

Titre: Étude des propriétés de surface et des propriétés rhéologiques des
mélanges polymères thermotropes

Auteur: Maria Gabriela Tovar Hernández

Date: 2001

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Tovar Hernández, M. G. (2001). Étude des propriétés de surface et des propriétés
rhéologiques des mélanges polymères thermotropes [Thèse de doctorat, École
Citation: Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/8879/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/8879/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Pierre Carreau, & Henri P. Schreiber
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE ET DES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES
DES MÉLANGES POLYMÈRES THERMOTROPES**

**MARIA GABRIELA TOVAR HERNÁNDEZ
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

**THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph. D.)
(GÉNIE CHIMIQUE)**

AVRIL 2001

© Maria Gabriela Tovar Hernández, 2001.



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

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

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

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

0-612-65551-2

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE ET DES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES
DES MÉLANGES POLYMÈRES THERMOTROPES**

présentée par: TOVAR HERNÁNDEZ Maria Gabriela

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. FAVIS Basil D., Ph. D., président

M. CARREAU Pierre J., Ph. D., membre et directeur de recherche

M. SCHREIBER Henry P., Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. LAFLEUR Pierre G., Ph. D., membre

M. BAIRD Donald, Ph. D., examinateur externe

À maman Gaby

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier Prof. Pierre J. Carreau qui a suivi cette thèse avec un grand intérêt et un regard critique, tout en montrant une grande confiance à mon égard et en me laissant une grande autonomie. Je le remercie aussi d'avoir accepté de faire partie du monde imaginaire de mon fils Mathieu, qui voit en lui le père Noël.

Je remercie tout spécialement mon codirecteur de recherche, Prof. Henry P. Schreiber, pour ses conseils scientifiques, son enthousiasme et les discussions que nous avons eues au cours de cette thèse, ainsi que pour la patience dont il a fait preuve envers moi durant toutes ces années et pour le côté humain qu'il voit en chacun de nous.

Merci aussi au Dr. Eugenio Amendola de l'Université de Naples en Italie et au Dr. Anthony T. DiBenedetto de l'Université de Connecticut aux États-Unies, pour avoir discuté de certaines étapes de mon travail.

Je tiens aussi à remercier les gens du département de génie physique, en particulier les membres du groupe des Profs. Michael R. Wertheimer et L. Martinu et le Dr. Jolanta Sapieha, qui m'ont adoptée à bras ouverts et avec qui je garde un bon lien d'amitié, sachant qu'ils sont là en cas de besoin.

Mes remerciements les plus sincères à tous les étudiants(es) (de génie chimie et des autres départements) et à tout le personnel de Poly que j'ai côtoyés au cours de ces nombreuses années.

Je remercie DGAPA de l'Université du Mexico pour son support financier.

Je remercie enfin Daniel, pour son soutien et sa patience, Mathieu pour m'avoir réappris à voir la vie à travers les yeux d'un enfant, et mon bébé qui verra le jour dans deux mois. J'ai de la chance qu'ils soient là.

RÉSUMÉ

Ce travail consiste en une étude des propriétés de surface et des propriétés rhéologiques de mélanges cristaux liquide polymère thermotrope (CLPT)/thermoplastique. Dans un premier temps, nous avons étudié les interactions acide-base des composants polymères dans un large intervalle de température afin d'en déterminer la dépendance à la température, surtout dans le cas des CLPT, qui subissent plusieurs changements de phase.

Nous avons observé que les interactions acide-base des CPLT diminuent avec la température, jusqu'au point où elles deviennent négligeables. À notre avis, c'est la première fois qu'un tel comportement concernant des CLPT est rapporté. Nous avons pu identifier les différents changements de phase par ce moyen. Les interactions acide-base des thermoplastiques dépendent aussi de la température, mais elles ne sont pas nulles comme dans le cas des CLPT et elles restent constantes à partir d'une certaine température.

Théoriquement, on peut obtenir des mélanges compatibles entre les polymères A et B si les valeurs du paramètre d'interaction acide du polymère A et du paramètre d'interaction base du polymère B sont faibles et similaires. Dans notre cas, le fait d'avoir des valeurs de paramètres d'interaction acide et base négligeables dans le cas de CLPT devrait faciliter la compatibilité avec le thermoplastique. Ainsi, nous avons décidé de procéder à la préparation des mélanges à des températures supérieures et inférieures à la température à laquelle les interactions acide-base des CLPT deviennent négligeables.

