

## **NOTE TO USERS**

**This reproduction is the best copy available.**

UMI<sup>®</sup>



TRANSITION VITREUSE DU PMMA SIMULÉ : MASSIF ET FILM

Par

Alexandre Beaudoin

Mémoire présenté au département de chimie en vue de l'obtention  
du grade de maître ès sciences (M. Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, Mars 2010



Library and Archives  
Canada

Published Heritage  
Branch

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file* *Votre référence*  
ISBN: 978-0-494-61416-7  
*Our file* *Notre référence*  
ISBN: 978-0-494-61416-7

**NOTICE:**

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

**AVIS:**

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

  
**Canada**

Le 8 avril 2010

*le jury a accepté le mémoire de Monsieur Alexandre Beaudoin  
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Armand Soldera  
Directeur de recherche  
Département de chimie

Professeur Serge Lacelle  
Membre  
Département de chimie

Professeur Patrick Ayotte  
Président rapporteur  
Département de chimie

## SOMMAIRE

La transition vitreuse des polymères est un phénomène complexe. De nos jours, il n'existe pas de consensus sur la nature moléculaire du phénomène dans le massif. La situation se complexifie d'autant plus lorsque les polymères sont mis sous forme de films nanométriques. En effet, cette morphologie induit des changements importants dans la valeur de la température de transition vitreuse. L'origine fondamentale de ces variations est également toujours sujette à débat.

Le but principal de ce travail est d'étudier le comportement moléculaire des polymères à l'approche de la transition vitreuse dans le massif et les films nanométriques. À cette fin, des études ont été conduites sur le massif de polyméthacrylate de méthyle, PMMA, pour déterminer et comprendre le comportement moléculaire à l'approche de  $T_c$ , la température de transition apparentée à la  $T_g$  prédite par la théorie de la MCT (« Mode Coupling Theory »). Des études ont également été faites sur des films de taille nanométrique pour déterminer la  $T_g$  ainsi que l'influence de la masse molaire en poids,  $M_w$ , et de la tacticité sur celle-ci.

La simulation atomistique a été utilisée pour effectuer les travaux présentés dans ce mémoire. Cette méthode est appropriée puisque, dû au fait qu'elle considère explicitement les atomes, elle donne accès à de l'information pertinente à l'échelle moléculaire. Les systèmes considérés ont été créés, choisis et équilibrés selon une méthode visant à représenter adéquatement l'espace des phases. Chacun des polymères de ce mémoire, sous forme de film ou de massif, a été étudié par le biais d'une expérience de dilatométrie simulée, comme en laboratoire.

Les résultats obtenus montrent que la  $T_c$  est bel et bien présente au sein du massif et que sa valeur se situe à  $\sim 1,2 T_g$ . L'origine moléculaire de la  $T_c$  dans nos systèmes simulés a été attribuée aux transitions des angles dièdres de la chaîne principale des polymères. De plus,

à cette température, il a été montré que l'énergie thermique devient de l'ordre de l'énergie associée aux transitions des angles dièdres de la chaîne principale.

Une baisse importante de la  $T_g$  par rapport au massif de PMMA a été obtenue pour nos films simulés. De plus, cette baisse est indépendante de la tacticité, mais dépendante de  $M_w$ . La dépendance sur  $M_w$  a été expliquée par le fait que le rayon de giration,  $R_g$ , de nos chaînes est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du film. Ces résultats supportent ainsi la théorie de De Gennes.

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de maîtrise Armand Soldera. Sa passion pour la recherche, son optimisme sans égal et ses judicieux conseils auront été déterminants dans l'accomplissement de ce travail. Je le remercie surtout pour la liberté qu'il m'a accordée et la confiance qu'il a eue en mon travail : ceci m'aura permis de développer grandement mon autonomie scientifique.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury, Patrick Ayotte et Serge Lacelle. Je sais que leurs précieux avis et corrections ont rehaussé la qualité de ce mémoire.

Je remercie vivement mes collègues de travail pour les nombreuses discussions pertinentes sur une variété de sujets scientifiques et pour l'atmosphère agréable qui règne au laboratoire. Je tiens plus spécifiquement à remercier Nouredine Metatla, qui a été un véritable mentor pour moi dans ce projet et sans qui ce travail n'aurait pas été le même. Un merci particulier est adressé à Samuel Pallato pour son excellent travail sur la  $T_c$  et à Guillaume Marcotte pour son aide avec Mathematica. Je tiens également à remercier Arnaud Proteau-Gagné et, plus particulièrement, mon frère pour m'avoir permis de vivre de beaux moments tout au long de mes études graduées.

Une attention particulière est également portée vers ma copine pour son support moral inconditionnel et sa patience légendaire. Finalement, je ne saurai jamais exprimer la totalité de ma gratitude pour le support moral et financier que mes parents m'ont donné tout au court de mes études universitaires.

En terminant, je remercie le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) pour avoir cru en moi en me conférant une bourse d'étude. Un grand merci est également adressé au Réseau Québécois de Calcul Haute Performance (RQCHP) et au Centre de Calcul Scientifique de l'Université de Sherbrooke pour leurs ressources informatiques et le professionnalisme de leurs employés.



# TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	ii
REMERCIEMENTS .....	iv
TABLE DES MATIÈRES.....	v
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	vii
LISTE DES TABLEAUX .....	ix
LISTE DES FIGURES .....	x
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 La transition vitreuse des polymères .....	5
1.1 Introduction .....	5
1.2 Théories de la $T_g$ .....	7
1.2.1 La théorie du volume libre.....	7
1.2.2 La théorie cinétique .....	10
1.2.3 La théorie thermodynamique.....	14
1.2.4 Théorie du couplage des modes et la $T_c$ .....	18
CHAPITRE 2 La $T_g$ des films de polymère.....	27
2.1 Introduction .....	27
2.2 Étude de la $T_g$ des films.....	28
2.2.1 Mesures expérimentales de la $T_g$ des films .....	29
2.2.2 La $T_g$ des films supportés .....	31
2.2.3 La $T_g$ des films libres.....	33
2.3 La $T_g$ du PMMA : massif et film .....	41
CHAPITRE 3 La simulation atomistique .....	47
3.1 Introduction .....	47
3.2 Principes de la simulation atomistique .....	49
3.2.1 Champ de forces .....	51
3.2.1.1 Paramètres des liens, des angles et des torsions .....	52
3.2.1.2 Paramètres des interactions de Van der Waals ( $V_{VDW}$ ) .....	55
3.2.1.3 Paramètres des interactions coulombiques ( $V_{COULOMB}$ ) .....	56
3.2.2 Contrôle des conditions de simulation .....	57

3.3	Méthode expérimentale pour l'étude de la $T_c$ et de la $T_g$ des films.....	57
3.3.1	Génération et sélection des cellules de simulation des polymères .....	57
3.3.2	Recuit simulé.....	60
3.3.3	Traitement des erreurs .....	61
3.3.3.1	Erreurs informatiques .....	61
3.3.3.2	Traitement statistique des données obtenues.....	63
CHAPITRE 4	La $T_c$ des polymères en simulation atomistique .....	66
4.1	Introduction .....	66
4.2	Méthodologie.....	69
4.2.1	Systèmes étudiés.....	69
4.2.2	Méthodes utilisées pour déterminer la $T_c$ .....	71
4.3	Résultats et discussion .....	73
4.3.1	Résultats sur la $T_c$ obtenue par DQM.....	73
4.3.2	Résultats sur la $T_c$ obtenus à partir du nombre de transitions des angles dièdres.....	78
4.3.3	Discussion sur les origines de la $T_c$ au sein des polymères.....	80
CHAPITRE 5	La simulation de la transition vitreuse des films de PMMA .....	85
5.1	Introduction .....	85
5.2	Méthodologie.....	88
5.2.1	Systèmes étudiés.....	88
5.2.2	Détermination de la $T_g$ de films simulés .....	89
5.3	Résultats et discussion.....	91
5.3.1	$T_g$ déterminée par le volume spécifique en fonction de la température (dilatométrie).....	91
5.3.2	$T_g$ déterminée par l'analyse de l'énergie intermoléculaire en fonction de la température .....	97
5.3.3	Analyse des résultats sur la variation du $\Delta T_g$ induite par la morphologie de film .....	101
CONCLUSION	.....	106
BIBLIOGRAPHIE	.....	108

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

AMBER	Assisted Model Building with Energy Refinement
BLS	Dispersion de la lumière de Brillouin (« Brillouin Light Scattering »)
CHARMM	Chemistry at HARvard Molecular Mechanics
COMPASS	Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies
CRR	Région de réarrangement coopératif (« Cooperatively Rearranging Region »)
DQM	Déplacement quadratique moyen
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (« Differential Scanning Calorimetry »)
h	Épaisseur d'un film polymère
I1-100	Chaîne de 100 UR de PMMA isotactique dans le massif
I1-100s	Chaîne de 100 UR de PMMA isotactique sous forme de film
KWW	Kohlrausch-Williams-Watt
$M_w$	Masse molaire en poids
MM4	Molecular Mechanics
MCT	Théorie du couplage des modes (« Mode Coupling Theory »)
NVT	Nombre de particules, volume et température constants
NPT	Nombre de particules, pression et température constants
ns	nanoseconde
OPLS	Optimized Potential for Liquid Simulations
PCFF	Polymer Consistent Force Field
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
iPMMA	Polyméthacrylate de méthyle isotactique
sPMMA	Polyméthacrylate de méthyle syndiotactique
PS	Polystyrène
$R_g$	Rayon de giration
S1-100	Chaîne de 100 UR de PMMA syndiotactique dans le massif
S1-100s	Chaîne de 100 UR de PMMA syndiotactique sous forme de film
SA	Simulation atomistique

$T_2$	Température de transition de deuxième ordre
$T_c$	« Crossover Temperature »
$T_g$	Température de transition vitreuse
$T_K$	Température de Kauzmann
UR	Unité de répétition
$v_f$	Volume libre (« free volume »)
VFT	Vogel-Fulcher-Tamman

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.</b> Résultats des $T_g$ obtenues pour deux expériences de dilatométrie identiques effectuées en continue. Chacune des expériences est une descente en température de 800 K à 140 K par tranches de 20 K. La durée des simulations à chacune de ces températures est de 1 ns.....	62
<b>Tableau 2.</b> Résultats de la $T_g$ pour une chaîne de 100 UR isotactique sous forme de film avant et après le rejet des données selon l'écart type. ....	65
<b>Tableau 3.</b> Résultats pour les coefficients $D_\alpha$ de I1-100 et S1-100 .....	76
<b>Tableau 4.</b> Résultats obtenus pour la $T_c$ calculée à partir des coefficients de diffusion $D_\alpha$ .	78
<b>Tableau 5.</b> Résultats obtenus pour les régressions à partir des graphiques Arrhéniens du nombre de transitions des angles dièdres de la chaîne principale. ....	79
<b>Tableau 6.</b> Compilation des $T_c$ obtenues par DQM et par transitions des angles dièdres de la chaîne principale.....	81
<b>Tableau 7.</b> Résultats des pentes moyennes des courbes de dilatométrie du massif et du film pour les différentes masses molaires de iPMMA et de sPMMA.....	96
<b>Tableau 8.</b> Résultats des $T_g$ moyennes pour le massif et les films obtenues à partir des courbes de dilatométrie pour les différentes masses molaires de iPMMA et de sPMMA. ....	97
<b>Tableau 9.</b> Résultats des pentes moyennes des courbes d'énergie intermoléculaire du massif et du film pour les différentes masses molaires de iPMMA et de sPMMA. ....	100
<b>Tableau 10.</b> Résultats des $T_g$ moyennes pour le massif et les films obtenues à partir des courbes d'énergie intermoléculaire pour les différentes masses molaires de iPMMA et de sPMMA. ....	101
<b>Tableau 11.</b> Résultats obtenus pour $\Delta T_g$ de film par dilatométrie (en considérant les points à $T > T_c$ et en les excluant) et par l'énergie intermoléculaire. ....	102
<b>Tableau 12.</b> Rayons de giration moyens des chaînes et épaisseurs moyennes des films à 300 K pour le iPMMA et le sPMMA. ....	105

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.</b> Observation phénoménologique de la $T_g$ par : a) la viscosité b) la dilatométrie c) le module de Young.....	6
<b>Figure 2.</b> Représentation des chaînes de polymère dans : a) la phase cristalline b) la phase amorphe .....	6
<b>Figure 3.</b> Volume spécifique en fonction de la température pour un polymère amorphe et cristallin. ....	8
<b>Figure 4.</b> Représentation du mouvement de la chaîne principale d'un polymère à l'aide d'un modèle à cases pour deux systèmes ayant des températures différentes. La température $T_2$ étant plus grande que la $T_1$ , le volume libre est plus petit dans ce dernier. Le mouvement de la chaîne principale (indiqué par la flèche noire) ne peut se produire qu'à $T_2$ puisque le volume libre y est suffisant.....	9
<b>Figure 5.</b> Volume spécifique en fonction de la température pour un polymère pour des expériences à différentes vitesses de refroidissement. ....	10
<b>Figure 6.</b> Les principaux modes de relaxation des polymères : a) la relaxation $\alpha$ (relaxation de la chaîne principale) b) la relaxation $\beta$ (relaxation de la chaîne pendante) ...	11
<b>Figure 7.</b> Illustration d'une fonction de corrélation : a) un des vecteurs de la chaîne principale associé à la relaxation $\alpha$ b) fonction de relaxation du vecteur étudié (exponentielle étirée). ....	12
<b>Figure 8.</b> $\text{Log}(\tau)$ (temps de relaxation) en fonction de l'inverse de la température pour un polymère. Le temps de relaxation $\alpha$ diverge à l'approche de la $T_g$ , ce qui n'est pas le cas pour la relaxation $\beta$ .....	13
<b>Figure 9.</b> Graphique de dilatométrie illustrant l'origine de la température de Kauzmann ( $T_k$ ) par une extrapolation de la courbe de l'état amorphe au dessus de $T_g$ .....	14
<b>Figure 10.</b> Variation des paramètres thermodynamiques d'un polymère de part et d'autre de la $T_g$ (27). ....	16
<b>Figure 11.</b> Entropie configurationnelle en fonction de la température déterminée par le modèle de Gibbs et Dimarzio. ....	17

<b>Figure 12.</b> Représentation des UR d'une chaîne de polymère (cercles noirs) et des UR voisins (cercles gris). À basse température, les UR voisins limitent les déplacements de la chaîne principale. Image tirée de (33).....	<b>18</b>
<b>Figure 13.</b> Courbes typiques de DQM pour un polymère en fonction de la température. On peut aisément voir l'apparition d'un plateau dans le DQM à l'approche de la $T_c$ . À basse température, trois régimes de DQM sont visibles : le régime ballistique, le régime de cage et le régime de Rouse. ....	<b>20</b>
<b>Figure 14.</b> Exemple de facteur de structure obtenu pour un polymère simulé de type billes-ressorts. Graphique tiré de (34). ....	<b>22</b>
<b>Figure 15.</b> Exemple de $\Phi(q_{max}, t)$ obtenu pour un polymère simulé de type billes-ressorts. Graphique tiré de (33).....	<b>23</b>
<b>Figure 16.</b> Deux courbes de coefficients de diffusion en fonction de la température pour des liquides simples de VDW (seulement des interactions intermoléculaires). Graphique tiré de (35).....	<b>25</b>
<b>Figure 17.</b> $T_g$ en fonction de l'épaisseur d'un film de polystyrène sur substrat de silice passivé en fonction de l'épaisseur tel qu'effectué en 1994 par Keddie et al. (42). ....	<b>27</b>
<b>Figure 18.</b> Illustration d'un film : a) libre b) supporté c) confiné.....	<b>29</b>
<b>Figure 19.</b> Compilation des $T_g$ de films de polystyrène telle que présentée dans la revue de littérature sur les films de Forrest et al. (5).....	<b>31</b>
<b>Figure 20.</b> Représentation d'un film polymère sous forme de 3 zones. L'interface polymère/air aurait une $T_g$ plus basse que celle du massif. La $T_g$ au sein du film serait la même que celle du massif. Une interaction forte à l'interface substrat/polymère augmenterait la $T_g$ près de celle-ci.....	<b>32</b>
<b>Figure 21.</b> $T_g$ de films de PS en fonction de l'épaisseur pour différentes masses molaires (où $k = \text{kg/mol}$ ). Les symboles pleins proviennent de (45), les symboles avec des lignes horizontales proviennent de (46) et ceux avec des lignes verticales de (48). Le graphique est tiré de (5). ....	<b>34</b>
<b>Figure 22.</b> Extrapolation des données obtenues pour la réduction de la $T_g$ des films libres de PS en fonction de l'épaisseur tirées de (45-48). Le graphique provient de (5). La barre horizontale pointillée représente la $T_g$ du massif. ....	<b>35</b>

<b>Figure 23.</b> Variation de $\alpha$ en fonction de la masse molaire à partir des données pour le PS (5). .....	37
<b>Figure 24.</b> $T_g$ des films de PS portée en graphique selon l'équation 2.5. Le graphique provient de (5). .....	37
<b>Figure 25.</b> Représentation d'un film polymère selon le modèle de Forrest et al. (48). .....	38
<b>Figure 26.</b> Représentation du mouvement de glissement proposé par P.G. de Gennes (60). .....	40
<b>Figure 27.</b> Divers arrangements possibles pour les chaînes dans un film (60). Si la longueur de la chaîne, $s$ , est suffisante entre deux points de contact ( $s \geq g$ ), la $T_g$ est affectée significativement par le glissement des chaînes. Le symbole $g$ dénote la longueur minimale entre les deux points de contacts pour avoir une influence significative sur la $T_g$ dans le milieu du film. ....	40
<b>Figure 28.</b> Unité monomérique du PMMA. ....	42
<b>Figure 29.</b> Représentation d'une chaîne polymère : a) isotactique b) syndiotactique .....	42
<b>Figure 30.</b> Conformation représentative du : a) iPMMA b) sPMMA .....	43
<b>Figure 31.</b> $T_g$ en fonction de l'épaisseur et de la tacticité pour des films minces de PMMA déposés sur de la silice et de l'aluminium telle que présentée originalement par Grohens et al. (53) .....	44
<b>Figure 32.</b> Conformations imagées du iPMMA et du sPMMA sur une interface métallique ayant des groupements hydroxyles telles que proposées par Grohens et al. (75). .....	45
<b>Figure 33.</b> Résultats pour la $T_g$ en fonction de l'épaisseur d'un film de PMMA libre (71) : a) petites $M_w$ (syndiotactique) b) grandes $M_w$ (atactique) .....	46
<b>Figure 34.</b> Distribution gaussienne d'une propriété $G$ . ....	47
<b>Figure 35.</b> Représentation d'une matrice polymère amorphe et de la distribution gaussienne d'une propriété $G$ que l'on désire observer. Les cases A, B et C sont des endroits représentatifs de l'espace des phases par rapport à la distribution gaussienne de la propriété que l'on désire observer. ....	48
<b>Figure 36.</b> Définition des angles de torsion et de valence nécessaires pour exprimer les équations d'énergie intramoléculaire. ....	53
<b>Figure 37.</b> Cellules de simulation atomistique : a) Massif b) Film .....	58



<b>Figure 38.</b> Répétition d'une cellule périodique contenant une chaîne de polymère pour imiter le comportement du massif. ....	<b>58</b>
<b>Figure 39.</b> Illustration de la descente lors du recuit. La descente est effectuée par tranches de 20 K ayant une durée de 1 ns. ....	<b>61</b>
<b>Figure 40.</b> Les 10 régressions ayant les résidus les plus bas pour une chaîne de 100 UR isotactique sous forme de film. La $T_g$ estimée est indiquée au-dessus des graphiques. ....	<b>64</b>
<b>Figure 41.</b> DQM du 1, 4 – Polybutadiène en fonction de la température pour un modèle réaliste (CRC, modèle avec énergies de torsion) et un modèle de rotations libres (FRC, sans énergie de torsion). ....	<b>67</b>
<b>Figure 42.</b> Nombre de transitions des angles dièdres par rapport à la position dans la matrice en fonction de la température pour du poly(éthylène terephthalate). Le nombre de transitions est indiqué en pourcentage du nombre de total des transitions à une température donnée. On voit que l'hétérogénéité spatiale se développe par un abaissement de la température (104). ....	<b>68</b>
<b>Figure 43.</b> Volume spécifique en fonction de la température pour une chaîne de 100 UR syndiotactique. On voit qu'à $\sim 1,3 T_g$ , il semble y avoir un changement de comportement dans la courbe. ....	<b>68</b>
<b>Figure 44.</b> Volume spécifique en fonction de la température pour le polystyrène (109). On voit qu'à $1,3 T_g$ il y a bris supplémentaire dans les courbes de dilatométrie. ....	<b>69</b>
<b>Figure 45.</b> Représentation de l'extension en temps des simulations utilisées pour évaluer les propriétés dynamiques nécessaires à l'obtention de la $T_c$ . Chacune des simulations lors de la première descente est allongée de 4 ns (comme la ligne sectionnée l'indique). ....	<b>70</b>
<b>Figure 46.</b> Distribution de probabilité associée aux angles dièdres d'une chaîne principales d'un polymère vinylique. ....	<b>72</b>
<b>Figure 47.</b> $\ln(\nu)$ en fonction de $1000/T$ pour I1-100 (cercles) et S1-100 (carrés) pour des simulations de 1 ns tel qu'obtenu initialement par Soldera et al. (11). ....	<b>73</b>
<b>Figure 48.</b> DQM à différentes températures pour : a) I1-100 b) S1-100. Les différents régimes sont indiqués pour la température la plus basse. ....	<b>74</b>
<b>Figure 49.</b> $D_\alpha$ en fonction de la température pour : a) I1-100 b) S1-100 ....	<b>77</b>

<b>Figure 50.</b> Graphiques Arrhéniens de $\ln(v)$ en fonction de $1/T$ pour : a) I1-100 b) S1-100.	<b>80</b>
<b>Figure 51.</b> Incertitude relative sur le nombre de transitions des angles dièdres de la chaîne principale pour : a) I1-100 b) S1-100 .....	<b>83</b>
<b>Figure 52.</b> Représentation de la surface de potentiel pour deux cellules de simulations différentes (2 conformations). La ligne rouge correspond à l'énergie accessible des particules à 800 K et la ligne bleue, à l'énergie accessible à 450 K. Le fond du puits est associé à l'énergie nécessaire pour les transitions d'angles dièdres. ....	<b>84</b>
<b>Figure 53.</b> Densité en fonction de la distance par rapport à l'axe perpendiculaire à la surface pour un film polymère simulé : a) libre (118) b) près d'une surface attractive (courbe du haut) (131) .....	<b>86</b>
<b>Figure 54.</b> Volume spécifique en fonction de l'axe des Z pour un film simulé. ....	<b>90</b>
<b>Figure 55.</b> Courbes de dilatométrie obtenues pour le massif et les films de iPMMA de a) 100 UR, b) 2 x 50 UR, c) 4 x 25 UR. ....	<b>93</b>
<b>Figure 56.</b> Courbes de dilatométrie obtenues pour le massif et les films de sPMMA de a) 100 UR, b) 2 x 50 UR, c) 4 x 25 UR. ....	<b>94</b>
<b>Figure 57.</b> Volume spécifique moyen en fonction de l'axe Z pour un film de I1-100 à une température de : a) 800 K b) 240 K .....	<b>95</b>
<b>Figure 58.</b> Courbes d'énergie intermoléculaire obtenues pour le massif et les films de iPMMA de a) 100 UR, b) 2 x 50 UR, c) 4 x 25 UR. ....	<b>98</b>
<b>Figure 59.</b> Courbes d'énergie intermoléculaire obtenues pour le massif et les films de sPMMA de a) 100 UR, b) 2 x 50 UR, c) 4 x 25 UR. ....	<b>99</b>

## INTRODUCTION

Lors d'un abaissement de la température, les polymères subissent d'importantes modifications de leurs propriétés mécaniques. Plus principalement, leur viscosité augmente énormément à l'approche de la température de transition vitreuse, dénotée  $T_g$ . Cette variation de la viscosité se traduit notamment par le fait que, au-dessus de la  $T_g$ , les polymères sont mous et flexibles et, en dessous, durs et rigides. La  $T_g$  est donc en grande partie déterminante de l'utilisation qui sera faite d'un polymère. Ceci vient justifier l'importance de comprendre le comportement de la  $T_g$  des matériaux polymériques.

À ce jour, la compréhension du phénomène de la transition vitreuse à l'échelle microscopique est encore controversée. Depuis la découverte de la transition vitreuse, plusieurs modèles et théories ont tenté d'expliquer ce phénomène complexe à l'échelle moléculaire : la théorie du volume libre, la théorie d'Adam et Gibbs, la théorie de Gibbs-DiMarzio, la MCT (« Mode Coupling Theory »), etc. Selon la théorie du volume libre (la plus simple), la  $T_g$  se produirait lorsque le volume libre est insuffisant pour qu'il y ait des mouvements importants des chaînes principales (1). Selon la perspective cinétique, la  $T_g$  se produirait plutôt lorsque le temps de relaxation de la chaîne principale des polymères devient de l'ordre du temps de l'expérience (1). Par contre, la perspective thermodynamique associe plutôt la transition vitreuse au fait qu'en dessous de la  $T_g$ , il n'y aurait qu'une seule conformation accessible pour la chaîne principale (l'entropie configurationnelle serait ainsi de 0) (2). L'une des rares théories tentant de prédire la  $T_g$  sur une base strictement théorique est celle de la MCT. Cette théorie, initialement développée pour les liquides simples (3) et adapté plus tard aux polymères (4), prédit l'existence d'une transition de phases à la  $T_c$  (« Crossover Temperature ») qui correspondrait au passage d'un système ergodique à un système non-ergodique. Bien que les explications sur l'origine du phénomène soient nombreuses, aucune de ces théories ne peut à elle seule prédire toutes les caractéristiques importantes associées à la transition vitreuse dans toute sa complexité.

Notamment, les scientifiques tentent depuis plusieurs années de découvrir l'ordre de grandeur associé à la transition vitreuse des polymères (5). À cette fin, au début des années 1990, plusieurs expérimentateurs ont commencé à étudier des films polymères ayant une épaisseur de l'ordre du nanomètre. Il a ainsi été observé que lorsque des films polymères atteignent une épaisseur d'environ 100 nm, il y a, dans la majorité des cas, une variation de la  $T_g$  par rapport au massif (5). Au fil des années, il a été montré qu'une multitude de paramètres affectent la  $T_g$  des films polymères. Plus spécifiquement, la variation de la  $T_g$  induite par la morphologie de film deviendrait plus importante avec une diminution de l'épaisseur ( $h$ ) du film. De plus, un substrat ayant des interactions fortes avec le film provoquerait une augmentation de la  $T_g$  contrairement à la diminution généralement observée. Sans oublier que le confinement des chaînes aurait une part importante à jouer dans la réduction de la  $T_g$  pour les films de hautes  $M_w$ . Bien que les films aient été largement étudiés, l'origine moléculaire fondamentale de la variation de la  $T_g$  des films reste, à ce jour, partiellement comprise.

La simulation atomistique, SA, est une technique de simulation permettant d'étudier une variété de phénomènes intéressants au niveau microscopique en sciences. La beauté de cette technique réside dans le fait qu'elle permet d'étudier des modèles représentant des systèmes réalistes (où les atomes sont considérés explicitement) en fonction du temps. Une simulation de la sorte peut ainsi donner accès à de l'information pertinente au niveau moléculaire. Il a notamment été montré par Soldera et al. (6-12) que la SA permet d'étudier convenablement la  $T_g$  des polymères vinyliques et qu'elle jette la lumière sur plusieurs caractéristiques moléculaires importantes de la transition vitreuse.

Dans ce mémoire, la SA sera utilisée pour étudier la  $T_g$  du polyméthacrylate de méthyle, PMMA, dans une morphologie de massif et de film. Le PMMA est un polymère intéressant pour cette étude puisqu'un simple changement de sa tacticité a une influence sur sa  $T_g$  dans le massif et, dans certains cas, sur la variation de  $T_g$  induite par la morphologie de film. Un des buts principaux de ce travail est de continuer l'étude du PMMA dans le massif déjà entamée par Metatla (13) en appliquant la théorie de la MCT sur nos systèmes simulés. Cette partie du projet origine du fait qu'un comportement étrange se produit dans nos

simulations près de la  $T_c$  dans les données dilatométriques. Cette étude permettra ainsi de mieux interpréter de ce qui est mesuré par la SA des polymères dans le massif. Finalement, après avoir acquis une meilleure compréhension du comportement des polymères dans le massif en SA, la technique développée par Metatla (13) sera appliquée sur des films polymères de PMMA simulé et les résultats obtenus seront utilisés pour tirer des conclusions sur l'origine moléculaire des variations de  $T_g$  induite par rapport au massif.

Dans le premier chapitre, il sera question de la théorie de la transition vitreuse nécessaire à une meilleure compréhension du phénomène. Une approche cinétique vs thermodynamique sera employée pour la présenter. La dernière partie de ce chapitre traitera plus spécifiquement de la théorie de la MCT et de son adaptation à la science des polymères.

Le second chapitre traitera plus spécifiquement de la  $T_g$  des films de polymère. Une attention particulière sera portée sur les expériences ayant été effectuées durant les 15 dernières années sur le sujet. Certains modèles théoriques importants permettant de mieux comprendre l'origine moléculaire de la variation de la  $T_g$  en fonction de l'épaisseur,  $h$ ,  $y$  seront également exposés. À la fin de ce chapitre, il sera question des expériences effectuées sur la  $T_g$  du PMMA dans le massif et sous forme de film.

Dans le troisième chapitre, la théorie nécessaire à la compréhension de la technique de la SA sera exposée. La méthode utilisée pour construire et équilibrer les systèmes polymériques en étant représentatif de l'espace des phases  $y$  sera également détaillée. Finalement, il sera questions des erreurs informatiques et du traitement statistique des données présentées dans ce mémoire.

Dans le quatrième chapitre, il sera question de l'application de la théorie MCT à nos systèmes polymériques de PMMA simulé et du calcul de la  $T_c$ . On verra que la  $T_c$  existe dans nos simulations et qu'il est possible de l'évaluer à partir du comportement du coefficient de diffusion en fonction de la température. Finalement, il sera montré que la  $T_c$  peut également être évaluée à partir du nombre de transitions des angles dièdres en fonction de l'inverse de la température, une méthode qui n'a pas été utilisée jusqu'à maintenant dans

la littérature. Une origine physique de l'existence de la  $T_c$  dans les polymères sera également proposée.

Le dernier chapitre traitera de la simulation des films polymères de PMMA. Il aura pour but principal de montrer que la SA permet de bien représenter la variation de la  $T_g$  induite par la morphologie de film. Dans un deuxième temps, il sera question de l'influence de la  $M_w$  et de la tacticité sur la variation de la  $T_g$  de film.

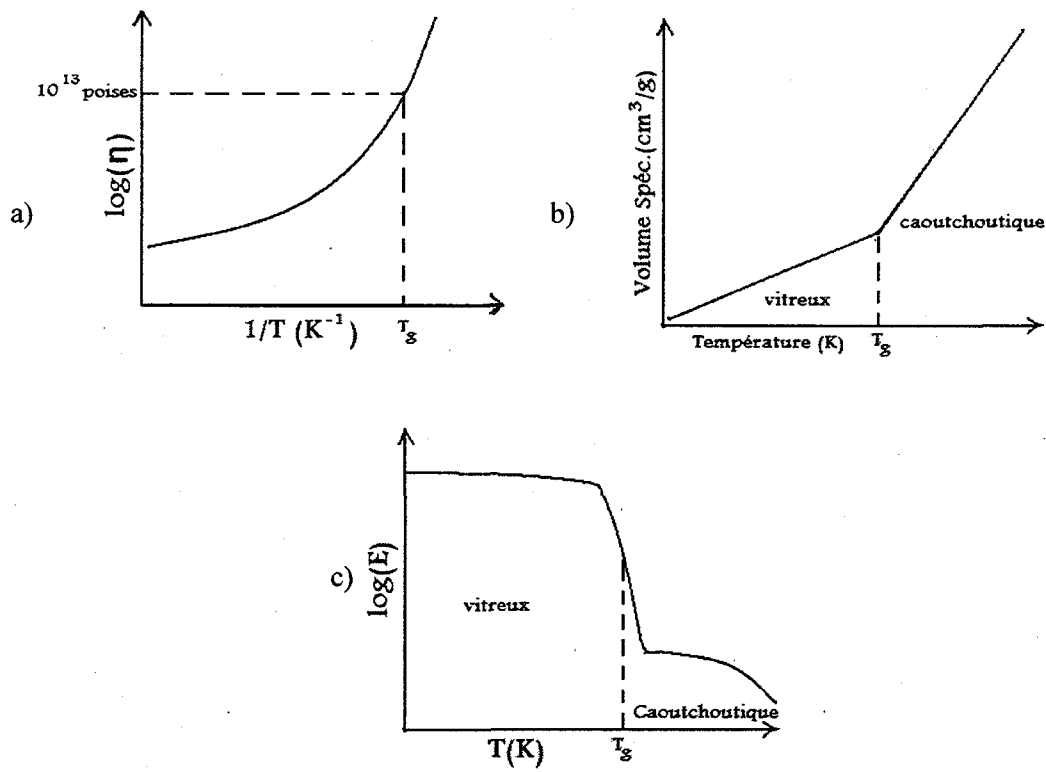
# CHAPITRE 1

## La transition vitreuse des polymères

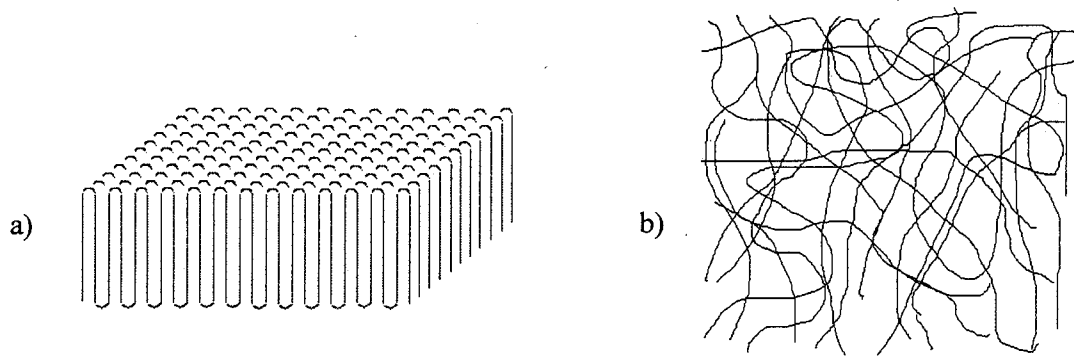
### 1.1 Introduction

La transition vitreuse est perçue phénoménologiquement comme étant le passage d'un état mou et flexible (phase caoutchoutique) à un état dur et rigide (phase vitreuse). Le passage d'un état à l'autre se produit à la température de transition vitreuse, dénotée  $T_g$  (où g désigne « glass »). De part et d'autre de la  $T_g$ , il y a une modification importante des propriétés du matériau, ce qui rend le phénomène aisément observable. Originellement, la  $T_g$  a été associée au stade où la viscosité atteint  $10^{13}$  poises lors d'un abaissement de la température (**Figure 1 a**). Le polymère étant pratiquement figé à basse température, il se produit également un changement dans le coefficient d'expansion,  $\alpha$ , de part et d'autre de la  $T_g$ . Cette manifestation peut être observée par une étude du volume spécifique en fonction de la température, appelée dilatométrie (**Figure 1 b**). Mécaniquement, les polymères, devenant très rigide dans la phase vitreuse, montrent également une baisse importante dans le module de Young au-dessus de la  $T_g$  (**Figure 1 c**).

