à la cinétique et non à la surface parce que les films sont trop épais. Les films épais préparés en solution ont l'avantage de pouvoir trouver l'organisation de plus basse énergie puisque les chaînes ont plus de temps pour s'organiser lors de l'évaporation du solvant. Cependant, le caractère dichroïque des bandes de PEO révèle de faibles changements dans la distribution de conformations des chaînes. Ces changements, d'ordre à petite distance, ne seraient pas ou difficilement observables avec d'autres techniques.

Contrairement à ce qui fut observé lors de la première partie (où $v = 0.5$ K/min), lors d'un traitement thermique à très faible vitesse ($v = 0.05$ K/min), les bandes de déformation ne sont plus observées et la fusion semble être arrêtée. L'absorbance intégrée de la région englobant les balancements CH_2 et les étirements CO est conservée à T_m alors qu'elle est de

l'ordre de zéro suite à un traitement en rampe de température plus rapide (0.5 K/min). Pour expliquer ce comportement, on pose que dans le solide, les vibrations à 844 cm^{-1} correspondent à une organisation dans laquelle le mouvement des atomes est coopératif menant à une bande fine. À la température de fusion, cet arrangement est désorganisé. Cependant, lors d'une rampe de température lente, un réseau s'organise et remplace l'ordre à grande distance existant dans le polymère. Ce réseau limite à son tour les mouvements des atomes. On observe alors que les bandes d'absorbance sont conservées. Une même explication est valable pour la conservation du doublet $957\text{-}946\text{ cm}^{-1}$ à la fusion.

Le présent travail démontre que les chaînes de PEO possèdent une variété de conformations à température ambiante permettant de mieux comprendre certains résultats inattendus et ambigus de la littérature. Le changement de morphologie est révélé d'une façon unique par l'utilisation de la spectroscopie FTIR. Les effets sur l'organisation ainsi que la formation d'un réseau à partir d'interactions polaires et non-polaires des chaînes de PEO dans des mélanges de polymère ou chez des co-polymères pourraient aussi être étudiés en FTIR à partir des présents résultats obtenus avec du PEO pur ayant été soumis à différentes histoires.

BIBLIOGRAPHIE

- Bernazzani, P., V.T. Bich, H. Phuong-Nguyen, A. Haine, C. Chapados, L.H. Dao et G. Delmas. 1998. « FTIR analysis of the phase content in low-density polyethylene ». *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 76, p. 1674-1687.
- Brenner, T. et A. Rudin. 1992. « Persistence of regions with segment density in polyethylene melt ». *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 30, p. 1247-1260.
- Chanda, M. et S.K. Roy. 2008. *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications*, London: CRC Press, 432 p.
- Chanzy, H.D., E. Bonjour, et R.H. Marchessault. 1974. « Nascent structure during the polymerization of ethylene I. Calorimetric study ». *Colloid Polymer Science*, vol. 252, p. 8-14.
- Chanzy, H.D., J.F. Revol, R.H. Marchessault, et A. Lamandé. 1973. « Nascent structure during the polymerization of ethylene I. Morphology and model of growth ». *Colloid Polymer Science*, vol. 251, p. 563-576.
- Chapados, C., M. Trudel, et J. Miletic. 1994. « Enhancing infrared spectra by Fourier deconvolution using the Cauchy-Gauss product function ». *Chemometrics and intelligent laboratory system*, vol. 22, p. 209-219.
- Cheam, T.C. et S. Krimm. 1981. « Mixed-Crystal infrared studies of chain-folding in polyethylene single crystals: Low-Temperature and molecular weight studies », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 19, p. 423-447.
- Cowie, J.M.G. 1991. *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2nd Ed. New-York: Blackie, 448 p.