Nous nous sommes limités à la préparation de mélanges dans un malaxeur interne (Plasticorder Brabender) afin de contrôler la température dans la chambre du malaxeur et de diminuer les effets de la déformation et l'orientation de domaines du CLPT. Ainsi, nous avons préparé des mélanges Vectra/polycarbonate en optimisant les conditions de séchage, les conditions de malaxage et la composition du CLPT dans le mélange. Les

conditions de séchage des composantes polymères (copolyesters) ont été optimisées, car nous nous sommes aperçus que la réaction de transestérification a lieu à de hautes températures de malaxage en présence d'eau. La réaction de transestérification a été identifiée par spectroscopie infrarouge dans les composantes polymères et dans le mélange. Nous avons estimé qu'elle se produisait entre les groupes esters des composantes polymères, principalement. Le degré de transestérification varie en fonction des conditions de préparation du mélange. Le produit de cette réaction, concentré aux interfaces dans les mélanges, a eu des effets remarquables sur la morphologie, semblable à celle développée dans les mélanges compatibles, ainsi que sur les propriétés mécaniques de ces mélanges.

Afin d'identifier la transestérification par un autre moyen et de mesurer son effet à l'interface, nous nous sommes ensuite concentrés sur l'étude des propriétés viscoélastiques linéaires du mélange Vectra/polycarbonate et de leur lien avec l'évolution de leur morphologie. Nos résultats nous ont permis d'identifier la réaction de transestérification (qui se poursuit durant les mesures rhéologiques) à partir de la variation du module élastique avec le temps à de très faibles fréquences. La coalescence des gouttelettes de la phase dispersée a été observée dans tous les mélanges. La taille de ces gouttelettes variait avec la composition du mélange, la température de préparation du mélange et de la température de la caractérisation rhéologique.

Par la suite, nous avons effectué une étude comparative des modèles de Palierno (1990) et de Lee et Park (1994) appliqués aux mélanges Vectra/polycarbonate. Nous avons constaté que le modèle de Palierno ne prédit pas le comportement rhéologique de ce mélange, à cause de la règle de mélange qu'il utilise. Cette règle de mélange est différente de celle utilisée dans le modèle de Lee et Park. Le modèle de Lee et Park permet de bien prédire les propriétés viscoélastiques linéaires. Nous avons réussi (une première, à notre avis) à modéliser précisément les propriétés rhéologiques des mélanges Vectra/polycarbonate en combinant les temps caractéristiques de relaxation des modèles

de Palierne et de Lee et Park. Ainsi, nous avons mis en lumière le fait que la tension interfaciale diminue dû à la présence du copolymère produit à l'interface lors de la réaction de transestérification.

ABSTRACT

We studied the surface and rheological properties of thermotropic liquid crystal polymers (TLCP) mixed with thermoplastics. We first investigated acid-base interactions in polymer component as a function of temperature, and could identified the many phase changes in TLCP.

We found that acid-base interactions in TLCP decrease significantly with temperature, down to a point T_c where they become negligible. To our knowledge, it is the first time such observation is reported concerning TLCP. Acid-base interactions in the thermoplastics also vary with temperature, but they remain non-negligible, and reach a plateau at high temperature.

In theory, one can obtain compatible blends between polymers A and B when their interaction parameters are both small and similar. The negligible acid-base parameter of TLCP at $T > T_c$ should enhance the compatibility with thermoplastics. For that reason, we prepared the TLCP/thermoplastic blends at temperatures superior and inferior to T_c .

We restricted our investigation to blends prepared in a Brabender Plasticorder in order to control the temperature in the mixing chamber and reduce the effects of TLCP domains deformation and reorientation. We prepared Vectra/polycarbonate blends, optimizing the drying conditions and the TLCP concentration.

We optimized the drying conditions based on our previous results, finding that the transesterification reaction in presence of water happens at high temperature. Transesterification reaction was identified using infrared spectroscopy in the polymer components and in the blends. We found that this reaction occurring mainly between the ester groups in the polymer components. The product of this reaction, concentrated at the

interfaces, has a remarkable effect on the blend morphology, similar to the one in compatible blend, and on its mechanical properties.

