

50 376  
1 984  
219

50376.  
1984.  
219.

N° d'ordre : 642

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

**Roland SEGUELA**



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE MESOMORPHE  
ET DES PROPRIETES MECANQUES DES POLYMERES TRISEQUENCES  
DU TYPE ELASTOMERE THERMOPLASTIQUE**

**Soutenue le 19 Décembre 1984 devant la Commission d'Examen**

B. ESCAIG  
J. PRUD'HOMME  
F. RIETSCH  
L. MONNERIE  
A. SKOULIOS  
J.F. PIERSON

Prof. U.S.T. LILLE  
Prof. Univ. MONTREAL  
Prof. U.S.T. LILLE  
Prof. E.S.P.C.I. PARIS  
Dir. Rech. C.R.M. STRASBOURG  
Ing. Atochem PARIS

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur

*A mes parents,  
A mon épouse,  
A mon fils,*

*En témoignage de ma profonde affection.*

*A mes amis québécois.*

Le travail qui fait l'objet de cette thèse a été réalisé au Département de Chimie de l'Université de Montréal dont je tiens à remercier le Directeur, Monsieur le Professeur Marchessault, pour avoir agréé ma candidature au programme de Philosophiae Doctor. Je voudrais remercier aussi le Ministère de l'Éducation du Québec et le Conseil National de Recherches du Canada pour leur soutien financier.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Jacques Prud'Homme, mon Directeur de thèse à l'Université de Montréal, pour l'expérience et les conseils bienveillants dont il m'a fait profiter durant les six années que j'ai passées dans son laboratoire, pour l'amitié et la confiance qu'il m'a témoignées.

A Monsieur Brisse, Professeur à l'Université de Montréal, j'adresse mes sincères remerciements pour son aide précieuse en matière de diffraction.

Monsieur le Professeur Escaig m'a accueilli dans son laboratoire associé au C.N.R.S. et m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse; je l'en remercie vivement.

A Monsieur le Professeur Rietsch, qui m'a intégré à son équipe de recherche, je sais gré d'avoir accepté d'examiner cette thèse et d'en être rapporteur.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur Monnerie d'avoir bien voulu parrainer mon entrée au C.N.R.S. et juger mon travail de recherche.

Je remercie Monsieur Skoulios, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il a porté à mon étude et pour la compétence de son jugement.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à Monsieur Pierson, Ingénieur ATOCHEM, qui a aimablement accepté d'examiner ce travail.

Que tous mes camarades de laboratoire, dont la bonne humeur et l'entrain ont rendu ces années de travail particulièrement agréables, trouvent ici l'expression de mon amitié et de mon estime.

Je remercie infiniment les techniciens du Centre Canadien de Spectroscopie RMN-220MHz à Toronto ainsi que Monsieur Mayer de l'Université de Montréal pour l'enregistrement des spectres RMN protonique des matériaux étudiés.

Madame Sainléger a pour sa part réalisé un excellent travail de reproduction de ce mémoire dont je tiens à la féliciter.

## TABLE DES MATIÈRES

	Page
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
INTRODUCTION. . . . .	1
PREMIÈRE PARTIE: ÉTUDE DE POLYMÈRES TRISÉQUENCÉS AMORPHES POLY [STYRÈNE- <i>b</i> -ISOPRÈNE- <i>b</i> -STYRÈNE] ET POLY [STYRÈNE- <i>b</i> -BUTADIÈNE- <i>b</i> - STYRÈNE] À SÉQUENCES POLYDIÉNIQUES HYDROGÉNÉES . . . . .	8
I.1 Caractérisation moléculaire des polymères SIS-H et SBS-H . . . . .	9
I.2 Préparation et comportement thermique. . . . .	11
I.2.1 Préparation des films. . . . .	11
I.2.2 Comportement thermique. . . . .	11
I.3 Propriétés mécaniques. . . . .	15
I.3.1 Etude en traction . . . . .	15
I.3.1.1 Polymère SIS-H . . . . .	15
I.3.1.2 Polymère SBS-H . . . . .	18
I.3.2 Etude viscoélastique. . . . .	21
I.3.2.1 Polymère SIS-H . . . . .	21
I.3.2.2 Polymère SBS-H . . . . .	23
I.3.3 Conclusion. . . . .	28
I.4 Etude de la structure mésomorphe originale des polymères SIS-H et SBS-H . . . . .	29
I.4.1 Etude en diffraction des rayons X aux petits angles . . . . .	29
I.4.1.1 Polymère SBS-H . . . . .	29
I.4.1.2 Polymère SIS-H . . . . .	37
I.4.2 Discussion. . . . .	41

I.4.2.1	Interprétation de l'influence du solvant. . .	41
I.4.2.2	Conformation des séquences dans les microdomaines. . . . .	40
I.5	Métamorphoses accompagnant la déformation des différentes formes du polymère SBS-H. . . . .	50
I.5.1	Spécimen SBS-H de structure mésomorphe lamellaire. . .	51
I.5.1.1	Comportement macroscopique. . . . .	51
I.5.1.2	Comportement microscopique. . . . .	55
I.5.1.2.1	Analyse et interprétation des clichés de diffraction . . . . .	55
I.5.1.2.2	Interprétation du mécanisme de déformation. . . . .	63
I.5.1.2.3	Loi de la déformation. . . . .	68
I.5.2	Spécimen SBS-H de structure mésomorphe cylindrique . .	72
I.5.2.1	Comportement macroscopique. . . . .	72
I.5.2.2	Comportement microscopique. . . . .	73
I.5.2.2.1	Analyse et interprétation des clichés de diffraction . . . . .	73
I.5.2.2.2	Discussion du processus d'orientation. . . . .	85
I.5.2.2.3	Loi de la déformation. . . . .	86
I.5.3	Spécimen SBS-H de structure mésomorphe sphérique . . .	87
I.5.3.1	Comportement macroscopique. . . . .	87
I.5.3.2	Comportement microscopique. . . . .	90
I.5.3.2.1	Analyse et interprétation des clichés de diffraction . . . . .	90
I.5.3.2.2	Détermination d'un arrangement rationnel des sphères. . . . .	95
I.5.3.2.3	Loi de la déformation. . . . .	101
I.5.4	Discussion. . . . .	103
I.6	Conclusion à la première partie . . . . .	106

DEUXIÈME PARTIE: ÉTUDE D'UN POLYMÈRE TRISÉQUENCÉ SEMI-CRISTALLIN  
 POLY[BUTADIÈNE-b-ISOPRÈNE-b-BUTADIÈNE] HYDROGÈNE . . . . . 108

II.1	Synthèse et caractérisation du polymère triséquencé BIB-H et de l'homopolymère parent PB-H. . . . .	109
II.1.1	Synthèse anionique des substrats BIB et PB. . . . .	109
II.1.1.1	Considérations générales. . . . .	109
II.1.1.2	Conditions expérimentales . . . . .	110
II.1.1.3	Caractérisation moléculaire . . . . .	111

II.1.2	Hydrogénation des substrats BIB et PB. . . . .	115
II.1.2.1	Considérations générales. . . . .	115
II.1.2.2	Conditions expérimentales. . . . .	116
II.1.2.3	Caractérisation moléculaire. . . . .	117
II.2	Propriétés physiques de l'homopolymère PB-H. . . . .	119
II.2.1	Préparation des spécimens étudiés. . . . .	119
II.2.2	Comportement thermique. . . . .	121
II.2.3	Cristallinité. . . . .	124
II.2.4	Structure cristalline à grande échelle . . . . .	125
II.2.5	Comportement viscoélastique. . . . .	127
II.3	Comportement thermique du polymère triséquencé BIB-H . . . . .	130
II.3.1	Préparation des spécimens étudiés. . . . .	130
II.3.2	Comportement thermique à la chauffe. . . . .	131
II.3.3	Cristallinité. . . . .	134
II.3.4	Cristallisation dans la masse par refroidissement continu. . . . .	135
II.3.5	Effet de la cristallisation isotherme sur la distribution cristalline . . . . .	139
II.3.6	Cristallisation en solution par refroidissement continu. . . . .	142
II.3.7	Discussion . . . . .	143
II.4	Propriétés mécaniques du polymère triséquencé BIB-H. . . . .	147
II.4.1	Etude en traction. . . . .	147
II.4.2	Etude viscoélastique . . . . .	151
II.4.2.1	Spécimen BIB-H cristallisé dans la masse. . . . .	151
II.4.2.2	Spécimen BIB-H cristallisé en solution . . . . .	154
II.4.3	Discussion. . . . .	156
II.5	Etude de la structure des microdomaines semi-cristallins dans le polymère triséquencé BIB-H . . . . .	157
II.5.1	Structure originale des microdomaines. . . . .	158
II.5.2	Métamorphoses accompagnant la déformation. . . . .	163
II.5.2.1	Spécimen BIB-H cristallisé dans la masse . . . . .	163
II.5.2.1.1	Diffraction des rayons X aux petits angles. . . . .	163
II.5.2.1.2	Diffraction des rayons X aux grands angles. . . . .	168
II.5.2.2	Spécimen BIB-H cristallisé en solution . . . . .	172
II.5.2.2.1	Diffraction des rayons X aux petits angles. . . . .	172
II.5.2.2.2	Diffraction des rayons X aux grands angles. . . . .	174

II.5.2.2.3	Origine de l'orientation de type b. . . . .	176
II.5.2.2.4	Remarque sur les grands étirements et la rupture . . .	181
II.6	Conclusion à la deuxième partie. . . . .	183
CONCLUSION GÉNÉRALE. . . . .		187
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES . . . . .		190
III.1	Synthèse des polymères. . . . .	190
III.1.1	Synthèse des substrats polydiéniques . . . . .	190
III.1.1.1	Purification des réactifs . . . . .	190
III.1.1.2	Mode opératoire . . . . .	191
III.1.2	Hydrogénation des substrats. . . . .	192
III.1.2.1	Purification des réactifs . . . . .	193
III.1.2.2	Mode opératoire . . . . .	193
III.2	Caractérisations moléculaires en solution . . . . .	194
III.2.1	Osmométrie. . . . .	194
III.2.2	Résonance magnétique nucléaire protonique (RMN <sup>1</sup> H) . . . . .	194
III.2.3	Chromatographie sur gel perméable (CGP). . . . .	194
III.3	Caractérisations physiques à l'état solide. . . . .	195
III.3.1	Préparation des films. . . . .	195
III.3.2	Analyse enthalpique différentielle (AED) . . . . .	196
III.3.2.1	Procédure . . . . .	196
III.3.2.2	Détermination du taux de cristallinité. . . . .	197
III.3.3	Densimétrie. . . . .	198
III.3.3.1	Procédure . . . . .	198
III.3.3.2	Détermination du taux de cristallinité. . . . .	200
III.3.4	Diffraction des rayons X aux grands angles . . . . .	201
III.3.4.1	Procédure . . . . .	201
III.3.4.2	Détermination du taux de cristallinité. . . . .	202
III.3.5	Diffraction des rayons X aux petits angles . . . . .	205
III.3.6	Analyse mécanique en traction. . . . .	206
III.3.7	Analyse mécanique viscoélastique . . . . .	207

APPENDICE 1: Transformation affine d'une sphère. . . . .	209
APPENDICE 2: Transformation affine d'un plan . . . . .	210
APPENDICE 3: Fonction de distribution d'une population de cylindres inclinés par rapport à un axe donné . . . .	212
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	213

## LISTE DES FIGURES

	page
Figure 1. Schémas des trois structures mésomorphes caractéristiques des polymères séquencés. . . . .	2
Figure 2. Schéma de principe de la réticulation physique dans les polymères triséquencés . . . . .	4
Figure 3. Courbes d'élu-tion chromatographique sur gel perméable des polymères SIS-H et SBS-H, et d'un homopolystyrène PS standard ( $\overline{M}_n = 1,10 \times 10^5$ , $\overline{M}_p/\overline{M}_n = 1,02$ ). . . . .	12
Figure 4. Courbes d'analyse enthalpique différentielle enregistrées à la chauffe et au refroidissement à 40 K/min pour un spécimen SBS-H préparé dans l'heptane . . . . .	14
Figure 5. Cycles de traction des spécimens SIS-H préparés dans le cyclohexane et le toluène. . . . .	16
Figure 6. Courbes de variation, en fonction de la température, de la contrainte $\sigma^*$ mesurée à $\alpha_x = 4$ sur les cycles de traction des spécimens SIS-H préparés dans le cyclohexane et le toluène. . . . .	17
Figure 7. Cycles de traction des spécimens SBS-H préparés dans l'heptane, le cyclohexane et le toluène. . . . .	19
Figure 8. Courbes de variation, en fonction de la température, de la contrainte $\sigma^*$ mesurée à $\alpha_x = 4$ sur les cycles de traction des spécimens SBS-H préparés dans l'heptane, le cyclohexane et le toluène. . . . .	20
Figure 9. Courbes de variation du module d'élasticité, $E'$ , et du facteur de perte, $\tan \delta$ , en fonction de la température, pour les spécimens SIS-H préparés dans le cyclohexane et le toluène . . . . .	22
Figure 10. Courbes de variation du module d'élasticité, $E'$ , et du facteur de perte, $\tan \delta$ , en fonction de la température, pour les spécimens SBS-H préparés dans l'heptane, le cyclohexane et le toluène. . . . .	24

Figure 11. Modèles analogiques pour le SBS-H . . . . .	26
Figure 12. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H préparé dans le toluène. . . . .	30
Figure 13. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H préparé dans le cyclohexane. . . . .	31
Figure 14. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H préparé dans l'heptane. . . . .	32
Figure 15. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H préparé dans l'heptane et étiré à $\alpha_x = 2$ . . . . .	36
Figure 16. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SIS-H préparé dans le toluène. . . . .	38
Figure 17. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SIS-H préparé dans le cyclohexane. . . . .	39
Figure 18. Schéma de principe de la formation d'une interface dans la structure mésomorphe d'un polymère biséquencé. . . . .	43
Figure 19. Modèles d'arrangements possibles des macromolécules dans le polymère SBS-H de structure mésomorphe lamellaire . . .	49
Figure 20. Graphique de variation des taux de déformations $\alpha_y$ et $\alpha_z$ mesurés respectivement selon la largeur et l'épaisseur d'un spécimen SBS-H de structure lamellaire, en fonction du taux d'étirement local $\alpha_x$ . . . . .	53
Figure 21. Graphique de variation du taux de déformation radial $\alpha_\omega$ mesuré dans le plan d'un spécimen SBS-H de structure lamellaire, en fonction de l'angle polaire $\omega$ pris par rapport à la direction de l'étirement, pour $\alpha_x = 1,20$ , $1,40$ et $1,80$ . . . . .	54
Figure 22. Clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H de structure lamellaire, pour différents taux d'étirement locaux dans la région de la striction. . . . .	56

Figure 23. Schémas de réarrangement des grains, et premier ordre des diagrammes de diffraction correspondants, pour les différents stades du processus de striction dans un spécimen SBS-H de structure lamellaire. . . . .	58
Figure 24. Courbes de variation, en fonction du taux d'étirement $\alpha_x$ , de l'espacement de Bragg $d_1$ , de la période $d_1^H$ mesurée dans la direction de l'étirement, et des rapports des espacements réciproques $d_1/d_2$ et $d_1/d_3$ , pour un spécimen SBS-H de structure lamellaire. . . . .	61
Figure 25. Courbe de variation théorique du rapport des modules de Young $E_x/E_{90}$ , pour un grain constitué de lamelles élastomères et rigides alternées, en fonction de l'angle d'orientation $\chi$ des lamelles. . . . .	67
Figure 26. Schéma de principe de la déformation d'une chaîne élastomère fictive sous l'effet d'un cisaillement simple dans un grain du matériau SBS-H de structure lamellaire. . . . .	69
Figure 27. Graphique de variation du taux de déformation radial $\alpha_w$ mesuré dans le plan d'un spécimen SBS-H de structure cylindrique, en fonction de l'angle polaire $\omega$ pris par rapport à la direction de l'étirement, pour $\alpha_x = 1,20, 1,40, 1,80$ et $2,25$ . . . . .	74
Figure 28. Clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H de structure cylindrique, pour différents taux d'étirement locaux. . . . .	75
Figure 29. Profil azimuthal d'intensité à la crête du troisième ordre de diffraction issu d'un spécimen SBS-H de structure cylindrique, pour $\alpha_x = 1,80$ et $4,45$ . . . . .	79
Figure 30. Profil radial d'intensité du troisième ordre de diffraction issu d'un spécimen SBS-H de structure cylindrique, pour $\alpha_x = 1, 1,80$ et $4,45$ . . . . .	79
Figure 31. Représentation schématique de la diffraction par un cylindre faisant un angle $\chi$ avec un axe perpendiculaire au faisceau incident, pour différentes orientations du cylindre par rapport au faisceau. . . . .	82
Figure 32. Courbe de distribution normalisée des cylindres en fonction de l'angle $\mu$ défini sur la figure 31, pour une population de cylindres inclinés d'un angle $\chi$ par rapport à un axe fixe et répartis uniformément autour de cet axe. . . . .	84

Figure 33. Graphique de variation du taux de changement, $\alpha^d$ , de la distance interréticulaire associée à la première réflexion issue d'un spécimen SBS-H de structure cylindrique, en fonction de l'angle polaire $\omega$ pris par rapport à la direction de l'étirement, pour $\alpha_x = 1,20, 1,40, 1,80$ et $2,25$ . . . . .	88
Figure 34. Graphique de variation du taux de déformation radial $\alpha_\omega$ mesuré dans le plan d'un spécimen SBS-H de structure sphérique, en fonction de l'angle polaire $\omega$ pris par rapport à la direction de l'étirement, pour $\alpha_x = 1,20, 1,40, 1,80$ et $2,30$ . . . . .	89
Figure 35. Clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H de structure sphérique, pour différents taux d'étirement locaux . . . . .	92
Figure 36. Schéma de principe du produit de composition de la diffraction par des sphères indéformables et des interférences issues de leur réseau déformé . . . . .	94
Figure 37. Graphique de variation du taux de changement, $\alpha^d$ , de la distance interréticulaire associée à la première réflexion issue d'un spécimen SBS-H de structure sphérique, en fonction de l'angle polaire $\omega$ pris par rapport à la direction de l'étirement, pour $\alpha_x = 1,20, 1,40, 1,80$ et $2,30$ . . . . .	102
Figure 38. Spectre RMN <sup>1</sup> H à 220 MHz du polymère BIB. . . . .	112
Figure 39. Courbes d'élution chromatographique sur gel perméable des polymères BIB, PB et IB, d'un homopolystyrène PS standard ( $\overline{M}_n = 1,10 \times 10^5, \overline{M}_p/\overline{M}_n = 1,02$ ) et d'un homopolyisoprène PI anionique ( $\overline{M}_n = 3,5 \times 10^3$ ). . . . .	114
Figure 40. Spectres RMN <sup>1</sup> H à 220 MHz des polymères BIB-H et PB-H, et d'un homopolyisoprène hydrogéné PI-H. . . . .	118
Figure 41. Courbes d'élution chromatographique sur gel perméable du polymère BIB-H et d'un homopolystyrène PS standard ( $\overline{M}_n = 1,10 \times 10^5, \overline{M}_p/\overline{M}_n = 1,02$ ). . . . .	120
Figure 42. Courbes d'analyse enthalpique différentielle enregistrées à la chauffe à 40 K/min pour des spécimens PB-H cristallisés respectivement en solution et dans la masse par refroidissement continu à -5K/min. . . . .	122
Figure 43. Courbes microdensitométriques lissées des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles des spécimens PB-H cristallisés en solution et dans la masse. . . . .	126

Figure 44. Courbes de variation du module d'élasticité, $E'$ , et du facteur de perte, $\tan \delta$ , en fonction de la température, pour un spécimen PB-H cristallisé dans la masse. . . . .	128
Figure 45. Courbes d'analyse enthalpique différentielle enregistrées à la chauffe à 40 K/min pour des spécimens BIB-H cristallisés respectivement dans la masse à 345K pendant 3d, en solution et dans la masse par refroidissement continu à -5K/min, pour un homopolyisoprène hydrogéné PI-H, et pour des spécimens PB-H cristallisés respectivement en solution et dans la masse par refroidissement continu à -5K/min . . . . .	132
Figure 46. Courbes d'analyse enthalpique différentielle enregistrées au refroidissement à - 5 K/min pour des spécimens BIB-H et PB-H. . . . .	136
Figure 47. Courbes d'analyse enthalpique différentielle enregistrées à la chauffe à 40 K/min pour des spécimens BIB-H ayant subi des cristallisations isothermes de différentes durées, à différentes températures . . . . .	140
Figure 48. Premier cycle de traction et courbe subséquente jusqu'à la rupture pour un spécimen BIB-H cristallisé dans la masse à 345 K. . . . .	148
Figure 49. Premier cycle de traction et courbe subséquente jusqu'à la rupture pour un spécimen BIB-H cristallisé en solution et pour son homologue recristallisé dans la masse après avoir été fondu. . . . .	149
Figure 50. Courbe de variation du module d'élasticité, $E'$ , et du facteur de perte, $\tan \delta$ , en fonction de la température, pour un spécimen BIB-H cristallisé dans la masse à 345 K. . . . .	152
Figure 51. Courbes de variation du module d'élasticité, $E'$ , et du facteur de perte, $\tan \delta$ , en fonction de la température, pour un spécimen BIB-H cristallisé en solution et pour son homologue recristallisé dans la masse après avoir été fondu. . . . .	153
Figure 52. Courbes microdensitométriques lissées des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles des spécimens BIB-H cristallisés dans la masse à 345 K et en solution. . . . .	159
Figure 53. Modèles de structure pour les deux formes du matériau BIB-H cristallisées respectivement dans la masse et en solution. . . . .	162
Figure 54. Clichés de diffraction des rayons X aux petits angles et aux grands angles d'un spécimen BIB-H cristallisé dans la masse à 345 K, pour différents taux d'étirement locaux . . . . .	164

Figure 55. Modèle moléculaire de la transformation fibrillaire dans les polymères cristallins. . . . .	167
Figure 56. Tracé microdensitométrique transversal de la tache de diffraction méridienne issue d'un spécimen BIB-H cristallisé dans la masse et étiré à $\alpha_x = 6,5$ , et profil microdensitométrique du faisceau incident. . . . .	169
Figure 57. Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles, et orientations correspondantes du réseau réciproque du polyéthylène, pour un spécimen BIB-H cristallisé dans la masse et étiré à $\alpha_x = 3,5$ et $6,5$ . . . . .	171
Figure 58. Clichés de diffraction des rayons X aux petits angles et aux grands angles d'un spécimen BIB-H cristallisé en solution, pour différents taux d'étirement locaux. . . . .	173
Figure 59. Diagramme de diffraction des rayons X aux grands angles, et orientation correspondante du réseau réciproque du polyéthylène, pour un spécimen BIB-H cristallisé en solution et étiré à $\alpha_x = 6,5$ . . . . .	175
Figure 60. Schéma de l'évolution des troncatures $\{110\}$ dans les monocristaux de polyéthylène cristallisés en solution. . . . .	180
Figure 61. Cliché de diffraction des rayons X aux grands angles d'un spécimen BIB-H cristallisé en solution et étiré à $\alpha_x = 20$ . . . . .	182
Figure 62. Modèle de la déformation des monocristaux de polybutadiène hydrogéné dans le matériau BIB-H cristallisé en solution . . . . .	184
Figure 63. Courbe d'étalonnage de la colonne à gradient de densité. . . . .	199
Figure 64. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux grands angles d'un spécimen PB-H fondu à 393K puis recristallisé. . . . .	203

## LISTE DES TABLEAUX

	page
Tableau I: Masse moléculaire moyenne en nombre, $\overline{M}_n$ , fractions pondérale et volumique en polystyrène, $w_{PS}$ et $n_{PS}^0$ , et masse volumique, $\rho^{296}$ , des matériaux SIS-H et SBS-H. . . . .	10
Tableau II: Températures de transition vitreuse, $T_g$ , des polymères SIS-H et SBS-H, mesurées par analyse enthalpique différentielle à un taux de chauffe de 40 K/min . . . . .	13
Tableau III: Paramètres structuraux caractéristiques de la déformation du spécimen SBS-H lamellaire. . . . .	70
Tableau IV: Rapport $d_1/d_n$ des espacements de Bragg mesurés dans la direction du méridien, pour les trois premières interférences issues du spécimen SBS-H de structure sphérique, à différents taux d'étirement. . . . .	95
Tableau V: Plans de réflexions caractéristiques des réseaux hexagonal compact (h.c.) et cubique faces centrées (c.f.c.) accompagnés du rapport de leur espacement de Bragg à celui des plans compacts. . . . .	99
Tableau VI: Masse moléculaire moyenne en nombre, $\overline{M}_n$ , et fraction pondérale en polybutadiène, $w_{PB}$ , des polymères BIB, PB et IB . . . . .	111
Tableau VII: Taux de cristallinité pondéral à 296 K des deux formes du polymères PB-H cristallisé en solution et dans la masse. . . . .	124
Tableau VIII: Taux de cristallinité pondéral à 296 K des spécimens BIB-H et PB-H cristallisés en solution et dans la masse. . . . .	134

## INTRODUCTION

A l'instar des mélanges d'homopolymères, la plupart des polymères séquencés sont des matériaux hétérogènes de type microcomposite. C'est une conséquence de l'incompatibilité thermodynamique des espèces de nature chimique différente, une règle quasi générale en matière de macromolécules. Toutefois, les polymères séquencés se distinguent des simples mélanges d'homopolymères par le caractère intramoléculaire de la séparation de phase. De ce fait, la dispersion colloïdale est beaucoup plus grande dans les polymères séquencés, et les liens covalents unissant les séquences ségréguées d'une même chaîne créent une très forte interaction à l'interface des microdomaines contigus. Cette particularité confère aux polymères séquencés des propriétés bien spécifiques qui ont fait l'objet d'un nombre considérable d'études et d'applications technologiques au cours des deux dernières décennies.<sup>1-10</sup>

En premier lieu, les polymères séquencés ont une aptitude exceptionnelle à s'organiser en structures mésomorphes de type smectique.<sup>11,12</sup> En solutions concentrées comme à l'état solide, les séquences ségréguées se regroupent en microdomaines lamellaires, cylindriques ou sphériques, n'excédant pas quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur ou de rayon, et organisés périodiquement. Ces trois structures sont schématisées sur la figure 1. C'est la proportion relative des deux phases qui gouverne essentiellement l'adoption de la structure,<sup>13,14</sup> la phase minoritaire étant la plus dispersée. Sur la figure 1, sont aussi représentés les domaines de stabilité approximatifs des trois structures, en terme de rapport volumique des deux phases. Il est à remarquer

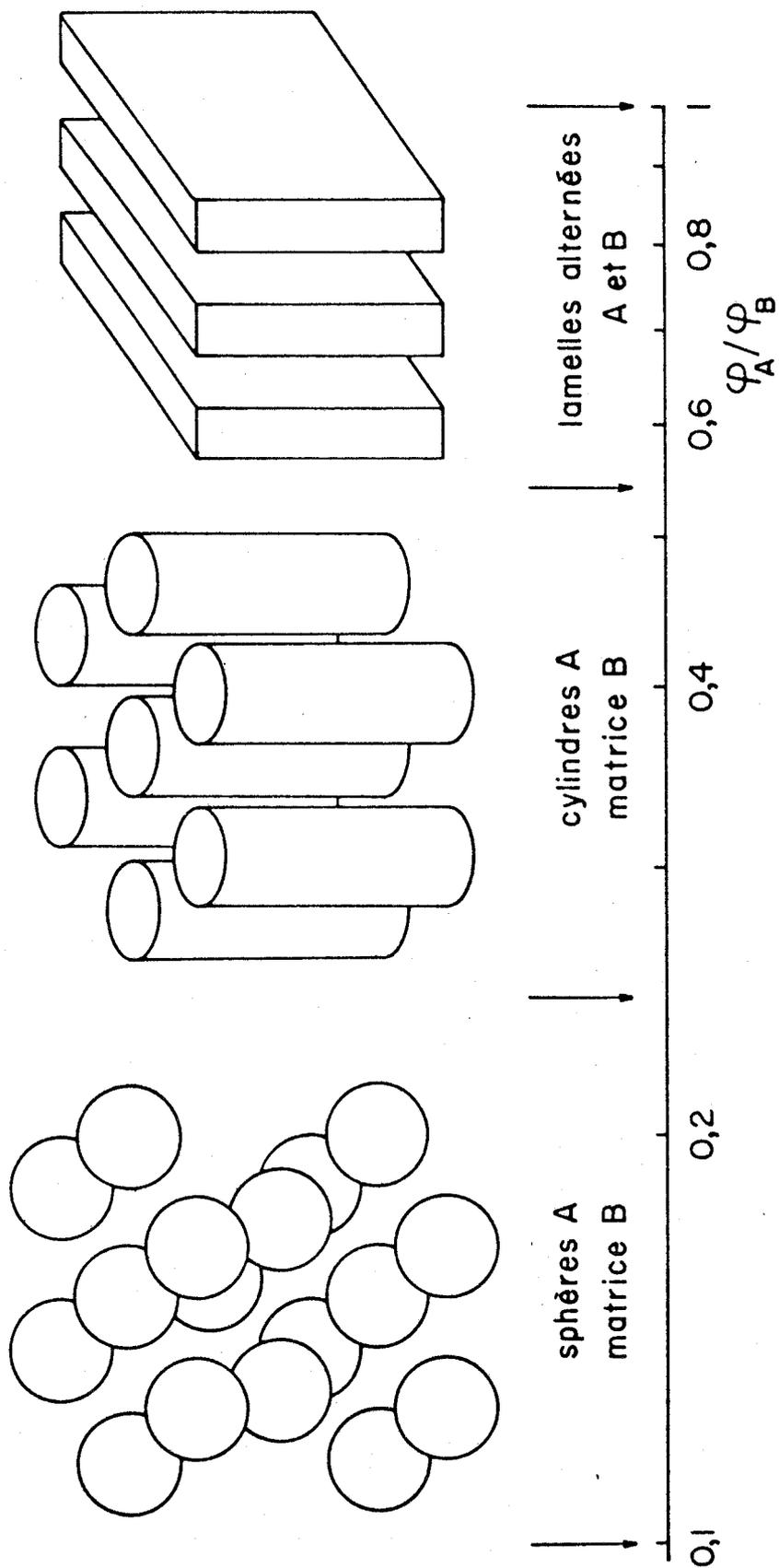


Figure 1. Schémas des trois structures mésomorphes caractéristiques des polymères séquencés ( $\varphi$ : fraction volumique).

que ces structures se retrouvent chez d'autres matériaux composites tels les alliages eutectiques et eutectoïdes.

En second lieu, du fait du caractère amphiphile des chaînes macromoléculaires, les polymères séquencés sont des agents émulsifiants du type huile-dans-huile.<sup>15,16</sup> Avec le choix considérable de polymères séquencés synthétisables, il est alors possible de préparer un agent émulsifiant "sur mesure" pour un quelconque mélange binaire organique immiscible. Cette propriété présente un intérêt tout particulier en ce qui a trait aux mélanges d'homopolymères non miscibles, car l'addition d'un polymères séquencé adéquat accroît non seulement la dispersion<sup>17-20</sup> mais aussi l'adhésion des microphases, et améliore ainsi les propriétés mécaniques du matériau.<sup>18,20</sup>

En troisième lieu, pour les polymères triséquencés du type ABA, où A est une séquence d'une espèce rigide (vitreuse ou cristalline) et B une séquence d'une espèce élastomère, l'ancrage des séquences B sur les microdomaines rigides A constitue une réticulation physique.<sup>2,21,22</sup> La figure 2 représente ce phénomène de réticulation physique. L'avantage considérable de cette forme de réticulation sur la réticulation chimique est sa réversibilité. En effet, ces matériaux peuvent être dissous ou transformés par n'importe quel procédé thermomécanique, à des températures suffisamment élevées pour permettre la mise en oeuvre de la phase rigide. Cette propriété leur a valu le nom de caoutchoucs thermoplastiques.<sup>21</sup>

Les polymères triséquencés du type des caoutchoucs thermoplastiques ont contribué pour une grande part à l'essor des polymères séquencés. C'est au début des années 60 que la société Shell a breveté les premiers

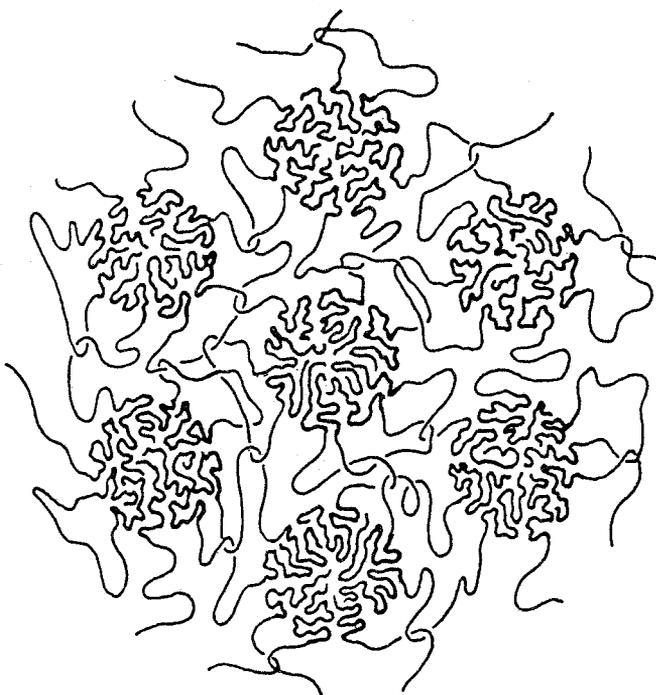


Figure 2. Schéma de principe de la réticulation physique dans les polymères triséquencés.

caoutchoucs thermoplastiques poly[styrène-b-butadiène-b-styrène] (SBS) et poly[styrène-b-isoprène-b-styrène] (SIS),<sup>23</sup> commercialisés sous la marque déposée Kraton. Ces matériaux sont synthétisés par polymérisation anionique,<sup>2-7</sup> une des rares méthodes de polymérisation permettant de réaliser l'addition séquentielle parfaite du styrène et du butadiène (ou isoprène), sous forme de chaînes "vivantes", sans réaction de transfert et de terminaison. Ces matériaux sont le plus souvent utilisés sous forme solide (objets moulés, revêtements, adhésifs),<sup>22,24,25</sup> c'est pourquoi de très nombreuses études ont été consacrées à leur comportement physique à l'état solide.<sup>2,4,10</sup>

Parallèlement, la recherche de nouveaux polymères triséquencés s'est développée dans le but de pallier à certains défauts des polymères SBS et SIS, en particulier la sensibilité à l'oxydation des insaturations polydiéniques et la restriction d'emploi à des températures inférieures à 350 K (afin d'éviter le fluage du polystyrène).

La synthèse de polymères dont la séquence centrale est constituée d'un élastomère saturé, tel le polydiméthylsiloxane<sup>26-28</sup> ou le polysulfure de propylène,<sup>29,30</sup> est une des solutions apportées au problème de l'oxydation des SBS et SIS. Mais dans cette optique, l'hydrogénation des séquences polydiéniques des SBS et SIS est certainement la solution la plus efficace.<sup>31-35</sup> En effet, les séquences de polybutadiène ou de polyisoprène hydrogénés ont une résistance à l'oxydation et une stabilité thermique considérablement accrues, tout en conservant d'excellentes propriétés élastomères (en autant que, dans le cas du polybutadiène, le taux d'enchaînements 1,2 soit suffisamment élevé pour éviter toute cristallisation du produit hydrogéné).

En ce qui a trait à l'extension du domaine de température d'utilisation,

un premier pas a été réalisé avec la synthèse de polymères triséquencés comprenant des séquences latérales à température de transition vitreuse plus élevée que celle du polystyrène, soit par exemple, le poly-( $\alpha$ -méthylstyrène)<sup>27,30,36</sup> ou le polyvinylcyclohexane.<sup>34,35</sup> Mais il semble qu'il y ait peu de possibilités de surpasser les performances de ces derniers, dans le cadre des polymères amorphes. Aussi, les polymères à séquences latérales cristallines sont apparus très tôt comme une autre solution à ce problème de l'extension du domaine de température d'utilisation, car nombreux sont les polymères cristallins dont le point de fusion surpasse de 100 K ou plus la température de transition vitreuse du polystyrène. Cependant, le développement de ces matériaux a été restreint en raison de la complexité de leurs méthodes de synthèse. Parmi les polymères utilisés comme séquences latérales cristallines à haut point de fusion, citons le polysulfure d'éthylène,<sup>37,38</sup> le polydiphénylsiloxane,<sup>39</sup> la polypivalolactone<sup>40,41</sup> et le polycaprolactame.<sup>42</sup>

C'est dans la veine de cette recherche de caoutchoucs thermoplastiques améliorés que se situe l'étude faisant l'objet de la présente thèse. Cette étude porte sur trois polymères triséquencés élastomères à chaîne principale hydrocarbonée saturée, obtenus par hydrogénation des séquences polydiéniques de trois polymères triséquencés poly[styrène-b-isoprène-b-styrène] (SIS), poly[styrène-b-butadiène-b-styrène] (SBS) et poly[butadiène-b-isoprène-b-butadiène] (BIB). Les deux polymères SIS et SBS hydrogénés sont amorphes, alors que le polymère BIB hydrogéné est constitué de séquences latérales semi-cristallines. Bien que de tels matériaux soient déjà commercialisés, ils n'ont fait l'objet que d'un nombre très restreint d'études fondamentales.

La première partie de ce travail est consacrée aux deux polymères triséquencés amorphes. Nous nous sommes attachés à caractériser l'effet du solvant sur les propriétés physiques des matériaux solides, préparés sous forme de films par évaporation du solvant à partir d'une solution. Nous avons analysé plus particulièrement leur comportement mécanique en traction et leurs propriétés viscoélastiques, en relation avec leur structure mésomorphe. Etant donné que le solvant laisse généralement une empreinte sur la structure des microdomaines,<sup>14</sup> il nous a été possible d'obtenir les deux matériaux sous plusieurs formes mésomorphes aux propriétés mécaniques bien distinctes, grâce à l'utilisation de solvants sélectifs. Le matériau SBS hydrogéné a, de plus, fait l'objet d'une étude visant à établir le mécanisme de déformation au cours d'un étirement simple, pour chacune des formes mésomorphes obtenues.

La deuxième partie du travail a trait au polymère triséquencé BIB hydrogéné, constitué de séquences latérales semi-cristallines. Les spécimens ont été préparés de deux façons différentes, soit par cristallisation dans la masse et par cristallisation en solution, qui ont conduit à deux formes différentes du matériau. Nous rapportons ici l'étude comparative des comportements thermique, mécanique et viscoélastique des deux formes de ce matériau, avec leur structure microcomposite. Une analyse des processus de déformation au cours d'un étirement simple a aussi été réalisée sur les deux formes du matériau. Ce travail nous a conduit à énoncer une condition de cristallisation nécessaire pour une bonne réticulation physique des polymères triséquencés à séquences latérales cristallisables.

## PREMIÈRE PARTIE

### ÉTUDE DE POLYMÈRES TRISÉQUENCÉS AMORPHES POLY [STYRÈNE-b-ISOPRÈNE-b-STYRÈNE] ET POLY [STYRÈNE-b-BUTADIÈNE-b-STYRÈNE] À SÉQUENCES POLYDIÉNIQUES HYDROGÉNÉES

L'hydrogénation des insaturations polydiéniques dans les polymères triséquencés SBS et SIS transforme ces derniers en polymères triséquencés de type S-(E/O)-S, où E/O est une séquence équivalente à un copolymère statistique (cas des SBS) ou alterné (cas des SIS) de l'éthylène et d'une  $\alpha$ -oléfine. Ces matériaux, au demeurant des caoutchoucs thermoplastiques, ont une résistance à l'oxydation considérablement accrue. Plusieurs brevets déposés au nom de la société Shell<sup>31-33</sup> couvrent cette famille de produits aux applications très diverses,<sup>25</sup> que l'on trouve sur le marché sous la marque de commerce Kraton G.

Dans un travail antérieur, réalisé dans notre laboratoire, Laramée et al.<sup>43</sup> ont montré que les propriétés mécaniques d'un polymère triséquencé SIS contenant 22% en poids de polystyrène sont quelque peu modifiées après hydrogénation de la séquence de polyisoprène. Notamment, les cycles de traction successifs du substrat polydiénique révèlent un effet de charge de la part des domaines de polystyrène, alors que le polymère hydrogéné se comporte comme un élastomère réticulé non chargé. Les deux matériaux ayant été préparés sous forme de films par évaporation du solvant à partir d'une solution dans le cyclohexane (un mauvais solvant du polystyrène), les auteurs ont émis l'hypothèse que ce solvant préférentiel

pourrait être en partie responsable des différences de comportement mécanique. Cette hypothèse s'appuie sur la connaissance des effets remanents des solvants préférentiels sur la structure mésomorphe<sup>14,44-46</sup> et sur les propriétés mécaniques de polymères séquencés SBS et SIS solides.<sup>44-50</sup>

L'étude rapportée dans cette première partie du travail a été entreprise dans le but de caractériser l'empreinte laissée par le solvant sur le polymère triséquencé SIS hydrogéné (SIS-H) préparé par Laramée et al.<sup>43</sup>, comportant 22% en poids de polystyrène. Pour ce faire, nous avons effectué une analyse systématique du comportement mécanique et de la structure microcomposite de films préparés dans plusieurs solvants plus ou moins préférentiels de l'une ou l'autre des séquences. Parallèlement, nous avons étudié un matériau commercial SBS hydrogéné (SBS-H) légèrement plus riche en polystyrène que le SIS-H, soit 29% en poids, afin de juger dans quelle mesure l'effet du solvant peut être lié à la composition du polymère séquencé.

### I.1 Caractérisation moléculaire des polymères SIS-H et SBS-H

La synthèse du polymère triséquencé SIS-H a été décrite antérieurement.<sup>43</sup> Le substrat SIS est préparé par polymérisation anionique en trois étapes, dans le benzène. L'hydrogénation sélective de la séquence polyisoprène (de microstructure 71% cis-1,4, 22% trans-1,4 et 7% 3,4)<sup>43</sup> conduit au polymère SIS-H, dont la séquence centrale est comparable à un copolymère alterné de l'éthylène et du propylène contenant 3,5% en mole d'unités méthyl-3-butène-1, réparties statistiquement.

Nous avons lieu de croire que le polymère SBS-H, matériau

commercial de Shell,<sup>51</sup> a été préparé selon l'une des méthodes décrites dans les brevets,<sup>31-33</sup> impliquant une polymérisation anionique (en trois étapes ou en deux étapes + couplage) suivie d'une hydrogénation sélective de la séquence de polybutadiène. L'analyse du spectre RMN<sup>1</sup>H à 220 MHz du SBS-H indique que l'architecture moléculaire de la séquence centrale est celle d'un copolymère statistique de l'éthylène et du butène-1, contenant environ 78% en mole d'éthylène.

Dans le tableau I figurent la masse moléculaire moyenne en nombre, les fractions pondérale et volumique en polystyrène, et la masse volumique des deux matériaux.

Tableau I: Masse moléculaire moyenne en nombre,  $\bar{M}_n$ , fractions pondérale et volumique en polystyrène,  $w_{PS}$  et  $\varphi_{PS}$ , et masse volumique,  $\rho^{296}$ , des matériaux SIS-H et SBS-H.

	SIS-H	SBS-H
$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	1,17	0,69
$w_{PS}$	0,22	0,29
$\rho^{26}(\text{g/cm}^3)$	0,891	0,907
$\varphi_{PS}^*$	0,19	0,25

\* Calculée en considérant la propriété d'additivité des masses volumiques des deux phases,<sup>52</sup> connaissant celle du matériau et celle du polystyrène,  $\rho_{PS} = 1,052 \text{ g/cm}^3$ .

Les courbes d'élution en chromatographie sur gel perméable (CGP), rapportées sur la figure 3, indiquent que les deux polymères triséquencés ont une distribution unimodale étroite des masses moléculaires, par comparaison au polystyrène standard de Waters ( $\bar{M}_n = 1,10 \times 10^5$ ,  $\bar{M}_p/\bar{M}_n = 1,02$ ). Les deux polymères triséquencés semblent aussi exempts d'espèces macromoléculaires du type homopolystyrène ou polymère biséquencé, qui auraient pu se former par terminaison accidentelle de chaînes "vivantes" au cours de la polymérisation.

## I.2 Préparation et comportement thermique

### I.2.1 Préparation des films

Les polymères triséquencés SIS-H et SBS-H ont été préparés sous forme de films par évaporation de solvant à partir d'une solution, selon la technique décrite dans la partie expérimentale. Nous avons choisi le toluène, le cyclohexane et l'heptane, trois solvants dont l'affinité relative envers les deux espèces de séquences (polystyrène et polydiène hydrogéné) est différente, pour chacun des deux polymères. En effet, ces trois solvants sont de bons solvants pour les séquences de polydiène hydrogéné, mais sont respectivement bon solvant, solvant-thêta et non-solvant des séquences de polystyrène.

### I.2.2 Comportement thermique

L'analyse enthalpique différentielle (AED) des films solides de SIS-H et SBS-H révèle les deux transitions vitreuses caractéristiques des séquences de polystyrène et de polydiène hydrogéné, mettant ainsi en évidence la séparation de phase de ces séquences en microdomaines, au sein des deux

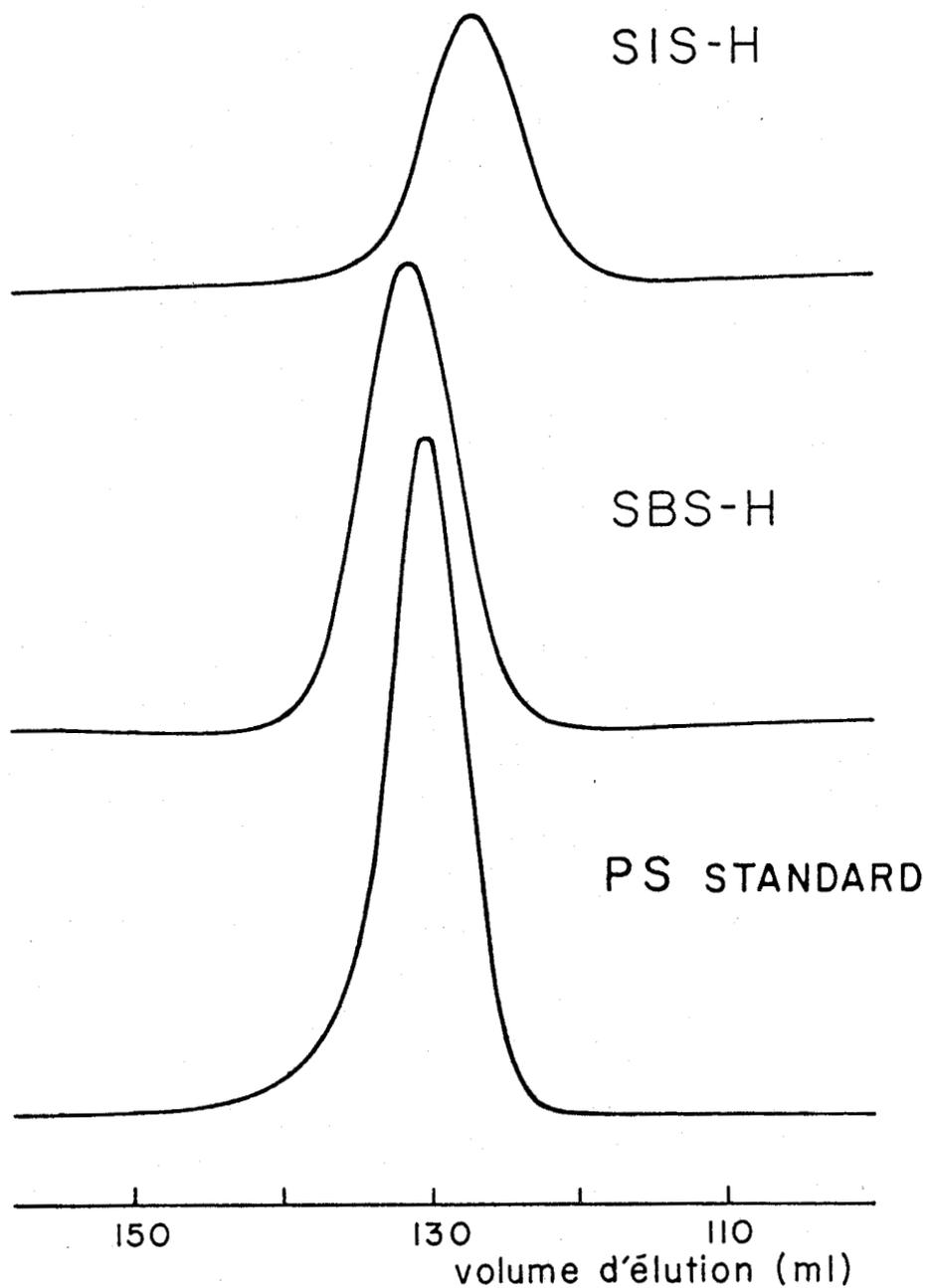


Figure 3. Courbes d'élution chromatographique sur gel perméable des polymères SIS-H et SBS-H, et d'un homopolystyrène PS standard ( $\bar{M}_n = 1,10 \times 10^5$ ,  $\bar{M}_n / \bar{M}_p = 1,02$ ). Solvant: toluène à 308K.

polymères triséquencés. Les températures de ces transitions vitreuses sont rapportées dans le tableau II, telles qu'observées au taux de chauffe de 40 K/min.

Tableau II: Températures de transition vitreuse,  $T_g$ , des polymères SIS-H et SBS-H mesurées par analyse enthalpique différentielle à un taux de chauffe de 40 K/min.

	SIS-H <sup>43</sup>	SBS-H
$T_g$ polystyrène (K)	369	343
$T_g$ polydiène hydrogéné (K)	219	217

Les séquences de polydiène hydrogéné des deux polymères triséquencés sont des élastomères, comme l'indique leur température de transition vitreuse très basse. Cependant, la séquence de polybutadiène hydrogéné du polymère SBS-H présente une légère cristallinité. Sur la figure 4 sont représentées les courbes de AED, enregistrées à la chauffe et au refroidissement à 40 K/min, d'un spécimen de SBS-H préparé dans l'heptane. Le pic exothermique observé à 263 K sur la courbe de refroidissement met en évidence le phénomène de cristallisation de la séquence élastomère centrale, contenant 78% en mole de motifs éthylène. La courbe enregistrée à la chauffe présente, pour sa part, un pic endothermique très étalé entre 230 et 310 K. Cette fusion très étalée, commençant juste après la transition vitreuse de la séquence de polybutadiène hydrogéné est un phénomène caractéristique des copolymères statistiques de l'éthylène et d'une  $\alpha$ -oléfine.<sup>53,54</sup> D'après l'analyse des courbes de AED des autres spécimens SBS-H préparés dans le toluène et le cyclohexane, il ne semble pas que le taux de cristallinité, estimé à environ 7%, soit lié à la nature du solvant de préparation, pas plus que le saut de

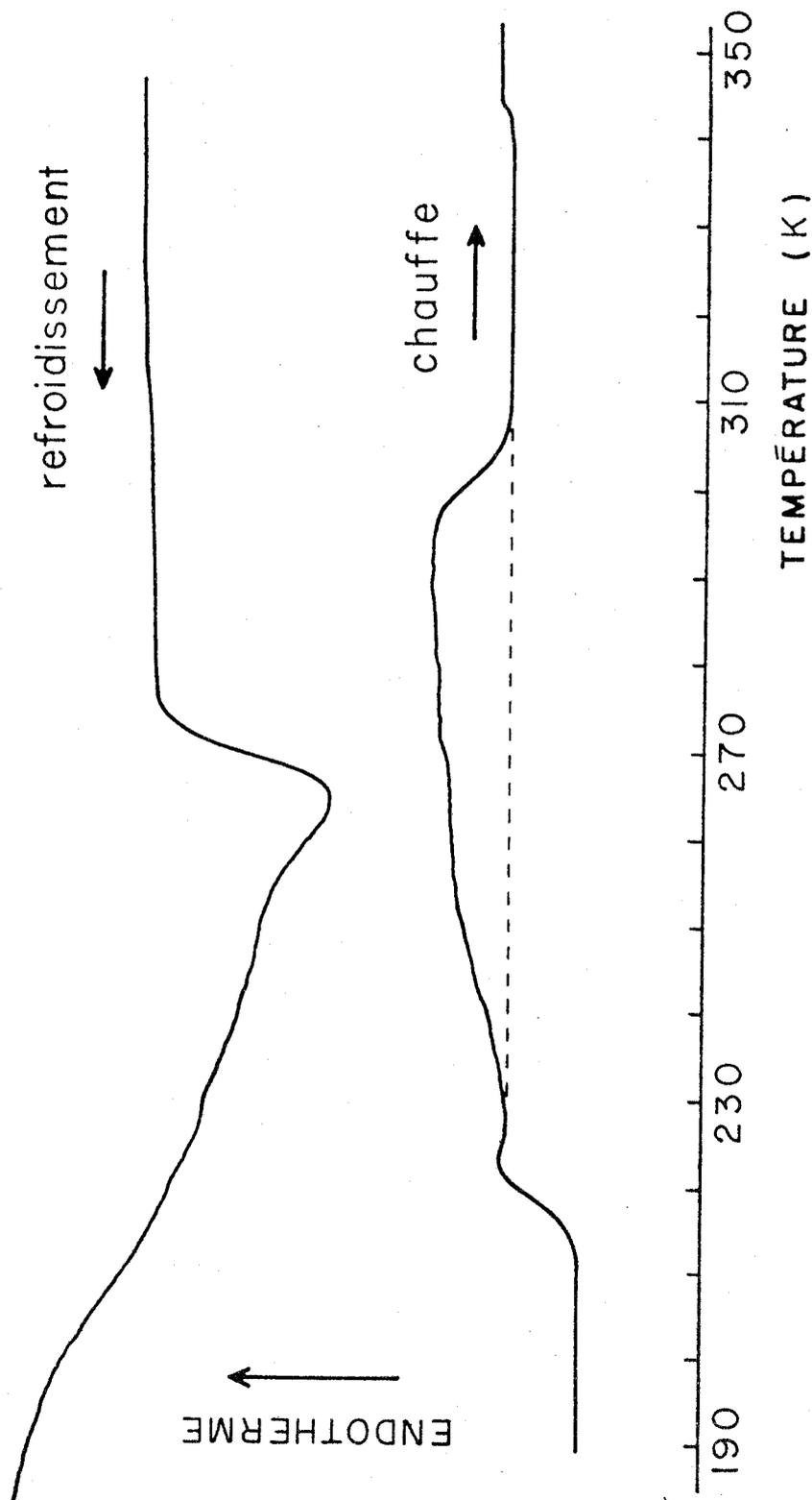


Figure 4. Courbes d'analyse enthalpique différentielle enregistrées à la chauffe et au refroidissement à 40K/min pour un spécimen SBS-H préparé dans l'heptane.

capacité calorifique associé à la transition vitreuse de la fraction amorphe de la phase de polybutadiène hydrogéné.

### I.3 Propriétés mécaniques

#### I.3.1 Etude en traction

##### I.3.1.1 Polymère SIS-H

Les courbes de traction cyclique des spécimens SIS-H préparés dans le cyclohexane et le toluène sont représentées sur la figure 5. Le spécimen préparé dans le cyclohexane (figure 5a) peut être assimilé à un élastomère vulcanisé non chargé, tant les deux cycles de traction consécutifs sont superposables et leur hystérésis faible. Par contre, le spécimen préparé dans le toluène (figure 5b) montre une forte hystérésis au cours du premier cycle et une résistance nettement réduite au cours de la deuxième traction. Ce comportement, qui traduit à la fois une absorption d'énergie mécanique et une rupture locale des microdomaines de polystyrène, est analogue à l'effet Mullins<sup>55</sup> observé sur les caoutchoucs vulcanisés et chargés au noir de carbone.

Nous avons représenté sur la figure 6, l'évolution avec la température de la contrainte de traction,  $\sigma^*$ , mesurée au taux d'allongement  $\alpha_x = 4$  sur les courbes de traction des spécimens SIS-H préparés dans le toluène et le cyclohexane. Pour le spécimen préparé dans le cyclohexane,  $\sigma^*$  diminue de manière quasi linéaire avec la température entre 320 et 240 K, conformément à la théorie de l'élasticité des caoutchoucs.<sup>56</sup> Au-dessous de 230 K,  $\sigma^*$  augmente brusquement avec la vitrification de la phase caoutchouteuse de polybutadiène hydrogéné. Au-dessus de 320 K,  $\sigma^*$  diminue très progressivement avec le ramolissement des microdomaines de polystyrène.

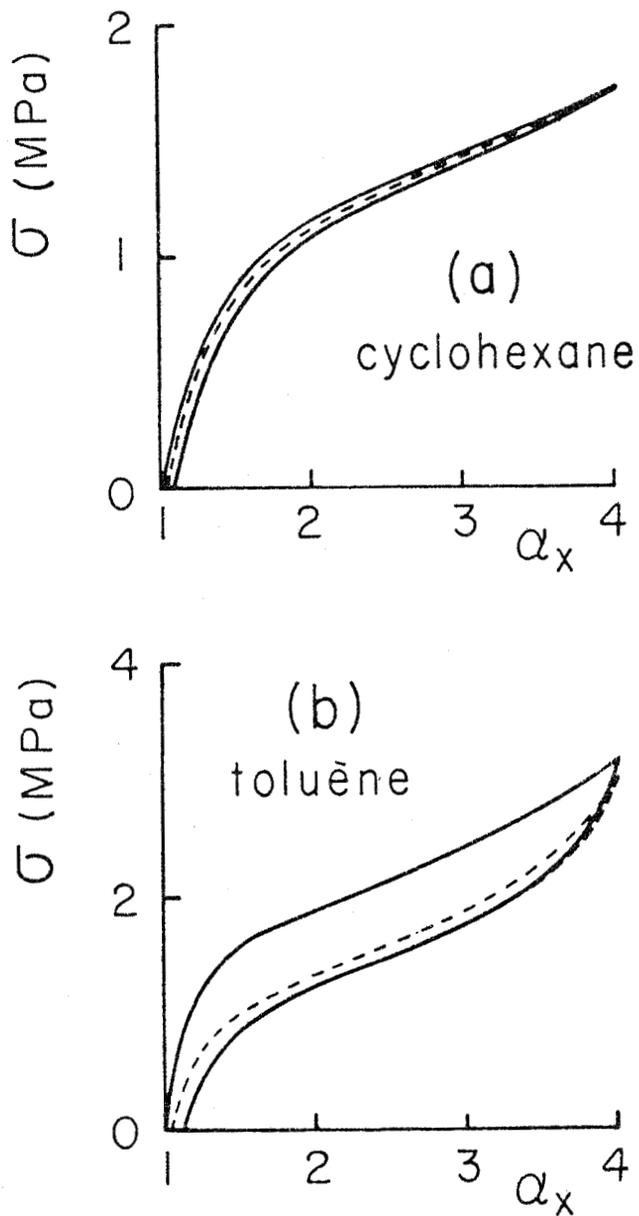


Figure 5. Cycles de traction des spécimens SIS-H préparés dans le cyclohexane (a) et le toluène (b):  
(—) premier cycle, (---) deuxième cycle.

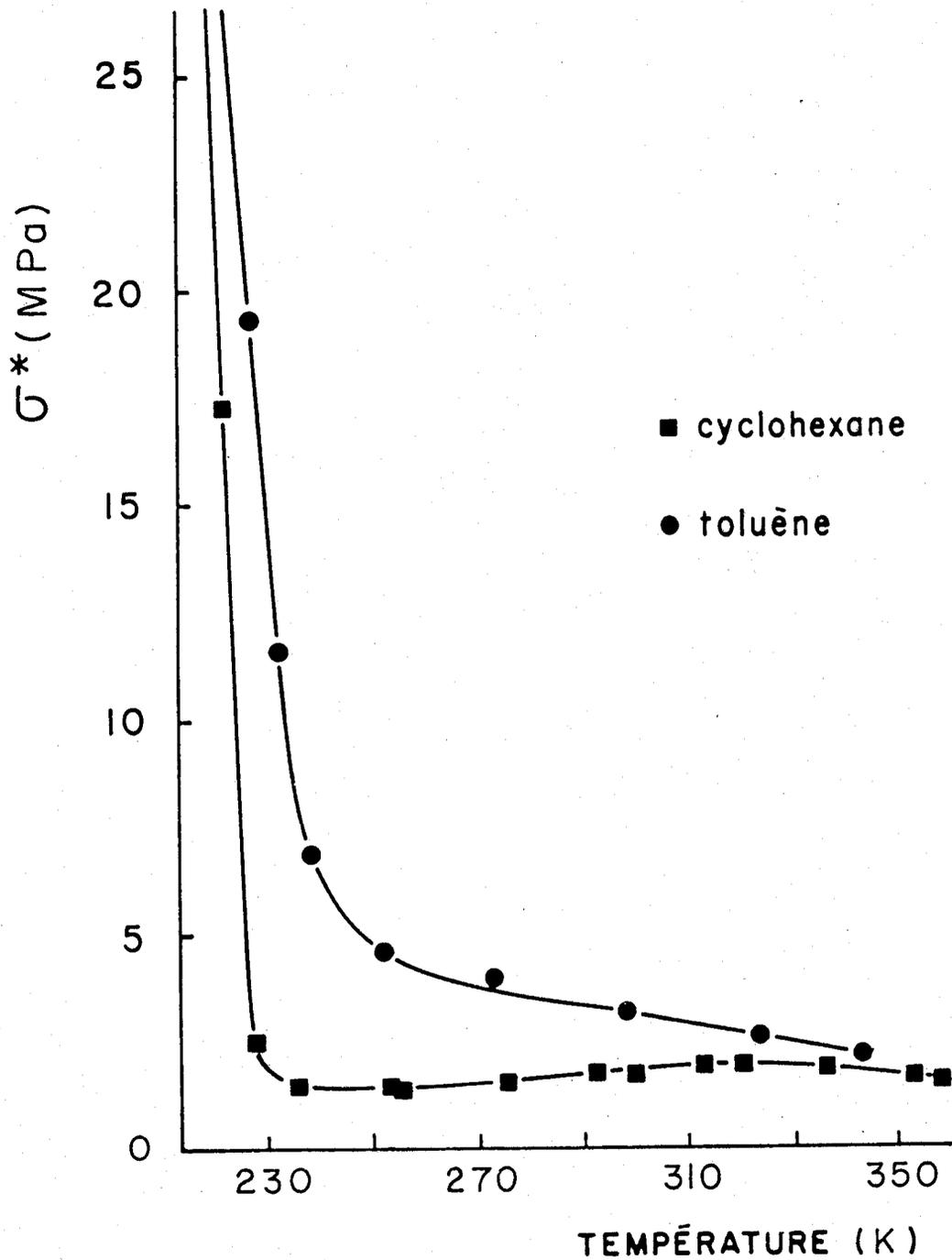


Figure 6. Courbes de variation, en fonction de la température, de la contrainte  $\sigma^*$  mesurée à  $\alpha_\chi = 4$  sur les cycles de traction des spécimens SIS-H préparés dans le cyclohexane et le toluène.

Par contre, pour le spécimen préparé dans le toluène (figure 6),  $\sigma^*$  augmente de façon monotone avec l'abaissement de la température. Cette évolution est certainement la conséquence de la déformation de la microphase de polystyrène, étant donné que la résistance à la déformation plastique et à la rupture du polystyrène augmente avec l'abaissement de température,<sup>57</sup> comme pour la plupart des polymères vitreux.<sup>57,58</sup>

#### I.3.1.2 Polymère SBS-H

Les cycles de traction successifs des spécimens SBS-H préparés dans l'heptane, le cyclohexane et le toluène sont représentés sur la figure 7. Le spécimen préparé dans l'heptane (figure 7a) apparaît comme un élastomère quasi idéal, sans effet de charge de la part de la microphase de polystyrène. Ce comportement est très semblable à celui observé précédemment pour le spécimen SIS-H préparé dans le cyclohexane. Par contre, pour les spécimens SBS-H préparés dans le cyclohexane (figure 7b) et le toluène (figure 7c), l'hystérésis du premier cycle de traction et sa non-reproductibilité traduisent un effet de charge important. Le spécimen préparé dans le toluène présente, en outre, un module initial élevé et une limite élastique, tout comme les thermoplastiques renforcés par un élastomère.<sup>59,60</sup> C'est là le signe de la rupture d'une phase très continue de polystyrène.

Il est à remarquer que les courbes de première traction des spécimens SBS-H préparés dans l'heptane, le cyclohexane et le toluène sont analogues à celles observées par Holden et al.<sup>21</sup> sur des polymères triséquences SBS, ayant une fraction pondérale croissante en polystyrène.