- De Gennes, P.G. 1984. « Tight knots ». *Macromolecules*, vol. 17, p. 703-704.
- D'Esposito, L. et J.L. Koenig. 1976. « Application of Fourier transform infrared spectroscopy to the study of semicrystalline polymer: Poly (ethylene terephthalate) ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 14, p. 1731-1741.
- Dhawan, S., M. Varma et V.R. Sinha. 2005. « High molecular weight poly (ethylene oxide)-based drug delivery systems. Part I. Hydrogels and hydrophilic matrix systems ». *Pharmaceutical Technology*, vol. 29, p. 72-79.
- Fontanille, M. et Y. Gnanou. 2002. *Chimie et Physico-Chimie des Polymères*. Paris: Dunod, 604 p.
- Hunt, B.J. et M.I. James. 1993. *Polymer Characterisation*, Glasgow: Blackie A & P, 380 p.
- Jedidi, I., Z. Ferhat-Hamida et G. Delmas. 2007. « Calorimetry in nonstandard conditions: The noncrystalline phases of linear polyethylene ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 45, p. 1932-1949.
- Kitamaru, R., F. Horii et K. Murayama. 1986. « Phase structure of lamellar crystalline polyethylene by solid-state high-resolution carbon-13 NMR detection of the crystalline-amorphous interphase ». *Macromolecules*, vol. 19, p. 636-643.
- Koenig, J.L. 1999. *Spectroscopy of Polymers*, 2nd Ed., New-York: Elsevier Science Inc, 376 p.
- Koenig, J.L. et M.C Agboatwalls. 1968. « Infrared studies of chain folding in polymers. V: polyhexamethylene Adipamide ». *Journal of Macromolecular Science physics*, B2 #3, p. 391-420.
- Koenig, J.L. et M.J. Hannon. 1967. « Infrared studies of chain folding in polymers. II. Polyethylene terephthalate. *Journal of Macromolecular Science physics*, B1 #1, p. 119-145.

- Lin, S.B. et J.L. Koenig. 1982. « Spectroscopic characterization of the rotational conformations in the disordered phase of poly (ethylene terephthalate) ». *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 20, p. 2277-2295.
- Lin, S.B. et J.L. Koenig. 1983. « The effect of temperature on the infrared spectra of poly (ethylene terephthalate) ». *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 21, p. 22067-2083.
- Mark, J.E. 2006. *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed. New-York: Springer, 1095 p.
- Nedkov, E. et A. Atanasov. 1983. « Non-isothermal crystallization of a mixture of isotactic polypropylene and super high molecular weight polyethylene ». *Bulgarian Journal of Physics*, vol. 9, p.561-567.
- Painter, P.C., J. Havens, W.W. Hart et J.L. Koenig. 1977. « A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of polyethylene single crystal I. Methylene wagging mode ». *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 15, p. 1223-1235.
- Phuong-Nguyen, H. 1990. « Melting behaviour of strained crystals of ultra high molecular weight polyethylene with and without solvent ». Thèse de doctorat, Montréal, Université McGill, 290 p.
- Phuong-Nguyen, H. et G. Delmas. 1994. « Chain dynamics of high molecular weight polyethylene as observed from heat of dissolution in slow calorimetry ». *Journal of Solution Chemistry*, vol. 23, p. 249-261.
- Phuong-Nguyen, H. et G. Delmas. 1994. « Information given by slow melting on phase content and maximum drawability of high molecular weight polyethylene films ». *Journal of Material Science*, vol. 29, p. 3612-3620.
- Phuong-Nguyen, H. et G. Delmas. 1994. « The investigation of solution-crystallized polyethylene by slow calorimetry » *Thermochimica Acta* vol. 238 p. 257-275.

Smook, J. et A.J. Pennings. 1984. « Influence of draw ratio on morphological and structural change in hot-drawing of UHMW polyethylene fibres as revealed by DSC ». *Colloid and Polymer Science*, vol. 262, p. 712-722.

Wunderlich, B. 1973. *Macromolecular Physics, Vol. 1*. New-York: Academic Press, 549 p.

Wunderlich, B. 1976. *Macromolecular Physics, Vol. 2*. New-York: Academic Press, 472 p.

Wunderlich, B. 1980. *Macromolecular Physics, Vol. 3*. New-York: Academic Press, 363 p.