To measure the effect of transesterification at the interfaces, we studied the linear viscoelasticity properties of Vectra/polycarbonate blend and their relation with their morphology. We found from the time variation of the elastic modulus at very low frequencies that the transesterification reaction was still occurring during rheological measurements. We observed coalescence of the dispersed phase droplets in all blends. Size of the droplets changed with the blend composition, the preparation temperature and the rheological characterization temperature.

In addition, we compared Palierne (1990,1991) and Lee-Park models when applied to Vectra/polycarbonate blends. We found that the Palierne model does not predict the rheological behavior of the blend, due to the mixture rule used in that model. Lee-Park model, using a different mixture rule, gives a good prediction of the linear viscoelastic properties. We succeeded in modeling the Vectra/polycarbonate rheological properties combining the characteristic relaxation times of the Palierne and Lee-Park models. Using this approach, we could clearly show that the decrease of the interfacial tension is due the copolymer produced at the interface by transesterification reaction.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	iv
REMERCIEMENTS.....	v
RÉSUMÉ.....	vii
ABSTRACT.....	x
TABLE DE MATIÈRES.....	xii
LISTE DES FIGURES.....	xvi
LISTE DES SYMBOLES ET ACRONYMES.....	xix
LISTE DES TABLEAUX.....	xxiv
 CHAPITRE I : INTRODUCTION ET OBJECTIFS.....	 1
1.1 INTRODUCTION.....	1
1.1.1 Compatibilité et adhérence.....	4
1.1.2 Effet de la réaction de transestérification dans les mélanges contenant des polyesters.....	4
1.1.3 Cristaux liquides polymères.....	5
1.1.4 Aspects généraux du comportement des cristaux liquides polymères thermotropes (CLPT).....	9
1.1.5 Processus de déformation des gouttes par cisaillement simple.....	12
1.2 OBJECTIFS.....	14
1.3 ORGANISATION DE LA THÈSE.....	15
 CHAPITRE II : REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	 16
2.1 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	16
 CHAPITRE III: MATÉRIAUX UTILISÉS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....	 28
3.1 MATÉRIAUX UTILISÉS.....	28

3.2	ANALYSES DE LA SURFACE.....	29
3.3	MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE.....	32
3.3.1	Angle de contact (<i>CA</i>).....	32
3.3.2	Chromatographie en phase inverse (<i>IGC</i>).....	37

CHAPITRE IV : SURFACE AND INTERACTION CHARACTERISTICS OF LIQUID CRYSTAL POLYMERS AND THEIR MISCIBILITY WITH THERMOPLASTIC HOSTS.....46

4.1	RÉSUMÉ.....	46
4.2	ABSTRACT.....	52
4.3	INTRODUCTION.....	52
4.4	MATERIALS AND METHODES.....	53
4.4.1	Inverse gas chromatography (<i>IGC</i>).....	54
4.4.2	Contact angle (<i>CA</i>).....	55
4.5	RESULTS AND DISCUSSION.....	56
4.6	CONCLUSION.....	67
4.7	AKNOWLEDGMENT.....	68

CHAPITRE V : TRANSESTERIFICATION, MORPHOLOGY AND SOME MECHANICAL PROPERTIES OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL POLYMERS/POLYCARBONATE BLENDS.....69

5.1	RÉSUMÉ.....	69
5.2	ABSTRACT.....	74
5.3	INTRODUCTION.....	74
5.4	EXPERIMENTAL.....	75
5.4.1	Materials and sample preparation.....	75
5.4.2	Morphology and mechanical property evaluation.....	77
5.4.3	Infrared spectroscopy.....	77
5.4.4	Inverse gas chromatography (<i>IGC</i>).....	78

5.5	RESULTS AND DISCUSSION	78
5.5.1	Transesterification and its functional dependencies.....	78
5.5.2	Blend morphology and mechanical properties.....	83
5.5.3	Specific (acid/base) characteristics.....	90
5.6	CONCLUSIONS.....	92
5.7	ACKNOWLEDGMENT.....	93