La variation de la contrainte de traction,  $\sigma^*$ , mesurée au taux d'allongement  $\alpha_x = 4$  sur les courbes de traction des spécimens SIS-H préparés dans l'heptane, le cyclohexane et le toluène, est représentée sur la figure 8

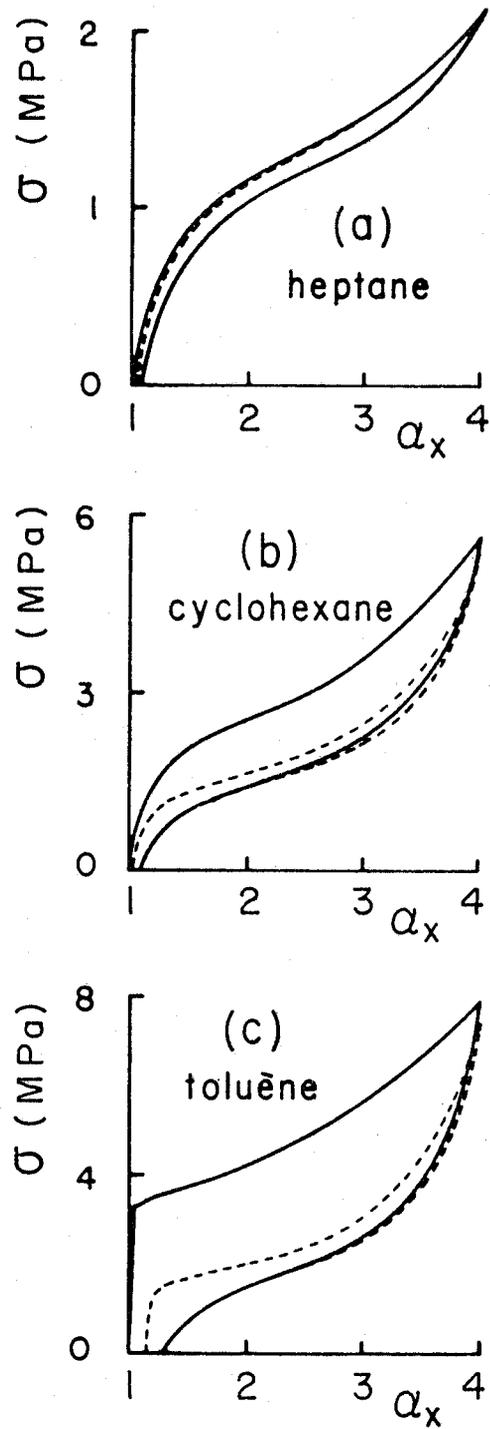


Figure 7. Cycles de traction des spécimens SBS-H préparés dans l'heptane (a), le cyclohexane (b) et le toluène (c):  
(—) premier cycle, (---) deuxième cycle.

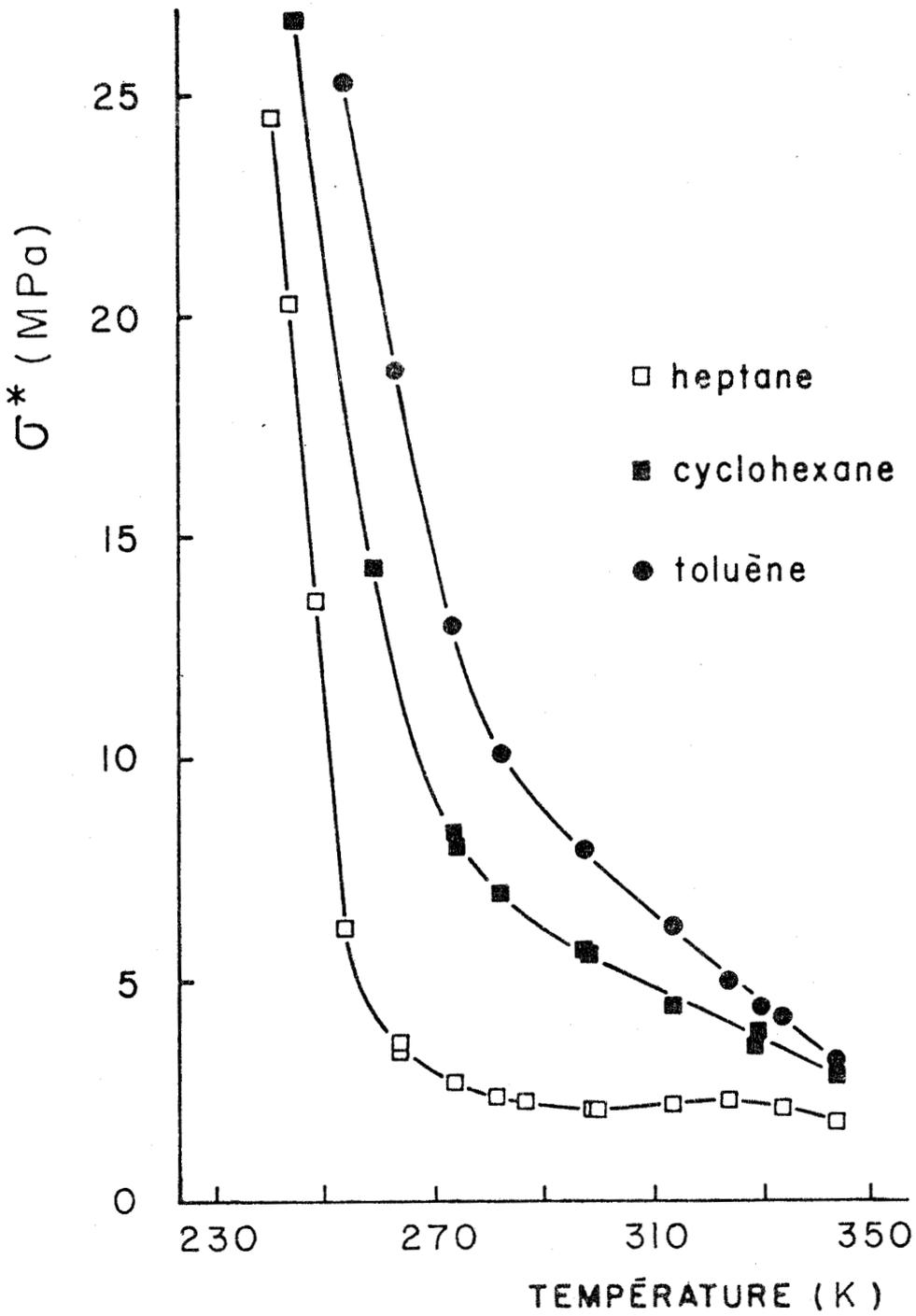


Figure 8. Courbes de variation, en fonction de la température, de la contrainte  $\sigma^*$  mesurée à  $\alpha_\chi = 4$  sur les cycles de traction des spécimens SBS-H préparés dans l'heptane, le cyclohexane et le toluène.

en fonction de la température. Pour le spécimen préparé dans l'heptane, qui ne présente pas d'effet de charge,  $\sigma^*$  varie peu entre 340 et 270 K, puis augmente brusquement au-dessous de 260 K. Cette augmentation de  $\sigma^*$ , qui se produit 30 K plus haut que pour le spécimen SIS-H préparé dans le cyclohexane (figure 6), n'est pas due cette fois à la vitrification de la phase caoutchouteuse mais à sa cristallisation partielle, comme nous l'avons vu lors de l'étude thermique (section I.2.2). Les spécimens SBS-H préparés dans le cyclohexane et le toluène montrent, pour leur part, une augmentation continue de  $\sigma^*$  avec l'abaissement de la température, phénomène relié encore une fois à l'effet de charge de la phase de polystyrène, comme nous l'avons déjà mentionné en ce qui concerne le spécimen SIS-H préparé dans le cyclohexane (section I.3.1.1).

### I.3.2 Etude viscoélastique

#### I.3.2.1 Polymère SIS-H

L'étude rhéologique des spécimens SIS-H préparés dans le cyclohexane et le toluène, réalisée en mode isochrone par la technique du rhéovibron, nous a permis d'établir les courbes de variation du module dynamique d'élasticité,  $E'$ , et du facteur de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température, lesquelles sont rapportées sur la figure 9. Chacun des deux spécimens présente deux zones d'absorption d'énergie mécanique aux environs de 230 et 420 K, qui correspondent respectivement aux transitions vitreuses des phases de polyisoprène hydrogéné et de polystyrène. Sur la courbe de variation de  $\tan \delta$  du spécimen SIS-H préparé dans le cyclohexane (figure 9a), le faible maximum d'absorption associé à la transition vitreuse du polystyrène indique que cette phase est peu sollicitée mécaniquement. D'ailleurs, la valeur très élevée du facteur de perte à la transition

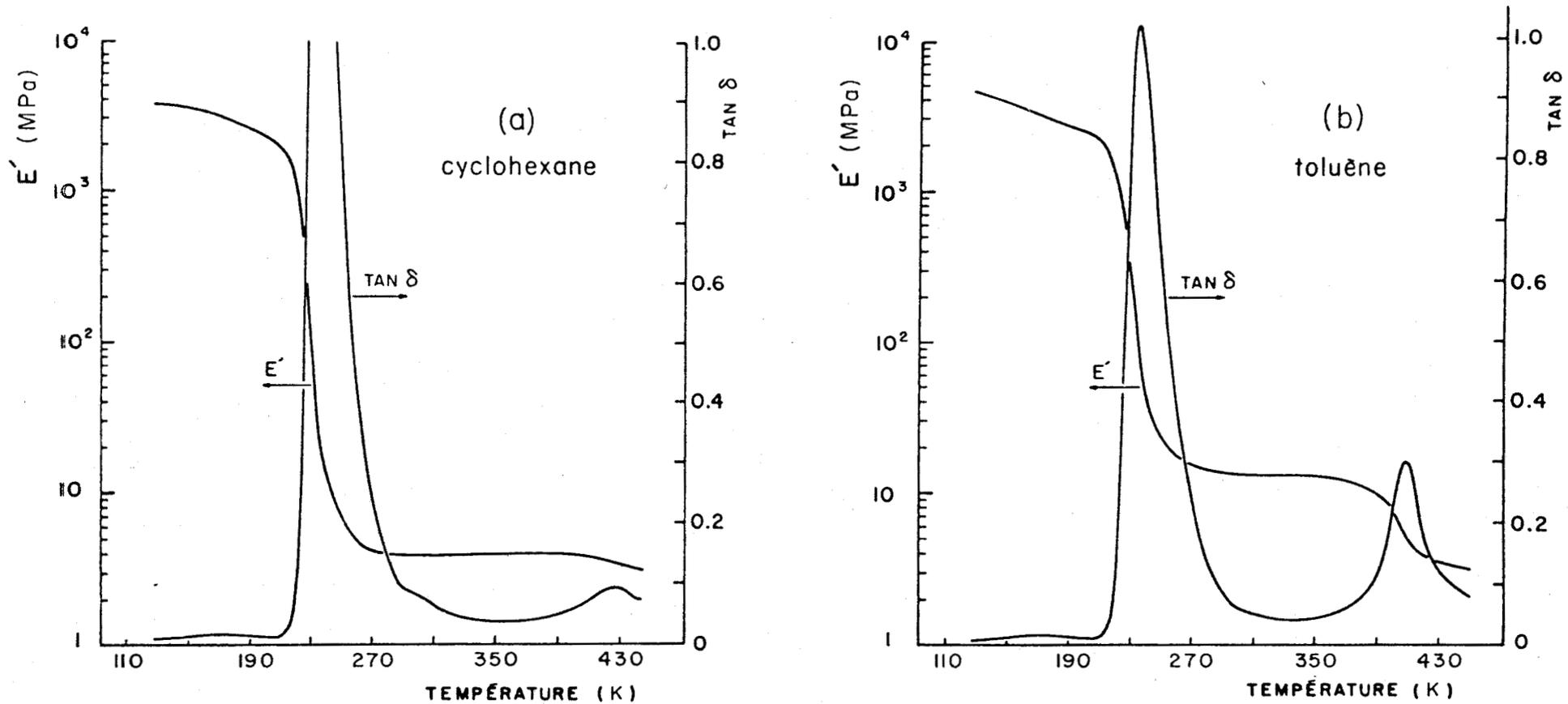


Figure 9. Courbes de variation du module d'élasticité,  $E'$ , et du facteur de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température, pour les spécimens SIS-H préparés dans le cyclohexane (a) et le toluène (b).

vitreuse de la phase de polyisoprène hydrogéné confirme bien que cette dernière supporte la majeure partie de la déformation. De plus, la chute de trois décades du module d'élasticité  $E'$  qui accompagne la transition vitreuse de la phase de polyisoprène hydrogéné (figure 9a) est tout à fait caractéristique d'un élastomère non chargé.<sup>61</sup>

Pour le spécimen SIS-H préparé dans le toluène (figure 9b), le facteur de perte à la transition vitreuse de la phase de polyisoprène hydrogéné est nettement réduit par rapport au cas précédent, alors que celui de la phase de polystyrène est accru. Il est clair par conséquent que la phase de polystyrène subit cette fois une sollicitation mécanique non négligeable. Le module  $E'$  mesuré entre les deux transitions vitreuses du spécimen SIS-H préparé dans le toluène (figure 9b) est d'ailleurs trois fois plus élevé que dans le cas du spécimen SIS-H préparé dans le cyclohexane (figure 9a).

#### I.3.2.2 Polymère SBS-H

La figure 10 montre les courbes de variation avec la température du module dynamique d'élasticité,  $E'$ , et du facteur de perte,  $\tan \delta$ , de spécimens SBS-H préparés dans le toluène, le cyclohexane et l'heptane. La valeur du module  $E'$  mesuré entre les transitions vitreuses des phases de polybutadiène hydrogéné et de polystyrène, ainsi que les hauteurs respectives des maxima du facteur de perte associés à ces transitions, indiquent une diminution de la sollicitation mécanique de la phase de polystyrène dans l'ordre suivant: toluène, cyclohexane et heptane. Cela signifie, par la même occasion, une dispersion croissante de la phase de polystyrène dans le même ordre. Cette phase de polystyrène est particulièrement bien dispersée dans le spécimen

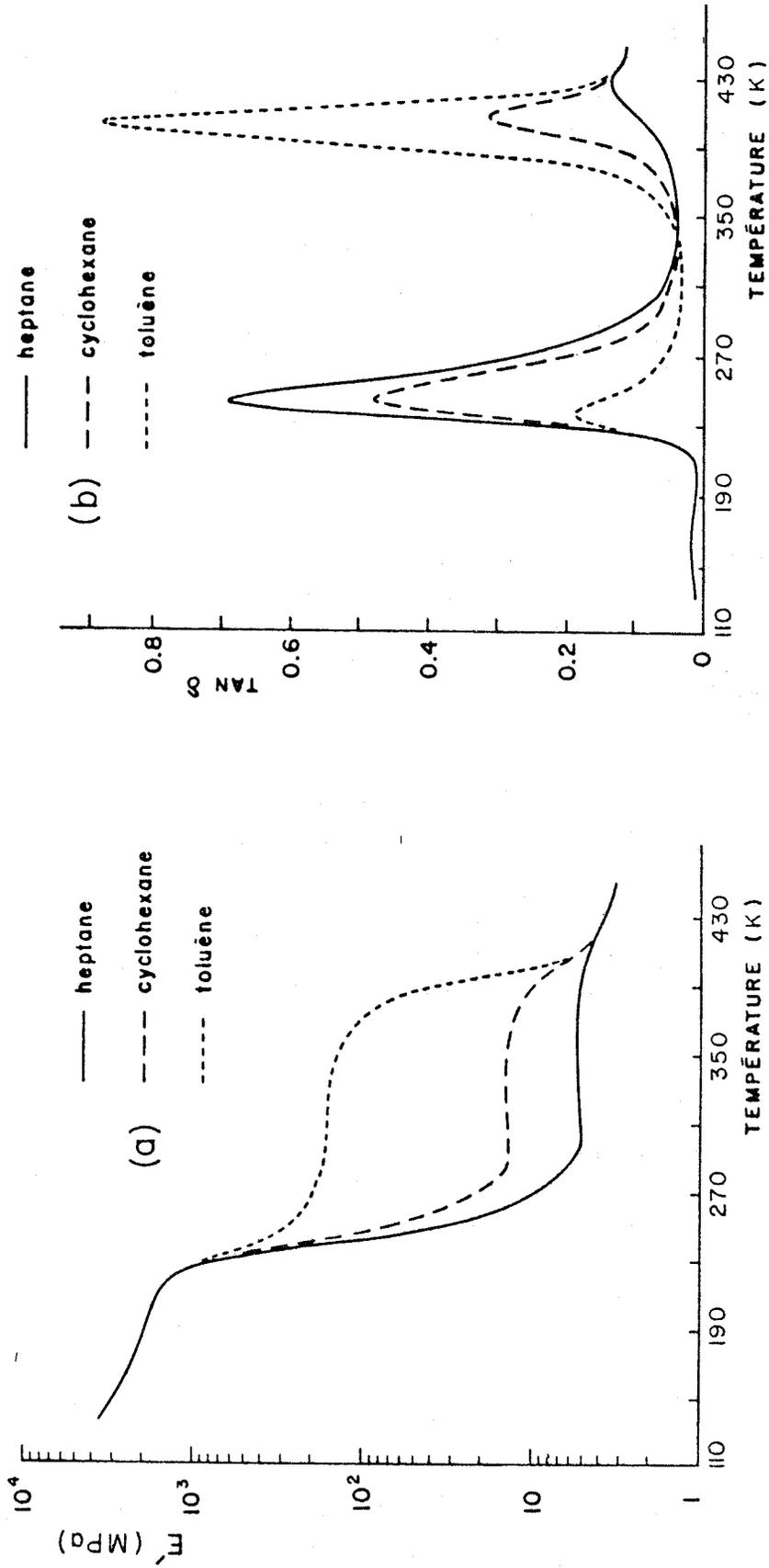


Figure 10. Courbes de variation du module d'élasticité,  $E'$  (a), et du facteur de perte,  $\tan \delta$  (b), en fonction de la température, pour les spécimens SBS-H préparés dans l'heptane, le cyclohexane et le toluène.

préparé dans l'heptane puisqu'elle ne crée pas d'effet de charge notable, comme on peut en juger, sur la figure 10a, par l'écart d'environ trois décades entre les valeurs des modules  $E'$  mesurés à la température ambiante et dans le domaine de températures où les deux phases sont vitreuses.

On peut analyser le comportement des trois spécimens, à la température ambiante, à l'aide des modèles analogiques de Takayanagi<sup>61a</sup> qui combinent les deux modes d'associations en parallèle et en série de deux phases A et B. La figure 11 représente les deux modèles possibles pour un système dans lequel la phase A occupe une fraction  $\underline{a}$  dans la direction de la sollicitation mécanique et une fraction  $\underline{b}$  dans la section transversale, les fractions  $\underline{a}$  et  $\underline{b}$  vérifiant la relation  $\underline{a}\underline{b}=\underline{V}_A$ . Les modules correspondants sont:

$$\text{modèle 1: } E = \left\{ (1-\underline{a})/E_B + \underline{a}/\left\{ (1-\underline{b})E_B + \underline{b}E_A \right\} \right\}^{-1}$$

$$\text{modèle 2: } E = (1-\underline{b})E_B + \underline{b}E_A / \left\{ (1-\underline{a})E_A/E_B + \underline{a} \right\}$$

Nous avons choisi comme valeur du module  $E_B$  de la phase élastomère celle du module  $E'$  mesuré à 450K, c.a.d. la température au dessus de laquelle les deux phases sont élastomères et le module  $E'$  indépendant de la structure mésomorphe. Comme valeur du module  $E_A$  de la phase vitreuse, nous avons adopté la valeur du module  $E'$  mesuré à 200K, c.a.d. la température au dessous de laquelle les deux phases sont vitreuses et le module  $E'$  indépendant de la structure mésomorphe. L'analyse effectuée pour une seule température ne permet pas de déterminer le modèle le plus représentatif du système étudié, mais on peut néanmoins établir une valeur approximative du paramètre  $\underline{a}$  pour chacun des spécimens du matériau SBS-H. Pour le spécimen préparé dans l'heptane,  $0.4 < \underline{a} < 0.6$  ( $0.6 > \underline{b} > 0.4$ ) signifie que les microdomaines de polystyrène sont à peu de chose près géométriquement isotropes, étant donné la répartition presque équitable des modes "parallèle" et "série". Pour le spécimen préparé dans le cyclohexane,

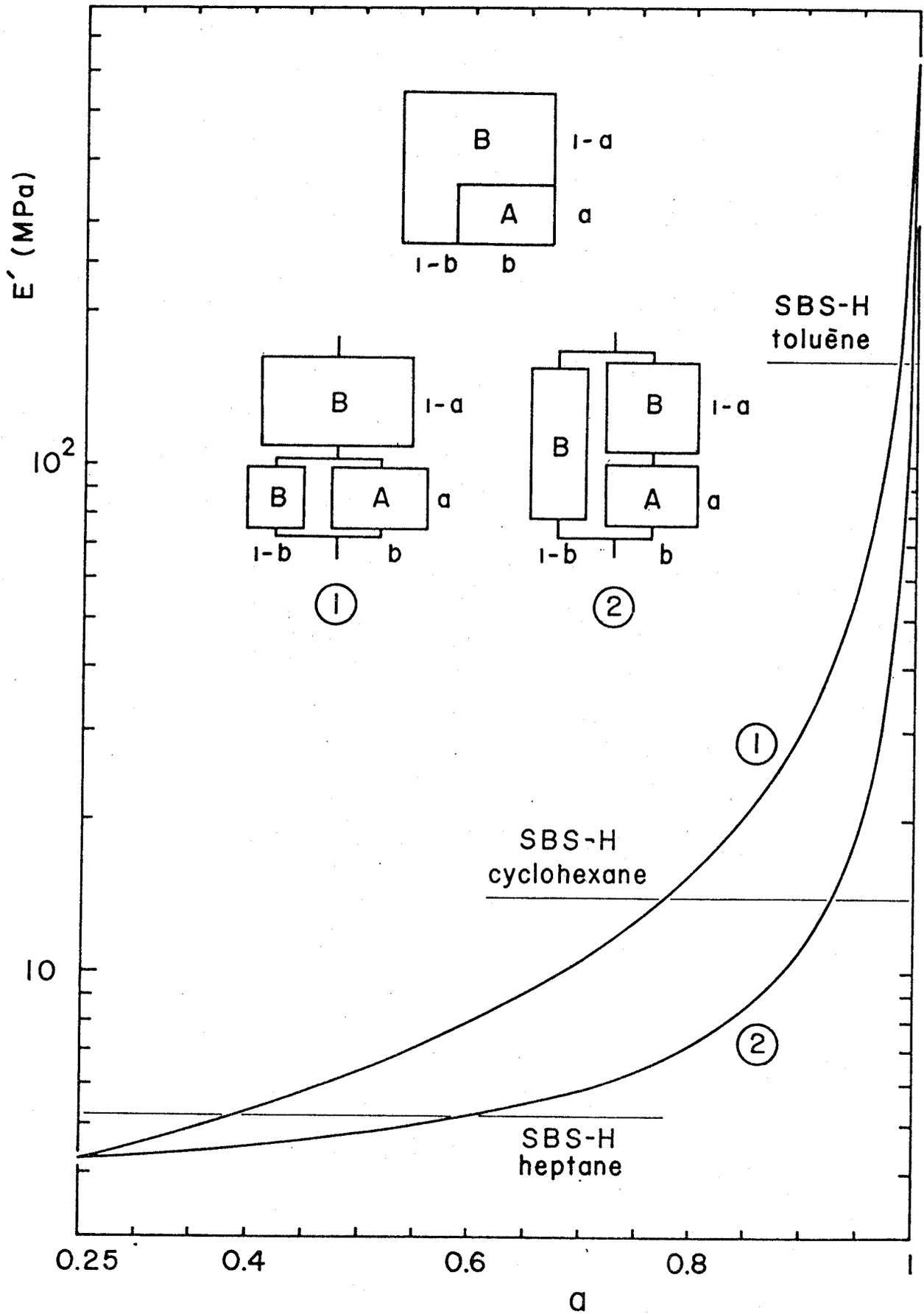


Figure 11. Modèles analogiques pour le SBS-H.

$0.77 < \underline{a} < 0.92$  révèle le caractère semi-continu des microdomaines de polystyrène dans l'axe de la sollicitation mécanique. Pour le spécimen préparé dans le toluène,  $\underline{a} \approx 0.99$  indique une quasi-continuité de la phase de polystyrène.

Aucun des spécimens SBS-H ne présente de transition intermédiaire (figure 10). Ce résultat est conforme aux observations de Kraus et al.,<sup>46</sup> mais contraire à celles de Miyamoto et al.,<sup>45</sup>, qui ont étudié l'effet du solvant sur les propriétés viscoélastiques de deux polymères triséquencés SBS de fraction pondérale en polystyrène voisine de 0,3. D'un autre côté, à l'instar encore une fois de Kraus et al.,<sup>46</sup> on observe un déplacement assez systématique vers les hautes températures des maxima du facteur perte, dans l'ordre des solvants d'affinité décroissante envers le polystyrène (figure 10b). Il semble que ce phénomène soit lié à l'effet de dispersion de la phase rigide, étant donné qu'il est d'autant plus marqué que le module d'élasticité est faible dans le plateau compris entre les deux transitions vitreuses. Une interprétation de ce déplacement des maxima du facteur de perte peut être établie, à partir de la figure 10b, sur la base d'une modification de la contribution des divers modes de relaxation des contraintes dans chacune des phases de polystyrène et de polybutadiène hydrogénée, selon que la sollicitation mécanique respective de ces deux phases est plus ou moins importante. De toute évidence, au fur et à mesure que la sollicitation mécanique de la phase de polystyrène diminue, d'un spécimen à l'autre (dans l'ordre : toluène, cyclohexane et heptane), les processus de relaxation des contraintes dans cette phase sont de moins en moins mis à contribution. Cependant, le changement de comportement mécanique d'un spécimen à l'autre ne se manifeste que dans l'intervalle de température compris entre

les deux transitions vitreuses où les deux phases sont dans deux états physiques différents (voir figure 10). Ainsi, plus particulièrement sont affectés les processus de relaxation qui interviennent du côté basse température du pic de  $\tan \delta$  associé à la transition vitreuse du polystyrène. Cette bande d'absorption d'énergie se trouve alors atténuée de façon asymétrique du côté basse température, ce qui a pour effet de déplacer son maximum du côté haute température. Pour sa part, la phase de polybutadiène hydrogéné voit sa sollicitation mécanique augmenter d'un spécimen à l'autre dans le même ordre: toluène, cyclohexane et heptane. Les processus de relaxation dans la phase de polybutadiène hydrogéné sont par conséquent mis de plus en plus à contribution, les plus sensibles à ce changement étant ceux qui se manifestent du côté haute température du pic de  $\tan \delta$  associé au polybutadiène hydrogéné. Il en résulte une amplification asymétrique de ce pic d'absorption du côté haute température, et un déplacement de son maximum dans le même sens.

### I.3.3 Conclusion

L'étude des propriétés mécaniques du polymère triséquencé SBS-H est particulièrement éloquente et répond très bien à la question concernant l'influence du solvant de préparation. L'effet de charge de la phase de polystyrène croît systématiquement avec l'affinité du solvant envers le polystyrène, à tel point que le comportement du SBS-H se compare à celui d'un élastomère vulcanisé non chargé, d'un élastomère chargé ou d'un thermoplastique renforcé par un élastomère, selon qu'il a été préparé respectivement à partir d'une solution dans l'heptane, le cyclohexane ou le toluène. Pour le polymère SIS-H, les modifications aux propriétés mécaniques apportées par le solvant sont moindres, du fait de la teneur plus faible en

polystyrène de ce matériau.

Etant donné le rôle modificateur bien connu du solvant sur la structure mésomorphe des polymères séquencés,<sup>14,44-46</sup> l'origine des modifications du comportement mécanique des polymères SIS-H et SBS-H n'est pas une énigme. On peut même déjà affirmer que la microphase de polystyrène dans ces polymères triséquencés est d'autant plus dispersée que le solvant est préférentiel de la phase élastomère.

La diffraction des rayons X aux petits angles, dont les résultats font l'objet de la section suivante, nous a permis de caractériser sans ambiguïté la structure mésomorphe de chacun des spécimens des polymères SIS-H et SBS-H.

#### I.4 Etude de la structure mésomorphe originale des polymères SIS-H et SBS-H

##### I.4.1 Etude en diffraction des rayons X aux petits angles

Tous les clichés de diffraction des rayons X aux petits angles issus des différents spécimens non déformés de SIS-H et SBS-H sont caractérisés par des anneaux de diffraction de type Debye-Scherrer, indifféremment de l'incidence normale ou parallèle du faisceau primaire par rapport à la surface du film de polymère. Cela signifie que les spécimens sont constitués d'une multitude de régions organisées en structure mésomorphe, appelées couramment grains,<sup>62-67</sup> dont l'orientation est parfaitement aléatoire, les unes par rapport aux autres.

##### I.4.1.1 Polymère SBS-H

Les figures 12, 13 et 14 montrent les tracés microdensitométriques des clichés de diffraction enregistrés, à différents temps d'exposition,

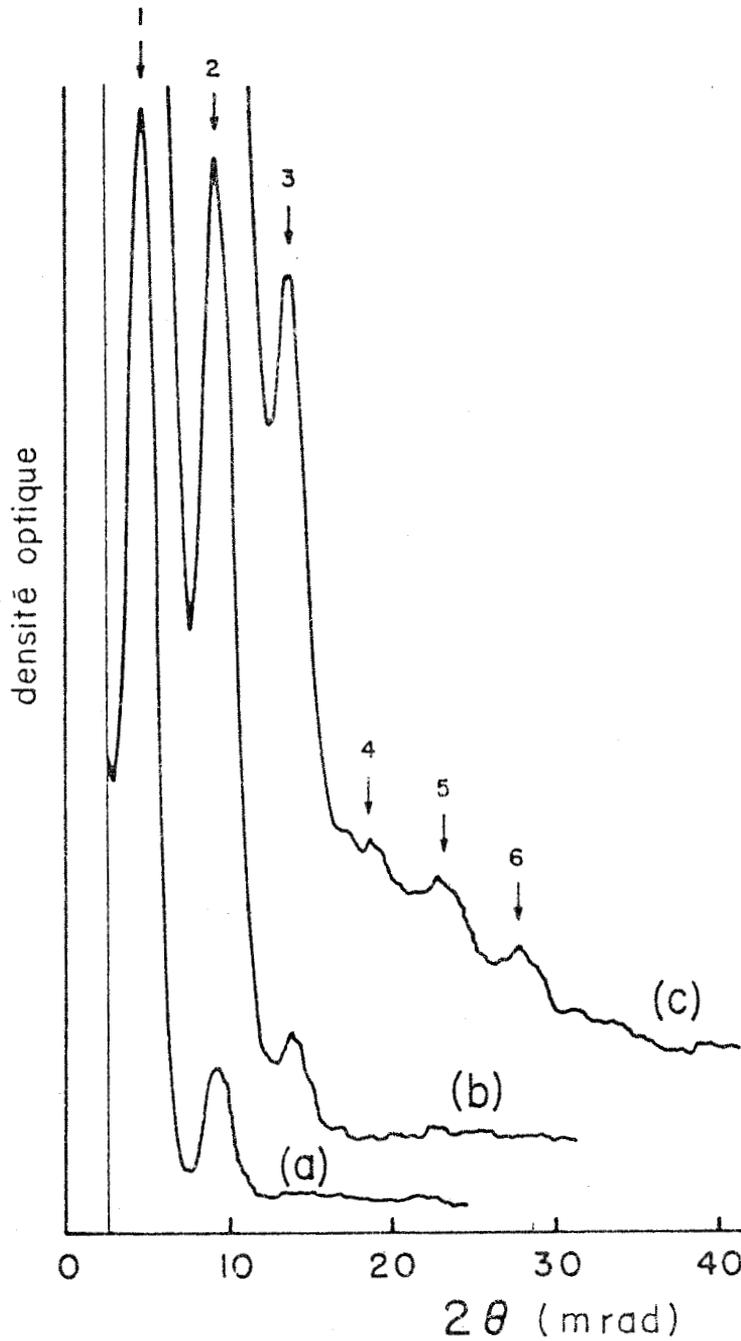


Figure 12. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H préparé dans le toluène. Temps d'exposition: (a) 2h, (b) 20h, (c) 72h. Les flèches indiquent les positions des réflexions caractéristiques d'une structure à une seule période  $d = 33,2\text{nm}$  (équation(1)).

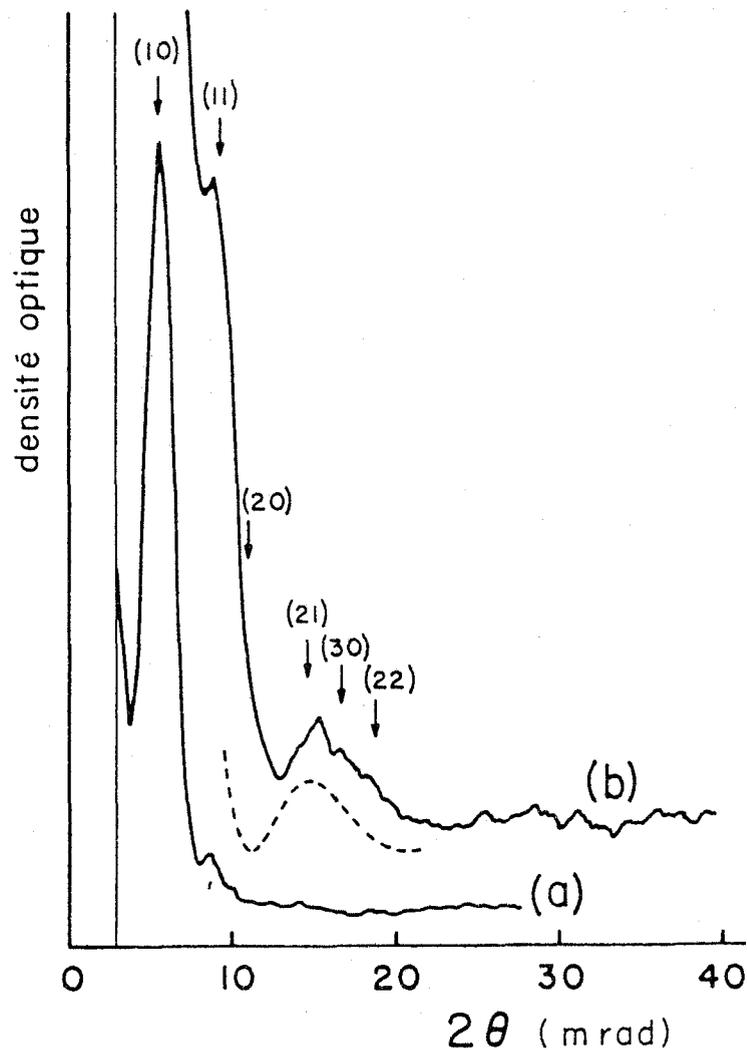


Figure 13. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H préparé dans le cyclohexane. Temps d'exposition: (a) 2h, (b) 48h. Les flèches indiquent les positions des réflexions caractéristiques d'un réseau hexagonal à deux dimensions, de paramètre de maille  $a = 32,7\text{nm}$  (équation (2)). La courbe en pointillé représente le premier ordre de diffraction théorique pour des cylindres indépendants de rayon  $R = 8,6\text{nm}$  (équation (4)).

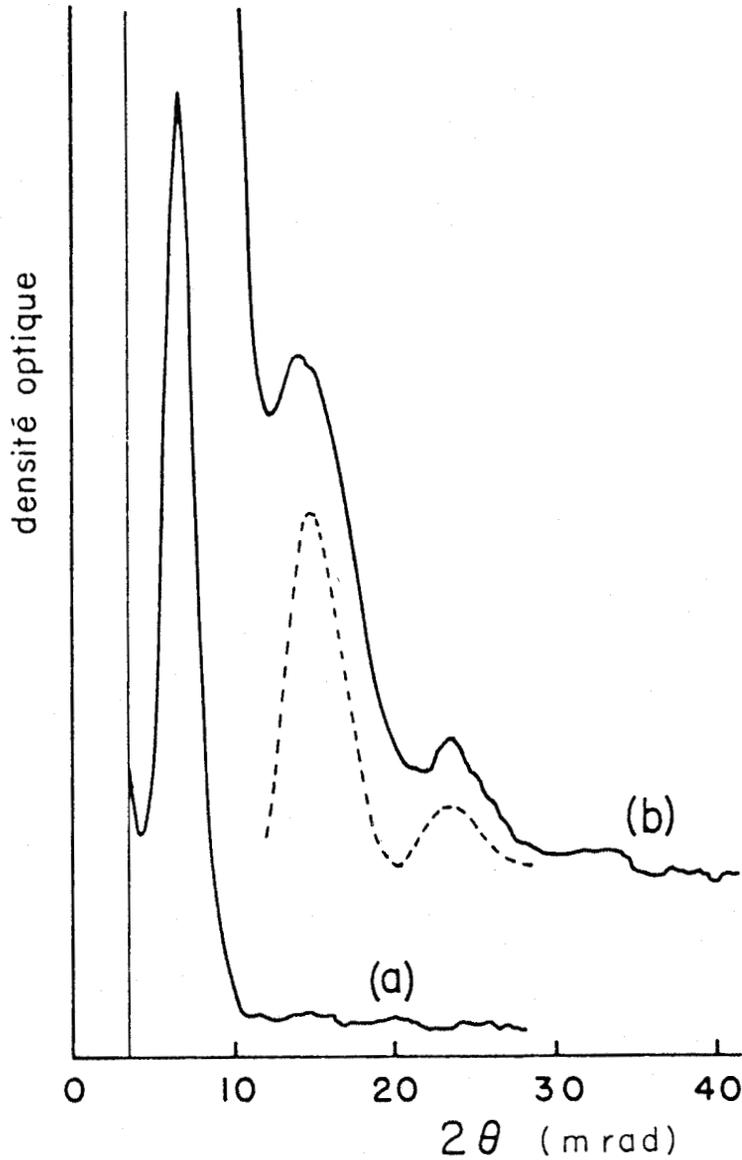


Figure 14. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H préparé dans l'heptane. Temps d'exposition: (a) 3h, (b) 72h. La courbe en pointillé représente les deux premiers ordres de diffraction théoriques pour des sphères indépendantes de rayon  $R = 9,6\text{nm}$  (équation (5)).

à partir des spécimens SBS-H préparés respectivement dans le toluène, le cyclohexane et l'heptane.

Les six raies de diffraction issues du spécimen SBS-H préparé dans le toluène (figure 12) sont parfaitement compatibles avec les six premiers ordres de diffraction prévus pour une structure lamellaire monopériodique.<sup>68</sup> Les positions des six ordres de diffraction prévus sont déterminées à l'aide de la relation de Bragg

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

avec  $n = 1-6$ , l'espacement de Bragg  $d = 33,2$  nm étant calculé à partir de la première réflexion observée. Compte tenu de la fraction volumique en polystyrène du polymère SBS-H,  $\varphi_{PS} = 0,25$ , on peut déduire  $L_{PB-H} = 24,9$  nm et  $L_{PS} = 8,3$  nm, les épaisseurs moyennes respectives d'une lamelle de polybutadiène hydrogéné et d'une lamelle de polystyrène, ces lamelles étant supposées de dimensions latérales très grandes devant leur épaisseur.

L'intensité des raies est régie par le carré du facteur de structure du système lamellaire qui donne lieu à une extinction des ordres multiples de  $n$  lorsque la fraction volumique de l'une des phases est un multiple entier de  $1/n$ .<sup>68</sup> Etant donné que la fraction volumique en polystyrène du spécimen SBS-H est voisine de 0,25, il n'est pas surprenant que la raie d'ordre 4 observée sur la figure 12 soit plus faible que les raies d'ordre 5 et 6.

Le spécimen SBS-H préparé dans le cyclohexane (figure 13) donne deux raies de diffraction fines et une raie large qui concordent assez bien avec les ordres de diffraction prévus pour un arrangement de cylindres parallèles selon un réseau hexagonal à deux dimensions,<sup>69</sup> à l'exception de

la réflexion {20}. Les positions des raies prévues sont déterminées à l'aide de la relation

$$d_{hk} = (\sqrt{3}a/2)/(h^2 + hk + k^2)^{1/2} = \lambda/2 \sin \theta_{hk}, \quad (2)$$

où  $h$  et  $k$  sont les indices de Miller des plans du réseau hexagonal à deux dimensions, et  $a$  le paramètre de maille. La valeur de ce paramètre de maille,  $a = 32,7$  nm, est déterminée au préalable à partir de cette même relation (2), en identifiant la première raie observée à la réflexion {10}. Le rayon  $R$  des cylindres de polystyrène, supposé petit devant leur longueur, est estimé à  $8,6$  nm à l'aide de la relation suivante basée sur le calcul du remplissage de la maille :

$$R = (\sqrt{3} \varphi_{PS} / 2 \pi)^{1/2} a. \quad (3)$$

L'intensité des raies issues de ce système est régie par le carré du facteur de structure des particules diffractantes cylindriques<sup>69</sup>

$$F^2(hR) = (2 J_1(hR)/hR)^2, \quad (4)$$

où  $J_1$  est la fonction de Bessel de premier ordre et  $h = 4\pi \sin \theta / \lambda$ . Cette fonction s'annule une première fois pour  $hR = 3,8$ , ce qui, pour des cylindres de rayon  $R = 8,6$  nm, correspond à un angle de diffraction  $2\theta = 10,8 \times 10^{-3}$  rad. Comme on peut le voir sur la figure 13, cet angle est exactement l'angle de Bragg de la réflexion {20} du réseau hexagonal à deux dimensions. C'est la raison pour laquelle la réflexion {20} n'est pas observée. Lewis et Price<sup>63</sup> ont noté un phénomène semblable pour un polymère triséquencé SBS de structure cylindrique hexagonale et de fraction pondérale en polystyrène  $w_{PS} = 0,26$ .

On peut noter, sur la figure 13, que la troisième raie observée coïncide avec le maximum d'ordre 1 de l'intensité diffractée par des cylindres

indépendants de rayon  $R = 8,6$  nm. La présence distincte de ce maximum de diffraction par les particules indépendantes peut s'expliquer par l'atténuation progressive des interférences issues du réseau hexagonal, au fur et à mesure de l'accroissement des indices des plans réticulaires.

Le spécimen SBS-H préparé dans l'heptane donne pour sa part trois raies de diffraction (figure 14), dont la première peut être attribuée à une interférence, et les deux autres à des maxima de diffraction par les particules indépendantes. En effet, la figure 15 montre que, pour un spécimen étiré à  $\alpha_x = 2$ , la première raie se déplace vers les plus petits angles selon la direction de l'étirement, témoignant de la nature interférentielle de cette raie. Par contre, les deux autres raies ne se déplacent pas de manière notable, ce qui indique qu'elles proviennent de la diffraction par des particules indépendantes. De plus, comme nous le verrons ultérieurement dans la section I.5.3.2, la première de ces deux dernières raies conserve, au cours de l'étirement, une intensité relativement uniforme montrant que les particules diffractantes sont parfaitement isotropes. Par conséquent, il ne peut s'agir que de sphères de polystyrène qui, de surcroît, ne se déforment pas à l'allongement  $\alpha_x = 2$ . Une observation semblable a été rapportée par Inoue *et al.*<sup>70</sup> pour un polymère biséquenté SI, de fraction pondérale en polystyrène  $w_{PS}=0,185$ , et de structure mésomorphe sphérique. Les raies d'ordre 2 et 3 observées sur les deux figures 14 et 15 concordent très bien avec les maxima de diffraction d'ordre 1 et 2 de particules sphériques indépendantes de rayon  $R = 9,6$  nm, déterminés d'après l'équation de Rayleigh pour des sphères pleines<sup>71,72</sup>

$$F^2(hR) = \left[ 3(\sin hR - hR \cos hR)/(hR)^3 \right]^2 . \quad (5)$$

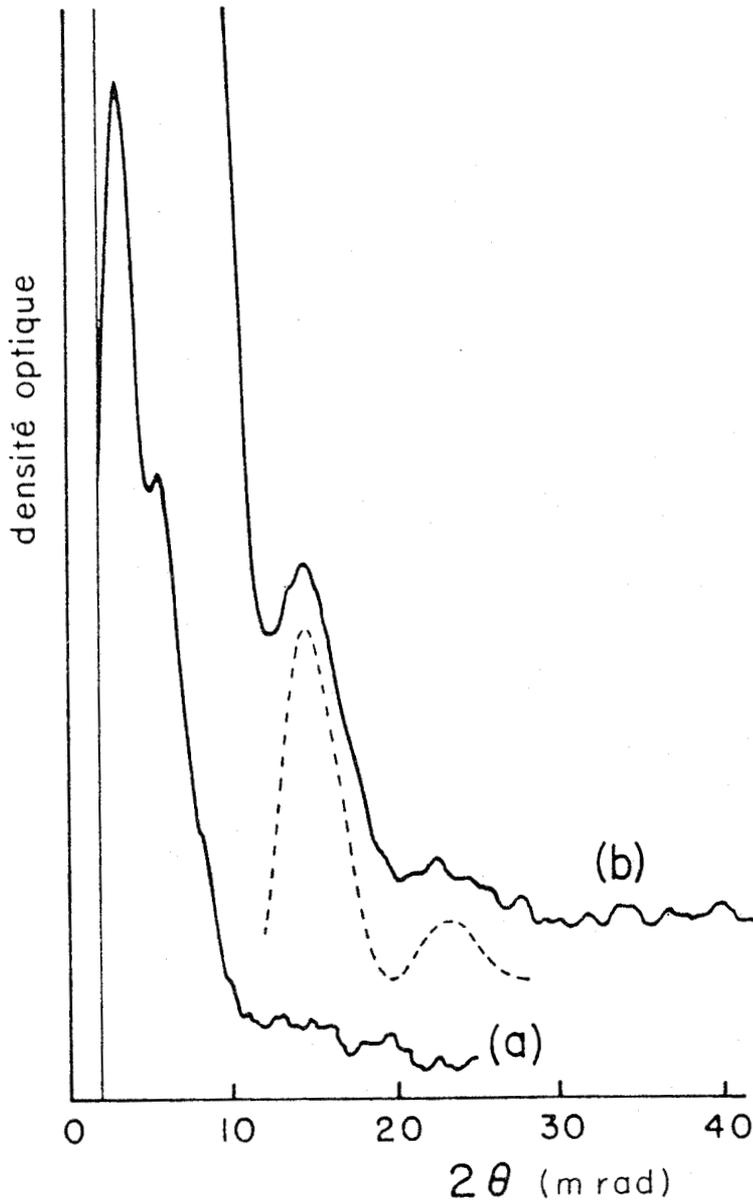


Figure 15. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H préparé dans l'heptane et étiré à  $\alpha_x = 2$  (enregistrement effectué dans la direction parallèle à l'axe d'étirement). Temps d'exposition: (a) 5h, (b) 48h. La courbe en pointillé est la même que celle de la figure 14.

Cette valeur du rayon des sphères de polystyrène est très voisine de la valeur  $R = 9,4$  nm que l'on peut calculer à partir de l'espacement de Bragg de la première réflexion,  $d = 23,3$  nm, en supposant que cette dernière est la réflexion  $\{100\}$  d'un réseau hexagonal compact de sphères. La relation donnant le rayon des sphères de polystyrène dans un tel arrangement est

$$R = (\sqrt{2} \varphi_{PS} / \sqrt{3} \pi)^{1/3} \sqrt{3}/2 a , \quad (6)$$

où  $a$  est le paramètre de maille du réseau. Dans l'hypothèse d'un réseau cubique simple, la relation suivante,

$$R = (3 \varphi_{PS} / 4 \pi)^{1/3} a , \quad (7)$$

donne une valeur du rayon des sphères de polystyrène  $R = 9,1$  nm en moins bon accord que la précédente avec la valeur  $R = 9,6$  nm obtenue à partir des deux raies de diffraction Rayleigh.

#### I.4.1.2 Polymère SIS-H

Les tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles enregistrés à partir des spécimens SIS-H préparés dans le toluène et le cyclohexane sont reproduits sur les figures 16 et 17. Ces tracés sont, à une homothétie près, semblables à ceux des spécimens SBS-H préparés dans le cyclohexane et l'heptane, respectivement. Aussi, n'y a-t-il rien d'étonnant à constater une analogie de structure mésomorphe entre ces spécimens respectifs de SIS-H et SBS-H.

Les raies et épaulements qui apparaissent sur les tracés microdensitométriques relatifs au spécimen SIS-H préparé dans le toluène (figure 16) sont en assez bon accord avec les réflexions prévues pour un arrangement de cylindres parallèles selon un réseau hexagonal à deux dimensions, et de paramètre de maille  $a = 39,8$  nm. Le rayon des cylindres

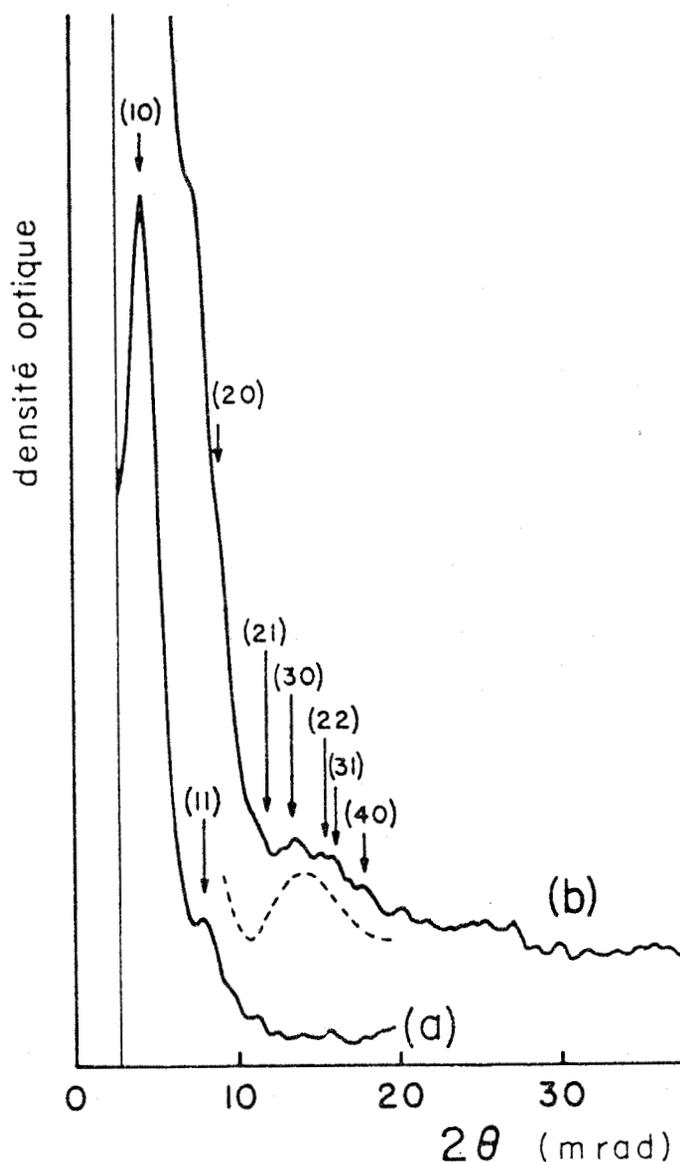


Figure 16. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SIS-H préparé dans le toluène. Temps d'exposition: (a) 3h, (b) 20h. Les flèches indiquent les positions des réflexions caractéristiques d'un réseau hexagonal à deux dimensions, de paramètre de maille  $a = 39,8\text{nm}$  (équation (2)). La courbe en pointillé représente le premier ordre de diffraction théorique pour des cylindres indépendants de rayon  $R = 9,1\text{nm}$  (équation (4)).

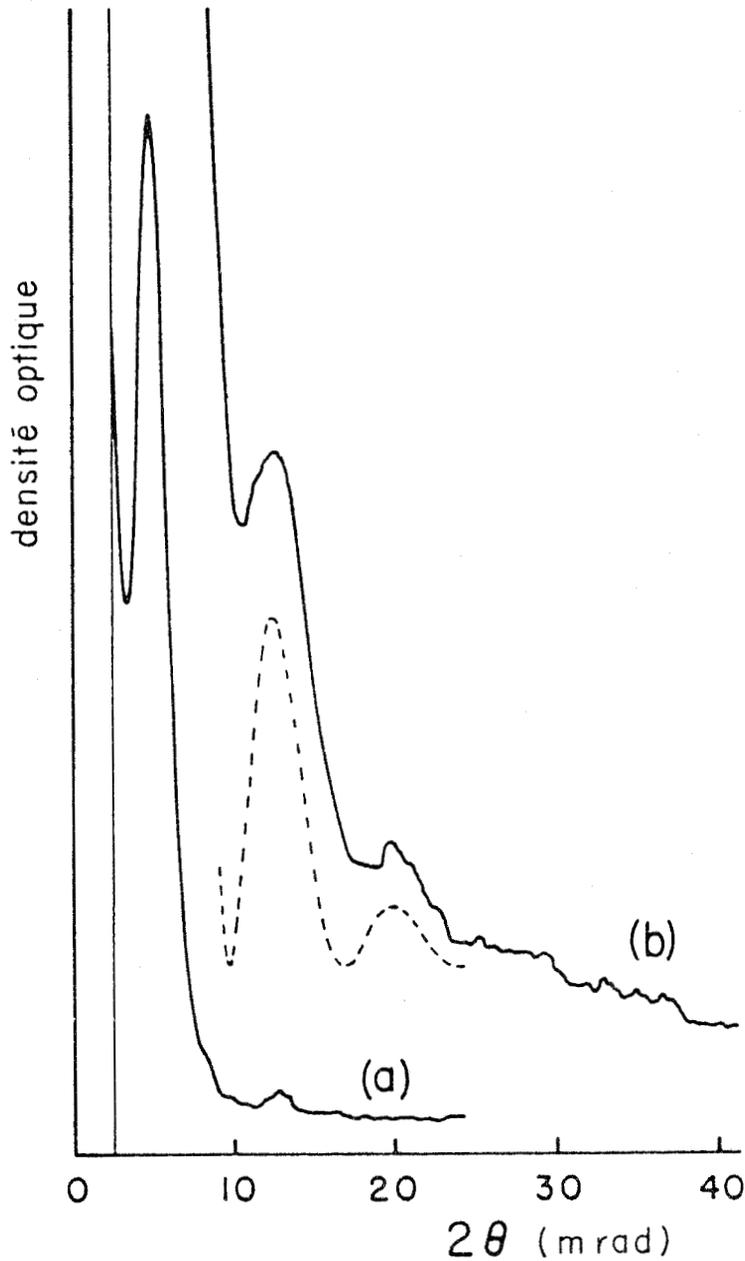


Figure 17. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SIS-H préparé dans le cyclohexane. Temps d'exposition: (a) 3h, (b). 72h. La courbe en pointillé représente les deux premiers ordres de diffraction théoriques pour des sphères indépendantes de rayon  $R=11,3\text{nm}$  ( équation (5)).

de polystyrène déterminé grâce à la relation (3), compte tenu de la fraction volumique en polystyrène du polymère SIS-H,  $\varphi_{PS} = 0,19$ , est  $R = 9,1$  nm. On peut constater, sur la figure 16, que la troisième raie de diffraction large coïncide assez bien avec le premier maximum de diffraction des cylindres indépendants de rayon  $R = 9,1$  nm, déterminé à l'aide de la relation (4). Cette concordance est à relier avec le comportement du spécimen SBS-H préparé dans le cyclohexane (figure 13). Le rayon des cylindres de polystyrène est cependant plus grand dans le cas du SIS-H, du fait que la masse moléculaire des séquences de polystyrène de ce polymère est 30% plus élevée que celle des séquences de polystyrène du polymère SBS-H.

Dans le cas du spécimen SIS-H préparé dans le cyclohexane (figure 17), la première raie de diffraction s'avère être d'origine interférentielle, alors que les deux autres raies proviennent de la diffraction par des sphères indépendantes. Cette attribution est faite d'après l'évolution du cliché avec l'étirement, comme nous l'avons fait déjà pour le spécimen SBS-H préparé dans l'heptane (section I.4.1.1). Les maxima de diffraction d'ordre 1 et 2 prévus pour des sphères indépendantes de rayon  $R = 11,3$  nm coïncident parfaitement avec les deuxième et troisième raies observées sur la figure 17. Cette valeur du rayon des sphères de polystyrène est très voisine de la valeur  $R = 11,2$  nm calculée à partir de l'espacement de Bragg,  $d = 30,8$  nm, de la première interférence, en supposant qu'elle constitue la réflexion {100} d'un réseau hexagonal compact (équation (6)). L'hypothèse d'un réseau cubique simple conduit à une valeur du rayon des sphères de polystyrène en moins bon accord, soit  $R = 10,9$  nm (équation (7)). Une constatation semblable a déjà été tirée de l'étude du spécimen SBS-H préparé dans l'heptane (section I.4.1.1).

## I.4.2 Discussion

### I.4.2.1 Interprétation de l'influence du solvant

L'étude de diffraction des rayons X aux petits angles, effectuée sur les deux matériaux SIS-H et SBS-H préparés par évaporation de solvant, montre comment la structure mésomorphe des polymères séquencés peut évoluer en fonction de l'affinité relative du solvant envers les deux espèces de séquences. Le trait général qui ressort de cette étude est que la phase de polystyrène se trouve d'autant plus dispersée que l'affinité du solvant est faible à son égard.

Il est évident que, parmi les différentes structures obtenues pour un même matériau, certaines sont métastables. En effet, si l'équilibre thermodynamique était respecté tout au long de l'évaporation, la structure finale du matériau "sec" serait la même quel que soit le solvant et la concentration initiale.<sup>73,74</sup> Dans notre méthode de préparation, l'évaporation lente du solvant n'est pas un facteur suffisant pour permettre l'établissement de l'équilibre thermodynamique, et la viscosité du milieu augmentant, la structure mésomorphe se trouve très certainement figée sous la forme à laquelle elle est apparue lors de l'agglomération des micelles. Cette hypothèse est aussi le point de vue de Kawai et al.<sup>14</sup> ainsi que Meier<sup>75</sup>, qui ont traité de façon théorique le problème de la formation des microdomaines dans les polymères séquencés en solutions concentrées.

Le but de cette discussion est de développer un aspect descriptif très simple du mécanisme de formation de la structure mésomorphe dans les polymères séquencés, en relation avec la sélectivité plus ou moins grande

du solvant envers une des phases. Cet aspect est essentiellement basé sur la modification d'une interface plane entre séquences ségréguées d'un polymère séquencé, sous l'effet des contraintes d'occupation créées de part et d'autre de l'interface. Skoulios et al.<sup>14,76</sup> ont déjà abordé ce sujet sous un aspect similaire, cependant, notre point de vue se distingue par des considérations d'ordre moléculaire. Pour ce faire, nous discuterons le modèle simple d'un polymère biséquencé AB d'égales fractions volumiques en phases A et B ( $\varphi_A = \varphi_B = 0,5$ ), à l'aide des schémas de la figure 18. L'hypothèse que toutes les séquences sont des pelotes statistiques sphériques au contact les unes des autres facilitera la discussion sans en altérer le fondement. Néanmoins, il sera fait appel à la déformabilité des pelotes, en quelques occasions.

A l'état pur comme sous forme de gel dans un solvant non préférentiel (figures 18a et 18b), l'arrangement des pelotes statistiques de même volume favorise l'établissement d'une interface plane entre microphases A et B. En effet, en tout point d'une surface plane, l'espace offert est le même de part et d'autre de la surface. De plus, l'interface plane offre le minimum d'hétérocontacts et le maximum d'homocontacts, puisque un microdomaine lamellaire dispose d'une plus faible surface spécifique qu'un microdomaine cylindrique ou sphérique, à épaisseur ou diamètre égal.

Sous forme de gel dans un solvant préférentiel des séquences d'espèce B (figure 18c), l'interface entre microphases A et B doit s'incurver de manière à englober la phase la moins solvatée A, afin d'accommoder autant de pelotes très solvatées de B dans la partie convexe

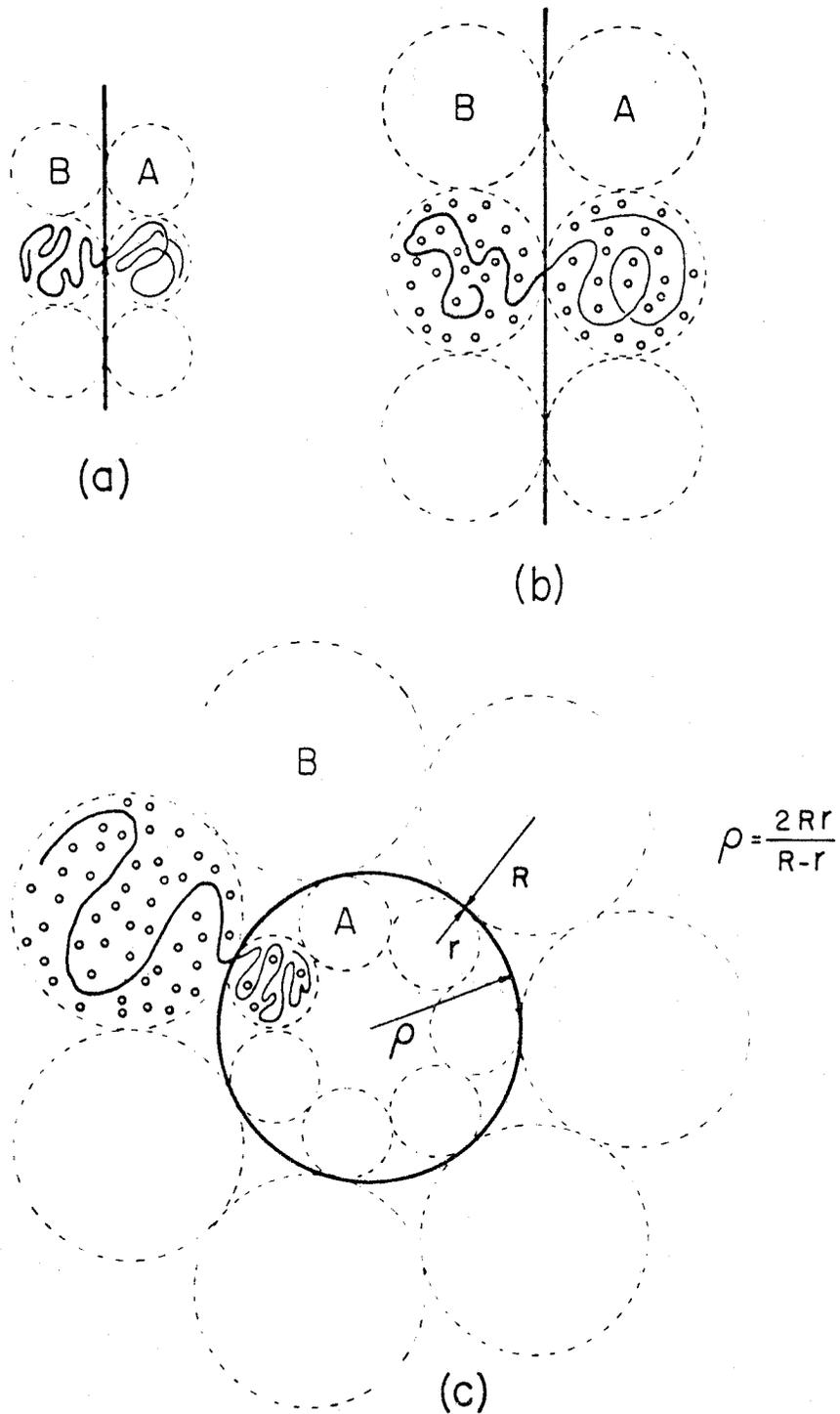


Figure 18. Schéma de principe de la formation d'une interface dans la structure mésomorphe d'un polymère biséquencé AB d'égalles fractions volumiques en espèces A et B: à l'état pur (a), à l'état de gel dans un solvant non préférentiel (b), et à l'état de gel dans un solvant préférentiel des séquences B (c).

que de pelotes peu solvatées de A dans la partie concave. Dans ce modèle, le rayon de courbure de l'interface est donné par la relation

$$\rho = 2 Rr / (R - r), \quad (8)$$

où R et r sont respectivement les rayons des pelotes statistiques des séquences solvatées B et non solvatées A. Ce rayon de courbure de l'interface dépend donc de la solvation absolue de chaque phase et pas seulement de la solvation relative.

Quelques remarques sont à faire, concernant ce modèle. En premier lieu, il apparaît clairement sur la figure 18c que l'hypothèse des pelotes statistiques sphériques n'est pas tout à fait réaliste, en ce sens qu'elle implique une densité en segments nulle au centre d'un microdomaine de surface courbe fermée. Il faut admettre que les pelotes se déforment et s'allongent selon la normale à l'interface dans les microdomaines sphériques ou cylindriques, afin d'uniformiser la densité en segments dans le microdomaine. On peut noter d'ailleurs que Meier<sup>77,78</sup> est arrivé à un résultat semblable par son approche thermodynamique de la formation des microdomaines dans les polymères séquencés purs.