De manière générale, la transition vitreuse est un phénomène associé aux liquides qui forment des verres; dans ce texte, il ne sera question que du cas des polymères. Comme on peut le voir à la **Figure 2**, les polymères ont généralement deux types d'état : l'état amorphe et l'état cristallin. Dans l'état cristallin, les chaînes sont généralement ordonnées et forment des lamelles (**Figure 2 a**). Par contre, dans l'état amorphe, les chaînes sont désordonnées et orientées aléatoirement (**Figure 2 b**). Dans la réalité, les polymères sont généralement cristallins et amorphes à la fois, à divers degrés. Ils sont donc semi cristallins. La transition vitreuse peut se produire pour tous les polymères ayant une phase amorphe.



**Figure 1.** Observation phénoménologique de la  $T_g$  par : a) la viscosité b) la dilatométrie c) le module de Young



**Figure 2.** Représentation des chaînes de polymère dans : a) la phase cristalline b) la phase amorphe

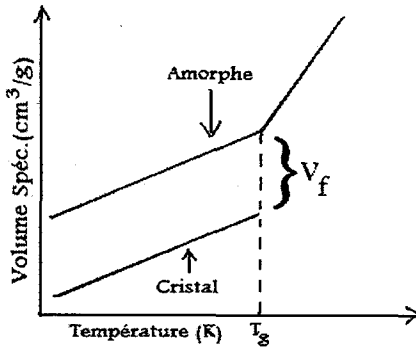


Expérimentalement, il existe une multitude de méthodes permettant de mesurer la  $T_g$  des polymères. Les plus utilisées sont la dilatométrie (14), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (15), la résonance magnétique nucléaire (16), le variation du module élastique (17) et la diffraction des rayons X (18). Bien qu'il soit relativement facile de mesurer la  $T_g$  au niveau expérimental, il en va autrement pour déterminer l'origine microscopique du phénomène. La théorie se révèle très utile à ce niveau puisqu'elle permet de lier la mesure expérimentale à une interprétation à l'échelle moléculaire. Certaines théories de la  $T_g$  sont ainsi abordées à la section suivante pour faciliter la compréhension des résultats présentés dans ce mémoire.

## 1.2 Théories de la $T_g$

### 1.2.1 La théorie du volume libre

La théorie du volume libre est probablement la théorie de la transition vitreuse la plus simple d'approche. Elle est de ce fait parfaitement adaptée à un premier contact avec l'origine moléculaire du phénomène. Le volume libre, de manière générale, est décrit comme étant un volume qui n'est pas occupé par les molécules au sein d'un matériau. Plus spécifiquement, pour les polymères, le volume libre ( $v_f$ ) correspond à la différence de volume occupé par un polymère amorphe par rapport à un polymère cristallin (**Figure 3**). En effet, l'état cristallin est le plus compact à une température donnée : il constitue ainsi une référence quant à l'espace inoccupé par les molécules dans l'état amorphe. Comme on peut le voir à la **Figure 3**, les coefficients d'expansion pour l'état cristallin ( $\alpha_c$ , où c désigne cristallin) et l'état amorphe ( $\alpha_v$ , où v désigne vitreux) sont égaux en bas de la  $T_g$  (les droites sont parallèles). Ceci revient à dire que le volume libre est constant en dessous de la  $T_g$ . Expérimentalement, le volume libre est estimé à environ 2,5 % (19-20). Cependant, on remarque qu'au-dessus de la  $T_g$ , il y a un changement dans le coefficient d'expansion marquant le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Le coefficient d'expansion de l'état caoutchoutique ( $\alpha_e$ ) n'étant pas égal au coefficient d'expansion de l'état cristallin ( $\alpha_c$ ), le volume libre augmente avec une augmentation de la température au-dessus de la  $T_g$ .



**Figure 3.** Volume spécifique en fonction de la température pour un polymère amorphe et cristallin.

La variation du volume libre en fonction de la température peut être décrite par les équations suivantes au-dessus de la  $T_g$  :

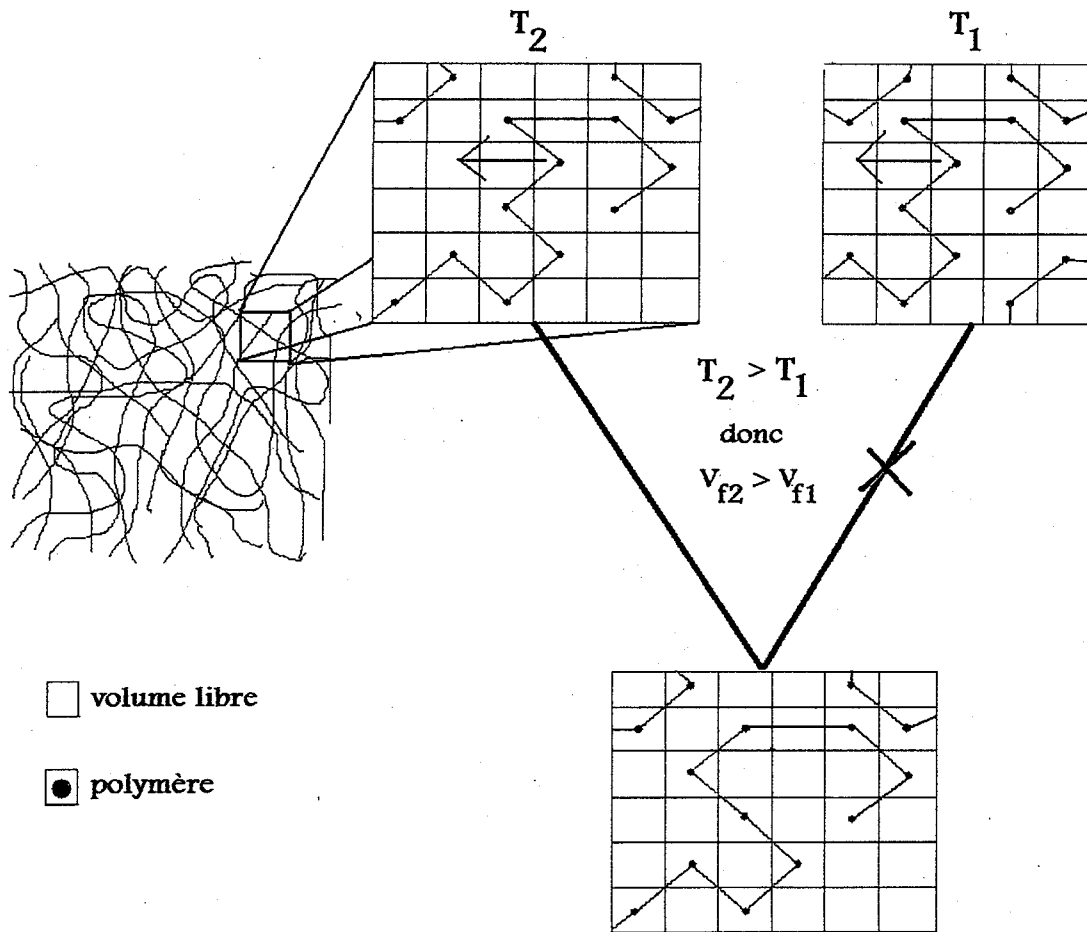
$$f(T) = f_0 + \Delta\alpha(T - T_g) \quad [1.1]$$

$$\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_c \quad [1.2]$$

où  $f$  est la fraction de volume libre à la température  $T$ ,  $f_0$  la fraction de volume libre restante en bas de  $T_g$ ,  $\alpha_c$  le coefficient d'expansion du cristal et  $\alpha_e$  le coefficient d'expansion de l'état amorphe au-dessus de la  $T_g$ .

Il est maintenant possible, d'expliquer la transition vitreuse à partir du concept du volume libre et des équations 1.1 et 1.2. Par exemple, à la Figure 4, on voit deux systèmes polymériques représentés par un modèle à cases (les cases vides représentant le volume libre et les cases avec des bâtonnets représentant un segment de la chaîne polymère). L'un des systèmes est à une température plus élevée, la température  $T_2$ , et le second est à une température plus basse, la température  $T_1$ . L'équation 1.1 nous permet d'affirmer que le système à  $T_2$  a plus de volume libre que le système à  $T_1$ . Cette différence de volume libre est représentée dans le modèle par le fait que le système à  $T_1$  a moins de cases vides. Maintenant, si un mouvement de la chaîne principale se produit (que l'on supposera

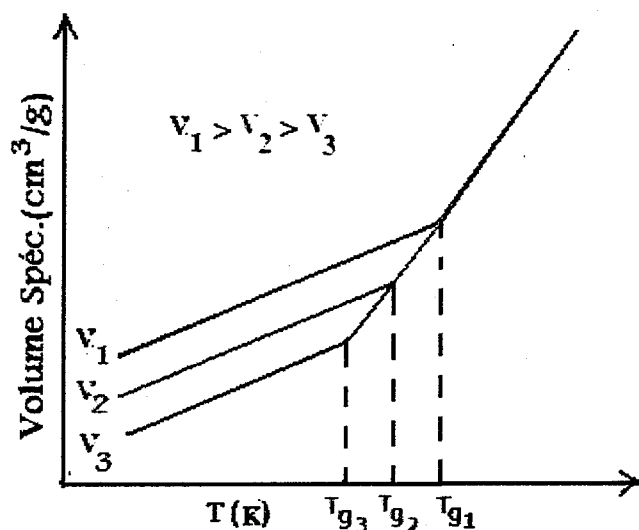
uniquement translationnel), tel qu'illustré par les flèches noires dans chacun des systèmes, on voit que le mouvement n'est possible que pour le système à  $T_2$ . Ainsi, selon la théorie du volume libre, la  $T_g$  se produit lorsque  $f$  est insuffisant pour permettre des mouvements considérables de la chaîne principale.



**Figure 4.** Représentation du mouvement de la chaîne principale d'un polymère à l'aide d'un modèle à cases pour deux systèmes ayant des températures différentes. La température  $T_2$  étant plus grande que la  $T_1$ , le volume libre est plus petit dans ce dernier. Le mouvement de la chaîne principale (indiqué par la flèche noire) ne peut se produire qu'à  $T_2$  puisque le volume libre y est suffisant.

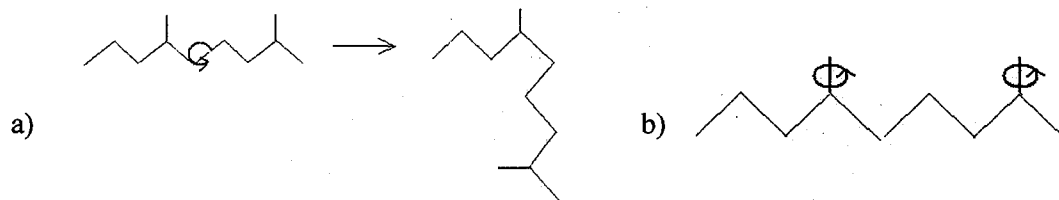
### 1.2.2 La théorie cinétique

L'interprétation cinétique initiale donnée à la  $T_g$  repose sur une observation expérimentale très simple : la valeur de la  $T_g$  dépend grandement de la vitesse utilisée lors du refroidissement (21). Comme on peut le voir à la **Figure 5**, la  $T_g$  diminue lorsque la vitesse de refroidissement diminue (de  $V_1$  à  $V_3$ ). En effet, selon la perspective cinétique, la  $T_g$  se produirait lorsque le temps de relaxation des chaînes de polymère devient de l'ordre du temps de l'expérience (typiquement de l'ordre de la minute puisque les temps de refroidissement généralement utilisés expérimentalement sont près de  $10^\circ\text{C} / \text{minute}$ ). Les chaînes passent ainsi d'un état à l'équilibre à un état hors-équilibre. Selon cette perspective le fait de refroidir plus rapidement donne donc moins temps aux molécules de polymère pour relaxer. Ainsi, pour une vitesse de refroidissement plus élevée, les molécules passent à un état hors-équilibre à plus haute température.



**Figure 5.** Volume spécifique en fonction de la température pour un polymère pour des expériences à différentes vitesses de refroidissement.

L'interprétation microscopique de la théorie cinétique passe par les modes de relaxation des chaînes de polymère. La **Figure 6** expose les deux modes de relaxation principaux des polymères. La relaxation  $\alpha$ , la plus lente, correspond aux mouvements de la chaîne principale (1) (principalement par l'entremise de la rotation des angles dièdres entre des minimas d'énergie (rotamères)). Par contre, la relaxation  $\beta$ , initialement expliquée par G.P. Johari (22), est généralement associée au mouvement de rotation de la chaîne pendante et est plus rapide que la relaxation  $\alpha$ . La relaxation  $\gamma$ , qui n'est pas illustrée dans la **Figure 6**, est associée à une relaxation encore plus rapide reliée, par exemple, à la rotation d'un groupement méthyle sur lui-même.

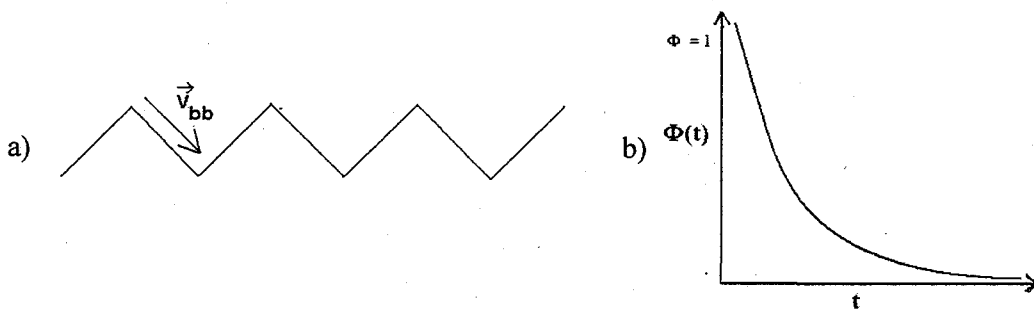


**Figure 6.** Les principaux modes de relaxation des polymères : a) la relaxation  $\alpha$  (relaxation de la chaîne principale) b) la relaxation  $\beta$  (relaxation de la chaîne pendante)

Plus particulièrement, du point de vue théorique, les relaxations  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent être étudiées à partir des fonctions de corrélation dans le temps. Une fonction de corrélation permet de déterminer la perte de corrélation d'une propriété dans le temps (ou dans l'espace). Pour une fonction de corrélation, une valeur de 1 indique une corrélation parfaite tandis que 0 en indique une perte totale. Par exemple, dans le cas des polymères, on peut étudier la relaxation  $\alpha$  en regardant l'évolution des vecteurs de la chaîne principale,  $\vec{V}_{bb}$ , (**Figure 7 a**) en fonction du temps à l'aide de la fonction d'auto-corrélation  $\phi(t)$  définie comme suit :

$$\phi(t) = \frac{3 \langle [\vec{V}_{bb}(t) \cdot \vec{V}_{bb}(0)]^2 \rangle - 1}{2} \quad [1.3]$$

où  $\vec{V}_{bb}$  est un vecteur unitaire (normalisé) de la chaîne principale.



**Figure 7.** Illustration d'une fonction de corrélation : a) un des vecteurs de la chaîne principale associé à la relaxation  $\alpha$  b) fonction de relaxation du vecteur étudié (exponentielle étirée).

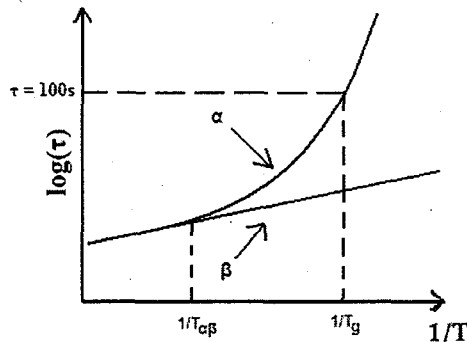
Un profil typique de  $\phi(t)$  est présenté à la **Figure 7 b**. La décroissance d'une fonction de corrélation d'un vecteur associé au mouvement du squelette d'un polymère peut généralement être ajustée par une exponentielle étirée de Kolrausch-Williams-Watt (KWW) :

$$\phi(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_{KWW}}} \quad [1.4]$$

où  $\tau$  est un temps caractéristique associé à la décroissance de la fonction de corrélation et  $\beta_{KWW}$  est un paramètre associé à la coopérativité dans la matrice polymère (23-24). Le temps de relaxation,  $\tau_c$ , peut être calculé à partir de l'intégrale de l'équation 1.4. Il est à noter qu'il est également possible d'étudier la relaxation  $\beta$  en regardant l'évolution de la fonction de corrélation dans le temps de la chaîne pendante en fonction du temps.

Si on trace un graphique Arrhénien ( $\log(\tau_c)$  en fonction de l'inverse de la température) du temps de relaxation  $\alpha$  et  $\beta$ , on obtient un graphique tel qu'illustré à la **Figure 8**. On voit alors que la relaxation  $\alpha$  a un comportement Arrhénien à haute température et qu'il ne l'est

plus, à basse température, jusqu'à l'approche de la  $T_g$ , où le temps de relaxation diverge. Il est généralement admis, au niveau expérimental, que la  $T_g$  se produit lorsque le temps de relaxation  $\alpha$  est de l'ordre de 100s (25). Par contre, on remarque qu'il en va autrement pour la relaxation  $\beta$  qui conserve un comportement Arrhézien sur toute la plage de température. On remarque finalement que les relaxations  $\alpha$  et  $\beta$  se superposent à plus haute température et que leur comportement commence à se séparer à la  $T_{\alpha\beta}$ .



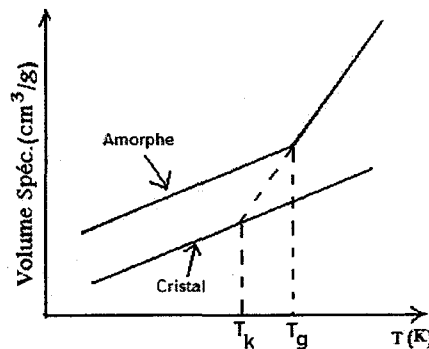
**Figure 8.** Log( $\tau$ ) (temps de relaxation) en fonction de l'inverse de la température pour un polymère. Le temps de relaxation  $\alpha$  diverge à l'approche de la  $T_g$ , ce qui n'est pas le cas pour la relaxation  $\beta$ .

Le comportement de la relaxation  $\alpha$  présenté à la **Figure 8** peut être décrit par l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) :

$$\tau_c(T) = \tau_0 e^{\left(\frac{B}{T-T_0}\right)} \quad [1.5]$$

où  $\tau_0$  est une constante de temps, B est une énergie d'activation effective et  $T_0$  est la température de Vogel. La température  $T_0$ , définie comme étant la température où le temps de relaxation diverge, n'est pas égale à  $T_g$  et est généralement plus basse que cette dernière, de l'ordre de 50 K (26).

La théorie cinétique n'est pas sans limitation, comme Kauzmann l'a démontré en 1948 (27). En effet, il est théoriquement possible d'imaginer une expérience où l'on refroidirait de plus en plus lentement le matériau, ce qui nous permettrait d'atteindre un stade où le volume spécifique de la phase amorphe devient égal ou plus bas que celui du cristal. Cette affirmation constitue en fait la base du paradoxe de Kauzmann. En effet, il est totalement impossible que la phase amorphe devienne plus compacte que la phase cristalline. L'argument sur les volumes spécifiques est transposable à l'entropie, c'est-à-dire qu'il serait possible d'atteindre un stade où l'entropie de la phase amorphe est plus basse que la phase cristalline. Ce fait va à l'encontre des principes thermodynamiques fondamentaux. Pour éviter cette incongruité, Kauzmann a proposé qu'il doit se produire une transition à une température supérieure ou égale à la  $T_k$  (**Figure 9**). Une solution d'origine thermodynamique a également été proposée pour résoudre ce paradoxe. Il en sera question à la prochaine section.



**Figure 9.** Graphique de dilatométrie illustrant l'origine de la température de Kauzmann ( $T_k$ ) par une extrapolation de la courbe de l'état amorphe au dessus de  $T_g$ .

### 1.2.3 La théorie thermodynamique

De part et d'autre de la  $T_g$ , tel qu'il a déjà été précisé, il y a une modification importante des propriétés physiques du polymère. Plus spécifiquement, il y a une discontinuité du coefficient d'expansion thermique ( $\alpha$ ) et un bond important dans la capacité calorifique



( $C_p$ ). Ces changements sont exposés à la **Figure 10**. Au niveau thermodynamique, ces paramètres peuvent être reliés à l'énergie libre ( $G$ ) à partir des équations suivantes :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right)_{T,P} \quad [1.6]$$

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad [1.7]$$

À première vue, on pourrait être porté à croire que la transition vitreuse est une transition de deuxième ordre selon les critères d'Ehrenfest (28). En effet,  $\alpha$  et  $C_p$ , qui sont des dérivées secondes par rapport à l'énergie libre, montrent une variation importante à la  $T_g$ . Cependant, le graphique de la capacité calorifique expérimentale en fonction de la température, comme on peut le voir à la **Figure 10**, ne présente pas une discontinuité, seulement un saut dans son comportement près de la  $T_g$ . On qualifie donc la transition vitreuse comme étant une transition de pseudo deuxième ordre.

Ce n'est que vers la fin des années 1960 qu'une interprétation théorique détaillée de la transition vitreuse par l'entremise de la thermodynamique statistique fut proposée par Gibbs et DiMarzio (2). Leur interprétation, basée sur un modèle à cases (Lattice Theory), fait appel à la fonction de partition comprenant les degrés de liberté associés aux angles dièdres du polymère :

$$Q = \sum_{W=0}^{W=\infty} W(f, n_0) e^{\left( \frac{-[f(x-3)n_x \varepsilon_2 + (1-f)(x-3)n_x \varepsilon_1] + \frac{z \alpha n_0 S_x}{2}}{kT} \right)} \quad [1.8]$$

où  $f$  est associé à la fraction des angles dièdres dans l'état trans,  $x$  est le nombre de monomères total considérés,  $n_0$  est le nombre de cases associées au volume libre,  $S_x$  est un paramètre permettant de déterminer la proportion du contact polymère/volume libre et  $W$  est associé à la permutation entre les différents segments et chaînes. Par une analyse thermodynamique statistique de cette fonction, Gibbs et DiMarzio ont montré qu'il y a effectivement une température de transition associée à une discontinuité pour  $\alpha$  et  $C_p$  lors d'un refroidissement. Cela leur a donc permis de proposer une transition de deuxième ordre à la température  $T_2$ , différente de la  $T_g$ . Il a été postulé par Gibbs et DiMarzio que la  $T_g$  est toujours plus haute que  $T_2$  puisque cette dernière, étant déterminée par la thermodynamique statistique, ne peut être déterminée qu'à l'équilibre, donc en employant une vitesse de refroidissement infiniment lente.

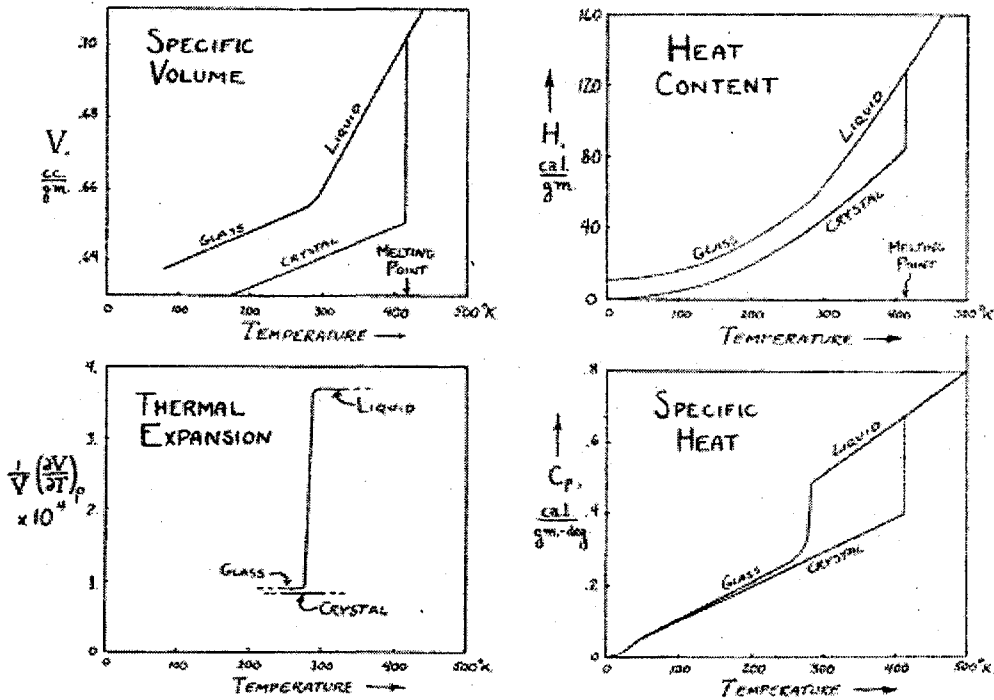
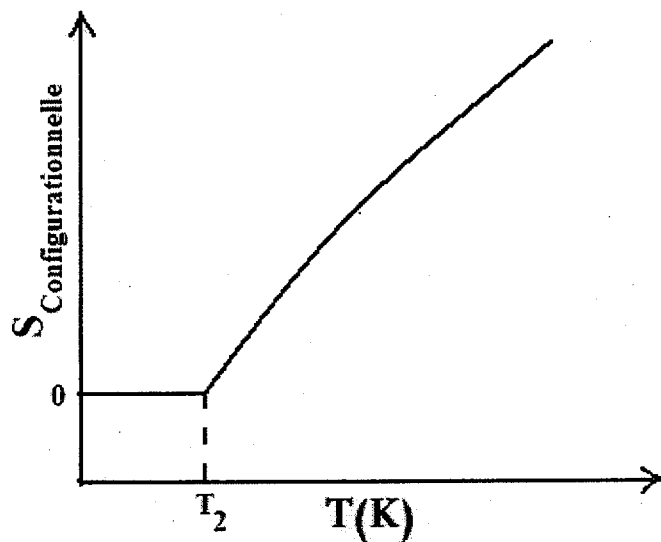


Fig. 1. Thermodynamic properties of glucose. Data from references 81, 87, 68 and 84.

Figure 10. Variation des paramètres thermodynamiques d'un polymère de part et d'autre de la  $T_g$  (27).

L'origine physique du point de vue thermodynamique du phénomène peut être comprise en regardant la variation de l'entropie configurationnelle en fonction de la température. En fait, l'entropie diminue de manière monotone jusqu'à la température  $T_2$ , où elle devient 0 (Figure 11). Le fait que l'entropie configurationnelle soit de 0 sous  $T_2$  indique qu'à partir de cette température, il n'y a qu'une seule conformation accessible pour les chaînes polymères. Ce serait l'origine thermodynamique de la  $T_g$ .

Cette vision de la transition vitreuse a bien évidemment été critiquée. Notamment, Milchev (29) a montré que par une légère reconsidération du volume libre disponible au sein de la matrice polymère, l'entropie n'atteint plus 0 par une baisse de la température. Dimarzio et al. ont par la suite proposé un modèle qui est non seulement en accord avec une transition thermodynamique de second ordre, mais aussi avec l'interprétation cinétique de la loi de VFT (30). Néanmoins, à ce jour, la polémique quant à l'origine thermodynamique ou cinétique du phénomène de la  $T_g$  perdure (31, 32).

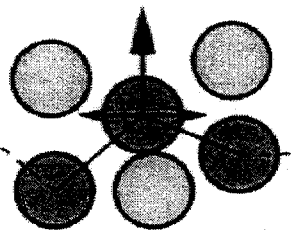


**Figure 11.** Entropie configurationnelle en fonction de la température déterminée par le modèle de Gibbs et Dimarzio.

### 1.2.4 Théorie du couplage des modes et la $T_c$

Il existe dans la littérature une panoplie de théories pour expliquer le phénomène complexe de la transition vitreuse. La plupart de celles-ci sont basées sur des observations phénoménologiques, mais très peu sont essentiellement théoriques.

La théorie du couplage des modes est une théorie qui a été développée théoriquement de premier principe. Bien que créée initialement pour les fluides simples par Götze (3), son applicabilité à d'autres domaines n'est pas exclue, notamment au niveau des polymères (33). L'origine physique de la transition vitreuse selon la perspective de la MCT repose sur des observations physiques simples. Une image pertinente permettant de se représenter le comportement est montrée à la **Figure 12**. Sur cette figure, on peut voir que la chaîne principale (cercles noirs) est entourée par les unités structurales voisines (UR désignant les unités de répétition sera employé pour le restant du texte) des autres chaînes (cercles gris). À haute température, le mouvement des UR de la chaîne principale est peu, sinon pas influencé par la présence des UR voisins. Plus la température est abaissée, plus la présence des voisins devient limitante sur le mouvement des UR de la chaîne principale. Les UR deviennent ainsi, en quelque sorte, prisonnières de la cage formée par les voisins. La température à laquelle les UR restent infiniment longtemps dans les cages se dénote, selon la théorie de la MCT, la  $T_c$  (« Cross-over Temperature »).



**Figure 12.** Représentation des UR d'une chaîne de polymère (cercles noirs) et des UR voisins (cercles gris). À basse température, les UR voisins limitent les déplacements de la chaîne principale. Image tirée de (33).

Le phénomène de cage selon la MCT peut aisément être observé à partir du phénomène de diffusion (auto-diffusion) anormale induit par l'effet de cage près de la  $T_c$ . L'évaluation du déplacement quadratique moyen, DQM, s'avère être la manière la plus efficace d'étudier la diffusion des monomères :

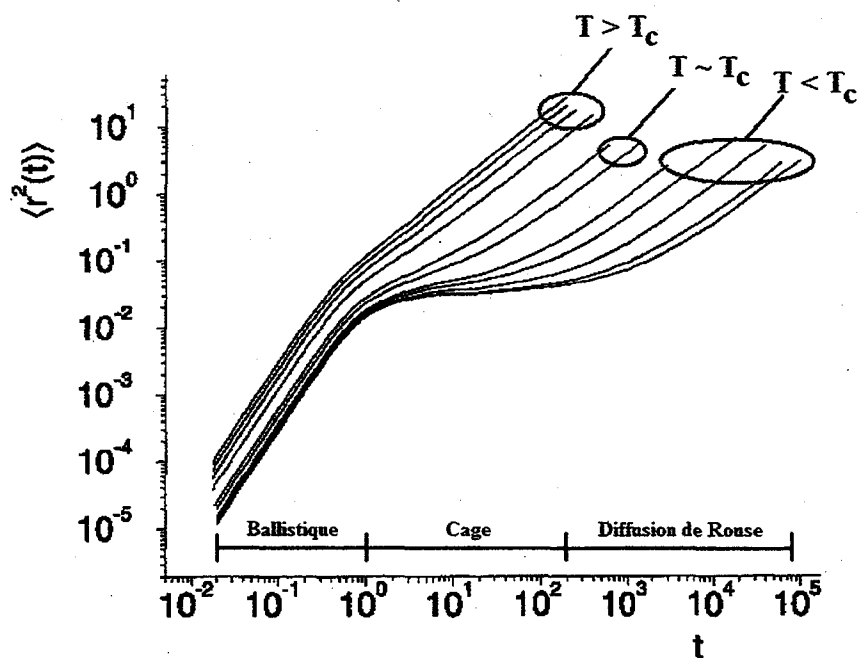
$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 \quad [1.9]$$

où  $N$  est le nombre d'UR,  $r_i(0)$  est la position de l'UR  $i$  au temps 0,  $r_i(t)$  est la position de l'UR  $i$  au temps  $t$  et  $\langle r^2(t) \rangle$  est le déplacement quadratique moyen au temps  $t$ . Le déplacement quadratique moyen est donc une mesure du déplacement moyen des UR au temps  $t$  par rapport à leur point initial au temps 0. Si on porte le DQM obtenu en fonction de  $t$  pour un polymère à différentes températures, on obtient généralement un graphique semblable à celui présenté à la **Figure 13**.