CHAPITRE VI : LINEAR VISCOSITELASTICITY OF TLCP/POLYCARBONATE BLENDS.....94

6.1	RÉSUMÉ.....	94
6.2	ABSTRACT.....	100
6.3	INTRODUCTION.....	101
6.3.1	EMULSION MODELS.....	102
6.3.1.1	Palierne Model.....	102
6.3.1.2	Lee and Park Model.....	104
6.4	EXPERIMENTAL METHODS.....	107
6.4.1	Materials.....	107
6.4.2	Blend preparation.....	107
6.4.3	Scanning electron microscopy.....	109
6.4.4	Rheological measurement.....	109
6.5	RESULTS AND DISCUSSION.....	110
6.5.1	Thermal stability.....	110
6.5.2	Linear viscoelasticity.....	120
6.5.3	Comparison of model predictions with experimental data.....	124
6.6	CONCLUSIONS.....	130
6.7	ACKNOWLEDGMENT.....	130

CHAPITRE VII : DISCUSSIONS ET CONCLUSION GÉNÉRALES.....132

7.1	PERSPECTIVES.....	136
-----	-------------------	-----

BIBLIOGRAPHIE.....	138
---------------------------	------------

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Réactions d'échange dans les polyesters quand les groupes finaux de chaînes sont hydroxyl ou carboxyl (D'après Kotliar, 1981).....	6
Figure 1.2: Phases chez le cristaux liquides polymères; a) phase nématique, b) phase cholestérique et c) phase smectique A (D'après Platé, 1993).....	8
Figure 1.3: Représentation schématique de la dépendance de la viscosité chez les CLP (D'après Onogi et Asada, 1980).....	10
Figure 1.4: Représentation schématique du développement de la structure chez les cristaux liquides polymères en fonction de la vitesse de cisaillement: a) polydomaines, b) domaines dispersées et c) monodomaines (D'après Onogi et Asada, 1980).....	11
Figure 1.5: Représentation de la destruction de la structure comme fonction de la vitesse de cisaillement (D'après Viola et Baird, 1986).....	11
Figure 3.1: Diagramme schématique de l'angle de contact (θ) forme entre la goutte du solvant déposé sur la surface du substrat.....	32
Figure 3.2: Représentation schématique du chromatographe en phase inverse (D'après Hegedus et Kamel, 1993).....	37
Figure 3.3: Représentation de la réponse de la chromatographie en phase inverse (D'après Hegedus et Kamel, 1993).....	39
Figure 3.4: Représentation graphique de $R7\ln V_n$ versus $a (\gamma'_l)^{1/2}$	41
Figure 3.5: Régions d'adsorption du gaz sonde par le polymère comme fonction du débit du gaz transporteur (D'après Mukhopadhyay et Schreiber, 1993).....	43
Figure 3.6: Représentation de l'adsorption de gaz sonde dans la surface du polymère en fonction de la température de l'expérience (D'après Mukhopadhyay et Schreiber, 1993).....	43
Figure 4.1: IGC data for RP polymer at 110°C.....	58
Figure 4.2: Showing the temperature variation of dispersive surface energy for Vectra (TLCP).....	59

Figure 4.3: The temperature variation of retention volumens for polar probes interacting with the Vectra surface.....	60
Figure 4.4: Temperature dependence of acid and base interaction parameters for Vectra (TLCP), showing the thermolability of the acid-base interaction potential.....	61
Figure 4.5: Temperature dependence of acid and base interaction parameters for RP (TLCP), showing the thermolability of the acid-base interaction potential.....	62
Figure 4.6: Apparent temperature variation of dispersive and non-dispersive surface free energies for Vectra (TLCP), determined from contact angle data.....	63
Figure 4.7: SEM of PI/Vectra blend (15 wt % TLCP) prepared at a) 280°C and b) 320°C.....	65
Figure 4.8: SEM of PC/RP blend (20 wt % TLCP) prepared at a) 280°C and b) 320°C.....	66
Figure 5.1: Structure of polycarbonate and TLCP with suggested transesterification process.....	76
Figure 5.2: Dependence of transesterification reaction in PC on details of drying and mixing protocols.....	79
Figure 5.3: Variation of transesterification in PC/VA blends with VA concentration under identified blending conditions.....	81
Figure 5.4: Infrared spectra for (a) pure Vectra, (b) pure PC and (c,d,e) PC/VA blends with 5, 10 and 20 wt % VA. All blends prepared at 320°C and 15 min.....	82
Figure 5.5: SEM data showing minor phase dispersion of blends a) CA20-15-280, b) CA20-15-320 and c) CA20-5-320.....	84
Figure 5.6: Elongation at break of PC/VA blends, relative to control PC; effect of blending conditions.....	86
Figure 5.7: Increment in impact resistance in PC/VA blends relative to control PC; effect of blending conditions.....	87
Figure 5.8: Increment in tensile modulus in PC/VA blends relative to control PC; effect of blending conditions.....	88