Il faut souligner en deuxième lieu que, compte tenu de la relation (8), le modèle proposé est conforme au phénomène de variation de la taille des microdomaines observé par Gallot et al.<sup>74,79,80</sup>, Skoulios et al.<sup>14,76,81</sup> et Shibayama et al.<sup>81a</sup> dans des études de solvation préférentielle de polymères séquencés à structure sphérique ou cylindrique. En effet, il apparaît que le rayon des sphères ou des cylindres non solvatés diminue avec le gonflement croissant de la matrice par un solvant préférentiel. D'après notre modèle, cela tient à la diminution du rayon de courbure  $\rho$  de l'interface,

par suite de l'augmentation du rayon  $R$  des pelotes solvatées, le rayon  $r$  des pelotes non solvatées restant constant.

En troisième lieu, il convient de discuter enfin du critère selon lequel une interface courbe choisira d'être sphérique ou cylindrique. La formation d'un microdomaine sphérique ne peut être réalisée qu'à condition que le rayon de courbure  $\rho$  de l'interface soit plus petit que la longueur des séquences occupant la partie concave de l'interface. Dans le cas où  $\rho$  est du même ordre de grandeur, ou plus grand que la longueur des séquences, seule une interface cylindrique peut se former. En effet, en raison de son rayon de courbure infini le long de la génératrice, un microdomaine cylindrique peut adopter un très grand rayon de courbure moyen, tout en conservant un petit rayon selon la section droite, de manière à ne pas forcer outre mesure le dépliement des séquences.

Le modèle que nous venons de discuter peut être brièvement appliqué à l'analyse des diverses formes mésomorphes du polymère triséquencé SBS-H. Dans le cas du spécimen préparé dans l'heptane, les séquences de polystyrène non solvatées se regroupent en microdomaines sphériques pour offrir un maximum d'espaces aux séquences gonflées de polybutadiène hydrogéné. A la faveur de la grande viscosité du milieu, cette structure se conserve tout au long de l'évaporation du solvant. Pour le spécimen préparé dans le toluène, la solvataion sensiblement préférentielle des séquences de polystyrène contrebalance en quelque sorte la disproportion intrinsèque des deux phases, et occasionne la formation de microdomaines lamellaires à interfaces planes. Quant au cyclohexane, intermédiaire entre heptane et toluène du point de vue de l'affinité relative envers le

polystyrène et le polybutadiène hydrogéné, il est à l'origine de la formation de microdomaines de polystyrène cylindriques, intermédiaires entre les sphères et les lamelles.

#### 1.4.2.2 Conformation des séquences dans les microdomaines

Nous avons fait brièvement allusion, dans le chapitre précédent, au problème de la conformation des chaînes dans les microdomaines. Du fait que les séquences ségréguées soient amenées à former une interface prédéterminée où les jonctions entre les séquences sont contraintes à demeurer, il semble assez logique que la conformation des séquences à l'intérieur des microdomaines soit quelque peu perturbée.

Nous nous proposons ici d'analyser la perturbation des séquences dans les microdomaines des différents spécimens SBS-H, à l'aide du modèle conçu par Meier.<sup>75,78</sup> Ce dernier a traité le problème de la conformation des chaînes par la résolution de l'équation de diffusion des séquences dans les microdomaines, en admettant que l'uniformisation de la densité en segment régit la statistique de chaîne dans les microdomaines. Meier<sup>78</sup> a ainsi établi, pour les polymères triséquencés ABA, les expressions suivantes reliant la taille des microdomaines, R (rayon) ou L (épaisseur), à la distance quadratique moyenne "non perturbée" entre les extrémités d'une séquence,  $(\overline{r_0^2})^{\frac{1}{2}}$ , et au facteur d'expansion linéaire,  $\alpha$ , caractérisant la perturbation des séquences selon la normale à l'interface:

$$R_{S,A} = 1,33 \alpha_{S,A} (\overline{r_0^2})^{\frac{1}{2}} \quad \text{pour sphères A,} \quad (9)$$

$$R_{C,A} = 1,0 \alpha_{C,A} (\overline{r_0^2})^{\frac{1}{2}} \quad \text{pour cylindres A,} \quad (10)$$

$$L_A = 1,4 \alpha_{L,A} (\overline{r_0^2})^{\frac{1}{2}} \quad \text{pour lamelles A,} \quad (11)$$

$$L_B = 1,1 \alpha_{L,B} (\overline{r_0^2})^{\frac{1}{2}} \quad \text{pour lamelles B .} \quad (12)$$

Dans le cas spécifique du polymère SBS-H, les distances quadratiques moyennes "non perturbées" des séquences de polystyrène et de polybutadiène hydrogéné peuvent être déterminées à partir de leurs masses moléculaires respectives, à l'aide des relations suivantes:

$$\overline{(r_0^2)}^{\frac{1}{2}} = 0,067 M^{\frac{1}{2}} \quad \text{pour le polystyrène,} \quad (13)$$

$$\overline{(r_0^2)}^{\frac{1}{2}} = 0,076 M^{\frac{1}{2}} \quad \text{pour le polybutadiène hydrogéné,} \quad (14)$$

où  $\overline{(r_0^2)}^{\frac{1}{2}}$  et  $M$  sont respectivement exprimées en nm et en g/mole.

Ces relations ont été établies pour les homopolymères parents en solvant-thêta.<sup>82</sup> Notons que pour le polybutadiène hydrogéné, le coefficient de proportionnalité impliqué dans la relation (14) est une valeur moyenne, affectée d'un écart-type de 7%, obtenue à partir de plusieurs homopolyoléfines dont la structure moléculaire s'apparente quelque peu à celle du polybutadiène hydrogéné: celles-ci sont le polypropylène (atactique et isotactique), le polybutylène (atactique et isotactique) et le polyisobutylène,<sup>82</sup> ainsi que le polypropylène tête-tête.<sup>83</sup>

L'utilisation des relations (13) et (14) aux fins d'une étude conformationnelle à l'état solide est justifiée par le fait que la conformation "non perturbée" des chaînes observées en solvant-thêta prévaut théoriquement à l'état solide.<sup>84</sup> Cette hypothèse a d'ailleurs été vérifiée expérimentalement pour plusieurs homopolymères,<sup>85</sup> dont le polystyrène entre autres.<sup>85,86</sup>

A partir des résultats de diffraction des rayons X aux petits angles obtenus dans la section I.4.1.1, on peut maintenant déduire les valeurs suivantes du facteur d'expansion linéaire  $\alpha$  des séquences dans les microdomaines des divers spécimens SBS-H:

$$\alpha_{S,PS} = 1,1$$

pour les sphères de polystyrène du spécimen SBS-H préparé dans l'heptane,

$$\alpha_{C,PS} = 1,3$$

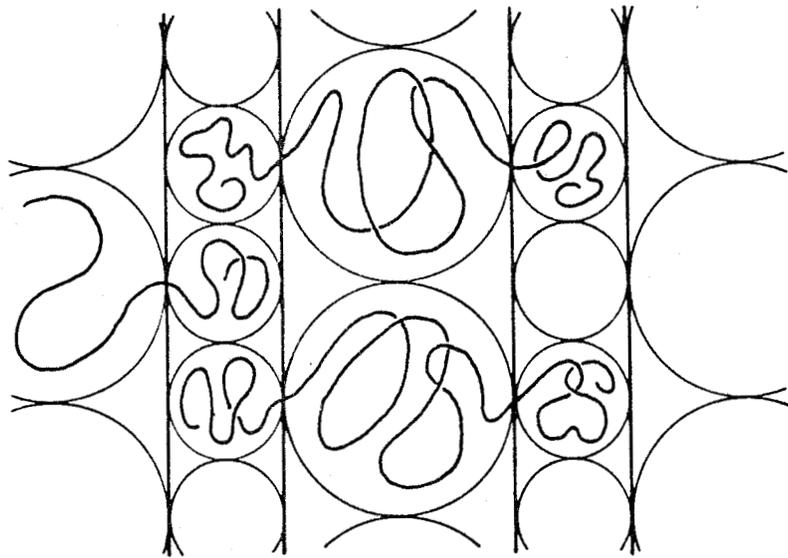
pour les cylindres de polystyrène du spécimen SBS-H préparé dans le cyclohexane, et

$$\alpha_{L,PS} = 0,9 \text{ et } \alpha_{L,PH-B} = 1,3$$

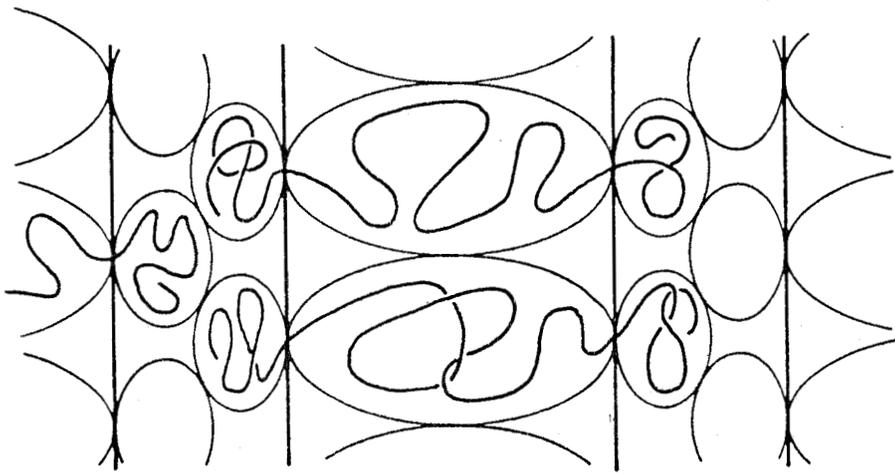
pour les lamelles de polystyrène et de polybutadiène hydrogéné du spécimen SBS-H préparé dans le toluène.

Les valeurs, supérieures à l'unité, du coefficient d'expansion linéaire  $\alpha$ , obtenues pour les microdomaines de polystyrène sphériques et cylindriques, indiquent une extension radiale des séquences de polystyrène dans ces microdomaines. Cela s'explique aisément par les considérations d'uniformité de la densité en segments dans les microdomaines, comme nous l'avons déjà mentionné dans la section précédente.

Dans le cas du spécimen préparé dans le toluène, il est bien évident que la structure lamellaire formée dans le gel, à la faveur d'une meilleure solvataion des séquences de polystyrène, ne peut se maintenir à l'état solide sans entraîner une déformation des pelotes statistiques. Nous avons représenté sur la figure 19, deux modèles possibles pour l'arrangement des macromolécules du polymère SBS-H dans les domaines lamellaires. Le modèle de la figure 19a est le seul susceptible d'accommoder, sans les déformer, des pelotes de polybutadiène hydrogéné huit fois plus volumineuses que celles de polystyrène. Cependant, la disposition en quinconce des macromolécules que requiert ce modèle est absolument improbable. D'autre part, les valeurs des coefficients d'expansion



(a)



(b)

Figure 19. Modèles d'arrangements possibles des macromolécules dans le polymère SBS-H de structure mésomorphe lamellaire (voir le texte pour les détails).

linéaire  $\alpha_{L,PB-H} = 1,3$  et  $\alpha_{L,PS} = 0,9$  indiquent manifestement que les pelotes de polybutadiène hydrogéné sont étirées selon la normale à l'interface, et que les pelotes de polystyrène sont légèrement écrasées sur l'interface. Ces valeurs suggèrent un arrangement moléculaire semblable au modèle de la figure 19b. Dans ce modèle, les pelotes de polystyrène et de polybutadiène hydrogéné sont déformées, à volume constant, en ellipsoïdes de révolution, respectivement aplatis et allongés selon des rapports voisins des coefficients  $\alpha_{L,PS} = 0,9$  et  $\alpha_{L,PB-H} = 1,3$ . Il est remarquable de constater que ces valeurs vérifient la relation suivante établie par Meier<sup>78</sup> pour les polymères triséquencés ABA de structure mésomorphe lamellaire:

$$\alpha_B/\alpha_A = 0,64 (M_B/M_A)^{\frac{1}{2}} . \quad (15)$$

Cette relation rend compte de la nécessité que le nombre de chaînes par unité de surface de l'interface soit le même pour les deux espèces A et B.<sup>78</sup> Aussi, il n'est pas étonnant que cette propriété soit satisfaite sur le modèle de la figure 19b car, compte tenu de la déformation respective des pelotes de polystyrène et de polybutadiène hydrogéné, l'assemblage moléculaire ne peut être réalisé que par l'arrangement côte à côte des macromolécules le long des interfaces des microdomaines.

### I.5 Métamorphoses accompagnant la déformation des différentes formes du polymère SBS-H

Le succès de notre étude structurale, en particulier en ce qui concerne le polymère triséquencé SBS-H, nous a incité à mettre davantage à profit les possibilités offertes par la diffraction des rayons X aux

petits angles. Nous avons alors entrepris de caractériser les mécanismes de déformation des trois spécimens SBS-H préparés dans le toluène, le cyclohexane et l'heptane, par l'analyse détaillée des modifications structurales auxquelles ils sont sujets sous l'effet d'un étirement simple.

### I.5.1 Spécimen SBS-H de structure mésomorphe lamellaire

#### I.5.1.1 Comportement macroscopique

Comme nous l'avons déjà observé dans la section I.3.1.2 (figure 7), le spécimen SBS-H de structure lamellaire, préparé dans le toluène, se déforme de façon parfaitement élastique jusqu'à l'allongement relatif  $\alpha_x \approx 1,05$ , avant de subir une déformation de type plastique accompagnée d'une striction semblable à celle des polymères vitreux ou semi-cristallins. Au fur et à mesure de l'accroissement de la déformation appliquée, les deux épaulements entourant la striction de section uniforme se propagent en directions opposées. Après que la striction ait gagné tout l'échantillon, celui-ci se comporte quasiment comme un caoutchouc et les étirements ultérieurs ne font plus apparaître de striction. Ceci suggère fortement que la phase continue de polystyrène a été l'objet de ruptures multiples conduisant à sa dispersion dans la matrice caoutchouteuse. C'est d'ailleurs ce qu'ont démontré Hashimoto et al.<sup>87</sup> dans une étude de la déformation mécanique d'un polymère triséquencé SBS lamellaire, par microscopie électronique et diffraction des rayons X aux petits angles.

Au cours de la formation de la striction, les deux épaulements longs d'environ 5 mm chacun sont le siège d'un important gradient de

déformation, puisque le taux de déformation local  $\alpha_x$  passe de 1,05 , de part et d'autre de la striction, à 2,3 dans la striction.

La variation des taux de déformation locaux  $\alpha_y$  et  $\alpha_z$ , respectivement selon la largeur  $y$  et l'épaisseur  $z$  de l'échantillon, est représentée sur la figure 20, en fonction du taux d'allongement local  $\alpha_x$  mesuré dans la région de l'épaulement de la striction. La mesure de  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$  et  $\alpha_z$  est réalisée selon la méthode décrite dans la partie expérimentale relative à la diffraction des rayons X aux petits angles. Les valeurs des deux taux de déformation  $\alpha_y$  et  $\alpha_z$  sont très proches de la courbe théorique définie par l'expression

$$\alpha_y = \alpha_z = \alpha_x^{-\frac{1}{2}} \quad (16)$$

qui caractérise l'étirement simple d'un caoutchouc, c'est-à-dire une déformation isochore et symétrique autour de l'axe d'étirement  $x$ . Ce comportement suggère que les processus de rupture de la phase continue de polystyrène interviennent uniformément dans toute section droite du spécimen, au cours de la formation de la striction. Il semble indiquer aussi qu'en dépit des dimensions microscopiques des domaines ségrégués, la phase souple se déforme à volume constant comme un caoutchouc dans la masse.

Sur la figure 21 est représentée la variation du taux de déformation radial  $\alpha_\omega$  mesuré localement dans le plan  $xy$  du spécimen, en fonction de l'angle polaire  $\omega$  mesuré par rapport à la direction de l'étirement  $x$ , pour les trois taux d'allongement locaux  $\alpha_x = 1,20$  ,  $1,40$  et  $1,80$ . Pour chaque taux d'allongement  $\alpha_x$  donné, la variation de  $\alpha_\omega$  suit de très près la courbe théorique prévue pour une déformation affine, isochore et symétrique autour de la direction d'étirement. Les trois courbes

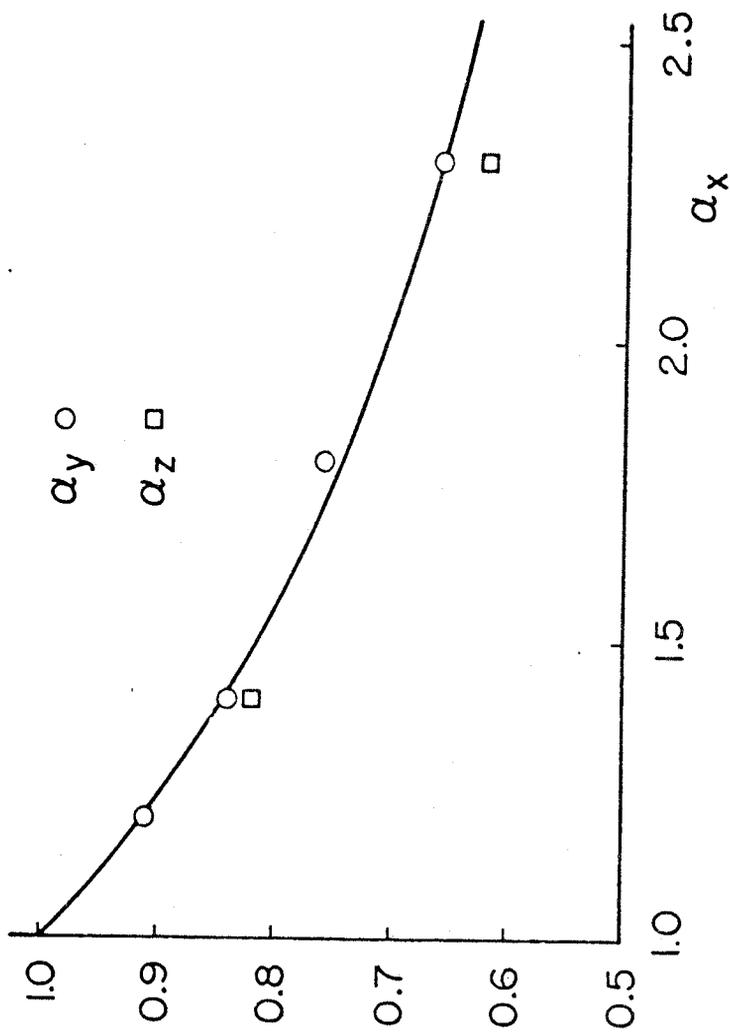


Figure 20. Graphique de variation des taux de déformation  $\alpha_y$  et  $\alpha_z$  mesurés respectivement selon la largeur et l'épaisseur d'un spécimen SBS-H de structure lamellaire, en fonction du taux d'étiement local  $\alpha_x$ . La courbe théorique est représentative de l'équation (16).

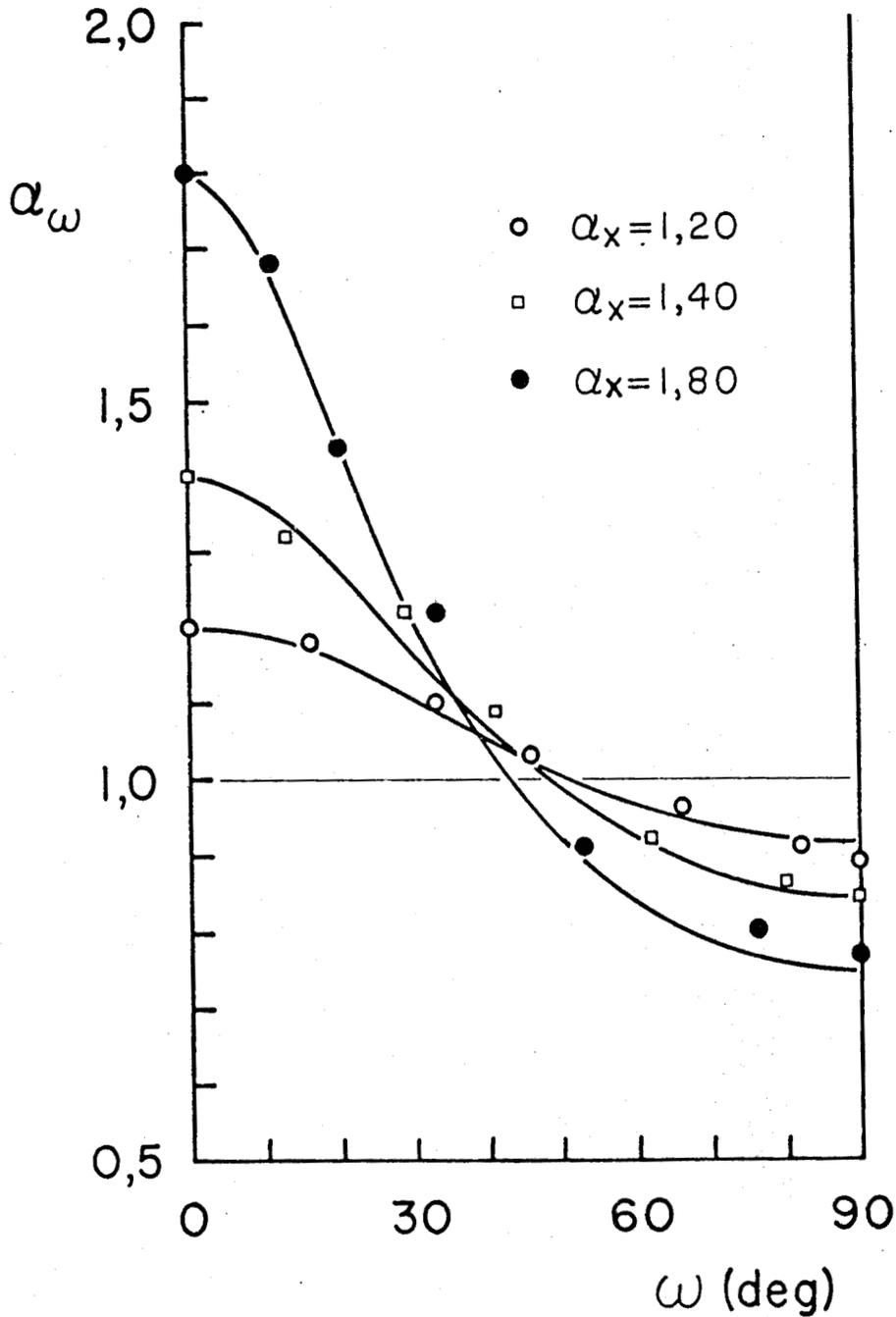


Figure 21. Graphique de variation du taux de déformation radial  $\alpha_\omega$  mesuré dans le plan d'un spécimen SBS-H de structure lamellaire, en fonction de l'angle polaire  $\omega$  pris par rapport à la direction de l'étirement, pour  $\alpha_\chi = 1,20$ ,  $1,40$  et  $1,80$ . Les courbes théoriques sont représentatives de l'équation (17), pour chaque valeur de  $\alpha_\chi$ .

théoriques de la figure 21 sont tracées à partir de la relation suivante,

$$\alpha_{\omega} = \alpha_X / (\alpha_X^3 \sin^2 \omega + \cos^2 \omega)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

dont la démonstration est faite dans l'appendice 1, en considérant la transformation à volume constant d'une sphère en un ellipsoïde de révolution autour de l'axe x, suivant les trois transformations affines orthogonales

$$x' = \alpha x \quad y' = \alpha^{-\frac{1}{2}} y \quad \text{et} \quad z' = \alpha^{-\frac{1}{2}} z \quad (18)$$

La concordance des valeurs expérimentales de  $\alpha_{\omega}$  avec les courbes théoriques de la figure 21 montre que la déformation macroscopique est localement affine tout au long de l'épaule de la striction. Elle confirme aussi la conclusion antérieure selon laquelle la phase souple se déforme comme un caoutchouc, au fur et à mesure de la rupture de la phase rigide de polystyrène.

### I.5.1.2 Comportement microscopique

#### I.5.1.2.1 Analyse et interprétation des clichés de diffraction

La figure 22 montre l'évolution des trois premiers ordres de diffraction des rayons X aux petits angles issus d'un spécimen SBS-H préparé dans le toluène, pour différents taux d'allongement locaux  $\alpha_X$  dans la région de l'épaule de la striction. Tous les clichés de la figure 22 tels que  $\alpha_X \neq 0$  sont caractérisés par un diagramme de quatre taches tout à fait semblables aux diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles observés pour les polymères cristallins étirés.<sup>88-91</sup>

Notons qu'en raison de la structure mésomorphe lamellaire du matériau, les

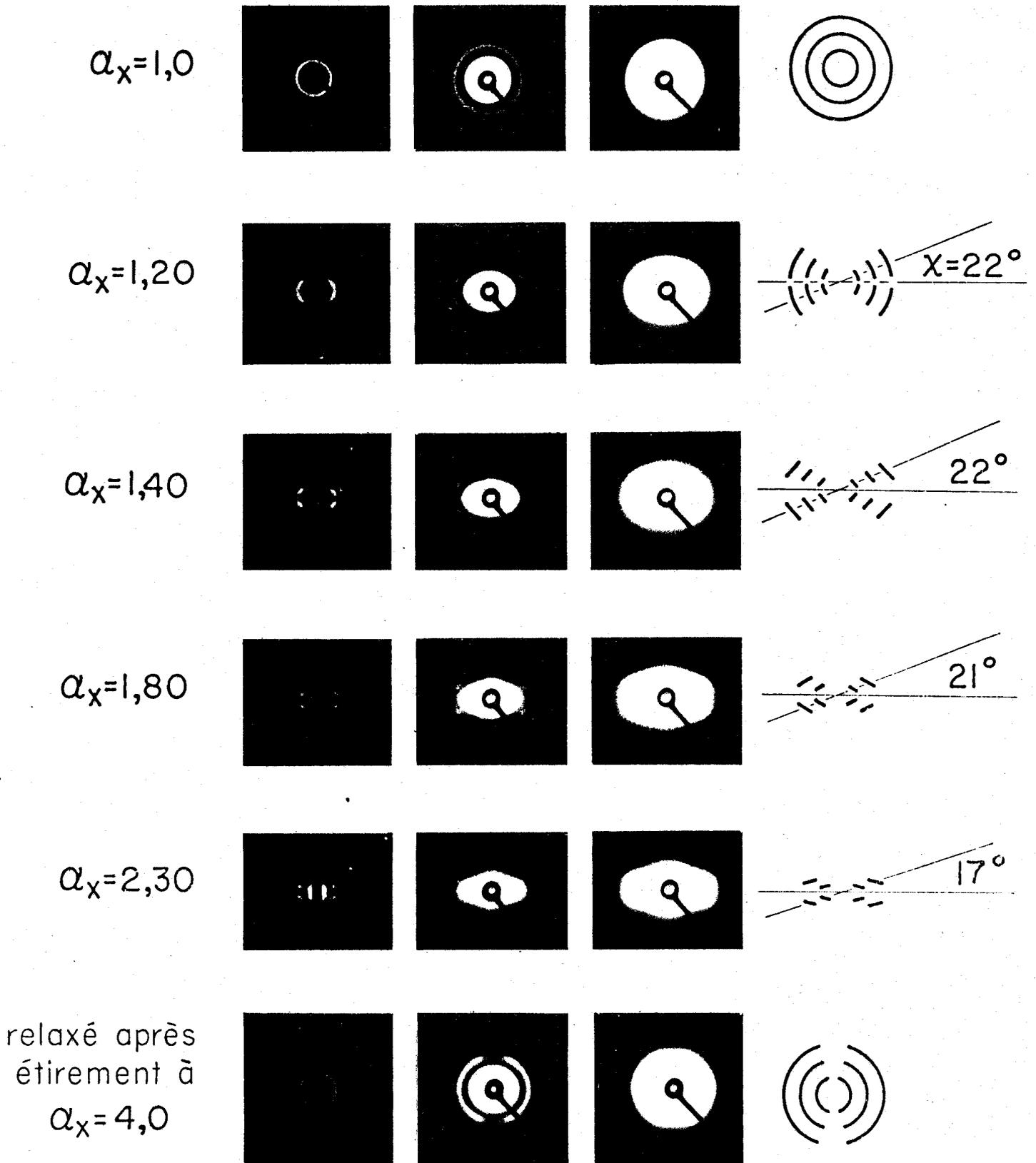


Figure 22. Clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H de structure lamellaire, pour différents taux d'étirement locaux dans la région de la striction (axe d'étirement vertical).

taches associées aux trois ordres de diffraction définissent deux rangées symétriques par rapport à l'axe d'étirement, à chaque taux d'allongement  $\alpha_x$ . L'angle  $\chi$  caractérisant les diagrammes de quatre taches (figure 22) varie peu dans le domaine de déformation  $1,2 \leq \alpha_x \leq 2,3$ , contrairement à ce que l'on a coutume d'observer pour les polymères cristallins dans le même domaine de taux de déformation.<sup>90,91</sup> Cela signifie, qu'au cours du processus de striction, un bon nombre de grains acquièrent rapidement une orientation préférentielle à symétrie de révolution, les lamelles parallèles de chacun de ces grains faisant un angle  $\chi$  avec l'axe d'étirement. D'un autre côté, une inspection plus détaillée de la figure 22 fait ressortir que les taches de diffraction allongées tournent sur elles-mêmes au fur et à mesure de l'accroissement du taux d'allongement local. D'abord perpendiculaires à l'axe de la rangée à laquelle elles appartiennent, les taches pivotent progressivement vers une direction perpendiculaire à l'axe d'étirement. Ce dernier point, associé à l'invariance de l'angle  $\chi$ , indique un changement d'orientation de l'axe d'empilement des lamelles dans les grains orientés, sans changement significatif de l'orientation des lamelles (l'axe d'empilement est la direction définie par l'ensemble des centres de gravité des lamelles dans un grain). Ceci suggère que les grains orientés sont l'objet d'un cisaillement qui tend à rapprocher l'axe d'empilement des lamelles de la direction d'étirement.

Une description schématique de la transformation structurale des grains est donnée sur la figure 23. Seuls sont représentés sur cette figure les grains pouvant engendrer les diagrammes de diffraction des rayons X observés précédemment sur la figure 22. Avant l'étirement, le

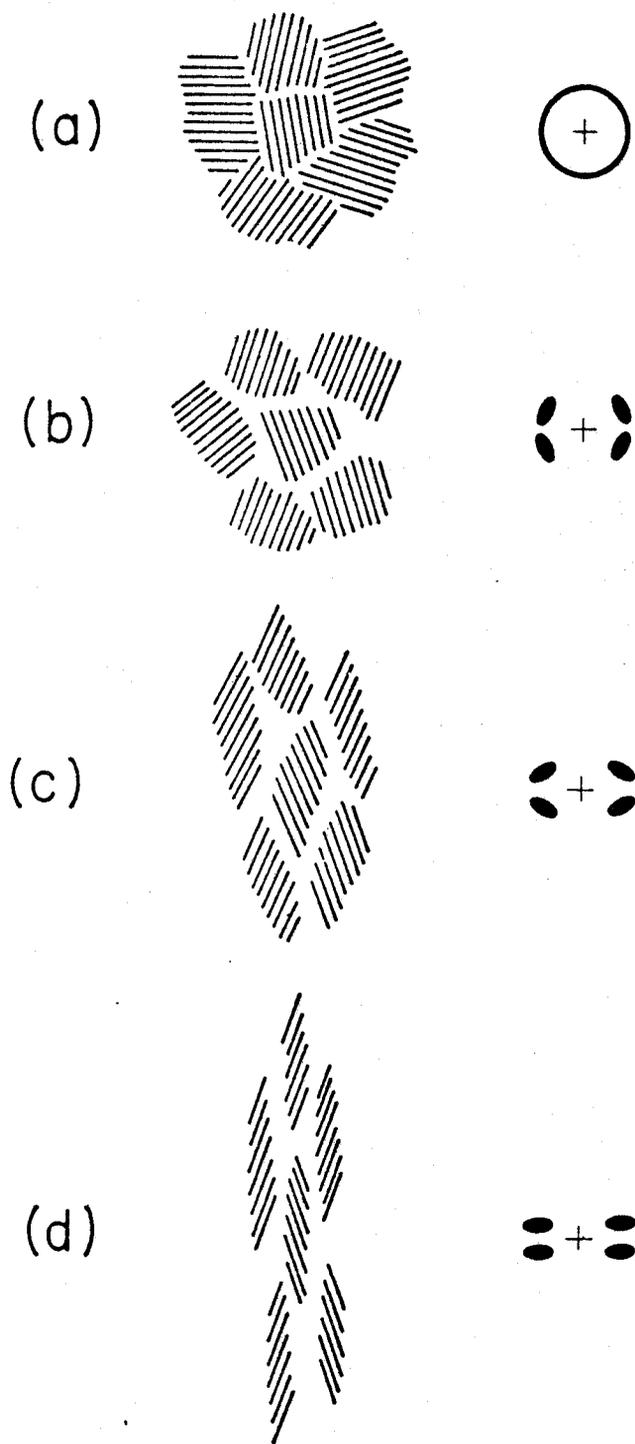


Figure 23. Schémas de réarrangement des grains, et premier ordre des diagrammes de diffraction correspondants, pour les différents stades du processus de striction dans un spécimen SBS-H de structure lamellaire (axe d'étirement vertical; voir le texte pour les détails).

matériau est constitué de grains de lamelles parallèles, orientés aléatoirement (figure 23a). Au début du processus de striction, *i.e.* à  $\alpha_x = 1,2$ , les grains semblent adopter une orientation préférentielle telle que le plan des lamelles fait un angle  $\chi$  voisin de  $22^\circ$  avec l'axe d'étirement (figure 23b). L'établissement de cette structure peut résulter d'une rotation des grains sur eux-mêmes pour atteindre l'orientation privilégiée, ou d'une désorganisation des grains n'ayant pas initialement cette orientation privilégiée. A ce stade, l'axe de l'empilement des grains orientés demeure normal à la surface des lamelles. Par la suite, chaque grain orienté subit un cisaillement simple, selon le plan des lamelles, qui rapproche l'axe d'empilement de la direction d'étirement (figures 23c et 23d). Ce cisaillement simple crée un allongement des grains selon la direction de l'étirement et une contraction dans la direction perpendiculaire leur permettant de suivre la déformation macroscopique du matériau. Ce détail laisse présager une déformation microscopique affine. A la fin du processus de striction, *i.e.* à  $\alpha_x = 2,3$ , la structure du matériau est caractérisée par des grains allongés aux lamelles inclinées, telle une structure fibrillaire en chevrons (figure 23d). Cette représentation de la figure 23d concorde parfaitement avec la microscopie électronique obtenue par Hashimoto *et al.*<sup>87</sup> à partir d'un polymère triséquencé SBS lamellaire étiré à  $\alpha_x = 1,8$ . Notons que l'aptitude d'une telle structure en chevron à engendrer un diagramme de diffraction de quatre taches allongées parallèlement à l'équateur a été démontrée par Bonart et Hosemann<sup>88,89</sup> à l'aide de la simulation optique, dans le cadre de l'étude de la déformation plastique des polymères cristallins.

La figure 24 montre la variation, en fonction du taux d'allongement local  $\alpha_x$ , de l'espacement de Bragg  $d_1$  du premier ordre de diffraction, ainsi que de la période  $d_1''$  parallèle à l'axe d'étirement, telle que  $d_1'' = d_1/\sin \alpha$ . Les rapports,  $d_1/d_2$  et  $d_1/d_3$ , des espacements réciproques du premier au deuxième et troisième ordres, respectivement, sont aussi représentés sur la figure 24. Il apparaît clairement sur cette figure que l'espacement de Bragg  $d_1$  décroît sensiblement entre  $\alpha_x = 1$  et  $\alpha_x = 1,4$ , puis demeure constant de  $\alpha_x = 1,4$  à  $\alpha_x = 2,3$ . Parallèlement, la période  $d_1''$  selon l'axe d'étirement décroît tout d'abord quelque peu, pour augmenter ensuite à partir de  $\alpha_x = 1,4$ , et ne suit absolument pas la loi de transformation affine. Ces changements dans la variation des périodes  $d_1$  et  $d_1''$ , avec le taux d'allongement local  $\alpha_x$ , semblent indiquer deux régimes de déformation dans la zone de striction, respectivement en-deçà et au-delà de  $\alpha_x = 1,40$ . On peut associer logiquement ces deux régimes aux processus d'orientation et de cisaillement des grains discutés plus tôt. Au tout début de la formation de la striction, l'orientation des grains avec un angle  $\alpha$  voisin de  $20^\circ$  est telle que les lamelles de phase caoutchouteuse sont en compression en regard de la déformation microscopique (voir figure 21), ce qui explique la diminution de  $d_1$  et  $d_1''$  dans le domaine  $1 \leq \alpha_x \leq 1,4$ . Mais dès que le cisaillement intervient, la dimension transversale des grains diminue (voir figures 23b à 23d), permettant ainsi la contraction transversale macroscopique du matériau sans changement notable de l'espacement de Bragg  $d_1$ . La période  $d_1''$  augmente parallèlement par suite de la légère diminution de l'angle d'inclinaison des lamelles ( $\alpha$  varie de  $22$  à  $17^\circ$  quand  $\alpha_x$  passe de  $1,4$  à  $2,3$ ).

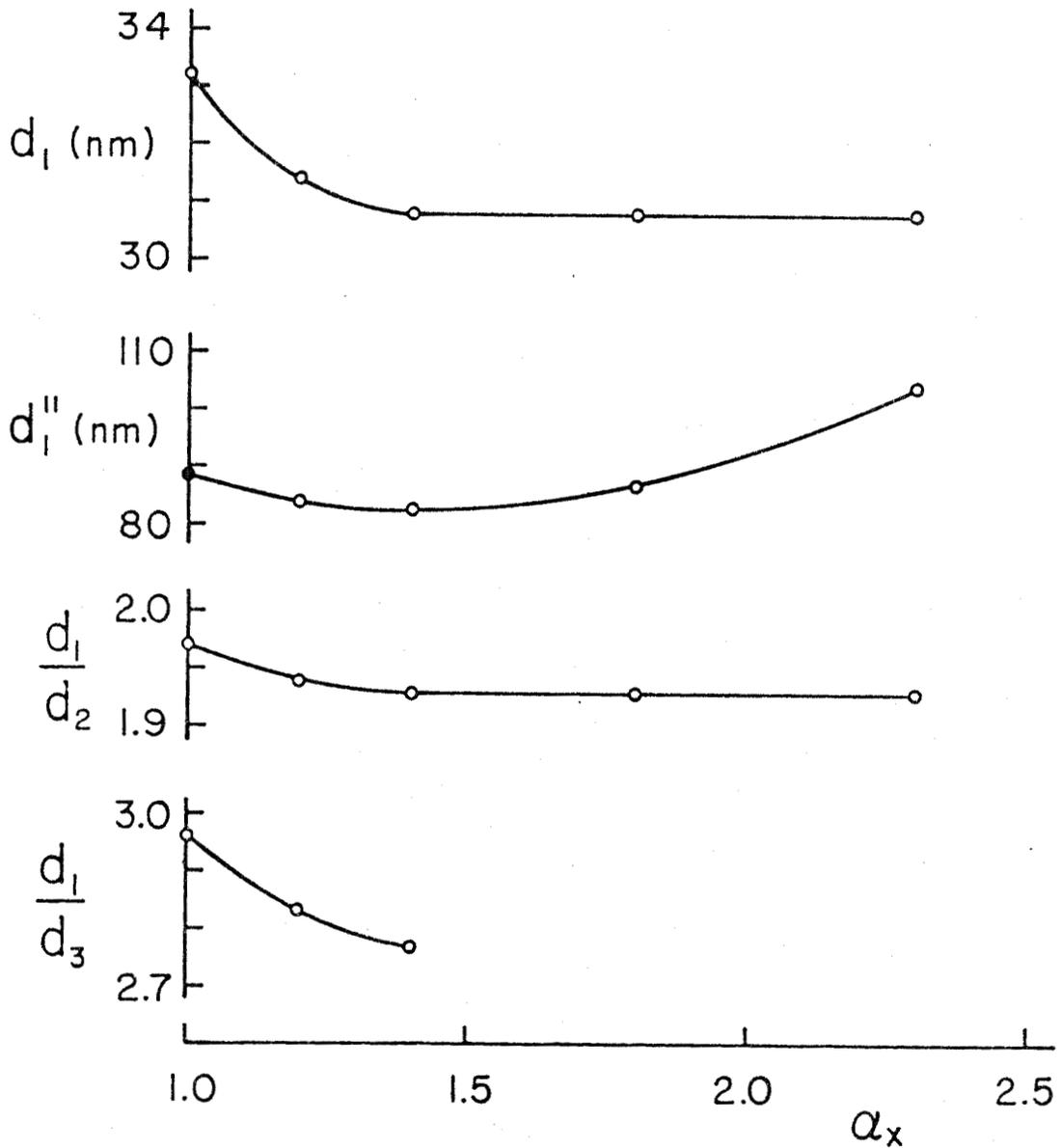


Figure 24. Courbes de variation, en fonction du taux d'étirement  $\alpha_x$ , de l'espace de Bragg  $d_1$ , de la période  $d_1''$  mesurée dans la direction de l'étirement, et des rapports des espacements réciproques  $d_1/d_2$  et  $d_1/d_3$ , pour un spécimen SBS-H de structure lamellaire.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la section précédente, le phénomène de striction est essentiellement le résultat de ruptures multiples de la phase continue de polystyrène. Les zones de défauts entre grains voisins de la structure mésomorphe, appelées joints de grains, sont particulièrement susceptibles d'être le siège de ces processus de rupture, car c'est là que se concentrent les contraintes du fait du changement d'orientation des lamelles. Ces changements d'orientation du plan des lamelles, appelés disinclinaisons<sup>92,93</sup> dans les substances mésomorphes, par analogie avec les dislocations dans les solides cristallins, sont couramment observés sur les micrographies électroniques de polymères séquencés à structure lamellaire.<sup>13,14,62,65,87</sup> Les processus de rupture de la phase de polystyrène peuvent s'étendre sur une plus grande échelle, dans les grains dont les lamelles sont loin de l'orientation préférentielle inclinée à  $20^{\circ}$  environ de l'axe d'étirement. C'est ce qui apparaît d'ailleurs sur la figure 22 où les anneaux de diffraction d'un spécimen relaxé pendant quelques minutes à la température ambiante, après un étirement jusqu'à  $\alpha_x = 4$ , ne se distinguent des anneaux uniformes du spécimen non déformé que par l'absence de la diffraction méridienne. Ceci démontre que les grains dont les lamelles sont approximativement perpendiculaires à l'axe d'étirement (i.e. les grains les plus écartés de l'orientation préférentielle) sont très sévèrement déformés, puisqu'ils ne peuvent recouvrer leur structure périodique, contrairement à tous les autres grains .

D'un autre côté, la conservation de plusieurs ordres de diffraction en quatre taches tout au long de l'épaule de la striction, et la

restauration presque complète du cliché de diffraction original après relaxation du spécimen déformé jusqu'à  $\alpha_x = 4$ , montrent bien que la plupart des grains conservent intacte leur structure lamellaire périodique au cours de la déformation. Ce comportement tend à confirmer que l'orientation des lamelles de polystyrène est le résultat d'une rotation des grains plutôt que d'un processus de pliage en zig-zag des lamelles tel que celui proposé par Hashimoto et al.<sup>87</sup> Ceci confirme aussi que les joints de grains sont le siège principal des ruptures de la phase de polystyrène.

Il faut noter que l'écart des rapports des espacements réciproques  $d_1/d_2$  et  $d_1/d_3$ , par rapport aux valeurs théoriques entières 2 et 3 (figure 24), n'est absolument pas en contradiction avec la structure lamellaire des grains. En effet, Reinhold et al.<sup>94</sup> ont montré qu'une distribution dissymétrique de l'épaisseur des lamelles est susceptible de déplacer les maxima de diffraction, de telle sorte que les rapports de leurs espacements réciproques s'écartent des valeurs théoriques entières. Il semble, dans le cas présent, que la déformation des grains crée une dissymétrie négative dans la distribution des distances interlamellaires à la faveur de la compression des lamelles caoutchouteuses.

#### I.5.1.2.2 Interprétation du mécanisme de déformation

Compte tenu du comportement macroscopique de type élastomère à l'échelle locale, et du comportement microscopique relativement complexe, impliquant une orientation et un cisaillement des grains dans une direction oblique par rapport à l'étirement, nous avons été amené à interpréter le mécanisme de déformation du spécimen SBS-H lamellaire sous un double aspect.

Le premier aspect est associé à la rupture de la phase continue de polystyrène qui intervient uniformément dans toute section droite du spécimen, au cours de la formation de la striction. Le seuil de contrainte de ce processus est la limite élastique, avant laquelle le matériau obéit à la loi d'élasticité linéaire de Hooke. Lorsque la contrainte atteint la limite élastique, le processus de rupture prend naissance dans un endroit imprévisible, et la striction se développe. Du fait de la diminution de la section dans la striction, l'augmentation de la contrainte locale favorise une progression de la rupture de la phase de polystyrène dans les régions à proximité des deux épaulements de la striction. C'est pourquoi, une seule striction se forme généralement, qui s'étend sur tout l'échantillon par une progression des deux épaulements en sens opposés. Les ruptures de la microphase de polystyrène étant localisées principalement dans les joints de grains et dans les grains dont les lamelles sont perpendiculaires à l'étirement, il en résulte un phénomène de dispersion des grains intacts dans le milieu caoutchouteux et mécaniquement isotrope que constituent les régions où la phase de polystyrène est totalement disloquée.

Le deuxième aspect de la déformation est la modification structurale des grains intacts sous l'effet des contraintes transmises par la matrice caoutchouteuse nouvellement formée qui les entoure de toutes parts. Comme nous l'avons vu précédemment, cet aspect comprend deux processus: la rotation des grains, de sorte que leurs lamelles de polystyrène fassent un angle d'environ  $20^{\circ}$  avec l'axe d'étirement, puis le cisaillement de ces grains sans changement important de l'inclinaison des lamelles.

Si l'aspect de la déformation concernant la rupture de la phase

continue de polystyrène est aisément compréhensible, l'aspect de la modification structurale des grains l'est beaucoup moins. C'est dans l'inaptitude des lamelles rigides de polystyrène à suivre la déformation macroscopique que nous avons cherché la force motrice des deux processus de rotation et de cisaillement des grains, en vertu du principe de Le Chatelier, selon lequel la réaction du matériau tend à minimiser l'effet de la sollicitation externe. Nous avons pris en ligne de compte le comportement mécanique du macrocomposite que représente l'ensemble des grains dispersés dans la matrice disloquée, et celui des microcomposites que sont les grains individuels intacts.

Au tout début de la striction, les grains intacts, progressivement dispersés dans la matrice caoutchouteuse disloquée, sont soumis à des forces de cisaillement de la part de cette dernière qui distribue uniformément la déformation macroscopique. Ces forces de cisaillement tendent à orienter les lamelles rigides de polystyrène dans l'axe d'étirement ( $\alpha \rightarrow 0$ ), comme c'est le cas de toute particule géométriquement anisotrope en présence d'un champ de forces orienté. Dans le cas présent, cependant, les chaînes souples de polyisoprène hydrogéné, ancrées par leurs deux extrémités sur les surfaces de deux lamelles de polystyrène voisines, maintiennent l'intégrité de chaque grain. Elles contribuent aussi à répartir uniformément dans le grain les forces imposées directement sur les lamelles de polystyrène par la matrice caoutchouteuse intergranulaire. De ce fait, c'est la structure microcomposite du grain qui gouverne sa déformation, en fonction notamment de l'anisotropie mécanique d'un grain lamellaire. Folkes et Keller<sup>95</sup> ont démontré que le module de Young d'un grain composite, constitué de lamelles alternées élastomères et rigides, varie en fonction de l'angle  $\alpha$  entre les

surfaces des lamelles et l'axe d'étirement selon la relation suivante:

$$E_x = E_{90} / (\sin^4 x + 4 \sin^2 x \cos^2 x), \quad (19)$$

où  $E_{90}$  est le module de Young dans la direction normale à la surface des lamelles. La variation du rapport  $E_x/E_{90}$ , en fonction de l'angle d'orientation  $x$  est représentée sur la figure 25. Cette figure montre clairement que le module de Young du grain lamellaire augmente considérablement pour les valeurs de  $x$  inférieures à  $20^\circ$ . Ceci suggère que l'orientation préférentielle des lamelles observée par diffraction des rayons X aux petits angles, dès le début de la formation de la striction (figure 22), est le résultat de l'équilibre des forces de cisaillement exercées sur chaque grain par la matrice caoutchouteuse intergranulaire et des forces de déformation du grain microcomposite. A ce stade, i.e. juste avant que ne débute le cisaillement des grains, la contraction macroscopique transversale provoque une légère compression des lamelles caoutchouteuses (voir figure 24:  $d_1$  pour  $\alpha_x \leq 1,4$ ).

Par la suite, i.e. pour  $\alpha_x > 1,4$ , bien que les grains soient soumis à des contraintes croissantes, l'équilibre de celles-ci ne modifie que très peu l'orientation des lamelles, du fait de l'augmentation abrupte du module de Young des grains. Dès lors, le cisaillement simple des grains selon le plan des lamelles s'avère être le processus de déformation de plus basse énergie. En effet, comme on peut le constater sur les schémas des figures 23c et 23d, le cisaillement simple des grains crée une élongation et une contraction transversale des grains, conformes à la déformation macroscopique, sans modification importante du module de Young des grains.

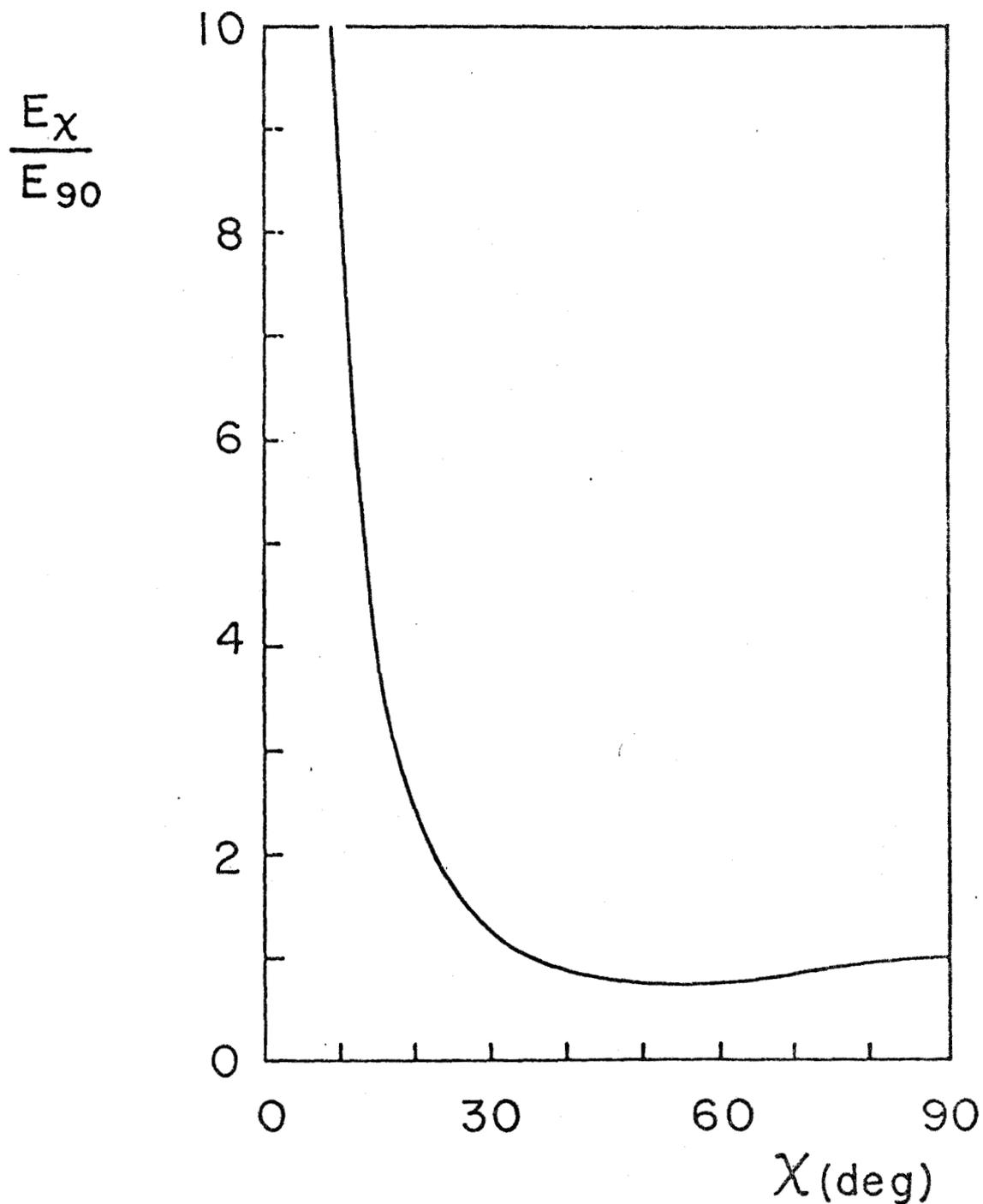


Figure 25. Courbe de variation théorique du rapport des modules de Young  $E_x/E_{90}$ , pour un grain constitué de lamelles élastomères et rigides alternées, en fonction de l'angle d'orientation des lamelles (d'après l'équation (19) établie par Folkes et Keller<sup>95</sup>).

### I.5.1.2.3 Loi de la déformation

Nous voudrions attirer l'attention sur le fait que la déformation des grains, décrite précédemment, laisse présager une déformation microscopique affine, malgré la variation manifestement non affine de  $d_1$  en fonction de  $\alpha_x$  (figure 24). L'idée que la déformation microscopique soit affine peut être concrétisée à partir de l'analyse de la déformation moléculaire des séquences élastomères produite par le glissement des lamelles de polystyrène les unes par rapport aux autres. La figure 26 représente l'extension subie, au cours du cisaillement, par une chaîne fictive ancrée sur deux lamelles de polystyrène voisines. Les points d'ancrage sont choisis arbitrairement sur une perpendiculaire commune aux surfaces des deux lamelles de polystyrène dans le grain initial, non cisailé. Cette situation fictive représente assez bien la situation réelle par le biais des enchevêtrements, et la déformation moléculaire peut être décrite simplement à partir de la déformation de la lamelle caoutchouteuse selon l'axe d'empilement. En considérant la distance entre extrémités de la chaîne fictive dans le grain non cisailé, soit  $(1 - \varphi_{PS})d_1^0$  où  $\varphi_{PS}$  est la fraction volumique en polystyrène et  $d_1^0$  l'espacement de Bragg mesuré avant déformation, et la distance entre extrémité de cette même chaîne dans le grain cisailé, soit  $(d_1 - \varphi_{PS} d_1^0) / \sin(\psi + \chi)$ , où  $\psi$  est l'angle entre l'axe d'empilement et l'axe d'étirement, le rapport d'extension  $\alpha_\psi^*$  de la chaîne fictive selon l'axe d'empilement s'exprime par la relation

$$\alpha_\psi^* = (d_1 - \varphi_{PS} d_1^0) / [(1 - \varphi_{PS})d_1^0 \sin(\psi + \chi)]. \quad (20)$$

Tel qu'indiqué sur la figure 26, l'axe principal d'un lobe de diffraction

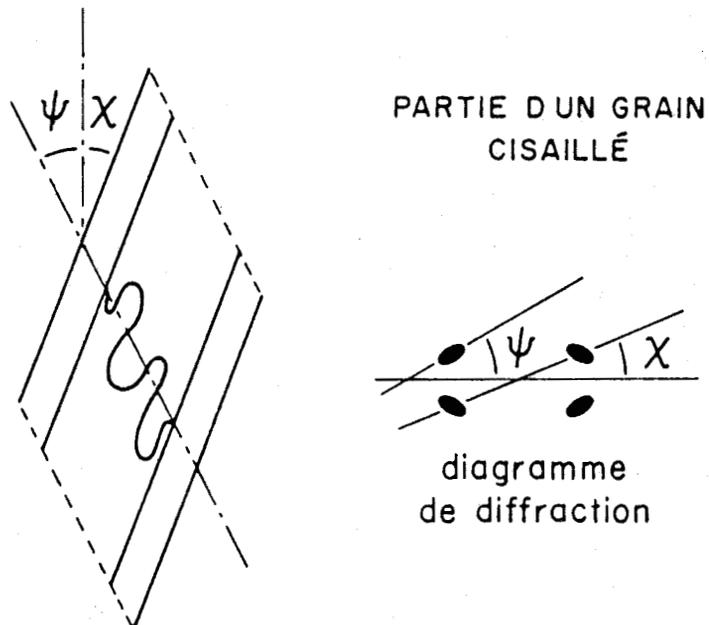
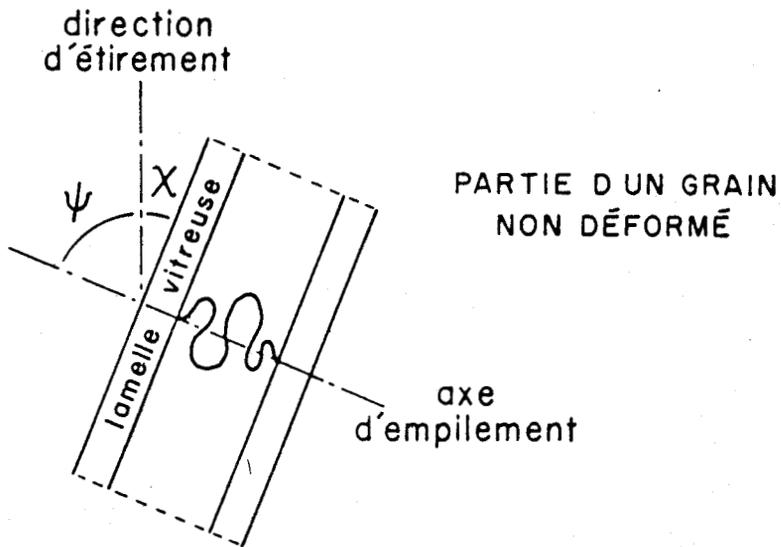


Figure 26. Schéma de principe de la déformation d'une chaîne élastomère fictive, sous l'effet d'un cisaillement simple, dans un grain du matériau SBS-H de structure lamellaire.

étant perpendiculaire à l'axe d'empilement du grain correspondant, il est aisé de montrer que l'angle  $\psi$  est défini sur le cliché de diffraction par l'angle d'inclinaison du lobe de diffraction par rapport à l'équateur.

Dans le tableau III sont rapportées les valeurs de  $d_1$ ,  $\chi$  et  $\psi$  mesurés sur le premier ordre de diffraction de la figure 22, pour  $\alpha_x = 1,20$ , 1,40, 1,80 et 2,30. Les valeurs correspondantes de  $\alpha_\psi^*$  calculées à l'aide de la relation (20) sont aussi représentées dans le tableau III, où elles sont comparées aux valeurs du taux de déformation théorique  $\alpha_\omega$  dans la même direction (celle de l'axe d'empilement des grains), calculées avec la relation (17) pour  $\omega = \psi$ . Nous rappelons que la relation (17) décrit le déplacement relatif d'un point sous l'action d'une transformation affine et isochore (appendice 1).

Tableau III: Paramètres structuraux caractéristiques de la déformation du spécimen SBS-H lamellaire ( $\chi$  et  $\psi$  sont définis respectivement sur les figures 22 et 26;  $\alpha_\psi$ ,  $\alpha_{\omega=\psi}$ ,  $\alpha^d$  et  $\alpha_{\omega=90-\chi}^d$  sont calculés d'après les relations (20), (17), (21) et (22)).

$\alpha_x$	$d_1$ (nm)	$\chi$ (deg)	$\psi$ (deg)	$\alpha_\psi^*$	$\alpha_{\omega=\psi}$	$\alpha^d$	$\alpha_{\omega=90-\chi}^d$
1,0	33,2						
1,20	31,4	22	58	0,94	0,97	0,95	0,96
1,40	30,8	22	48	0,96	1,00	0,93	0,94
1,80	30,8	21	27	1,22	1,27	0,93	0,95
2,30	30,8	17	16	1,66	1,69	0,93	0,92

Il ressort du tableau III, qu'après une légère compression ( $\alpha_\psi^* < 1$  pour  $\alpha_x = 1,20$  et 1,40), les chaînes élastomères s'étirent de manière significative. Les valeurs du rapport d'extension moléculaire  $\alpha_\psi^*$  sont

remarquablement proches des valeurs du taux de déformation théorique  $\alpha_{\omega = \psi}$ , sur tout le domaine de déformation impliqué dans la striction. Ceci indique sans ambiguïté que, sur une base moléculaire, la déformation microscopique est affine, au même titre que la déformation macroscopique locale étudiée dans la section I.5.1.1.

La variation de  $d_j''$  en fonction de  $\alpha_x$  (figure 24) semble contredire a priori cette dernière conclusion. En fait, il n'en est rien car  $d_j''$  est un paramètre géométrique qui ne peut rendre compte de la déformation du réseau sur la seule base d'une comparaison avec la loi de transformation affine définie selon l'axe x par le coefficient  $\alpha_x$ , comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. On peut déjà aisément le comprendre, compte tenu du fait que le cisaillement auquel sont soumis les grains n'est pas colinéaire à l'étirement, et aucun point du système ne se déplace parallèlement à l'axe x. La combinaison de trois transformations géométriques, selon les trois directions d'espace, est nécessaire pour décrire le déplacement d'un point quelconque par rapport à une origine donnée. Si ces trois transformations sont les trois affinités orthogonales décrites dans les relations (18), alors le déplacement de ce point par rapport à l'origine doit obéir à la relation (17). Cependant, pour analyser la déformation microscopique du réseau macromoléculaire, il faut trouver dans ce réseau un couple de points dont on est en mesure de suivre le déplacement au cours de la déformation. Dans le cas du spécimen SBS-H, les extrémités de la chaîne fictive représentée sur la figure 26, constituent un tel couple, et le facteur de déformation moléculaire correspondant,  $\alpha_{\psi}^*$ , est alors un critère approprié pour juger de l'affinité de la déformation microscopique.

Il existe un autre moyen indépendant de vérifier les propriétés affine et isochore de la transformation microscopique. Cette seconde approche consiste à comparer le taux de changement de  $d_{\perp}$ , donné par la relation

$$\alpha^d = d_{\perp}/d_{\perp}^0, \quad (21)$$

où  $d_{\perp}^0$  est la période interlamellaire avant déformation, avec le taux de variation théorique,  $\alpha_{\omega}^d$ , de la distance interréticulaire dans une famille de plans soumise à une transformation affine et isochore, définie par les relations (18). L'expression de  $\alpha_{\omega}^d$ , en fonction de l'angle  $\omega$  défini par la normale aux plans et l'axe de symétrie  $x$ , est la suivante (appendice 2):

$$\alpha_{\omega}^d = (\alpha_x^2 \cos^2 \omega + \alpha_x^{-1} \sin^2 \omega)^{\frac{1}{2}}. \quad (22)$$

Comme le montre le tableau III, les valeurs théoriques de  $\alpha_{\omega}^d$  calculées dans la direction de  $d_{\perp}$ , soit pour  $\omega = 90^{\circ} - \chi$ , concordent parfaitement avec les valeurs expérimentales de  $\alpha^d$ . Cela signifie que la variation de  $d_{\perp}$  obéit aux lois de transformations affines définies par les relations (18), et il en est évidemment de même pour  $d_{\perp}'' = d/\sin \chi$ . C'est là une nouvelle preuve que la comparaison de  $d_{\perp}''$  avec  $\alpha_x$  ne constitue pas un critère adéquat pour juger de l'affinité de la déformation microscopique.

## I.5.2 Spécimen SBS-H de structure mésomorphe cylindrique

### I.5.2.1 Comportement macroscopique

Contrairement à son homologue lamellaire, le spécimen SBS-H de structure mésomorphe cylindrique, préparé dans le cyclohexane, se déforme de façon homogène sous l'action d'un étirement simple, sans faire apparaître

de striction. Comme nous l'avons vu dans la section I.3.1.2 (figure 7b), la courbe de traction du spécimen SBS-H préparé dans le cyclohexane est semblable à celle d'un élastomère vulcanisé et chargé. L'effet de charge peut être relié à des processus irréversibles de ruptures et de dislocations de la microphase rigide de polystyrène. Cependant, l'absence de limite élastique sur la courbe de traction indique que la microphase cylindrique de polystyrène est relativement discontinue.

La figure 27 représente la variation du taux de déformation radial  $\alpha_{\omega}$  mesuré localement dans le plan xy du spécimen, en fonction de l'angle polaire  $\omega$  pris par rapport à l'axe d'étirement x, pour les quatre taux d'étirement locaux  $\alpha_x = 1,20$ ,  $1,40$ ,  $1,80$  et  $2,25$ . Comme nous l'avons déjà observé pour le spécimen de structure lamellaire (section I.5.1.1), les valeurs expérimentales de  $\alpha_{\omega}$  concordent très bien avec les courbes théoriques établies à partir de la relation (17) qui décrit la transformation affine à volume constant d'une sphère en un ellipsoïde de révolution. Cette concordance indique clairement que la déformation macroscopique locale du spécimen SBS-H de structure cylindrique obéit aux lois de transformation du modèle, c'est-à-dire qu'elle est affine, isochore et symétrique autour de l'axe d'étirement. Ceci suggère que la microphase de polybutadiène hydrogéné se déforme comme un caoutchouc dans la masse.