Sur cette figure, si on observe la courbe à plus basse température, on peut distinguer trois régimes important dans le DQM : le régime ballistique, le régime de cage et le régime de diffusion de Rouse. Le régime ballistique correspond aux mouvements rapides et de courte portée, comme les vibrations par exemple. Le régime de cage, lui, est caractérisé par le fait que le mouvement diffusif des UR de la chaîne principale est arrêté par la présence des UR voisines formant une barrière. Finalement, le troisième régime, celui de Rouse, correspond à la diffusion des chaînes polymères à longue portée après qu'elles soient sorties de leur cage. Ce sont des mouvements corrélés des UR voisines qui permettent aux UR de la chaîne principale de sortir de leur cage. Par la suite, la chaîne peut diffuser librement selon le comportement prédit pour un polymère suivant le modèle de Rouse :

$$\langle r^2(t) \rangle = (D_\alpha t)^\alpha \quad [1.10]$$

où  $D_a$  est le coefficient de diffusion du polymère et  $\alpha$  un coefficient caractéristique qui se situe généralement près de 0.63 pour un polymère. L'équation 1.10 est en contraste avec l'équation de diffusion d'Einstein ( $\langle r^2(t) \rangle = 6Dt$ ) généralement utilisée pour décrire la diffusion à longue portée des molécules simples. La diffusion des polymères est bien évidemment plus basse que celle de molécules simples puisque les UR sont liées entre-elles par des liens covalents.



**Figure 13.** Courbes typiques de DQM pour un polymère en fonction de la température. On peut aisément voir l'apparition d'un plateau dans le DQM à l'approche de la  $T_c$ . À basse température, trois régimes de DQM sont visibles : le régime ballistique, le régime de cage et le régime de Rouse.

On peut également observer le phénomène décrit par la MCT en étudiant la distribution radiale des atomes dans un échantillon en fonction du temps. La distribution radiale mesure la probabilité de trouver un atome à une distance  $r$  donnée d'un autre atome. Cette fonction,

lorsqu'elle dépend du temps, s'appelle la fonction de corrélation de Van Hove et s'exprime généralement par :

$$G(r,t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[r - (r_j(t) - r_i(0))] \right\rangle \quad [1.11]$$

où N est le nombre d'atomes total, r est la distance par rapport au point arbitraire initial  $r_i(0)$  au temps 0,  $r_j(t)$  est la position de l'atome j au temps t. Cette fonction calcule en fait le nombre d'atomes j se trouvant au point r au temps t par rapport à un atome de référence i au temps 0. On obtient donc une distribution de la distance entre les atomes. Si on fait la transformée de Fourier de l'équation 1.11 au temps 0, on obtient ce qu'on appelle le facteur de structure. Le facteur de structure peut être calculé directement sans l'entremise de l'équation 1.11 à partir de l'équation suivante :

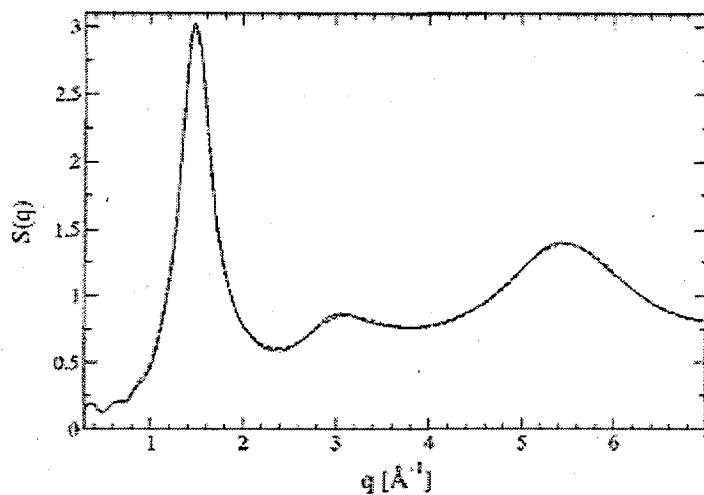
$$S(q) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N e^{i\vec{q}\vec{r}_n} \right\rangle \quad [1.12]$$

où N est le nombre total d'atomes,  $\vec{q}$  est la longueur d'onde du réseau réciproque ( $q = \frac{2\pi}{\lambda}$ ) et  $\vec{r}_n$  la distance entre les atomes. Un exemple de facteur de structure est présenté à la **Figure 14**. Ce graphique peut être interprété comme étant indicateur de la périodicité au sein de l'échantillon au temps 0. Sur ce graphique on voit très bien qu'un pic important est présent à  $1,47 \text{ \AA}^{-1}$ . Ce pic correspond à l'inverse de la distance la plus probable de trouver un premier voisin. Ce pic est donc considéré comme représentatif de la cage en MCT. Il est dénoté  $q_{\max}$ .

De manière plus générale, la transformée de Fourier de l'équation 1.11 autre qu'au temps 0 est dénotée  $F(q,t)$ . La transition prédite par la MCT peut être observé à partir de la transformée de Fourier de  $G(r,t)$  normalisée par rapport à  $S(q_{\max})$  en fonction du temps :

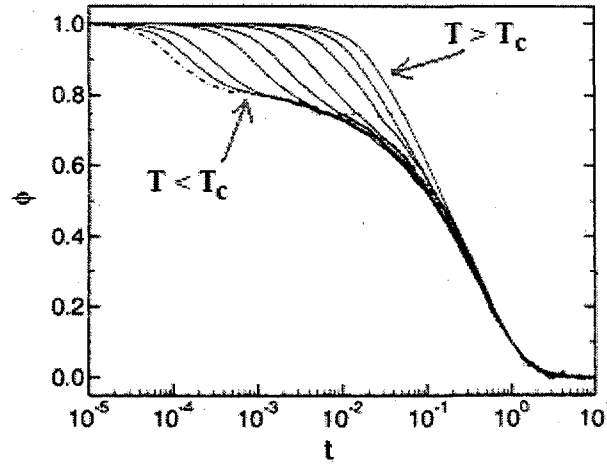
$$\Phi(q_{\max}, t) = \frac{F(q_{\max}, t)}{S(q_{\max})} \quad [1.13]$$

où  $F(q_{\max}, t)$  est la transformée de Fourier de  $G(r,t)$  au temps  $t$  observée à  $q_{\max}$  et  $S(q_{\max})$  est la valeur du pic maximal du facteur de structure.



**Figure 14.** Exemple de facteur de structure obtenu pour un polymère simulé de type billes-ressorts. Graphique tiré de (34).





**Figure 15.** Exemple de  $\Phi(q_{\max}, t)$  obtenu pour un polymère simulé de type billes-ressorts.  
Graphique tiré de (33).

Un exemple de  $\Phi(q_{\max}, t)$  est présenté à la **Figure 15**. On observe l'apparition d'un plateau lorsque la température devient de l'ordre de la  $T_c$ . Ce plateau indique que la distance entre premiers voisins reste la même pendant un certain temps. Ce plateau est donc représentatif du régime de cage de la MCT.

Les graphiques de DQM et de  $\Phi(q_{\max}, t)$  ne permettent qu'une évaluation qualitative de la  $T_c$ . Afin d'évaluer quantitativement la  $T_c$ , il faut se baser sur la théorie de la MCT. Toute la théorie de la MCT se fonde sur la détermination de la fonction  $\Phi(q, t)$  à l'aide de l'équation différentielle suivante :

$$\ddot{\Phi}(q, t) + \Omega_q^2 \Phi(q, t) + \int_0^t M(q, t-t') \Phi(q, t') dt' = 0 \quad [1.14]$$

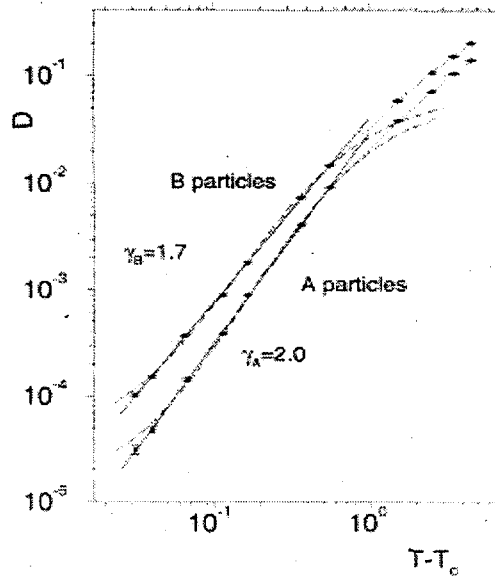
où  $\Omega_q^2$  est une fréquence microscopique et  $M(q, t-t')$  est une fonction de mémoire. La détermination de  $\Phi(q, t)$  dépend essentiellement de la définition de la fonction de mémoire. Cette fonction est primordiale puisqu'elle représente la corrélation entre les collisions des

particules au sein de la matrice étudiée. La corrélation des collisions dépend bien évidemment de l'histoire de l'échantillon, d'où son appellation.

La première résolution de cette équation a été faite par Götze (3) pour des liquides simples. Derrière toutes les mathématiques nécessaires pour déterminer  $\Phi(q,t)$  se cache une interprétation physique relativement simple à la MCT. Selon le traitement théorique initial de Götze, la MCT serait un passage d'un système ergodique à un système non-ergodique à la  $T_c$ . Cette transition serait notamment caractérisée par un bris du comportement diffusif près de la  $T_c$  selon une équation du type :

$$D \sim (T - T_c)^\nu \quad [1.15]$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion à long terme (diffusion d'Einstein ou de Rouse),  $T_c$  est la température de transition prédite par la MCT et  $\nu$  est un coefficient caractéristique du système étudié. L'équation 1.15 est une relation très efficace pour déterminer la valeur de la  $T_c$  à partir du coefficient de diffusion d'un système en fonction de la température. À la **Figure 16**, on voit le comportement de deux courbes du coefficient de diffusion en fonction de la température pour des liquides de VDW. Il est important de noter que les axes sont logarithmiques, ce qui explique que les régressions soient linéaires. Les courbes en pointillées montrent le départ du régime diffusif prédit par l'équation 1.15 à la  $T_c$ .



**Figure 16.** Deux courbes de coefficients de diffusion en fonction de la température pour des liquides simples de VDW (seulement des interactions intermoléculaires). Graphique tiré de (35).

Il a été montré que la théorie de la MCT développée par Götze, dite idéalisée, est valable pour une variété de systèmes simulés tels que pour les sphères dures (36), les sphères molles (37) et les liquides de Lennard-Jones (38). Cependant, l'applicabilité de la MCT idéalisée à des systèmes complexes réels n'est pas sans défaut. Pour contrer certains des défauts de la théorie originale, une version modifiée de la MCT (« extended MCT theory ») a été élaborée. Cette nouvelle version considère notamment que les atomes peuvent sortir de leur cage par des processus activés. On parle alors d'un processus de saut (« hopping process ») (39). Plus spécifiquement, la théorie de la MCT a été adaptée aux systèmes polymériques en prenant compte du régime de diffusion de Rouse qui est différent du régime de Einstein pour les liquides simples (4).

Expérimentalement, pour un polymère, la  $T_c$  n'est pas équivalente à la  $T_g$ . Elle est plus élevée et correspond à environ  $T_c \sim 1,2 T_g$  (40). La  $T_c$  expérimentale des polymères peut notamment être obtenue à partir d'une courbe présentant le temps associé à la relaxation  $\alpha$  en fonction de la température. La relaxation  $\alpha$  à la  $T_c$  est d'environ  $10^{-7}$  s (41). Bien que la

$T_c$  ne soit pas directement associée à la  $T_g$ , la MCT est la seule approche strictement théorique qui permette de prévoir une température de transition d'un liquide visqueux à l'équilibre à un système hors-équilibre.

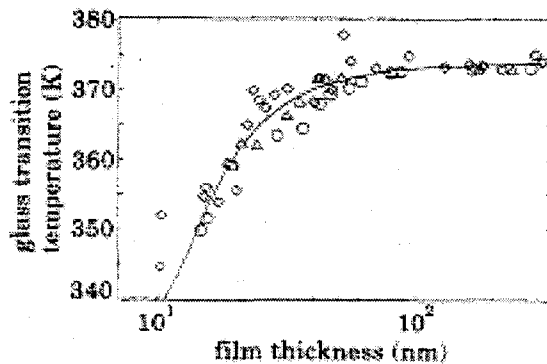
Maintenant que les théories d'intérêt pour la  $T_g$  ont été exposées, les films de polymère vont être présentés. En effet, ces systèmes sont très intéressants puisqu'une diminution de l'épaisseur d'un film polymère a une incidence directe sur la valeur  $T_g$ .

## CHAPITRE 2

### La $T_g$ des films de polymère

#### 2.1 Introduction

Lorsqu'un film de polymère atteint une épaisseur d'environ 100 nm, son comportement commence à s'écarter de celui du massif. C'est ce qu'ont observé, pour la première fois, Keddie et al. (42) en 1994 au niveau de la  $T_g$  des films de polymère. Cette expérience consistait à évaluer la  $T_g$  en fonction de l'épaisseur pour des films de polystyrène, PS, de différentes masses molaires déposés sur un substrat de silice passivé. Les observations les plus frappantes de cette étude sont certainement que, pour des films de moins de 40 nm, on observe une réduction de la  $T_g$  par rapport au massif et que cette différence augmente avec une réduction de l'épaisseur du film (Figure 17).



**Figure 17.**  $T_g$  en fonction de l'épaisseur d'un film de polystyrène sur substrat de silice passivé en fonction de l'épaisseur tel qu'effectué en 1994 par Keddie et al. (42).

L'étude en fonction de la masse molaire a montré que pour des masses allant de 120 kg/mol à 2900 kg/mol, la variation de la  $T_g$  est indépendante de la masse molaire. Keddie et al. ont

suggéré que la variation de la  $T_g$  en fonction de l'épaisseur suit, indépendamment de la masse molaire, une équation du type :

$$T_g = T_g^{Massif} \left[ 1 - \left( \frac{a}{h} \right)^\delta \right] \quad [2.1]$$

où  $a$  est un paramètre associé à l'épaisseur de film nécessaire pour avoir une baisse de la  $T_g$ ,  $h$  est l'épaisseur du film et  $\delta$  est un exposant empirique. Le but fondamental de cette expérience n'était pas tant d'étudier la variation de la  $T_g$ , mais bien de voir l'effet du confinement des chaînes de polymère lorsque l'épaisseur du film diminue. Le fait que cette variation de la  $T_g$  soit indépendante de la masse molaire a donc soulevé beaucoup de questions sur le mécanisme associé à cette baisse de la  $T_g$ . Keddie et al. ont donc suggéré un mécanisme indépendant de la taille relative entre la chaîne et le film (donc du confinement), en expliquant la baisse de la  $T_g$  par une couche de mobilité accrue (comme un liquide) des chaînes près de l'interface polymère/air.

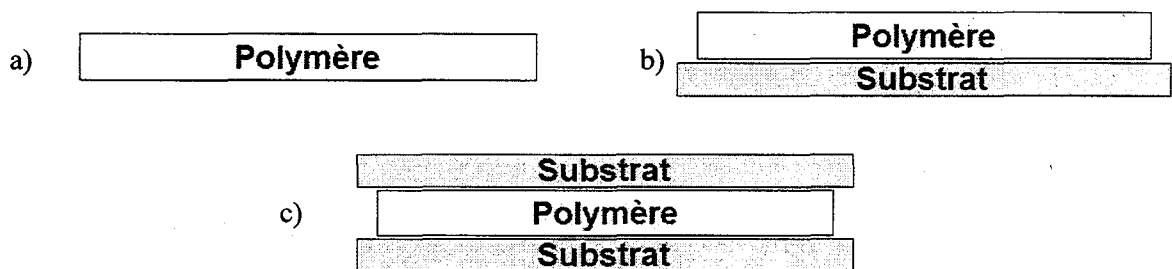
Ce travail important a ouvert la porte à une multitude d'études sur la  $T_g$  des films polymères. Un résumé des études les plus importantes sur la  $T_g$  des films polymères sera présenté dans ce chapitre et une attention particulière sera portée sur les résultats obtenus pour le PMMA jusqu'à ce jour.

## 2.2 Étude de la $T_g$ des films

Les études effectuées sur la  $T_g$  des films portent en général sur trois types de systèmes différents : les films libres, les films supportés et les films confinés. Les films libres ont 2 interfaces polymère/air (**Figure 18 a**), les films supportés ont une interface substrat/polymère et une interface polymère/air (**Figure 18 b**) et, finalement, les films confinés ont 2 interfaces polymère/substrat (**Figure 18 c**). Il est important de comprendre que les films libres sont des films qui ont été initialement formés sur des substrats mais qui,

par la suite, en ont été enlevés, relaxés et étudiés tel quel. Dans ce chapitre, on traitera en particulier du cas des films supportés et des films libres, les films confinés ayant un comportement très similaire à celui des films supportés.

Cependant, avant d'aborder le sujet de la  $T_g$  des films libres et supportés, il est important de comprendre comment on mesure expérimentalement la  $T_g$  des films. En effet, les techniques utilisées pour mesurer la  $T_g$  des films de polymère diffèrent grandement de celles employées pour étudier le massif.



**Figure 18.** Illutration d'un film : a) libre b) supporté c) confiné

### 2.2.1 Mesures expérimentales de la $T_g$ des films

Les différentes techniques utilisées pour déterminer la  $T_g$  du massif ne sont pas adaptées pour déterminer celle des films de polymère. En effet, la faible dimension des films fait en sorte que les techniques usuelles ne sont pas assez sensibles (ex : DSC) ou tout simplement pas adaptées au système (ex : dilatométrie).

En général, l'approche favorisée pour mesurer la  $T_g$  des films consiste à mesurer indirectement des paramètres reliés à l'expansion thermique du film par un moyen optique (43). La technique la plus employée pour mesurer la  $T_g$  des films est probablement l'ellipsométrie. Cette technique consiste à envoyer de la lumière à l'aide d'un laser sur un

échantillon de film polymère et à mesurer la rotation optique de son champ électrique (ellipticité) (44). Si l'indice de réfraction du film est connu, il est possible d'évaluer l'épaisseur du film à partir des résultats. L'expérience peut être répétée à plusieurs températures, ce qui permet d'obtenir un graphique de l'épaisseur du film en fonction de la température. La variation de l'épaisseur du film peut être reliée au coefficient d'expansion thermique ( $\alpha$ ), ce qui fait en sorte que les données obtenues par cette méthode ressemblent aux données obtenues par dilatométrie (**Figure 1 b**). Initialement, cette technique n'était réservée qu'aux films supportés, mais l'ellipsométrie par transmission a été appliquée aux films libres au début des années 2000 (45). La réflectivité des rayons-X est également utilisée pour mesurer l'épaisseur du film en fonction de la température (5). Cependant, cette méthode demande un temps d'acquisition plus long, ce qui la rend moins intéressante que l'ellipsométrie. De nombreuses études effectuées sur les films libres utilisent la dispersion de la lumière de Brillouin (BLS) (46-48). Cette méthode permet de mesurer la dispersion de la lumière et de la relier à la densité du matériau, et par le fait même, à la  $T_g$  du film.

Outre les méthodes optiques, tout comme dans le massif, il est possible de mesurer la  $T_g$  des films à partir de la spectroscopie diélectrique (reliée au temps de relaxation des chaînes) (49) et à partir de la spectroscopie du temps de vie des positrons (reliée à la présence de volume libre) (50). Il a également été montré qu'une micro DSC (51) ainsi que la spectroscopie de fréquence somme (SFG) (52) peuvent être utilisées pour mesurer la  $T_g$  des films.

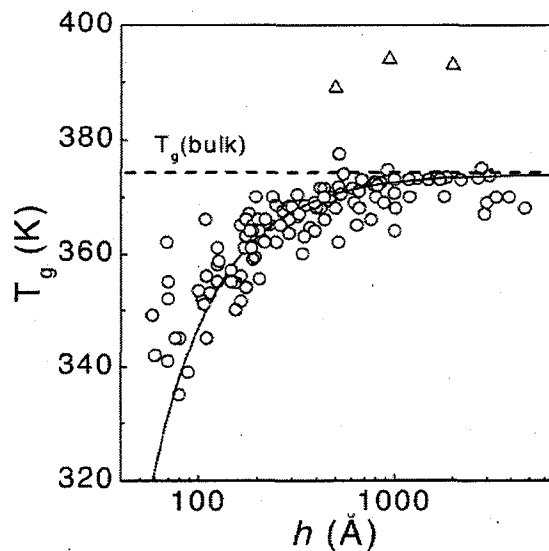
Bien entendu, il existe une certaine disparité entre les résultats obtenus par les différentes méthodes (5, 53). Certaines de ces différences ont été expliquées (5), mais d'autres, notamment entre les mesures dynamiques et ellipsométriques, restent sans réponse (53). L'origine de ces différences ne sera cependant pas abordée dans ce mémoire.

Maintenant que les techniques permettant de mesurer la  $T_g$  ont été exposées, tout le bagage de connaissances nécessaires est réuni pour attaquer le sujet de la  $T_g$  des films libres et supportés.



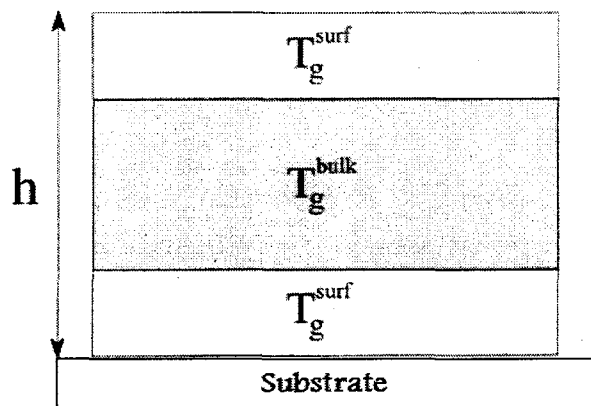
### 2.2.2 La $T_g$ des films supportés

La majorité des premières études effectuées sur la  $T_g$  des films de polymère ont été faites sur des films de polystyrène supportés sur divers substrats (42, 47, 49-50, 54-55). Dans une revue de la littérature effectuée par Forrest et al. en 2001 (5), une compilation de ces données a été portée sur un même graphique, comme on peut le voir à la **Figure 19**. Il est important de noter que lors de ces études, une variété de techniques ont été employées pour déterminer la  $T_g$  telles que l'ellipsométrie, la spectroscopie diélectrique et la réflectivité des rayons-X. Ce qu'on remarque dans ces études, c'est que peu importe la technique et le substrat employés pour ces études, la  $T_g$  diminue en fonction de l'épaisseur et suit un comportement régi par l'équation 2.1. Bien que le comportement général entre les données soit le même, on remarque que la dispersion des données est assez importante. Cette dispersion a été associée au fait que les différents substrats peuvent influencer à divers degrés la  $T_g$  des films (5).



**Figure 19.** Compilation des  $T_g$  de films de polystyrène telle que présentée dans la revue de littérature sur les films de Forrest et al. (5).

L'importance de l'interaction du substrat avec le polymère sur la valeur de  $T_g$  des films polymère a initialement été montrée par Zanten et al. (56). Leur expérience consistait à mesurer la  $T_g$  du poly-(2)-vinylpyridine (P(2)VP) déposé sur une surface silice. Ce polymère avait été choisi parce qu'il présente une interaction forte avec la silice. Cette étude révéla que, pour un film de 70 Å, on observe une augmentation significative de la  $T_g$  de 50 K. Une autre étude effectuée par Keddie et al. (57), portant sur le PMMA, a montré que la  $T_g$  d'un film de PMMA est réduite sur un substrat d'or alors qu'elle augmente légèrement sur un substrat de silice. L'explication suggérée par les auteurs est basée sur le fait que le PMMA a des interactions spécifiques (ponts hydrogènes) avec la surface de silice, restreignant ainsi la mobilité des chaînes à l'interface polymère/substrat, ce qui fait augmenter la  $T_g$  du film. Bien sûr, cet effet est en compétition avec la mobilité accrue des chaînes à l'interface polymère/air, qui contribue à diminuer la  $T_g$ . L'augmentation de la  $T_g$  a donc été expliquée par le fait que l'influence du substrat, dans ce cas, domine sur l'effet de la surface libre.



**Figure 20.** Représentation d'un film polymère sous forme de 3 zones. L'interface polymère/air aurait une  $T_g$  plus basse que celle du massif. La  $T_g$  au sein du film serait la même que celle du massif. Une interaction forte à l'interface substrat/polymère augmenterait la  $T_g$  près de celle-ci.

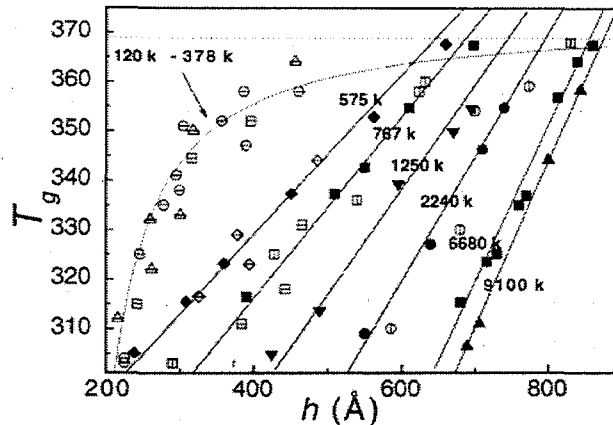
On peut alors se représenter un film supporté comme étant divisé en 3 zones (**Figure 20**). À l'interface polymère/air, il y aurait une baisse de la  $T_g$  à cause de la mobilité accrue des chaînes. Au centre du film, loin des perturbations des interfaces, la  $T_g$  serait celle du massif (58). Par contre, elle serait plus élevée près d'un substrat ayant des interactions fortes avec les chaînes à l'interface. La majorité des techniques expérimentales ne faisant aucune distinction entre ces différentes zones (comme l'ellipsométrie et la diffraction des rayons-X), la moyenne de ces comportements serait observée. Certaines expériences supportent une telle vision d'une ségrégation du comportement des chaînes dans le film (52, 58). Notamment, une étude par fluorescence de molécules sondes a montré qu'en faisant varier la position des molécules dans le film, une  $T_g$  plus basse est observée à l'interface polymère/air qu'au sein du film. D'autre part, une expérience de SFG effectuée sur un film de PMMA supporté (spectroscopie sélective aux interfaces) a montré qu'un changement structural à la surface du film se produit à une température de 40 degrés sous la  $T_g$  du massif (52). Plusieurs études par spectroscopie de relaxation diélectrique (49, 54, 59) montrent également qu'il se produit un élargissement de la distribution des temps de relaxation  $\alpha$  en fonction de la diminution de l'épaisseur du film; ce qui suggère une certaine ségrégation dans le comportement des chaînes (les zones près des interfaces devenant de plus en plus importantes par rapport au reste du film lorsque l'épaisseur diminue).

Les mesures de  $T_g$  des films supportés sont donc très influencées par la présence du substrat. Afin d'éliminer ce facteur, plusieurs efforts ont été déployés pour étudier les films libres. Ce sera le sujet de la prochaine section.

### 2.2.3 La $T_g$ des films libres

La première étude sur les films libres a été faite à partir de la technique de BLS en 2002 par Forrest et al. (47). Ils ont constaté que la réduction de  $T_g$  des films pour les films libres de PS est beaucoup plus élevée que pour les films supportés. En effet, par leurs expériences, ils ont montré que pour un film de 20 nm, une baisse de 70 K est obtenue alors que, pour un film supporté de même épaisseur, la baisse n'est seulement que de 10 K. Une étude

subséquent (48) a mis en évidence la dépendance de la réduction de la  $T_g$  par rapport à la masse molaire pour les grandes masses. Cette dépendance a montré l'importance du confinement des chaînes dans les films libres.

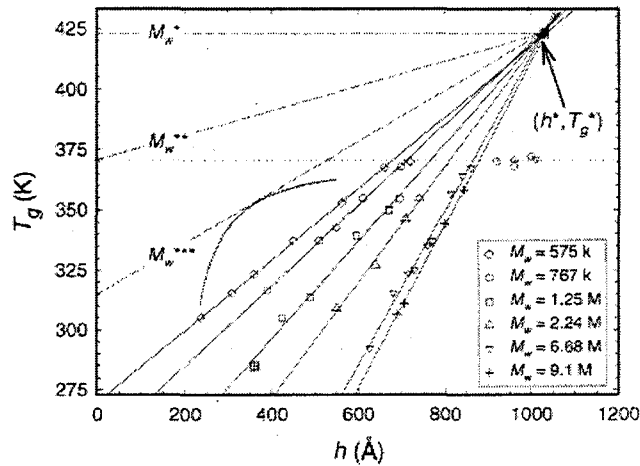


**Figure 21.**  $T_g$  de films de PS en fonction de l'épaisseur pour différentes masses molaires (où  $k = \text{kg/mol}$ ). Les symboles pleins proviennent de (45), les symboles avec des lignes horizontales proviennent de (46) et ceux avec des lignes verticales de (48). Le graphique est tiré de (5).

Plusieurs études ont été menées pour mieux comprendre le comportement de la réduction de la  $T_g$  en fonction de la masse molaire du PS (45, 46, 48). Une compilation de ces résultats est présentée à la **Figure 21**. La première chose que l'on constate, c'est que la réduction de la  $T_g$  augmente en fonction de l'augmentation de la masse molaire. Ceci montre donc l'importance de la grandeur des chaînes polymères par rapport à l'épaisseur du film dans le processus de la réduction de la  $T_g$  des films libres (importance du confinement). Ce qu'on remarque également, c'est qu'il y a une transition de régime dans la dépendance de la réduction de la  $T_g$  par rapport à l'épaisseur du film entre les hautes et basses masses molaires. Pour les basses masses molaires (120 kg/mol – 378 kg/mol), le profil de la réduction de la  $T_g$  en fonction de l'épaisseur suit la même équation mathématique que dans le cas des films supportés (**équation 2.1**). Cependant, pour les hautes masses molaires (> 378 kg/mol) la réduction de la  $T_g$  en fonction de l'épaisseur suit plutôt une équation linéaire :

$$T_g^{Film} = T_g^{Massif} + \alpha(h - h_0) \quad [2.2]$$

où  $\alpha$  est la pente de la relation linéaire et  $h_0$ , l'épaisseur minimale du film pour avoir une baisse de la  $T_g$ . Ce changement d'équation pour décrire le comportement entre les basses et hautes masses molaires montre que les mécanismes responsables de la réduction sont différents dans les deux cas. On observe également que l'épaisseur à laquelle les différentes régressions linéaires interceptent le plateau de la  $T_g$  du massif est proportionnelle à la masse molaire. Plus la masse est élevée, plus l'épaisseur minimale pour avoir une baisse de la  $T_g$  est élevée. Somme toute, la dépendance sur la masse molaire pour les hautes masses molaires indique l'importance du confinement dans le mécanisme de réduction de la  $T_g$  pour cette dernière.



**Figure 22.** Extrapolation des données obtenues pour la réduction de la  $T_g$  des films libres de PS en fonction de l'épaisseur tirées de (45-48). Le graphique provient de (5). La barre horizontale pointillée représente la  $T_g$  du massif.

Si on extrapole les résultats de  $T_g(h)$  obtenus pour les grandes masses molaires, on observe un comportement très intéressant (**Figure 22**). En effet, on constate que chacune des

régressions pour les différentes masses molaires s'interceptent en un même point, que l'on dénote  $(h^*, T_g^*)$ . Le fait que les droites s'interceptent en un même endroit suggère qu'une relation référencée par rapport à ce point commun peut être établie pour décrire le comportement de la  $T_g$  pour toutes les masses molaires. Cette relation serait du type :

$$(T_g - T_g^*) = \alpha(h - h^*) \quad [2.3]$$

Dans le cas du PS,  $h^* = 103 \pm 1$  nm et  $T_g^* = 423 \pm 2$  K (5). Ce qui est surprenant, c'est que, dans ce cas,  $T_g^*$  correspond à la  $T_{\alpha\beta}$  du PS. Bien que cela ne puisse être qu'une coïncidence, ce parallèle indique que le mécanisme de réduction de la  $T_g$  dans les films peut être relié à la relaxation des groupements pendants de la chaîne principale (5).

Comme on peut le voir à la **Figure 22**, la pente  $\alpha$  diminue avec une diminution de la masse molaire. Donc, à une certaine masse molaire, que l'on dénotera  $M_w^*$ , la pente doit être nulle. Il a été montré que l'on peut relier la pente  $\alpha$  à la valeur de la masse molaire par l'équation suivante :

$$\alpha = b \ln \left( \frac{M_w}{M_w^*} \right) \quad [2.4]$$

où  $b$  est un paramètre de régression et  $M_w^*$  est la masse molaire minimale pour avoir un effet de réduction sur la  $T_g$  de film par rapport au massif. La **Figure 23** montre la variation du coefficient  $\alpha$  en fonction du  $\ln(M_w)$ . L'intersection entre l'axe des abscisses et la droite correspond à  $\alpha = 0$ , donc à  $M_w^*$ . La valeur de  $M_w^*$  pour le PS est d'environ 69 kg/mol.

Il est maintenant possible à partir de la combinaison de l'équation 2.3 et de l'équation 2.4 d'obtenir une équation maîtresse régissant la réduction de la  $T_g$  pour tout film en la relativisant par rapport aux paramètres étoilés « \* » :

$$(T_g - T_g^*) = b \ln \left( \frac{M_w}{M_w^*} \right) (h - h^*) \quad [2.5]$$

Forrest et al. (5) ont porté les résultats obtenus pour les différentes masses molaires de PS sur le même graphique en fonction de l'équation 2.5 (Figure 24). On voit que la corrélation est bonne et que l'équation 2.5 montre que tous les films se comportent de la même manière si on relativise par rapport aux paramètres étoilés « \* ».