Figure 5.9: SEM microphotographs for the blends. A) CV15-5-280, b) CV20-15-280, c) CV15-5-320 and d) CV20-15-320.....89

Figure 5.10: Composition dependence at acid-base interaction constants for PC/VA blends prepared at 320°C and 15 min.....91

Figure 5.11: Composition dependence of acid-base interaction constants for PC/VA blends prepared at 280°C and 15 min.....92

Figure 6.1 : G' and G'' values as a function of time for a) PC and b) VA, at 300°C and 1 Hz.....111

Figure 6.2: G' and G'' values as a function of time for the (10/90) VA/PC-A and B blends at a) 290°C and b) 300°C, and 1 Hz.....113

Figure 6.3: G' and G'' as a function of time for the (20/80) VA/PC-B blends at 1 Hz.....115

Figure 6.4: G' and G'' values as a function of time for the VA/PC-C blends at 300°C and 1 Hz, at different compositions.....117

Figure 6.5: Evolution of the morphology for (20/80) VA/PC-B blends at 300°C: a) before rheological characterization, and b) after characterization.....118

Figure 6.6: Viscoelastic properties of the a) polycarbonate and Vectra at 300°C, and b) up-down frequencies sweep for the (20/80) VA/PC-A blend at 290°C.....120

Figure 6.7: Viscoelastic properties of the VA/PC-blends at 300°C: a) effect of composition for blends prepared under conditions A; and b) effect of the blending temperature for the (10/90) VA/PC blends.....122

Figure 6.8: Comparison of G' and G'' data with the predictions using the Palierne and Lee-Park models at 300°C for a) (10/90) VA/PC-B and b) (20/80) VA/PC-C blends... 125

Figure 6.9: Comparison of G' data for (10/90) VA/PC-B blend at 300°C and predictions of a) the Lee-Park model using the best fit with $d_I=0.87$ and with $d_I=1.47$ and of b) the Palierne model using different values for the interfacial tension (α).....128

LISTE DES SYMBOLES ET ACRONYMES**Acronymes**

A	Acétone;
AN	Nombre d'accepteurs d'électrons de la phase volatile (electron acceptor number);
CA	Angle de contact (contact angles);
CL	Chloroforme;
DEE	Dyéthyl éther;
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (differential scanning calorimetry);
EA	Éthyle acétate;
HBA	Acide 4-hydroxybenzoïque;
HNA	Acide 6-hydroxy-2 naphthoïque;
HQ	Hydroquinone;
IGC	Chromatographie en phase inverse (inverse gaz chromatography);
IR	Spectroscopie infrarouge;
LLDPE	Polyéthylène linéaire de basse densité;
L/W	Forces de London/van der Waals ou de dispersion;
NMR	Résonance magnétique nucléaire (nuclear magnetic resonance);
PC	Polycarbonate;
PC/VA	Mélange polycarbonate/Vectra;
PET	Polyéthylène téréphtalate;
PI	Polyéthérimide;
PC/RP	Mélange polycarbonate/Rhodopol;
PI/V	Mélange polyéthérimide/Vectra;
PS	Polystyrène;
RP	Rhodopol™;

SEM	Microscopie électronique à balayage (scanning electron microscopy);
TA	Acide téréphthalique;
TE	Transestérification;
THF	Tétrahydrofurane;
TLCP	Cristal liquide polymère thermotrope (thermotropic liquid crystal polymer);
V, VA	Vectra A950™;
VA/PC	Mélange Vectra/polycarbonate.