### I.5.2.2 Comportement microscopique

#### I.5.2.2.1 Analyse et interprétation des clichés de diffraction

Les clichés de diffraction des rayons X aux petits angles, rapportés sur la figure 28, montrent l'évolution des trois ordres de

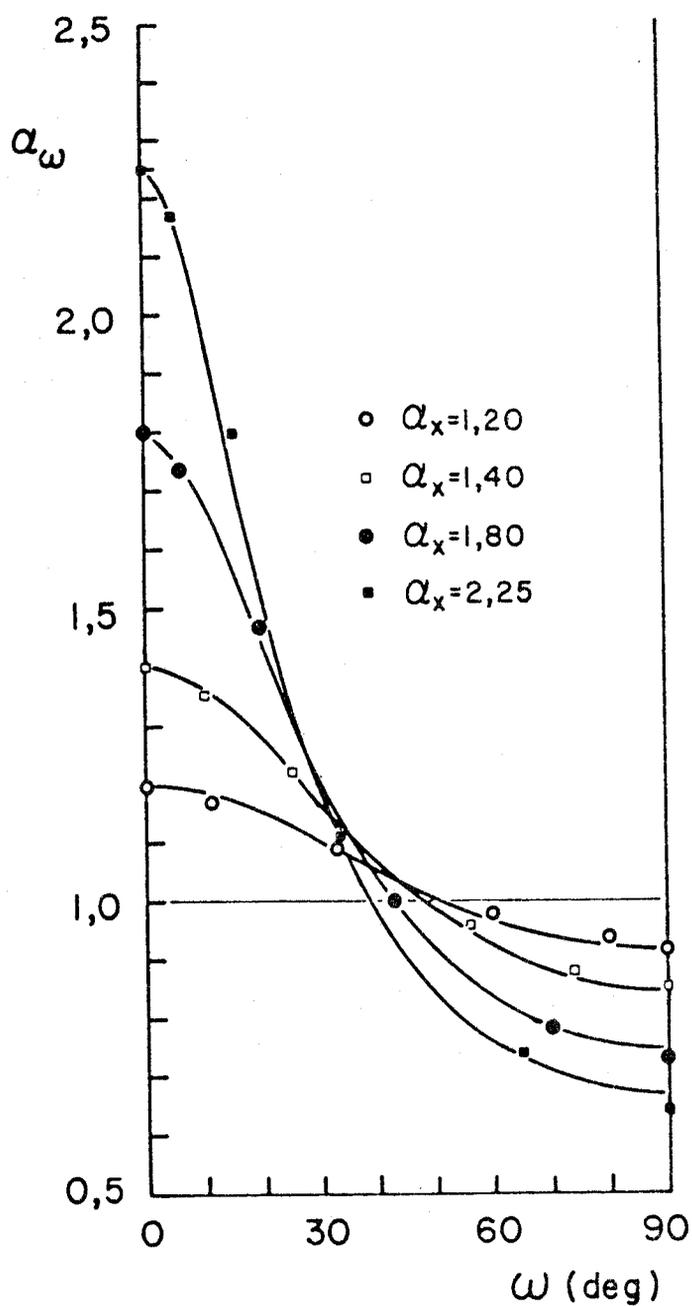


Figure 27. Graphique de variation du taux de déformation radial  $\alpha_\omega$  mesuré dans le plan d'un spécimen SBS-H de structure cylindrique, en fonction de l'angle polaire  $\omega$  pris par rapport à la direction de l'étirement, pour  $\alpha_x = 1,20$ ,  $1,40$ ,  $1,80$  et  $2,25$ . Les courbes théoriques sont représentatives de l'équation (17), pour chaque valeur de  $\alpha_x$ .

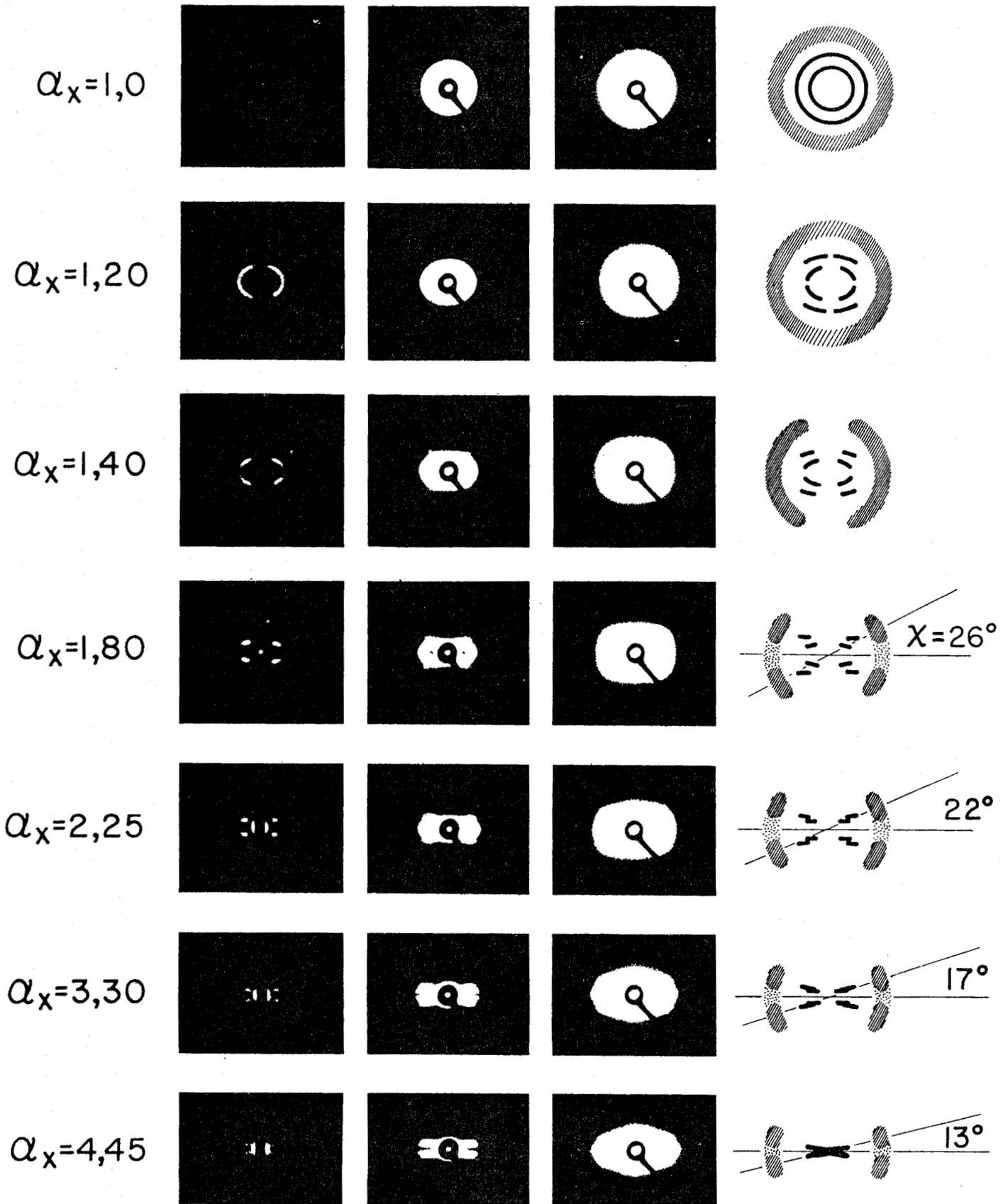


Figure 28. Clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H de structure cylindrique, pour différents taux d'étirement locaux (axe d'étirement vertical).

diffraction issus d'un spécimen SBS-H de structure cylindrique, en fonction du taux d'étirement local  $\alpha_x$ , variant de 1 à 4,45.

Les deux premiers ordres d'interférences, relatifs aux formes de plans {10} et {11} du réseau hexagonal à deux dimensions, deviennent rapidement des diagrammes de quatre taches (figure 28: 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> colonnes), indiquant une orientation préférentielle des cylindres de polystyrène dans une direction oblique par rapport à l'axe d'étirement. Cependant, avant de devenir des diagrammes de quatre taches, à  $\alpha_x \approx 1,8$ , ces deux interférences prennent une forme nettement elliptique qui traduit un changement des distances interréticulaires dans le même sens que la déformation macroscopique du matériau, telle que décrite sur la figure 27. Etant donné que l'intensité diffractée varie en fonction de l'angle de diffraction selon la relation (4), la distribution azimuthale de l'intensité des deux interférences, se trouve modifiée de manière non uniforme, cette modification n'ayant rien à voir avec le processus d'orientation des cylindres. Cet état de choses apparaît très bien sur les clichés de diffraction de la figure 28, au taux d'étirement  $\alpha_x = 1,20$  pour lequel on observe une extinction sur l'équateur de la deuxième interférence, alors que l'intensité sur l'équateur de la première interférence diminue de manière à peine perceptible. C'est une extinction accidentelle sur l'équateur qui affecte ainsi la réflexion {11}, lorsque l'angle de diffraction  $\theta_{11}$  se rapproche de la valeur correspondant au premier minimum de l'intensité diffractée (relation (4)). Hadziioannou et al.<sup>96</sup> ont noté un phénomène semblable dans une étude consacrée à la déformation d'un polymère triséquencé SIS, dont la structure mésomorphe cylindrique a été organisée

selon une texture hexagonale monocristalline, par une technique de cisaillement plan. Pour un spécimen irradié parallèlement à l'axe sénnaire et étiré perpendiculairement à cet axe, ils ont constaté que, parmi les six taches de réflexion issues de la forme de plans  $\{10\}$ , celles dont l'espacement réciproque diminue sont considérablement atténuées, au fur et à mesure de l'étirement.

Compte tenu de cette remarque, il est évident que les diagrammes de quatre taches, observés pour chacun des deux ordres d'interférences issus du spécimen SBS-H (figure 28), ne représentent pas fidèlement l'arrangement des cylindres. D'une part, la position des taches ne traduit pas réellement l'orientation des cylindres, d'autre part, les valeurs des espacements réciproques, associés aux maxima d'intensité de ces taches, ne sont pas exactement les valeurs qui correspondent aux maxima des distributions des espacements de Bragg dans le réseau déformé. Par conséquent, il ne nous est pas possible de décrire en détails le processus de déformation microscopique du spécimen SBS-H de structure cylindrique, à partir des ordres de diffraction interférentielle, comme nous l'avons fait dans la section I.5.1.2.1 pour le spécimen de structure lamellaire.

On peut seulement décrire qualitativement la déformation microscopique. Les cylindres de polystyrène parallèles conservent une organisation à deux dimensions au cours de l'étirement, puisqu'on observe distinctement les réflexions sur les deux formes de plans  $\{10\}$  et  $\{11\}$  du réseau hexagonal initial, jusqu'à  $\alpha_x = 2,25$ . Au-delà de ce taux d'étirement, la coalescence des deux réflexions, sous la forme d'un seul diagramme de quatre taches perpendiculaires à l'axe d'étirement, semble

indiquer la disparition de l'arrangement à deux dimensions des cylindres de polystyrène au profit d'une structure monopériodique selon l'axe d'étirement. On peut imaginer à ce stade une structure du type de celle que nous avons schématisée sur la figure 23d pour décrire la déformation microscopique du spécimen SBS-H de structure lamellaire. Notons que, dans une étude de diffusion de lumière aux petits angles, consacrée à la déformation d'un polymère SIS ( $w_{PS} = 0,30$ ) ayant une structure mésomorphe cylindrique, Daniewska et Picot<sup>67</sup> ont montré que les grains déformés ont effectivement une structure allongée selon l'axe de l'étirement, comme le suggère la figure 23d.

En ce qui concerne le troisième ordre de diffraction, correspondant au maximum d'ordre 1 de l'intensité diffractée par les cylindres de polystyrène indépendants (voir section I.4.1.1, figure 12), la troisième colonne de la figure 28 montre le développement d'une anisotropie qui confirme parfaitement le phénomène d'orientation des cylindres mentionné plus tôt. Tout d'abord, pour  $0 < \alpha_x < 1,4$ , l'extinction de cette diffraction dans la direction du méridien indique qu'une orientation grossière des cylindres, proche de la direction de l'étirement, se manifeste dans le premier stade de la déformation. Par la suite, un maximum d'intensité se dessine selon un azimuth  $\chi$  par rapport à l'équateur, qui traduit une orientation oblique des cylindres d'un angle  $\chi$  par rapport à l'axe de l'étirement. Ce maximum d'intensité, représenté sur les schémas de la quatrième colonne de la figure 28, n'est toutefois pas évident sur les clichés de la troisième colonne de cette même figure. Aussi, de façon à lever tout doute possible, nous avons tracé sur la figure 29 le profil

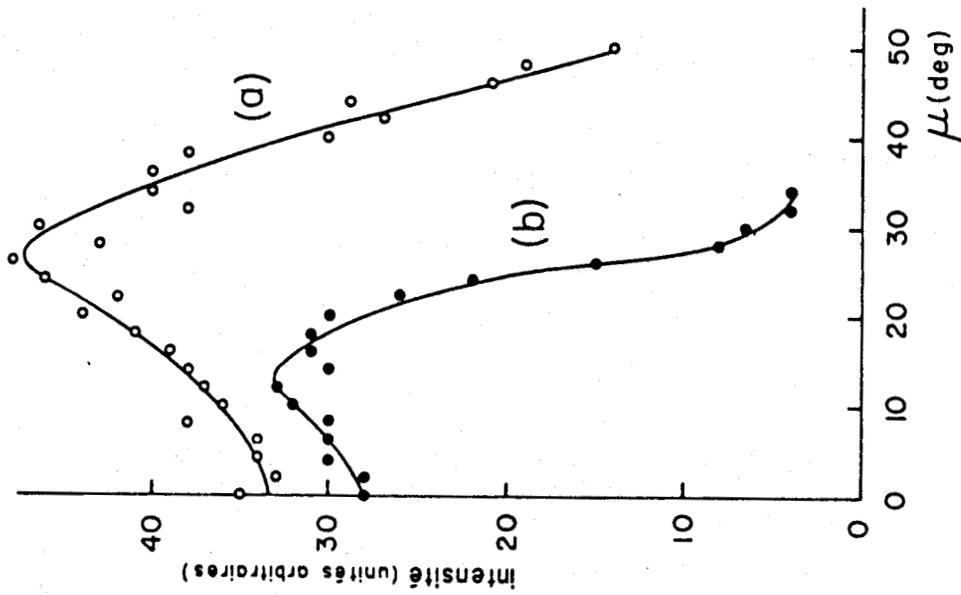


Figure 29. Profil azimuthal d'intensité à la crête du troisième ordre de diffraction issu d'un spécimen SBS-H de structure cylindrique, pour  $\alpha_x = 1,80$  (a) et 4,45 (b).

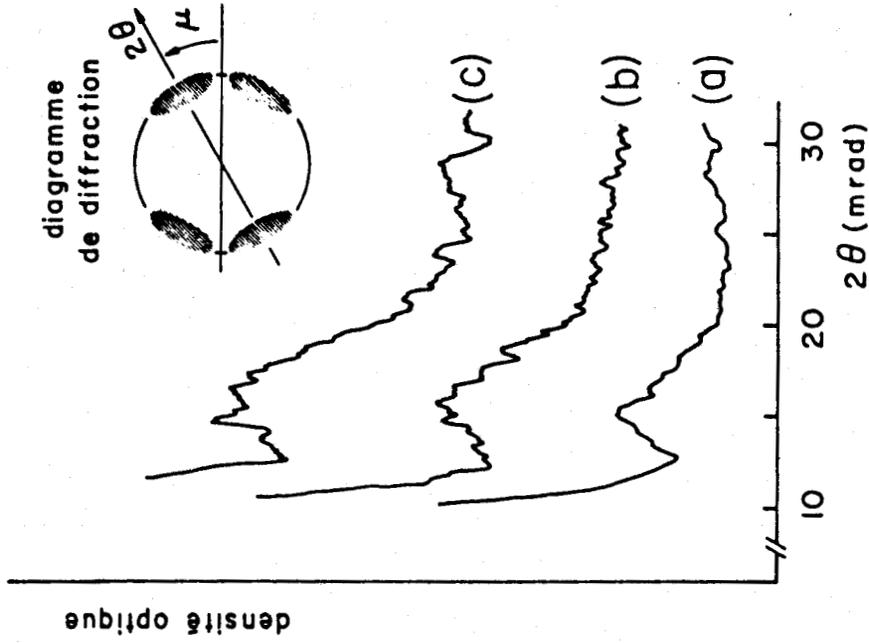


Figure 30. Profil radial d'intensité du troisième ordre de diffraction issu d'un spécimen SBS-H de structure cylindrique: (a)  $\alpha_x = 1$ , (b)  $\alpha_x = 1,80$  ( $\mu = 26^\circ$ ) et (c)  $\alpha_x = 4,45$  ( $\mu = 13^\circ$ ).

particules indépendantes).

Sur la figure 31, nous avons représenté l'image objet et l'image réciproque d'un cylindre incliné d'un angle  $\alpha$  par rapport à un axe vertical  $\Delta$  (représentant l'axe d'étirement), dans trois situations différentes du point de vue de l'angle polaire  $\phi$  défini par le faisceau incident de rayons  $X$  et la projection orthogonale du cylindre sur le plan équatorial. L'image réciproque du cylindre peut être schématisée par un disque plat et une série d'anneaux concentriques dont la normale commune  $N$  est parallèle à l'axe du cylindre. On n'a représenté sur la figure 31 que les ordres 0 et 1 de l'image réciproque du cylindre. Le diagramme de diffraction apparaît en trait renforcé à l'intersection de l'image réciproque et du plan de réflexion, la distribution de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction étant décrite rigoureusement par l'équation (4). Sur la figure 31a, l'angle polaire du cylindre est  $\phi = 90^\circ$  et l'azimut du diagramme de diffraction est égal à l'angle d'inclinaison  $\alpha$  du cylindre par rapport à l'axe vertical  $\Delta$ . Sur la figure 31b, l'angle polaire  $\phi$  est nul et le diagramme de diffraction est équatorial. La figure 31c représente une situation intermédiaire entre celles des figures 31a et 31b, l'angle polaire  $\phi$  étant compris entre 0 et  $90^\circ$ . L'azimut  $\mu$  du diagramme de diffraction correspond, dans l'espace objet, à la projection orthogonale de l'angle  $\alpha$  sur le plan normal au faisceau de rayons  $X$  (plan parallèle au plan de réflexion). L'angle  $\mu$  est relié à l'angle  $\alpha$  par l'équation suivante:

$$\tan \mu = \tan \alpha \sin \phi. \quad (23)$$

Dans ces conditions, pour un système constitué de particules cylindriques inclinées d'un angle  $\alpha$  par rapport à un axe donné, et réparties tout autour

azimuthal d'intensité à la crête du troisième ordre de diffraction, pour les deux taux d'étirement  $\alpha_x = 1,80$  et  $4,45$ . Les deux courbes de cette figure sont établies à partir de balayages microdensitométriques, effectués radialement sur les clichés de diffraction, selon des azimuths variant de  $0$  à  $50^\circ$  à partir de l'équateur. Par cette figure 29, le maximum azimuthal d'intensité du troisième ordre de diffraction se trouve parfaitement démontré.

Nous avons rapporté, sur la figure 30, les tracés microdensitométriques du troisième ordre de diffraction, enregistrés pour les deux spécimens étirés à  $\alpha_x = 1,80$  et  $4,45$ , ainsi que pour le spécimen non déformé. Dans le cas des spécimens déformés, les courbes correspondent chacune au balayage effectué selon l'azimuth du maximum d'intensité. Cette figure 30 montre l'invariance de l'angle de diffraction de la troisième raie, en fonction du taux d'étirement, et confirme ainsi l'identification que nous avons faite antérieurement de celle-ci au premier ordre de diffraction par les cylindres de polystyrène indépendants.

Malgré l'apparition du maximum d'intensité selon un azimuth  $\chi$  caractéristique de chaque taux d'étirement  $\alpha_x \geq 1,8$ , on observe toujours une intensité significative sur l'équateur du troisième ordre de diffraction (figure 28). Ceci pourrait indiquer à prime abord qu'un certain nombre de cylindres de polystyrène s'orientent parallèlement à l'axe de l'étirement. En fait, on peut montrer facilement qu'une population de cylindres, parfaitement orientés d'un angle donné  $\chi$  par rapport à un axe fixe, et distribués tout autour de cet axe, donneront toujours lieu à une diffraction équatoriale par rapport à cet axe (du point de vue de la diffraction par les

de cet axe, on observera une diffraction continue sur toute la gamme d'azimuths  $\mu$ , variant de 0 à  $\chi$ , de part et d'autre de l'équateur.

Cependant, la fraction des cylindres donnant lieu à la diffraction d'azimuth  $\mu$  donné n'est pas uniforme sur toute la gamme  $0 < \mu < \chi$ . Nous avons démontré en appendice 3, dans l'hypothèse d'une répartition uniforme des cylindres autour de l'axe d'étirement, en vertu de la symétrie de révolution de la déformation, que la fonction de distribution normalisée des cylindres selon l'angle  $\mu$  est exprimée par la relation

$$f(\mu) = 1/[90(1 - (\tan \mu/\tan \chi)^2)^{\frac{1}{2}} \tan \chi \cos^2 \mu] \text{ en deg}^{-1} \quad (24)$$

La courbe de variation de cette fonction est tracée sur la figure 32. Cette figure montre clairement que la densité de population des cylindres orientés, dont l'angle de projection  $\mu$  tend vers l'angle d'inclinaison  $\chi$  (voir figure 31), est de beaucoup supérieure au reste de la distribution. De ce fait, l'intensité diffractée sans interférence par l'ensemble des cylindres orientés doit être continue sur le domaine des azimuths  $0 < \mu < \chi$  et présenter un maximum pour  $\mu = \chi$ .

Par conséquent, le maximum azimuthal d'intensité qui caractérise le premier ordre de diffraction par les particules indépendantes du spécimen SBS-H, pour chaque valeur de  $\alpha_\chi \geq 1,8$  (figure 28), est bien représentatif de l'orientation des cylindres de polystyrène par rapport à l'axe de l'étirement. L'intensité observée sur l'équateur de cet ordre de diffraction ne signifie pas nécessairement qu'une fraction importante des cylindres se trouve orientée le long de l'axe de l'étirement.

Notons que ce phénomène n'intervient pas dans le cas de particules lamellaire. Ce point a été souligné par Guinier et Fournet<sup>97</sup> comme un moyen de caractériser la forme des micelles cristallins dans les fibres

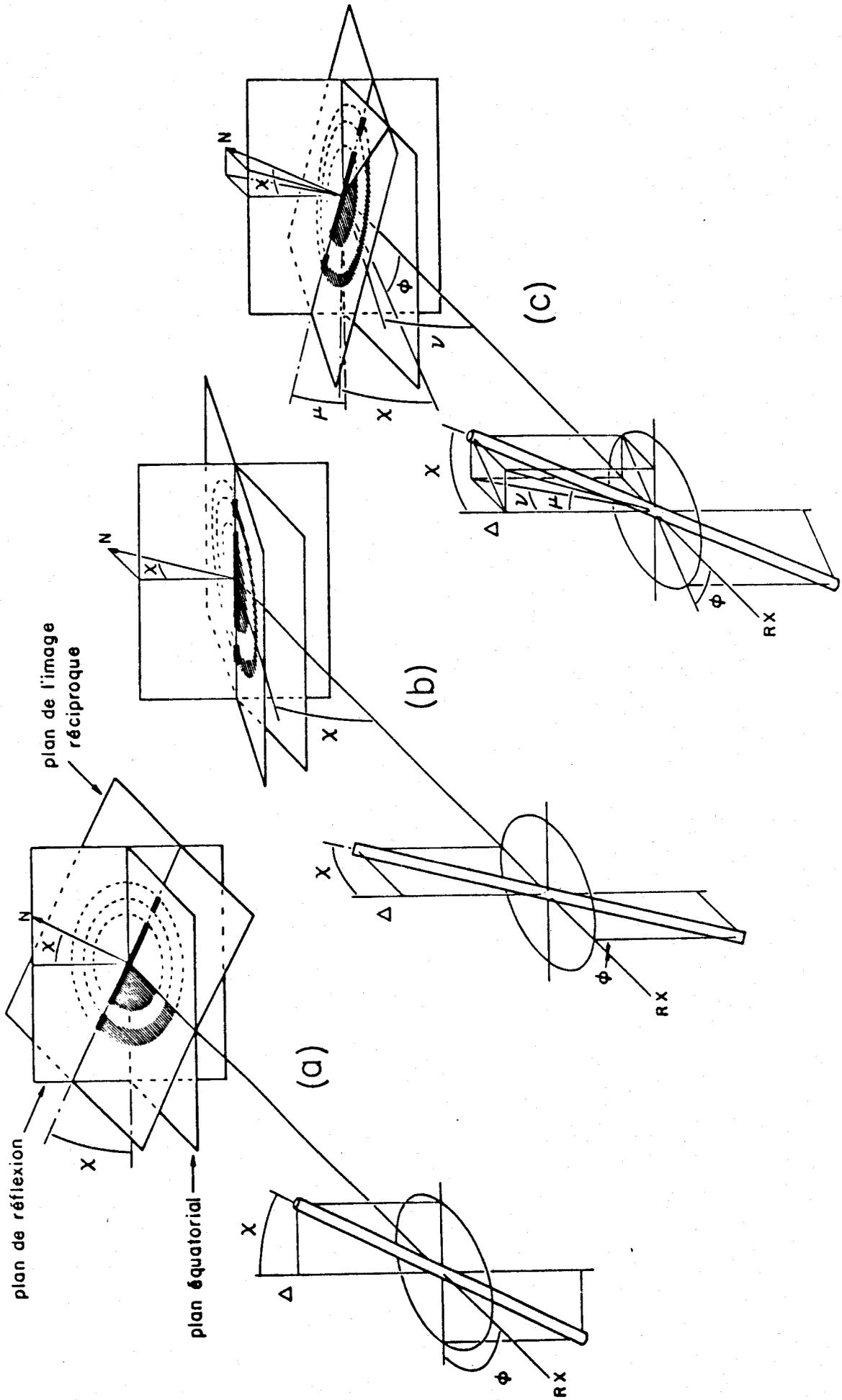


Figure 31. Représentation schématique de la diffraction par un cylindre faisant un angle  $\chi$  avec un axe perpendiculaire au faisceau incident, pour différentes orientations du cylindre par rapport au faisceau ( voir le texte pour les détails).

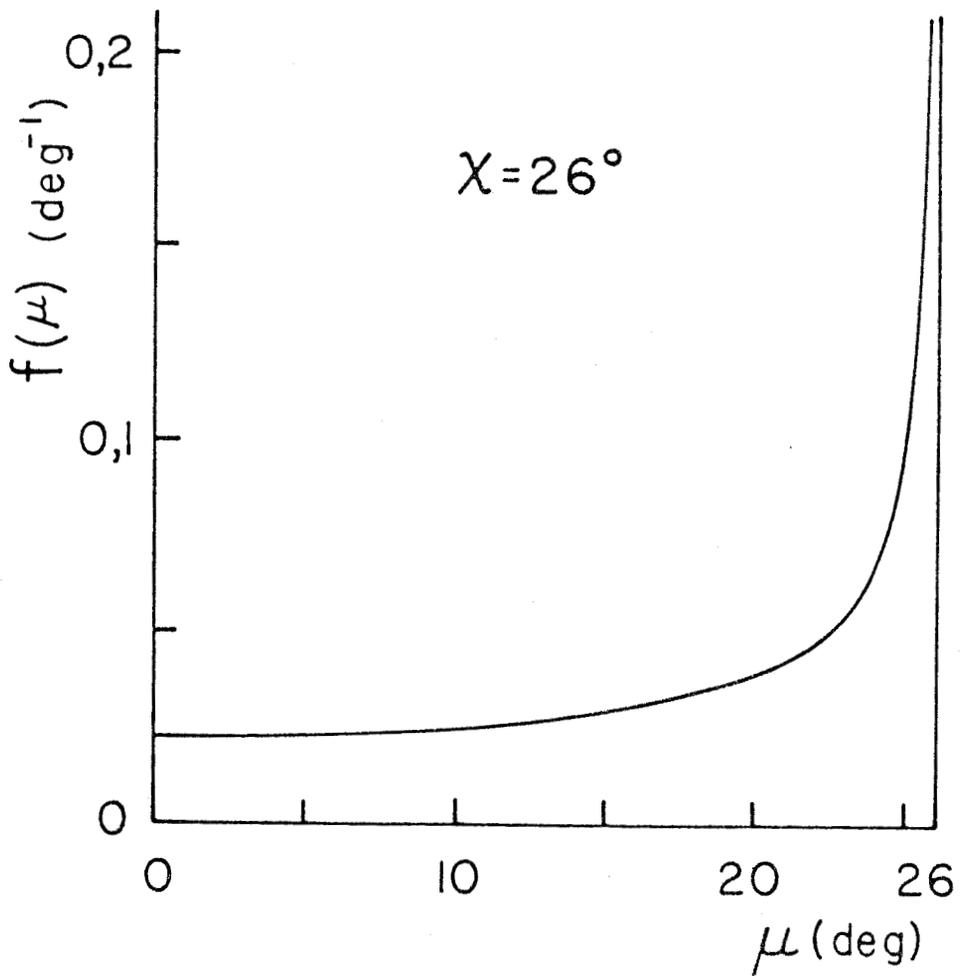


Figure 32. Courbe de distribution normalisée des cylindres, en fonction de l'angle  $\mu$  défini sur la figure 31, pour une population de cylindres inclinés d'un angle  $\chi=26^\circ$  par rapport à un axe fixe et répartis uniformément autour de cet axe (d'après l'équation (24)).

naturelles, à partir de l'analyse de la diffraction centrale supposée sans interférence. Néanmoins, c'est à notre connaissance la première fois qu'une vérification expérimentale de ce comportement est rapportée pour des particules diffractantes cylindriques.

#### I.5.2.2.2 Discussion du processus d'orientation

De la même manière que nous l'avons fait dans le cas du spécimen SBS-H de structure lamellaire (section I.5.1.2.2), l'orientation des cylindres de polystyrène peut être interprétée comme un état d'équilibre entre les forces de cisaillement exercées sur les grains par la matrice caoutchouteuse intergranulaire et les forces de réaction des grains face à leur déformation.

D'une part, nous avons constaté, qu'à la suite d'une déformation à un taux d'étirement  $\alpha_x = 4,45$ , un spécimen relaxé quelques minutes à la température ambiante donne des anneaux de diffraction uniformes, absolument semblables à ceux du même spécimen non déformé. Cette preuve du réarrangement complet de la structure mésomorphe initiale du matériau témoigne que les grains conservent leur intégrité. La plupart des dislocations et des ruptures de la microphase de polystyrène doivent être localisées dans les régions intergranulaires ou mal organisées qui sont l'objet de concentrations de contraintes, et qui ne donnent pas lieu à la diffraction.

D'autre part, les grains constitués de cylindres parallèles rigides, baignant dans un milieu élastomère, sont mécaniquement anisotropes, tout comme les grains lamellaires. La variation du module de Young, en fonction de l'orientation des cylindres, a d'ailleurs été mesurée par Folkes et Keller<sup>95</sup> sur un polymère triséquencé SBS, ayant une texture hexagonale

monocristalline et une composition voisine de celle du spécimen SBS-H. Arridge et Folkes ont complété ces mesures ultérieurement.<sup>98</sup> La courbe de variation établie par ces auteurs montre une brusque augmentation du module de Young, lorsque l'orientation des cylindres fait un angle inférieur à  $20^{\circ}$  par rapport à l'axe d'étirement, exactement comme la courbe théorique établie pour un modèle lamellaire<sup>95,98</sup> (figure 25).

Ainsi, tandis que les forces de cisaillement transmises sur les grains par la matrice intergranulaire caoutchouteuse tendent à orienter les cylindres de polystyrène dans le sens de l'étirement, l'augmentation très rapide du module de Young tend à les tenir écartés de cette direction. L'orientation des particules rigides se fait plus graduellement que dans le spécimen de structure lamellaire, en raison de l'augmentation beaucoup plus lente de la contrainte macroscopique en fonction du taux d'étirement (figure 7). L'orientation préférentielle des cylindres de polystyrène n'apparaît distinctement qu'à  $\alpha_x = 1,80$ , leur angle d'inclinaison étant alors  $\chi = 26^{\circ}$  environ (figures 28 et 29a). L'accroissement de la contrainte macroscopique qui accompagne l'étirement ultérieur entraîne une diminution de l'angle d'inclinaison des cylindres,  $\chi$  variant de  $26^{\circ}$  à  $13^{\circ}$  quand le taux d'étirement  $\alpha_x$  passe de 1,80 à 4,45 (figure 28).

#### I.5.2.2.3 Loi de la déformation

Bien que les deux premiers ordres de diffraction interférentielle, observés sur la figure 28, ne permettent pas d'établir exactement le processus de déformation microscopique du spécimen SBS-H de structure cylindrique, il est possible d'établir le taux de changement,  $\alpha^d$ ,

de la distance interréticulaire associée à la première interférence (réflexion {10}), dans le domaine d'angle polaire  $\omega$  où cette interférence existe. Les valeurs expérimentales de  $\alpha^d$ , déterminées pour les quatre taux d'allongement  $\alpha_x = 1,20$  ,  $1,40$  ,  $1,80$  et  $2,25$  , sont rapportées sur la figure 33, où elles sont comparées avec les courbes de variation théoriques, établies d'après la relation (22), pour une transformation affine et isochore ayant une symétrie de révolution autour de l'axe x (appendice 2). Il ne fait aucun doute que ces dernières propriétés caractérisent aussi la déformation microscopique du spécimen SBS-H, tant les valeurs expérimentales concordent bien avec les courbes théoriques, à l'instar de la déformation macroscopique( section I.5.2.1).

### I.5.3 Spécimen SBS-H de structure mésomorphe sphérique

#### I.5.3.1 Comportement macroscopique

Nous avons vu, au cours de l'étude mécanique (section I.3.1.2), que le spécimen SBS-H de structure sphérique, préparé dans l'heptane, se comporte comme un élastomère parfait dont les microdomaines isolés de polystyrène assurent la réticulation physique sans créer d'effet de charge notable.

Comme pour les deux autres spécimens, nous avons mesuré localement le taux de déformation radial  $\alpha_\omega$  dans le plan du film, et représenté sa variation en fonction de l'angle polaire  $\omega$  sur la figure 34, pour les quatre taux d'allongement locaux  $\alpha_x = 1,20$  ,  $1,40$  ,  $1,80$  et  $2,30$ . Encore une fois, les valeurs expérimentales concordent très bien avec les courbes théoriques qui caractérisent une déformation affine et isochore, ayant une

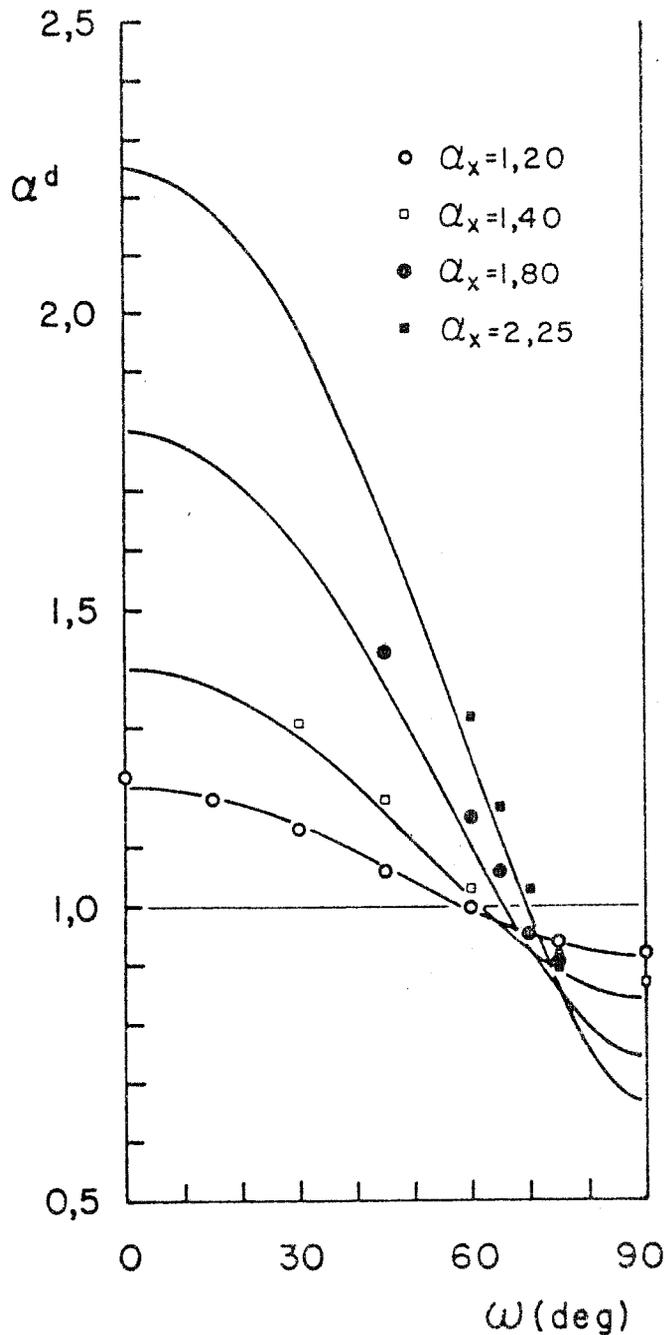


Figure 33. Graphique de variation du taux de changement,  $\alpha^d$ , de la distance interréticulaire associée à la première réflexion issue d'un spécimen SBS-H de structure cylindrique, en fonction de l'angle polaire  $\omega$  pris par rapport à la direction de l'étirement, pour  $\alpha_x = 1,20$ ,  $1,40$ ,  $1,80$  et  $2,25$ . Les courbes théoriques sont représentatives de l'équation (22), pour chaque valeur de  $\alpha_x$ .

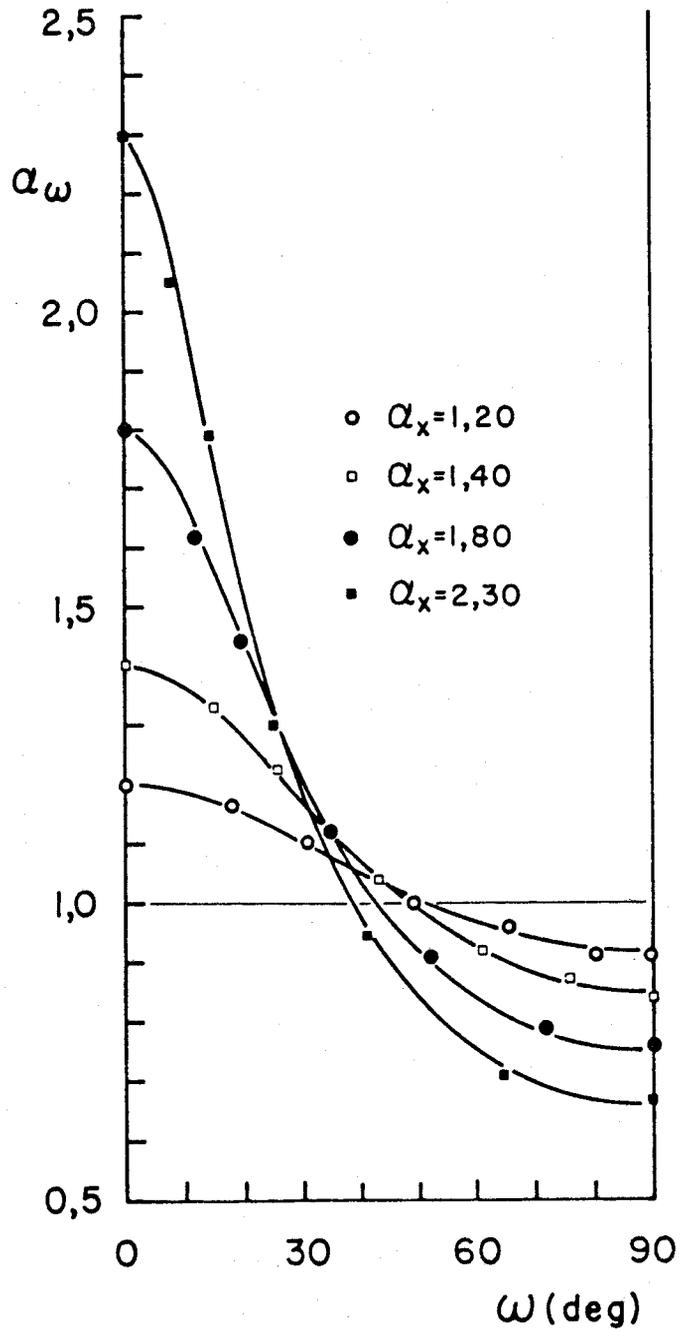


Figure 34. Graphique de variation du taux de déformation radial  $\alpha_\omega$  mesuré dans le plan d'un spécimen SBS-H de structure sphérique, en fonction de l'angle polaire  $\omega$  pris par rapport à la direction de l'étirement, pour  $\alpha_x = 1,20$ ,  $1,40$ ,  $1,80$  et  $2,30$ . Les courbes théoriques sont représentatives de l'équation (17), pour chaque valeur de  $\alpha_x$ .

symétrie de révolution (relation (17)). C'est donc dire que la matrice souple de polybutadiène hydrogéné se comporte comme un caoutchouc conventionnel dans la masse.

### I.5.3.2 Comportement microscopique

#### I.5.3.2.1 Analyse et interprétation des clichés de diffraction

Les clichés de diffraction des rayons X aux petits angles issus du spécimen SBS-H de structure sphérique sont reproduits sur la figure 35, en fonction du taux d'allongement local  $\alpha_x$  variant de 1 à 3,46. Les première et deuxième colonnes de clichés montrent, pour des temps d'exposition différents, l'évolution du premier ordre de diffraction rapporté initialement sur la figure 13, alors que la troisième colonne retrace l'évolution du deuxième ordre de diffraction. Les schémas de la quatrième colonne regroupent l'information contenue dans les trois clichés rapportés pour chaque étirement. Ces schémas contiennent aussi des détails qui apparaissent progressivement sur les clichés de diffraction, au fur et à mesure de l'étirement, mais qui ne sont malheureusement pas mis en relief à leur juste valeur dans les reproductions photographiques.

La transformation elliptique du premier ordre de diffraction démontre bien l'origine interférentielle de ce dernier. La première colonne de clichés de la figure 35 montre que la partie équatoriale de cet ordre de diffraction disparaît rapidement avec l'étirement croissant, par suite de son entrée en coïncidence avec le premier minimum de l'intensité diffractée par les particules sphériques indépendantes. Mais sur les clichés plus exposés de la deuxième colonne, on peut constater

que l'extinction équatoriale ne se produit totalement qu'à partir de  $\alpha_x = 1,80$ .

Les clichés de la troisième colonne de la figure 35 montrent, pour leur part, que le deuxième ordre de diffraction rapporté initialement sur la figure 13 demeure parfaitement circulaire, son intensité étant par ailleurs pratiquement uniforme pour chaque étirement. Ceci est l'évidence que cet ordre de diffraction constitue le premier maximum de l'intensité diffractée indépendamment par des particules isotropes, en l'occurrence des sphères de polystyrène. Parallèlement, la partie centrale saturée des clichés de la troisième colonne de la figure 35 est identifiable au maximum central de la diffraction par des sphères indépendantes. Cette interprétation est d'ailleurs parfaitement conforme à la simulation optique de la diffraction par une ou plusieurs sphères.<sup>99,100</sup>

Un examen plus détaillé du deuxième ordre de diffraction permet de noter une modulation de l'intensité qui témoigne de la présence d'interférences elliptiques concentriques. Ces interférences se retrouvent très nettement au niveau de la région centrale de diffraction, comme on peut le constater sur les deux premières colonnes de clichés de la figure 35, outre la première interférence déjà bien identifiée. Une première interférence secondaire fait son apparition dans la région centrale du cliché de la deuxième colonne, à  $\alpha_x = 1,40$ , et une deuxième interférence secondaire dans le cliché de la première colonne, à  $\alpha_x = 2,30$ . On n'observe que la partie méridienne de ces interférences, en raison de l'extinction accidentelle partielle créée par le premier minimum de l'intensité diffractée par les sphères.

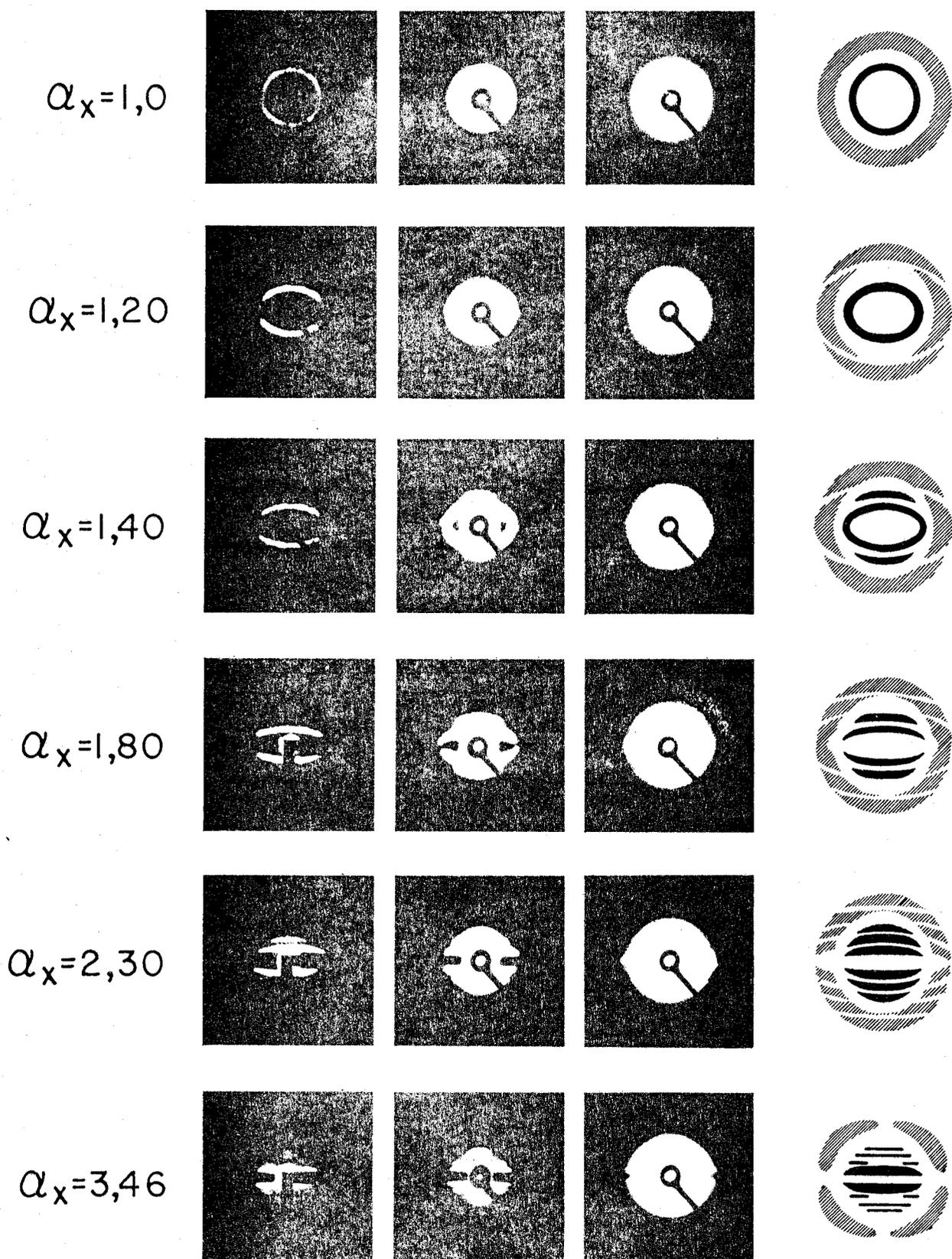


Figure 35. Clichés de diffraction des rayons X aux petits angles d'un spécimen SBS-H de structure sphérique, pour différents taux d'étirement locaux (axe d'étirement vertical).

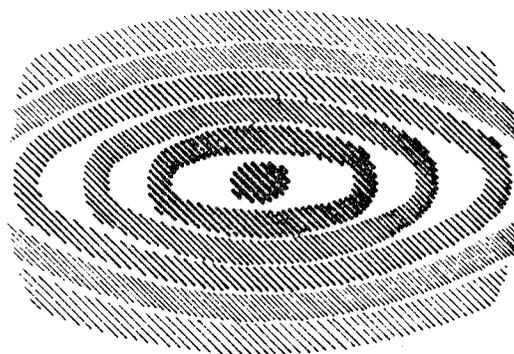
L'ensemble des informations concernant les interférences est regroupé sur les schémas de la quatrième colonne de la figure 35. Chaque schéma peut être décrit comme le produit de l'intensité diffractée indépendamment par les sphères indéformables et d'une série d'interférences elliptiques concentriques, issues de l'arrangement de ces sphères. Le principe de ce produit de composition est décrit sur la figure 36, en rapport avec les clichés de diffraction observée sur la figure 35 pour  $\alpha_x = 2.30$ . L'intensité diffractée par les sphères indépendantes est décrite par l'équation de Rayleigh (relation (5)), alors que les interférences elliptiques obéissent à la loi de Bragg (équation (1)). La forme des interférences est naturellement due à la déformation du réseau au cours de l'étirement.

Cette analyse du spécimen SBS-H de structure sphérique, soumis à l'étirement, nous permet de distinguer sans ambiguïté la diffraction interférentielle de la diffraction issue des particules indépendantes, et encore une fois nous citerons la diffraction optique au crédit de notre interprétation. Il semble que l'atténuation des interférences, avec l'augmentation de l'angle de Bragg, soit à l'origine de l'apparition distincte du maximum d'ordre 1 de la diffraction par les particules sphériques indépendantes, ces dernières ne pouvant pas établir facilement de réseau régulier à grande distance, en raison de leurs faibles interactions. Mc Intyre et al.,<sup>101</sup> ainsi que Kawai et al.,<sup>70,102</sup> partagent entièrement ce point de vue.

Il est à noter que, pour  $\alpha_x = 3,46$  (figure 35), le spécimen SBS-H adopte une structure complexe qui pourrait éventuellement être élucidée à l'aide de la simulation optique.<sup>100</sup>



(a)



(b)



(c)

Figure 36. Schéma de principe du produit de composition de la diffraction par des sphères indéformables et des interférences issues de leur réseau déformé (axe d'étirement vertical):  
(a) intensité diffractée par des sphères indépendantes et indéformables,  
(b) intensité issue de l'arrangement des sphères,  
(c) intensité résultante.

### I.5.3.2.2 Détermination d'un arrangement rationnel des sphères

Nous avons souligné dans la section précédente que l'étirement du spécimen SBS-H de structure sphérique fait apparaître des interférences secondaires dont on ne pouvait soupçonner l'existence sur le spécimen non étiré. Seuls les espacements de Bragg des deux premières interférences secondaires sont mesurables avec précision, dans l'axe du méridien. Les rapports  $d_1/d_n$ , où  $d_1$  est l'espacement de Bragg de la première interférence et  $d_n$  celui de chaque interférence secondaire, sont rapportés dans le tableau IV, pour les trois taux d'allongement  $\alpha_x = 1,40$ , 1,80 et 2,30.

Tableau IV: Rapport  $d_1/d_n$  des espacements de Bragg mesurés dans la direction du méridien, pour les trois premières interférences issues du spécimen SBS-H de structure sphérique, à différents taux d'étirement.

$\alpha_x$	$d_1/d_2$	$d_1/d_3$
1,40	1,60	-
1,80	1,66	-
2,30	1,75	2,32

La discussion qui suit a pour but de mettre en évidence un mode d'arrangement des sphères de polystyrène dans le spécimen SBS-H, qui soit à la fois rationnel vis-à-vis de l'architecture moléculaire et de la nature du polymère, et susceptible de produire des raies de diffraction caractérisées par des rapports  $d_1/d_n$  en accord avec les valeurs rapportées dans le tableau IV.

Quelle que soit la structure mésomorphe d'un polymère séquencé, les microdomaines de la phase la plus dispersée sont entourés uniformément d'une couche de l'autre phase, de telle sorte que les microdomaines premier-voisins sont maintenus à égale distance les uns des autres. Cette proposition, déjà formulée par Hoffmann et al.<sup>102a</sup>, s'applique aussi bien aux polymères biséquencés qu'aux triséquencés. En effet, dans le cas des polymères triséquencés, la probabilité pour qu'une séquence B soit ancrée sur deux microdomaines A deuxième-voisins l'un de l'autre est négligeable,<sup>78</sup> de telle sorte que les interactions se limitent aux premier-voisins, comme dans le cas des biséquencés. Par conséquent, les microdomaines doivent logiquement s'organiser selon un arrangement de type compact. C'est ainsi que, sans exception, les microdomaines lamellaires se rangent parallèlement les uns aux autres, et les microdomaines cylindriques en réseau hexagonal à deux dimensions. Cependant, dans le cas des polymères séquencés à structure sphérique, les nombreuses études effectuées par diffraction des rayons X ou des neutrons aux petits angles et par microscopie électronique font ressortir une prédominance d'exemples d'arrangements de type non-compact ( cubique simple ou centré )<sup>12,74,76,79,102,102b,102c,102d</sup> en comparaison aux exemples d'arrangements de type compact.<sup>103,103a,103b</sup> L'analyse un peu plus détaillée de ces travaux ne permet malheureusement pas de faire ressortir une quelconque corrélation entre le type d'arrangement adopté et la structure moléculaire, la nature chimique ou la composition des matériaux. Il est à noter que l'ambiguïté existe aussi bien sur le plan expérimental que théorique puisque Meier<sup>75,78</sup> et Helfand et al.<sup>104</sup> ont choisi le modèle à structure compacte pour établir leurs théories thermodynamiques de la séparation de phases dans les polymères séquencés à structure sphérique, alors que Leibler<sup>104a</sup> a montré pour sa part que la structure cubique centrée était plus stable que les autres structures.

Il existe différents réseaux réguliers de type compact qui se distinguent les uns des autres par le mode d'empilement des plans compacts de sphères, les deux plus simples d'entre eux étant le réseau hexagonal compact et le réseau cubique à faces centrées. Ces deux réseaux n'ont qu'une très faible différence d'énergie, et à la limite aucune si les interactions se limitent aux premier-voisins.<sup>105</sup> Or, comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, c'est précisément ce type d'interactions qui règne entre les microdomaines des polymères séquencés. Aussi, dans le spécimen SBS-H de structure mésomorphe sphérique, susceptible d'adopter un arrangement compact des sphères de polystyrène, aucune force ne tend à établir de succession régulière dans l'empilement des plans de base. On doit donc s'attendre à un réseau correspondant à un empilement aléatoire de plans compacts, lequel peut être défini comme un réseau hexagonal compact comprenant de nombreuses fautes d'empilement aléatoires. Ces fautes d'empilement créent localement un réseau cubique à faces centrées.

Du point de vue de la diffraction des rayons X,<sup>105,106</sup> l'intensité des réflexions  $(h k l)$  du réseau hexagonal compact satisfaisant à la condition

$$h - k = 3n \quad (25)$$

où  $n$  est un entier, doit théoriquement demeurer inchangée lorsqu'on introduit des fautes d'empilement, l'intensité des autres réflexions étant d'autant plus faible que les fautes sont nombreuses. Les plans de réflexion du réseau hexagonal compact, pour lesquels l'intensité diffractée n'est pas influencée par les fautes d'empilement, sont nécessairement les plans de réflexion communs avec le réseau cubique à faces centrées qui se crée dans les zones de défaut. Cette propriété ressort parfaitement du

tableau V où sont énumérés les plans de réflexion caractéristiques du réseau hexagonal compact (h.c.) et du réseau cubique à faces centrées (c.f.c.), accompagnés du rapport de leur espacement de Bragg à celui des plans compacts ( $d_{002}/d_{hkl}$  pour le h.c. et  $d_{111}/d_{hkl}$  pour le c.f.c.). Les plans de réflexion communs aux deux réseaux sont bien les plans du réseau hexagonal compact vérifiant la relation (25). Ce sont les principaux plans de réflexion du réseau hexagonal compact contenant de nombreuses fautes d'empilement (empilement aléatoire de plans compacts).

Le rapport  $d_{002}/d_{110} = 1,63$  caractéristique du deuxième plan de réflexion de ce réseau est très voisin du rapport  $d_1/d_2$ , calculé pour la deuxième raie interférentielle, issue du spécimen SBS-H de structure sphérique, pour les étirements  $\alpha_x = 1,40$  et  $1,80$  (tableau IV). Notons que cette comparaison n'a de sens que dans la mesure où, étant donné l'affinité de la déformation du réseau que nous verrons dans la section suivante, les valeurs caractéristiques des rapports  $d_{002}/d_{hkl}$  du tableau V doivent se conserver pour toute direction dans le réseau déformé. Par contre, pour l'étirement  $\alpha_x = 2,30$ , le rapport  $d_1/d_2$  du tableau IV s'écarte de la valeur théorique correspondante du tableau V, ainsi que le rapport  $d_1/d_3$  caractéristique de la troisième raie (tableau IV) qui pourrait regrouper les troisième et quatrième réflexions du réseau modèle (tableau V).

Le modèle proposé n'en est pas pour autant remis en cause car, d'une part, les rapports observés ne peuvent vraiment pas être associés à un autre type de réseau, tel cubique centré ou cubique simple, en raison notamment de l'absence inexplicable de plusieurs réflexions, et d'autre part, les écarts de ces rapports aux valeurs théoriques caractéristiques du modèle peuvent être expliqués raisonnablement. En effet, comme nous

Tableau V: Plans de réflexion caractéristiques des réseaux hexagonal compact (h.c.) et cubique à faces centrées (c.f.c.) accompagnés du rapport de leur espacement de Bragg à celui des plans compacts ( d'après la référence 107).

h.c.		c.f.c.	
hkl	$d_{002}/d_{hkl}$	hkl	$d_{111}/d_{hkl}$
100	0,94		
* 002	1	111	1
101	1,07		
		200	1,15
102	1,37		
* 110	1,63	220	1,63
103	1,77		
200	1,88		
* 112	1,91	311	1,91
201	1,95		
* 004	2	222	2
202	2,13		
104	2,21		
		400	2,31
203	2,41		
120	2,49		
		331	2,52
121	2,54		
* 114	2,58	204	2,58

\* : plans de réflexion communs aux deux réseaux, qui constituent les principaux plans de réflexion du réseau hexagonal compact contenant de nombreuses fautes d'empilement (leurs indices vérifient la relation  $h-k=3n$ , où  $n$  est un entier).

l'avons déjà mentionné dans la section I.5.1.2.1, à propos du spécimen SBS-H de structure lamellaire, une dissymétrie dans la distribution des distances de Bragg d'une famille de plans réticulaires provoque un déplacement des différents ordres de réflexion issus de cette famille, le déplacement étant d'autant plus grand que l'ordre de réflexion est élevé.<sup>94</sup> Dans le cas présent, le simple fait qu'une dissymétrie puisse s'établir dans la distribution des distances de Bragg de chacune des familles de plans, au cours de la déformation, suffit à expliquer les écarts observés entre les valeurs expérimentales des rapports du tableau IV et les valeurs théoriques des rapports du tableau V, pour  $\alpha_x = 2,30$ .

En résumé, le réseau défini par l'empilement de plans compacts de sphères, selon une succession aléatoire, constitue un modèle parfaitement rationnel pour l'arrangement des microdomaines dans le spécimen SBS-H de structure mésomorphe sphérique, étant donné qu'il satisfait aux trois propriétés indépendantes suivantes:

- toutes les sphères de polystyrène ont le même environnement de premier-voisins équidistants, conformément à la nature isotrope de la matrice caoutchouteuse, sur le plan des interactions d'origine entropique qu'elle exerce sur les sphères de polystyrène proche voisines,

- les raies de diffraction d'origine interférentielle sont cohérentes avec les réflexions théoriques du réseau proposé,

- la valeur du rayon des sphères de polystyrène calculée sur la base de ce réseau, à partir de la première interférence issue de l'échantillon non déformé, est en très bon accord avec la valeur obtenue à partir des deux

raies de diffraction Rayleigh (section I.4.1.1), soient respectivement 9,3 et 9,7 nm.

En ce qui concerne le troisième point, nous avons supposé, initialement (section I.4.1.1), que la première raie observée correspondait à la réflexion {100} du réseau hexagonal compact. Or il s'avère maintenant que cette première raie est associée aux plans compacts {002}. La valeur du rayon des sphères de polystyrène corrigée en conséquence, soit 9,9 nm, concorde mieux encore avec la valeur déduite des raies de diffraction Rayleigh.

#### I.5.3.2.3 Loi de la déformation

A partir des clichés de diffraction des deux premières colonnes de la figure 35, il est possible de déterminer l'espacement de Bragg associé au premier ordre de diffraction, pour différentes valeurs de l'angle polaire  $\omega$  variant de 0 à  $90^\circ$  à partir du méridien. La déformation microscopique peut alors être exprimée par le taux de changement de l'espacement de Bragg,  $\alpha^d = d_1^d / d_1^0$ , où  $d_1^0$  est l'espacement de Bragg mesuré avant la déformation. La variation de  $\alpha^d$ , en fonction de l'angle polaire  $\omega$ , est représentée sur la figure 37, pour les taux d'étirement macroscopiques  $\alpha_x = 1,20$ ,  $1,40$ ,  $1,80$  et  $2,30$ . Les courbes théoriques qui apparaissent aussi sur la figure 37 sont représentatives de la relation (22) exprimant le taux de changement,  $\alpha_\omega^d$ , de la distance interréticulaire d'une famille de plans soumise à une transformation affine, isochore et de symétrie révolutive autour de l'axe x (appendice 2). La coïncidence remarquable des valeurs expérimentales de  $\alpha^d$  avec les courbes théoriques de variation

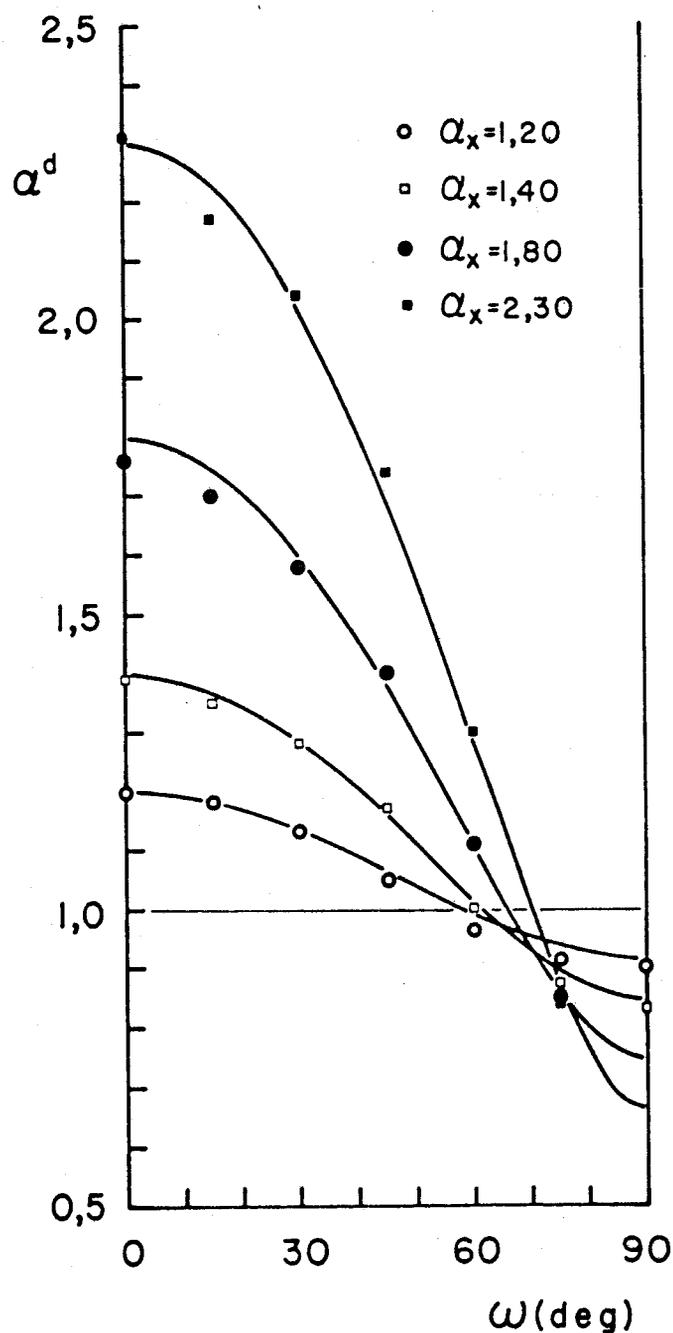


Figure 37. Graphique de variation du taux de changement,  $\alpha^d$ , de la distance interréticulaire associée à la première réflexion issue d'un spécimen SBS-H de structure sphérique, en fonction de l'angle polaire  $\omega$  pris par rapport à la direction de l'étirement, pour  $\alpha_x = 1,20$ ,  $1,40$ ,  $1,80$  et  $2,30$ . Les courbes théoriques sont représentatives de l'équation (22), pour chaque valeur de  $\alpha_x$ .

de  $\alpha_{\omega}^d$  indiquent sans équivoque que la déformation microscopique possède bien les propriétés de la transformation décrite précédemment.