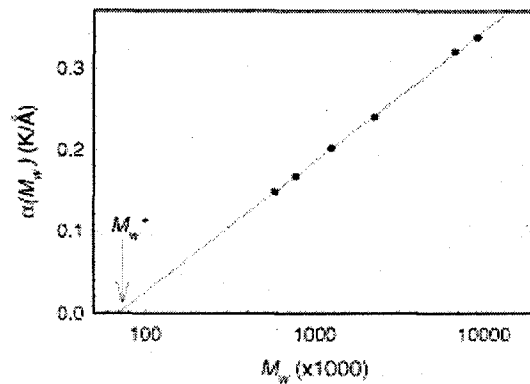


Figure 23. Variation de  $\alpha$  en fonction de la masse molaire à partir des données pour le PS (5).

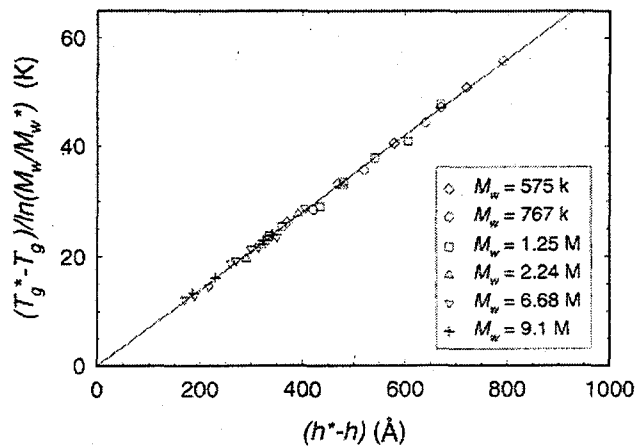
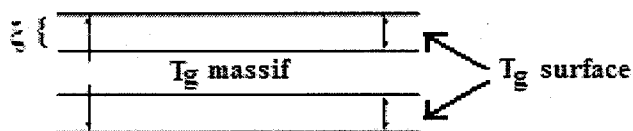


Figure 24.  $T_g$  des films de PS portée en graphique selon l'équation 2.5. Le graphique provient de (5).

Il existe plusieurs modèles tentant d'expliquer le fait que la variation de la  $T_g$  est plus élevée pour un film libre qu'un film supporté pour les basses masses molaires (variation indépendante de  $M_w$ ). Forrest et al. (48) ont proposé un modèle basé sur l'existence d'une longueur caractéristique (CRR : Cooperatively Rearranging Region) de corrélation qui grandit lors d'une baisse de la température, dénotée  $\xi(T)$ . Une représentation d'un film polymère selon ce modèle est illustrée à la **Figure 25**. Les zones aux interfaces représentent des zones de la grandeur  $\xi(T)$  dans lesquelles la relaxation des chaînes est plus rapide que dans le massif. Une définition mathématique est donnée à  $\xi(T)$ , qui fait en sorte que la grandeur de corrélation augmente avec une réduction de la température. La  $T_g$  du film polymère selon cette théorie peut être donnée à partir de l'équation suivante :

$$T_g(h) = T_g^{Massif} - \frac{2\xi(T_g)(T_g^{Massif} - T_g^{Surface})}{h} \quad [2.6]$$

où  $\xi(T_g)$  est la longueur de corrélation à la  $T_g$ ,  $h$  est l'épaisseur du film,  $T_g^{Surface}$  est la  $T_g$  des zones aux interfaces et  $T_g^{Massif}$  est la  $T_g$  au centre du film. La  $T_g$ , selon cette théorie, est donc une moyenne proportionnelle à la proportion de chacune des zones dans le film libre.



**Figure 25.** Représentation d'un film polymère selon le modèle de Forrest et al. (48).

Pour le PS, la valeur de  $T_g^{Surface}$  a été estimée à  $305 \pm 5$  K et la longueur de corrélation  $\xi(T_g)$  à  $22 \pm 3$  Å (48). La force de ce modèle réside dans le fait qu'il peut expliquer que la réduction de  $T_g$  enregistrée pour un film libre d'épaisseur  $h$  est la même que celle pour un film supporté d'épaisseur  $h/2$  (5). Ce modèle n'est en bon accord qu'avec les résultats à basse  $M_w$ . Il ne suggère donc aucune solution par rapport à la variation de la  $T_g$  des films polymère avec  $M_w$ .



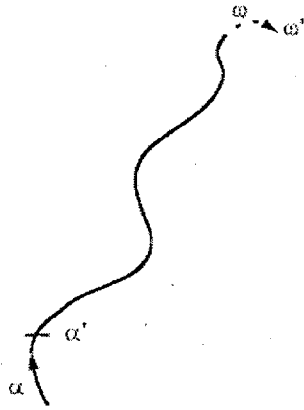
Actuellement, le seul modèle de la  $T_g$  des films faisant état des deux régimes à basses et à hautes  $M_w$  est celui développé par P.G. de Gennes (60) en 2000. Son modèle est basé sur l'existence de deux modes de relaxation au sein de la matrice polymère : le mouvement des UR si un volume libre suffisant est présent et un mouvement collectif de glissement. La fréquence des mouvements des UR due à la présence de volume libre est régie selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{\left( \frac{w_0}{v_f(T)} \right)} \quad [2.7]$$

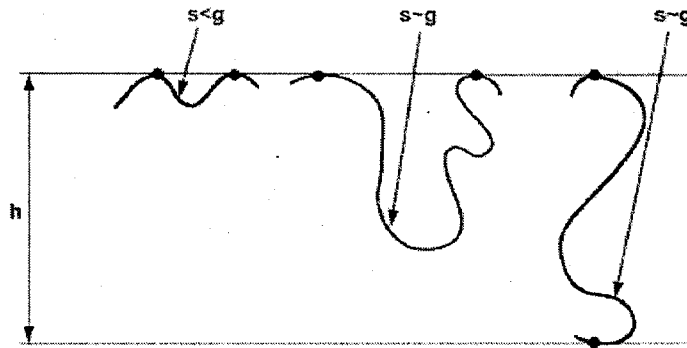
où  $\tau$  est le temps moyen entre chacun des sauts,  $\tau_0$  est un temps caractéristique ( $10^{-11}$  s),  $w_0$  est le volume nécessaire pour qu'un saut ait lieu et  $v_f(T)$  est le volume libre en fonction de la température. Ainsi, plus le volume libre est élevé, plus les mouvements des UR sont fréquents. Ce type de mouvement est celui présent dans le massif et sert à déterminer la  $T_g$ . La  $T_g$  se produit généralement pour un  $\tau$  près de celui de l'expérience, soit  $\tau \sim 100$  s.

Selon ce modèle, le deuxième type de mouvement, le mouvement de glissement, est celui qui fait la différence significative entre la  $T_g$  du massif et celle des films polymères. Le mouvement de glissement est représenté à la **Figure 26**. On voit sur cette figure qu'un mouvement d'un segment  $\alpha$  vers  $\alpha'$  sepercute par des mouvements d'autres segments tout au long de la chaîne jusqu'au segment  $\omega$  qui passà  $\omega'$ . Ce genre de mouvement coopératif n'est pas favorisé au sein du massif puisque le mouvement des segments de chaîne est assez restreint. La théorie de P.G. De Gennes est basée sur le fait que ce mouvement collectif est favorisé lorsqu'au moins deux segments de chaînes entrent en contact avec une des interfaces ou les deux interfaces polymère/air (interface à laquelle les mouvements des segments de chaînes sont favorisés). Pour que ces mouvements aient une influence considérable sur la  $T_g$ , comme on peut le voir à la **Figure 27**, la longueur de la chaîne reliant les deux contacts avec l'interface doit être assez grande pour pénétrer significativement à l'intérieur du film. La longueur de la chaîne entre les deux contacts à

l'interface,  $s$ , doit donc être plus grande qu'une certaine valeur seuil relative à l'épaisseur du film,  $g$ .



**Figure 26.** Représentation du mouvement de glissement proposé par P.G. de Gennes (60).



**Figure 27.** Divers arrangements possibles pour les chaînes dans un film (60). Si la longueur de la chaîne,  $s$ , est suffisante entre deux points de contact ( $s \geq g$ ), la  $T_g$  est affectée significativement par le glissement des chaînes. Le symbole  $g$  dénote la longueur minimale entre les deux points de contacts pour avoir une influence significative sur la  $T_g$  dans le milieu du film.

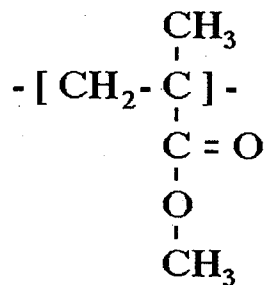
À partir de ces considérations, De Gennes a montré que si le rayon de giration ( $R_g$ ) de la chaîne est supérieur à l'épaisseur du film  $h$ , la  $T_g$  peut être exprimée à partir de l'équation suivante :

$$T_g^{Film} = T_g^{Massif} \left( 1 + \frac{\eta h}{\alpha T_g^{Massif} a l^{\frac{1}{2}}} \right) \quad [2.8]$$

où  $l$  est une constante reliée au temps de relaxation à la  $T_g$ ,  $\alpha$  est le coefficient de dilation thermique de l'état vitreux,  $a$  est relié à la dimension d'un segment de chaîne et  $\eta$  est le rapport entre la dimension typique d'un segment de chaîne et le volume libre nécessaire au mouvement. Ce résultat est très significatif puisque la dépendance de la  $T_g$  selon ce modèle est linéaire avec l'épaisseur du film, tout comme il a été obtenu au niveau expérimental avec les grandes masses molaires (voir **équation 2.2**). Bien que ce modèle surestime l'influence sur la  $T_g$  de film (60), il montre que c'est la longueur de la chaîne relativement à l'épaisseur du film qui devient importante plutôt que la valeur de la masse molaire proprement dite.

### 2.3 La $T_g$ du PMMA : massif et film

Le PMMA (**Figure 28**), le polymère qui sera étudié dans ce mémoire, est surtout utilisé industriellement comme un substitut du verre, connu usuellement sous le nom de plexiglas (61). Il est généralement employé à cause de son faible coût, de sa maniabilité et de ses propriétés optiques exceptionnelles (61). Outre ses attraits pour le milieu industriel, chimiquement, le PMMA présente un comportement très intéressant en fonction de sa tacticité, soit isotactique ou syndiotactique. Le PMMA isotactique (iPMMA) a ses groupements pendants tous du même côté tout au long de la chaîne (**Figure 29 a**). Par contre, pour le PMMA syndiotactique (sPMMA), les groupements pendants sont alternés tout au long de la chaîne (**Figure 29 b**).

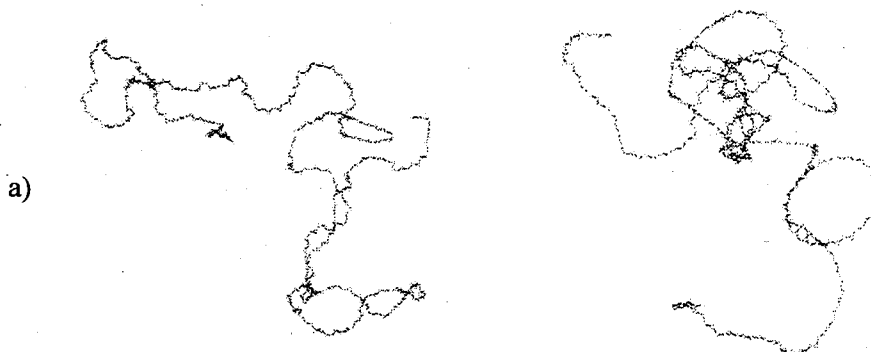


**Figure 28.** Unité monomérique du PMMA.



**Figure 29.** Représentation d'une chaîne polymère : a) isotactique b) syndiotactique

Le fait qu'un simple changement de sa tacticité entraîne une différence importante de son comportement physique rend le comportement du PMMA très intéressant. Une analyse conformationnelle complète du PMMA, effectuée en 1986, montre l'importance de la tacticité sur le comportement des chaînes polymères (62, 63). Ces analyses révèlent notamment que le iPMMA a tendance à adopter une conformation linéaire, contrairement au sPMMA qui est plutôt recourbé sur lui-même. Des configurations représentatives de chacun de ces comportements sont représentées à la **Figure 30**. De plus, bien que le iPMMA puisse être obtenu avec un certain degré de cristallinité (64), la situation est plus difficile avec le sPMMA, qui est généralement obtenu sous forme totalement amorphe, sauf s'il est cristallisé dans un solvant (65).

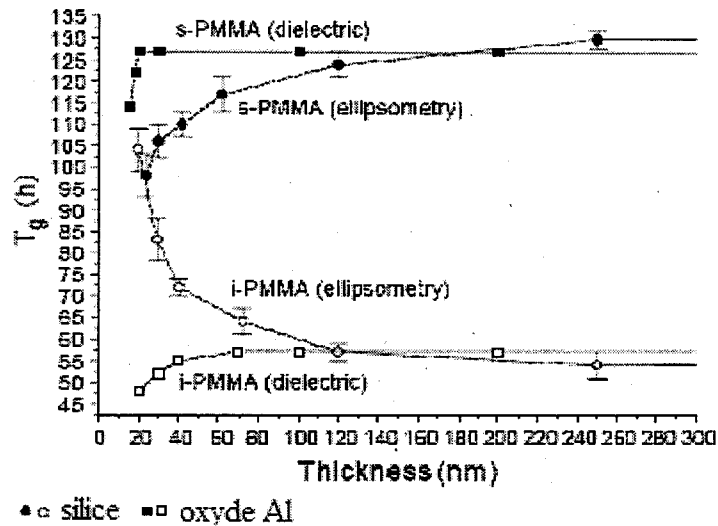


**Figure 30.** Conformation représentative du : a) iPMMA b) sPMMA

La différence au niveau structural entraîne une disparité au niveau de la mobilité des chaînes et donc, nécessairement, de la  $T_g$ . Expérimentalement, la  $T_g$  du iPMMA est d'environ 45 °C (318 K) (66-68) et celle du sPMMA d'environ 115 °C (388 K) (66). La tacticité induit donc une différence de  $T_g$  de 70 K. La différence de  $T_g$  induite par la tacticité a été attribuée par Soldera et al. (6, 9) à une ouverture plus grande de l'angle intra diade et à une coopérativité accrue entre la chaîne pendante et le corps principal du iPMMA. Cet angle plus grand confère une certaine liberté quant à la rotation de la chaîne principale au iPMMA, ce qui abaisse sa  $T_g$ . Ce comportement rend l'étude de la  $T_g$  du PMMA très intéressante puisqu'un simple changement structural la modifie de manière considérable.

Le comportement de la  $T_g$  du PMMA sous forme de film a été grandement étudié (53-54, 57, 59, 69-72). Bien qu'une baisse de la  $T_g$  par rapport au massif soit enregistrée pour les films libres (71), le comportement de la variation de la  $T_g$  pour un film supporté par rapport au massif est beaucoup plus complexe puisqu'il dépend de la tacticité (53, 69). En effet, Grohens et al. (53, 69) ont étudié la  $T_g$  du PMMA de différentes tacticités sur un substrat de silice. Le PMMA présente des interactions fortes avec les substrats de silice du fait des interactions acide-base des groupements esters de la chaîne avec les groupements hydroxyles sur la surface (73-74). On s'attendrait donc à avoir une hausse de la  $T_g$  pour le PMMA sur ce substrat. Cependant, comme on peut le voir à la **Figure 31**, les études

effectuées par ellipsométrie montrent que la  $T_g$  du iPMMA augmente, mais que celle du sPMMA diminue.

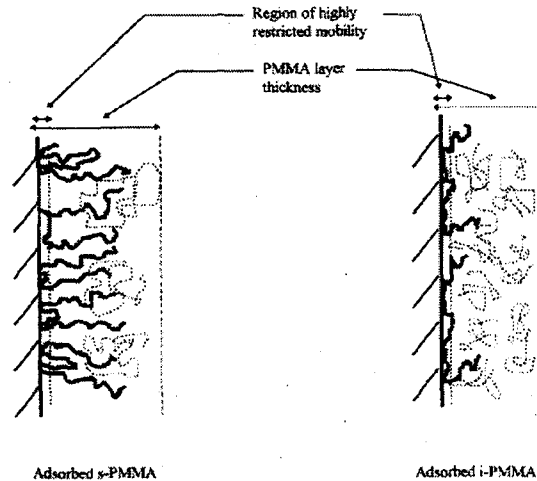


**Figure 31.**  $T_g$  en fonction de l'épaisseur et de la tacticité pour des films minces de PMMA déposés sur de la silice et de l'aluminium telle que présentée originalement par Grohens et al. (53).

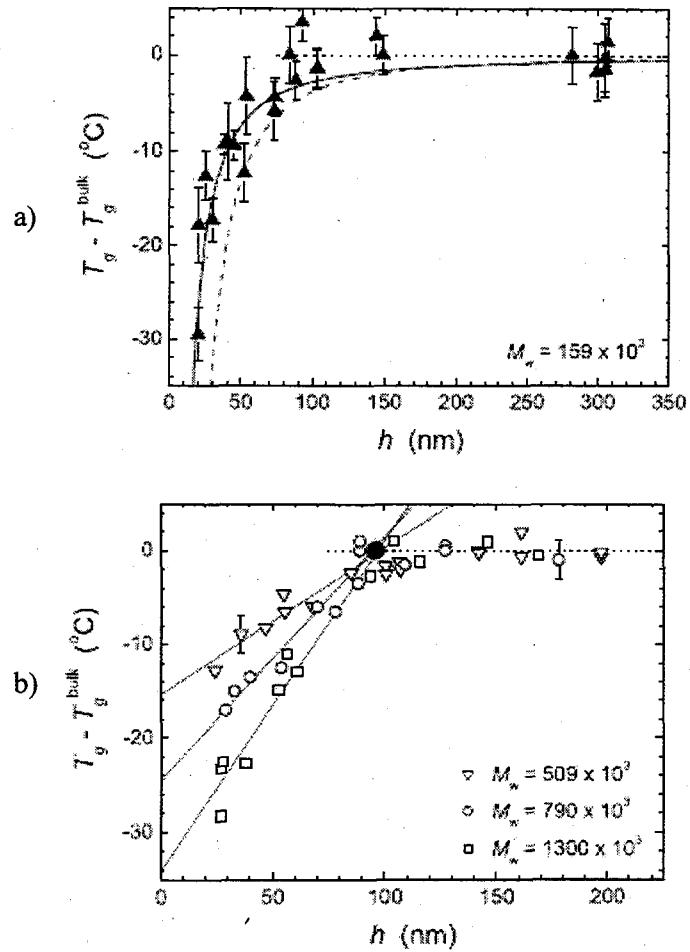
La différence des comportements entre le iPMMA et le sPMMA a été attribuée à la structure du polymère à l'interface métallique (75-76). Comme on peut le voir à la Figure 32, le iPMMA, ayant tendance à adopter une conformation plus linéaire, a une adsorption préférentielle sur la surface de silice (75-76). Les résultats montrant une disparité dans les comportements en fonction de la tacticité ont été obtenus à partir de l'ellipsométrie (53), mais le même comportement n'a pas été obtenu à partir de la spectroscopie diélectrique. L'origine de cette différence n'a pas encore été expliquée, mais est probablement basée sur le fait que l'ellipsométrie est une mesure d'une propriété macroscopique (épaisseur du film) alors que la spectroscopie donne une mesure cinétique de la  $T_g$  (relaxation  $\alpha$ ) (53).

Une étude complète sur les films libres de PMMA (syndiotactique et atactique) a été effectuée par Roth et al. (71) en 2006. Les résultats pour les basses  $M_w$  sont à la Figure 33

a) et ceux pour les hautes  $M_w$  à la **Figure 33 b)**. Sur ces graphiques, on voit très bien que pour les basses  $M_w$ , la courbe suit le comportement de l'**équation 2.1** et que pour les hautes masses  $M_w$ , la courbe suit l'**équation 2.2**. Les résultats obtenus pour les basses  $M_w$  pour les films libres sont très semblables à ceux obtenus pour des films libres de PS (pour  $h = 40$  nm, PMMA : - 10 °C PS : - 20 °C) (71). Les résultats obtenus pour les grandes masses sont cependant très différents. Notamment, la baisse de  $T_g$  dans le régime des grandes  $M_w$  est beaucoup moins importante pour le PMMA si on compare la **Figure 21** et la **Figure 33 b)**. Comme on peut le voir à la **Figure 33 b)**, l'extrapolation des droites à différentes  $M_w$  permet de trouver ( $h^*$ ,  $T_g^*$ ). Une valeur de  $96 \pm 8$  nm a été obtenue pour le PMMA, ce qui est en bon accord avec le  $103 \pm 1$  nm du PS. Par contre, la valeur de  $T_g^*$  est approximativement la même que la  $T_g$  du massif, contrairement à la  $T_g^*$  du PS, qui se situe près de sa  $T_{\alpha\beta}$ . L'extrapolation des données de  $\alpha$  en fonction de  $M_w$  a permis d'obtenir la valeur de  $M_w^*$ , qui est de  $236 \pm 25$  kg/mol. À partir de cette masse molaire, il ne devrait plus y avoir de variation de la  $T_g$  induite par la morphologie de surface pour le PMMA.



**Figure 32.** Conformations imagées du iPMMA et du sPMMA sur une interface métallique ayant des groupements hydroxyles telles que proposées par Grohens et al. (75).



**Figure 33.** Résultats pour la  $T_g$  en fonction de l'épaisseur d'un film de PMMA libre (71) : a) petites  $M_w$  (syndiotactique) b) grandes  $M_w$  (atactique)

La théorie et la majorité des expériences importantes effectuées sur la  $T_g$  des films polymères ayant été exposées, au prochain chapitre, il sera question au prochain chapitre de la méthode qui sera employée au cours de ce mémoire pour étudier nos polymères simulés : la simulation atomistique.



## CHAPITRE 3

### La simulation atomistique

#### 3.1 Introduction

L'utilisation des ordinateurs pour le développement en sciences s'est grandement développée ces dernières années. Ceci est en grande partie lié au fait que la puissance calculatoire des ordinateurs a augmenté de manière fulgurante au cours de la dernière décennie. Cette augmentation de la puissance calculatoire a également été accompagnée d'un développement des méthodes permettant de simuler la matière : la méthode *ab initio*, la dynamique moléculaire, la simulation mésoscopique, la simulation des éléments finis, etc. Bien que la puissance calculatoire actuelle soit importante, elle n'est pas suffisante pour faire des simulations de la matière représentative de la réalité dans toute sa complexité.

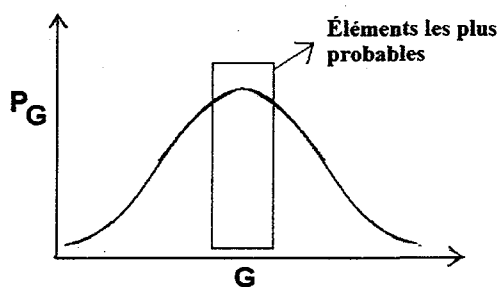
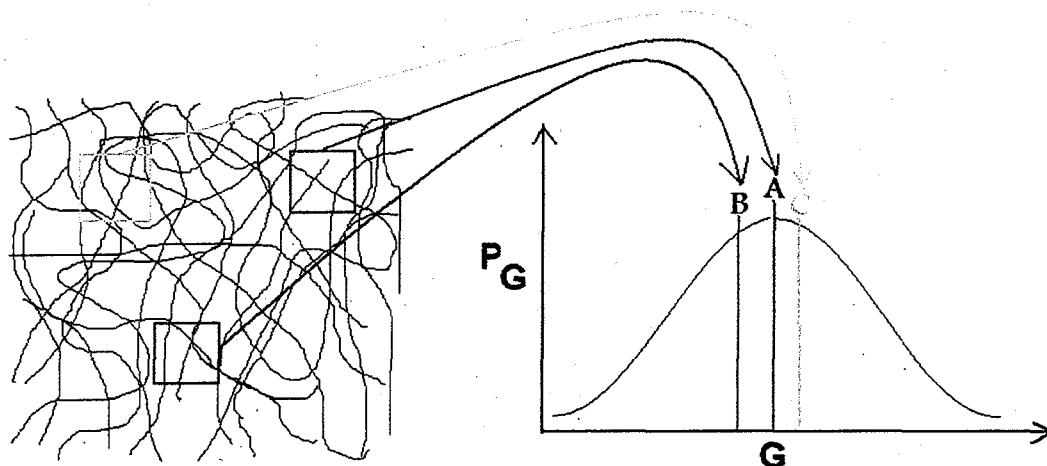


Figure 34. Distribution gaussienne d'une propriété  $G$ .

Afin de bien représenter la réalité en simulation, il est nécessaire de choisir une méthode permettant de bien représenter l'espace des phases associé à la propriété que l'on désire évaluer. L'espace des phases, pour un polymère, est en fait l'ensemble total des conformations possibles pour les chaînes dans la matrice polymérique pour un ordre de temps et de grandeur représentatif de notre réalité. Dans notre réalité, l'ordre de grandeur significatif est de l'ordre du cm et l'ordre de temps, de la minute. D'un point de vue

thermodynamique statistique, l'observable dans la réalité est associé aux éléments les plus probables d'une distribution gaussienne de la propriété que l'on observe, comme la densité par exemple (Figure 34). En simulation, en moyenne, l'ordre de temps est plutôt de l'ordre de 100 ns et l'ordre de grandeur est de 100  $\mu\text{m}$ . Ces ordres de grandeur sont très éloignés de notre réalité. Une solution à ce problème consiste à choisir des endroits dans l'espace des phases qui soient représentatifs de la moyenne gaussienne de la propriété que l'on désire évaluer. Par exemple, à la Figure 35, on voit qu'un choix judicieux des endroits (en occurrence A, B et C) étudiés au sein d'une matrice polymère amorphe permet de bien représenter la propriété G.



**Figure 35.** Représentation d'une matrice polymère amorphe et de la distribution gaussienne d'une propriété G que l'on désire observer. Les cases A, B et C sont des endroits représentatifs de l'espace des phases par rapport à la distribution gaussienne de la propriété que l'on désire observer.

L'approximation derrière chacune des méthodes de simulation employées détermine en grande partie l'ordre de temps et de grandeur accessibles. En fait, plus la théorie est complexe, plus le temps de calcul est élevé et limite ainsi l'espace des phases étudié. Par exemple, l'*ab-initio* est basé sur l'équation de Schroedinger qui considère explicitement chacun des noyaux et des électrons. Les méthodes *ab-initio* demandent ainsi un temps de calcul très élevé, ce qui limite considérablement l'exploration de l'espace des phases. Par

contre, en simulation atomistique, les électrons ne sont pas considérés explicitement et les équations de Newton régissent le mouvement des atomes. À cause du degré d'approximation plus important, l'espace des phases (liens, angles et torsions) exploré est plus grand (ordre de temps : 1 ns, ordre de grandeur de l'ordre : 1 nm). Ainsi, le choix de la méthode de simulation doit être fait en fonction de l'ordre de temps, de l'ordre de grandeur et du niveau théorique nécessaire pour observer la propriété voulue.

Étant donné l'importante quantité d'atomes nécessaire pour simuler des chaînes de polymère, il est impératif, avec les ressources calculatoires actuelles, d'utiliser une méthode ne considérant pas les électrons de manière explicite. La simulation atomistique se prête donc bien à ce rôle. La simulation atomistique a été employée pour la première fois dans les années 1970 pour traiter des systèmes polymériques simples (77-78). Ce n'est qu'au début des années 1990 qu'elle fut utilisée pour la première fois pour évaluer la  $T_g$  des polymères (79-82). Plusieurs travaux sur les polymères effectués par Soldera et al. (6-12) montrent la pertinence d'utiliser la simulation atomistique pour étudier la  $T_g$  des polymères.

Dans ce chapitre, les principes de bases nécessaires à la compréhension de la simulation atomistique seront présentés. Par la suite, une description complète de la méthodologie et du traitement statistique des données obtenues par nos simulations sera exposée.

### **3.2 Principes de la simulation atomistique**

La SA considère tous les atomes de manière explicite, contrairement à certaine méthode comme celle des atomes unifiés (United Atoms) qui néglige les atomes d'hydrogène en les regroupant avec les atomes de carbones. En SA, le déplacement des noyaux est pris en compte et le mouvement des électrons est négligé selon le principe de Born-Oppenheimer. En effet, selon ce principe, le mouvement des électrons est très rapide par rapport au noyau, ce qui permet de moyenniser le comportement électronique et d'approximer les interactions des électrons par l'entremise des charges partielles. Ainsi, seulement l'évolution temporelle

des noyaux est considérée. Le fait de moyenner le comportement électronique permet de traiter le déplacement des noyaux de manière classique à partir de l'équation de Newton :

$$\vec{F}_i = m_i \left( \frac{d\vec{v}_i}{dt} \right) \quad [3.1]$$

où  $\vec{F}_i$  est la force exercée sur l'atome  $i$ ,  $\vec{v}_i$  est la vitesse de l'atome  $i$  et  $m$  la masse de l'atome  $i$ . On voit à partir de cette équation que si on connaît la force exercée sur un atome, on peut calculer l'accélération qu'il subit. Cette information importante en SA permet ensuite de calculer le déplacement des atomes en fonction du temps à partir d'un algorithme développé par Verlet (83). Cet algorithme, dénommé Verlet leapfrog, est basé sur les équations suivantes :

$$v \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v \left( t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \Delta t \cdot \frac{dv_i}{dt} \quad [3.2]$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \cdot v \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad [3.3]$$

En premier lieu, le calcul de la vitesse des atomes à un temps  $\Delta t/2$  à partir de l'accélération au temps  $t$  est fait. Cette vitesse est par la suite utilisée pour calculer la position à un temps  $t + \Delta t$ . La force exercée sur chacun des atomes est recalculée à la position au temps  $t + \Delta t$  et on obtient ainsi une nouvelle accélération. Le processus itératif continue ainsi. Le pas de temps  $\Delta t$  typiquement utilisé est de 1 fs : ce choix est justifié par le fait que le mouvement moléculaire le plus rapide, la vibration de C-H, est de 10 fois supérieur à ce temps, ce qui permet une représentation adéquate.

En SA, le calcul des forces exercées sur chacun des atomes est primordial. Elles sont spécifiquement calculées à partir du gradient de potentiel sur chaque atome  $\left(\vec{F}_i = -\frac{dV_i}{dr_i}\right)$ .

Le potentiel de chacun des atomes est déterminé par ce que l'on appelle un champ de forces. Ce sera le sujet de la prochaine section.

### 3.2.1 Champ de forces

Le champ de forces est particulièrement important en SA. Cette importance relève du fait qu'il régit l'ensemble des interactions intra et intermoléculaires au sein du système simulé. De manière générale, l'ensemble des interactions intra et intermoléculaires sont exprimées par les équation suivantes :

$$V_{\text{intramoléculaire}} = V_l + V_{\theta\text{-Total}} + V_{\phi\text{-Total}} \quad [3.4]$$

$$V_{\text{intermoléculaire}} = V_{VDW} + V_{Coulomb} \quad [3.5]$$

où  $V_l$  est associé au potentiel d'étirement des liens,  $V_{\theta\text{-Total}}$  est associé au potentiel de la variation des angles de valence,  $V_{\phi\text{-Total}}$  est associé au potentiel des angles dièdres,  $V_{VDW}$  est associé aux interactions non-liantes de Van der Waals et  $V_{Coulomb}$  est associé aux interactions coulombiennes entre les charges partielles des atomes.

Il existe actuellement deux méthodes permettant de définir chacun des termes des équations 3.4 et 3.5. Selon la procédure utilisée, les champs de force sont regroupés en deux groupes : les champs de forces de classe *I* et les champs de forces de classe *II*. La grande différence entre ces deux types de champ de force réside dans le fait que ceux de classe *I*, contrairement à ceux de classe *II*, ne considèrent pas le couplage entre la variation des divers degrés de liberté intramoléculaire. Par exemple, dans un champ de forces de

classe II, l'influence de l'allongement d'une liaison sur la valeur d'un angle de valence dont ce lien fait partie est pris en compte explicitement. Le couplage entre ces paramètres donne une plus grande versatilité à ce type de champ de forces (applicable à une plus grande variété de système). Les champs de forces de première génération les plus généralement utilisés sont AMBER (84), OPLS (85 86), CHARMM (87) et DREIDING (88). Par contre, les champs de forces de classe II sont beaucoup moins nombreux. Les plus employés sont Pcff (89), COMPASS (90) et MM (91).

Dans le cadre de ce travail, le champ de forces de *classe II*, Pcff (Polymer Consistent Force Field), sera utilisé. Ce champ de forces a initialement été développé et testé sur des systèmes polymériques tels les polycarbonates, les mélamines, les polysaccharides et plusieurs autres polymères organiques. Ce champ de forces de deuxième génération est donc un choix judicieux pour simuler le PMMA.

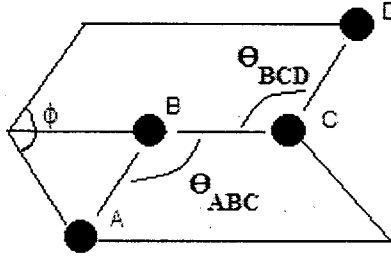
Pour bien comprendre la SA, il est maintenant nécessaire d'explicitier chacun des termes des **équations 3.4** et **3.5** en fonction de notre champ de forces choisi, le Pcff.

### 3.2.1.1 Paramètres des liens, des angles et des torsions

Le terme  $V_1$  de l'**équation 3.4** régit l'élongation des différents liens du système. Ce terme, en Pcff, est exprimé par l'équation suivante :

$$V_1 = K_2(r - r_0)^2 + K_3(r - r_0)^3 + K_4(r - r_0)^4 \quad [3.6]$$

où  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  sont des constantes,  $r$  est la longueur du lien et  $r_0$  est la longueur du lien à l'équilibre. Dans les équations utilisées en SA, ce sont les constantes (comme  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  et  $r_0$  dans ce cas-ci) qui différencient les différents liens (lien C-C vs C-O par exemple), angles et torsions. Si on regarde attentivement l'**équation 3.6**, on voit que le couplage avec les angles et les torsions n'intervient pas.



**Figure 36.** Définition des angles de torsion et de valence nécessaires pour exprimer les équations d'énergie intramoléculaire.

Le couplage entre les différents degrés de liberté intervient plutôt dans les termes d'angles et de torsions. La **Figure 36** présente des angles de valence et de torsion typiques. La notation sur cette figure sera utilisée pour définir les équations dans cette section.  $V_{\theta-Total}$ , associé aux angles de valence, est régi par les équations suivantes :

$$V_{\theta-Total} = V_{\theta} + V_{angle-lien} + V_{lien-lien} \quad [3.7]$$

$$V_{\theta} = K_2(\theta - \theta_0)^2 + K_3(\theta - \theta_0)^3 + K_4(\theta - \theta_0)^4 \quad [3.8]$$

$$V_{lien-lien} = N_1(r_{AB} - r_1)(r_{BC} - r_2) \quad [3.9]$$

$$V_{angle-lien} = N_1(r_{AB} - r_1)(\theta - \theta_1) + N_2(r_{BC} - r_2)(\theta - \theta_1) \quad [3.10]$$

où  $V_{\theta-Total}$  est l'énergie totale de l'angle,  $V_{\theta}$  est l'énergie de l'angle sans le couplage,  $V_{lien-lien}$  est l'énergie associée au couplage lien-lien et  $V_{angle-lien}$  est l'énergie associée au couplage

angle-lien. Dans ces formules,  $K_x$ ,  $N_x$ ,  $r_x$  et  $\theta_0$  sont des constantes propres à chaque type d'angles de valence.

Les torsions sont définies similairement aux angles par les équations suivantes :

$$V_{\phi-Total} = V_{\phi} + V_{LMT} + V_{LFT} + V_{angle-torsion} + V_{angle-angle-torsion} + V_{13} \quad [3.11]$$

$$V_{\phi} = \sum_{n=1}^3 K_n [1 - \cos(n\phi - \phi_n)] \quad [3.12]$$

$$V_{LMT} = (r_{BC} - r_2) [A_1 \cos(\phi) + A_2 \cos(2\phi) + A_3 \cos(3\phi)] \quad [3.13]$$

$$V_{LFT} = (r_{AB} - r_1) [B_1 \cos(\phi) + B_2 \cos(2\phi) + B_3 \cos(3\phi)] \\ + (r_{CD} - r_3) [C_1 \cos(\phi) + C_2 \cos(2\phi) + C_3 \cos(3\phi)] \quad [3.14]$$

$$V_{angle-torsion} = (\theta_{ABC} - \theta_1) [D_1 \cos(\phi) + D_2 \cos(2\phi) + D_3 \cos(3\phi)] \\ + (\theta_{BCD} - \theta_2) [E_1 \cos(\phi) + E_2 \cos(2\phi) + E_3 \cos(3\phi)] \quad [3.15]$$

$$V_{angle-angle-torsion} = M(\theta_{ABC} - \theta_1)(\theta_{BCD} - \theta_2) \cos(\phi) \quad [3.16]$$

$$V_{13} = N(r_{AB} - r_1)(r_{CD} - r_3) \quad [3.17]$$



où  $V_{\Phi\text{-Total}}$  est l'énergie totale de l'angle de torsion,  $V_{\Phi}$  est l'énergie de l'angle de torsion sans couplage et où  $V_{LMT}$ ,  $V_{LFT}$ ,  $V_{\text{angle-torsion}}$ ,  $V_{\text{angle-angle-torsion}}$  et  $V_{13}$  sont des énergies associées au couplage entre les torsions et les angles ou les liens. Dans ces équations,  $K_x$ ,  $A_x$ ,  $B_x$ ,  $C_x$ ,  $D_x$ ,  $E_x$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $M$  et  $N$  sont des constantes propres à chaque type de torsions.

La totalité des équations présentées dans cette section régit les interactions intramoléculaires. Il sera question des interactions intermoléculaires dans les deux prochaines sections.

### 3.2.1.2 Paramètres des interactions de Van der Waals ( $V_{VDW}$ )

Les interactions de Van der Waals sont des interactions intermoléculaires attractives à longue distance et répulsives à courte distance. Les interactions attractives sont attribuées à trois sources différentes : électrostatique (Keesom), inductive (Debye) et dispersive (London). Les forces répulsives sont attribuées au niveau quantique à la répulsion entre les charges et au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que deux électrons de même projection de spin ne peuvent occuper le même espace. En Pcff, les forces de Van der Waals sont représentées par un polynôme avec un terme de puissance 9 (attractif) et un terme de puissance 6 (répulsif) :

$$V(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad [3.18]$$

où  $\varepsilon_{ij}$  est lié à la profondeur du puits de potentiel et  $r_{ij}$  est la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ .  $\sigma_{ij}$  est associé aux rayons de VDW des atomes  $i$  et  $j$  et est déterminé à partir de la méthode du *sixthpower* (92).

En simulation atomistique, les interactions de Van der Waals ne sont pas calculées jusqu'à une distance infinie afin de sauver du temps de calcul. Ainsi, à partir d'une certaine

distance  $r_{ij}$  seuil, appelée « cutoff », les interactions ne sont plus calculées à partir de l'équation 3.18. Afin de pallier à la contribution de ces interactions manquantes, une correction est appliquée pour tenir compte des interactions VDW à longue distance (90).

### 3.2.1.3 Paramètres des interactions coulombiques ( $V_{\text{COULOMB}}$ )

En SA, étant donné que les électrons ne sont pas considérés explicitement, une charge partielle est associée à chacun des atomes simulés. L'interaction entre chacune de ces charges partielles est calculée à partir de l'équation classique de Coulomb :

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r_{ij}} \quad [3.19]$$

où  $q_i$  et  $q_j$  sont les charges partielles des atomes  $i$  et  $j$ ,  $\epsilon$  est la constante électrique du milieu et  $r_{ij}$  est la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ .

Tout comme pour les interactions de Van der Waals, les interactions coulombiennes sont calculées jusqu'à une certaine distance seuil. Le calcul des interactions coulombiennes à longue distance est un peu plus complexe qu'au niveau des interactions de VDW. Généralement, la méthode d'*Ewald* est utilisée. Cependant, le temps de calcul est proportionnel à  $N^{3/2}$  pour cette dernière alors que pour certaines méthodes utilisant la transformée de fourier rapide (FFT), comme par exemple Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM), le temps de calcul est proportionnel à  $N \log(N)$ . Dans ce travail, c'est cette dernière méthode qui a été utilisée (93). Dans cette méthode, les atomes de la simulation sont disposés sur une grille périodique en 3D et la transformée de Fourier est utilisée pour résoudre les équations de Poisson associées à ce système. Les résultats obtenus pour les champs électriques sont ensuite adaptés et utilisés pour calculer les interactions coulombiennes entre les atomes.

### 3.2.2 Contrôle des conditions de simulation

Afin de faire correspondre l'expérience de la SA à une expérience réelle (NPT, NVT, etc.), un contrôle de certains paramètres s'impose.

Le contrôle de la température, le plus important, est généralement effectué à l'aide d'un bain thermique. Ce bain permet aux atomes du système de perdre ou de gagner de l'énergie afin de maintenir la température constante au sein du système. Pour les systèmes étudiés dans ce mémoire, notre bain thermique est géré par le thermostat de Noose-Hoover (94).

Pour un système simulé à NPT (température et pression constantes), le contrôle de la pression se fait en appliquant une force sur les parois du système. Lorsque les atomes entrent en collision avec les parois, ils sont donc repoussés afin de maintenir la pression constante. Le barostat de Nose-Hoover est utilisé à cette fin dans nos simulations à NPT (95).

Le contrôle du volume dans une simulation à NVT (température et volume constants) est relativement aisé puisqu'il suffit de lui imposer une taille constante.

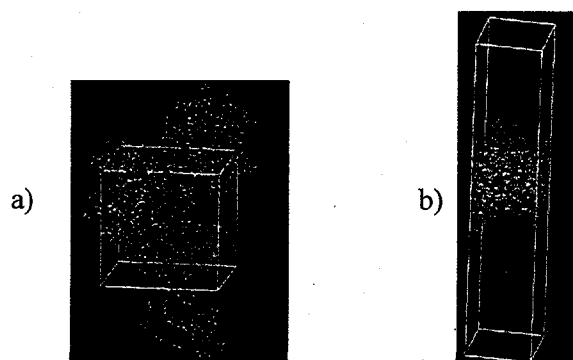
Maintenant que les bases de la simulation atomistique sont exposées, il sera plus spécifiquement question de la simulation des polymères dans la prochaine section.

## 3.3 Méthode expérimentale pour l'étude de la $T_c$ et de la $T_g$ des films

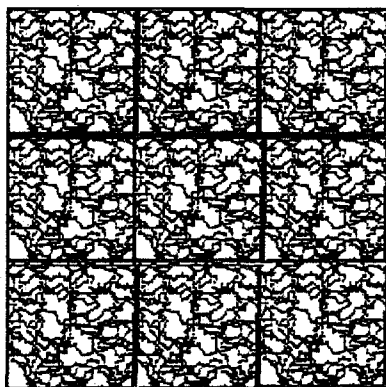
### 3.3.1 Génération et sélection des cellules de simulation des polymères

Les molécules en SA sont étudiées dans des cellules à aux conditions limites périodiques (CCP). Des chaînes de polymère dans des CCP sont présentées à la **Figure 37 a)** et **Figure 37 b)**. Les cellules sont dites à condition limite périodique puisque si, par exemple, la chaîne sort par le haut de la cellule, elle entrera par le bas de la cellule. Le but de la périodicité dans la cellule est d'imiter le comportement d'un échantillon de taille réelle,

comme on peut le voir à la **Figure 38**. Dans ce mémoire, l'analyse de chaînes polymères sous forme de massif et de films a été faite. Pour simuler un film de polymère, il suffit de faire l'extension d'une des dimensions de la CCP. Si cette distance est supérieure à la distance  $r_{ij}$  seuil (« cutoff »), les atomes de la surface supérieure du film n'interagissent pas avec les atomes de la surface inférieure, générant ainsi un film simulé.



**Figure 37.** Cellules de simulation atomistique : a) Massif b) Film



**Figure 38.** Répétition d'une cellule périodique contenant une chaîne de polymère pour imiter le comportement du massif.

La génération de chaînes de polymère à l'intérieur d'une cellule aux conditions limites périodiques a été optimisée par Theodorou et Suter (96). Le but de leur algorithme est de

générer des chaînes de basse énergie tout en conservant le caractère de l'état amorphe du polymère. Deux premières liaisons sont placées aléatoirement dans la cellule et les liaisons subséquentes sont placées en suivant une statistique markovienne. Plus spécifiquement, la statistique de génération est basée sur un couplage entre une méthode RIS (Rotameric Isomeric State) et une méthode Monte-Carlo qui s'exprime sous la forme de l'équation suivante :

$$q'_{\xi\eta;i} = q_{\xi\eta;i} \frac{e^{\left(\frac{-\Delta U^{LR}_{\eta,i}}{RT}\right)}}{\sum_{\eta'} q_{\xi\eta';i} e^{\left(\frac{-\Delta U^{LR}_{\eta',i}}{RT}\right)}} \quad [3.20]$$

où R est la constante des gaz parfaits,  $q_{\xi\eta;i}$  est la matrice de probabilité RIS et  $\Delta U^{LR}_{\eta,i}$  est la différence d'énergie intermoléculaire due à l'insertions d'une UR du polymère désiré. La matrice RIS contient les probabilités associées au fait que la liaison i ajoutée est dans l'état rotamérique  $\eta$  tout en considérant le fait que la liaison précédente,  $i - 1$ , est dans l'état rotamérique  $\xi$ . Les exponentielles sont associées à la partie Monte-Carlo de l'équation 3.20, qui considère la variation de l'énergie intermoléculaire due à l'insertion de la liaison. Cette partie de l'équation est essentielle pour éviter le recouvrement des chaînes à longue distance (volume exclu).

Afin de bien représenter l'espace des phases associé à notre système polymérique, il est nécessaire d'effectuer un échantillonnage statistique efficace des chaînes simulées. Une telle méthode a été proposée et expliquée en détails par Metatla (13). À cette fin, 50 cellules ont été générées pour chacune des chaînes polymères étudiées dans ce mémoire à l'aide du module *Amorphous Cell* d'Accelrys. Ce module est basé sur l'utilisation de l'algorithme de Theodorou et Suter (96). Par la suite, la distribution de probabilité de la distance tête-à-queue est construite pour ces 50 cellules. On obtient ainsi une distribution semblable à ce qui est présenté à la **Figure 35**. De ces 50 cellules, les 10 ayant les distances tête-à-queue

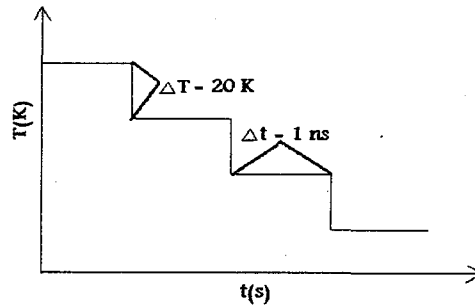
les plus probables sont choisies. Cette procédure de sélection a été appliquée pour le massif et pour les films de polymère.

Après leur génération, les cellules subissent un recuit simulé afin d'amener les chaînes à un état d'équilibre. Cette procédure sera détaillée dans la prochaine section.

### 3.3.2 Recuit simulé

La génération des chaînes se fait sans aucune évolution temporelle : il devient alors nécessaire de faire relaxer les chaînes et de les équilibrer. La méthode du recuit simulé permet de faire ce travail (97). Dans ce genre de méthode, le système étudié est porté à haute température pour permettre aux molécules de se mouvoir librement. Le système est ensuite refroidi lentement pour donner le temps aux molécules de se réorganiser. Ceci permet d'éliminer certaines tensions et défauts au sein du système étudié.

Dans ce travail, un recuit simulé a été effectué sur chacune des cellules de polymère simulé (massif et film). Dans un premier temps, chacune des cellules a été portée à une température élevée (environ  $1.5 T_g$ ) afin de permettre aux chaînes de se mouvoir librement. Il est primordial que cette température soit plus élevée que  $1.2 - 1.3 T_g$ . En effet, comme on le verra au prochain chapitre, ce n'est qu'à cette température (la  $T_c$ ) qu'on peut considérer que les transitions d'angles dièdres se produisent librement. Les cellules sont ainsi portées de 300 K à 800K pour le iPMMA et à 840 K pour sPMMA. La montée a été effectuée par incréments de 50 K et une simulation de 100 ps est effectuée (à NPT pour massif et à NVT pour le film) à chacune de ces températures. Lors de la descente, des simulations de 1 ns (à NPT pour le massif et à NVT pour le film) ont été effectuées à chaque tranche de 20 K jusqu'à 180 K. Cette procédure est illustrée la **Figure 39**.



**Figure 39.** Illustration de la descente lors du recuit. La descente est effectuée par tranches de 20 K ayant une durée de 1 ns.

Une fois les cellules relaxées, il est possible de les utiliser pour calculer les propriétés d'intérêt, comme la  $T_g$  par exemple. Généralement, on obtient des données comme la densité ou l'énergie en fonction de la température. Afin d'analyser ces données de manière éclairée, il est nécessaire d'être conscient des erreurs informatiques et de traiter les données avec une méthode statistique appropriée comme on le verra à la prochaine section.

### 3.3.3 Traitement des erreurs

#### 3.3.3.1 Erreurs informatiques

L'informatique, comme toute méthode expérimentale, est sujette à des erreurs (98). Il devient alors nécessaire de comprendre la portée de ces erreurs sur nos résultats.

Les deux points les plus importants à considérer concernant les erreurs informatiques en simulation sont la troncation (i.e. arrondissements) et les algorithmes employés. La troncation engendre des erreurs du fait que les ordinateurs ne peuvent emmagasiner qu'une quantité finie de nombre après la virgule : les valeurs numériques sont donc arrondies. Du côté des algorithmes, les équations utilisées au sein de ceux-ci sont généralement sujettes à des approximations, ce qui peut également amener une certaine part d'erreur. Par exemple, l'algorithme de Verlet LeapFrog (présenté à la section 3.2), qui est utilisé pour les

simulations dans ce mémoire, est un algorithme relativement stable. Néanmoins, l'équation 3.3 est issue d'un développement limité de Taylor dont les termes à partir du quatrième ont été négligés, ce qui entraîne également une certaine part d'erreur. Bien que l'erreur causée par ces considérations (arrondissements et algorithmes) soit quasi négligeable pour un seul calcul, au fil des itérations, elle s'accumule et peut ainsi provoquer des conséquences désastreuses sur la stabilité du système simulé et sur la validité des résultats générés. Il est donc nécessaire de s'assurer que, pour notre système, cette erreur n'est pas significative.

On peut aisément montrer la stabilité numérique de nos simulations par le biais d'une expérience simple. Cette procédure consiste à faire deux recuits identiques, en continu, sur les mêmes systèmes pour nous assurer de la reproductibilité. Ces expériences sont effectuées en continu puisque la configuration finale du polymère à la fin de l'expérience 1 est prise pour effectuer l'expérience 2. Les expériences ayant été effectuées en continu, l'erreur numérique accumulée au cours de l'expérience 1 continue à s'accumuler au cours de l'expérience 2.

Au Tableau 1, on voit la  $T_g$  mesurée pour une chaîne de 100 UR de iPMMMA dans le massif pour deux expériences simulées identiques effectuées en continu (descente de 800 K à 140 K par tranches de 20 K; une simulation de 1 ns est effectuée à chacune de ces températures). Comme on peut le voir au Tableau 1, dans la mesure de l'incertitude, les résultats ne s'écartent pas de manière significative l'un de l'autre. Le fait d'obtenir sensiblement les mêmes résultats nous indique que l'erreur engendrée par l'informatique n'est pas significative pour notre système étudié.

**Tableau 1.** Résultats des  $T_g$  obtenues pour deux expériences de dilatométrie identiques effectuées en continu. Chacune des expériences est une descente en température de 800 K à 140 K par tranches de 20 K. La durée des simulations à chacune de ces températures est de 1 ns.

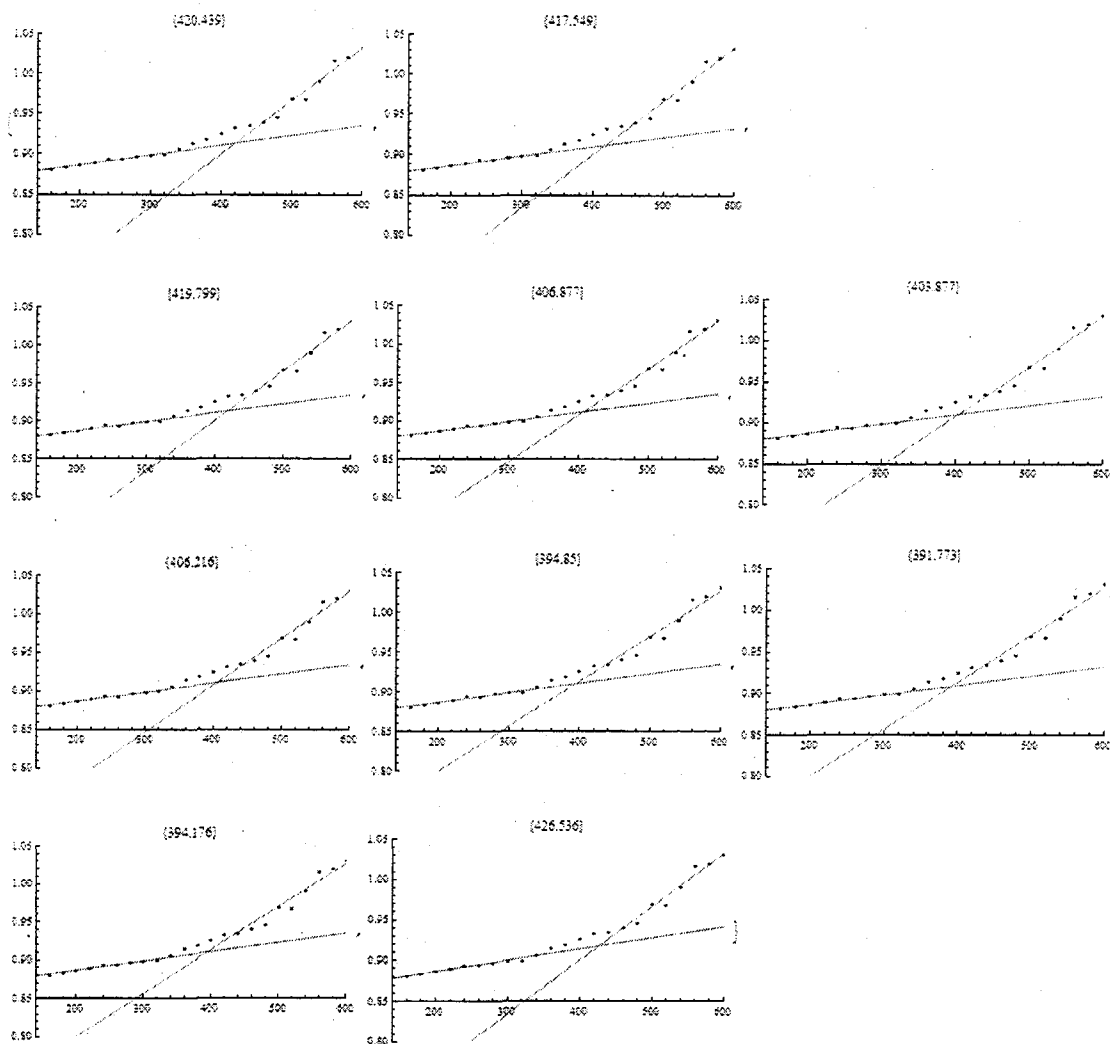
	Expérience 1		Expérience 2	
	$T_g$ (K)			
I1-100	418	± 11	413	± 8



En plus de considérer les erreurs informatiques, il s'avère nécessaire de définir une méthode de traitement statistique des divers résultats obtenus par nos simulations. Ce sera le sujet de la prochaine section.

### 3.3.3.2 Traitement statistique des données obtenues

Les températures de transition vitreuse des polymères sont habituellement déterminées à partir de l'intersection entre deux régressions linéaires. Le calcul de ces régressions est alors une partie très importante de la détermination de la  $T_g$  ou de la  $T_c$  à partir des différentes courbes obtenues. En effet, pour ces régressions, une multitude de possibilités sont viables pour la valeur de la  $T_g$  ou de la  $T_c$ . Il devient alors nécessaire d'établir une procédure pour choisir les régressions de manière impartiale. Pour ce faire, dans ce mémoire, lorsque des régressions linéaires étaient nécessaires, les résidus de la totalité des possibilités des régressions linéaires pour chacune des courbes ont été évalués (une matrice de toutes les possibilités a été construite). Les 10 combinaisons de régressions ayant la somme des résidus la plus basse ont ainsi été choisies. Deux restrictions ont été imposées au choix des régressions : elles doivent avoir entre 6 – 8 points et les points au-dessus de la  $T_c$  n'ont pas été considérés (au dessus de  $\sim 1.3 T_g$ ). Par exemple, à la **Figure 40**, on peut voir les 10 régressions choisies pour évaluer la  $T_g$  d'une chaîne de 100 UR isotactique sous forme de film en fonction du volume spécifique.



**Figure 40.** Les 10 régressions ayant les résidus les plus bas pour une chaîne de 100 UR isotactique sous forme de film. La  $T_g$  estimée est indiquée au-dessus des graphiques.

Le **Tableau 2** montre la moyenne de la  $T_g$  obtenue ainsi que l'écart type sur celle-ci. Afin d'améliorer notre échantillonnage statistique et de réduire l'écart type, toutes les données s'écartant de plus d'un écart type de la moyenne ont été rejetées. Une nouvelle moyenne a ainsi été obtenue comme on peut le voir également au **Tableau 2**.

**Tableau 2.** Résultats de la  $T_g$  pour une chaîne de 100 UR isotactique sous forme de film avant et après le rejet des données selon l'écart type.

	Avant rejet		Après rejet	
	$T_g$ moyenne ( K )			
I1-100	408	± 12	413	± 8

Tout le bagage est maintenant réuni pour s'attaquer aux résultats obtenus pour la simulation atomistique du PMMA. Le prochain chapitre traitera de la simulation de la  $T_c$  des polymères. Le but de ce chapitre sera de compléter les études entamées auparavant par Soldara et al. (6-12) et de mieux comprendre l'origine moléculaire du phénomène pour le massif de PMMA.

## CHAPITRE 4

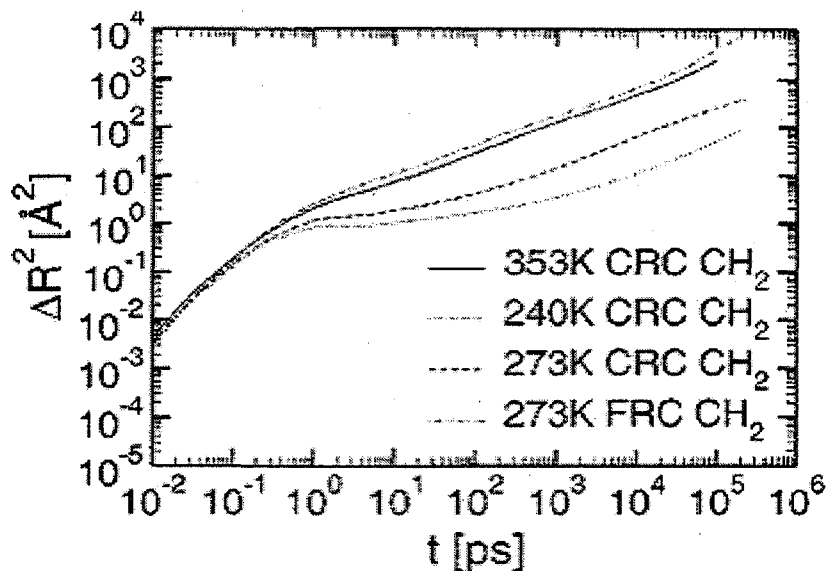
### La $T_c$ des polymères en simulation atomistique

#### 4.1 Introduction

Beaucoup de travaux ont été effectués afin de tester et de mieux comprendre l'applicabilité de la théorie de la MCT sur les polymères à l'aide de la simulation (33, 99- 104). La plupart de ces études montrent que la diffusion au dessus de la  $T_c$  suit le comportement prédit par l'équation 1.15 et qu'il y a apparition d'un plateau dans la fonction  $\Phi(q_{\max}, t)$  à l'approche de cette température. Bien que la théorie de la MCT idéalisée semble adéquate pour décrire le ralentissement de la relaxation au dessus de la  $T_c$ , il n'en est pas de même pour décrire la relaxation près de la  $T_c$  et en dessous (33). En fait, il a été montré par Paul et al. (102) que le régime de cage des polymères n'est pas bien décrit par la théorie de la MCT idéalisée. Comme on peut le voir à la **Figure 41**, le fait d'enlever la barrière énergétique associée aux torsions fait disparaître le régime de cage du graphique des DQM pour une température donnée (courbe FRC (sans torsion) vs courbe CRC (avec torsions)). Le régime de cage observé pour les systèmes polymériques serait donc causé par une barrière intramoléculaire associée aux torsions, ce qui est différent du régime de cage intermoléculaire prévu par la MCT idéalisée. Cette différence dans le régime de cage résulterait, notamment, en la non applicabilité de la MCT idéalisée dans le régime de cage.

L'association du régime de cage des polymères aux torsions n'est pas très surprenante. En effet, le comportement torsionnel des polymères est grandement affecté par un abaissement de la température. Notamment, un abaissement de la température résulte en une augmentation de l'hétérogénéité spatiale du nombre de transitions des angles dièdres (105-109). Comme on peut le voir à la **Figure 42**, si on regarde le nombre de transitions des angles dièdres pour chacun des angles des torsions en fonction de la température, une hétérogénéité spatiale se crée à basse température. Les transitions au sein de la matrice

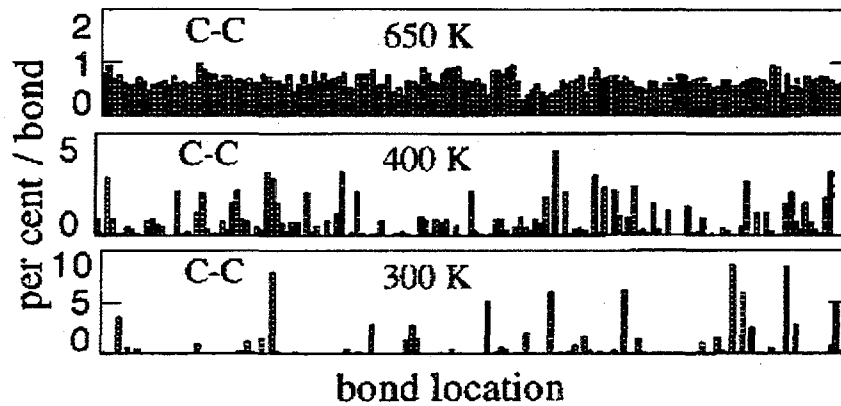
polymère serait également très corrélée à basse température (107). Cependant, ce phénomène n'a jamais proprement été attribué à la  $T_c$ .



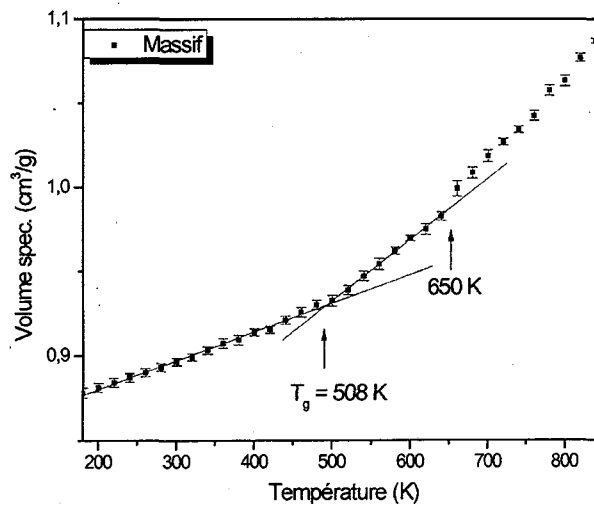
**Figure 41.** DQM du 1, 4 – Polybutadiène en fonction de la température pour un modèle réaliste (CRC, modèle avec énergies de torsion) et un modèle de rotations libres (FRC, sans énergie de torsion).

Un des premiers indices de la présence de la  $T_c$  dans nos simulations a été observé à partir du graphique du volume spécifique en fonction de la température. La **Figure 43** montre, pour une chaîne de 100 UR syndiotactique, qu'à  $\sim 1,3 T_g$ , il y a un changement de comportement dans la courbe du volume spécifique. Expérimentalement, ce genre de comportement a déjà été observé par Flory et al. (110), mais n'a pas été formellement attribué à la  $T_c$  (**Figure 44**).

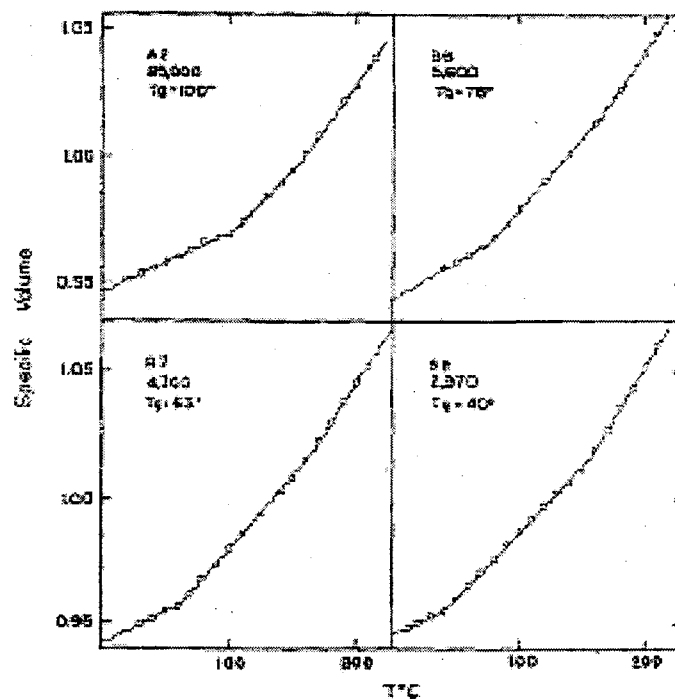
Dans ce chapitre, il sera montré que la  $T_c$  est présente dans nos simulations et qu'elle a un lien intime avec les transitions des angles dièdres au sein de la matrice polymère. À cette fin, des simulations dans le massif ont été effectuées.



**Figure 42.** Nombre de transitions des angles dièdres par rapport à la position dans la matrice en fonction de la température pour du poly(éthylène terephthalate). Le nombre de transitions est indiqué en pourcentage du nombre de total des transitions à une température donnée. On voit que l'hétérogénéité spatiale se développe par un abaissement de la température (105).



**Figure 43.** Volume spécifique en fonction de la température pour une chaîne de 100 UR syndiotactique. On voit qu'à  $\sim 1,3 T_g$ , il semble y avoir un changement de comportement dans la courbe.



**Figure 44.** Volume spécifique en fonction de la température pour le polystyrène (110). On voit qu'à  $1,3 T_g$  il y a bris supplémentaire dans les courbes de dilatométrie.