Nous tenons à souligner le fait que, pour que le paramètre expérimental  $\alpha^d = d_1/d_1^0$  vérifie la relation théorique (22), il faut absolument que la période  $d_1$  soit une distance interréticulaire et non pas une distance entre premier-voisins, contrairement à ce qui a été souvent postulé dans des études relatives à des polymères séquencés de structure mésomorphe sphérique.<sup>70,101,102,102c</sup> Ce résultat est parfaitement conforme au point de vue de Guinier et Fournet, relatif à l'interprétation des maxima d'interférences observés en diffraction des rayons X aux petits angles.<sup>108</sup> Si, éventuellement,  $d_1$  était une distance entre premier-voisins,  $\alpha^d$  serait susceptible de vérifier la relation (17). Or, les courbes représentatives des deux fonctions (17) et (22) ne peuvent en aucune manière être confondues, comme on peut le constater en comparant les courbes des figures 34 et 37.

#### I.5.4 Discussion

Bien que très différents, les processus de déformation des trois spécimens du polymère triséquencé SBS-H ont en commun le caractère affine et isochore (coefficient de Poisson de 0,5), aussi bien sur le plan macroscopique local qu'à l'échelle microscopique. Ceci indique clairement que la matrice élastomère se déforme comme un caoutchouc dans la masse, et que, par conséquent, l'ancrage des séquences élastomères sur les microdomaines rigides ne crée aucune restriction aux mouvements de ces dernières, quelle que soit la structure mésomorphe.

Dans une étude visant à décrire l'anisotropie mécanique d'un polymère SBS ( $w_{PS} = 0,25$ ) ayant une structure mésomorphe cylindrique et une texture hexagonale monocristalline, à l'aide de modèles très élaborés de la théorie des microcomposites, Arridge et Folkes<sup>98</sup> ont été amenés à attribuer indirectement un coefficient de Poisson de 0,37 à la matrice de polybutadiène. Ce résultat laisse supposer que la phase de polybutadiène se dilate avec l'étirement, et indique, selon les auteurs, que les séquences de polybutadiène n'obéissent pas à la loi de déformation classique du caoutchouc, probablement en raison du fait que les dimensions des microdomaines sont comparables aux dimensions moléculaires. D'un autre côté, les résultats morphologiques obtenus par Hadziioannou et al.,<sup>96</sup> dans une étude concernant la déformation réversible d'un polymère SIS ( $w_{PS} = 0,30$ ) de même structure que le polymère SBS étudié par Arridge et Folkes, contrastent singulièrement avec les conclusions de ces derniers auteurs. En effet, en raison de l'invariance de volume du spécimen SIS, observée aussi bien à l'échelle microscopique que macroscopique, lors de l'étirement perpendiculaire à l'axe des cylindres, on peut conclure que la valeur directe du coefficient de Poisson de la matrice de polyisoprène est voisine de 0,5.

A la suite du travail de Arridge et Folkes,<sup>98</sup> Odell et Keller<sup>109</sup> ont néanmoins constaté que le spécimen SBS de texture monocristalline se déforme de façon quasi isochore après que les cylindres de polystyrène aient été rompus au moyen d'un étirement préalable, effectué parallèlement à l'axe des cylindres. La mesure directe du coefficient de Poisson est dans ce cas de 0,48.

Le caractère affine de la déformation microscopique de la phase caoutchouteuse, observé sur les trois spécimens du polymère SBS-H, pour des taux d'étirement allant jusqu'à 2,3, est un autre point remarquable. Cette propriété est aussi caractéristique du spécimen SBS de texture monocristalline, étudié par Odell et Keller,<sup>109</sup> pour des taux d'étirement n'excédant pas 1,20 dans la direction perpendiculaire à l'axe des cylindres. Dans le cas du spécimen SIS de texture monocristalline, étudié par Hadziioannou et al.,<sup>96</sup> la déformation de la maille hexagonale obéit à la loi de transformation affine jusqu'à un taux d'étirement de 1,5, perpendiculairement à l'axe des cylindres. Ces mêmes auteurs ont montré, par ailleurs, que le cisaillement simple de ce même spécimen, selon une famille de plans cristallographiques, produit une déformation affine de la maille hexagonale, pour des angles de cisaillement allant jusqu'à 50°.<sup>110</sup>

Il est intéressant de souligner, qu'en dépit des processus irréversibles de rupture qui affectent la phase de polystyrène dans les spécimens SBS-H de structure mésomorphe lamellaire et cylindrique, ces derniers retrouvent la quasi-totalité de leur structure originale lorsqu'ils sont relaxés après des étirements respectifs à  $\alpha_x = 4$  et  $\alpha_x = 4,45$  (voir les sections I.5.1.2.1 et I.5.2.2.2). La forte proportion de phase élastomère dans le polymère SBS-H est certainement un facteur qui facilite le retour des fragments des microdomaines rigides dans leur position et leur orientation originales. Mais ce phénomène laisse néanmoins supposer que les fragments des microdomaines n'ont pas subi de déformation plastique importante. Il semble bien que ce ne soit pas le cas si les deux phases occupent des volumes comparables.<sup>87</sup>

## I.6 Conclusion à la première partie

L'effet dit "de solvant", qui se retrouve souvent sur les propriétés mécaniques des polymères triséquencés élastomères, préparés par évaporation du solvant à partir d'une solution, est essentiellement un effet de structure. L'affinité relative du solvant de préparation envers les séquences de nature chimique différentes est un facteur de première importance dans le processus de formation de la structure mésomorphe en solution. Il est parfaitement clair que, lors de la démixtion, le partage du solvant entre les deux phases modifie l'encombrement relatif des séquences de nature chimique différente qui gouverne la formation de la structure mésomorphe. Une fois le matériau microcomposite séché, son comportement mécanique dépend de la répartition des contraintes dans chacune des phases, au gré de la structure mésomorphe.

C'est la conclusion à laquelle nous a amené l'étude des polymères triséquencés SBS-H et SIS-H. En mettant à profit la technique d'évaporation du solvant à partir d'une solution, ces deux matériaux ont pu être préparés sous plusieurs formes mésomorphes dans lesquelles la microphase de polystyrène est d'autant plus continue que l'affinité du solvant est grande à son égard. Ces différentes formes mésomorphes sont parfaitement définies, et la diffraction des rayons X aux petits angles nous a permis de montrer que les microdomaines de polystyrène y sont sphériques, cylindriques ou lamellaires.

Les propriétés mécaniques des différentes formes des deux matériaux s'avèrent être le reflet direct de leur structure mésomorphe. La phase rigide de polystyrène est, en effet, d'autant plus sollicitée

mécaniquement que sa structure est continue. Elle ne donne aucun effet de charge notable lorsqu'elle est dispersée sous forme de sphères. Sous forme cylindrique, elle agit comme les charges de noir de carbone dans les caoutchoucs vulcanisés. Sous forme lamellaire continue, elle impose au matériau un comportement comparable à celui d'un thermoplastique renforcé par un élastomère.

L'étude des métamorphoses microscopiques des différentes formes du matériau SBS-H, sous l'effet d'un étirement simple, met en relief la complexité du mécanisme de la déformation dans les spécimens de structure lamellaire et cylindrique. Il semble que le mécanisme de déformation de plus basse énergie (principe de Le Chatelier) soit à l'origine de la rotation et du cisaillement concertés des grains mécaniquement anisotropes. Malgré les restrictions de mouvements que ce processus impose à la matrice élastomère, celle-ci se déforme microscopiquement selon une loi de transformation affine et isochoire qui caractérise la déformation des caoutchoucs dans la masse. En ce qui concerne le spécimen dont les microdomaines de polystyrène sphériques jouent uniquement le rôle de noeud de réticulation, il n'est pas du tout surprenant de constater que le réseau de sphères se déforme selon cette même loi qui lui est imposée par la matrice élastomère.

## DEUXIÈME PARTIE

### ÉTUDE D'UN POLYMÈRE TRISÉQUENCÉ SEMI-CRISTALLIN POLY [BUTADIÈNE-b-ISOPRÈNE-b-BUTADIÈNE] HYDROGÉNÉ

La synthèse et l'étude des propriétés physiques d'un polymère triséquencé à extrémités cristallines s'inscrit dans le cadre général d'une meilleure connaissance du comportement spécifique de chaque phase au sein des caoutchoucs thermoplastiques microcomposites. Le matériau auquel nous nous sommes intéressés est un polymère triséquencé poly[butadiène-b-isoprène-b-butadiène] hydrogéné, désigné BIB-H. Le mode d'enchaînement 1,4 prépondérant du substrat polydiénique obtenu par voie anionique confère aux séquences de polybutadiène hydrogéné la structure équivalente d'un polyéthylène de basse densité. Ainsi, le polymère séquencé BIB-H se distingue du polymère SIS-H, étudié dans la première partie de ce travail, par la substitution de séquences de polybutadiène hydrogéné semi-cristallin aux séquences de polystyrène vitreux. Nous espérons ainsi mettre en relief les propriétés spécifiques à la phase rigide semi-cristalline, ses avantages ou ses inconvénients par rapport à une phase vitreuse.

Des polymères séquencés de dérivés éthyléniques, comportant des séquences cristallines et des séquences élastomères, peuvent être préparés par catalyse Ziegler-Natta.<sup>111-113</sup> Cependant, bien que plus laborieuse, la méthode consistant à hydrogéner des polymères séquencés de diènes

obtenus par voie anionique a l'avantage de conduire à des matériaux de structure, composition et masse moléculaire bien définies. Des matériaux préparés selon cette technique ont déjà fait l'objet de plusieurs travaux<sup>114,115</sup> et brevets,<sup>116-118</sup> mais, malgré leur intérêt à la fois technologique et fondamental, aucune étude n'a été entreprise de manière aussi systématique que celles consacrées aux SIS et SBS. C'est ce que nous nous proposons de faire ici.

## II.1 Synthèse et caractérisation du polymère triséquencé BIB-H et de l'homopolymère parent PB-H

### II.1.1 Synthèse anionique des substrats BIB et PB

#### II.1.1.1 Considérations générales

La polymérisation anionique est une technique de prédilection pour la synthèse des polymères séquencés.<sup>119</sup> La stabilité des carbanions permet la polymérisation séquentielle de différents monomères, mais la pureté des polymères synthétisés est conditionnée par l'absence de tout agent de terminaison ou de couplage, tels H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>. Cela nécessite une purification particulièrement soignée des monomères, du solvant et de l'amorceur, et l'utilisation d'appareils de verre scellés sous vide secondaire. De la cinétique de polymérisation dépend la polymolécularité des produits: l'indice de polymolécularité est d'autant plus faible que la vitesse d'amorçage est grande devant la vitesse de propagation, lors de la polymérisation de chaque monomère. Lorsque cette condition est remplie, la vitesse de polymérisation est régie par la réaction de propagation. En particulier, lors de la polymérisation de l'isoprène (I) ou du

butadiène (B) en solvant non polaire, le taux de conversion du monomère peut être évalué en intégrant les équations cinétiques suivantes,<sup>120,121</sup>

$$d[I]/dt = - k_I [I] [C]^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

$$d[B]/dt = - k_B [B] [C]^{1/6} \quad (27)$$

qui expriment la vitesse de disparition du monomère en fonction des concentrations du monomère [I] ou [B] et de celle des centres actifs [C]. Pour des concentrations en centres actifs de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  M, les constantes de vitesse à 298 K sont<sup>120,121</sup>

$$k_I = 0,04 \text{ l}^{\frac{1}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \text{ min}^{-1} \quad (28)$$

$$k_B = 0,007 \text{ l}^{1/6} \text{ mol}^{-1/6} \text{ min}^{-1} \quad (29)$$

#### II.1.1.2 Conditions expérimentales

La polymérisation anionique des diènes dans les solvants hydrocarbonés conduit à des polymères de microstructure 1,4 prépondérante (ce détail est très important au stade de l'hydrogénation de notre polymère séquencé). Cependant, l'inhomogénéité de microstructure que les alcanes confèrent aux polydiènes<sup>122,123</sup> nous a amené à choisir le benzène comme solvant de polymérisation, au détriment semble-t-il de la teneur en microstructure 1,4, aussi bien pour le polybutadiène<sup>124</sup> que pour le polyisoprène.<sup>120,125</sup> L'optimisation de la vitesse d'amorçage a dicté pour sa part le choix du sec-butyllithium comme amorceur. La synthèse proprement dite et la purification préalable des réactifs sont décrites dans la partie expérimentale.

### II.1.1.3 Caractérisation moléculaire

La caractérisation complète du polymère séquencé BIB a nécessité la synthèse de deux matériaux de référence, un homopolybutadiène, PB, et un polymère biséquencé, IB, constitué d'une séquence de polybutadiène amorcée sur une courte séquence de polyisoprène. La masse moléculaire moyenne en nombre et la fraction pondérale en polybutadiène des matériaux sont regroupées dans le tableau VI.

Tableau VI: Masse moléculaire moyenne en nombre,  $\overline{M}_n$ , et fraction pondérale en polybutadiène,  $w_{PB}$ , des polymères BIB, PB et IB.

	$\overline{M}_n \times 10^{-5}$	$w_{PB}$
BIB	1,57	0,27
PB	0,56	1
IB	0,35	0,91*

\* Evalué à partir des données de synthèse, compte tenu de la formation d'homopolyisoprène.

La microstructure et la composition du polymère BIB ont été établies à partir des résonances du spectre RMN<sup>1</sup>H représenté sur la figure 36. L'attribution de ces résonances aux divers types de protons est faite d'après Bovey.<sup>125</sup> La séquence de polyisoprène a la microstructure suivante:

71% 1,4-cis, 20% 1,4-trans et 9% 3,4.

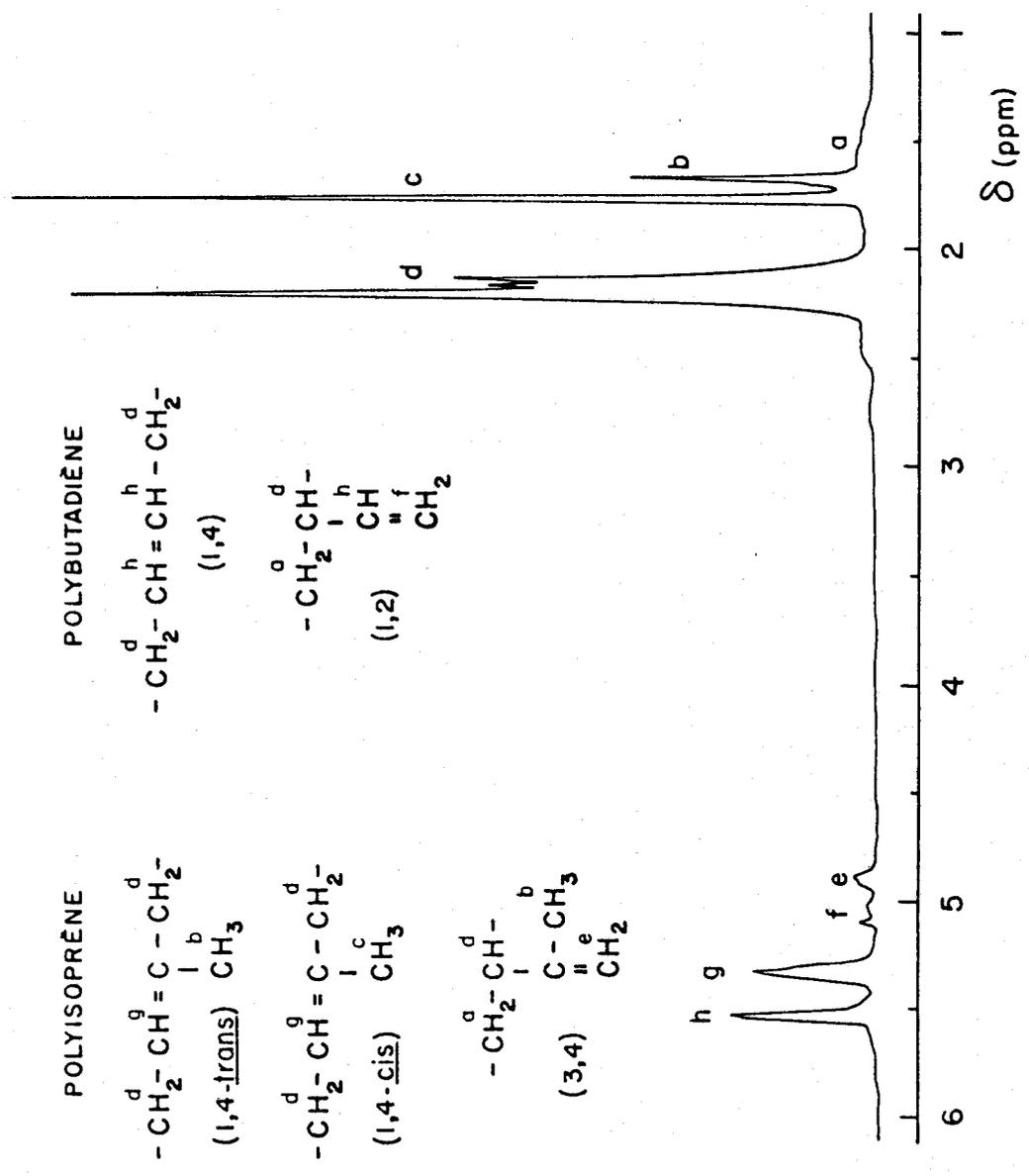


Figure 38. Spectre RMN <sup>1</sup>H à 220 MHz du polymère BIB. Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport à la résonance du tétraméthylsilane.

La microstructure des séquences de polybutadiène est la même que celle de l'homopolybutadiène PB, soit: 90% 1,4-(cis et trans) et 10% 1,2.

Les courbes d'élution en chromatographie sur gel perméable (CGP) des trois polymères BIB, PB et IB sont représentées sur la figure 39, en comparaison avec celles d'un homopolystyrène, PS standard ( $\overline{M}_n = 1,10 \times 10^5$ ,  $\overline{M}_p/\overline{M}_n = 1,02$ ), et d'un homopolyisoprène de faible masse moléculaire, PI anionique ( $\overline{M}_n = 3,5 \times 10^3$ ). Le polymère BIB apparaît peu polydispersé en masse moléculaire et dépourvu d'impureté macromoléculaire, tout au moins d'homopolybutadiène qui aurait pu résulter de la désactivation des premières séquences "vivantes" de polybutadiényllithium lors de l'addition de l'isoprène. D'autre part, la faible polymolécularité des échantillons PB et IB montre que les réactions d'amorçage du butadiène, respectivement sur le butyllithium et le polyisoprényllithium, se font très rapidement dans les conditions de synthèse choisies. On peut en conclure que les séquences de polybutadiène du polymère BIB sont elles aussi peu polydispersées individuellement. Il en est de même pour la séquence centrale de polyisoprène en regard de la faible polymolécularité globale du polymère BIB.

Toutefois, la courbe d'élution du polymère IB (figure 39) révèle la présence d'une impureté macromoléculaire de faible masse moléculaire. La comparaison avec la courbe d'élution de l'homopolyisoprène de référence PI, de masse moléculaire  $\overline{M}_n = 3,5 \times 10^3$ , montre que cette impureté n'est autre que de l'homopolyisoprène, de masse moléculaire  $\overline{M}_n \approx 3,1 \times 10^3$ , issu de la désactivation partielle des chaînes "vivantes" de polyisoprényllithium lors de l'addition du butadiène. Ceci tendrait à

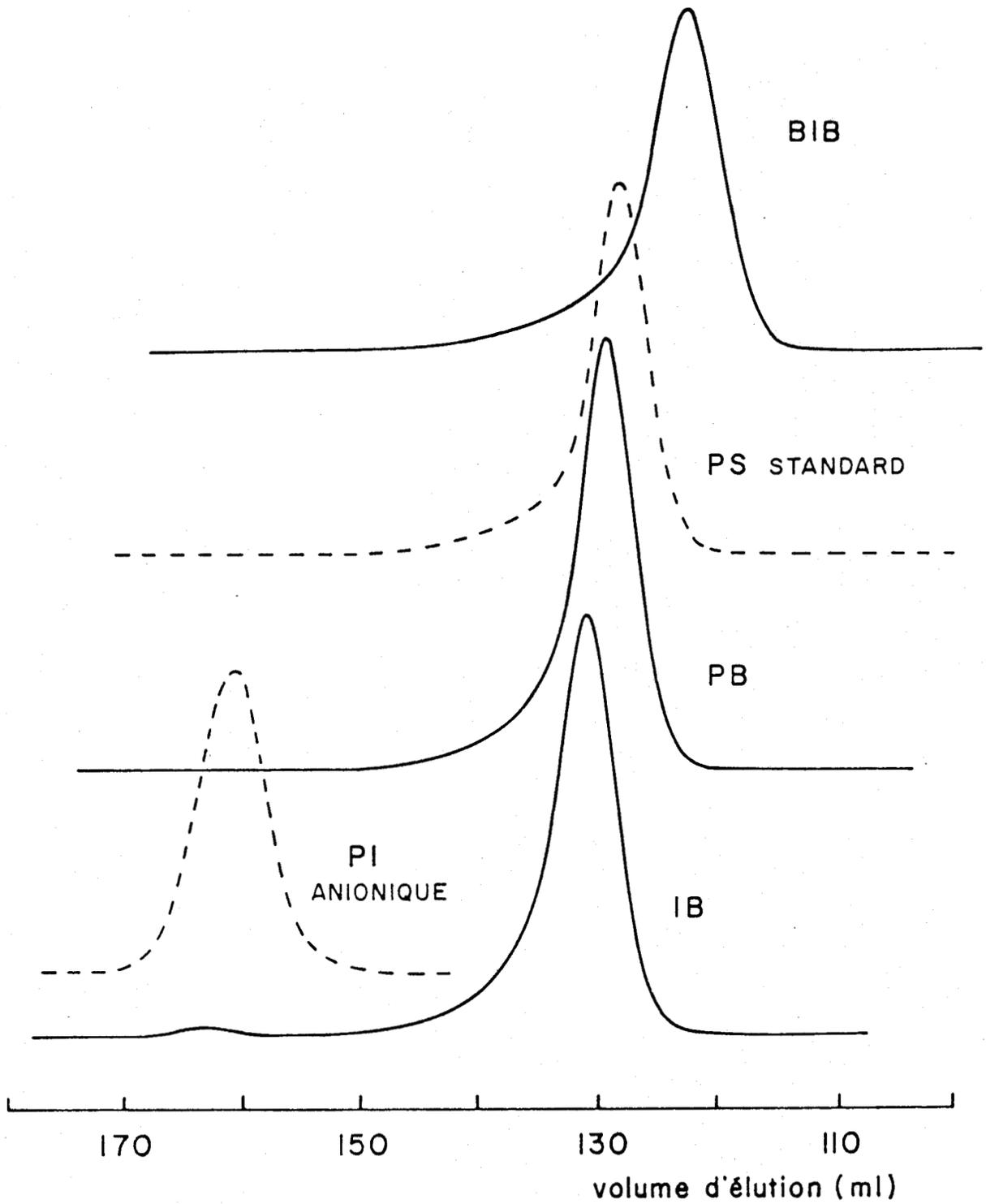


Figure 39. Courbes d'élution chromatographique sur gel perméable des polymères BIB, PB et IB, d'un homopolystyrène PS standard ( $\overline{M}_n = 1,10 \times 10^5$ ,  $\overline{M}_p/\overline{M}_n = 1,02$ ) et d'un homopolyisoprène PI anionique ( $\overline{M}_n = 3,5 \times 10^3$ ). Solvant: tétrahydrofurane à 308K.

indiquer la présence d'agents de terminaison dans le butadiène, dans une concentration de  $3,5 \times 10^{-4}$  (mole d'agent de terminaison/mole de butadiène). Le polymère triséquencé BIB ayant été préparé à partir de la même réserve de butadiène, de fortes présomptions pèsent quant à sa contamination par 12% en poids de polymère biséquencé BI résultant de la désactivation partielle des chaînes "vivantes, lors de l'addition de la deuxième fraction de butadiène. Cette contamination pourrait affecter les propriétés mécaniques du polymère hydrogéné BIB-H, comme c'est le cas pour d'autres caoutchoucs thermoplastiques triséquencés. 38,127 Elle n'est cependant pas directement détectable sur la courbe d'élution CGP (figure 39), par suite de l'effet d'étalement et de chevauchement avec le pic principal. D'un autre côté, la mesure de la masse moléculaire du polymère BIB, plus forte que la valeur prévue à partir des données de synthèse, soit  $1,57 \times 10^5$  contre  $1,40 \times 10^5$ , est une preuve de la désactivation du butyllithium lors de la première addition de butadiène, et confirme la présence dans le butadiène d'agents de terminaison dans la même concentration que celle mentionnée précédemment.

## II.1.2 Hydrogénation des substrats BIB et PB

### II.1.2.1 Considérations générales

L'hydrogénation complète des polydiènes a pour effet d'accroître considérablement leur résistance à l'oxydation et de modifier plus ou moins leurs propriétés physiques. Les produits d'hydrogénation des polydiènes substitués et des polybutadiènes riches en structure vinylique sont comparables à des copolyoléfinés amorphes, 128-130 élastomères

à la température ambiante. Par contre, le polybutadiène 1,4 hydrogéné est l'homologue du polyéthylène et par conséquent semi-cristallin.<sup>131-133</sup>

L'avènement des catalyseurs solubles d'hydrogénation des oléfines<sup>134,135</sup> a permis de surmonter les problèmes rencontrés avec les catalyseurs hétérogènes.<sup>136</sup> Ces catalyseurs solubles du type Ziegler sont des complexes métalliques résultant de la réduction d'un sel organique d'un métal de transition par un alkylaluminium. L'activité optimum des catalyseurs est obtenue pour des rapports  $AlR_3/métal$  de l'ordre de 3 à 4,<sup>135,137</sup> mais la nature des complexes et le mécanisme d'hydrogénation des insaturations ne sont pas tout à fait élucidés.<sup>137,138</sup> Néanmoins, l'efficacité incomparable de ces catalyseurs leur vaut une place de premier plan parmi les techniques d'hydrogénation des polydiènes.

#### II.1.2.2 Conditions expérimentales

Le couple triéthylaluminium/éthyl-2-hexanoate de cobalt (II), utilisé par Falk,<sup>115</sup> a été choisi pour l'hydrogénation du polymère séquencé BIB et de l'homopolybutadiène PB. Si ce dernier a pu être hydrogéné dans les conditions douces de température et de pression, mentionnées par Falk (325 K; 0,5 MPa),<sup>115</sup> le polymère BIB a requis une pression légèrement plus élevée (1 MPa) pour son hydrogénation complète, comme cela se pratique couramment.<sup>117,118,139</sup> La nécessité de cette pression plus élevée a comme origine la plus grande résistance à l'hydrogénation des séquences de polyisoprène par rapport au polybutadiène, qui tient au degré de substitution des doubles liaisons C=C.<sup>115,136,137</sup> D'autre part, la masse moléculaire plus élevée est sans contredit un facteur de ralentissement à la réaction d'hydrogénation.<sup>136</sup> Le rapport molaire Al/Co

a été fixé à 3 et le rapport Co/C=C à 0,2. La procédure d'hydrogénation est décrite dans la partie expérimentale.

### II.1.2.3 Caractérisation moléculaire

Sur les spectres RMN<sup>1</sup>H du polymère séquencé hydrogéné BIB-H et de l'homopolybutadiène hydrogéné PB-H représentés sur la figure 40, la disparition des résonances entre 1,5 et 2,3 ppm montre l'absence de toute trace d'insaturation résiduelle. Pour fins de comparaison, le spectre d'un homopolyisoprène hydrogéné PI-H<sup>130</sup> est aussi représenté sur la figure 40. La superposition irrésolvable des résonances propres aux deux types de séquences du polymère séquencé BIB-H apparaît à la fois dans les régions méthylrique et méthylénique. Néanmoins, les microstructures des séquences du polymère séquencé et des homopolymères hydrogénés peuvent être déterminées à partir des microstructures de leurs substrats insaturés, déjà mentionnées dans la section II.1.1.3. Ainsi, le polyisoprène hydrogéné PI-H peut être considéré comme un copolymère alterné éthylène-propylène, comportant 3,5% en mole d'unités méthyl-3-butène-1 réparties statistiquement. L'absence de tacticité confère au polyisoprène hydrogéné les propriétés d'un élastomère. D'autre part, le polybutadiène hydrogéné PB-H peut être considéré comme un copolymère statistique éthylène-butène-1 comportant 94% en mole d'éthylène. Ce résultat est en parfait accord avec la valeur de 30 groupements éthyles pour 1000 atomes de carbone dans la chaîne évaluée à partir du spectre du polybutadiène hydrogéné de la figure 40. Il s'agit là d'un type de polyéthylène de basse densité. Le polymère séquencé BIB-H est par conséquent analogue à un polymère séquencé poly[éthylène-b-(éthylène-co-propylène)-b-éthylène].

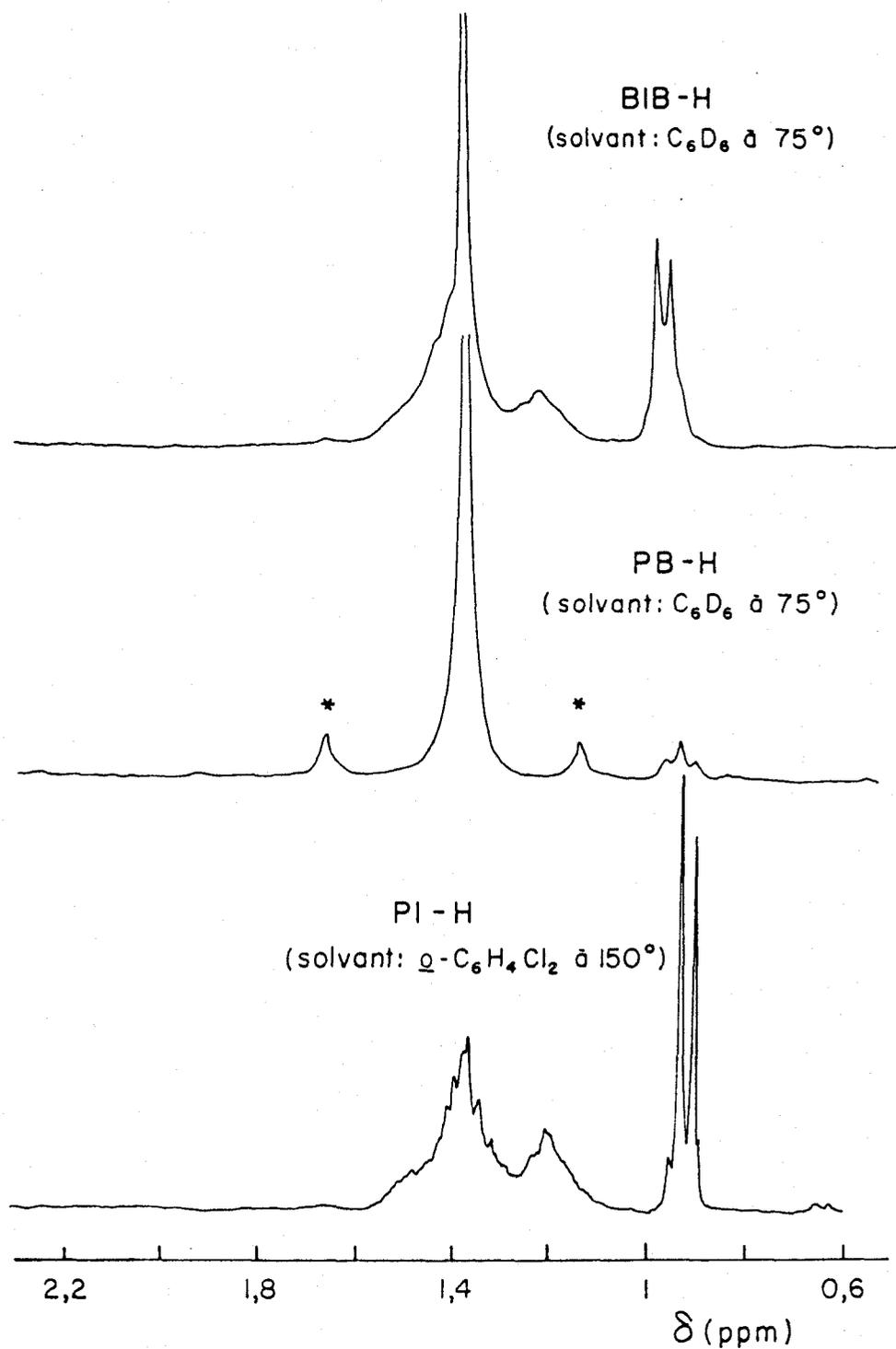


Figure 40. Spectres RMN  $^1H$  à 220 MHz des polymères BIB-H et PB-H, et d'un homopolysoprène hydrogéné PI-H. Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport à la résonance du tétraméthylsilane. (\*: bandes latérales de la résonance méthylénique dues à la rotation de l'échantillon)

La figure 41 montre les courbes d'éluition en chromatographie sur gel perméable du polymère séquencé BIB-H et de l'homopolystyrène PS standard. L'indice de polymolécularité de l'échantillon BIB-H et celui de son substrat BIB (figure 39), évaluées par la méthode de Bly<sup>140</sup> par rapport au polystyrène PS standard, sont respectivement 1,5 et 1,2. Cet accroissement sensible de la polymolécularité semble indiquer que les conditions d'hydrogénation appliquées au polymère séquencé BIB sont responsables de quelques scissions aléatoires des chaînes. Il semblerait que des conditions d'hydrogénation plus douces ne donnent pas lieu à une dégradation notable des chaînes. 114,115,129,130

## II.2 Propriétés physiques de l'homopolymère PB-H

### II.2.1 Préparation des spécimens étudiés

Avant d'aborder l'étude des propriétés physiques du polymère séquencé BIB-H, il est nécessaire de bien connaître celles des homopolymères parents, en particulier celles du polybutadiène hydrogéné qui s'apparente au polyéthylène de basse densité. Ce dernier est un matériau semi-cristallin dont la structure et les propriétés physiques sont très sensibles au traitement reçu. Nous avons donc porté une attention particulière à l'homopolymère polybutadiène hydrogéné PB-H préparé selon deux méthodes que l'on retrouvera dans l'étude du polymère séquencé BIB-H.

La première méthode implique la cristallisation dans la masse par refroidissement à la vitesse de - 5 K/min, à partir de l'état fondu à 395 K (la cristallisation s'opère à  $T_c = 358$  K; voir figure 46, section II.3.4).

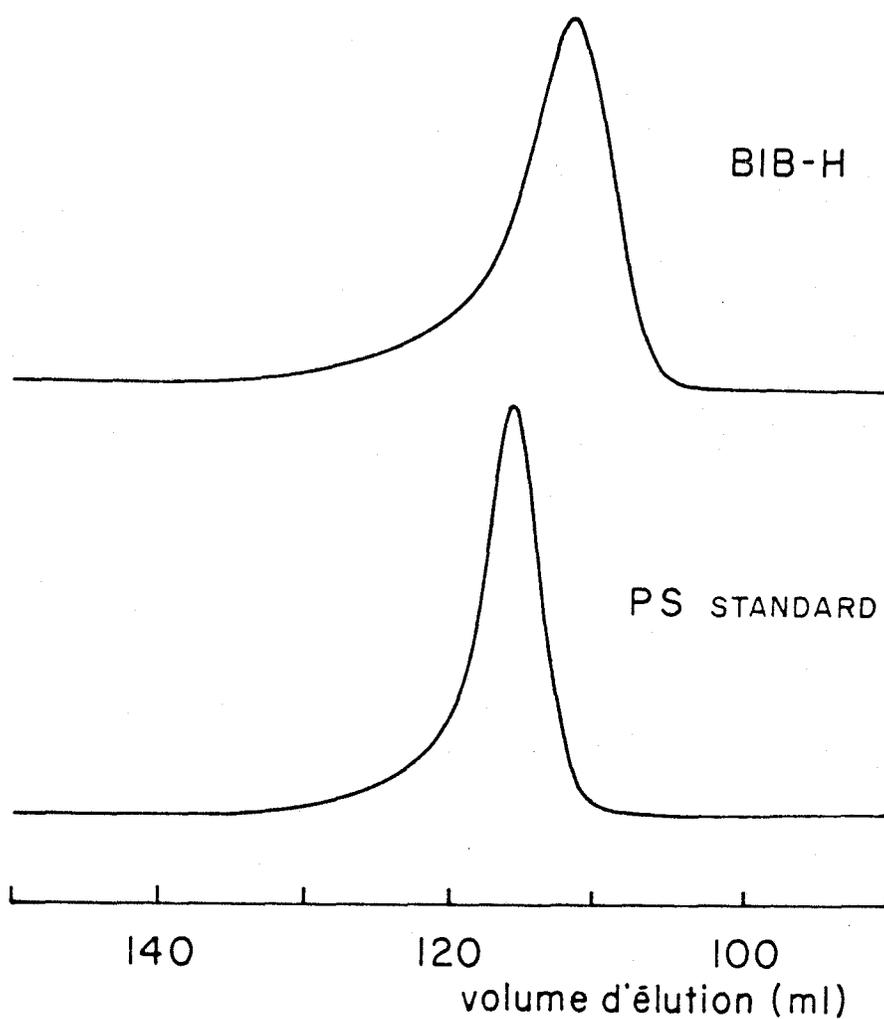


Figure 41. Courbes d'élution chromatographique sur gel perméable du polymère BIB-H et d'un homopolystyrène PS standard ( $\overline{M}_n = 1,10 \times 10^5$ ,  $\overline{M}_p/\overline{M}_n = 1,02$ ). Solvant: tétrahydrofurane à 323K.

La seconde méthode est basée sur la cristallisation à partir d'une solution benzénique à 1%, par refroidissement lent de 335 K à la température ambiante, puis évaporation du solvant (la cristallisation, jugée d'après l'apparition d'une opalescence, se produit à  $T_c \approx 325$  K).

### II.2.2 Comportement thermique

Les courbes d'analyse enthalpique différentielle (AED) des deux spécimens PB-H sont rapportées sur la figure 42. Chacune des courbes présente un pic endothermique de fusion dont le profil étalé est représentatif de l'état de perfection des cristaux issus de chacun des procédés de préparation. En particulier, le spécimen PB-H préparé en solution est constitué de cristaux dont la densité de défauts est plus homogène et plus faible à en juger respectivement par le plus faible étalement du pic de fusion et le plus haut point de fusion. Le pic endothermique secondaire, observé à 320 K pour le spécimen préparé en solution, révèle la présence d'une famille de cristaux assez imparfaits, issue de la cristallisation isotherme qui s'est opérée à la température ambiante, lors de l'évaporation lente du solvant. Le spécimen cristallisé dans la masse par refroidissement lent présente le même phénomène après un séjour prolongé à la température ambiante. Ceci montre qu'une fraction du matériau ne peut cristalliser que très lentement à la température ambiante, même après un refroidissement lent, et qu'elle est susceptible par conséquent de cristalliser rapidement au-dessous de la température ambiante. Ce point est discuté à nouveau un peu plus loin, en ce qui a trait au début de la fusion.

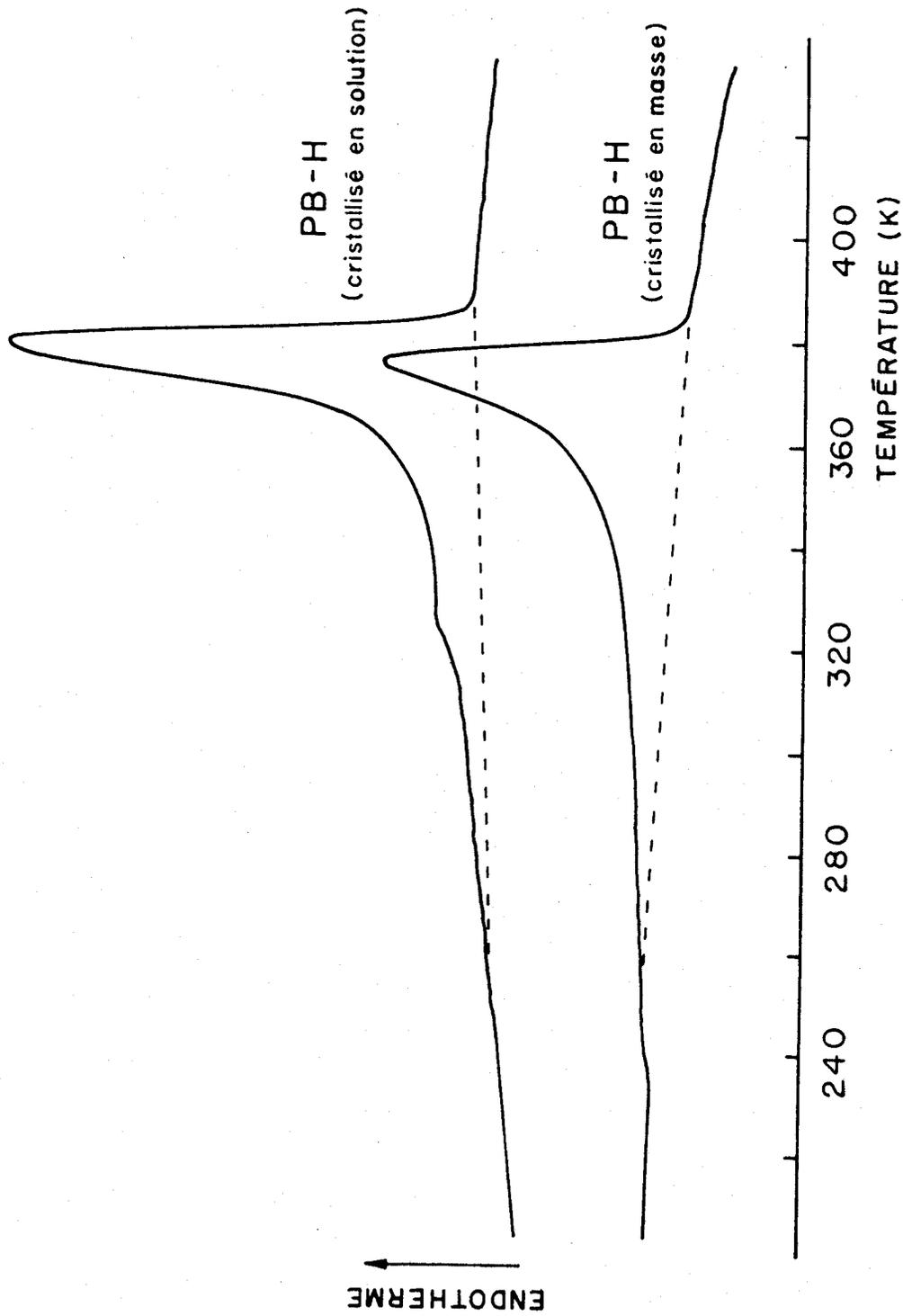


Figure 42. Courbes d'analyse enthalpique différentielle enregistrées à la chauffe à 40K/min pour des spécimens PB-H cristallisés respectivement en solution et dans la masse par refroidissement continu à -5K/min.

Comme pour le polyéthylène de basse densité,<sup>141,142</sup> la transition vitreuse de polymère PB-H n'est pas détectable et le début de fusion difficilement localisable. Cependant, pour les deux spécimens PB-H, on distingue un changement de pente parfaitement reproductible aux environs de 250 K. Le polyéthylène de haute densité présente un changement de pente semblable, à 250 K, dans la courbe de variation de la capacité calorifique.<sup>141-144</sup> Mais il n'en est pas de même pour le polyéthylène de basse densité pour lequel le changement de pente semble s'opérer à 210 K environ.<sup>141,142</sup> Il semble donc que le changement de pente observé à 250 K sur les courbes AED des deux spécimens PB-H ne soit pas dû à un changement de pente dans la variation de la capacité calorifique mais plutôt au début de la fusion précoce, intervenant dès la fin de la transition vitreuse. D'ailleurs, il est un fait que la fin de la transition vitreuse du polyéthylène amorphe se situe aux environs de 250 K d'après Wunderlich,<sup>143,144</sup> et la fusion précoce, très étalée, est un phénomène caractéristique du polyéthylène de basse densité<sup>145-147</sup> et des copolymères semi-cristallins de l'éthylène avec une  $\alpha$ -oléfine.<sup>53,54,148</sup> Cette deuxième caractéristique trouve son explication dans la théorie de la cristallisation des copolymères établie par Flory.<sup>149</sup> D'après cette théorie, la densité en comonomère (ou en ramifications) n'étant pas uniforme tout le long de la chaîne, les séquences cristallisables de motifs éthylène de longueurs très diverses donnent naissance à une gamme de cristaux de taille variable, et de point de fusion étalé sur un large domaine de température au-dessous du point de fusion de l'homopolymère parent, en l'occurrence le polyéthylène linéaire.

### II.2.3 Cristallinité

Dans le tableau VII sont regroupées les valeurs des taux de cristallinité des deux spécimens PB-H déterminées par AED, ainsi que par diffraction des rayons X aux grands angles et densimétrie.

Tableau VII: Taux de cristallinité pondéral à 296 K des deux formes du polymère PB-H cristallisé en solution et dans la masse.

	AED	RX	Densimétrie
Solution	0,49	0,50	0,59
Masse	0,37	0,36	0,45

La notion de cristallinité n'étant pas rigoureusement la même pour les trois méthodes, il est logique d'observer des valeurs différentes du taux de cristallinité pour un même spécimen. De plus, les erreurs et approximations propres à chacune des techniques, qui sont discutées individuellement dans la partie expérimentale, peuvent expliquer en grande partie ces écarts, notamment les valeurs plus faibles obtenues par AED et RX. Il n'en reste pas moins que les trois méthodes convergent pour donner un taux de cristallinité sensiblement plus élevé au spécimen PB-H cristallisé en solution. Cette plus grande cristallinité est accompagnée d'un point de fusion plus élevé (figure 42).

En moyenne, le taux de cristallinité et le point de fusion correspondent assez bien avec les valeurs rapportées dans la littérature

pour des polyéthylènes de basse densité ayant le même taux de branchement, soit 30 groupements latéraux pour 1000 atomes de carbone dans la chaîne.<sup>150-152</sup>

#### II.2.4 Structure cristalline à grande échelle

La figure 43 montre les courbes microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles des spécimens PB-H cristallisés en solution diluée et dans la masse. La période inter-cristalline, constituée de l'épaisseur d'un cristal et de la couche amorphe séparant deux cristaux contigus, est respectivement  $d = 17,5$  nm et  $d = 10,6$  nm pour le spécimen cristallisé dans la masse et celui fait en solution. La valeur plus grande observée pour le spécimen cristallisé dans la masse est due au fait que, de manière générale, et en particulier pour le polyéthylène,<sup>153</sup> les cristaux formés en masse sont plus épais que ceux formés en solution. De plus, l'épaisseur des cristaux est d'autant plus grande que la température de cristallisation est élevée.<sup>153,154</sup> Il se trouve que, dans le cas présent, la température de cristallisation en solution est plus basse qu'en masse, soit  $T_C^{sol.} \approx 325$  K et  $T_C^{masse} \approx 358$  K. Ceci contribue à la formation de cristaux en solution plus minces encore.

Il est à remarquer que l'épaisseur plus faible des cristaux préparés en solution semble en contradiction avec leur point de fusion et leur taux de cristallinité plus élevés que ceux des cristaux formés dans la masse. En effet, le point de fusion et le taux de cristallinité sont liés à la perfection des cristaux et en particulier à leurs dimensions.<sup>153,155,156</sup> Il faut en conclure que les cristaux du spécimen

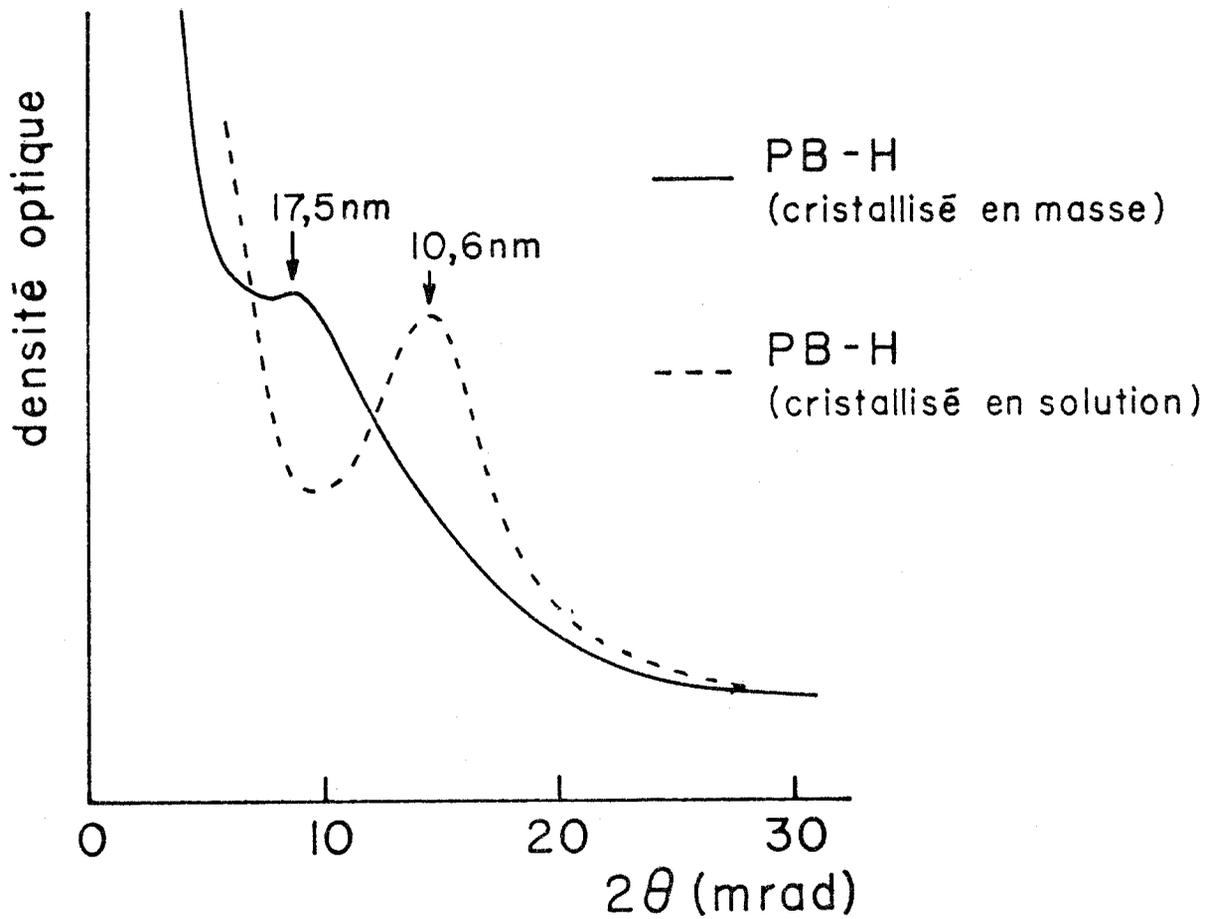


Figure 43. Courbes microdensitométriques lissées des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles des spécimens PB-H cristallisés respectivement en solution et dans la masse.

PB-H préparé en solution ont un plus haut degré de perfection en dépit de leur plus faible épaisseur, et que cela tient à leurs dimensions latérales beaucoup plus grandes que celles des cristaux du spécimen PB-H formé dans la masse.

De manière générale, la cristallisation intramoléculaire en solution donne naissance à des monocristaux très étendus qui s'empilent les uns sur les autres. Dans la masse, la cristallisation intermoléculaire conduit à une mosaïque de petits cristaux imbriqués les uns dans les autres. Ces différences de structure se retrouvent dans les propriétés macroscopiques différentes des deux spécimens PB-H, à savoir, la rigidité et la friabilité du spécimen opalin cristallisé en solution, opposées à la souplesse et la ductilité du spécimen semi-transparent cristallisé dans la masse. Toutefois, contrairement à ce que l'on aurait pu penser, le spécimen cristallisé en solution ne présente pas d'anisotropie notable selon la section du film, tant en diffraction des rayons X qu'au microscope polarisant, ce qui traduit l'absence d'un empilement régulier des cristaux parallèlement à la surface du film. Ceci peut s'expliquer par la concentration trop élevée de la solution lors de la cristallisation et par la présence de quelques chaînes intercrystallines de polyisoprène hydrogéné empêchant la libre sédimentation des cristaux, à plat les uns sur les autres.

#### II.2.5 Comportement viscoélastique

Du fait de sa friabilité, le spécimen PB-H cristallisé en solution n'a pu être étudié. Sur la figure 44 sont représentées les courbes de variation, suivant la température, du facteur de perte,  $\tan \delta$ , et du module dynamique d'élasticité,  $E'$ , du spécimen PB-H cristallisé dans la masse.

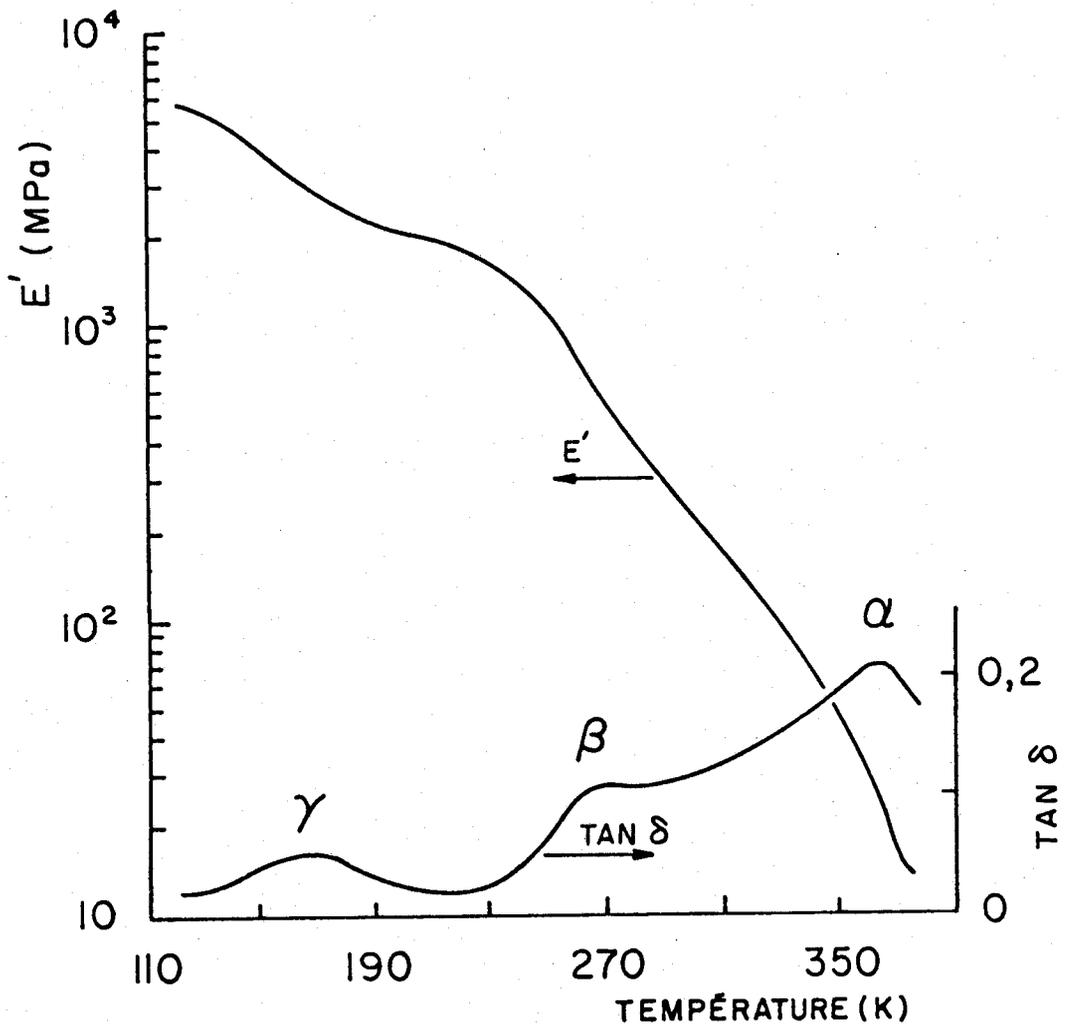


Figure 44. Courbes de variation du module d'élasticité,  $E'$ , et du facteur de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température, pour un spécimen PB-H cristallisé dans la masse.

Ces courbes sont tout à fait semblables à celles rapportées dans la littérature pour le polyéthylène de basse densité.<sup>157-159</sup> Il apparaît trois transitions correspondant aux trois processus d'absorption d'énergie mécanique  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  du polyéthylène et des polyoléfines en général.

Les études relatives aux processus d'absorption  $\beta$  et  $\gamma$  font ressortir un profond désaccord quant à l'attribution de la transition vitreuse.<sup>160-162</sup> Dans sa revue critique, Boyer<sup>163</sup> conclut que la transition vitreuse correspond plutôt au processus d'absorption  $\beta$ , alors que le processus  $\gamma$  semble être le résultat de mouvements locaux des segments de chaîne. Cette interprétation peut être appliquée au polymère PB-H, bien que les courbes de variation du module d'élasticité et du facteur de perte ne nous permettent pas à elles seules de la confirmer.

La transition  $\alpha$ , à laquelle est associée une chute très progressive du module d'élasticité (figure 44), traduit un processus d'absorption d'énergie mécanique dans la phase cristalline<sup>164-166</sup> plutôt que la fusion graduelle de cette dernière. Le comportement du polyéthylène de haute densité<sup>159,162</sup> est très explicite à ce sujet puisque le module d'élasticité de ce dernier décroît progressivement à partir de 270 K environ, alors que la fusion proprement dite des cristaux ne commence de façon notable qu'à partir de 370 K.<sup>167</sup> Ce phénomène d'absorption porte préjudice au polyéthylène sur le plan de la tenue mécanique aux températures supérieures à l'ambiante, en comparaison à un matériau vitreux, tel le polystyrène, dont le module demeure constant jusqu'à la température de transition vitreuse.<sup>157</sup> Le comportement observé sur l'homopolymère PB-H devrait se retrouver dans l'étude viscoélastique du polymère triséquencé

BIB-H et se traduire alors par une instabilité de son module élastique dans le domaine de température où le matériau est un élastomère réticulé.

### II.3 Comportement thermique du polymère séquencé BIB-H

#### II.3.1 Préparation des spécimens étudiés

Contrairement aux polymères séquencés amorphes SIS-H et SBS-H étudiés dans la première partie, le problème de la préparation des films de polymère par évaporation de solvant ne se pose pas en terme de solvation préférentielle pour le polymère BIB-H mais en terme de processus de cristallisation des séquences latérales de polybutadiène hydrogéné. Cette cristallisation peut se produire en phase homogène diluée, ou bien après séparation de phase liquide-liquide en milieu concentré, voire même à l'état pur. Ainsi, deux spécimens de BIB-H ont été préparés, pour lesquels la cristallisation s'est opérée respectivement en solution diluée et dans la masse.

La cristallisation dans la masse est réalisée à partir d'une solution de BIB-H à 3% dans le p-xylène, évaporée à  $365 \pm 5$  K. Le matériau pur, fondu, est alors soumis à une cristallisation isotherme trois jours durant à  $345 \pm 5$  K, puis refroidi lentement jusqu'à la température ambiante. La première étape d'évaporation a pour but d'assurer la démixtion lente des deux phases liquides, et de favoriser la formation de domaines réguliers susceptibles de faciliter l'étude structurale par diffraction des rayons X aux petits angles. La cristallisation isotherme pour sa part devrait engendrer des cristaux d'épaisseur relativement uniforme.

La cristallisation en solution homogène est réalisée à partir d'une solution benzénique à 1%, par refroidissement lent de 335 K à la température ambiante, puis évaporation contrôlée du solvant (l'opalescence due à la cristallisation apparaît à  $T_c \approx 319$  K).

### II.3.2 Comportement thermique à la chauffe

Sur la figure 45 sont rapportées les courbes d'analyse enthalpique différentielle des deux spécimens BIB-H cristallisés respectivement dans la masse de façon isotherme à 345 K, et en solution par refroidissement lent, ainsi que de ce dernier après recristallisation dans la masse par refroidissement continu. Pour fins de comparaisons, sont aussi représentées les courbes correspondantes des homopolymères parents, soient l'homopolyisoprène hydrogéné PI-H et les deux spécimens de l'homopolybutadiène hydrogéné PB-H. Quelque soit le traitement thermique, la transition vitreuse de la phase de polyisoprène hydrogéné du polymère séquencé se produit à la même température que celle de l'homopolymère PI-H. Le saut de capacité calorifique, ramené à l'unité de masse de polyisoprène hydrogéné, est le même pour le polymère séquencé et pour l'homopolymère.

En ce qui a trait à la phase cristalline de polybutadiène hydrogéné du polymère séquencé, le début de la fusion peut être déterminé approximativement à partir de la déviation de la ligne de base par rapport à celle observée pour l'homopolymère PI-H (figure 45d). Ce début de fusion se produit systématiquement à température plus élevée que celui de l'homopolybutadiène hydrogéné PB-H, ce qui tendrait à montrer que l'homopolymère contient une fraction de cristaux très imparfaits que ne contiendrait pas

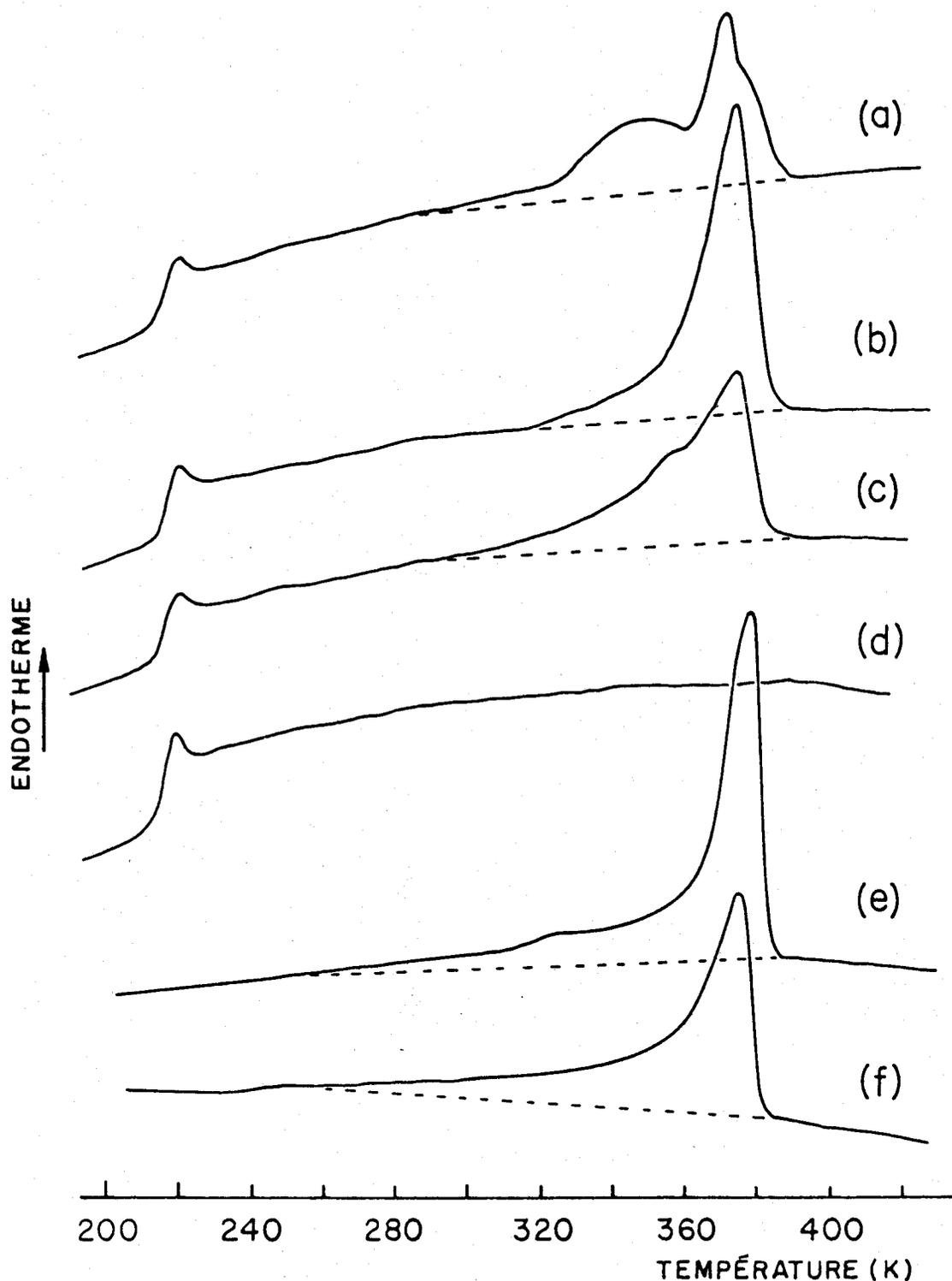


Figure 45. Courbes d'analyse enthalpique différentielle enregistrées à la chauffe à 40 K/min pour des spécimens BIB-H cristallisés respectivement dans la masse à 345 K pendant 3d (a), en solution (b) et dans la masse par refroidissement continu à -5K/min (c), pour un homopolyisoprène hydrogéné PI-H (d), et pour des spécimens PB-H cristallisés respectivement en solution (e) et dans la masse par refroidissement continu à -5K/min (f).

la phase cristalline du polymère séquencé. Comme les séquences de polybutadiène hydrogéné du polymère BIB-H ont une longueur moitié moindre que celle de l'homopolymère PB-H, ce phénomène peut être relié à la propriété du polyéthylène de cristalliser avec d'autant plus de perfection que la longueur des chaînes est faible.<sup>168-170</sup> Par la même occasion, le taux de cristallinité et le point de fusion du polymère séquencé devraient être plus élevés que ceux de l'homopolymère PB-H. Or tel n'est pas le cas d'après les taux de cristallinité déterminés dans la section suivante (tableau VIII) et les points de fusion observés sur la figure 45. Ceci porte à penser que la cristallisation des séquences de polybutadiène hydrogéné ne se fait pas aussi librement que celle de l'homopolymère PB-H, par suite de leurs interactions avec les séquences élastomères de polyisoprène hydrogéné. Ces effets sont discutés dans la section II.3.7.

La courbe de fusion du spécimen BIB-H ayant subi une cristallisation isotherme dans la masse (figure 45a) présente deux endothermes, révélant l'existence de deux distributions de taille des cristaux issues respectivement de la cristallisation isotherme proprement dite et du refroidissement lent subséquent. Ce phénomène est analysé plus en détail dans la section II.3.5.

L'endotherme de fusion du spécimen BIB-H cristallisé en solution (figure 45b) est moins étalé que celui du spécimen cristallisé dans la masse (figure 45a) et ne présente pas le caractère bimodal de ce dernier.

Une fois recristallisé dans la masse, par refroidissement à - 5 K/min à partir de l'état fondu (figure 45c), le spécimen initialement

cristallisé en solution présente un endotherme de fusion relativement plus étalé.

### II.3.3 Cristallinité

Les valeurs des taux de cristallinité des spécimens BIB-H cristallisés en solution et en masse sont rapportées dans le tableau VIII, en comparaison avec celles de l'homopolymère PB-H.

Tableau VIII: Taux de cristallinité pondéral à 296 K des spécimens BIB-H et PB-H cristallisés en solution et dans la masse.

	BIB-H		PB-H	
	masse	solution	masse	solution
AED	0,38	0,45	0,37	0,49
Densimétrie	0,45	0,52	0,45	0,59

En dépit de l'écart systématique d'une technique à l'autre, pour un même spécimen, les résultats du tableau VIII montrent sans ambiguïté que le spécimen cristallisé en solution est plus cristallin, et par conséquent, présente une plus faible densité de défauts dans la phase cristalline que le spécimen cristallisé dans la masse. Puisque, d'un autre côté, les cristaux formés dans la masse sont nécessairement plus épais que ceux formés en solution, il ressort que les cristaux formés en solution sont des lamelles beaucoup plus étendues que celles issues de la cristallisation en masse. Il s'agit vraisemblablement de monocristaux, comme dans le cas de l'homopolymère PB-H discuté dans la section II.2.4.

Ce comportement, général chez les homopolymères, l'est aussi chez les polymères séquencés préparés en mauvais solvant de la phase cristallisable.<sup>171-173</sup>

En comparant, dans le tableau VIII, les résultats relatifs au polymère séquencé BIB-H et à l'homopolymère PB-H, il apparaît que la cristallinité est quasiment la même pour les deux spécimens cristallisés dans la masse. Par contre, lorsque les deux polymères sont cristallisés en solution, la cristallinité du polymère séquencé est inférieure à celle de l'homopolymère. Cette différence peut être discutée en termes de cristallisation avant ou après démixtion, comme nous le verrons dans la section II.3.7.

#### II.3.4 Cristallisation dans la masse par refroidissement continu

Le processus de cristallisation est à la fois thermodynamique et cinétique; par conséquent, il est sensible à toute forme d'interactions pouvant modifier la mobilité de l'espèce qui cristallise. Aussi, l'étude de la cristallisation dans la masse du polymère séquencé BIB-H est-elle susceptible de nous renseigner sur l'importance des interactions entre séquences cristallisables de polybutadiène hydrogéné et séquences non cristallisables de polyisoprène hydrogéné, à l'état fondu.

La figure 46 représente les courbes d'analyse enthalpique différentielle des polymères BIB-H et PB-H enregistrées au refroidissement à un taux de - 5 K/min. Deux différences majeures entre les deux polymères ressortent de ces courbes: la température de l'exotherme de cristallisation du polymère séquencé est 14 K plus basse que celle de l'homopolymère, et

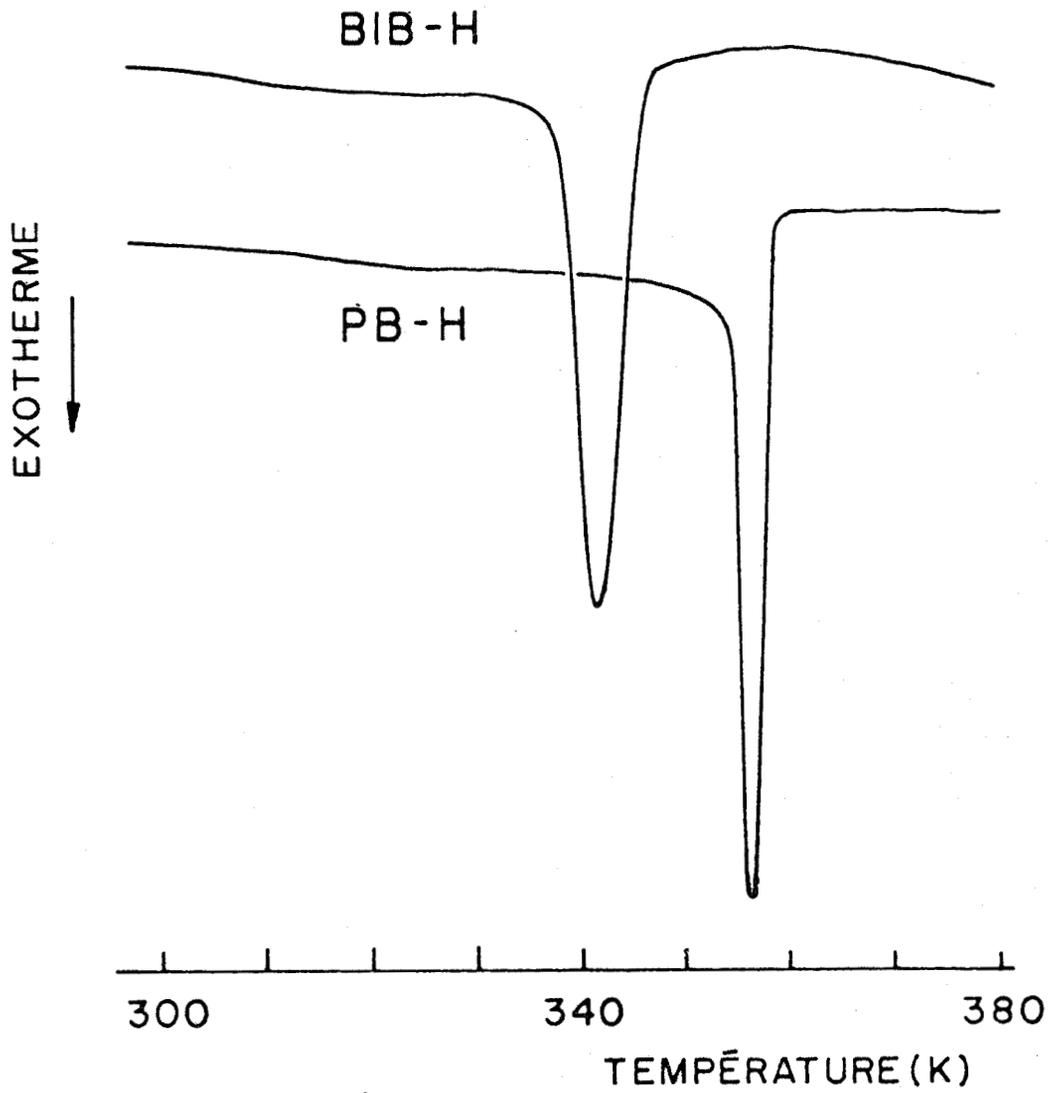


Figure 46. Courbes d'analyse enthalpique différentielle enregistrées au refroidissement à  $-5\text{K/min}$  pour des spécimens BIB-H et PB-H.

l'étalement de cet exotherme est deux fois plus grand que celui de l'homopolymère.

Il est fréquent d'observer de grandes surfusions pour les polymères séquencés dont la phase cristallisable est minoritaire.<sup>37,174</sup> Lorsque la dispersion de la phase cristallisable est assez importante, l'emprisonnement des centres de germination hétérogène, dans un nombre très restreint de microdomaines isolés fondus, est à l'origine d'un processus de germination homogène pour la plupart des microdomaines. Cette germination homogène se fait avec une surfusion de plus de 50 K. Il ne semble donc pas que ce soit le cas pour le polymère séquencé BIB-H dont la surfusion, par rapport à l'homopolymère PB-H, n'est que de 14 K. Sans doute, la fraction volumique relativement importante de la phase cristallisable ( $\varphi_{PB-H} = 0,30$ ) ne favorise-t-elle pas une structure très dispersée mais plutôt une structure semi-continue de cette phase. D'autre part, les résidus catalytiques de la réaction d'hydrogénation, qu'il est difficile d'éliminer parfaitement, constituent des agents de germination hétérogène

Par conséquent, c'est vraisemblablement un ralentissement du processus de cristallisation que traduisent l'abaissement de la température de cristallisation et l'élargissement de l'exotherme, au cours du refroidissement continu. Une explication assez évidente à ce ralentissement serait la mobilité réduite des séquences de polybutadiène hydrogéné, contraintes à une union avec les séquences de polyisoprène hydrogéné. Cette hypothèse peut être développée grâce à la comparaison entre le comportement à la cristallisation du polymère séquencé et celui des mélanges de polyéthylène (PE) avec des copolymères éthylène-propylène (EPR) qui

s'apparentent au polymère séquencé BIB-H. Lindsay et al.<sup>175</sup> ont notamment observé un abaissement de la température de cristallisation sans élargissement notable de l'exotherme de cristallisation du PE, dans deux mélanges PE-EPR, par rapport au PE pur. D'après ces auteurs, c'est la solubilisation des séquences de motifs éthylène de l'EPR dans le PE fondu qui retarde la cristallisation du PE. En ce qui concerne le polymère séquencé BIB-H, la séquence de polyisoprène hydrogéné est semblable à un copolymère alterné éthylène-propylène et ne contient donc que des motifs éthylène isolés. Aussi peut-on s'attendre à une miscibilité très restreinte des séquences de polyisoprène hydrogéné et des séquences de polybutadiène hydrogéné, à l'état fondu. Par conséquent, la réduction de la mobilité des séquences de polybutadiène hydrogéné, ségréguées en microdomaines, serait reliée à l'immobilisation d'une de leurs extrémités (l'extrémité liée à la séquence de polyisoprène hydrogéné) à l'interface du domaine.

Plusieurs éléments tendent à confirmer cette hypothèse.

L'abaissement de 14 K de la température de cristallisation du polymère séquencé, par rapport à l'homopolymère (figure 46), est d'autant plus remarquable que l'abaissement correspondant n'est que de 6 K pour le mélange PE-EPR, apparemment plus compatible, étudié par Lindsay et al.,<sup>175</sup> dans lequel l'EPR est amorphe. De plus, le taux de refroidissement plus élevé utilisé par Lindsay et al., soit - 20 K/min, est un facteur qui tend à exagérer artificiellement la surfusion du mélange PE-EPR. D'un autre côté, l'élargissement de l'exotherme de cristallisation du polymère séquencé est lui aussi d'autant plus remarquable que le mélange PE-EPR, précédemment mentionné, en est dépourvu. Il faut ajouter de plus que, d'après le

comportement du polyéthylène linéaire,<sup>176</sup> l'effet de masse moléculaire plus faible est plutôt de nature à accélérer la croissance cristalline des séquences de polybutadiène hydrogéné du polymère séquencé par rapport à l'homopolymère, et ceci d'autant plus que la surfusion du polymère séquencé est plus grande.

### II.3.5 Effet de la cristallisation isotherme sur la distribution cristalline

Nous avons pu remarquer, dans la section II.3.2, que la cristallisation isotherme dans la masse, à  $365 \pm 5$  K, confère au polymère séquencé BIB-H une double distribution de cristaux, provenant de la cristallisation isotherme proprement dite et de la cristallisation non isotherme survenue au cours du refroidissement subséquent jusqu'à la température ambiante. Cette double distribution cristalline n'est pas de nature à faciliter l'étude ultérieure des propriétés physiques du polymère séquencé BIB-H. Aussi, nous avons procédé à une étude plus systématique de la cristallisation isotherme, afin de déterminer les conditions permettant d'obtenir la distribution cristalline la plus uniforme.

La figure 47 représente la partie des courbes d'analyse enthalpique différentielle correspondant à la fusion des microdomaines de polybutadiène hydrogéné du polymère BIB-H ayant subi des cristallisations isothermes dans la masse, à différentes températures entre 357 et 343 K, pour des périodes de temps de 12 h à 3 d. Dans cette étude, l'échantillon est refroidi à un taux de  $-5$  K/min, de 430 K à la température  $T_c$  à laquelle est effectuée la cristallisation isotherme, puis de  $T_c$  à 170 K, avant de procéder à la mesure à un taux de chauffe de 40 K/min.

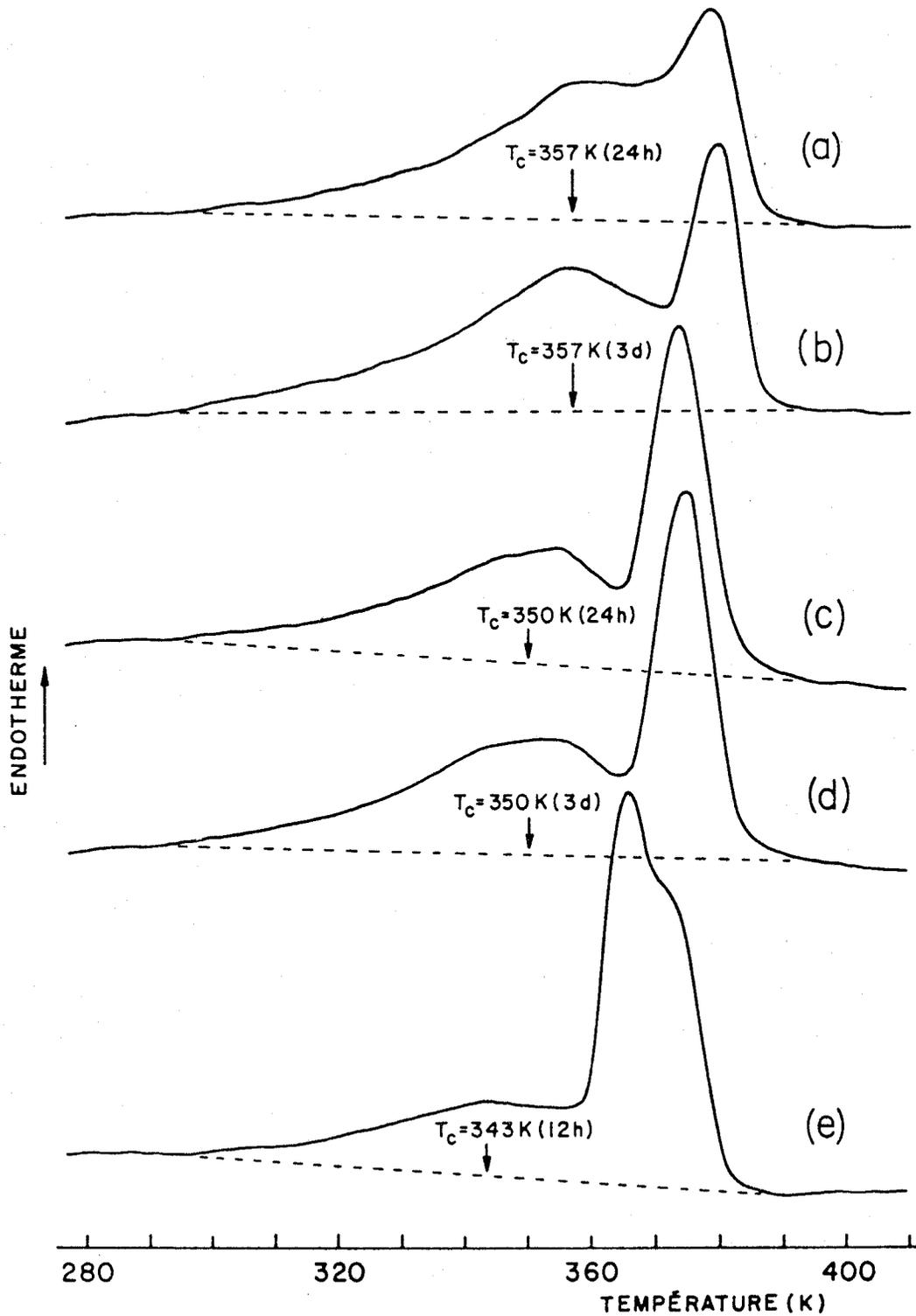


Figure 47. Courbes d'analyse enthalpique différentielle enregistrées à la chauffe à 40K/min pour des spécimens BIB-H ayant subi des cristallisations isothermes de différentes durées, à différentes températures: (a) 24h à 357K, (b) 3d à 357K, (c) 24h à 350K, (d) 3d à 350K et (e) 12h à 343K.

La cristallisation effectuée à  $T_c = 357$  K donne lieu à des cristaux de point de fusion  $T_f^{\max} = 380$  K (figures 47a et 47b), plus élevé que celui observé sur les spécimens cristallisés en solution (figure 45b) ou en masse par refroidissement continu (figure 45c). Cependant, comme le montre la figure 47b, même après trois jours de cristallisation isotherme à 357 K, une bonne partie des séquences de polybutadiène hydrogéné n'ont pas encore cristallisé, et seul le refroidissement subséquent effectué juste avant la mesure a pu les faire cristalliser rapidement, donnant naissance à une deuxième distribution de cristaux de densité de défauts très hétérogène et de point de fusion étalé entre 300 et 370 K.

A  $T_c = 350$  K, la cristallisation semble ne plus évoluer au bout de 24 heures, les courbes de fusion étant identiques après 24 h et 3 d de cristallisation (figures 47c et 47d). Les cristaux ainsi formés de façon isotherme à 350 K sont plus minces et, de ce fait, ont un point de fusion  $T_f^{\max} = 374$  K plus faible que ceux formés à 357 K. Dans ce cas encore, une partie des chaînes ne peut cristalliser que lors du refroidissement effectué juste avant la mesure et donne naissance à une deuxième distribution de cristaux de point de fusion étalé entre 300 et 365 K.

A  $T_c = 343$  K, température à laquelle la vitesse de cristallisation est maximum (figure 46), une forte proportion des cristaux se forme lors de la cristallisation isotherme et leur fusion se produit sur un domaine relativement restreint de température (figure 47e). Cependant, on observe encore la fusion très étalée (de 300 à 355 K) d'une fraction de cristaux

nés lors du refroidissement qui précède la mesure.

Il semble donc que la cristallisation isotherme du polymère séquencé BIB-H, à quelque température que ce soit, ne permette pas d'obtenir une distribution unimodale étroite de la taille des cristaux. Comme déjà discuté dans la section II.2.2, à propos de l'homopolymère PB-H, ce phénomène est inhérent à la large distribution des longueurs des séquences cristallisables de motifs éthylène dans les chaînes de polybutadiène hydrogéné.

### II.3.6 Cristallisation en solution par refroidissement continu

Nous n'avons pas effectué d'étude systématique de la cristallisation en solution. Nous nous sommes seulement assurés que la différence des températures de cristallisation de l'homopolymère ( $T_c \approx 325$  K) et du polymère séquencé ( $T_c \approx 319$  K), en solution à 1%, n'est pas due à un simple effet de concentration, la concentration en espèce cristallisable étant plus grande pour l'homopolymère. Pour cela, nous avons procédé à la cristallisation d'une solution d'homopolymère à 0,27%, en suivant la même méthode que celle décrite dans les sections II.2.1 et II.3.1. Cette concentration de 0,27% n'est autre que la concentration partielle des séquences cristallisables de polybutadiène hydrogéné dans la solution à 1% du polymère séquencé. La température de cristallisation de la solution d'homopolymère PB-H à 0,27%,  $T_c \approx 323$  K, est toujours supérieure à celle du polymère séquencé BIB-H. Par conséquent, la différence de concentration des espèces cristallisables ne peut, à elle seule, être responsable de la différence entre les températures de

cristallisation de l'homopolymère et du polymère séquencé en solution à 1%. Par contre, il est aisé d'imaginer que les séquences non cristallisables de polyisoprène hydrogéné jouent un rôle restrictif sur les mouvements des séquences de polybutadiène hydrogéné, qui nuit à leur cristallisation et qui peut donc rendre compte de l'abaissement de leur température de cristallisation.

### II.3.7 Discussion

Le but de cette discussion est de dresser un bilan de l'étude thermique du polymère séquencé BIB-H, en mettant l'accent sur l'état de miscibilité des séquences de nature chimique différentes, et sur l'interaction des séquences de polyisoprène hydrogéné dans le comportement physique des séquences cristallisables de polybutadiène hydrogéné. Ce deuxième point est basé sur une comparaison avec le comportement de l'homopolymère PB-H, que la différence de masse moléculaire complique quelque peu. Néanmoins, la connaissance des effets de la masse moléculaire sur les propriétés physiques du polyéthylène linéaire nous permet de rectifier les observations en conséquence.

Tout d'abord, pour comprendre le comportement thermique du polymère séquencé BIB-H, il est bon de s'intéresser au modèle que constituent les mélanges de polyéthylène (PE) et de copolymères éthylène-propylène (EPR). En général, la miscibilité d'un polymère amorphe dans un autre polymère semi-cristallin, résultant d'interactions spécifiques, se solde par un abaissement du point de fusion et du taux de cristallinité de la phase cristalline,<sup>177,178</sup> avec un changement conjoint de la température

de transition vitreuse de la phase amorphe. Cependant, si le polymère semi-cristallin a une forte tendance à cristalliser, il semble que ces modifications demeurent minimales.<sup>178</sup> Dans le cas des mélanges PE-EPR qui ne présentent pas d'interaction spécifique, la forte tendance à cristalliser du PE explique les très faibles modifications de la température de transition vitreuse de l'EPR, ainsi que du point de fusion, de la température de cristallisation et du taux de cristallinité du PE.<sup>175,179</sup> Ces modifications, aussi minimales soient-elles, sont d'autant plus marquées que l'EPR est riche en motifs éthylène. Aussi elles ont été attribuées à la solubilité des séquences de motifs éthylène de l'EPR dans le PE à l'état fondu ou à leur cocrystallisation avec le PE, en ce qui a trait respectivement aux diminutions de la température de cristallisation<sup>175</sup> et de la température de fusion.<sup>179</sup>

En ce qui concerne le polymère séquencé BIB-H cristallisé à partir de l'état fondu, le point de fusion et le taux de cristallinité de la phase de polybutadiène hydrogéné sont tout à fait semblables à ceux de l'homopolymère PB-H (voir figure 45a,45c,45f, et tableau VIII), la température et le saut de capacité calorifique de la transition vitreuse de la phase de polyisoprène hydrogéné étant, d'autre part, identiques à ceux de l'homopolymère PI-H (voir figures 45a, 45c, 45d). Ces caractéristiques concrétisent la très faible miscibilité des séquences de nature chimique différentes après la cristallisation du polymère séquencé.

D'un autre côté, l'étude de la cristallisation en masse par refroidissement lent de ce même polymère séquencé BIB-H (chapitre III.4), nous a amené à conclure que la miscibilité des séquences de nature chimique différente est aussi très peu importante à l'état fondu. Cependant, la

mobilité des séquences de polybutadiène hydrogéné semble réduite de manière assez significative, d'après l'inertie à la cristallisation que celles-ci manifestent. Cette inertie à la cristallisation devrait être accompagnée logiquement d'une diminution du taux de cristallinité du polymère séquencé par rapport à l'homopolymère PB-H. Il n'en est rien cependant.

L'explication se trouve vraisemblablement dans la différence de masse moléculaire car, comme c'est le cas pour le polyéthylène cristallisé dans la masse,<sup>168,170</sup> le taux de cristallinité est d'autant plus élevé que la masse moléculaire est faible. Ainsi donc, l'invariance du taux de cristallinité du polymère séquencé par rapport à l'homopolymère PB-H pourrait n'être qu'apparente. Cela ne change en rien cependant la conclusion relative à l'immiscibilité après cristallisation.

Lors de la cristallisation en solution, il apparaît que la différence de concentration des espèces cristallisables ne peut rendre compte à elle seule de la différence de température de cristallisation entre le polymère séquencé BIB-H ( $T_c \approx 319$  K) et l'homopolymère PB-H ( $T_c \approx 325$  K). La restriction aux mouvements des séquences de polybutadiène hydrogénée en cours de cristallisation, imposée par les séquences de polyisoprène hydrogéné non cristallisables, est encore une fois la raison la plus plausible à l'inertie que le polymère séquencé manifeste à la cristallisation. L'abaissement du taux de cristallinité du polymère séquencé (tableau VIII) peut d'ailleurs être relié à cet effet de résistance à la cristallisation. Il est à noter que Holland et Lindenmeyer<sup>180</sup> ont émis une suggestion dans ce même sens, à la suite de leur étude de la cristallisation du polyéthylène en solution, suggestion formulée comme suit: "toute force agissant sur une portion de chaîne en cours de

crystallisation est susceptible d'engendrer un gradient de densité en bordure du cristal". Il semble que, dans le cas présent, la différence de masse moléculaire entre l'homopolymère PB-H et les séquences de polybutadiène hydrogéné du polymère séquencé ne soit pas de nature à créer un effet compensateur à l'abaissement du taux de cristallinité de ce dernier. Ceci n'a rien de surprenant, étant donné l'invariance du taux de cristallinité, en fonction de la masse moléculaire, pour le polyéthylène cristallisé en solution.<sup>170</sup>

Le modèle d'un gradient de densité en bordure des cristaux, en l'occurrence un gradient de densité des défauts de cristaux, s'applique aussi bien aux cristaux formés en solution qu'à ceux formés dans la masse. Ce modèle serait de nature à expliquer l'élargissement systématique de l'endotherme de fusion (largeur à mi-hauteur) du polymère séquencé par rapport à l'homopolymère PB-H cristallisé de la même manière (voir les figures 45b et 45e relatives aux spécimens cristallisés en solution, et les figures 45c et 45f en ce qui a trait aux spécimens cristallisés dans la masse par refroidissement continu). Cependant, un autre phénomène pourrait très bien contribuer à cet élargissement. Il s'agit de la sollicitation dynamique des séquences élastomères de polyisoprène hydrogéné sur les microdomaines cristallisés de polybutadiène hydrogéné, qui pourrait provoquer une fusion prématurée des cristaux périphériques. Il faut signaler que ce genre d'interaction a déjà été proposée comme origine à l'abaissement de la température de transition vitreuse du polystyrène dans les polymères biséquencés du styrène et de l'isoprène.<sup>181</sup>

## II.4 Propriétés mécaniques du polymère triséquencé BIB-H

### II.4.1 Etude en traction

Les courbes de traction des spécimens du polymère triséquencé BIB-H, cristallisés respectivement dans la masse après démixtion liquide-liquide et en solution avant démixtion, sont rapportées sur les figures 48 et 49. Ces courbes représentent un cycle de traction jusqu'à un taux d'allongement  $\alpha_x = 4$ , et la traction subséquente jusqu'à la rupture.

Le spécimen cristallisé dans la masse (figure 48) se comporte comme un élastomère réticulé, dont la réticulation est assurée par la cristallisation des séquences latérales de polybutadiène hydrogéné sous forme de microdomaines rigides. L'hystérésis relativement importante du premier cycle résulte à la fois de la viscoélasticité de la phase élastomère, mais aussi et surtout, de processus irréversibles de déformation plastique des microdomaines cristallins, et de processus cinétiques de réarrangements de ces microdomaines rigides lors de la rétraction. Cette hystérésis rappelle l'effet Mullins observé pour les caoutchoucs vulcanisés, chargés au noir de carbone.<sup>55</sup> Ce sont les processus de déformation plastique dans la phase cristalline qui, à leur stade ultime, sont à l'origine de la rupture du matériau, comme on peut en juger par le plateau de déformation typiquement plastique qui précède la rupture à  $\alpha_x = 10$  (figure 48).

Le spécimen cristallisé en solution diluée, avant que la démixtion liquide-liquide ait pu s'opérer, se comporte tout à fait différemment (figure 49a), un peu à la manière d'un polyéthylène très peu cristallin.<sup>182</sup> Le matériau se déforme sous une contrainte constante faible, jusqu'à la

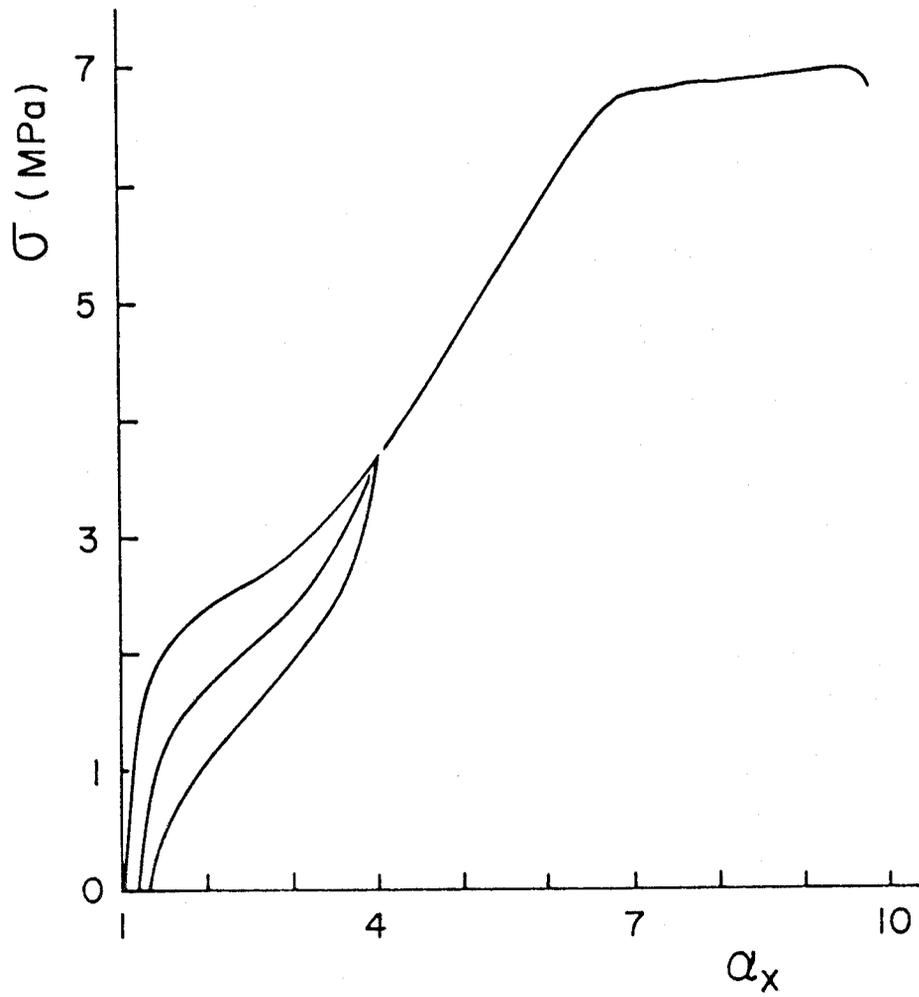


Figure 48. Premier cycle de traction et courbe subséquente jusqu'à la rupture pour un spécimen BIB-H cristallisé dans la masse à 345K.

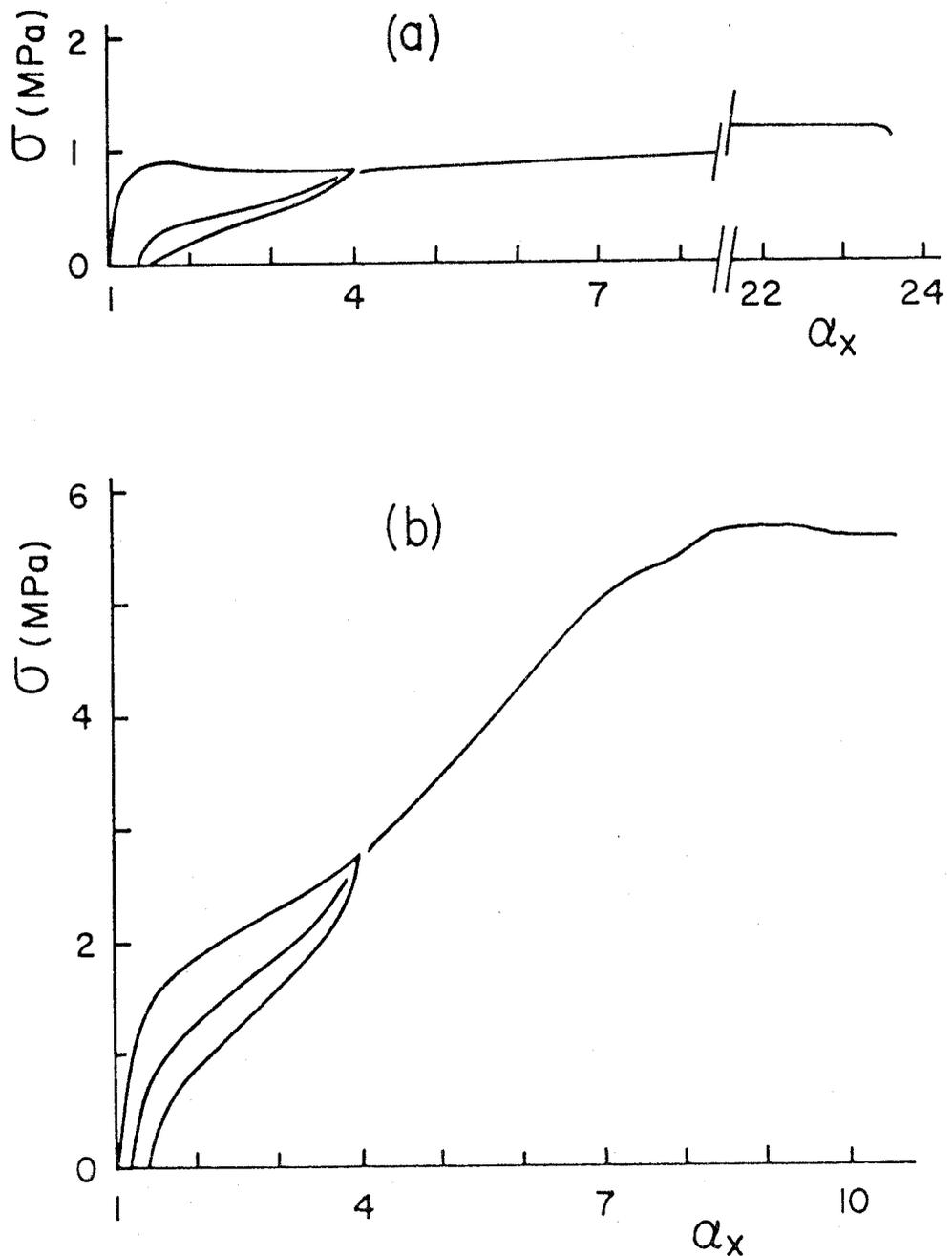


Figure 49. Premier cycle de traction et courbe subséquente jusqu'à la rupture pour un spécimen BIB-H cristallisé en solution (a) et pour son homologue recristallisé dans la masse après avoir été fondu (b).

rupture à un taux d'allongement exceptionnel  $\alpha_x \approx 25$ . On n'observe pas de striction, au sens propre du terme, mais un resserrement très diffus, quasi homogène, qui se traduit sur la courbe de traction par l'absence d'un maximum à la limite élastique. Il s'agit en fait d'un fluage de la phase caoutchouteuse résultant d'un manque de réticulation. Cette faiblesse est liée à la structure des cristaux de polybutadiène hydrogéné formés en solution. En premier lieu, le caractère intramoléculaire de la cristallisation des séquences de polybutadiène hydrogéné en solution, et la faible densité d'enchevêtrements des séquences de polyisoprène hydrogéné, résultant de leur dilution lors de la cristallisation, restreignent considérablement l'effet de réticulation physique du matériau. En second lieu, la cohésion interne des microdomaines cristallins ne peut être qu'affaiblie par une éventuelle structure à double couche, telle qu'on l'a observée pour les polymères biséquencés polystyrène-polyoxyéthylène cristallisés en solution.<sup>171,183,184</sup> Cette structure est caractérisée par une association en paires de monocristaux lamellaires des séquences cristallisables parfaitement repliées, les séquences amorphes liées aux séquences cristallisables étant rejetées d'un même côté de chacune des couches cristallines, et le contact des deux couches cristallines étant assuré essentiellement par des interactions de types Van der Waals sur les faces d'où ne ressort pas de séquence amorphe. Enfin, signalons que les monocristaux lamellaires, formés en solution par repliement des chaînes sur elles-mêmes, ont une faible cohésion entre les plans de repliement des chaînes et se disloquent assez facilement le long de ces plans.<sup>154,185,186</sup>

Pour le spécimen cristallisé dans la masse, tout au contraire, la cristallisation intermoléculaire assure une bonne cohésion intercristalline

à l'intérieur des microdomaines de polybutadiène hydrogéné, et du fait même, la réticulation physique efficace des séquences de polyisoprène hydrogéné qui leur sont rattachées.

Il est intéressant de remarquer (figure 49b), qu'une fois fondu et recristallisé par refroidissement lent, le spécimen initialement cristallisé en solution diluée acquiert des propriétés tout à fait semblables à celles du spécimen cristallisé en masse. Ceci met en relief un processus de restructuration des microdomaines de polybutadiène hydrogéné, une coalescence des séquences issues des monocristaux lamellaires fondus, sous forme de microdomaines plus ou moins globulaires ou cylindriques à l'intérieur desquels les séquences s'enchevêtrent. Après recristallisation, c'est la structure polycristalline qui prévaut à l'intérieur des microdomaines et qui garantit la réticulation physique.

#### II.4.2 Etude viscoélastique

Les figures 50 et 51 représentent les courbes de variation avec la température du module dynamique d'élasticité,  $E'$ , et du facteur de perte,  $\tan \delta$ , respectivement pour les deux spécimens BIB-H cristallisés en masse, après démixtion, et en solution, avant démixtion.

##### II.4.2.1 Spécimen BIB-H cristallisé dans la masse

Pour le spécimen cristallisé dans la masse (figure 50), l'importante chute du module d'élasticité  $E'$  au voisinage de 220 K est caractéristique d'un matériau élastomère dans la région de la transition vitreuse. Au demeurant, le module relativement élevé au-dessus de la température de transition vitreuse ( $E' = 15$  MPa comparativement à 3 MPa

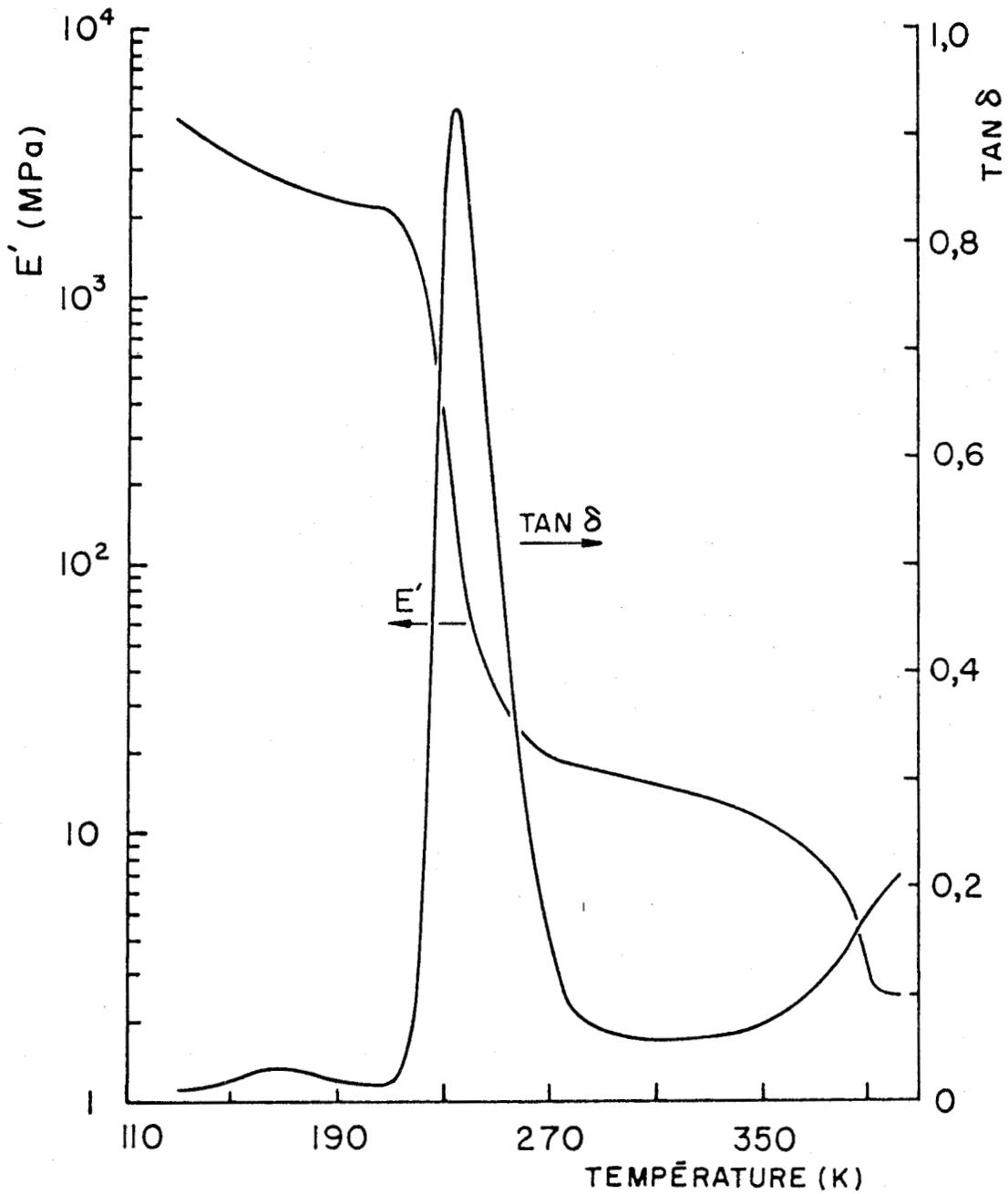


Figure 50. Courbes de variation du module d'élasticité,  $E'$ , et du facteur de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température, pour un spécimen BIB-H cristallisé dans la masse à 345K.

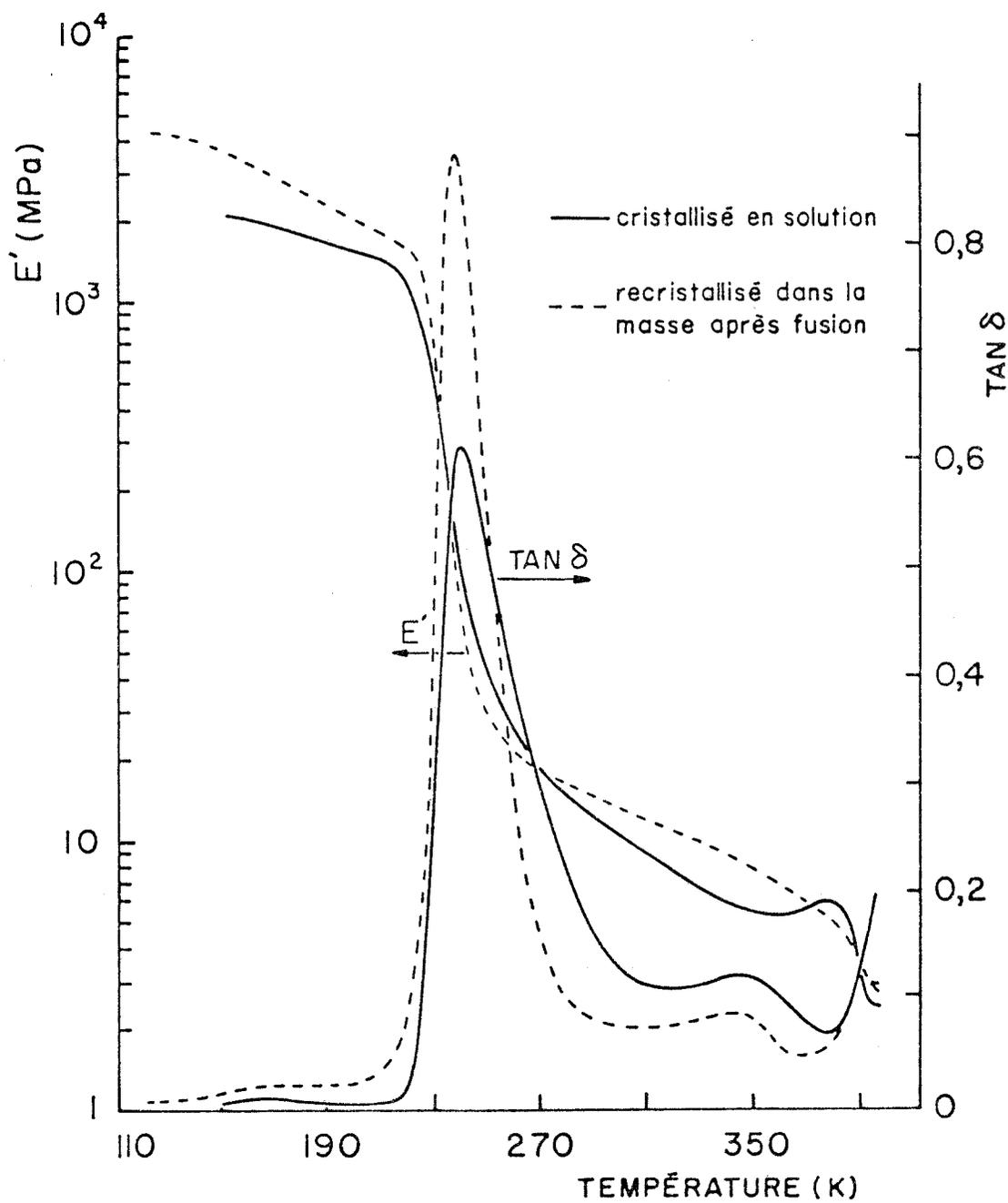


Figure 51. Courbes de variation du module d'élasticité,  $E'$ , et du facteur de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température, pour un spécimen BIB-H cristallisé en solution et pour son homologue recrystallisé dans la masse après avoir été fondu.

pour le SIS-H préparé dans le cyclohexane ou pour le caoutchouc naturel réticulé<sup>61</sup>) révèle l'effet d'une charge, en l'occurrence la phase cristalline de polybutadiène hydrogéné. La transition  $\alpha$  et la fusion étalée de cette phase sont responsables de la chute progressive du module  $E'$  entre 270 et 390 K.

La courbe de variations du facteur de perte  $\tan \delta$  montre un important maximum d'absorption à la transition vitreuse de la phase de polyisoprène hydrogéné, mais ne laisse nullement transparaître la transition  $\alpha$  dans la phase cristalline. Ceci est très certainement la conséquence de l'effet de double dispersion des cristaux dans la phase amorphe des microdomaines de polybutadiène hydrogéné et de ces microdomaines dans la matrice élastomère de polyisoprène hydrogéné. Cette grande dispersion de la phase cristalline rigide dans un milieu plus facilement déformable contribue à diminuer la sollicitation mécanique de cette phase cristalline et par conséquent, à atténuer la transition  $\alpha$ .

#### II.4.2.2 Spécimen BIB-H cristallisé en solution

Le spécimen cristallisé en solution diluée (figure 51) se comporte de manière très semblable au spécimen précédent dans le domaine des basses températures, mais se distingue nettement de ce dernier à haute température. L'augmentation du module d'élasticité  $E'$  entre 360 et 380 K, phénomène parfaitement reproductible au demeurant, est indubitablement le signe de la restructuration du matériau, c'est-à-dire la coalescence des séquences fondues de polybutadiène hydrogéné, en microdomaines plus ou moins globulaires ou cylindriques, qui augmente la stabilité dimensionnelle du matériau semi-liquide. Il est d'autant plus remarquable que cette coalescence

s'opère au fur et à mesure de la fusion des cristaux et non pas lors de la recristallisation subséquente, démontrant ainsi l'incompatibilité des séquences de polybutadiène hydrogéné et de polyisoprène hydrogéné à l'état liquide. La dissolution mutuelle des deux espèces de séquences aurait, au contraire, accentué la chute du module d'élasticité.

La courbe de variation du facteur de perte (figure 51) montre cette fois un maximum d'absorption correspondant à la transition  $\alpha$  de la phase cristalline qui met en relief une sollicitation mécanique importante des monocristaux très étendus. Ceci est conforme au comportement du polyéthylène qui donne lieu à un maximum d'absorption  $\alpha$  toujours plus prononcé dans le cas de monocristaux lamellaires que dans le cas de spécimens cristallisés dans la masse.<sup>164,187</sup> Cependant, le module d'élasticité au-dessus de 270 K est plus faible (figure 51) que dans le cas précédent (figure 50), malgré la plus grande sollicitation de la phase cristalline rigide. Cela tient davantage à l'inefficacité de la réticulation physique qu'à la faible cohésion des monocristaux puisque, comme nous l'avons discuté précédemment, la fusion occasionne un renforcement à la suite de la coalescence.

La figure 51 montre aussi les effets de la recristallisation après fusion à 393 K d'un spécimen originalement cristallisé en solution. Le module d'élasticité plus élevé entre 270 et 370 K concrétise l'efficacité de la coalescence des séquences cristallisables. Par ailleurs, l'amplitude du facteur de perte est accrue à la transition vitreuse de la matrice de polyisoprène hydrogéné, alors qu'elle est réduite à la transition  $\alpha$  du polybutadiène hydrogéné. Ceci concrétise la réduction de l'étendue des

cristaux qui favorise une plus grande sollicitation de la matrice élastomère. Le fait que la transition  $\alpha$  demeure observable sur ce spécimen recristallisé dans la masse (figure 51), alors qu'elle ne l'est pas pour le spécimen cristallisé dans la masse de façon isotherme à 345 K (figure 50), semble indiquer que la structure mésomorphe ou la structure cristalline mosaïque des deux spécimens demeure différente.

#### II.4.3 Discussion

La résistance à la rupture du polymère BIB-H, évaluée à 7 MPa, lorsque ce dernier présente les caractéristiques d'un élastomère réticulé, est comparable à celles des matériaux analogues préparés par Falk,<sup>114,115</sup> Futamura<sup>118</sup> et Mojajer et al.<sup>188</sup>, comportant 30-50% en poids de polybutadiène hydrogéné. Cette résistance est toutefois plus faible que celle des polymères séquencés amorphes SIS et SBS,<sup>127,189</sup> contenant 30-50% en poids de polystyrène. Ceci tient très certainement à la cohésion des microdomaines rigides eux-mêmes. Il semble que cette cohésion des microdomaines ne soit pas reliée directement à la résistance macroscopique du matériau constituant la phase rigide puisque, dans le domaine de masses moléculaires considérées ici ( $\overline{M}_n = 1 - 3 \times 10^4$ ), la résistance à la rupture du polyéthylène de basse densité<sup>190</sup> auquel s'apparente le polybutadiène hydrogéné est, au contraire, plus grande que celle du polystyrène.<sup>191</sup> L'explication se trouve plutôt dans une modification de cette propriété par l'effet de dispersion de la phase rigide. Il semblerait en particulier que la résistance de la phase vitreuse de polystyrène des polymères triséquencés SBS et SIS soit améliorée par l'effet de dispersion,<sup>127,192,193</sup> le caractère fragile de la rupture

cédant partiellement le pas au caractère plastique. D'autre part, la résistance du polybutadiène hydrogéné dans les microdomaines du polymère triséquencé BIB-H est très certainement altérée en raison du nombre très limité de cristaux dans la section transversale des microdomaines, comme nous le verrons dans la section II.5.1.

Une autre caractéristique qui distingue défavorablement le matériau BIB-H des polymères triséquencés à séquences latérales vitreuses, tel le polymère SIS-H étudié dans la première partie, est l'instabilité du module élastique dans le domaine de température où le matériau se comporte comme un élastomère réticulé. C'est la transition  $\alpha$  de la phase cristalline de polybutadiène hydrogéné qui est pour une grande part responsable de la décroissance continue du module élastique du polymère BIB-H, comme c'était à prévoir d'après le comportement de l'homopolymère PB-H (section II.2.5).

## II.5 Etude de la structure des microdomaines semi-cristallins dans le polymère triséquencé BIB-H

Les propriétés mécaniques du polymère triséquencé BIB-H s'étant avérées liées directement à la structure des microdomaines cristallins, il devenait impérieux de la caractériser plus en détails et de suivre son évolution au cours de la déformation.

Si l'homopolymère PB-H présente au microscope polarisant une structure sphérolitique assez nette, le polymère triséquencé en est, pour

sa part, totalement dépourvu. La dispersion de la phase cristallisable, lors de la cristallisation en masse aussi bien qu'en solution, est un facteur d'empêchement à la croissance sphérolitique. Une tendance semblable a déjà été observée dans le cas des polymères biséquencés polyoxyéthylène-polystyrène<sup>183</sup> et polyoxyéthylène-polyisoprène<sup>173</sup> cristallisés en solution dans un solvant préférentiel de la phase amorphe.

L'étude structurale a donc été menée à l'échelle des microdomaines uniquement, et pour cela, la combinaison de la diffraction des rayons X aux grands angles et aux petits angles était particulièrement indiquée.

#### II.5.1 Structure originale des microdomaines

Les courbes microdensitométriques lissées des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles, obtenus à partir des deux spécimens du polymère BIB-H cristallisés en masse et en solution, sont rapportés sur la figure 52. Le spécimen cristallisé en masse donne lieu à deux diffractions distinctes caractéristiques d'une double structuration du matériau. La raie fine, d'une part, correspond à une période  $D = 50$  nm dans la structure mésomorphe que constituent les domaines semi-cristallins de polybutadiène hydrogéné dispersés dans la matrice de polyisoprène hydrogéné. Le halo diffus, d'autre part, provient de la distribution périodique des cristaux au sein même des microdomaines semi-cristallins. La faible résolution de ce halo est sans doute due à la fois au nombre restreint de cristaux empilés périodiquement dans la structure polycristalline des microdomaines, et à la distribution relativement large des épaisseurs des cristaux (voir section II.3.2). De plus, son recouvrement partiel par la première raie beaucoup plus intense n'est pas pour améliorer

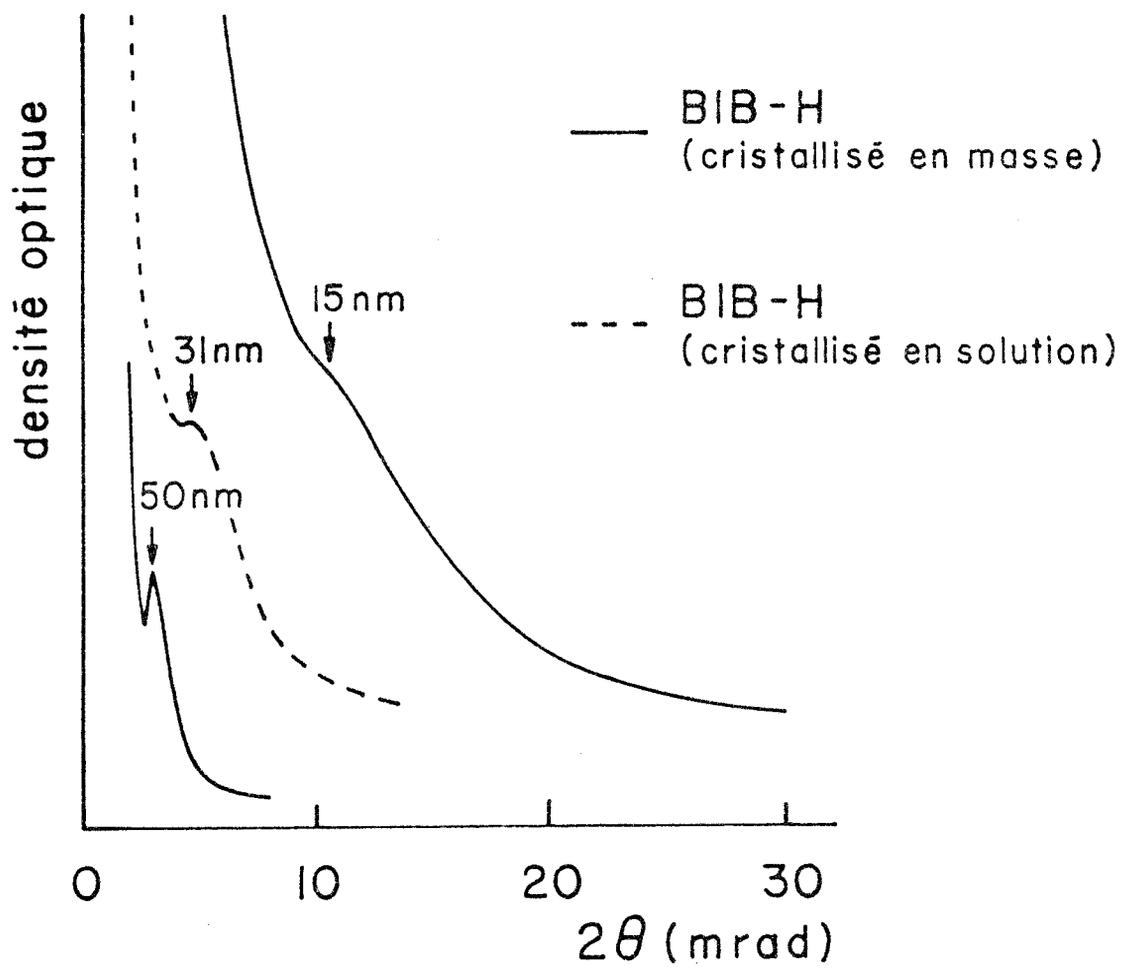


Figure 52. Courbes microdensitométriques lissées des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles des spécimens BIB-H cristallisés respectivement dans la masse à 345K et en solution.

sa résolution. Néanmoins, la période moyenne peut être estimée à  $d = 15$  nm environ.

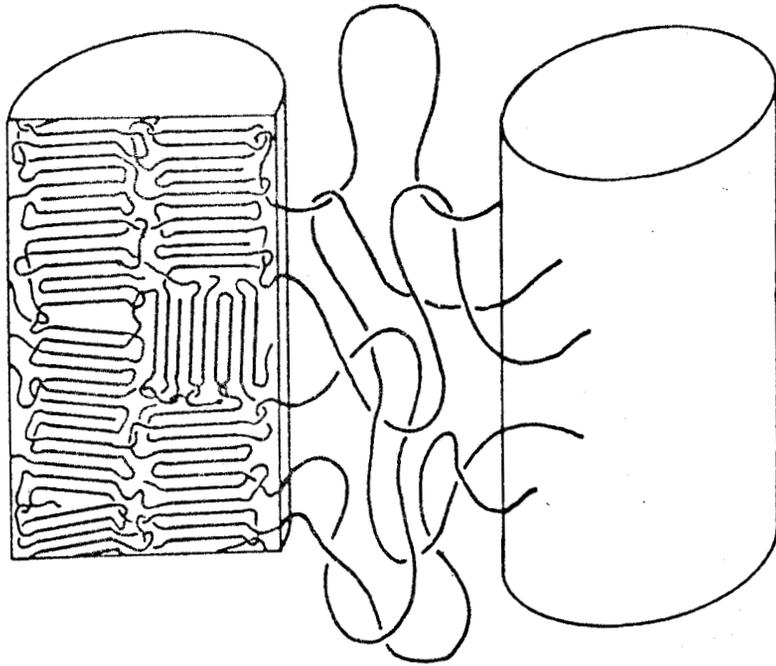
Quant au spécimen cristallisé en solution, l'unique halo observé est représentatif d'une structuration simple, soit l'alternance périodique de monocristaux lamellaires très étendus de polybutadiène hydrogéné et de couches amorphes de polyisoprène hydrogéné. La période  $D = 31$  nm, déterminée à partir du maximum de la réflexion, représente la distance moyenne entre deux lamelles semi-cristallines voisines de polybutadiène hydrogéné. L'épaisseur moyenne d'une telle lamelle peut alors être estimée à  $d = 9$  nm environ, compte tenu de la fraction volumique en polybutadiène hydrogéné,  $\varphi_{PB-H} = 0,30$ , et de la grande étendue des monocristaux (l'opalescence du film est le signe d'une diffusion de la lumière par des cristaux dont l'étendue atteint plusieurs centaines de nanomètres). Cette valeur est plus faible que la valeur de 15 nm calculée précédemment pour le spécimen cristallisé en masse, comme c'était déjà le cas pour l'homopolymère PB-H (section II.2.4).

Dans le cas particulier du polymère cristallisé en masse, la période de 50 nm, associée à la première interférence, permet d'estimer à  $R = 16$  nm la valeur minimale du rayon des microdomaines de polybutadiène hydrogéné, en supposant qu'il s'agit de cylindres de longueur très grande devant le rayon, organisés en réseau hexagonal. Cette hypothèse est basée sur le fait qu'en l'absence de solvant préférentiel, comme c'est le cas ici, la structure cylindrique hexagonale est caractéristique des polymères séquencés dont une des phases occupe une fraction volumique de l'ordre de 0,3 (voir l'introduction générale), même si cette phase est cristalline

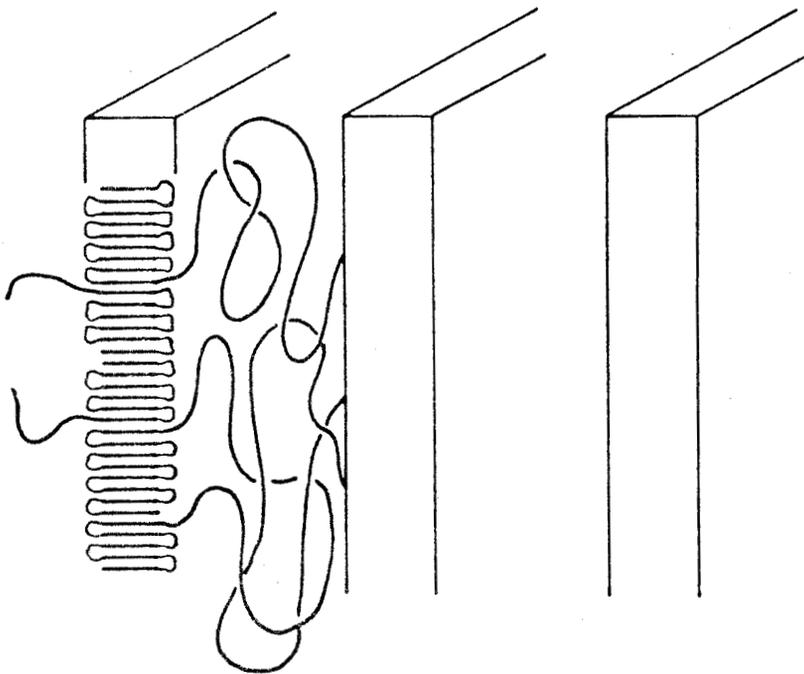
semble-t-il.<sup>194</sup> En comparant le rayon de ces cylindres,  $R = 16$  nm, avec la période intercrystalline,  $d = 15$  nm, il ressort que les microdomaines de polybutadiène hydrogéné ne peuvent contenir que deux cristaux selon une section droite. Ceci n'est pas incompatible avec le fait d'observer une diffraction intercrystalline, car une paire d'éléments diffractants suffit à l'établissement d'interférences, et a fortiori une collection de paires identiques. La simulation optique démontre d'ailleurs très bien cette propriété.<sup>99,100</sup>

Il est facile d'imaginer que les cristaux auront une tendance à se développer préférentiellement le long de l'axe des cylindres de polybutadiène hydrogéné, du fait que la croissance des cristaux qui se développent radialement est très vite stoppée à l'interface du microdomaine. On peut aussi remarquer, que le taux de cristallinité relativement faible du polybutadiène hydrogéné (< 50%) est de nature à permettre la croissance de deux cristaux lamellaires contigus dans l'axe des microdomaines cylindriques, sans que ces derniers soient déformés outre mesure.