## 4.2 Méthodologie

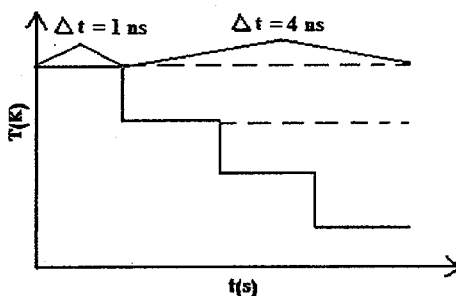
### 4.2.1 Systèmes étudiés

Afin de clarifier le texte, des contractions seront utilisées afin de désigner chacun des différents systèmes étudiés dans ce mémoire. Par exemple, pour une cellule de 1 chaîne de 100 UR de PMMA isotactique sous forme de massif, l'abréviation I1-100 sera utilisée. Pour un film de 4 chaînes de 25 UR de PMMA syndiotactique, on emploiera plutôt l'abréviation S4-25s.

Pour déterminer la  $T_c$  dans le massif, des systèmes de I1-100 et de S1-100 ont été utilisés. Chacune des cellules a été générée à partir du programme *Amorphous Cell* d'Accelrys

utilisant l'algorithme de Theodorou et Suter présenté à la **section 3.3.1**. Pour toutes les dynamiques moléculaires subséquentes, le programme libre d'accès LAMMPS a été utilisé (111, 112). Ces systèmes ont été équilibrés selon la méthode du recuit simulé présentée à la **section 3.3.1**. Ces cellules ont ensuite été portées de 300 K à 800 K et 840 K pour le I1-100 et S1-100 respectivement. Cette montée en température a été faite par intervalles de 50 K avec des temps de simulation de 100 ps à chacune de ces températures à NPT. La descente s'est faite par intervalles de 20 K pour des temps de 1 ns jusqu'à 140K pour le iPMMA et 180 K pour le sPMMA à NPT.

Pour étudier les propriétés dynamiques de ces systèmes polymériques, tel que le DQM, chacune des simulations de la dernière descente en température a été allongée de 4 ns. Cette extension de temps est représentée à la **Figure 45**. Ce genre d'artifice de calcul permet de mesurer les propriétés dynamiques de notre système sur une plus longue plage de temps, tout en conservant une vitesse de refroidissement de 20 K/ns. Cet intervalle de temps de 4 ns sera utilisé pour calculer le DQM et le nombre de transitions des angles dièdres de la chaîne principale en fonction de la température. Comme on le verra dans la prochaine section, ces deux méthodes permettent de déterminer la  $T_c$  de nos systèmes.



**Figure 45.** Représentation de l'extension en temps des simulations utilisées pour évaluer les propriétés dynamiques nécessaires à l'obtention de la  $T_c$ . Chacune des simulations lors de la première descente est allongée de 4 ns (comme la ligne sectionnée l'indique).



#### 4.2.2 Méthodes utilisées pour déterminer la $T_c$

Deux procédures ont été employées pour déterminer la  $T_c$ .

La première consiste à évaluer le DQM en fonction du temps pour les carbones de la chaîne principale de polymère à partir de l'équation 1.9. Une fois ces données obtenues, une régression est faite dans la partie finale de la courbe correspondant à la diffusion de Rouse à partir de l'équation 1.10. Cette régression permet d'obtenir le coefficient de diffusion  $D_\alpha$ . Celui-ci est ensuite porté en fonction de la température et l'équation 1.15 peut être employée pour évaluer la  $T_c$ . Il peut s'avérer profitable de transformer l'équation 1.15 en utilisant un logarithme népérien pour éviter la détermination d'un paramètre exponentiel (dans ce cas-ci  $\gamma$ ) :

$$\ln(D_\alpha) = k + \gamma \ln(T - T_c) \quad [4.1]$$

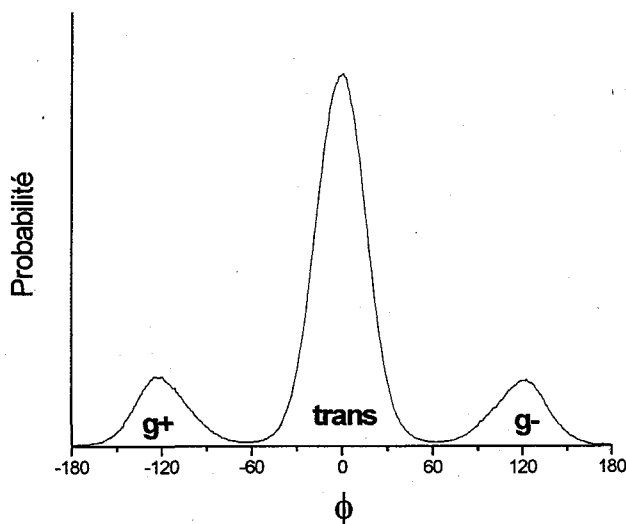
La deuxième méthode employée pour évaluer la  $T_c$  est une méthode qui a été suggérée par Soldera et al. (11). Cette méthode consiste à comptabiliser le nombre de transitions des angles dièdres de la chaîne principale en fonction de la température. Comme on peut le voir à la Figure 46, il y a généralement 3 états rotamérique associés à la chaîne principale. Deux de ces états sont gauches et un est trans. Ce sont les transitions de gauche à trans et de trans à gauche qui ont été comptabilisées à chacune des températures. Plus spécifiquement, le logarithme népérien de la fréquence des transitions des angles dièdres est porté sur graphique en fonction de l'inverse de la température. Ce type de relation est employé puisque les transitions d'angles dièdres sont considérées comme étant un phénomène Arrhénien activé du type :

$$U = U_0 e^{\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right)} \quad [4.2]$$

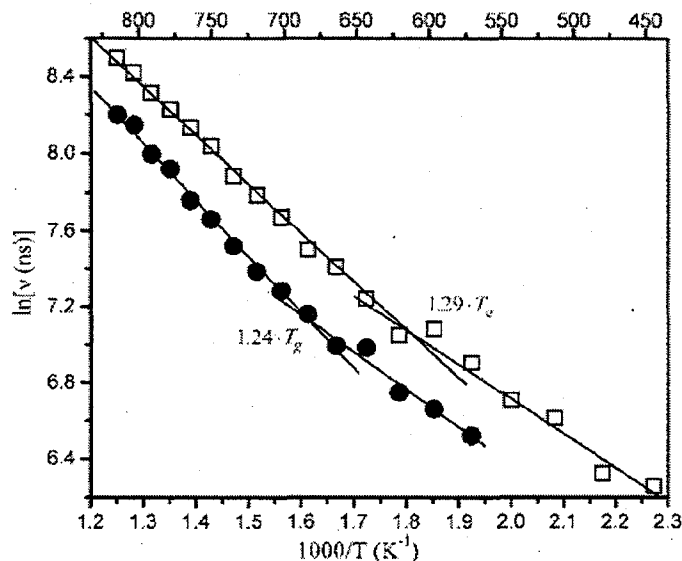
où  $\nu_0$  est une constante associée à la fréquence des transitions d'angles dièdres de la chaîne principale et  $\Delta E_0$  est la barrière énergétique par mole entre les états rotamériques. Le logarithme népérien de l'équation 4.2 permet d'obtenir la linéarisation de l'équation, où la pente correspond à l'énergie d'activation ( $E_a$ ) du phénomène :

$$\ln(\nu) = \ln(\nu_0) + \frac{-\Delta E_a}{RT} \quad [4.3]$$

La **Figure 47** montre les résultats qui ont été initialement obtenus par Soldera et al. (11) pour I1-100 et S1-100 avec des simulations de 1ns à chaque 20 K. On voit que le régime est linéaire au dessus de 1,2  $T_g$ . Le bris dans la pente avait été initialement associé à la  $T_c$ , mais aucune explication sur l'origine du phénomène n'avait pu être fournie. La validité de cette méthode sera démontrée au cours des prochaines sections par comparaison avec les résultats obtenus par DQM.



**Figure 46.** Distribution de probabilité associée aux angles dièdres d'une chaîne principale d'un polymère vinylique.

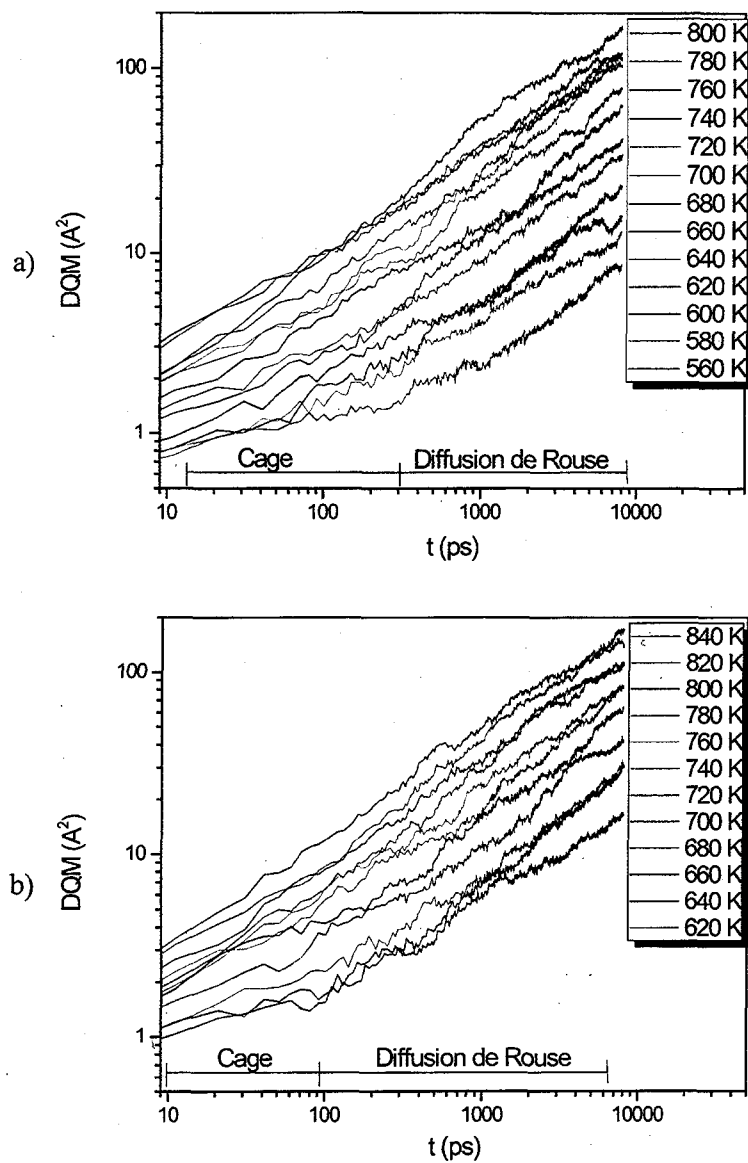


**Figure 47.**  $\ln(v)$  en fonction de  $1000/T$  pour I1-100 (cercles) et S1-100 (carrés) pour des simulations de 1 ns tel qu'obtenu initialement par Soldera et al. (11).

### 4.3 Résultats et discussion

#### 4.3.1 Résultats sur la $T_c$ obtenue par DQM

Les résultats obtenus pour les DQM en fonction du temps à différentes températures sont présentés à la **Figure 48 a)** et **b)** pour le I1-100 et S1-100 respectivement. La première observation frappante sur ces graphiques est qu'il semble y avoir beaucoup de bruit en comparaison avec les données obtenues pour un système de type billes-ressorts (33). Néanmoins, pour une étude similaire à la nôtre employant la SA, Lyulin et al. (104) ont obtenu le même genre de fluctuations pour le polystyrène simulé en SA. Ces fluctuations plus importantes sont en partie liées au fait que notre espace des phases est moins bien représenté en SA. Il faut également noter que la différence de température entre chacune de nos courbes n'est seulement que de 20 K. Les fluctuations thermiques étant plus grande à haute température, ceci pourrait expliquer le croisement de certaines d'entre elles à plus haute température.



**Figure 48.** DQM à différentes températures pour : a) I1-100 b) S1-100. Les différents régimes sont indiqués pour la température la plus basse.

Malgré le bruit élevé, plusieurs observations pertinentes peuvent être faites sur les graphiques des DQM. Premièrement, le régime ballistique n'est pas visible puisque l'échantillonnage de nos données a été effectué à chaque 0,5 ps et que ce régime prend fin vers  $\sim 1$  ps. De plus, les courbes à basses températures permettent d'observer deux des régimes typiques en MCT : le régime de cage et le régime de Rouse. Il est à noter que le

régime de cage apparaît seulement à basse température. Finalement, dans le régime de Rouse, les DQM en fonction du temps sont relativement parallèles.

Les coefficients de diffusion de Rouse ont été évalués à partir de l'équation 1.10 à l'aide de régressions faites dans le régime de Rouse des graphiques des DQM aux différentes températures. L'exposant  $\alpha$  est en moyenne de  $0,63 \pm 0,10$  pour le iPMMA et de  $0,63 \pm 0,08$  pour le sPMMA. Dans la littérature, cet exposant est généralement proche de 0,63 pour des systèmes simulés, indépendamment du type de simulation utilisée (33, 99-102, 104). Une compilation des résultats pour le  $D_\alpha$ , ainsi que les erreurs, est présentée au **Tableau 3**.

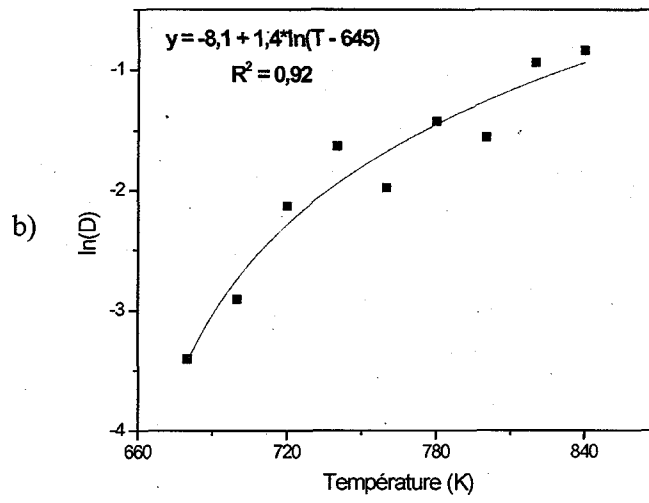
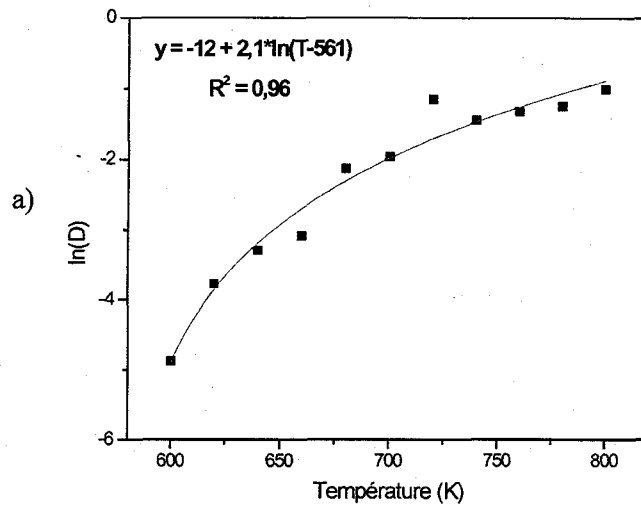
La variation des coefficients  $D_\alpha$  en fonction de la température pour le I1-100 et S1-100 est présentée aux **Figure 49 a) et b)** respectivement. Les résultats des régressions faites sur ces courbes à partir de l'équation 4.3 sont présentés au **Tableau 4**. Les coefficients  $\gamma$  obtenus sont tout de même proches des valeurs généralement obtenues pour des systèmes polymériques de type billes-ressorts où  $\gamma \sim 2,1 - 2,3$  (33, 102). Ces résultats sont cependant très différents du  $\sim 2,8$  obtenu pour le polystyrène simulé (103). Une valeur de  $\gamma$  plus élevée est souvent indicatrice d'une linéarité plus élevée de la chaîne. Ceci est en accord avec le fait que, dans notre cas, le  $\gamma$  du sPMMA est plus bas que celui du iPMMA, ce dernier étant plus linéaire ( $C_\infty$  du iPMMA  $>$   $C_\infty$  du sPMMA). Cependant, l'écart type sur nos valeurs est très élevé, ce qui rend la portée de ces conclusions très restreinte.

Les  $T_c$  et les  $T_g$  obtenues sont également présentées au **Tableau 4**. La méthode avec laquelle ont été obtenues ces  $T_g$  sera expliquée au prochain chapitre. Elles ne sont présentées ici qu'à titre comparatif. Les  $T_c$  déterminées montrent une bonne correspondance avec ce qui est généralement obtenu pour les polymères. En effet, elles sont plus élevées que la  $T_g$  dans un rapport variant entre 1,2 - 1,3  $T_g$ . La correspondance est également bonne avec les données expérimentales puisque pour un polymère atactique (30%) / syndiotactique (56%), le rapport  $T_c / T_g$  est de 1,22 ( $T_c = 455$  K,  $T_g = 373$  K) (113).

Les  $T_c$  ayant été déterminées par la méthode bien établie du DQM, elle vont être déterminées par une méthode moins conventionnelle à la prochaine section.

**Tableau 3.** Résultats pour les coefficients  $D_\alpha$  de I1-100 et S1-100

Température (K)	I1-100		S1-100	
	$D_\alpha$ ( $\text{\AA}^2/\text{s}$ )	Coefficient de détermination $R^2$	$D_\alpha$ ( $\text{\AA}^2/\text{s}$ )	Coefficient de détermination $R^2$
560	0,00452	0,98	--	--
580	0,00520	0,97	--	--
600	0,00762	0,83	--	--
620	0,0231	0,99	--	--
640	0,0372	0,99	0,00925	0,99
660	0,0459	0,99	0,0320	0,98
680	0,119	0,99	0,0332	0,99
700	0,141	0,97	0,0546	0,93
720	0,318	0,99	0,118	0,98
740	0,235	0,98	0,196	0,99
760	0,269	0,95	0,138	0,97
780	0,289	0,98	0,241	0,97
800	0,368	0,98	0,211	0,95
820	--	--	0,391	0,98
840	--	--	0,432	0,97
$\alpha$ :	0,63 $\pm$ 0,10		0,62 $\pm$ 0,08	



**Figure 49.**  $D_\alpha$  en fonction de la température pour : a) I1-100 b) S1-100

**Tableau 4.** Résultats obtenus pour la  $T_c$  calculée à partir des coefficients de diffusion  $D_a$ .

	$\gamma$	$T_c$ (K)	$T_g$ (K)	Rapport $T_c/T_g$
<b>I1-100</b>	$2,1 \pm 0,5$	$561 \pm 20$	$460 \pm 7$	1,22
<b>S1-100</b>	$1,4 \pm 0,5$	$645 \pm 26$	$497 \pm 4$	1,29

#### 4.3.2 Résultats sur la $T_c$ obtenus à partir du nombre de transitions des angles dièdres

Les **Figure 50 a)** et **b)** présentent les graphiques obtenus pour  $\ln(v)$  des transitions des angles dièdres de la chaîne principale en fonction de  $T_g/T$ . On remarque qu'au dessus de  $\sim 1,2 T_g$  la tendance est linéaire pour les deux systèmes. Ceci indique que les transitions d'angles dièdres de la chaîne principale suivent un comportement activé, du type Arrhénien représenté par l'équation 4.3. Les  $\Delta E_a$  associés au processus activé ont été consignés au **Tableau 5**. En comparant, on remarque que le  $\Delta E_a$  du iPMMA est plus bas que celui du sPMMA (5,1 kcal/mol vs 6,2 kcal/mol). Ceci veut dire que les transitions d'angles dièdres sont plus favorisées pour le iPMMA. La mobilité de rotation de la chaîne principale accrue pour le iPMMA est en cohérence avec le fait que sa  $T_g$  est plus basse que celle du sPMMA. On peut également voir cette mobilité en comparant le nombre de transition à 800 K pour les deux chaînes. En effet, à cette température, le nombre de transitions est de 49 052 pour iPMMA contre 35 547 pour le sPMMA.

D'autre part, ces graphiques ont été tracés en fonction de  $T_g/T$  pour montrer qu'une transition dans le comportement des angles dièdres de la chaîne principale se produit à plus haute température que la  $T_g$ . Un changement dans le comportement est perceptible à environ  $1,2 T_g$ , et ce, pour les deux isomères. Cette valeur de  $1,2 T_g$  correspond environ à celle de la  $T_c$ . Les résultats obtenus pour les valeurs absolues de la  $T_c$  sont présentés au

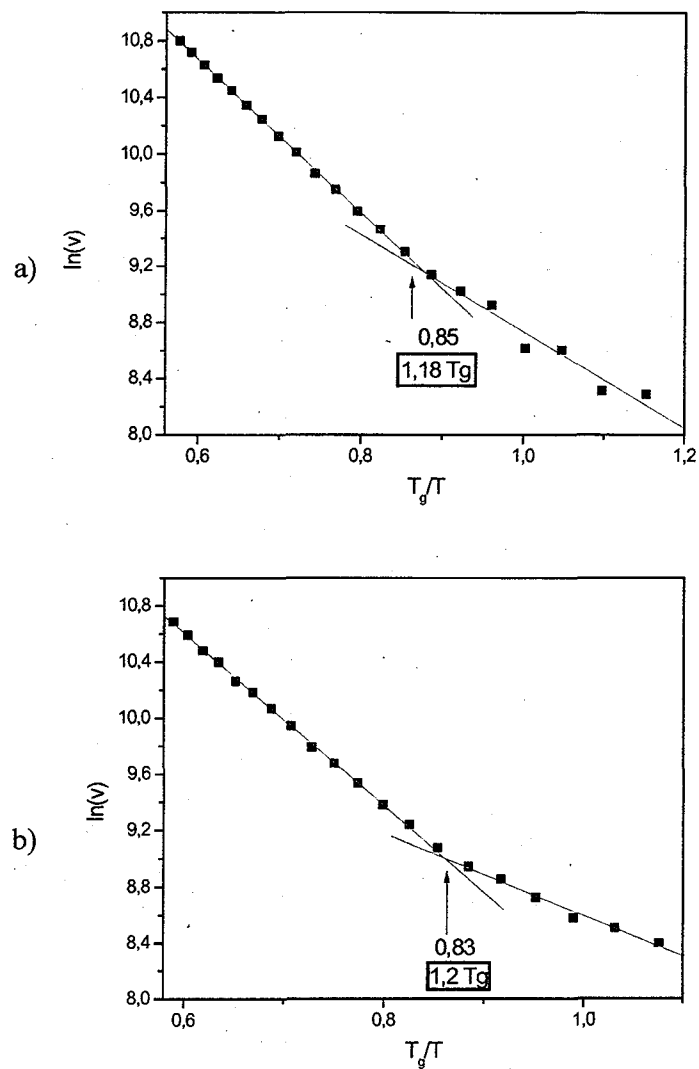


**Tableau 5.** L'incertitude sur ces valeurs est relativement élevée. Ceci est en grande partie causé par le fait que l'axe des abscisses est en inverse de  $T$ , ce qui fait en sorte qu'il y a beaucoup plus de points pour la régression en haut de  $1,2 T_g$  que pour celle en bas. Ainsi, un simple changement de la régression à basse température entraîne une grande variation de la valeur de la  $T_c$ .

Les résultats obtenus par cette méthode seront confrontés aux résultats obtenus par la méthode du DQM à la prochaine section. Une interprétation physique de la  $T_c$  sera également proposée.

**Tableau 5.** Résultats obtenus pour les régressions à partir des graphiques Arrhéniens du nombre de transitions des angles dièdres de la chaîne principale.

	$\Delta E_a$ (kcal/mol)	$T_c$ (K)	$T_g$ (K)	Rapport $T_c/T_g$
<b>I1-100</b>	$5,1 \pm 0,2$	$541 \pm 12$	$460 \pm 7$	1,18
<b>S1-100</b>	$6,2 \pm 0,3$	$596 \pm 23$	$497 \pm 4$	1,20



**Figure 50.** Graphiques Arrhéniens de  $\ln(v)$  en fonction de  $1/T$  pour : a) I1-100 b) S1-100

### 4.3.3 Discussion sur les origines de la $T_c$ au sein des polymères

Une compilation des  $T_c$  obtenues à l'aide de la méthode du DQM et des transitions des angles dièdres de la chaîne principale est présentée au **Tableau 6**. On voit que, dans la mesure de nos incertitudes, les résultats obtenus par les deux méthodes sont cohérents. Le DQM étant une méthode très utilisée pour déterminer la  $T_c$  des polymères par simulation

(33, 99, 101, 103), cela vient appuyer la méthode des transitions des angles dièdres pour la détermination de la  $T_c$ .

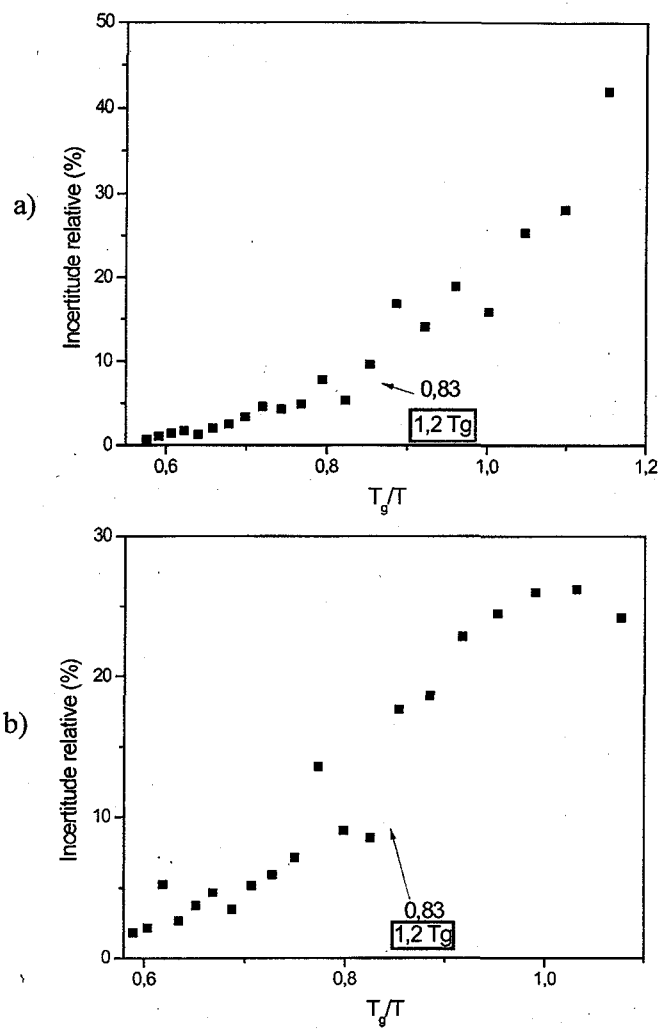
**Tableau 6.** Compilation des  $T_c$  obtenues par DQM et par transitions des angles dièdres de la chaîne principale.

	$T_c$ (K)	
	DQM	Transition des angles dièdres
I1-100	$561 \pm 20$	$541 \pm 12$
S1-100	$645 \pm 26$	$596 \pm 23$

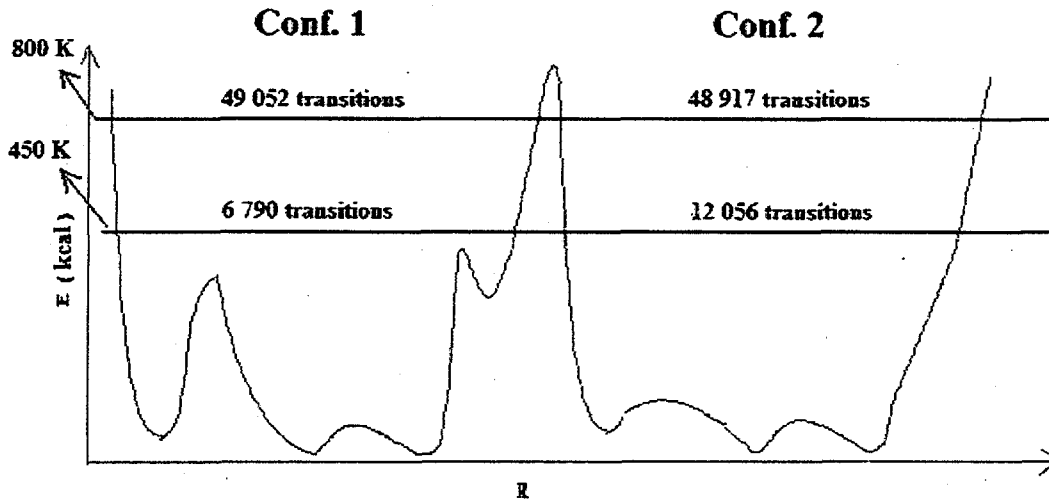
Bien que le DQM montre que le comportement diffusif est modifié à l'approche de la  $T_c$ , cette mesure ne dit rien quant à l'origine physique des mouvements du polymère qui sont modifiés à la  $T_c$ . La méthode des transitions des angles dièdres de la chaîne principale suggère justement qu'il y a un changement dans ce comportement à la  $T_c$ . Afin de mieux comprendre ce qui se passe exactement avec les angles dièdres à la  $T_c$ , il est intéressant de regarder l'évolution de l'incertitude relative en fonction de  $1/T$ . L'incertitude relative correspond au rapport de l'écart type des 10 cellules simulées divisée par la valeur moyenne. Ces résultats sont présentés aux **Figure 51 a)** et **b)** pour le I1-100 et le S1-100 respectivement. Pour les deux isomères, on voit que l'incertitude relative augmente plus rapidement pour  $T < T_c$ . Ceci signifie qu'à la  $T_c$  le comportement des transitions des angles dièdres de la chaîne principale de chacune des cellules commence à diverger. Une interprétation physique de ce phénomène peut être donnée. La **Figure 52** présente une surface de potentiel pour deux conformations de polymère. Chacune des lignes (rouge et bleu) représente l'énergie thermique des particules au sein de la matrice à la température indiquée. L'allure du fond du puits de potentiel est représentative de l'énergie nécessaire pour les transitions des angles dièdres de la chaîne principale au sein de la matrice polymère. On voit que le fond du puits de la conf. 1 est plus sinueux, ce qui fait que les transitions des angles dièdres sont plus difficiles pour ce système. À haute température (ex : 800 K), l'énergie thermique des molécules est élevée et le fond du puits de potentiel a peu

d'influence sur le nombre de transitions des angles dièdres de la chaîne principale (par exemple, conf. 1 : 49 052 transitions vs conf. 2 : 48 917 transitions). L'écart type relatif est donc petit à cette température entre les différentes cellules. À plus basse température (ex : 450 K), l'énergie thermique des molécules devient de l'ordre de l'énergie nécessaire pour les transitions d'angles dièdres de la chaîne principale. Chacune des conformations commence donc à se distinguer des autres. L'écart-type relatif devient ainsi plus important (par exemple, conf. 1 : 6 790 transitions conf. 2 : 12 056 transitions). Selon nos résultats, la  $T_c$  se produirait lorsque l'énergie nécessaire pour les transitions des angles dièdres devient de l'ordre de l'énergie thermique. Le fond du puits de la surface de potentiel devient ainsi non négligeable devant  $kT$ . Nos résultats rejoignent ainsi les observations de DeBenedetti et al. (114), qui suggèrent qu'à une température plus grande que la  $T_g$  ( $\sim T_c$ ), le système explore les minimas de la surface de potentiel par des processus activés. Ces processus activés seraient donc, selon nos résultats, les transitions des angles dièdres.

Dans ce chapitre, il a été montré que la  $T_c$  existe dans nos systèmes polymériques simulés et que cette température est mesurable à partir du DQM et du nombre de transitions des angles dièdres de la chaîne principale. Une origine physique au phénomène a également été proposée. Une meilleure compréhension du comportement des polymères simulés dans le massif est donc acquise. Avec ces nouvelles connaissances, il est pertinent de s'attaquer à la simulation d'un nouveau type de système : les films polymères.



**Figure 51.** Incertitude relative sur le nombre de transitions des angles dièdres de la chaîne principale pour : a) I1-100 b) S1-100



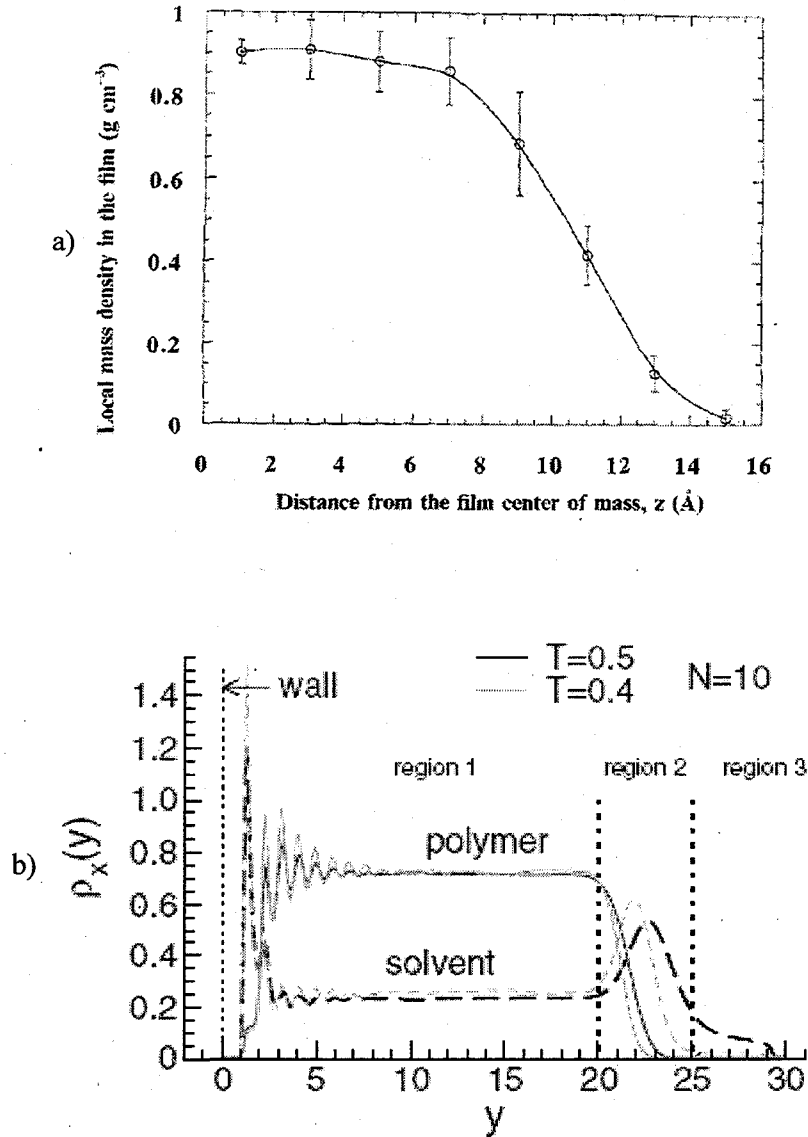
**Figure 52.** Représentation de la surface de potentiel pour deux cellules de simulations différentes (2 conformations). La ligne rouge correspond à l'énergie accessible des particules à 800 K et la ligne bleue, à l'énergie accessible à 450 K. Le fond du puits est associé à l'énergie nécessaire pour les transitions d'angles dièdres.