Les structures des deux formes du matériau BIB-H sont schématisées sur la figure 53, conformément à l'analyse de la diffraction des rayons X aux petits angles et aux caractéristiques discutées lors des études thermique et mécanique. Les nombreux défauts de réseau de la phase cristalline créés par les groupements latéraux des séquences de polybutadiène hydrogéné ne sont pas représentés.



**BIB-H cristallisé en masse**



**BIB-H cristallisé en solution**

Figure 53. Modèles de structure pour les deux formes du matériau BIB-H cristallisées respectivement dans la masse et en solution.

## II.5.2 Métamorphoses accompagnant la déformation

### II.5.2.1 Spécimen BIB-H cristallisé dans la masse

Sur la figure 54, sont rapportés les clichés de diffraction des rayons X aux petits et aux grands angles, obtenus à différents taux d'étirement. Les deux clichés de diffraction aux petits angles, dont les temps d'expositions sont dans un rapport 1/10 à chaque étirement, permettent de retracer séparément l'évolution des deux ordres de diffraction observés précédemment sur la figure 52. Afin de compenser la perte de certains détails de ces deux clichés lors de la reproduction photographique, un schéma simultané des deux ordres accompagne les clichés.

#### II.5.2.1.1 Diffraction des rayons X aux petits angles

Le premier ordre de diffraction aux petits angles, initialement circulaire (figure 54a), devient une diffraction à dominante diagonale puis progressivement équatoriale, traduisant une orientation des microdomaines cylindriques semi-cristallins dans une direction oblique puis parallèle à l'étirement. L'origine de l'orientation oblique des microdomaines rigides peut être reliée au mécanisme de déformation des grains élaboré dans la première partie, dans le cas des spécimens SBS-H de structures lamellaire et cylindrique. Cependant, dans le cas présent du polymère BIB-H, la déformation plastique des microdomaines semi-cristallins, qui se manifeste tout au long de l'étirement (section II.4.1), semble favoriser un alignement quasi parfait de ceux-ci dans la direction de l'étirement. Au taux d'étirement  $\alpha_x = 6,5$ , il est raisonnable de concevoir que les microdomaines semi-cristallins ont une forme cylindrique

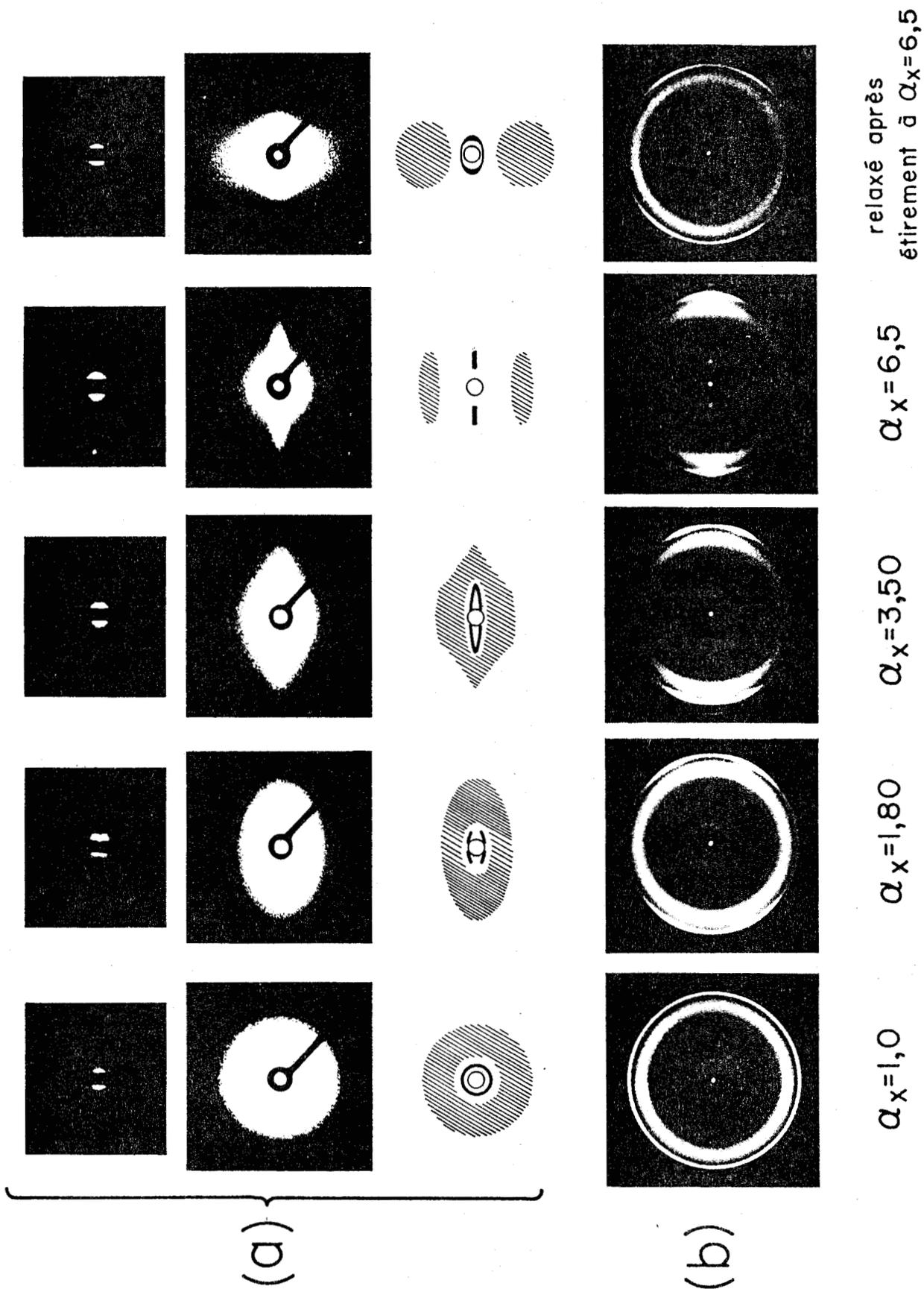


Figure 54. Clichés de diffraction des rayons X aux petits angles (a) et aux grands angles (b) d'un spécimen BIB-H cristallisé dans la masse à 345K, pour différents taux d'étirement locaux (axe d'étirement vertical).

très allongée et s'organisent en réseau hexagonal. Ainsi, à partir de la période  $d = 27$  nm, correspondant à la réflexion équatoriale, on peut estimer à  $R = 9$  nm le rayon des microdomaines déformés. On peut en conclure que leur déformation plastique isochore est caractérisée par  $\alpha_x = 3$ , étant donné que leur contraction radiale est  $\alpha_r = 0,56$ .

La deuxième diffraction diffuse aux petits angles (figure 54a), elle aussi initialement circulaire, se renforce sur l'équateur avant de se changer progressivement en une diffraction méridienne diffuse. Cette évolution de la diffraction intercrystalline aux petits angles est tout à fait semblable à celle observée par Hendus<sup>195,196</sup> et Peterlin et al.<sup>197</sup> au cours de la déformation de polyéthylènes de haute ou de basse densité. Dans un premier temps, les cristaux tendent à orienter leurs plus grandes surfaces dans le sens de l'étirement. Pour la plupart des cristaux parallèles à l'axe des domaines cylindriques, cette orientation résulte simplement de l'orientation même des cylindres que nous venons de décrire dans le paragraphe précédent. D'un autre côté, les cristaux non orientés selon l'axe des cylindres ont tendance à le devenir, sous l'effet des forces de cisaillement auxquelles sont soumis les domaines de polybutadiène hydrogéné, et à la faveur des faibles forces intercrystallines.<sup>198</sup> C'est ce qui conduit au renforcement sur l'équateur de la deuxième diffraction observée sur la figure 54a pour  $\alpha_x = 1,8$ . Ce faisant, les portions de chaînes intercrystallines s'étirent progressivement, augmentant ainsi leur résistance face à la déformation. Il s'ensuit alors, dans un deuxième temps, une déformation plastique fibrillaire des cristaux, faisant apparaître une périodicité à grande distance selon l'axe des microdomaines

cylindriques orientés dans la direction de l'étirement, comme en témoigne la réflexion méridienne observée sur le cliché à  $\alpha_x = 6,5$  de la figure 54a. La longue période de fibre  $d'' = 14$  nm associée à cette réflexion est très voisine de la période intercrystalline  $d = 15$  nm du matériau non déformé, à l'image même des polyéthylènes.<sup>195-197</sup>

Le processus moléculaire de la transformation fibrillaire dans les polymères cristallins est décrit sur la figure 55 à l'aide du modèle conçu par Peterlin,<sup>199,200</sup> que nous avons complété afin de mieux rendre compte des caractéristiques microfibrillaires discutées par Dismore-Statton<sup>201</sup> et Peterlin lui-même.<sup>202,203</sup> Le modèle de la figure 55 décrit très bien non seulement les changements structuraux de la phase de polybutadiène hydrogéné, dont nous venons de discuter, mais aussi les orientations cristallographiques qui se produisent parallèlement dans cette même phase, et dont nous discuterons dans la section II.5.2.1.2.

L'analyse de la tache de diffraction méridienne nous permet d'apporter quelques informations quant à la structure des microdomaines semi-cristallins de polybutadiène hydrogéné après leur déformation plastique. Ces microdomaines, allongés dans la direction de l'étirement, sont constitués de microfibrilles dont le rayon peut être déterminé grâce à la relation établie par Bolduan et Bear:<sup>204</sup>

$$r = \frac{0,27 \lambda}{(\xi_1^2 - \xi_0^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (30)$$

Dans cette relation,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement utilisé,  $\xi_1$  et  $\xi_0$  sont les demi-largeurs à demi-hauteur de la tache de diffraction

orientation approximative de la maille cristallographique du PE

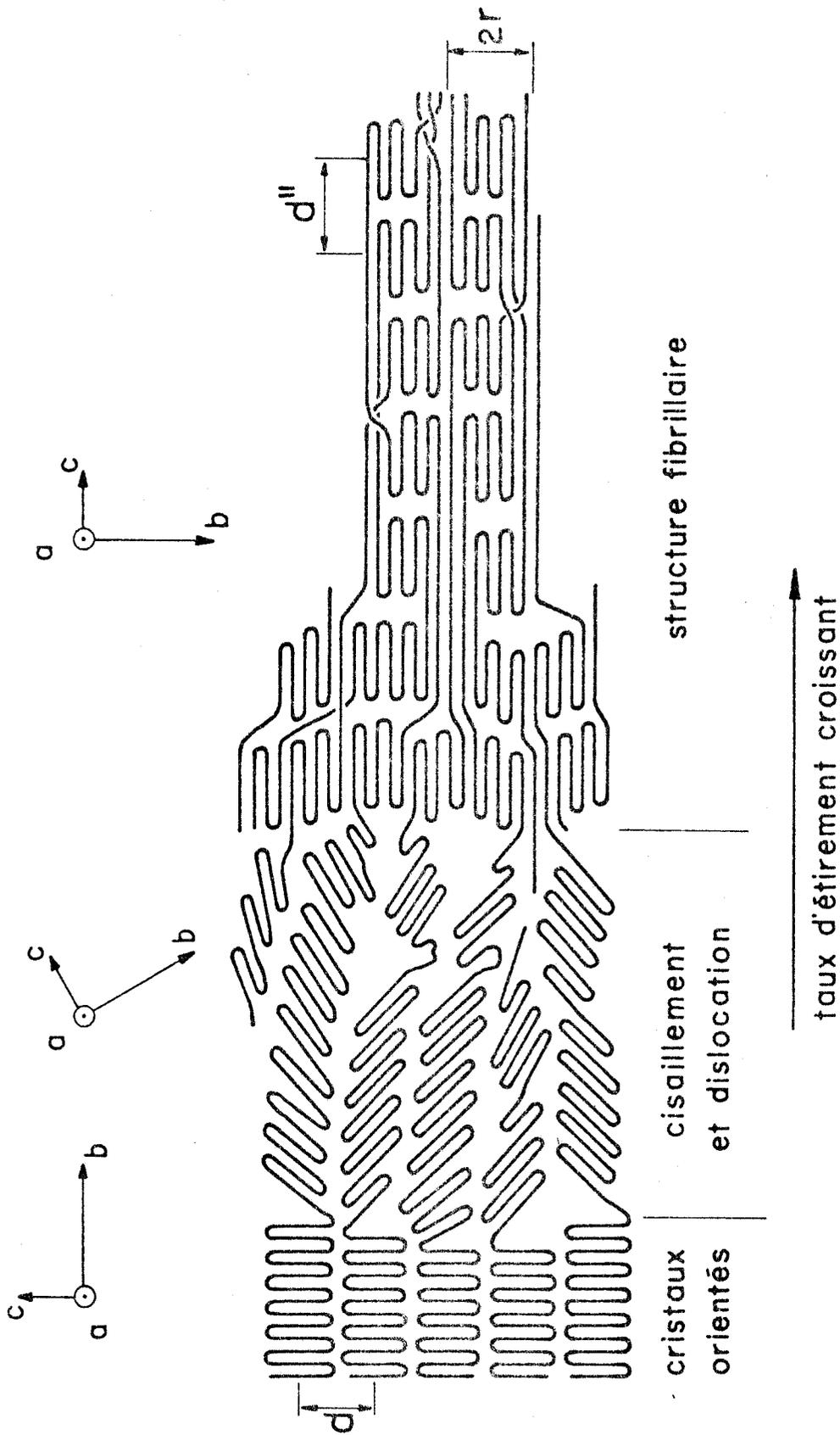


Figure 55. Modèle moléculaire de la transformation fibrillaire dans les polymères cristallins (d'après Peterlin 199,200,203). L'orientation approximative de la maille cristallographique est indiquée à chaque stade de la transformation, pour le cas particulier du polyéthylène. (  $d$ : période intercrystalline,  $d''$ : longue période de fibre,  $r$ : rayon des microfibrilles)

méridienne et du faisceau non diffracté, respectivement, tous deux supposés de forme gaussienne. Cette relation, qui est la solution à demi-hauteur de l'équation du facteur de structure de disques plats, utilise l'approximation de Warren<sup>205</sup> et néglige les effets possibles d'interférences entre microfibrilles. Notons qu'elle a déjà été mise à profit par Statton<sup>206</sup> pour l'étude de fibres de polyéthylène.

La figure 56 représente le tracé microdensitométrique transversal de la tache de diffraction méridienne issue d'un spécimen BIS-H étiré à  $\alpha_x = 6,5$ , et le profil du faisceau incident. Le rayon moyen des microfibrilles ainsi calculé est  $r = 4$  nm. La comparaison de cette valeur avec celle du rayon des microdomaines déformés, soit  $R = 9$  nm, suggère que ces derniers ne contiennent guère plus de deux microfibrilles dans une section droite.

Notons qu'après un étirement à  $\alpha_x = 6,5$ , le matériau relaxé conserve une orientation partielle des microdomaines semi-cristallins déformés, comme on peut le voir sur la dernière série de clichés à l'extrême droite de la figure 54a. L'encombrement stérique des microdomaines fibrillaires est une explication plausible à cette orientation préservée.

#### II.5.2.1.2 Diffraction des rayons X aux grands angles

L'évolution des clichés de diffraction aux grands angles du spécimen BIB-H cristallisé dans la masse (figure 54b), en fonction du taux d'étirement, montre une orientation graduelle de l'axe  $\langle 011 \rangle^*$  du réseau réciproque (axe normal aux plans  $\{011\}$ ) selon la direction de l'étirement. Cette orientation très partielle, bien connue par ailleurs,<sup>207-209</sup>

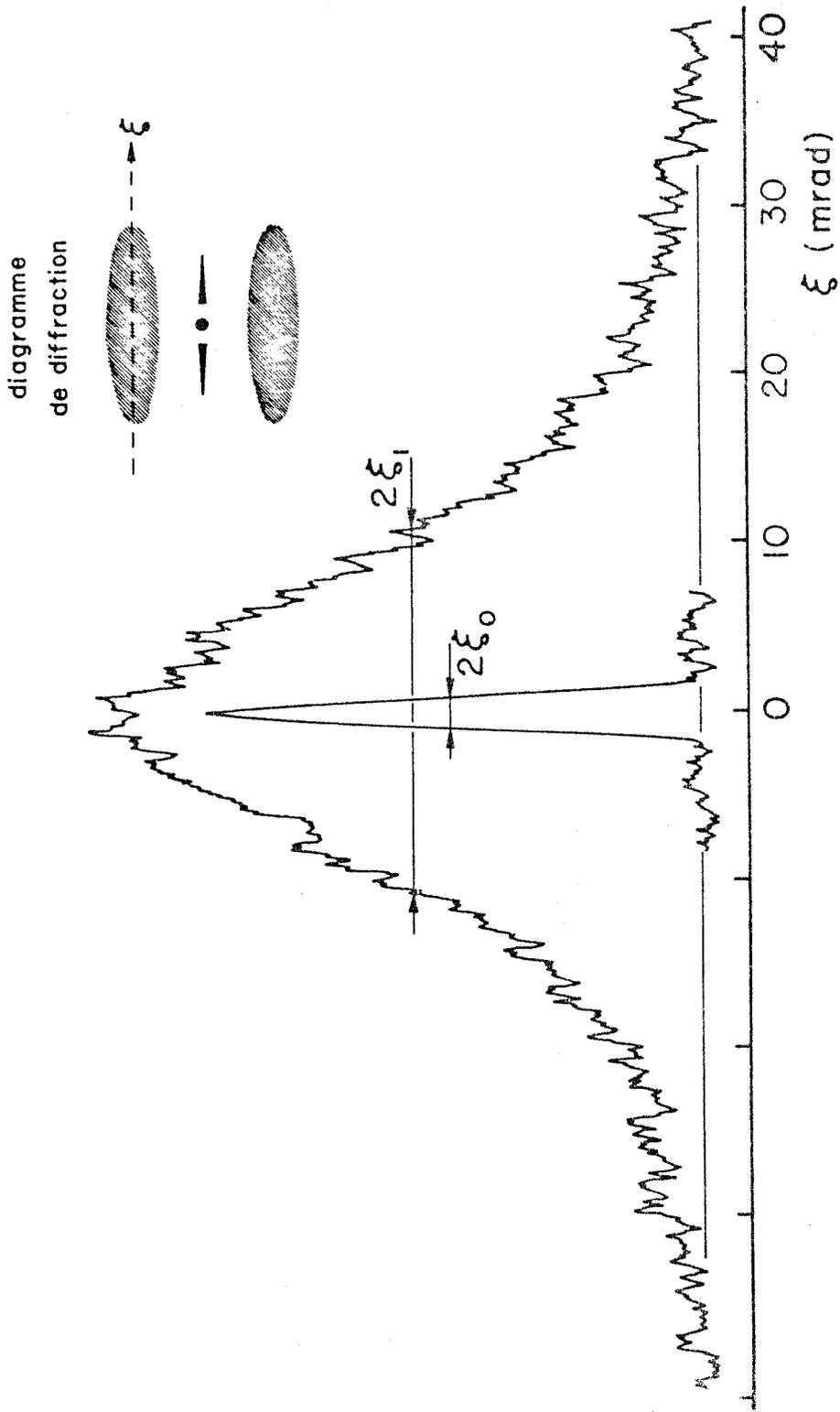


Figure 56. Tracé microdensitométrique transversal de la tache de diffraction méridienne issue d'un spécimen BIB-H cristallisé dans la masse et étiré à  $\alpha_x = 6,5$ , et profil microdensitométrique du faisceau incident.

fait place à l'orientation classique de l'axe cristallographique c (i.e. l'axe des chaînes macromoléculaires) dans la direction de l'étirement, pour  $\alpha_x > 6$ . La démonstration de ces orientations peut être réalisée aisément à partir de la figure 57, où les diagrammes de diffraction du polymère BIB-H étiré à  $\alpha_x = 3,5$  et  $6,5$  sont représentés schématiquement avec plusieurs réflexions qui n'ont pu être reproduites sur les clichés photographiques de la figure 54b. A chaque diagramme de diffraction est associé le réseau réciproque du polyéthylène correctement orienté pour donner lieu aux réflexions observées, dont l'indexation est faite d'après Bunn.<sup>210</sup>

Dans le cas général, les réflexions {200} et {020} sont les plus commodes pour déterminer l'orientation des axes cristallographiques de la maille du polyéthylène, grâce aux relations suivantes:<sup>211</sup>

$$\cos \alpha = \cos \theta_{200} \cdot \cos \psi_{200} \quad (31)$$

$$\cos \beta = \cos \theta_{020} \cdot \cos \psi_{020} \quad (32)$$

où  $\psi_{hkl}$  est l'azimuth d'une réflexion {hkl} par rapport au méridien (i.e. l'axe d'étirement),  $\theta_{hkl}$  est l'angle de diffraction de Bragg de la forme de plans {hkl},  $\alpha$  et  $\beta$  sont les angles que font respectivement les axes cristallographiques a et b avec la direction d'étirement. Il est alors aisé de montrer que, pour  $\alpha_x = 3,5$  (figure 57a), l'axe a (ou a\*) est contenu dans le plan équatorial ( $\alpha = 90^\circ$ ) et que l'axe b (ou b\*) fait un angle  $\beta = 63^\circ$  environ avec la direction de l'étirement. Cet angle étant égal à celui que font entre eux les axes b\* et <011>\* de la maille orthorhombique réciproque du polyéthylène,<sup>210</sup> on peut en conclure que l'axe <011>\* est bien orienté dans la direction d'étirement (figure 57a),

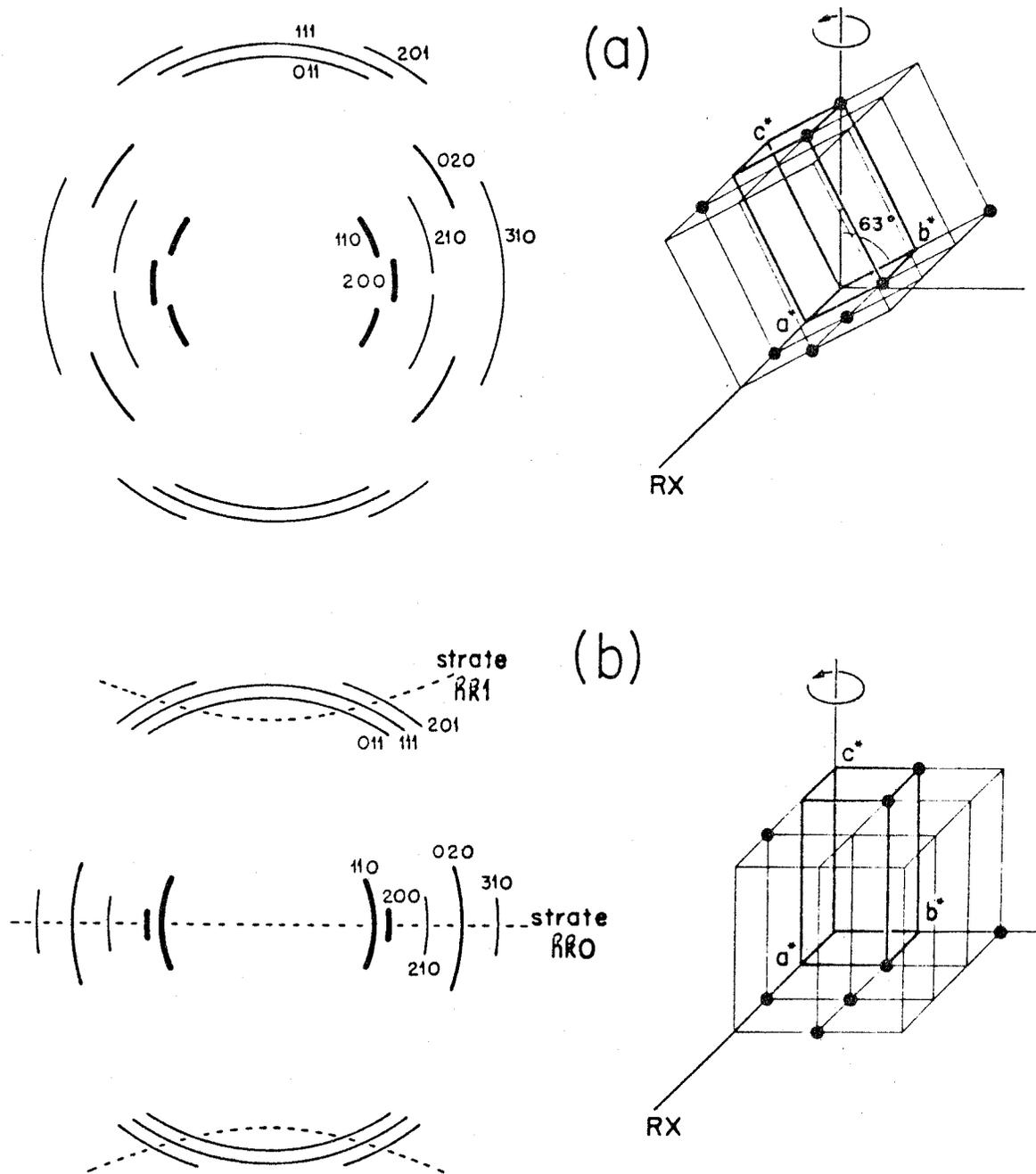


Figure 57. Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles, et orientations correspondantes du réseau réciproque du polyéthylène, pour un spécimen BIB-H cristallisé dans la masse et étiré à  $\alpha_x = 3,5$  (a) et  $\alpha_x = 6,5$  (b) (axe d'étirement vertical). L'indexation des taches de diffraction est faite d'après Bunn<sup>210</sup> (maille orthorhombique du polyéthylène:  $a = 0,740$  ,  $b = 0,493$  ,  $c = 0,253\text{nm}$  ).

ou bien que les plans {011} sont perpendiculaires à la direction d'étirement. Cette situation correspond au deuxième stade du modèle de déformation moléculaire, sur la figure 55. Pour  $\alpha_x = 6,5$  (figure 57b), la présence sur l'équateur des cinq premières réflexions {hk0} est une preuve de l'orientation de type c (i.e. l'axe c parallèle à la direction d'étirement). Il faut préciser que, dans les deux cas, l'orientation observée est une moyenne autour de laquelle fluctue l'orientation des cristaux, comme l'indique la large distribution azimuthale de certaines réflexions.

L'orientation de type c, observée à  $\alpha_x = 6,5$ , phénomène classique d'alignement des chaînes selon l'axe d'étirement,<sup>207-209</sup> témoigne de la déformation plastique fibrillaire des microdomaines semi-cristallins de polybutadiène hydrogéné, déjà mise en évidence par la diffraction des rayons X aux petits angles. Elle est représentée dans la dernière partie du modèle moléculaire de la déformation, sur la figure 55.

#### II.5.2.2 Spécimen BIB-H cristallisé en solution

Les clichés de diffraction des rayons X aux grands et aux petits angles, relatifs à l'étude de la déformation du spécimen BIB-H cristallisé en solution, sont reproduits sur la figure 58.

##### II.5.2.2.1 Diffraction des rayons X aux petits angles

Au fur et à mesure de l'allongement, l'unique halo de diffraction aux petits angles se change en un diagramme de quatre taches perpendiculaires à l'étirement (figure 58a). Ces taches diffuses

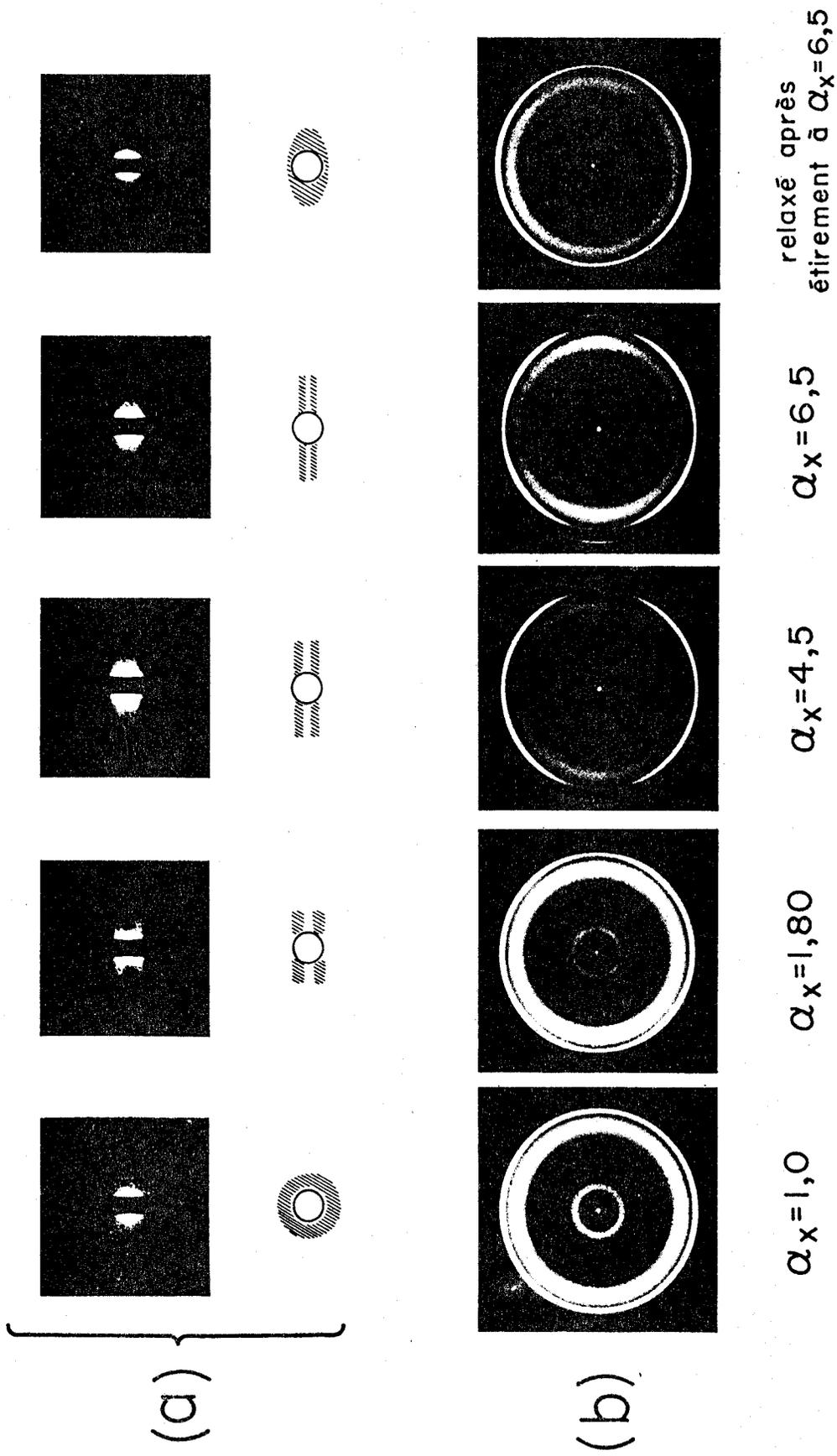


Figure 58. Clichés de diffraction des rayons X aux petits angles (a) et aux grands angles (b) d'un spécimen BIB-H cristallisé en solution, pour différents taux d'étirement locaux (axe d'étirement vertical).

s'estompent progressivement en se ramassant sur l'équateur. On peut en conclure que les monocristaux étendus de polybutadiène hydrogéné s'orientent tout d'abord obliquement par rapport à l'axe d'étirement, puis s'alignent parallèlement à ce dernier. La faible résolution initiale de cette diffraction interférentielle peut être reliée au manque de réticulation physique qui ne permet pas l'établissement d'une bonne corrélation entre monocristaux diffractants. La disparition progressive de cette diffraction, au fur et à mesure de l'étirement, résulte du fluage qui détruit la faible corrélation originale. Ce fluage, observé initialement sur la courbe de traction (section II.4.1, figure 49a), est parfaitement confirmé par la très faible orientation moléculaire que manifestent les chaînes élastomères à  $\alpha_x = 6,5$ , comme nous le verrons dans la section suivante.

#### II.5.2.2.2 Diffraction des rayons X aux grands angles

L'évolution des clichés de diffraction aux grands angles du spécimen BIB-H cristallisé en solution (figure 58b), en fonction du taux d'étirement, indique une orientation progressive de l'axe cristallographique b dans la direction de l'étirement. L'évidence de cette orientation est faite sur la figure 59 où sont rapportées des taches de diffraction qui n'ont pu être reproduites sur le cliché à  $\alpha_x = 6,5$  de la figure 58b. On observe distinctement les strates h0l et h1l caractéristiques d'une fibre de type b. Cette orientation de type b est loin d'être parfaite, comme l'indique la large distribution azimuthale de la plupart des réflexions, et la présence notamment des réflexions {020}.

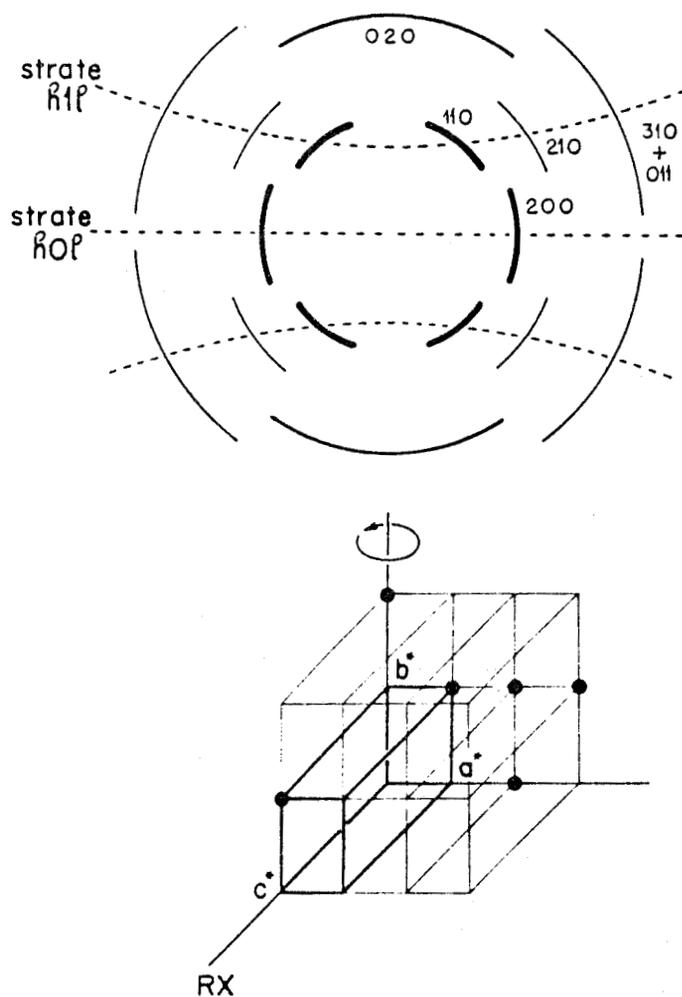


Figure 59. Diagramme de diffraction des rayons X aux grands angles, et orientation correspondante du réseau réciproque du polyéthylène, pour un spécimen BIB-H cristallisé en solution et étiré à  $\alpha_x = 6,5$  (axe d'étirement vertical). Mêmes spécifications qu'à la figure 57.

Néanmoins, c'est à notre connaissance, la première fois qu'une orientation de type b aussi nette est observée sur du polyéthylène sous l'effet d'un étirement simple.

Le halo de diffraction amorphe du cliché à  $\alpha_x = 6,5$  de la figure 58b conserve quasiment une intensité uniforme, tout au contraire de ce qu'on observe pour le spécimen cristallisé dans la masse, à un étirement semblable (figure 54b). Ceci est l'évidence que les chaînes élastomères de polyisoprène hydrogéné sont peu étirées, même pour un taux d'allongement macroscopique  $\alpha_x = 6,5$ , ce qui n'est absolument pas le cas du spécimen cristallisé dans la masse pour le même taux d'étirement. C'est une manifestation, à l'échelle moléculaire, du fluage du spécimen BIB-H cristallisé en solution.

#### II.5.2.2.3 Origine de l'orientation de type b

Les études structurales de la déformation du polyéthylène sous tension ont montré qu'une étape d'orientation partielle de type b est le prélude à la transformation fibrillaire. D'une part, en-deçà du seuil de déformation plastique, cette tendance démontre le caractère affine de la déformation des sphérolites<sup>199</sup> dans lesquels l'axe b est radial.<sup>212</sup> Cette orientation radiale de l'axe b, dans les sphérolites, est contrôlée par la cinétique de croissance, plus grande selon l'axe b,<sup>213</sup> et par le gradient thermique créé par la dissipation directionnelle de la chaleur de cristallisation à partir du centre de germination des sphérolites.<sup>214</sup> D'autre part, lorsqu'elle se manifeste au début de la déformation plastique, la tendance à l'orientation de type b révèle

l'existence d'une position d'équilibre des cristaux telle que la transformation fibrillaire requière le minimum d'énergie, comme l'ont suggéré pour la première fois Frank, Keller et O'Connor.<sup>215</sup> De nombreux travaux ont développé par la suite cette dernière idée, sur la base du comportement des monocristaux.<sup>186,197,199,216,217</sup> En particulier, l'étude de la déformation de monocristaux de polyéthylène dans le plan ab montre une tendance à l'orientation de type b sous l'effet de deux modes de transformation:<sup>197,216-218</sup> les cristaux de structure orthorhombique étirés selon une direction voisine de l'axe cristallographique a subissent un maclage selon les plans cristallographiques {110} qui rapproche l'axe b de la direction de l'étirement, alors que les cristaux étirés selon une direction proche de l'axe b subissent une transformation allotropique de la forme orthorhombique à la forme monoclinique qui ne modifie que très peu l'orientation cristallographique. De façon générale, le maclage d'un cristal sous l'effet d'une déformation mécanique procède par le glissement d'une famille de plans réticulaires de densité élevée, dans une partie du cristal, et par une rotation des molécules sur elles-mêmes dans cette partie du cristal, de telle sorte que les deux parties du cristal soient images l'une de l'autre dans un miroir, par rapport au plan de maclage.<sup>219</sup> Pour le polyéthylène, le maclage s'effectue selon les plans réticulaires {110}.<sup>216,217</sup> Quant à la transformation allotropique du polyéthylène de la forme orthorhombique à la forme monoclinique, c'est une transformation de type martensitique<sup>215,218</sup> qui peut être décrite par un cisaillement simple selon les plans réticulaires {310} ou {010} de la forme orthorhombique.<sup>218,220</sup>

Le maclage donne lieu à la superposition de deux diagrammes orientés, symétriques par rapport au plan de maclage.<sup>186,217</sup> Visiblement, il n'apparaît de phénomène semblable sur aucun des clichés de diffraction du spécimen BIB-H étiré (figure 58b), et par conséquent, l'éventualité d'un maclage peut être écartée. D'un autre côté, l'absence de réflexions caractéristiques du système monoclinique<sup>220</sup> dans ces mêmes clichés de diffraction est une indication que le processus de transformation allotropique de la forme orthorhombique à la forme monoclinique du polyéthylène ne contribue pas non plus à l'orientation de type b du spécimen BIB-H cristallisé en solution.

Par contre, l'indice d'un processus d'orientation hydrodynamique des cristaux apparaît à travers le fluage qui caractérise le comportement mécanique du spécimen BIB-H cristallisé en solution (section II.4.1). C'est une hypothèse semblable qu'avaient suggérée Aggarwal et al.<sup>221</sup> pour justifier l'orientation de type a observée sur les polyéthylènes extrudés, supposant que les cristaux étaient de forme allongée selon l'axe cristallographique a. Mais, de la même façon, on devrait s'attendre à observer une orientation de type b si les cristaux sont allongés selon l'axe cristallographique b.

Pour les monocristaux de polyéthylène en losange, formés en solution diluée, la plus grande dimension est la diagonale définie par l'axe cristallographique a, ce qui constitue apparemment un argument en faveur de la thèse de Aggarwal et al. Mais en fait, de tels cristaux ne sont obtenus qu'en solution excessivement diluée, et en général, les

monocristaux de polyéthylène sont pourvus de troncatures {100}<sup>154,213,222-226</sup> d'autant plus développées que la température de cristallisation et la concentration de la solution sont élevées. La figure 60 illustre cette propriété des monocristaux de polyéthylène liée à la cinétique de croissance. Cette caractéristique confère aux monocristaux de polyéthylène une structure allongée selon l'axe cristallographique b. Dans le cas des copolymères de l'éthylène et d'une  $\alpha$ -oléfine, les troncatures {100} des monocristaux sont encore plus prononcées que dans le cas du polyéthylène linéaire.<sup>227</sup> La régularité polygonale des monocristaux régresse cependant, avec le taux croissant de ramifications, au profit d'une structure ovale allongée,<sup>185,227-229</sup> l'axe cristallographique b coïncidant toujours avec la plus grande dimension du cristal.<sup>227,229</sup>

Pour les polymères séquencés, les monocristaux des séquences cristallisables, formés en solution, ont les mêmes caractéristiques structurales que ceux de l'homopolymère correspondant, cristallisé dans les mêmes conditions.<sup>171-173</sup> Aussi, dans les conditions de cristallisation du spécimen BIB-H en solution, on doit s'attendre à ce que les monocristaux des séquences de polybutadiène hydrogéné aient la structure allongée des monocristaux de polyéthylène basse densité. Dès lors, l'orientation de type b que subit le spécimen BIB-H cristallisé en solution est la conséquence logique de l'orientation, selon la direction d'étirement, des cristaux allongés suivant l'axe b, sous l'action des forces de cisaillement exercées par la phase élastomère qui flue.

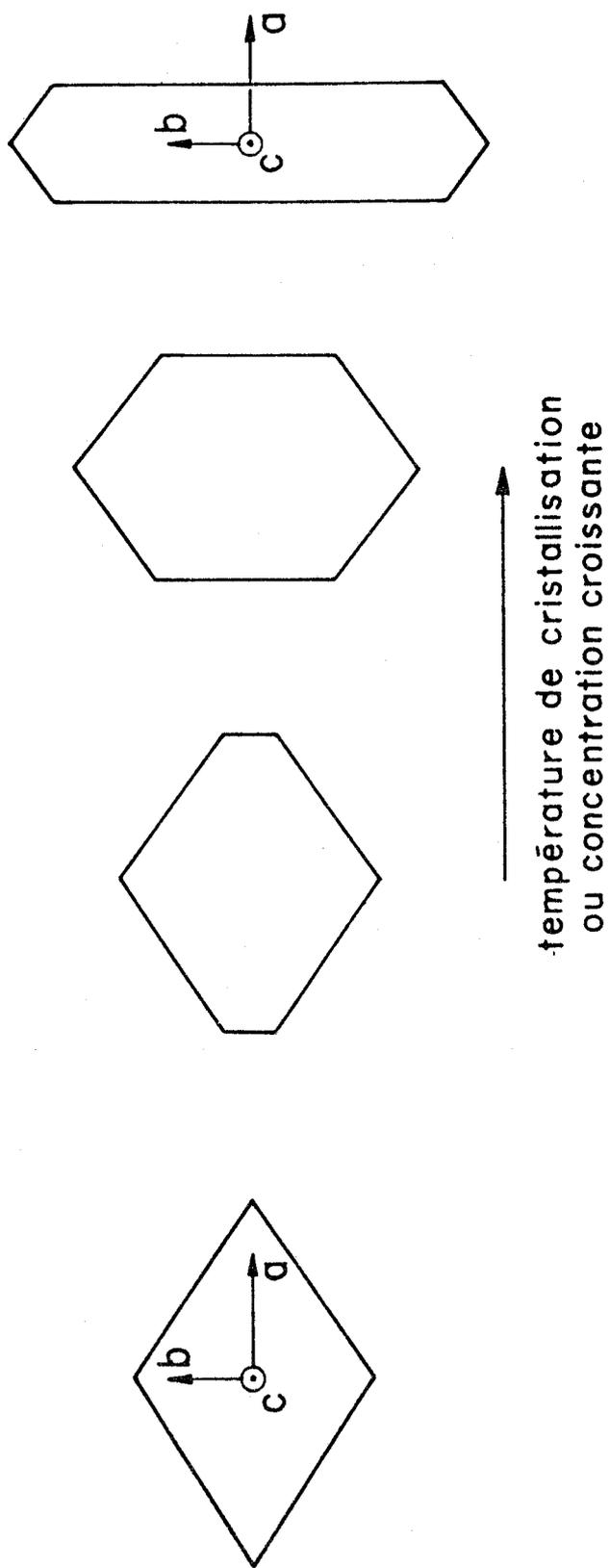


Figure 60. Schéma de l'évolution des troncatures {110} dans les monocristaux de polyéthylène cristallisés en solution (d'après Kawāi<sup>223</sup> et Keller<sup>224</sup>, Heber<sup>224</sup> et Schultz<sup>225</sup>).

#### II.5.2.2.4 Remarque sur les grands étirements et la rupture

Sur la figure 61 est reproduit le cliché de diffraction des rayons X aux grands angles d'un spécimen BIB-H cristallisé en solution et étiré à  $\alpha_x \approx 20$ , un des plus grands allongements que ce spécimen puisse supporter durant plusieurs heures sans déchirement notable. En comparant ce cliché de diffraction de la figure 61 avec les clichés observés à  $\alpha_x = 4,5$  et  $6,5$  (figure 58b), il ressort que l'orientation de type b prévaut encore à la veille de la rupture. Cependant, on peut noter un renforcement des réflexions  $\{110\}$  et  $\{200\}$  sur l'équateur, et l'apparition très nette sur l'équateur de la réflexion  $\{010\}$  de la forme monoclinique (indiquée par une flèche sur la figure 61). Ceci indique que des microfibrilles d'orientation c se forment localement à partir des monocristaux d'orientation b.

On peut se faire une idée de la structure de telles microfibrilles d'après les travaux antérieurs concernant la déformation des monocristaux de polyéthylène de haute ou de basse densité.<sup>186,216,230,231</sup> Ces travaux montrent, en particulier, que de multiples fractures apparaissent dans les monocristaux selon des plans perpendiculaires à l'axe de l'étirement. Les microfibrilles se forment à partir des surfaces de fracture, perpendiculairement à celles-ci. Ainsi, dans le cas du polymère triséquencé BIB-H, il est fort probable que les monocristaux de polybutadiène hydrogéné qui participent à la réticulation physique se fracturent perpendiculairement à la dimension définie par l'axe b, étant donné que cette dimension prééminente tend à s'orienter dans la direction de l'étirement. Nous avons

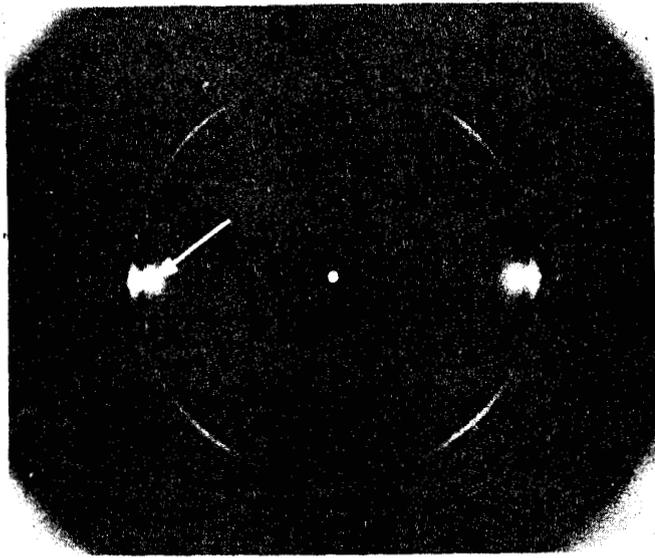


Figure 61. Cliché de diffraction des rayons X aux grands angles d'un spécimen BIB-H cristallisé en solution et étiré à  $\alpha_x = 20$ . La flèche indique la réflexion monoclinique  $\{010\}$  du polyéthylène.

schématisé, sur la figure 62, le mode de formation des microfibrilles que cette interprétation suggère pour les monocristaux de polybutadiène hydrogéné, orientés selon l'axe b, dans le polymère triséquencé BIB-H. Dans ce modèle, les microfibrilles contribuent à la tenue du matériau, malgré la fracture des monocristaux, et préservent l'orientation de type b des fragments des monocristaux, tel que nous l'avons constaté sur la figure 61. Le dépliage complet des séquences cristallines impliquées dans les microfibrilles conduit inévitablement à leur éjection du fragment de cristal dans lequel elles sont insérées. Ce processus entraîne, à la longue, la rupture du matériau. Cependant, du fait de leur structure parfaitement repliée, les séquences cristallines ont une extensibilité plastique considérable, pouvant atteindre  $\alpha_x = 50$ .<sup>230</sup> C'est vraisemblablement la raison pour laquelle la rupture du spécimen BIB-H se produit à un taux d'allongement aussi élevé que  $\alpha_x = 25$ .

La présence de la forme cristalline monoclinique du polyéthylène dans les microfibrilles est certainement le résultat de tensions internes exercées sur ces dernières. En effet, un examen de la littérature montre que la modification cristalline du polyéthylène (forme monoclinique ou éventuellement forme triclinique apparentée) n'a pu être observée que sous l'effet de tensions internes induites par de sévères déformations à froid<sup>232</sup> ou par le maintien d'une contrainte externe.<sup>220,233</sup>

## II.6 Conclusion à la deuxième partie

Cristallisé dans la masse après démixtion liquide-liquide des séquences de nature chimique différente, le polymère triséquencé BIB-H

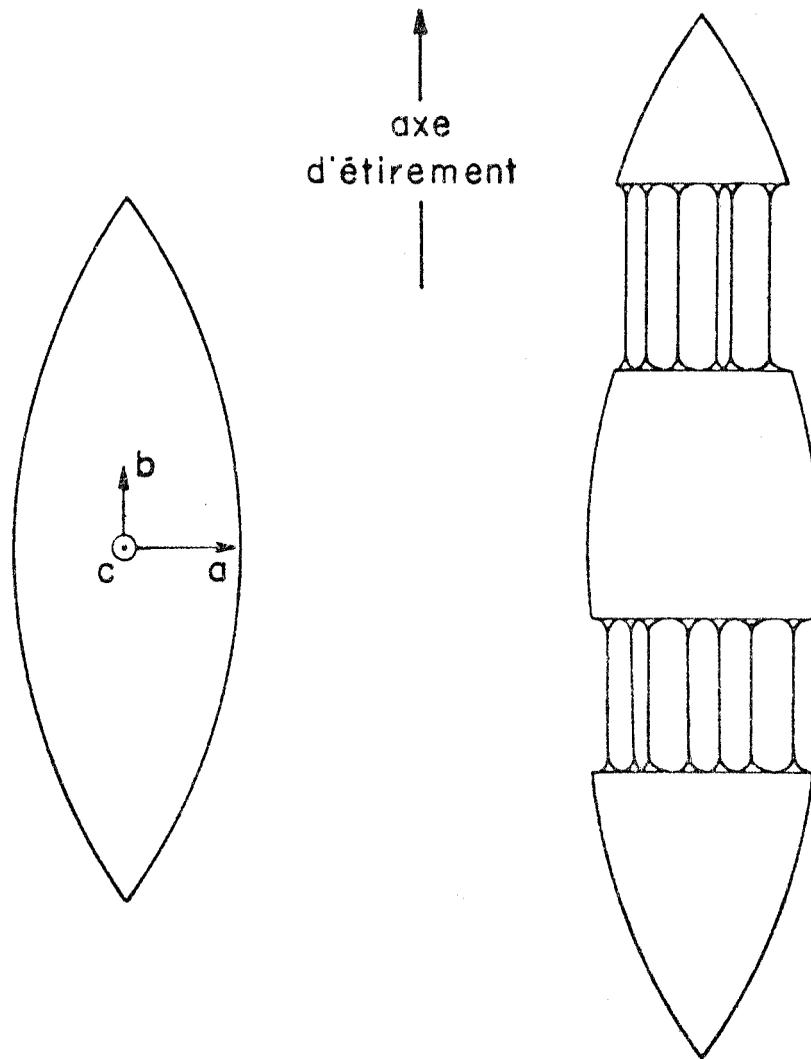


Figure 62. Modèle de la déformation des monocristaux de polybutadiène hydrogéné dans le matériau BIB-H cristallisé en solution.

se déforme comme un caoutchouc réticulé. Les clichés de diffraction des rayons X aux grands angles, enregistrés au cours de l'étirement, montrent que les séquences formant la matrice caoutchouteuse s'orientent considérablement et que la phase cristalline subit une transformation plastique fibrillaire. La déformation plastique ultime des microdomaines semi-cristallins entraîne la rupture du matériau à un allongement relatif  $\alpha_x \simeq 10$ , sous une contrainte  $\sigma \simeq 7$  MPa.

Par contre, le spécimen cristallisé en solution homogène flue sous une contrainte  $\sigma \simeq 1$  MPa et se rompt à un allongement considérable  $\alpha_x = 25$ . Par suite de la cristallisation intramoléculaire en solution, seules quelques chaînes se trouvent effectivement réticulées physiquement. Elles confèrent au matériau un minimum de tenue, tandis que la majeure partie de la matrice élastomère flue sous contrainte. L'état peu orienté des chaînes élastomères, observé à  $\alpha_x = 6,5$  et  $\alpha_x = 20$ , confirme qu'il s'agit bien d'un fluage. L'orientation de type b de la phase cristalline peut être interprétée comme une orientation hydrodynamique des monocristaux sous l'effet du fluage. La formation des microfibrilles, qui révèle la fragmentation des monocristaux, est certainement à l'origine de la tenue du matériau jusqu'à un allongement aussi élevé que  $\alpha_x \simeq 25$ .

Ainsi, il ressort que la condition sine qua non, pour que le polymère triséquencé BIB-H possède les caractéristiques mécaniques d'un élastomère réticulé, est la cristallisation intermoléculaire des séquences de polybutadiène hydrogéné, sous forme de microdomaines polycristallins, après que se soit opérée la démixtion liquide-liquide des deux espèces de séquences. Il est clair que la cristallisation intramoléculaire en

solution homogène nuit considérablement à la formation et à la cohésion du réticulat physique.

Cette conclusion peut être généralisée à tous les polymères triséquencés à extrémités cristallisables. D'ailleurs, elle se trouve parfaitement vérifiée pour les polymères triséquencés TCB-I-TCB (TCB = polythiacyclobutane, I = polyisoprène) étudiés par Kuo et McIntyre,<sup>194</sup> bien que ces auteurs n'en aient pas clairement établi les raisons.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Les deux parties de ce travail mettent avant tout l'accent sur l'importance de la morphogénèse des microphases constituées des séquences incompatibles dans les polymères triséquencés du type élastomère contenant environ 30% en poids de la phase rigide réticulante. L'étape de la morphogénèse est cruciale dans le processus de mise en forme de ces matériaux microcomposites, car c'est à ce stade que se forgent les grandes lignes de leur comportement physique, et en particulier, leurs propriétés mécaniques.

Pour les polymères triséquencés amorphes SBS-H et SIS-H, préparés par évaporation du solvant à partir d'une solution, la formation de la structure mésomorphe est considérablement influencée par la nature du solvant. Cette dernière gouverne la dispersion de la phase de polystyrène qui se trouve à réagir d'autant plus aux sollicitations mécaniques que sa structure est plus continue.

Pour le polymère triséquencé BIB-H à séquences latérales semi-cristallines, les caractéristiques mécaniques sont davantage liées à la structure interne de la microphase semi-cristalline qu'à la structure mésomorphe elle-même. Par opposition à la cristallisation intramoléculaire en solution, la cristallisation intermoléculaire des séquences de polybutadiène hydrogéné dans la masse, après démixtion liquide-liquide,

s'avère être une nécessité pour la réticulation physique de la matrice élastomère.

D'importantes différences sont à souligner dans les comportements des deux espèces de matériaux, selon que la phase rigide réticulante est vitreuse ou semi-cristalline. Ces différences se situent au niveau des processus de déformation et des propriétés ultimes, d'une part, et au niveau de la stabilité du module élastique avec la température, d'autre part.

Nous avons établi que la microphase de polybutadiène hydrogéné du polymère BIB-H se déforme selon les processus classiques de déformation plastique des polymères semi-cristallins, alors que la phase de polystyrène du polymère SBS-H est le siège de ruptures et de réarrangements réversibles impliquant peu de déformation plastique. Quant à la résistance à la rupture du polymère BIB-H, elle est nettement inférieure à celle des polymères triséquencés à séquences latérales vitreuses. Ceci semble être une conséquence du nombre très restreint de cristaux dans la section transversale des microdomaines de polybutadiène hydrogéné. Cette caractéristique de la structure des microdomaines cristallins n'est certainement pas l'exclusivité du polymère triséquencé BIB-H. Elle pourrait être généralisée à tous les polymères triséquencés du type élastomère dont les séquences cristallisables constituent 30-40% du matériau, car, comme pour le polymère BIB-H, la taille de leurs microdomaines est régie par la thermodynamique de la séparation de phase et la taille de leurs cristaux par la thermodynamique de la cristallisation. C'est peut-être la raison pour laquelle aucun des polymères triséquencés semi-

crystallins que nous avons cités dans l'introduction générale ne surpasse la résistance mécanique des polymères SIS et SBS, malgré le point de fusion très élevé et la grande cohésion de leur phase cristalline.

Enfin, sur le plan de la stabilité du module élastique dans le domaine de température compris entre les changements d'états respectifs des deux phases, le polymère BIB-H est supplanté par les polymères SIS et SBS en raison des processus d'absorption d'énergie mécanique qui affectent la phase semi-cristalline de polybutadiène hydrogéné. Ce comportement devrait en principe s'appliquer à la plupart des polymères triséquencés semi-cristallins du type élastomère, car la plupart des homopolymères cristallins, susceptibles de constituer leurs séquences latérales, sont l'objet de processus d'absorption d'énergie mécanique à des températures bien inférieures à leur point de fusion.

## TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

### III.1 Synthèse des polymères

#### III.1.1 Synthèse des substrats polydiéniques

Selon les procédures décrites par Fetters,<sup>234</sup> la plupart des opérations de purification des réactifs, leur stockage, et toutes les étapes de la synthèse anionique des polymères sont effectués dans des appareils de verre, via une rampe à vide munie d'une pompe à diffusion de mercure. Le transfert des réactifs est réalisé par distillation sur parcél froide à l'aide d'un bain acétone- $\text{CO}_2$  à 198 K.

##### III.1.1.1 Purification des réactifs

Le benzène (Fisher Scientific Co., 99% mol. pur) est distillé sur une colonne à 50 plateaux en présence de potassium, après avoir subi un traitement de plusieurs jours à l'acide sulfurique. Il est conservé sur hydrure de calcium. Un dernier traitement au n-butyllithium est effectué avant l'utilisation.

L'isoprène (Eastman Kodak Co.) est distillé sous atmosphère d'azote et recueilli sur hydrure de calcium, puis dégazé. Il est ensuite traité avec du n-butyllithium dans une concentration de l'ordre de  $10^{-3}$  M, à 298 K pendant 10 min. Il est conservé sur hydrure de calcium à l'abri de la lumière.

Le butadiène (Canadian Liquid Air, 99,5% mol. pur) est condensé à 250 K et dégazé avant d'être traité avec du n-butyllithium dans une concentration de l'ordre de  $5 \times 10^{-2}$  M, à 250 K pendant 40 min. Il est conservé à l'état gazeux, sous une pression n'excédant pas 0,12 MPa, à l'abri de la lumière.

L'amorceur de polymérisation, le sec-butyllithium (Foote Mineral Co.), est purifié par distillation sur paroi froide, puis dilué en une solution benzénique environ  $10^{-2}$  M, et conservé dans des bulbes de verre fragiles, scellés sous vide.

#### II.1.1.2 Mode opératoire

La synthèse du polymère triséquencé BIB est effectuée à 298 K dans un appareil de verre scellé sous vide, muni d'ampoules à joint fragile contenant les monomères. L'amorceur et l'agent de terminaison, le tert-butanol, sont préalablement introduits dans l'appareil, à l'intérieur de bulbes fragiles. Le benzène est distillé dans le montage après que du n-butyllithium y ait été injecté à travers un septum, à l'aide d'une seringue hypodermique. L'appareil est ensuite isolé de la rampe à vide par scellage, puis purgé à l'aide de la solution de n-butyllithium dans le benzène et rincé par distillation de ce même solvant. La section de l'appareil contenant la solution de purge est séparée par scellage après que le benzène ait été transféré par distillation dans le compartiment conçu pour la polymérisation.

La synthèse proprement dite du polymère triséquencé BIB débute alors par l'addition de 1,66 g de butadiène à  $8,0 \times 10^{-5}$  mole de sec-

butyllithium dissous dans 175 mL de benzène. Après 48 h de polymérisation, temps nécessaire à la conversion théorique de 99,9% du butadiène, 8,00 g d'isoprène sont ajoutés au milieu réactionnel. La polymérisation s'effectue pendant 24 h, pour un taux de conversion théorique de l'isoprène de 99,99%. Une deuxième aliquote de 1,65 g de butadiène est ajoutée et polymérisée pendant 48 h. La réaction est terminée par l'addition d'un excès de tert-butanol (environ 0,2 mL). Le polymère est récupéré par précipitation dans du méthanol, puis séché et conservé sous vide. Le rendement effectif global de la polymérisation est de 99%.

Les deux polymères de référence, l'homopolymère PB et le polymère biséquencé IB, sont préparés dans des conditions semblables de température, temps et concentration en polymère. La polymérisation de 7,62 g de butadiène, amorcée par  $1,40 \times 10^{-4}$  mole de sec-butyllithium donne 7,34 g d'homopolybutadiène PB. La synthèse du polymère biséquencé IB, amorcée par  $1,0 \times 10^{-4}$  mole de sec-butyllithium, est effectuée par polymérisation séquentielle de 0,337 g d'isoprène et 2,82 g de butadiène, avec un rendement global de 96%.

### III.1.2 Hydrogénation des substrats

Les manipulations sont effectuées en partie sur la rampe à vide, et en partie dans une boîte à gants dont l'atmosphère d'azote est séchée et désoxygénée par recyclage continu à travers un piège froid à 198 K, une colonne de tamis moléculaire et une colonne de tournures de cuivre à 773 K.

### III.1.2.1 Purification des réactifs

Le cyclohexane (Fisher Scientific Co, certifié A.C.S.), utilisé comme solvant de réaction, est distillé sur une colonne à 50 plateaux en présence de potassium. Il est conservé sur hydrure de calcium et subit un dernier traitement au n-butyllithium avant utilisation.

L'éthyl-2-hexanoate de cobalt (II) (K and K Laboratories Inc.) et les substrats polydiéniques sont séchés et dégazés sous un vide de  $5 \times 10^{-4}$  Pa pendant 12 h, avant dilution dans le cyclohexane.

Le triéthylaluminium (K and K Laboratories Inc.) est dilué dans le cyclohexane sans autre traitement.

### III.1.2.2 Mode opératoire

A l'intérieur de la boîte à gants, 10 mL d'une solution de triéthylaluminium 1M sont ajoutés lentement à 150 mL d'une solution  $2 \times 10^{-2}$  M d'éthyl-2-hexanoate de cobalt (II), sous agitation continue. La solution noire ainsi obtenue est mélangée à une solution de 1 g de polymère triséquencé BIB dans 100 ml de cyclohexane. La solution finale est transférée dans un autoclave où elle est soumise à une pression de 1 MPa d'hydrogène à 323 K, sous agitation pendant 16 h. En fin de réaction, le catalyseur est désactivé par agitation de la solution en présence de 20 mL d'eau pendant 15 min à 323 K. L'addition simultanée de 5 ml d'hexaméthylphosphorotriamide facilite la floculation et la décantation des résidus catalytiques.<sup>235</sup> La solution organique surnageante est filtrée à 323 K sur une cartouche d'extraction en cellulose et le polymère en est séparé par précipitation dans du méthanol. La récupération du polymère

est assistée par deux extractions successives à l'aide de 50 mL de cyclohexane. Le rendement global de l'extraction est de 90%.

L'hydrogénation de l'homopolymère PB est effectuée de manière semblable sous une pression d'hydrogène réduite à 0,5 MPa.

### III.2 Caractérisations moléculaires en solution

#### III.2.1 Osmométrie

Les masses moléculaires moyennes en nombre sont mesurées à l'aide d'un osmomètre automatique Hewlett-Packard modèle 503 pourvu d'une membrane cellulosique Schleicher Schuell type 08, dans le toluène à 298 K. La valeur de la masse moléculaire moyenne en nombre de chaque échantillon est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite de variation de  $(\pi/C)^{\frac{1}{2}}$ , en fonction de la concentration de six solutions échelonnées sur le domaine de concentration  $0,5 - 1,5 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$  environ. Le conditionnement de l'appareil est préalablement contrôlé par l'analyse d'un échantillon étalon de polystyrène de masse moléculaire connue.