## CHAPITRE 5

### La simulation de la transition vitreuse des films de PMMA

#### 5.1 Introduction

L'une des premières simulations d'un polymère sous forme de film a été réalisée par Madden (115) en 1987 en utilisant une méthode Monte-Carlo. C'est durant cette période que s'est développé l'engouement pour la simulation des films dans la communauté scientifique. Cet intérêt était alimenté par le fait qu'au niveau expérimental, beaucoup de comportements interfaciaux des polymères ayant une ou deux interfaces avec l'air ou un substrat étaient incompris. Vers la fin des années 1980, plusieurs études en simulation ont été effectuées pour déterminer l'influence de la morphologie de film libre (116-120) et confiné entre deux surfaces (121-125) sur la conformation et le comportement des chaînes aux interfaces. Plusieurs de ces études montrent, indépendamment du type d'interface, que les chaînes de polymères proches des bordures du film ont tendance à suivre l'interface et que l'intérieur a une densité comparable au massif (116-123). Cependant, le type d'interface (polymère/vide ou polymère/substrat) a une influence déterminante sur le profil de densité du film. Effectivement, la densité subit une réduction près d'une interface polymère/vide (116-120) et une augmentation près d'une interface attractive (121-124). Comme il est illustré à la **Figure 53**, la décroissance des fluctuations de densité pour un polymère confiné suit un profil oscillatoire (122, 124), ce qui n'est pas le cas pour une interface polymère/vide dont la densité diminue monotoniquement jusqu'au vide (116-120).



**Figure 53.** Densité en fonction de la distance par rapport à l'axe perpendiculaire à la surface pour un film polymère simulé : a) libre (119) b) près d'une surface attractive (courbe du haut) (132)

La simulation de la  $T_g$  des films de polymère est relativement récente dans la littérature (début des années 2000). Jusqu'à ce jour, plusieurs travaux ont été effectués sur la  $T_g$  des films de polymère libres (126-132), supportés (126, 127, 133) et confinés (134, 135) en utilisant principalement la simulation des « gros grains » (« coarse-grained »). Une baisse



de la  $T_g$  par rapport au massif a été observée pour la totalité des études effectuées sur les surfaces libres. Cette baisse est également couplée à une relaxation plus rapide des chaînes de polymère (127) et à une modification de la distribution des angles dièdres aux interfaces (118). La situation pour les systèmes supportés et confinés est cependant un peu plus complexe. L'un des travaux les plus importants effectués à ce niveau est celui de Torres et al. (126), qui montre qu'un film supporté sur un substrat ayant de fortes interactions subit une augmentation de la  $T_g$ , alors qu'il subit une diminution sur un substrat faiblement attractif. Ce comportement, qui semble contre intuitif, a été expliqué par le fait que la dynamique des chaînes est plus rapide au « mur » que constitue le substrat faiblement attractif (134, 135). De plus, bien que la diffusion soit diminuée par rapport à l'axe perpendiculaire face à un mur de potentiel (121, 122), elle est augmentée dans le plan parallèle à un mur ayant des interactions faible (122). Par contre, une interaction forte diminue la diffusion dans toutes les directions (122) et augmente le temps de relaxation du polymère à l'interface (121, 125). Mise à part la variation nette de la  $T_g$  par rapport au massif, plusieurs simulations ont confirmé certains résultats expérimentaux sur les films. Notamment, Baschnagel et al. ont observé que la  $T_g$  diminue en fonction de la réduction de l'épaisseur du film pour les films libres et supportés (127). Ils ont également montré qu'un plastifiant a tendance à s'accumuler aux interfaces et fait diminuer la  $T_g$  par rapport à un film libre pur (132, 136). Pour leur part, Morita et al. (130) ont observé que la  $T_g$  est plus basse à l'interface polymère/vide qu'au centre du film, ce qui vient supporter la vision selon laquelle on peut diviser en couches le comportement des chaînes polymères au sein d'un film, tel que montré au chapitre 2.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude de la  $T_g$  de film libre du PMMA par simulation atomistique. Non seulement elle permettra de vérifier la validité de la méthode utilisée auparavant par Soldera et al. (6-12) pour déterminer la  $T_g$  du massif sur un nouveau type de système, mais constituera également une première quant à l'utilisation de la SA pour étudier et déterminer la  $T_g$  de film. Plus spécifiquement, l'étude présentée dans ce chapitre montrera l'influence de la tacticité et de la masse molaire sur la  $T_g$  de film, tout en la comparant à l'expérience. Bien que l'analyse des résultats pour déterminer la  $T_g$  du massif

soit bien développée (6-13), il est nécessaire d'y apporter des modifications pour étudier les films convenablement, comme on le présentera à la prochaine section.

## 5.2 Méthodologie

### 5.2.1 Systèmes étudiés

Dans ce chapitre, des chaînes de différentes tacticités (iPMMA et sPMMA) et de différentes masses molaires ont été étudiées. Plus spécifiquement, les cellules suivantes ont été créées :

- Des cellules contenant 4 chaînes de 25 UR, 2 chaînes de 50 UR et 1 chaîne de 100 UR ont été créées. Le nombre d'atomes dans chacune des cellules est donc le même.
- Une réplique de chacune des cellules a été faite pour le iPMMA et le sPMMA.
- Chacune de ces cellules a été créée sous forme de massif et sous forme de films.

Donc, ceci porte le total à 12 cellules de simulation. Chacune des cellules a été générée à partir du programme *Amorphous Cell* d'Accelrys utilisant l'algorithme de Theodorou et Suter présenté à la **section 3.3.1**.

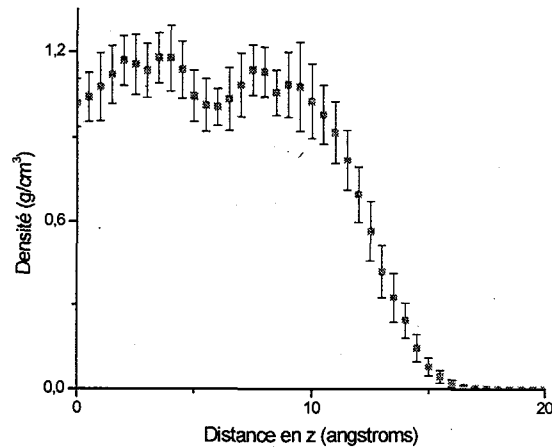
Pour toutes les dynamiques moléculaires subséquentes, le programme libre d'accès LAMMPS a été utilisé (111, 112). Après la génération, les cellules ont subi une procédure d'équilibrage comme telle que décrite à la **section 3.3.2**. Ces cellules ont ensuite été portées de 300 K à 800 K et 840 K pour le iPMMA et sPMMA respectivement. Cette montée en température a été faite par intervalles de 50 K avec des temps de simulation de 100 ps à chacune de ces températures (à NPT pour le massif et à NVT pour le film). La descente s'est faite par intervalles de 20 K pour des temps de 1 ns jusqu'à 140K pour le iPMMA et 180 K pour le sPMMA (à NPT pour le massif et à NVT le film). Lors de ce deuxième recuit,

l'acquisition des données comme la densité et l'énergie a été faite lors de la descente en température. Ce sont ces données qui seront étudiées pour déterminer la  $T_g$  de massif et de film.

### 5.2.2 Détermination de la $T_g$ de films simulés

Afin de déterminer la valeur de la  $T_g$ , deux méthodes ont été employées.

La première, la plus intuitive par rapport à l'expérience, consiste à évaluer le volume spécifique en fonction de la température. Cette méthode a déjà été employée fréquemment par Soldera et al. (8-11) pour déterminer la  $T_g$  du massif en simulation atomistique. Le volume spécifique à chaque température est obtenu en divisant le volume moyen de la cellule de simulation en fonction du temps par la masse du polymère. Par contre, cette méthode n'est pas adaptée pour l'étude sur des films polymères. En effet, comme le montre la **Figure 37**, un film ne peut être traité comme le massif puisque le polymère n'occupe pas la totalité de l'espace dans la cellule de simulation. Le problème principal réside dans le fait qu'il faut déterminer où commence le film et où il se termine par rapport à l'axe perpendiculaire à la surface (que l'on va dénoter comme étant l'axe Z). Le moyen le plus simple pour déterminer la densité consiste à l'évaluer par rapport à cet axe Z. Pour ce faire, la densité a été déterminée par tranches (dans le plan XY) de 2 Å par rapport à l'axe Z. Une moyenne a ainsi été effectuée sur la totalité des cellules, ce qui a permis l'obtention du volume spécifique en fonction de l'axe Z, tel qu'il est illustré à la **Figure 54**.



**Figure 54.** Volume spécifique en fonction de l'axe des Z pour un film simulé.

Une fois le profil de volume spécifique obtenu, il est possible de calculer le volume spécifique moyen du centre du film en employant l'équation suivante :

$$V_{\text{Spécifique}} = 0.5 \cdot a \cdot \left( 1 - \tanh\left(\frac{Z - c}{b}\right) \right) \quad [5.1]$$

où  $a$  est la densité du film,  $c$  est l'épaisseur du film et  $b$  est un paramètre relié à la corrélation dans le film. Ces équations ont initialement été utilisées par Helfand et al. pour étudier leurs films (137, 138).

La deuxième méthode utilisée pour déterminer la valeur de la  $T_g$  est basée sur l'utilisation des graphiques d'énergie intermoléculaire en fonction de la température. Cette approche est justifiée puisque l'énergie intermoléculaire, en simulation atomistique, est traitée de manière radiale, c'est-à-dire qu'elle est dépendante de la distance entre les molécules et peut donc être reliée au volume libre. En effet, lorsque le volume libre au sein de la matrice polymère change en fonction de la température, il s'ensuit une variation de la distance moyenne entre les atomes. Ainsi, une variation de l'énergie intermoléculaire a

nécessairement lieu. Il est pertinent de mentionner que, tout récemment, Baschnagel et al. (132) ont obtenu des résultats cohérents en utilisant l'énergie intermoléculaire pour étudier la  $T_g$  des films de polymère.

## 5.3 Résultats et discussion

### 5.3.1 $T_g$ déterminée par le volume spécifique en fonction de la température (dilatométrie)

Les courbes dilatométriques obtenues pour le massif et les films sont présentées à la **Figure 55** pour le iPMMA et à la **Figure 56** pour le sPMMA. Les régressions présentées ne considèrent que les points en bas de la  $T_c$  (soit inférieurs à  $1.3 T_g$ ). L'exclusion de ces points demande une comparaison avec les résultats obtenus à l'aide de l'énergie intermoléculaire, les raisons de ce choix seront donc exposées dans la partie analyse (**section 5.3.3**).

On remarque aux **Figure 55** et **Figure 56** que le volume spécifique des films est inférieur à celui du massif, et ce pour toutes les températures. Ceci s'explique par le fait qu'un film peut occuper plus d'espace à cause des interfaces avec le vide, ce qui augmente son volume libre. La densité au milieu du film n'est pas la même que celle du massif puisque l'épaisseur de notre film (environ 2 nm) n'est pas suffisante pour rétablir la baisse de densité induite par l'interface polymère/air. En effet, pour un film libre simulé, l'épaisseur nécessaire pour rétablir les perturbations de densité est estimée à 10 Å (118) ou à la distance d'environ 1 UR ( $\approx 6$  Å) (127). On remarque également que l'erreur sur le volume spécifique sur les courbes est plus élevée pour les films que le massif. Ceci s'explique notamment par le fait que le volume spécifique a été déterminé en ayant recours à plus de manipulations mathématiques dans le cas des films. De plus, l'erreur sur le volume spécifique est plus élevée à basse température. Comme on peut le voir à la **Figure 57**, à 240 K le film est beaucoup moins homogène qu'à 800 K. Ceci résulte en des régressions

beaucoup moins précises aux basses températures et, par le fait même, à une incertitude plus élevée sur le volume spécifique. Ce problème ne survient pas avec le massif puisqu'en divisant le volume total de la cellule par la masse du polymère, on suppose que le volume spécifique est homogène au sein du système.

Les résultats du calcul des pentes moyennes sont consignés au **Tableau 7** pour les deux tacticités et les différentes masses molaires étudiées. Dans ce tableau, le coefficient  $\alpha_v$  est la pente moyenne en bas de  $T_g$  et  $\alpha_a$  celle en haut de la  $T_g$ . On voit qu'en moyenne, les pentes moyennes obtenues par simulation ( $\alpha_v \approx 165 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  et  $\alpha_a \approx 420 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) sont plus basses que les valeurs expérimentales ( $\alpha_v \approx 270 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  et  $\alpha_a \approx 555 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  (139)), mais restent dans le même ordre de grandeur. Cependant, l'accord est meilleur si les rapports des coefficients  $\alpha_a/\alpha_v$  simulés ( $\alpha_a/\alpha_v = 2,5$ ) et expérimentaux ( $\alpha_a/\alpha_v = 2,1$ ) sont comparés. La simulation du massif est donc tout de même représentative de l'expérience. Pour les films, le rapport  $\alpha_a/\alpha_v$  varie beaucoup en fonction des différentes cellules étudiées (de 2,37 à 5,42). Ceci s'explique par le fait que  $\alpha_a$  ( $621 \pm 29 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) est sensiblement le même pour chacune des simulations, ce qui n'est pas le cas pour  $\alpha_v$  ( $166 \pm 39 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ ). En effet, l'erreur étant grande sur la détermination du volume spécifique dans la phase vitreuse, il en résulte ainsi une plus grande variabilité du rapport des pentes. Un rapport plus grand pour le film indique que l'expansion du film est plus favorisée en fonction de la température que dans le cas du massif. Ceci s'explique par une plus grande part de volume libre au sein de celui-ci.

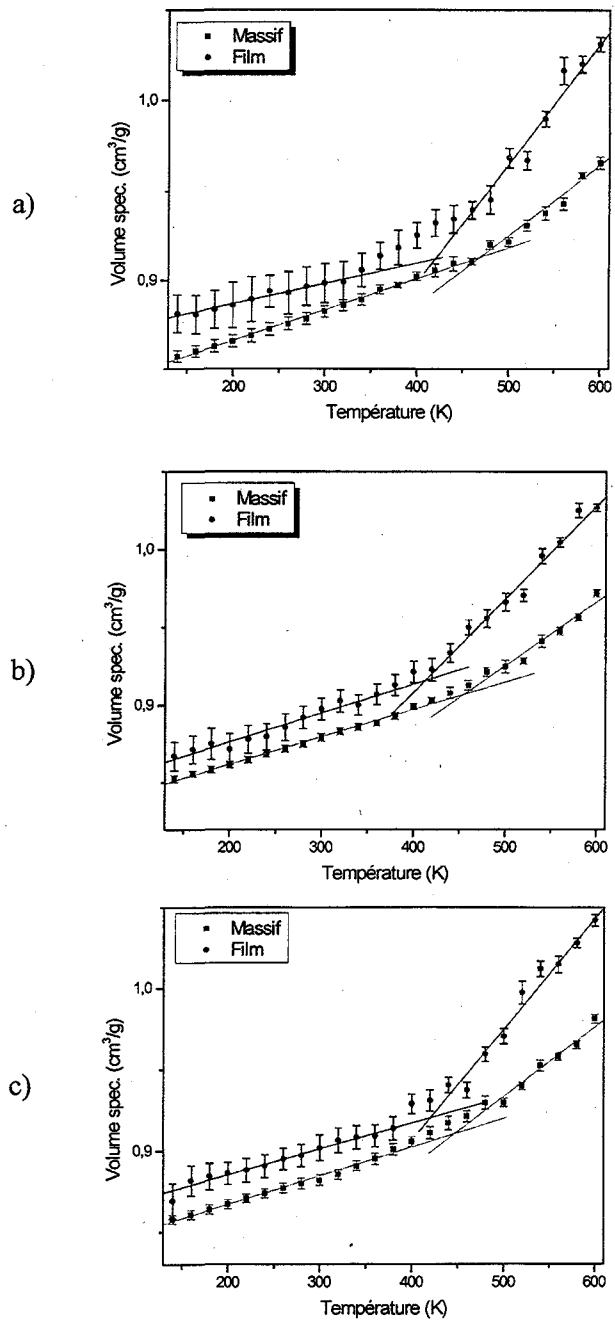
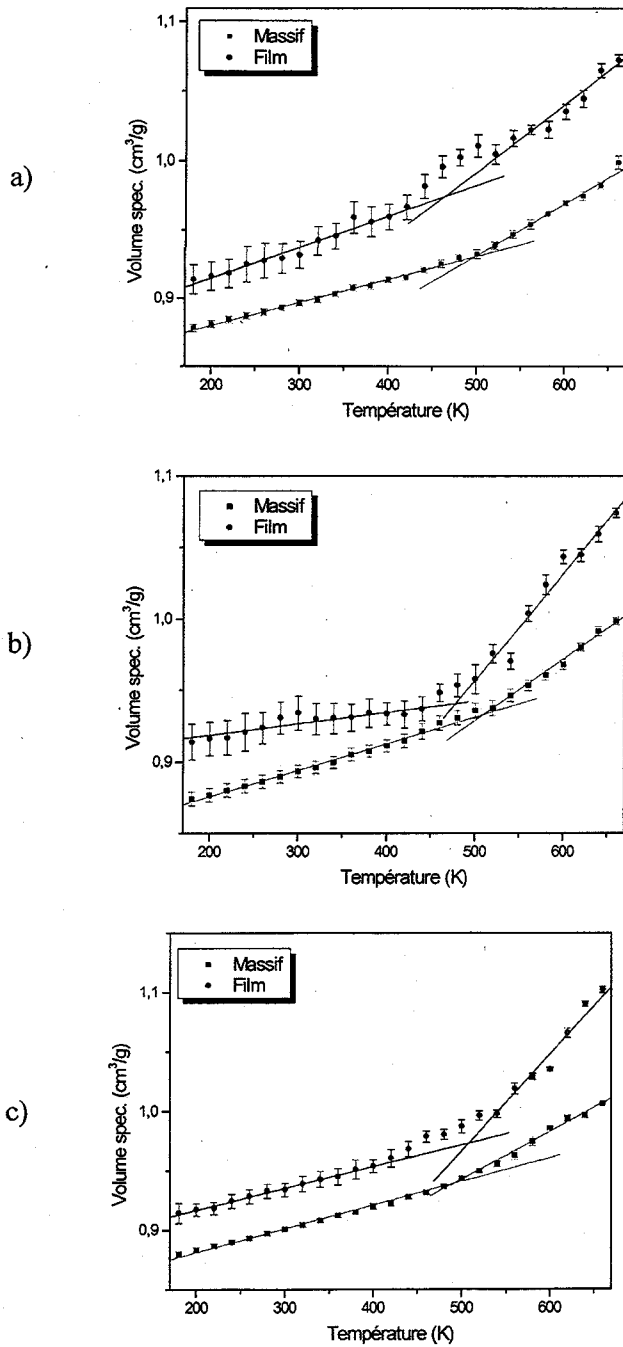
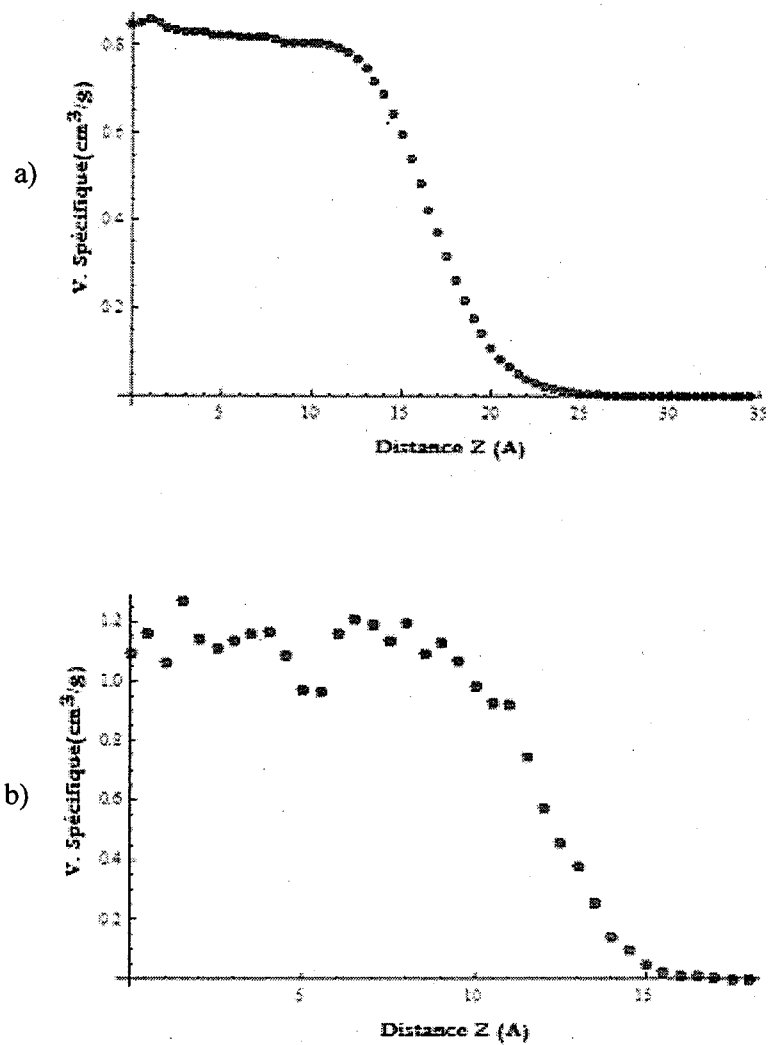


Figure 55. Courbes de dilatométrie obtenues pour le massif et les films de iPMMA de a) 100 UR, b) 2 x 50 UR, c) 4 x 25 UR.



**Figure 56.** Courbes de dilatométrie obtenues pour le massif et les films de sPMMA de a) 100 UR, b) 2 x 50 UR, c) 4 x 25 UR.





**Figure 57.** Volume spécifique moyen en fonction de l'axe Z pour un film de I1-100 à une température de : a) 800 K b) 240 K

Les données obtenues pour les  $T_g$  moyennes simulées sont présentées au **Tableau 8**. Si on compare les valeurs simulées de  $T_g$  pour le massif I1-100 et S1-100 (iPMMA : 460 K, sPMMA : 508 K) par rapport aux valeurs expérimentales (iPMMA : 318 K, sPMMA : 388 K (140)), on réalise qu'elles sont beaucoup trop élevées. Cette différence a préalablement été expliquée par le fait que la vitesse de refroidissement est excessivement rapide par rapport à celle de l'expérience par Soldera et al. (11). D'autre part, une différence de  $T_g$  de

48 ± 9 K entre le massif de I1-100 et S1-100 est observée par simulation, contre 70 K de manière expérimentale. Bien que la différence de  $T_g$  entre les deux isomères soit perceptible, notre valeur s'écarte de manière appréciable de la valeur expérimentale. Cette différence peut être causée par le fait que nos polymères simulés sont totalement amorphes, ce qui n'est pas le cas expérimentalement, sans oublier que notre représentation de l'espace des phases n'est pas sans écart avec l'expérimental. Finalement, la baisse de  $T_g$  induite par la baisse de la masse molaire pour le massif est notable pour le passage de 100 UR à 25 UR (iPMMA : - 35 ± 17 K, sPMMA : - 27 K ± 4). Pour le iPMMA, la différence expérimentale entre la chaîne de 100 UR et la chaîne de 25 UR est d'environ 10 K et de 25 K pour le sPMMA (141). Les valeurs expérimentales sont dans l'ordre de grandeur de la simulation, mais la valeur obtenue pour le iPMMA n'est pas très concluante, notamment à cause de l'écart type élevé sur la valeur.

L'analyse détaillée de la variation de  $T_g$  induite par la morphologie de film sera faite en détails dans la section analyse de ce chapitre. En effet, l'écart type étant généralement élevé pour cette méthode, une comparaison avec les données obtenues à partir de l'énergie intermoléculaire s'avère nécessaire pour mener une analyse éclairée.

**Tableau 7.** Résultats des pentes moyennes des courbes de dilatométrie du massif et des films pour les différentes masses molaires de iPMMA et de sPMMA.

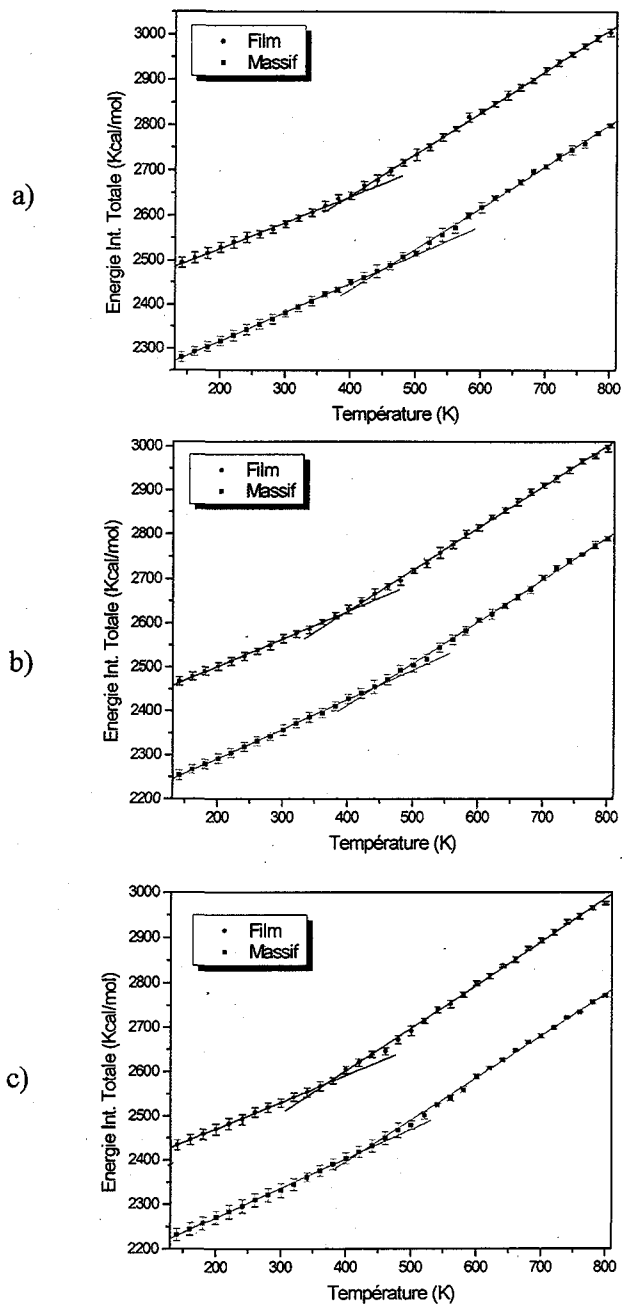
	Massif			Film		
	$\alpha_v$ ( $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g K}$ )	$\alpha_s$ ( $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g K}$ )	Rapport ( $\alpha_s / \alpha_v$ )	$\alpha_v$ ( $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g K}$ )	$\alpha_s$ ( $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g K}$ )	Rapport ( $\alpha_s / \alpha_v$ )
I1-100	166 ± 9	386 ± 1	2,35	117 ± 5	632 ± 29	5,42
I2-50	166 ± 2	407 ± 7	2,45	203 ± 7	629 ± 6	3,09
I4-25	160 ± 5	423 ± 12	2,65	165 ± 3	677 ± 15	4,10
S1-100	158 ± 4	425 ± 1	2,69	204 ± 17	484 ± 13	2,37
S2-50	160 ± 1	455 ± 7	2,84	122 ± 9	649 ± 9	5,34
S4-25	180 ± 2	422 ± 4	2,34	185 ± 7	653 ± 2	3,53

**Tableau 8.** Résultats des  $T_g$  moyennes pour le massif et les films obtenus à partir des courbes de dilatométrie pour les différentes masses molaires de iPMMA et de sPMMA.

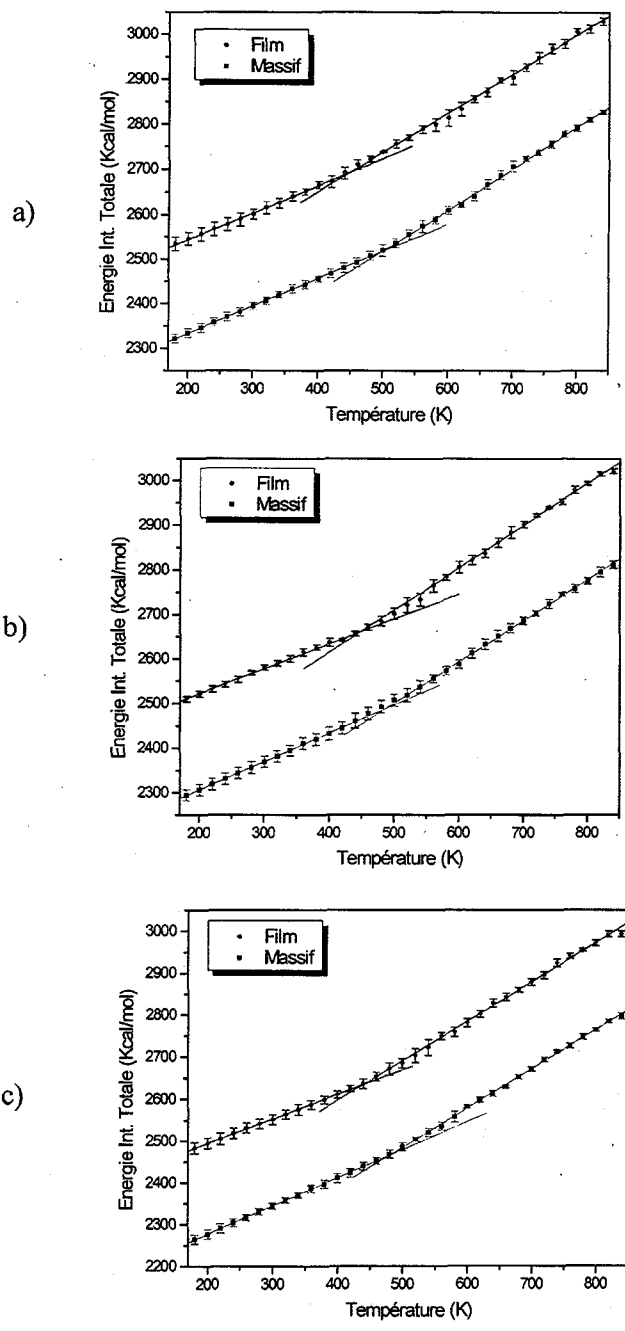
	$T_g$ du massif (K)	$T_g$ du film (K)	$\Delta T_g$ (K)
<b>I1-100</b>	$460 \pm 7$	$413 \pm 8$	$- 47 \pm 15$
<b>I2-50</b>	$441 \pm 4$	$425 \pm 4$	$- 16 \pm 8$
<b>I4-25</b>	$425 \pm 10$	$419 \pm 4$	$- 6 \pm 14$
<b>S1-100</b>	$508 \pm 2$	$451 \pm 18$	$- 57 \pm 20$
<b>S2-50</b>	$499 \pm 4$	$481 \pm 7$	$-18 \pm 11$
<b>S4-25</b>	$481 \pm 2$	$477 \pm 4$	$- 4 \pm 6$

### 5.3.2 $T_g$ déterminée par l'analyse de l'énergie intermoléculaire en fonction de la température

Les **Figure 58** et **Figure 59** montrent la variation de l'énergie intermoléculaire en fonction de la température pour le iPMMA et le sPMMA respectivement. On remarque que les courbes sont vraiment bien définies et que l'erreur sur chacun des points est relativement petite comparativement à la méthode basée sur le volume spécifique. L'énergie intermoléculaire est plus élevée dans le cas des films puisqu'il manque des interactions de Van Der Waals favorables près des interfaces polymère/vide.



**Figure 58.** Courbes d'énergie intermoléculaire obtenues pour le massif et les films de iPMMA de a) 100 UR, b) 2 x 50 UR, c) 4 x 25 UR.



**Figure 59.** Courbes d'énergie intermoléculaire obtenues pour le massif et les films de sPMMA de a) 100 UR, b) 2 x 50 UR, c) 4 x 25 UR.

Les pentes moyennes pour l'énergie intermoléculaire en fonction de la température sont présentés au **Tableau 9**. On remarque premièrement que l'incertitude relative sur les pentes  $\alpha_v$  et  $\alpha_a$  est nettement plus faible en utilisant l'énergie intermoléculaire ( $\alpha_v$ : 1%  $\alpha_a$ : 0,5 %) que le volume spécifique ( $\alpha_v$ : 10%,  $\alpha_a$ : 5 %). Ceci nous amène donc au fait que l'incertitude sur les mesures des films à partir de l'énergie intermoléculaire est beaucoup plus basse qu'avec la méthode des volumes spécifiques. En fait, elle est plus basse puisque la mesure de l'énergie intermoléculaire se fait de la même manière pour le massif et les films (ne dépend pas de la forme du système), ce qui n'est pas le cas pour le volume spécifique. Par contre, la détermination de la  $T_g$  par l'énergie intermoléculaire est moins sensible. En effet, le rapport  $\alpha_a/\alpha_v$  moyen est d'environ 1,5, comparativement à 2,5 pour le volume spécifique.

**Tableau 9.** Résultats des pentes moyennes des courbes d'énergie intermoléculaire du massif et des films pour les différentes masses molaires de iPMMA et de sPMMA.

	Massif			Film		
	$\alpha_v$ ( $10^{-2}$ kcal/K)	$\alpha_a$ ( $10^{-2}$ kcal/K)	Rapport ( $\alpha_a/\alpha_v$ )	$\alpha_v$ ( $10^{-2}$ kcal/K)	$\alpha_a$ ( $10^{-2}$ kcal/K)	Rapport ( $\alpha_a/\alpha_v$ )
I1-100	650 ± 2	930 ± 2	1,43	600 ± 6	909 ± 4	1,52
I2-50	669 ± 4	965 ± 5	1,44	642 ± 7	935 ± 5	1,46
I4-25	658 ± 7	973 ± 4	1,48	676 ± 13	969 ± 7	1,43
S1-100	611 ± 1	914 ± 3	1,50	590 ± 3	868 ± 7	1,47
S2-50	647 ± 4	923 ± 4	1,43	583 ± 5	964 ± 5	1,65
S4-25	671 ± 4	937 ± 2	1,40	601 ± 9	943 ± 5	1,57

Les données des  $T_g$  moyennes obtenues à partir de l'énergie intermoléculaire sont présentées au **Tableau 10**. Pour la  $T_g$  du massif, essentiellement les mêmes conclusions peuvent être tirées qu'à la section précédente. Notamment, la  $T_g$  simulée est plus élevée que la valeur expérimentale, elle baisse avec une réduction de la masse molaire (I1-100 à I4-25 : - 31 ± 7 K, S1-100 à S4-25 : - 17 ± 6 K) et elle diffère en fonction de la tacticité (- 39 ± 6 K). Étant donné le bon accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes (-6 K

d'écart moyen) et que l'explication de ces résultats a été donnée à la section précédente, les explications ne seront pas répétées ici.

Les résultats des  $\Delta T_g$  de film étant maintenant obtenus pour les deux méthodes, il seront comparés et analysés à la prochaine section.

**Tableau 10.** Résultats des  $T_g$  moyennes pour le massif et les films obtenus à partir des courbes d'énergie intermoléculaire pour les différentes masses molaires de iPMMA et de sPMMA.

	$T_g$ du massif (K)	$T_g$ de film (K)	$\Delta T_g$ (K)
<b>I1-100</b>	460 ± 3	402 ± 4	- 58 ± 7
<b>I2-50</b>	455 ± 4	410 ± 7	- 45 ± 11
<b>I4-25</b>	429 ± 4	400 ± 6	- 29 ± 10
<b>S1-100</b>	499 ± 3	444 ± 4	- 55 ± 7
<b>S2-50</b>	493 ± 5	474 ± 3	-19 ± 8
<b>S4-25</b>	482 ± 3	455 ± 4	- 27 ± 7

### 5.3.3 Analyse des résultats sur la variation du $\Delta T_g$ induite par la morphologie de film

Les variations de  $T_g$  par rapport à la  $T_g$  du massif (que l'on dénotera  $\Delta T_g$  de film) pour le volume spécifique et l'énergie intermoléculaire sont présentées au **Tableau 11**. Les  $\Delta T_g$  de film déterminés en incluant et en excluant les valeurs de températures au-dessus de  $T_c$  ( $T_c \sim 1.3 T_g$ ) y sont également inclus. Il est maintenant possible de justifier l'exclusion des points au-dessus de  $T_c$  lors de la détermination de la  $T_g$  par la méthode des volumes spécifiques. Deux raisons principales justifient cette exclusion. Premièrement, on remarque que pour S1-100, la  $T_g$  de film augmente drastiquement pour cette méthode, ce qui va totalement à l'encontre du fait que l'on doit observer une diminution de la  $T_g$  pour un film

libre (126-131). De plus, si on compare les trois procédures pour déterminer  $\Delta T_g$ , on constate que la corrélation entre le volume spécifique excluant les points au-dessus de  $T_c$  et l'énergie intermoléculaire (écart moyen de 15 K) est vraiment beaucoup plus basse que si on compare le volume spécifique incluant tous les points avec ce dernier (écart moyen de 43 K). Baschnagel et al. (127) ont déjà remarqué que le fait d'exclure les points à plus haute température permet d'obtenir des  $T_g$  plus cohérentes, mais l'exclusion n'était pas justifiée par la présence de la  $T_c$ . Au niveau expérimental, ce genre de phénomène n'est probablement pas observé puisqu'en simulation des températures beaucoup plus élevées sont atteintes (i.e. 800 K). Pour ces raisons, notre analyse détaillée du comportement de film ne portera que sur nos résultats du volume spécifique excluant les points au-dessus de  $T_c$  et d'énergie intermoléculaire.

**Tableau 11.** Résultats obtenus pour le  $\Delta T_g$  de film par dilatométrie (en considérant les points à  $T > T_c$  et en les excluant) et par l'énergie intermoléculaire.

	$\Delta T_g$ de film (K) Volume spécifique $T > T_c$ inclus	$\Delta T_g$ de film (K) Volume spécifique $T > T_c$ exclus	$\Delta T_g$ de film (K) Énergie intermoléculaire
<b>I1-100</b>	- 65 ± 15	- 47 ± 15	- 58 ± 7
<b>I2-50</b>	5 ± 10	- 16 ± 8	- 45 ± 11
<b>I4-25</b>	-1 ± 15	- 6 ± 14	- 29 ± 10
<b>S1-100</b>	84 ± 7	- 57 ± 20	- 55 ± 7
<b>S2-50</b>	4 ± 7	- 18 ± 11	- 19 ± 8
<b>S4-25</b>	8 ± 17	- 4 ± 6	- 27 ± 7

La baisse de  $T_g$  obtenue par les deux méthodes pour I1-100 et S1-100 est de 50 K en moyenne. Au niveau expérimental, pour des films libres de PMMA, la baisse de  $T_g$  par rapport au massif pour un film de 15 nm de basse masse molaire est de ~ 30 K (71). Nos films ayant une épaisseur d'environ 2 nm, nos résultats sont tout de même en accord avec



l'expérience puisque la baisse de  $T_g$  est du même ordre de grandeur et qu'elle est plus importante que 30 K (le film étant plus petit). D'autre part on observe que la  $\Delta T_g$ , dans la mesure de notre incertitude, est pratiquement indépendant de la tacticité. La différence est de -1 K en moyenne en dilatométrie et de - 13 K en moyenne en utilisant l'énergie intermoléculaire. Bien que la différence soit plus importante avec cette dernière méthode, l'erreur sur les  $T_g$  se situant près de 10 K, elle ne nous permet pas d'admettre qu'il y a une différence notable induite par la tacticité par rapport au  $\Delta T_g$  de film. Au niveau expérimental, comme on l'a montré au chapitre 2, plusieurs expériences ont été effectuées sur les films de PMMA supportés (53, 57, 69), mais très peu sur les films libres de PMMA (71). On peut voir dans l'expérience de Roth et al. (71) que la  $T_g$  de film libre diminue sensiblement de la même valeur pour du PMMA atactique par rapport au massif (- 12 K pour un film de 25 nm) et syndiotactique (- 13 K pour un film de 25 nm). Bien que ce parallèle semble indicateur de l'indépendance du  $\Delta T_g$  de film par rapport à la tacticité, le fait que les deux expériences aient été effectuées avec deux masses molaires différentes ne nous permet pas de conclure de manière définitive. Par contre, Grohens et al. (53, 69) ont montré une influence notable de la tacticité sur la variation du  $\Delta T_g$  de film pour du PMMA supporté sur de la silice (iPMMA : augmentation sPMMA : diminution). Nos résultats, étant indépendants de la tacticité, nous permettent d'éliminer l'hypothèse d'une contribution inhérente à la variation du  $\Delta T_g$  induite par le confinement de chaîne de différente tacticité. Ceci appuie donc l'importance des interactions spécifiques dans l'explication de ce comportement.

Il est également intéressant d'analyser le comportement de nos systèmes simulés par rapport à la masse molaire. En effet, notre masse molaire la plus élevée, qui est de 10 kg/mol pour 100 UR, est beaucoup plus basse que la masse molaire critique  $M_w^*$  du PMMA ( $\sim 236 \pm 25$  kg/mol (71)). Il est important de noter qu'à partir de cette masse, il ne devrait plus y avoir de variation de la  $T_g$  par rapport au massif selon le régime des hautes masses molaires présenté au chapitre 2. Ceci indique donc que nos systèmes simulés devraient se situer dans le régime de réduction de la  $T_g$  associé aux basses masses molaires. Tel que montré au chapitre 2, dans ce régime, la réduction est indépendante de la masse molaire et suit l'équation 2.1. Pourtant, tout comme pour le régime des hautes masses

molaires, nos  $\Delta T_g$  de films simulés semble diminuer, voire disparaître, avec une diminution de la masse molaire. Cette diminution est beaucoup plus marquée pour la méthode avec le volume spécifique ( $\sim -40$  K au  $\Delta T_g$  de 100 UR à 25 UR) qu'avec l'énergie intermoléculaire ( $\sim -25$  K au  $\Delta T_g$  de 100 UR à 25 UR). Ce comportement semble, à première vue, contradictoire avec ce qui est obtenu au niveau expérimental. Cependant, comme on l'a mentionné au chapitre 2, la théorie de De Gennes (60) montre que ce n'est pas la masse molaire qui est importante, mais bien la longueur relative de la chaîne par rapport à l'épaisseur du film. Pour ce faire, le  $R_g$  des chaînes et l'épaisseur des films ont été évalués à 300 K. Le  $R_g$  a été déterminé comme une valeur moyennée dans le temps à 300 K pour les chaînes dans le massif à partir de l'équation suivante :

$$R_g = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i - r_m) \quad [5.2]$$

où  $r_m$  est la position du centre de masse,  $N$  est le nombre total d'atome et  $r_i$  est la position de l'atome  $i$ . Comme on peut le voir dans le **Tableau 12**, le  $R_g$  des chaînes est toujours de l'ordre de l'épaisseur du film, même pour les petites masses molaires ( $\sim 80$  % pour 100 UR à  $\sim 45$  % pour 25 UR de l'épaisseur du film). On peut comparer ces résultats au comportement expérimental à l'aide d'une estimation théorique du  $R_g$  pour un polymère purement statistique :

$$R_g^2 = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle = \frac{1}{6} C_\infty n l^2 \quad [5.3]$$

où  $r$  est la distance tête à queue moyenne,  $c_\infty$  est la constante de rigidité ( $\sim 7$  pour le PMMA atactique),  $n$  est le nombre de segments et  $l$  est la longueur d'un segment. À partir de cette équation et en considérant que  $l = 2,47$  Å (calculé à partir de la géométrie associée à la chaîne carbonée principale), on peut estimer le  $R_g$  du PMMA de différentes masses molaires. En comparant les **Figure 33 a) et b)**, on voit que la transition entre le régime des

basses et hautes masses molaires devrait se produire entre 159 kg/mol et 509 kg/mol. Sur la **Figure 33 b**), on voit qu'une baisse de la  $T_g$  est visible pour 509 kg/mol à partir d'une épaisseur  $\sim 90$  nm. Le  $R_g$  estimé pour cette  $M_w$  à partir de l'équation 5.2 est  $\sim 18,7$  nm, ce qui correspond à 21 % de l'épaisseur du film. Le même genre de raisonnement peut être appliqué pour les données du PS présentées à la **Figure 21**. On trouve ainsi que, pour les grandes masses molaires, une déviation dans la  $T_g$  est obtenue pour un pourcentage de l'épaisseur du film d'environ 30 %. Le  $R_g$  de nos chaînes se situant dans un pourcentage de 45 % à 80 % de l'épaisseur du film, nos résultats sont, de manière relative, en cohérence avec le comportement pour les grandes masses molaires. Ce fait peut expliquer en partie la raison pour laquelle on obtient une dépendance du  $\Delta T_g$  de film pour une  $M_w$  plus basse que  $M_w^*$ . Nos résultats supportent donc la théorie de De Gennes en montrant l'importance du confinement des polymères sur la  $T_g$  lorsque les chaînes ont une longueur de l'ordre de l'épaisseur du film.

**Tableau 12.** Rayons de giration moyens des chaînes et épaisseurs moyennes des films à 300 K pour le iPMMA et le sPMMA.

	$R_g$ (Å)	Épaisseur du film (Å)
I1-100	$19 \pm 2$	$25,0 \pm 0,2$
I2-50	$15 \pm 2$	$24,8 \pm 0,2$
I4-25	$11 \pm 1$	$25,0 \pm 0,2$
S1-100	$19 \pm 2$	$26,0 \pm 0,2$
S2-50	$14 \pm 2$	$25,6 \pm 0,2$
S4-25	$12 \pm 1$	$25,6 \pm 0,2$

## CONCLUSION

Deux buts principaux étaient poursuivis dans ce mémoire. Dans un premier temps, il s'agissait de continuer les études déjà entamées par Soldera et al. (6-12) dans le massif du PMMA en y appliquant la théorie de la MCT. Dans un deuxième temps, l'objectif était d'appliquer la méthode initialement développée dans le massif sur un nouveau type de système : les films. Dans un éventail plus large, nous avons tenté de mieux comprendre le comportement des polymères à l'approche de la transition vitreuse dans le massif et dans les films.

Pour conduire ces études, la simulation atomistique a été employée. Afin de faire une analyse représentative de l'espace des phases, les configurations initiales ont été créées selon la méthode proposée par Theodorou et Suter (96) et sélectionnées selon un critère de distance tête à queue. Ces configurations ont ensuite été équilibrées par un recuit simulé à l'aide de la méthode initialement proposée par Metatla (13). Ces configurations équilibrées ont ensuite été utilisées pour mesurer les propriétés d'intérêt, soit la  $T_g$  et la  $T_c$ . Afin d'effectuer une analyse impartiale des données obtenues, une analyse statistique des diverses régressions linéaires obtenues a été développée.

Les analyses effectuées ont montré que la  $T_c$  est observable dans nos systèmes polymériques à une température supérieure à la  $T_g$ , soit environ  $\sim 1,2 T_g$ . L'existence de la  $T_c$  a tout d'abord été mise en évidence par un changement de comportement dans la variation des coefficients de diffusion en fonction de la température (à l'aide du DQM). C'est cette méthode qui est généralement utilisée dans la littérature pour mesurer la  $T_c$  des polymères. Il a par la suite été montré que le logarithme de la fréquence du nombre de transitions des angles dièdres en fonction de l'inverse de la température peut également être utilisé pour évaluer la  $T_c$ . À la suite d'analyse de l'incertitude sur les résultats obtenus, il est apparu claire que la  $T_c$  se produit lorsque l'énergie nécessaire pour les transitions des angles dièdres devient de l'ordre de l'énergie thermique.

Les études effectuées sur les films libres de PMMA ont montré qu'une baisse perceptible de  $T_g$  ( $\sim - 50$  K pour I1-100 et S1-100) est obtenue par SA pour des films très minces ( $\sim 2$  nm). Bien qu'aucun film expérimental ne soit aussi mince, la baisse obtenue est du même ordre de grandeur que celle obtenue expérimentalement ( $\sim - 30$  K pour un film de 15 nm). Il a été conclu que, dans la mesure de notre incertitude, la variation de la  $T_g$  induite par la morphologie de film est indépendante de la tacticité. Étonnamment, les résultats obtenus pour la  $T_g$  des films dans ce mémoire sont dépendants de  $M_w$ , bien que notre  $M_w$  la plus élevée soit considérée expérimentalement comme étant une très basse  $M_w$ . Ce fait inusité a été attribué au fait que nos films ont une épaisseur très petite et que le  $R_g$  de nos chaînes de polymères est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du film. Nos résultats rejoignent donc la théorie de De Gennes, qui veut que ce soit la grandeur relative de la chaîne vis-à-vis de l'épaisseur du film qui soit importante, et non la valeur absolue de la masse molaire.

Ce travail complète et soutient les travaux de Metatla (13), qui montre que la SA est une méthode adaptée pour étudier le problème de la transition vitreuse. Pour nos travaux futurs, il pourrait être intéressant d'étudier plus en détails la surface de potentiel d'énergie et son influence sur le comportement des polymères à l'approche de la  $T_c$ . De plus, il serait grandement pertinent de poursuivre nos études sur la dépendance de la  $T_g$  des films polymère en fonction de  $M_w$  pour montrer que nos résultats suivent la relation exprimée par l'équation 2.5. Ceci permettrait ainsi de renforcer la théorie de De Gennes.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 L.H.SPERLING, *Introduction to Physical Polymer Science* John Wiley & Sons, Ins., New York (2001).
- 2 J.H.GIBBS, E.A.DIMARZIO, *J. Chem. Phys.* **28**, 373 (1958).
- 3 W. GÖTZE, *Aspects of Structural Glass Transition*, Elsevier Science Publishers (1991).
- 4 S. H. CHONG, M. FUCHS, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 185702-1 (2002).
- 5 J.A. FORREST, K. DALNOKI-VERESS, *Adv. Coll. Int. Sci.* **94**, 167 (2001).
- 6 A. SOLDERA, Y. GROHENS, *Macromolecules* **35**, 722 (2002).
- 7 A. SOLDERA, *Polymer* **43**, 4269 (2002).
- 8 A. SOLDERA, *Macromol. Symp.* **133**, 21 (1998).
- 9 A. SOLDERA, N. METATLA, *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* **36**, 521 (2005).
- 10 N. METATLA, A. SOLDERA, *Molecular Simulation* **32**, 7 (2006).
- 11 A. SOLDERA, N. METATLA, *Phys. Rev. E* **74**, 061083 (2006).
- 12 N. METATLA, A. SOLDERA, *Macromolecules* **40**, 9680 (2007).
- 13 N. METATLA, *Approche atomistique de la transition vitreuse au sein de polymères vinyliques stéréoréguliers*, Sherbrooke (2008).
- 14 S. SAITO, T. NAKAJIMA, *J. Appl. Pol. Sci.* **2**, 93 (1959).
- 15 W. KNAPPE, H.J. OTT, *Coll. Pol. Sci.* **255**, 837 (1977).
- 16 K. SCHNEIDER, W. SCHENK, *Plaste and Kautschuk* **33**, 212 (1986).
- 17 Y. WADA, H. HIROSE, *J. Phys. Soc. Jpn.* **14**, 1064 (1959).
- 18 S. KRIMM, A.V. TOBOLSKY, *Textile Research Journal* **21**, 805 (1951).
- 19 T. G. FOX, P. J. FLORY, *J. Appl. Phys.* **21**, 581 (1950).
- 20 T. G. FOX, P. J. FLORY, *J. Polym. Sci.* **14**, 315 (1954).
- 21 A.J. KOVACS, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* **3**, 394 (1963).
- 22 G.P. JOHARI, *J.Chem. Phys.* **58**, 1766 (1973).
- 23 K.L.NGAI, *Comments Solid State Phys.* **9**, 127 (1979).
- 24 K.L.NGAI, *Comments Solid State Phys.* **9**, 141 (1980).
- 25 A. DEKMEZIAN, D. E. AXELSON, J. J. DECHETER, B. BORAH, L.

- MANDELKERN, J. Polym. Sci. **23**, 367 (1985).
- 26 G. ADAM, J. H. GIBBS, J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).
- 27 W. KAUZMANN, Chem. Rev. **43**, 5 (1948).
- 28 P. ATKINS, J. DE PAULA, *Physical Chemistry* Oxford University Press, (2009).
- 29 A.I.MILCHEV, C.R. Acad. Bulg. Sci. **36**, 1415 (1983).
- 30 E. A. DIMARZIO, A.J.M.YANG, J. Res. Natio. Inst. Stand. Tech. **102**, 135 (1997).
- 31 C. A. ANGELL, Current Opinion in Solid State and Material Science **1**, 578 (1996).
- 32 C. A. ANGELL, Series on Direction in Condensed Matter Physics **17**, 1 (2000).
- 33 K. BINDER, J. BASCHNAGEL, W. PAUL, Prog. Polym. Sci. **28**, 115 (2003).
- 34 S. KUSHEV, W. PAUL, Phys. Rev. E **67**, 021806 (2003).
- 35 W. KOB, H. C. ANDERSEN, Phys. Rev. E **51**, 4626 (1995).
- 36 W. GÖTZE, L. SJÖGOREN, Phys. Rev. A **43**, 5442 (1991).
- 37 J.-L. BARRAT, A. LATZ, J. Phys. : Condens. Matter **2**, 4289 (1990).
- 38 M. NAUROTH, W. KOB, Phys. Rev. E **55**, 657 (1997).
- 39 A. YOSHIMORI, T. ODAGAKI, J. Chem. Soc. Jap. **74**, 1206 (2005).
- 40 K. S. SCHWEIZER, E. SALTZMAN, J. Chem. Phys. **121**, 1984 (2004).
- 41 J. GERARDIN, S. MOHANTY, U. MOHANTY, J. Chem. Phys. **119**, 4473 (2003).
- 42 J. L.KEDDIE, R. A. L. JONES, R. A. CORY, Europhys. Lett. **27**, 59 (1994).
- 43 R.A.L. JONES, R.W.RICHARDS, Polymers at Surfaces and Interfaces, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1999).
- 44 J.A. FORREST, K. DALNOKI-VERESS, Adv. Coll. Int. Sci. **94**, 167 (2001).
- 45 K. DALNOKI-VERESS, J. A. FORREST, Phys. Rev. E **63**, 031801 (2001).
- 46 J. A. FORREST, K. DALNOKI-VERESS, Phys. Rev. Lett **77**, 1996 (2002).
- 47 J. A. FORREST, K. DALNOKI-VERESS, Phys. Rev. E **56**, 5705 (1997).
- 48 J. A. FORREST, J. MATTSSON, Phys. Rev. E **61**, 5187 (2000).
- 49 K. FUKAO, Y. MIYAMOTO, Phys. Rev. E **61**, 1743 (2000).
- 50 G. B. DEMAGGIO, W. E. FRIEZE, Phys. Rev. Lett. **78**, 1524 (1997).
- 51 M. EFFREMOV, J. T. WARREN, E. A. OLSON, M. ZHANG, A. T. KWAN, L. H. ALLEN, Macromolecules **35**, 1481 (2002).
- 52 L. QIFENG, H. RUI, I. J. CHEAH, K. C. CHOU, J. Phys Chem. B **112**, 694 (2008).

- 53 Y. GROHENS, L. HAMON, G. REITER, A. SOLDERA, Y. HOLL, *Eur. Phys. J. E* **8**, 217 (2002).
- 54 K. FUKAO, Y. MIYAMOTO, *Europhys. Lett.* **46**, 649 (1999).
- 55 W. E. WALLACE, J.H. VAN ZANTEN, W. WU, *Phys. Rev. E* **52**, R3329 (1995).
- 56 J. H. VAN ZANTEN, W. E. WALLACE, W. WU, *Phys. Rev. E* **53**, R2053 (1996).
- 57 J. L. KEDDIE, R. A. L. JONES, R. A. CORY, *Faraday Discussion* **98**, 219 (1994).
- 58 C. J. ELLISON, J. M. TOKELSON, *Nature Mater.* **2**, 695 (2003).
- 59 K. FUKAO, Y. MIYAMOTO, S. UNO, Y. MIYAMOTO, A. HOSHINO, H. MIYAJI, *Phys. Rev. E* **64**, 051807 (2001).
- 60 P. G. DE GENNES, *Eur. Phys. J. E* **2**, 201 (2000).
- 61 <http://www.plexiglass.fr/info.htm>.
- 62 M.VACATELLO, P. J. FLORY, *Macromolecules* **19**, 10 (1986).
- 63 P. R. SUNDARAJAN, *Macromolecules* **19**, 6 (1986).
- 64 A. DE BOER, G. O. R. ALBERDA VAN EKENSTEIN, G. CHALLA, *Polymer* **16**, 930 (1975).
- 65 H. KUSAYAMA, M. TAKASE, Y. HIGASHIHATA, T. HSIUING-TO, Y. CHATANI, Y. TAKODORO, *Polymer* **23**, 1256 (1982).
- 66 J.A.SHETTER, *J.Pol. Sci. Part B : Pol. Lett.* **1**, 201 (1962).
- 67 F.E. KAREY, W.J. MACKNIGHT, *Macromolecules* **1**, 537 (1968).
- 68 E.V.THOMPSON, *J. Polym. Sci.* **4**, 199 (1966).
- 69 Y. GROHENS, M. BROGLY, C. LABBE, M.-O. DAVID, J. SCHULTZ, *Langmuir* **14**, 5912 (1998).
- 70 K. FUKAO, *Eur. Phys. J. E* **12**, 119 (2003).
- 71 C. B. ROTH, A. POUND, S.W. KAMP, C. A. MURRAY, J. R. DUTCHER, *Eur. J. Phys. E* **20**, 441 (2006).
- 72 G. VIGNAUD, J.-F. BARBEAU, A. GIBEAUD, Y. GROHENS, *Langmuir* **21**, 8601 (2005).
- 73 W. UNGER, W. POSSART, *Phys. Stat Sol.* **114**, K175 (1989).
- 74 A. H. M. SONDAG, M. C. RASS, *Polymer* **32**, 1917 (1991).
- 75 Y. GROHENS, M. BROGLY, C. LABBE, J. SCHULTZ, *Polymer* **38**, 5913 (1997).



- 76 P. CARRIERE, Y. GROHENS, J. SPEVACEK, J. SCHULTZ, *Langmuir* **16**, 5051 (2000).
- 77 P. RYCKAERT, A. BELLEMANS, *Chem. Phys. Lett.* **30**, 123 (1975).
- 78 R. J. JOE, *Computer Simulation of Polymers*, Prentice-Hall, New York (1991).
- 79 R. H. BOYD, P. V. K. KANT, *Macromolecules* **24**, 4078 (1991).
- 80 R. J. JOE, D. RIGBY, H. FURUYA, H. TAKEUCHI, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* **203**, 535 (1992).
- 81 P. V. K. PANT, J. HAN, G. D. SMITH, R. H. BOYD, *J. Chem. Phys.* **99**, 597 (1993).
- 82 J. HAN, R. H. GEE, R. H. BOYD, *Macromolecules* **27**, 7781 (1994).
- 83 L. VERLET, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- 84 W. D. CORNELL, P. CIEPLAK, C. BAYLY, I. R. GOULD, K. M. MERZ, D. M. FERGUSON, D. C. SPELLMEYER, T. FOX, J. W. COLDWELL, P. A. KOLLMAN, *J. Am. Soc.* **117**, 5179 (1995).
- 85 W. L. JORGENSEN, J. TIRADO-RIVES, *J. Am. Soc.* **110**, 1657 (1988).
- 86 W. L. JORGENSEN, D. L. MAXWELL, *J. Am. Soc.* **118**, 1657 (1996).
- 87 B. R. BROOKS, R. E. BRUCCOLERI, B. D. OLAFSON, D. J. STATES, S. SWAMINNATHAN, M. KARPLUS, *J. Comp. Chem.* **4**, 187 (1983).
- 88 S. L. MAYO, B. D. OLAFSON, W. A. GODDARD III, *J. Phys. Chem.* **94**, 8897 (1990).
- 89 H. SUN, S. J. MUMBY, J. R. MAPLE, A. T. HAGLER, *J. Phys. Chem.* **99**, 5873 (1995).
- 90 H. SUN, *J. Phys. Chem.* **102**, 7338 (1998).
- 91 N. L. ALLINGER, J. T. SPRAGUE, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3893 (1973).
- 92 [http://lammps.sandia.gov/doc/pair\\_modify.html](http://lammps.sandia.gov/doc/pair_modify.html)
- 93 HOCKEY, EASTWOOD, *Computer Simulation Using Particles* Adam Hildiger, New York (1989).
- 94 W. G. HOOVER, *Phys. Rev.* **A31**, 1695 (1985).
- 95 W. G. HOOVER, *Phys. Rev.* **A34**, 2499 (1986).
- 96 D. N. THEODOROU, U. W. SUTER, *Macromolecules* **19**, 139 (1986).
- 97 S. KIRKPATRICK, C. D. GELATT, M. P. VECCHI, *Sciences* **220**, 671 (1983).

- 98 W.H. PRESS, *Numerical Recipes in C++ : The art of Scientific Computing* Cambridge University Press, New York (2002).
- 99 A. VAN ZON, S. W. DE LEEUW, Phys. Rev. E. **58**, R4100 (1998).
- 100 C. BENNEMAN, J. BASCHNAGEL, W. PAUL, Eur. Phys. J. B **10**, 323 (1999).
- 101 A. VAN ZON, S. W. DE LEEUW, Phys. Rev. E. **60**, 6942 (1999).
- 102 S. KRUSHEV, W. PAUL, Phys. Rev. E **67**, 021806 (2003).
- 103 A. V. LYULIN, N. K. BALABAEV, Macromolecules **35**, 9595 (2002).
- 104 A. V. LYULIN, A. J. MICHELS, Macromolecules **35**, 1463 (2002).
- 105 S. J. ANTONIADIS, C. T. SAMARA, D. N. THEODOROU, Macromolecules **31**, 7944 (1998).
- 106 S. J. ANTONIADIS, C. T. SAMARA, D. N. THEODOROU, Macromolecules **32**, 8635 (1998).
- 107 R. H. BOYD, S. U. BOYD, Macromolecules **34**, 7219 (2001).
- 108 R. H. BOYD, R. K. BHARADWAJ, J. Chem. Phys. **114**, 5061 (2001).
- 109 R. H. BOYD, R., W. JIN, Polymer **43**, 503 (2002).
- 110 P. J. FLORY, J. A. P. **21**, 581 (1950).
- 111 <http://lammps.sandia.gov/index.html>.
- 112 S. J. PLIMPTON, J. Comp. Phys. , **117**, 1 (1995).
- 113 H. A. SOLUNOV, J. Non-Cryst. Sol. **352**, 4871 (2006).
- 114 S. SASTRY, P. G. DEBENEDETTI, F. H. STILLINGER, Letters to Nature **393**, 554 (1998).
- 115 W.G. MADDEN, J. Chem. Phys. **72**, 1405 (1987).
- 116 K.F. MANSFIELD, D. N. THEODOROU, Macromolecules **23**, 4430(1990).
- 117 K.F. MANSFIELD, D. N. THEODOROU, Macromolecules **24**, 6283 (1991).
- 118 Y. ZHAN, W.L. MATTICE, Macromolecules **27**, 7056 (1994).
- 119 S. MISRA, W.L. MATTICE, J. Comp. Aided Mat. Des. **2**, 101 (1995).
- 120 A.S.ITJANKAR, U. NATARAJAN, Polymer **45**, 1373 (2004).
- 121 K.F. MANSFIELD, D. N. THEODOROU, Macromolecules **22**, 3143 (1989).
- 122 I. BITSANIS, G. HADZIOANNOU, J. Chem. Phys. **92**, 3827 (1989).
- 123 K.F. MANSFIELD, D. N. THEODOROU, Macromolecules **24**, 4295 (1991).

- 124 J.BASCHNAGEL, K.BINDER, *Macromolecules* **28**, 6808 (1995).
- 125 K. BINDER, A.MILCHEV, *J. Comp. Aided Mat. Des.* **9**, 33 (2002).
- 126 J.A. TORRES, P.F.NEALEY, J. J. DE PABLO, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3221 (2000).
- 127 J.BASCHNAGEL, S. PETER, H. MEYER, *J. Pol. Sci.* **44**, 2951 (2006).
- 128 J.BASCHNAGEL, S. PETER, H. MEYER, R. SEEMAN, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205119 (2007).
- 129 G.M. XHU, W.L. MATTICE, *J. Chem. Phys.* **118**, 5241 (2003).
- 130 H. MORITA, K. TANAKA, T. KAJIYAMA, T. NISHI, M. DOI, *Macromolecules* **39**, 6233 (2006).
- 131 A.R.C. BALJON, M.H.M. VAN VEERT, R. B. DEGRAAF, R. KHARE, *Macromolecules* **38**, 2391 (2005).
- 132 J.BASCHNAGEL, H. MEYER, S. PETER, *J. Chem. Phys.* **131**, 014902 (2009).
- 133 J.BASCHNAGEL, S. NAPOLITANO, S. PETER, M. WÜBBENHORST, *Macromolecules* **41**, 7729 (2008).
- 134 J.BASCHNAGEL, B.F.VARNIK, *International Journal of Modern Physics C* **13**, 799 (2002).
- 135 J.BASCHNAGEL, B.F.VARNIK, *J.Non-Cryst. Sol.*, 524 (2002).
- 136 J.BASCHNAGEL, S. PETER, H. MEYER, *J. Chem. Phys.* **131**, 014903 (2009).
- 137 E.HELFAND, Y. TAGAMI, *J. Chem. Phys.* **56**, 3592 (1972).
- 138 E.HELFAND, Y. TAGAMI, *J. Chem. Phys.* **57**, 1812 (1972).
- 139 O. OLABISI, R. SIMBA, *Macromolecules* **8**, 206 (1975).
- 140 J.A.SHETTER, *J.Pol. Sci. Part B : Pol. Lett.* **1**, 201 (1962).
- 141 K. UTE, N. MITAYAKE, *Polymer* **36**, 1415 (1995).