#### II.2.2 Résonance magnétique nucléaire protonique (RMN<sup>1</sup>H)

La composition et la microstructure des polymères sont déterminées à partir de spectres RMN<sup>1</sup>H à 220 MHz de solutions à 5% en poids dans le benzène deutérié ou le tétrachlorure de carbone, à la température de 348 K.

#### II.2.3 Chromatographie sur gel perméable (CGP)

L'analyse qualitative de la distribution des masses moléculaires

des échantillons par CGP est réalisée avec un appareil GPC 200 de Waters Associates, constitué d'une série de quatre colonnes de Styragel dont la porosité nominale maximum est respectivement  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  et  $10^2$  nm. Un volume de 2 mL de solution de concentration  $2,5 \times 10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup> est injecté dans la colonne dont l'éluant s'écoule avec un débit de 1 cm<sup>3</sup>/min.

L'éluion des échantillons SIS-H et SBS-H, étudiés dans la première partie de ce travail, est effectuée dans le toluène à 308 K. Les échantillons étudiés dans la deuxième partie sont élués dans le tétrahydrofurane, dont la température est ajustée à 308 K pour les échantillons polydiéniques, et à 323 K pour l'échantillon hydrogéné semi-cristallin BIB-H.

### III.3 Caractérisations physiques à l'état solide

#### III.3.1 Préparation des films

Parmi de nombreuses méthodes de préparation de films de polymères,<sup>236</sup> nous avons choisi la méthode d'évaporation lente du solvant, à partir d'une solution sur un lit de mercure, dans le but de réduire au minimum les tensions internes dans les matériaux solides. La solution est versée à l'intérieur d'un cadre d'acier inoxydable de 6 cm de côté, qui repose dans un cristalliseur contenant un lit de mercure. Le solvant est évaporé progressivement sur une période de 4 à 5 d. Le film solide est ultérieurement séché sous vide primaire d'une pompe mécanique, durant une semaine, à la température ambiante.

Les films des polymères amorphes SBS-H et SIS-H sont préparés à 298 K, à partir de solutions à 5% en poids. Les conditions de préparation

spécifiques aux polymères semi-cristallins PB-H et BIB-H sont précisées dans le texte (deuxième partie, chapitres II.1 et III.1).

Des films d'épaisseur variant de 0,15 à 1,2 mm sont préparés selon cette technique, dépendant du volume de solution initiale.

### III.3.2 Analyse enthalpique différentielle (AED)

#### III.3.2.1 Procédure

Le comportement thermique des matériaux est analysé à l'aide d'un appareil DSC-1B de Perkin Elmer. L'enceinte calorimétrique, purgée par un courant d'hélium d'un débit de  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ , est munie d'un dispositif de refroidissement à l'azote liquide permettant d'effectuer des mesures en continu de 173 K à 420 K. L'échantillon de masse comprise entre 15 et 25 mg est enfermé dans une cellule d'aluminium certifiée. Une autre cellule d'aluminium vide, de masse identique à 0,2 mg près, constitue la référence.

Les mesures à la chauffe sont effectuées à un taux de 40 K/min, après que les échantillons aient été refroidis de la température ambiante (ou 430 K selon le cas) jusqu'à 170 K, à un taux de - 5 K/min. L'étalonnage de l'échelle de température et des aires de fusion des échantillons semi-cristallins est réalisée à l'aide de substances étalons, dans les mêmes conditions, soit le mercure ( $T_f = 234 \text{ K}$ ,  $\Delta H_f = 11,3 \text{ J/g}$ ) et l'indium ( $T_f = 429 \text{ K}$ ,  $\Delta H_f = 28,4 \text{ J/g}$ ). Les courbes AED des spécimens BIB-H et PB-H rapportées dans le texte sont des enregistrements corrigés, pour l'effet de dérive de la ligne de base instrumentale, par soustraction

point par point de l'enregistrement effectué sans échantillon, les paramètres instrumentaux étant inchangés.

Les mesures au refroidissement sont effectuées à un taux de - 5 K/min. Dans ce cas, l'échelle de température ne peut être étalonnée avec exactitude mais, à en juger par le comportement des substances étalons à la chauffe au même taux, l'erreur n'excède pas 1 à 2 K.

### III.3.2.2 Détermination du taux de cristallinité

Le taux de cristallinité pondéral des matériaux semi-cristallins SBS-H, PB-H et BIB-H est déterminé à l'aide de la relation<sup>237</sup>

$$x = \Delta H_f / \Delta H_f^* , \quad (33)$$

où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion spécifique de l'échantillon, déterminée à partir de l'aire du pic endothermique comprise entre la courbe de fusion proprement dite et l'interpolation linéaire de la ligne de base entre le début et la fin de la fusion, et

$\Delta H_f^*$  est l'enthalpie de fusion spécifique du polymère parfaitement cristallin, à la même température de fusion.

Les taux de cristallinités sont entachés d'erreurs reliées à la détermination de  $\Delta H_f$  et  $\Delta H_f^*$  à la fois. La détermination de  $\Delta H_f$  est affectée par le tracé de la ligne de base sous le pic de fusion, dont Wunderlich<sup>237</sup> souligne bien la difficulté. D'un autre côté, la valeur de  $\Delta H_f^*$  utilisée est celle du cristal parfait de polyéthylène, soit  $\Delta H_f^* = 293$  J/g à la température de fusion de 415 K,<sup>237</sup> sans tenir compte de la diminution résultant de l'abaissement du point de fusion.<sup>237</sup> Vu l'étalement important

de la fusion des spécimens semi-cristallins dans un domaine de température nettement inférieur à 415 K, cet effet peut alors expliquer en grande partie les valeurs plus faibles des taux de cristallinité évalués par AED. Il n'a pas non plus été tenu compte de l'abaissement de  $\Delta H_f^*$  que peut créer l'incorporation des groupements latéraux dans la maille cristalline.<sup>238,239</sup>

### III.3.3 Densimétrie

#### III.3.3.1 Procédure

La colonne à gradient de densité, constituée par le système méthanol-eau, et thermostatée à 296 K, est établie selon une des méthodes standard ASTM.<sup>240</sup> Cette méthode consiste en un remplissage continu de la colonne par la partie supérieure, la composition du mélange méthanol-eau variant progressivement de telle sorte que sa densité diminue au fur et à mesure du remplissage. La colonne de 1 m de haut est étalonnée à l'aide de 7 billes de verre de densités connues. La figure 63 représente la courbe de calibration qui, pour les besoins de ce travail, est extrapolée jusqu'à la densité 0,94, extrapolation justifiée dans la mesure où ce niveau est loin du fond de la colonne.

Les échantillons préparés par évaporation sur lit de mercure sont nettoyés durant 15 min dans une solution d'acide nitrique 10%, puis rincés à l'eau. Avant d'être introduits dans la colonne, tous les échantillons de masse 5-10 mg sont rincés au méthanol afin de favoriser leur mouillage. Les lectures sont effectuées deux jours après l'introduction, temps au bout duquel aucun changement notable n'est observé, même après une semaine.

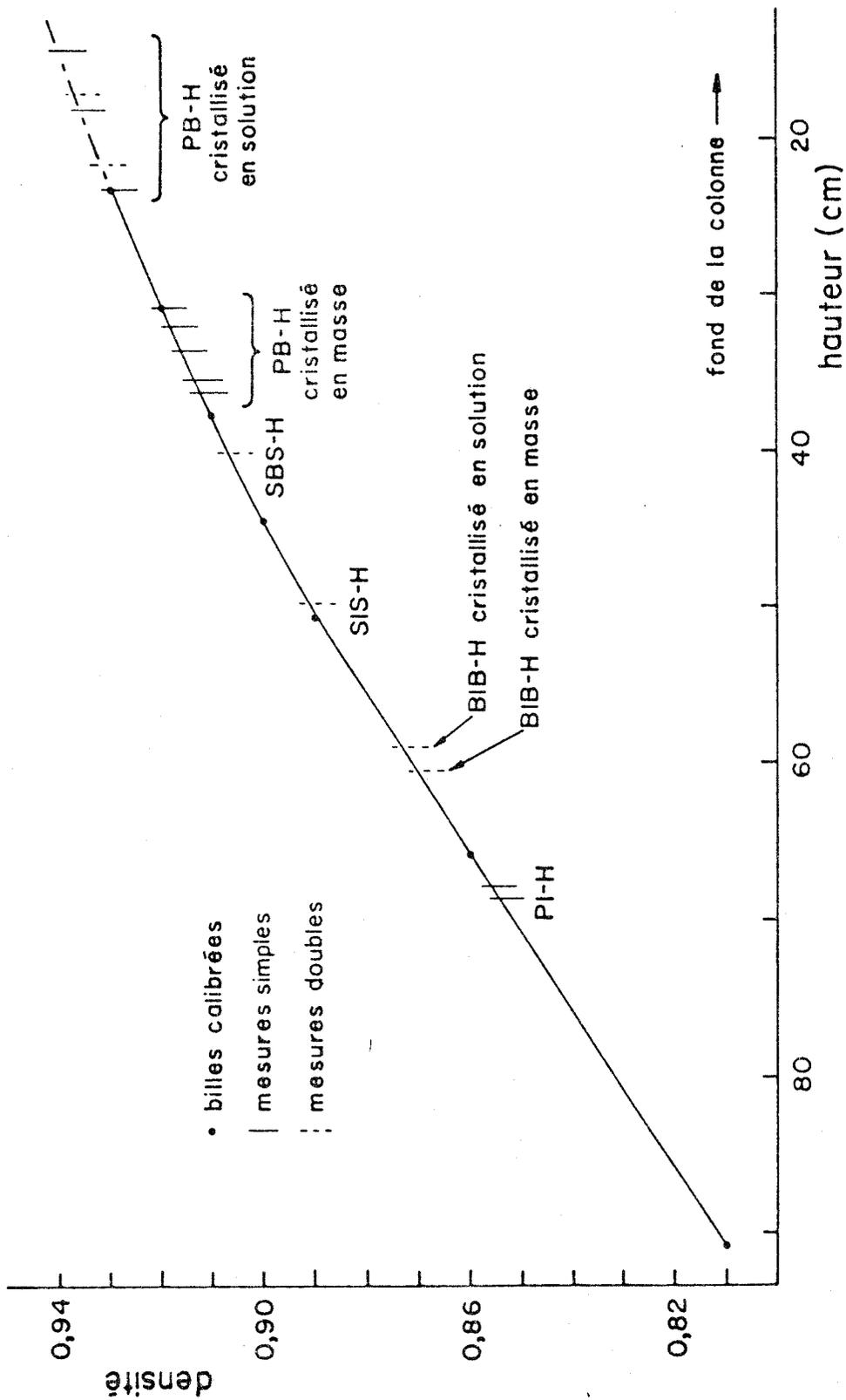


Figure 63. Courbe d'étalonnage de la colonne à gradient de densité constituée du système eau-méthanol à 296K.



### III.3.3.2 Détermination du taux de cristallinité

Le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin peut être évalué à partir de la relation<sup>237</sup>

$$x = (1/\rho - 1/\rho_a)/(1/\rho_c - 1/\rho_a) , \quad (34)$$

où  $\rho$ ,  $\rho_c$  et  $\rho_a$  sont respectivement les masses spécifiques du polymère semi-cristallin, de sa phase cristalline et de sa phase amorphe.

La masse spécifique de la phase cristalline du polyéthylène linéaire,  $\rho_c = 1,00 \text{ g/cm}^3$  à 296 K, est évaluée à partir des paramètres de la maille cristalline orthorhombique et de son remplissage.<sup>210,241</sup> Pour les polyéthylènes ramifiés, ou les copolymères de l'éthylène et d'une  $\alpha$ -oléfine, l'isomorphisme<sup>242</sup> issu de l'insertion des groupements latéraux dans la maille cristalline est caractérisé par une expansion de la maille dans le plan de base ab.<sup>242-245</sup> Les paramètres de maille du spécimen PB-H sont  $a = 0,752 \text{ nm}$  et  $b = 0,496 \text{ nm}$ , valeurs effectivement supérieures à celles des paramètres de maille du polyéthylène linéaire, à savoir  $a = 0,740 \text{ nm}$  et  $b = 0,494 \text{ nm}$ .<sup>210,241</sup> Cependant, comme l'ont fait remarquer Ver Strate et Wilkinski,<sup>239</sup> l'insertion des pendants de chaîne dans la maille cristalline augmente aussi la masse de la maille, et pour les copolymères éthylène-propylène, cet effet compense approximativement l'augmentation de volume, de telle sorte que la masse spécifique de la phase cristalline demeure à peu de chose près égale à celle du polyéthylène linéaire. Un calcul semblable ne peut pas être appliqué aux copolymères éthylène-butène-1, car la disparité des résultats de la littérature<sup>151,245,246</sup> jette un doute sur le degré d'insertion des groupements éthyles dans la

maille cristalline. D'ailleurs, le fait que les groupements plus volumineux que les méthyles aient un effet moindre que ces derniers sur le paramètre de maille  $a$ , et un effet plus marqué sur la cristallinité, est un indice de leur insertion réduite.<sup>242</sup> Aussi la masse spécifique de la phase cristalline des polybutadiènes hydrogénés étudiés dans la deuxième partie de ce travail est arbitrairement choisie égale à  $1,00 \text{ g/cm}^3$ , ce qui suppose une insertion très partielle des groupements éthyles.

La masse spécifique de la phase amorphe du polyéthylène, et des copolymères éthylène- $\alpha$ -oléfine en général, est  $\rho_a = 0,855 \text{ g/cm}^3$  à 296 K. 148,239,247,248,\*

Dans le calcul du taux de cristallinité du polymère séquencé BIB-H, la masse spécifique de la microphase cristallisable est évaluée en considérant la propriété d'additivité des volumes spécifiques.<sup>52</sup>

Il est important de noter qu'une incertitude de 1% sur la valeur de l'une des masses spécifiques entraîne une erreur de 6% sur le taux de cristallinité, ce qui peut expliquer les valeurs systématiquement plus élevées du taux de cristallinité évalué par densimétrie.

### III.3.4 Diffraction des rayons X aux grands angles

#### III.3.4.1 Procédure

Les clichés de diffraction des rayons X aux grands angles

---

\* Les masses spécifiques du polyisoprène hydrogéné et du polybutadiène hydrogéné amorphes, constituant les séquences centrales des polymères séquencés SIS-H et SBS-H, sont respectivement  $0,85_4$  et  $0,85_9 \text{ g/cm}^3$ . Ces valeurs sont calculées en considérant l'additivité des volumes spécifiques,<sup>52</sup> connaissant les masses spécifiques des polymères et celle du polystyrène,  $\rho_{PS} = 1,052 \text{ g/cm}^3$ .

sont enregistrés sous vide, sur films plans, à l'aide d'une caméra Warhus. Le rayonnement  $K_{\alpha}$  d'un tube à anticathode de cuivre, opérant sous 40 kV et 20 mA, est sélectionné par un filtre de nickel. Sa focalisation est réalisée par deux collimateurs d'entrée et de sortie, ayant des diamètres respectifs de 0,7 et 0,5 mm, et distants de 50 mm. L'échantillon, d'environ 1 mm d'épaisseur, est fixé sur le deuxième collimateur et le film photographique placé à 50 mm environ de ce dernier. Les clichés sont étalonnés grâce à la réflexion {200} d'une poudre de NaF déposée sur l'échantillon. Ils sont analysés à l'aide d'un microdensitomètre enregistreur Joyce-Loebl.

#### III.3.4.2 Détermination du taux de cristallinité

Le taux de cristallinité du polyéthylène peut être évalué à partir de la courbe de variation de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction, moyennant la décomposition en ces deux composantes cristalline et amorphe.<sup>245,249,250</sup> Le tracé du halo amorphe peut être établi à partir du cliché de diffraction de l'échantillon fondu.<sup>249</sup> Toutefois, sa position angulaire est modifiée par suite du changement de la distance moyenne entre les chaînes, et sa forme n'est pas rigoureusement la même à toutes les températures.<sup>249</sup>

La figure 64 représente les tracés microdensitométriques des clichés de diffraction du matériau PB-H fondu, à 393 K, et recristallisé, à 296 K. L'intensité du halo amorphe sous la courbe de diffraction du spécimen cristallisé (figure 64b) est déterminée, par rapport à la ligne de base, proportionnellement à l'intensité de la courbe de diffraction du spécimen fondu (figure 64a), après translation de cette dernière de 0,02 rad,

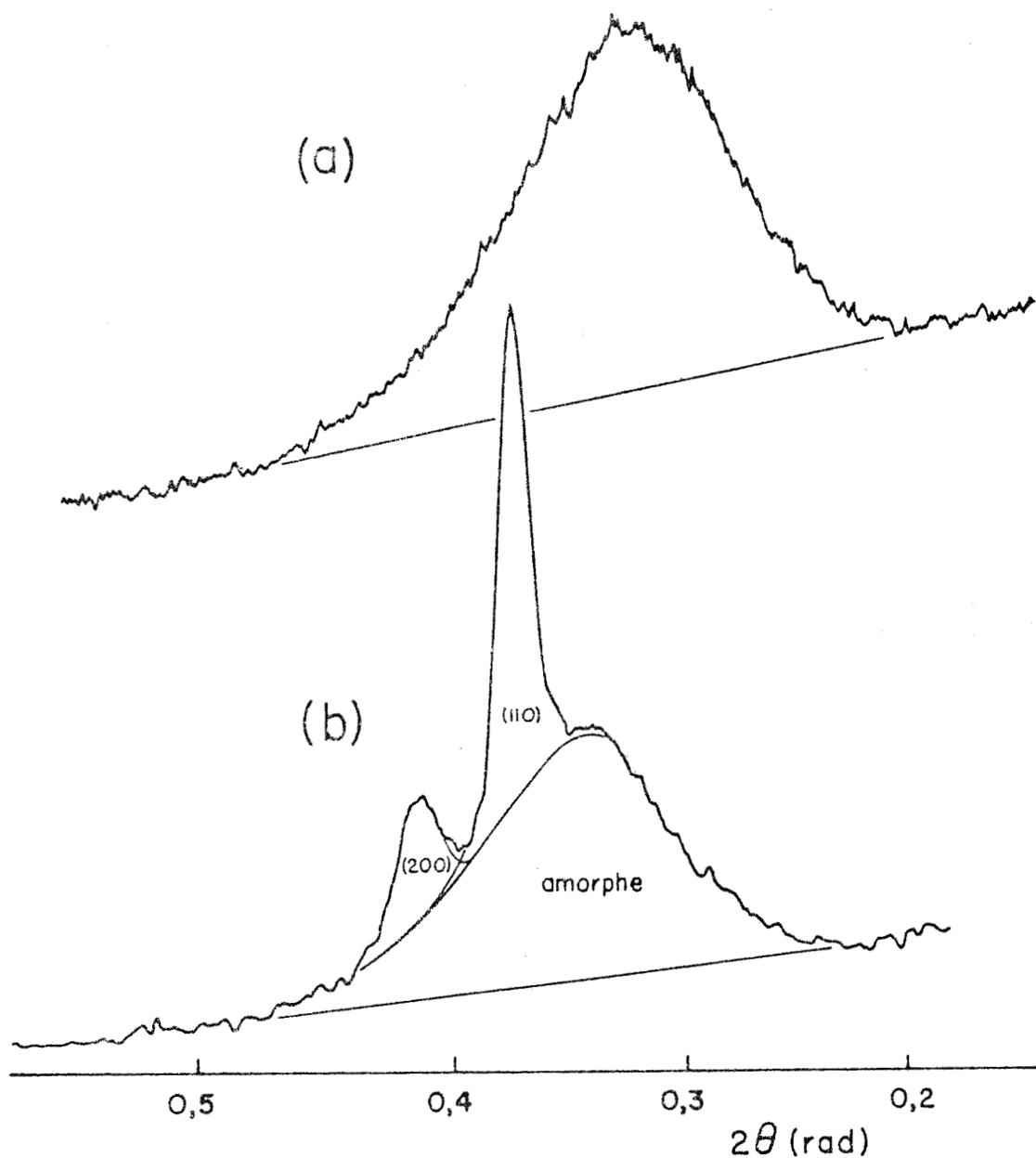


Figure 64. Tracés microdensitométriques des clichés de diffraction des rayons X aux grands angles d'un spécimen PB-H fondu à 393K (a) puis recristallisé (b).

de telle sorte que le maximum soit positionné à  $2\theta = 0,34$  rad. <sup>210,245,200</sup>  
 Le facteur de proportionnalité est tel que le halo amorphe coïncide du mieux possible avec la courbe d'intensité totale dans le domaine d'angle de diffraction  $0,23 < 2\theta < 0,34$  rad où aucune diffraction cristalline n'intervient. <sup>210,245</sup>

De manière générale, le taux de cristallinité  $x$  d'un polymère semi-cristallin peut être évalué par la relation <sup>237</sup>

$$x = \frac{\int s^2 i_c ds}{\int s^2 i ds} \quad (35)$$

où  $s = 2 \sin \theta / \lambda$ ,  $i_c$  et  $i$  représentent les intensités diffractées, respectivement d'origine cristalline et totale. En approximant par l'intégration discrète, et en donnant à  $s$  la valeur au centre de gravité de chacune des contributions cristallines et amorphe de la figure 64b, on obtient pour le spécimen PB-H la relation suivante:

$$x = (I_{110} + 1,28 I_{200}) / (I_{110} + 1,28 I_{200} + 0,83 I_{am.}) \quad (36)$$

où  $I_{110}$ ,  $I_{200}$  et  $I_{am.}$  représentent les surfaces des raies cristallines (110) et (200) et du halo amorphe. Cette relation est quelque peu différente de celle établie par Preedy <sup>245</sup> pour le polyéthylène, mais les résultats auxquels elles conduisent respectivement ne diffèrent seulement que par 1 à 2%.

Il faut noter que les mesures d'intensité diffractées sont réalisées à partir des tracés microdensitométriques des clichés, sans tenir compte de la non-linéarité entre l'intensité diffractée et la densité

optique du cliché. De plus, la méthode utilisée ici néglige de nombreuses contributions cristallines et amorphes mineures et introduit par conséquent une erreur systématique.<sup>250</sup>

### III.3.5 Diffraction des rayons X aux petits angles

L'étude de diffraction des rayons X aux petits angles est réalisée sur un goniomètre Rigaku Denki modèle 2202. Le rayonnement  $K_{\alpha}$  du cuivre est sélectionné à l'aide d'un filtre de nickel à partir de l'émission d'un tube à rayon X à anticathode de cuivre, opérant sous une tension de 40 kV et une intensité de courant de 20 mA. Le rayonnement est focalisé par deux collimateurs circulaires de 0,5 et 0,3 mm de diamètre. Le deuxième collimateur, l'échantillon et le film photographique sont placés respectivement à 300, 320 et 630 mm du premier collimateur. La cassette contenant le film photographique est insérée à l'arrière d'une section à vide dont la fenêtre d'entrée est placée le plus près possible de l'échantillon.

Pour l'étude des échantillons déformés, des collimateurs de 0,3 et 0,2 mm de diamètre sont utilisés pour l'enregistrement du premier ordre de diffraction. Une marque hémicirculaire de 1 mm de rayon, tracée à l'encre sur l'échantillon, permet d'évaluer la déformation locale au voisinage de l'impact du faisceau incident. La déformation de cette marque est mesurée à l'aide d'un microscope pourvu d'un micromètre. L'épaisseur des échantillons, de l'ordre de 0,4 - 1,2 mm, est mesurée à l'aide d'un palmer, et sa variation est suivie en fonction de l'allongement. Le temps d'exposition des clichés est augmenté, de manière inversement

proportionnelle à l'amincissement de l'échantillon pour compenser la diminution du volume diffractant.

Les clichés photographiques sont analysés à l'aide d'un microdensitomètre enregistreur Joyce-Loebl. Cependant, pour la plupart des échantillons déformés, les distances de Bragg sont déterminées à partir des reproductions photographiques dont le grandissement est parfaitement connu. Les mesures des distances de Bragg effectuées de cette manière ont une précision approximative de 3 à 7%, pour des taux d'allongement allant de 1,2 à 2,3.

### III.3.6 Analyse mécanique en traction

L'étude de la déformation des matériaux aux grands allongements est réalisée sur une machine de traction Instron modèle 1130. Une chambre thermostatée, chauffée électriquement ou refroidie par adduction contrôlée d'un courant d'azote froid, permet d'effectuer des mesures à différentes températures.

Les éprouvettes de 3-5 cm de longueur, 5 mm de largeur et 0,15-0,35 mm d'épaisseur sont étirées à une vitesse  $d\alpha_x/dt$  d'environ  $0,8 \text{ min}^{-1}$ ,  $\alpha_x = L/L_0$  étant le taux d'étirement. Entre deux mesures cycliques, l'éprouvette est laissée à une relaxation de dix minutes, sans contrainte. La valeur de la contrainte nominale  $\sigma$  est rapportée à l'aire de la section initiale.

La contrainte  $\sigma^*$  à  $\alpha_x = 4$  est utilisée au sens d'un module "technologique" dans le but de caractériser l'évolution de la résistance des matériaux avec la température.

### III.3.7 Analyse mécanique viscoélastique

Le comportement des matériaux sous l'effet d'une sollicitation longitudinale oscillante est étudié à l'aide d'un appareil Rhéovibron modèle DDV-II de Toyo Baldwin, en régime isochrone à la fréquence de 110 Hz. Les mesures sont effectuées, à intervalles de 3 à 4 K, dans le domaine de température de 130 à 440 K. Les valeurs du facteur de perte,  $\tan \delta$ , sont obtenues par lecture directe. Les valeurs du module dynamique d'élasticité,  $E'$ , sont calculées à l'aide de la relation

$$E' = \frac{2 \times 10^2}{A \cdot D - K} \frac{L}{S} \cos \delta \quad \text{en MPa} . \quad (37)$$

La signification des différents paramètres de cette équation est la suivante:

$E'$  est la composante du module dynamique en phase avec la déformation (il représente l'énergie stockée sous forme élastique, par opposition à l'énergie dissipée sous forme thermique),

$\delta$  est le déphasage de la contrainte sinusoïdale par rapport à la déformation sinusoïdale,

A et D sont des paramètres instrumentaux respectivement proportionnels à l'amplitude de la déformation et à l'inverse de l'amplitude de la force,

L et S sont la longueur de l'échantillon et l'aire de sa section droite, exprimées en cm et  $\text{cm}^2$ , respectivement,

K est un coefficient de correction empirique pour l'effet de cisaillement qui se produit dans les pinces d'arrimage, et qui est mesuré sur un échantillon infiniment court (environ 0,02 cm) du spécimen étudié, en fonction de la température.

Les dimensions des échantillons sont de 1-2 cm de longueur,  
5 mm de largeur et 0,4 - 1,2 mm d'épaisseur.

## APPENDICE 1

### Transformation affine d'une sphère

Soit une sphère définie par l'équation

$$x^2 + y^2 + z^2 = r_0^2 .$$

Considérons les trois transformations affines orthogonales suivantes

$$x' = \alpha x \quad , \quad y' = \alpha^{-\frac{1}{2}} y \quad , \quad z' = \alpha^{-\frac{1}{2}} z .$$

L'équation transformée de la sphère est celle d'un ellipsoïde de révolution

$$\alpha^{-2} x'^2 + \alpha y'^2 + \alpha z'^2 = r_0^2 .$$

Le passage en coordonnées polaire s'effectue comme suit

$$x' = r \cos \omega \quad ,$$

$$y' = r \sin \omega \sin \phi \quad ,$$

$$z' = r \sin \omega \cos \phi .$$

L'équation de l'ellipsoïde devient

$$\alpha^{-2} r^2 \cos^2 \omega + \alpha r^2 \sin^2 \omega = r_0^2 .$$

On en déduit

$$\alpha_\omega = r/r_0 = \alpha_x / (\alpha_x^3 \sin^2 \omega + \cos^2 \omega)^{\frac{1}{2}} ,$$

où  $\alpha_x$  est le coefficient de la transformation affine définie selon la direction  $x$ , et  $\alpha_\omega$  le coefficient de la transformation résultante, selon la direction radiale définie par l'angle polaire  $\omega$ .

## APPENDICE 2

### Transformation affine d'un plan

Soit un plan P défini par l'équation

$$x \cos a + y \cos b + z \cos c - d = 0 ,$$

où  $\cos a$ ,  $\cos b$  et  $\cos c$  sont les cosinus directeurs de la normale  $\vec{N}$  au plan, et  $d$  la distance de l'origine au plan.

Considérons les trois transformations affines orthogonales suivantes

$$x' = \alpha x , \quad y' = \alpha^{-\frac{1}{2}} y , \quad z' = \alpha^{-\frac{1}{2}} z .$$

L'équation du plan transformé P' est

$$x' \alpha^{-1} \cos a + y' \alpha^{\frac{1}{2}} \cos b + z' \alpha^{\frac{1}{2}} \cos c - d = 0 . \quad (E-1)$$

En normalisant les coordonnées directrices de la normale  $\vec{N}'$ , on peut transformer l'équation (E-1) sous la forme

$$x' \alpha^{-1} \cos a / A + y' \alpha^{\frac{1}{2}} \cos b / A + z' \alpha^{\frac{1}{2}} \cos c / A - d' = 0 , \quad (E-2)$$

où  $A = (\alpha^{-2} \cos^2 a + \alpha \cos^2 b + \alpha \cos^2 c)^{\frac{1}{2}}$  et  $d'$  est la distance de l'origine au plan P'.

L'équation de P' peut aussi se mettre sous la forme générale

$$x' \cos a' + y' \cos b' + z' \cos c' - d' = 0 . \quad (E-3)$$

Des équations (E-2) et (E-3), on tire les expressions des cosinus directeurs de la normale  $\vec{N}'$

$$\cos a' = \alpha^{-1} \cos a/A , \quad \cos b' = \alpha^{\frac{1}{2}} \cos b/A , \quad \cos c' = \alpha^{\frac{1}{2}} \cos c/A. \quad (E-4)$$

En combinant les équations (E-1) et (E-2), on obtient la relation

$$d' = d/A .$$

Cette dernière relation peut être transformée, compte tenu des expressions (E-4):

$$d' = d(\alpha^2 \cos^2 a' + \alpha^{-1} \cos^2 b' + \alpha^{-1} \cos^2 c')^{\frac{1}{2}} . \quad (E-5)$$

La normale  $\vec{N}'$  étant dans le plan défini par la normale  $\vec{N}$  et l'axe  $x$ , et en raison de la symétrie de révolution autour de l'axe  $x$ , on peut simplifier le problème en se limitant aux plans  $P$  dont la normale  $\vec{N}$  est contenue dans le plan  $x y$ . Dans ces conditions

$$\begin{aligned} \cos c = 0 &\Rightarrow \cos c' = 0 \Rightarrow \cos^2 a' + \cos^2 b' = 1 \\ &\Rightarrow \cos^2 b' = \sin^2 a' . \end{aligned}$$

En utilisant la notation  $\omega$  plutôt que  $a'$  pour désigner l'angle entre la normale  $\vec{N}'$  et l'axe  $x$ , et  $\alpha_x$  à la place de  $\alpha$  afin de préciser qu'il s'agit du coefficient d'affinité dans la direction  $x$ , on déduit de l'équation (E-5) la relation suivante :

$$\alpha_{\omega}^d = d'/d = (\alpha_x^2 \cos^2 \omega + \alpha_x^{-1} \sin^2 \omega)^{\frac{1}{2}} .$$

### APPENDICE 3

Fonction de distribution d'une population de  
cylindres inclinés par rapport à un axe donné

Soit une population de cylindres inclinés d'un angle  $\chi$  par rapport à un  
axe vertical  $\Delta$  (figure 31), et distribués uniformément autour de cet axe.  
En se limitant aux valeurs de l'angle polaire  $\phi$  comprises entre 0 et  $90^\circ$   
(figure 31), la fonction de distribution normalisée des cylindres s'écrit

$$f(\phi) = 1/90 \quad \text{en } \text{deg}^{-1},$$

et la fraction cumulée des cylindres

$$F(\phi) = \phi/90 .$$

Un changement de variable de  $\phi$  à  $\mu$  peut être effectué à l'aide de  
l'équation (23). La fraction cumulée des cylindres s'exprime alors en  
fonction de  $\mu$  par la relation

$$F(\mu) = \text{arc sin} (\tan \mu / \tan \chi) / 90$$

dont la dérivation conduit à la fonction de distribution normalisée

$$f(\mu) = 1/[90(1 - (\tan \mu / \tan \chi)^2)^{\frac{1}{2}} \tan \chi \cos^2 \mu] \quad \text{en } \text{deg}^{-1} .$$

## BIBLIOGRAPHIE

1. R.J. Ceresa, "Block and Graft Copolymers", Butterworth, London, 1962.
2. "Block Copolymers", J. Moacanin, G. Holden et N.W. Tschoegl Eds., J. Polym Sci., Polym Symp. 26 (1969).
3. "Block Copolymers", S.L. Aggarwal Ed., Plenum Press, New York, 1970.
4. M. Morton, Encycl. Polym. Sci. Technol. 15, 508 (1971).
5. "Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers", G.E. Molau Ed., Plenum Press, New York, 1971.
6. "Block and Graft Copolymerization", R.J. Ceresa Ed., Interscience Pub., John Wiley and Sons, New York, vol. 1, 1973; vol. 2, 1976.
7. "Block Copolymers", D.C. Allport et W.H. Janes Eds., Halsted Press, John Wiley and Sons, New York, 1973.
8. "Block and Graft Copolymers", J.J. Burke et V. Weiss Eds., Syracuse University Press, Syracuse N.Y., 1973.
9. "Advances in Preparation and Characterization of Multiphase Polymer Systems", R.J. Ambrose et S.L. Aggarwal Eds., J. Polym. Sci., Polym. Symp. 60 (1977).
10. A. Noshay et J.E. Mc.Grath, "Block Copolymers; Overview and Critical Survey", Academic Press, New York, 1977.
11. A. Skoulios, Adv. Liq. Cryst. 1, 169 (1975).
12. B. Gallot, dans "Liquid Crystalline Order in Polymers", A. Blumstein Ed., Academic Press, New York, 1978, Chap. 6; Adv. Polym. Sci. 29, 85 (1978).
13. G. Kampf, M. Hoffmann et H. Krömer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 851 (1970).
14. H. Kawai, T. Soen, T. Inoue, T. Ono et T. Uchida, Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ. 33, 383 (1971).
15. G. Riess, J. Periard et A. Banderet, dans référence 5, p. 173.
16. G.E. Molau, dans référence 3, p. 79.

17. A. Banderet, C. Tournut et G. Riess, J. Polym. Sci., Polym. Symp. 16, 2601 (1967).
18. G. Riess, J. Periard, J. Kohler, Y. Jolivet et A. Banderet, Rev. Gen. Caout. Plast. 48, 431 (1971).
19. T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto et H. Kawai, Macromolecules 3, 87 (1970); dans référence 3, p. 53.
20. R. Fayt, R. Jérôme et P. Teyssié, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 19, 79 (1981).
21. G. Holden, E.T. Bishop et N.R. Legge, J. Polym. Sci., Polym. Symp. 26, 37 (1969).
22. G. Holden, dans référence 6, vol. 1, p. 133.
23. G. Holden et R. Milkovich (Shell Oil Co.), Belg. 627 652 (1963); U.S. Pat. 3 265 765 (1966): C.A. 60, 14 713 f; U.S. Pat. 3 231 635 (1966): C.A. 64, 9 836 f.
24. C. Wippler, Rev. Gen. Caout. Plast. 50, 507 (1973).
25. G. Holden, dans "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", Polym. Sci. Technol. 4, L.H. Sperling Ed., Plenum Press, New York, 1974.
26. J.C. Saam et F.W.G. Fearon, dans référence 5, p. 75.
27. M. Morton, Y. Kesten et L.J. Fetters, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 26, 113 (1975).
28. S. Futamura et E.A. Meinecke, Polym. Eng. Sci. 17, 563 (1977).
29. D.A. Mc Killop, J. Polym. Sci., Polym. Lett. 8, 199 (1970).
30. M. Morton, R.F. Kammereck et L.J. Fetters, Macromolecules 4, 11 (1971)
31. Shell Internationale Research, Neth. Pat. Appl. 6 404 532 (1964): C.A. 62, 6 660 d; Neth. Pat. Appl. 6 500 703 (1965): C.A. 63, 18 427e.
32. O. Johnson (Shell Internationale Research), Belg. 660 829 (1965): C.A. 64, 11 391 c.
33. R.C. Jones (Shell Oil Co.), U.S. Pat. 3 431 323 (1969); U.S. Pat. (Reissue) 27 145 (1971): C.A. 76, 15 576 k.
34. J.F. Pendleton, D.F. Hoeg et E.P. Goldberg, Adv. Chem. Ser. 129, 27 (1973).

35. L. Zotteri et G.P. Giuliani, *Polymer* 19, 476 (1978).
36. L.F. Fetters et M. Morton, *Macromolecules* 2, 453 (1969).
37. M. Morton et S.L. Mikesell, *J. Macromol. Sci., Chem.* A7, 1391 (1973).
38. P.T. Hale et G.A. Pope, *Eur. Polym. J.* 11, 677 (1975).
39. E.E. Bostick, dans référence 3, p. 237.
40. R.P. Foss, H.W. Jacobson, H.N. Cripps et W.H. Sharkey, *Macromolecules* 9, 373 (1976); *Macromolecules* 12, 1210 (1979).
41. A.E. Allegrezza Jr., R.W. Lenz, J. Cornibert et R.H. Marchessault, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 16, 2617 (1978); R.W. Lenz, M. Dror, R. Jorgensen et R.H. Marchessault, *Polym. Eng. Sci.* 18, 937 (1978).
42. D. Petit, R. Jérone et P. Teyssié, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 17, 2903 (1979).
43. A. Laramée, P. Goursot et J. Prud'homme, *Makromol. Chem.* 176, 3079 (1975).
44. J.F. Beecker, L. Marker, R.D. Bradford et S.L. Aggarwal, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 26, 117 (1969).
45. T. Miyamoto, K. Kodama et K. Shibayama, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 8, 2095 (1970).
46. G. Kraus, K.W. Rollmann et J.O. Gardner, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 10, 2061 (1972).
47. G.S. Fielding-Russel, *Rubber Chem. Technol.* 45, 252 (1972).
48. S. Bagrodia et G.L. Wilkes, *J. Biomed. Mater. Res.* 10, 101 (1976).
49. A. Beamish, R.A. Goldberg et D.J. Hourston, *Polymer* 18, 49 (1977).
50. J.M.G. Cowie et I.J. Mc Ewen, *J. Macromol. Sci., Phys.* B16, 611 (1979).
51. Kraton G. Rubber GX-6500: fourni par le Dr. T.L. Keelen, Shell Development Co., Torrance, California.
52. S. Martin Glass et M. Dole, *Macromolecules* 12, 965 (1979).
53. G.A. Clegg, D.R. Gee et T.P. Melia, *Makromol. Chem.* 116, 130 (1968).

54. U. Johnsen et G. Nachtrab, *Angew. Makromol. Chem.* 7, 134 (1969).
55. J. Schultz, "Polymer Materials Science", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1974, chap. 7.7.
56. P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953, chap. XI.
57. R.E. Robertson, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* 7, 201 (1968).
58. J.S. Lazurkin, *J. Polym. Sci.* 30, 595 (1958).
59. J.A. Schmitt et H. Keskkula, *J. Appl. Polym. Sci.* 3, 132 (1960).
60. J. Mann et G.R. Williamson, "The Physics of Glassy Polymers", R.N. Haward Ed., Halsted Press, John Wiley and Sons, New York, 1973, chap. 8.
61. A.V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", John Wiley and Sons, New York, 1960, chap. III.
- 61a. M. Takayanagi, *Mem. Fac. Engng. Kyushu Univ.* 23, 1 (1963).
62. E.B. Bradford et E. Vanzo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 6, 1661 (1968).
63. P.R. Lewis et C. Price, *Polymer* 12, 258 (1971).
64. P.R. Lewis et C. Price, *Polymer* 13, 20 (1972).
65. M.J. Folkes et A. Keller, dans référence 8, p. 87.
66. E. Pedemonte, A. Turturro, U. Bianchi et P. Devetta, *Polymer* 14, 145 (1973).
67. I. Daniewska et C. Picot, *Polymer J.* 10, 141 (1978).
68. A. Skoulios, dans référence 8, p. 121.
69. G. Oster et D.P. Riley, *Acta Crystallogr.* 5, 272 (1952).
70. T. Inoue, M. Moritani, T. Hashimoto et H. Kawai, *Macromolecules* 4, 500 (1971).
71. G. Oster et D.P. Riley, *Acta Crystallogr.* 5, 1 (1952).
72. A. Guinier et G. Fournet, "Small-Angle Scattering of X-Rays", John Wiley and Sons, New York, 1955, p. 19.
73. A. Skoulios et G. Finaz, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 58, 473 (1962).

74. C. Sadron et B. Gallot, Makromol. Chem. 164, 301 (1973).
75. D.J. Meier, dans référence 8, p. 105.
76. P. Grosius, Y. Gallot et A. Skoulios, Makromol. Chem. 127, 94 (1969); Makromol. Chem. 132, 35 (1970).
77. D.J. Meier, J. Polym. Sci. 26, 81 (1969).
78. D.J. Meier, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 24, 67 (1974).
79. A. Douy, R. Mayer, J. Rossi et B. Gallot, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 7, 103 (1969).
80. A. Douy, et B. Gallot, Makromol. Chem. 165, 297 (1973).
81. H. Ailhaud, Y. Gallot et A. Skoulios, Kolloid-Z.Z. Polym. 248, 889 (1971).
- 81a. M. Shibayama, T. Hashimoto et H. Kawai, Macromolecules, 16, 16 (1983).
82. M. Kurata et W.H. Stockmayer, Fortschr. Hochpolym.-Forsch. 3, 196 (1963).
83. S. Arichi, M.Y. Pedram et J.M.G. Cowie, Eur. Polym. J. 15, 113 (1979).
84. P.J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience Pub., John Wiley and Sons, New York, 1969.
85. J.S. Higgins et R.S. Stein, J. Appl. Crystallogr. 11, 346 (1978).
86. J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot et J. des Cloiseaux, Macromolecules 7, 863 (1974).
87. T. Hashimoto, M. Fujimura, K. Saijo, H. Kawai, J. Diamant et M. Shen, Adv. Chem. Ser. 176, 257 (1979); M. Fujimura, T. Hashimoto et H. Kawai, Rubber Chem. Technol. 51, 215 (1978).
88. R. Bonart et R. Hosemann, Kolloid-Z.Z. Polym. 186, 16 (1962).
89. L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", Interscience Pub., John Wiley and Sons, New York, 1969, chap. 5.
90. A. Peterlin et F.J. Baltá-Calleja, J. Appl. Phys. 40, 4238 (1969).
91. V.I. Gerasimov, Ya.V. Genin et D.Ya.Tsvankin, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 12, 2035 (1974).
92. M. Kléman et J. Friedel, J. Phys. (Paris); Colloq. 30, C4-43 (1969).
93. S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals", Cambridge University Press, Cambridge, 1977, chap. 3.5 et 4.2.

94. C. Reinhold, E.W. Fischer et A. Peterlin, *J. Appl. Phys.* 35, 71 (1964).
95. M.J. Folkes et A. Keller, *Polymer* 12, 222 (1971).
96. G. Hadziioannou, A. Mathis et A. Skoulios, *Colloid Polym. Sci.* 257, 337 (1979).
97. A. Guinier et G. Fournet, "Small-Angle Scattering of X-Rays", John Wiley and Sons, New York, 1955, p. 179.
98. R.G.C. Arridge et M.J. Folkes, *J. Phys. D* 5, 344 (1972).
99. C.A. Taylor et H. Lipson, "Optical Transforms. Their Preparation and Application to X-Ray Diffraction Problems", G. Bell and Sons, London, 1964.
100. G. Harburn, C.A. Taylor et T.R. Welberry, "Atlas of Optical Transforms", G. Bell and Sons, London, 1975.
101. D. Mc Intyre et E. Campos-Lopez, *Macromolecules* 3, 322 (1970); E. Campos-Lopez, D. Mc Intyre et L.J. Fetters, *Macromolecules* 6, 415 (1973).
102. T. Hashimoto, M. Fujimura et H. Kawai, *Macromolecules* 13, 1660 (1980).
- 102a. M. Hoffmann, G. Kämpf, H. Krömer, G. Pampus, *Adv. Chem. Ser.* 99, 351 (1971); G. Kämpf, H. Krömer, M. Hoffmann, *J. Macromol. Sci.-Phys.* B6, 167 (1972).
- 102b. J. Le Meur, J. Terrisse, C. Schwab et Goldzène, *J. Phys.(Paris) Colloq.* 32, C5a-301 (1971).
- 102c. Ryong-Joon Roe, M. Fishkis et J.C. Chang, *Macromolecules* 14, 1091 (1981).
- 102d. F.S. Bates, R.E. Cohen et C.V. Berney, *Macromolecules* 15, 589 (1982).
103. G. Tsouladze, A. Skoulios, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 60, 626 (1963).
- 103a. B.L. Brown et T. Taylor, *J. Appl. Polym. Sci.* 18, 1385 (1974).
- 103b. R.W. Richards et J.L. Thomason, *Macromolecules* 16, 982 (1983).
104. E. Helfand et Z.R. Wasserman, *Macromolecules* 11, 960 (1978).
- 104a. L. Leibler, *Macromolecules*, 13, 1602 (1980).
105. A. Guinier, "Théorie et Technique de la Radiocristallographie", Dunod, Paris, 3<sup>e</sup> édition, 1964, p. 548-55.
106. A.J.C. Wilson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 180, 277 (1942)
107. A. Guinier, "Théorie et Technique de la Radiocristallographie", Dunod, Paris, 3<sup>e</sup> édition, 1964, p. 116 et 118-121.

108. A. Guinier et G. Fournet, "Small-Angle Scattering of X-Rays", John Wiley and Sons, New York, 1955, p. 141-5.
109. J.A. Odell et A. Keller, Polym. Eng. Sci. 17, 544 (1977).
110. G. Hadziioannou, A. Mathis et A. Skoulios, Colloid Polym. Sci. 257, 344 (1979).
111. E.G. Kontos, E.K. Easterbrook et R.D. Gilbert, J. Polym. Sci. 61, 69 (1962).
112. D. Puett, K.J. Smith Jr., A. Ciferri et E.G. Kontos, J. Chem. Phys. 40, 253 (1964).
113. Belg. 673 093 (1963): C.A. 62, 6 659 b; Neth. Appl. 6 613 955 (1967): C.A. 68, 30 878 p; U.S. Pat. 3 378 608 (1968): C.A. 68, 115 542 z; Ger. Offen. 2 028 858 (1970): C.A. 74, 65 052 r; Ger. (East) 108 547 (1974): C.A. 83, 61 238 u.
114. J.C. Falk et R.J. Schlott, Macromolecules 4, 152 (1971).
115. J.C. Falk et R.J. Schlott, Angew. Makromol. Chem. 21, 17 (1972).
116. H.L. Hassel et A.W. Shaw (Shell Internationale Research), South Afric. Pat. 665 994 (1966).
117. A.W. Shaw (Shell Internationale Research), Ger. Offen. 2 045 622 (1971): C.A. 75, 7 117 a.
118. S. Futamura (Firestone Tire and Rubber Co.), U.S. Pat. 3 985 826 (1976); U.S. Publ. Pat. Appl. B 575 851 (1976): C.A. 84, 151 891 b.
119. L.J. Fetters, J. Polym. Sci., Polym. Symp. 26, 1 (1969).
120. D.J. Worsfold et S. Bywater, Can. J. Chem. 42, 2884 (1964); D. Margerison, D.M. Bishop, G.C. East et P. McBride, Trans. Faraday Soc. 64, 1872 (1968); J.M. Alvarifo, A. Bello et G.M. Guzman, Eur. Polym. J. 8, 53 (1972).
121. A.F. Johnson et D.J. Worsfold, J. Polym. Sci., Part A 3, 449 (1965).
122. H.S. Makowski et M. Lynn, J. Macromol. Chem. 1, 443 (1966).
123. D.J. Worsfold et S. Bywater, Macromolecules 11, 582 (1978).
124. H.L. Hsieh, J. Polym. Sci., Part A 3, 181 (1965).
125. J. Prud'homme, J.E.L. Roovers et S. Bywater, Eur. Polym. J. 8, 901 (1972).
126. F.A. Bovey, "High Resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, New York, 1972, chap. XI.
127. M. Morton, Adv. Chem. Ser. 99, 490 (1971)

128. G. Gianotti, G. Dall'Asta, A. Valvassori et V. Zamboni, *Makromol. Chem.* 149, 117 (1971).
129. A. Laramée, P. Goursot et J. Prud'homme, *Makromol. Chem.* 176, 3079 (1975).
130. D. Khlok, Y. Deslandes et J. Prud'homme, *Macromolecules* 9, 809 (1976).
131. A.I. Yakubchik, V.N. Reikh, B.I. Tikhomirov et A.V. Pavlikova, *J. Appl. Chem. USSR* 34, 2368 (1961).
132. E.W. Duck, J.R. Hawkins et J.M. Locke, *J. Inst. Rubber Ind.* 6, 19 (1972).
133. J.M.G. Cowie et I.J. Mc Ewen, *Macromolecules* 10, 1124 (1977).
134. M.F. Sloan, A.S. Matlack et D.S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 4014 (1963).
135. S.J. Lapporte et W.R. Schuett, *J. Org. Chem.* 28, 1947 (1963).
136. B.I. Tikhomirov, I.A. Klopotova, G.I. Khramova et A.I. Yakubchik, *Polym. Sci. USSR* 10, 2760 (1968).
137. S.J. Lapporte, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 158, 510 (1969).
138. B.R. James, "Homogeneous Hydrogenation", Interscience Pub., John Wiley and Sons, New York, 1973, chap. XV.
139. U.S. Pat. 3 634 549: C.A. 76, 128 453 m; U.S. Pat. 3 792 127: C.A. 80 109 589 b; U.S. Pat. 3 595 942: C.A. 75, 152 743 f; Ger. Offen. 2 045 621: C.A. 74, 142 672 x.
140. D.D. Bly, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 21, 13 (1968).
141. F.S. Dainton, D.M. Evans, F.E. Hoare et T.P. Melia, *Polymer* 3, 277 (1962).
142. E. Passaglia et H.K. Kevorkian, *J. Appl. Polym. Sci.* 7, 119 (1963).
143. B. Wunderlich, *J. Chem. Phys.* 37, 1203 (1962); *ibid.* 37, 1207 (1962).
144. B. Wunderlich et H. Bauer, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* 7, 151 (1970).
145. F.P. Price, *J. Chem. Phys.* 19, 973 (1951).
146. M. Dole, W.P. Hettinger Jr., N.R. Larson et J.A. Wethington Jr., *J. Chem. Phys.* 20, 781 (1952).
147. L. Mandelkern, M. Glotin et R.A. Benson, *Macromolecules* 14, 22 (1981).

149. M.J. Richardson, P.J. Flory et J.B. Jackson, *Polymer* 4, 221 (1963).
149. P.J. Flory, *Trans. Faraday Soc.* 51, 848 (1955).
150. R.B. Richards, *J. Appl. Chem.* 1, 370 (1951).
151. F.P. Reding et C.M. Lovell, *J. Polym. Sci.* 21, 157 (1956).
152. F.P. Reding, *J. Polym. Sci.* 32, 487 (1958).
153. L. Mandelkern, "Crystallisation of Polymers", Mc Graw Hill, New York, 1964, chap. IX.
154. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics, Vol. 1: Crystal Structure, Morphology, Defects", Academic Press, New York, 1973, chap. III.
155. W. Glenz, A. Peterlin et W. Wilke, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 9, 1243 (1971).
156. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics, Vol. 3: Crystal Melting", Academic Press, New York, 1980, chap. VIII.
157. K. Schmieder et K. Wolf, *Kolloid-Z.Z. Polym.* 134, 149 (1953).
158. D.E. Kline, J.A. Sauer et A.E. Woodward, *J. Polym. Sci.* 22, 455 (1956).
159. H.A. Flocke, *Kolloid-Z.Z. Polym.* 180, 118 (1962).
160. A.H. Willbourn, *Trans. Faraday Soc.* 54, 717 (1958).
161. J.R. Martin et J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* 16, 2091 (1972).
162. F.C. Stehling et L. Mandelkern, *Macromolecules* 3, 242 (1970).
163. R.F. Boyer, *Macromolecules* 6, 288 (1973).
164. M. Takayanagi, T. Aramaki, M. Yoshino et K. Hoashi, *J. Polym. Sci.* 46, 531 (1960); M. Takayanagi et T. Matsuo, *J. Macromol. Sci., Phys.* B1, 407 (1967).
165. J.D. Hoffman, G. Williams et E. Passaglia, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 14, 173 (1966).
166. A. Tanaka, E.P. Chang, B. Delf, I. Kimura et R.S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 11, 1891 (1973).
167. B. Wunderlich et M. Dole, *J. Polym. Sci.* 24, 201 (1957).
168. L. Mandelkern, A.K. Allou Jr. et M. Gopalan, *J. Phys. Chem.* 72, 309 (1968).
169. F. Hamada, B. Wunderlich, T. Sumida, S. Hayashi et A. Nakajima, *J. Phys. Chem.* 72, 178 (1968).

170. H.E. Bair et R. Salovey, *J. Macromol. Sci., Phys.* B3, 3 (1969).
171. B. Lotz et A.J. Kovacs, *Kolloid-Z.Z. Polym.* 209, 97 (1966); B. Lotz, A.J. Kovacs, G.A. Basset et A. Keller, *ibid.* 209, 115 (1966).
172. M. Savelief, B. Lotz et A.J. Kovacs, *Ing. Chim.* 118, 199 (1973).
173. E. Hirata, T. Ijitsu, T. Soen, T. Hashimoto et H. Kawai, *Polymer* 16, 249 (1975).
174. J.J. O'Malley, R.G. Crystal et P.F. Erhardt, dans référence 3, p. 163; J.J. O'Malley, T.J. Pacansky et W.J. Stauffer, *Macromolecules* 10, 1197 (1977).
175. G.A. Lindsay, C.J. Singleton, C.J. Carman et R.W. Smith, *Adv. Chem. Ser.* 176, 367 (1979).
176. P.H. Lindenmeyer et V.F. Holland, *J. Appl. Phys.* 35, 55 (1964).
177. T. Nishi et T.T. Wang, *Macromolecules* 8, 909 (1975).
178. M. Aubin et R.E. Prud'homme, *Macromolecules* 13, 365 (1980).
179. H.W. Starkweather Jr., *J. Appl. Polym. Sci.* 25, 139 (1980).
180. V.F. Holland et P.H. Lindenmeyer, *J. Polym. Sci.* 57, 589 (1962).
181. B. Morèse-Séguéla, M. St-Jacques, J.-M. Renaud et J. Prud'homme, *Macromolecules* 13, 100 (1980).
182. C.A. Sperati, W.A. Franta et H.W. Starkweather Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 75, 6127 (1953).
183. R.G. Crystal, P.F. Erhardt et J.J. O'Malley, dans référence 3, p. 179.
184. M. Gervais et B. Gallot, *Makromol. Chem.* 171, 157 (1973); *ibid.* 174, 193 (1973).
185. P.H. Geil, "Polymer Single Crystals", *Polym. Reviews* 5, Interscience Pub., John Wiley and Sons, New York, 1963, chap. II.
186. P.H. Geil, *ibid.*, chap. VII.
187. K.M. Sinnott, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 14, 141 (1966); *J. Appl. Phys.* 37, 3385 (1966).
188. Y. Mohajer, G.L. Wilkes, M. Martin, I.C. Wang et J.E. Mc Grath, *Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 21(1), 43 (1980).
189. G. Holden, E.T. Bishop et N.R. Legge, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 26, 37 (1969).

190. C.S. Myers, *Modern Plastics* 21(2), 104 (1944); rapporté aussi par R.A.V. Raff et J.B. Allison, "Polyethylene", *High Polym.* 11, Interscience Publ., John Wiley and Sons, 1956, p. 338-9.
191. F.D. Rudd, *Encycl. Polym. Sci. Technol.* 13, 243 (1970).
192. M. Morton et S.H. Goh, *Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 14(1), 92 (1973).
193. H. Kawai, T. Hashimoto, K. Miyoski, H. Uno et M. Fujimura, *J. Macromol. Sci., Phys.* B17, 427 (1980).
194. C. Kuo et D. Mc Intyre, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 13, 1543 (1975).
195. H. Hendus, Travaux rapportés par P.H. Geil (réf. 186) et par A. Peterlin (réf. 199).
196. H. Hendus, *Kolloid-Z.Z. Polym.* 165, 32 (1959).
197. A. Peterlin et F.J. Baltá-Calleja, *Kolloid-Z.Z. Polym.* 242, 1093 (1970).
198. J. Konwerska-Hrabowska et M. Kryszewski, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Math., Astron. Phys.* 21, 771 (1973).
199. A. Peterlin, *J. Polym. Sci.* 9, 61 (1965).
200. P. Ingram, H. Kiho et A. Peterlin, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 16, 1857 (1967).
201. P.F. Dismore et W.O. Statton, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 13, 133 (1966).
202. A. Peterlin, *Polym. Eng. Sci.* 9, 172 (1969); *Kolloid-Z.Z. Polym.* 216-217, 129 (1966).
203. A. Peterlin, dans "Structure and Properties of Polymer Films", *Polym. Sci. Technol.* 1, R.W. Lenz and R. Stein Eds., Plenum Press, New York, 1973, p. 253.
204. O.E.A. Bolduan et R.S. Bear, *J. Polym. Sci.* 6, 271 (1951).
205. H.P. Klug et L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures", John Wiley and Sons, New York, 5<sup>e</sup> édition, 1967, chap. 9.
206. W.O. Statton, *J. Polym. Sci.* 41, 143 (1959).
207. A. Brown, *J. Appl. Phys.* 20, 552 (1949); *ibid.* 23, 287 (1952).

208. R.A. Horseley et H.A. Nancarrow, Br. J. Appl. Phys. 2, 345 (1951).
209. R.S. Stein et F.H. Norris, J. Polym. Sci. 21, 381 (1956).
210. C.W. Bunn, Trans. Faraday Soc. 35, 482 (1939).
211. R.S. Stein, J. Polym. Sci. 31, 327 (1958); D.R. Holmes et R.P. Palmer, *ibid.* 31, 345 (1958).
212. A. Keller, J. Polym. Sci. 17, 351 (1955).
213. H.D. Keith, J. Polym. Sci., Part A 2, 4339 (1964).
214. T. Nagasawa, T. Matsumura et S. Hoshino, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 20, 275 (1973).
215. F.C. Frank, A. Keller et A. O'Connor, Philos. Mag., Ser. 8, 3, 64 (1958).
216. P.H. Geil, J. Polym. Sci., Part A 2, 3813 (1964).
217. H. Kiho, A. Peterlin et P.H. Geil, J. Appl. Phys. 35, 1599 (1964).
218. M. Bevis et E.B. Crellin, Polymer 12, 666 (1971); P. Allan et M. Bevis, Proc. R. Soc. London, Ser. A 341, 75 (1974).
219. G.S. Zhdanov, "Crystal Physics", Academic Press, New York, 1965, chap. 16.
220. K. Tanaka, T. Seto et T. Hara, J. Phys. Soc. Jpn 17, 873 (1962); T. Seto, T. Hara et K. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 7, 31 (1968).
221. S.L. Aggarwal, G.P. Tilley et O.J. Sweeting, J. Appl. Polym. Sci. 1, 91 (1959).
222. D.C. Basset et A. Keller, Philos. Mag., Ser. 8, 7, 1553 (1962).
223. T. Kawai et A. Keller, Philos. Mag., Ser. 8, 11, 1165 (1965).
224. I. Heber, Kolloid-Z.Z. Polym. 191, 30 (1967); travail rapporté en partie et discuté aussi par T. Kawai et A. Keller (réf. 223) et par J. Schultz (réf. 225).
225. J. Schultz, "Polymer Materials Science", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1974, chap. 2.
226. M. Cooper et R. St-J. Manley, Colloid Polym. Sci. 254, 542 (1976).
227. P.J. Holdsworth et A. Keller, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 5, 605 (1967).

228. P.H. Geil, J. Polym. Sci. 51, S10 (1961).
229. F. Rybnikar, J. Macromol. Sci., Phys. B11, 329 (1975).
230. P.J. Holdsworth et A. Keller, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 6, 707 (1968).
231. H. Gleiter et J. Petermann, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 10, 877 (1972).
232. R.H. Pierce Jr., J.P. Torde!la et W.M.D. Bryant, J. Am. Chem. Soc. 74, 282 (1952); P.W. Teare et D.R. Holmes, J. Polym. Sci. 24, 496 (1957).
233. E.R. Walter et F.P. Reding, J. Polym. Sci. 21, 557 (1956);  
B. Belbéoch et A. Guinier, Makromol. Chem. 31, 1 (1959);  
C. Gieniewski et R.S. Moore, Macromolecules 2, 385 (1969); J. Steidl  
et Z. Pelzbauer, J. Polym. Sci., Polym. Symp. 38, 345 (1972).
234. L.J. Fetters, J. Res. Nat. Bur. Stand., Sec. A, 70, 421 (1966).
235. K. Bronstert, B. Ladenberger et G. Fahrbach (Badische Anilin-  
und Soda-Fabrik A.-G.), Ger. Offen. 2 013 263 (1971): C.A. 76,  
47 138; U.S. Pat. 3 673 281 (1972); FR. 2 084 805.
236. E.B. Mano et L.A. Durão, J. Chem. Educ. 50, 228 (1973).
237. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics, Vol. 1: Crystal Structure,  
Morphology, Defects", Academic Press, New York, 1973, chap. IV.
238. I.C. Sanchez et R.K. Eby, J. Res. Nat. Bur. Stand., Sec. A, 77,  
353 (1973).
239. G. Ver Strate et Z.W. Wilkinski, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,  
9, 127 (1974).
240. ASTM Designation: D 1505-68, 1975 Annu. Book ASTM Stand., Vol. 35,  
p. 482; L.H. Tung et W.C. Taylor, J. Polym. Sci. 21, 144 (1956).
241. G.T. Davis, R.K. Eby et G.M. Martin, J. Appl. Phys. 39, 4973 (1968).
242. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics, Vol. 1: Crystal Structure,  
Morphology, Defects", Academic Press, New York, 1973, chap. II.
243. E.R. Walter et F.P. Reding, J. Polym. Sci. 21, 561 (1956).
244. C.H. Baker et L. Mandelkern, Polymer 7, 71 (1966).
245. J.E. Preedy, Br. Polym. J. 5, 13 (1973).
246. D.M. Bodily et B. Wunderlich, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,  
4, 25 (1966).

247. M.G. Gubler et A.J. Kovacs, J. Polym. Sci. 34, 551 (1959).  
248. G. Allen, G. Gee et G.J. Wilson, Polymer 1, 456 (1960).  
249. S. Krimm et A.V. Tobolsky, J. Polym. Sci 7, 57 (1951).  
250. P.H. Hermans et A. Weidinger, Makromol. Chem. 44, 24 (1961).



TITRE DE LA THESE:

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE MESOMORPHE  
ET DES PROPRIETES MECANQUES DES POLYMERES TRISEQUENCES  
DU TYPE ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES

RESUME:

Nous avons étudié deux polymères triséquencés du type poly-(styrène-b-diène-b-styrène) à séquence polydiénique hydrogénée, préparés par évaporation du solvant à partir d'une solution. En jouant sur l'affinité relative du solvant envers les séquences de nature chimique différente, nous avons préparé ces matériaux sous plusieurs formes de structure mésomorphe bien caractérisée. Nous avons établi une corrélation entre les propriétés mécaniques et le degré de dispersion de la phase rigide dans la phase élastomère. L'étude des processus microscopiques de la déformation pour chacune des structures mésomorphes observées a révélé des mécanismes relativement complexes bien que la phase élastomère se déforme comme un caoutchouc dans la masse.

Nous nous sommes aussi intéressés à un polymère triséquencé semi-cristallin du type poly(butadiène-b-isoprène-b-butadiène) hydrogéné, que nous avons obtenu sous deux formes, par cristallisation dans la masse après démixtion liquide-liquide des séquences de nature différente, d'une part, et par cristallisation en solution homogène diluée, d'autre part. La forme obtenue par cristallisation en solution montre de piètres propriétés mécaniques dont l'origine se trouve essentiellement dans le mode de repliement des séquences de polybutadiène hydrogéné sur elles-mêmes, sous forme de monocristaux fragiles. Au contraire, pour la forme cristallisée dans la masse, la cohésion des microdomaines polycristallins de polybutadiène hydrogéné assure la réticulation physique de l'élastomère microcomposite. Dans ce cas, la microphase semi-cristalline subit le même processus de transformation fibrillaire que l'homopolyéthylène parent.

MOTS CLES:

Copolymères Séquencés - Elastomères - Etat Mésomorphe -  
Déformation - Propriétés Mécaniques - Diffusion RX Centrale