Symboles et abréviations

AN^*	Nombre d'accepteurs d'électrons corrigé (J);
a	Aire de la section transversale de la molécule du gaz sonde (m^2/g);
C	Constante d'intégration;
DN	Nombre de donneurs d'électrons de la phase volatile (electron donor number) (J);
d_{ij}	Tenseur du gradient de vitesse (s^{-1});
d_n	Diamètre moyenne en nombre (m);
d_v	Diamètre moyenne en volume (m);
F	Débit du gaz porteur (mL/s);
G^*_B	Module complexe du mélange défini par l'équation 6.1 (Pa);
G^*_I, G^*_M	Module complexe des inclusions et de la matrice, respectivement (Pa);
$G^*_{interface}$	Module complexe de l'interface défini dans l'équation 6.12 (Pa);
G'	Module de storage ou élastique (Pa);
G''	Module de perte ou visqueux (Pa);
G'_B, G''_B	Module élastique et de perte du mélange, respectivement, définis par les équations 6.3 et 6.4 (Pa);
G'_I, G''_I	Module élastique et de perte des inclusions respectivement (Pa);

G'_M, G''_M	Module élastique et de perte de la matrice, respectivement (Pa);
$H^*_i(\omega)$	Paramètre défini dans l'équation 6.2;
I_{sp}	Paramètre des interactions spécifiques entre les deux matériaux du système;
J	Facteur de correction dans l'équation 3.18;
K_a	Constante d'interaction acide;
K_{a1}, K_{a2}	Constante d'interaction acide du matériau 1 et du matériau 2 respectivement;
K_b	Constante d'interaction basique;
K_{b1}, K_{b2}	Constante d'interaction basique du matériau 1 et du matériau 2 respectivement;
n_{AB}	nombre des paires acide-base à l'interface;
n_i	composante- i du vecteur normal unitaire;
N	Nombre d'Avogadro ($6.023 \times 10^{23}/\text{mol}$);
N_1	Différence de la première contrainte normal (Pa);
P	Pression (Pa);
P_i	Pression à l'entrée de la colonne (Pa);
P_o	Pression atmosphérique (Pa);
Q	Aire interfaciale spécifique du mélange défini par l'équation 6.6;
q_{ij}	Tenseur de l'anisotropie défini par l'équation 6.5 (1/m);
R	Constante des gaz ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$);
R_i	Rayon des gouttes (m);
R_n	Rayon moyen en nombre (m);
R_v	Rayon moyen en volume (m);
S	Aire interfaciale du système (m^2)
T	Température de l'expérience (K);
T_c	Température critique (K);
T_g	Température de transition vitreuse (K);

T_m	Température de fusion (K);
T_n	Temps net de rétention (s);
T_o	Temps de rétention de l'air (s);
T_r	Temps de rétention des molécules du gaz sonde (s);
V	Volume total du système (mL);
V_g^o	Volume de rétention spécifique (mL/g);
V_n	Volume de rétention (mL);
V_{nref}	Volume de rétention de référence;
W ou W_A	Travail d'adhérence défini par l'équation 3.1 (J/m ²);
W_A^d	Contribution de la composante dispersive au travail d'adhérence (J/m ²);
W_A^p	Contribution de la composante polaire au travail d'adhérence (J/m ²);
W_{sl}	Travail d'adhérence entre solide/liquide (J/m ²);
W_{sv}	Travail d'adhérence entre solide/vapeur (J/m ²);

Lettres grecques

α	Tension interfaciale (mN/m);
γ_1, γ_2	Énergie libre de surface du composant 1 et 2, respectivement (mJ/m ²);
γ_{12}	Énergie libre interfaciale entre les composants 1 et 2 (mJ/m ²);
γ_c	Tension de surface critique (mJ/m ²);
γ_l	Tension de surface du liquide (mJ/m ²);
γ_{lv}	Tension de surface à l'interface entre liquide/vapeur (mJ/m ²);
γ_s	Énergie de surface du solide (mJ/m ²);
γ_o	Amplitude de déformation;
$\gamma_s - \gamma_{sv}$	Pression d'étalement (π_e) (Pa);
γ_{sl}	Tension de surface à l'interface entre solide/liquide (mJ/m ²);
γ_{sv}	Tension de surface à l'interface entre solide/vapeur (mJ/m ²);
γ_v	Tension de surface de la vapeur (mJ/m ²);

γ^d	Composante de la phase disperse à l'énergie de surface (mJ/m ²);
γ^d_l	Contribution de la phase disperse à l'énergie de surface du gaz sonde dans l'état liquide (mJ/m ²);
γ^d_s	Énergie de surface de la phase disperse du solide (mJ/m ²);
γ^{nd}_s	Énergie de surface de la phase non-disperse du solide (mJ/m ²);
γ^p	Composante de la phase polaire à l'énergie de surface (mJ/m ²);
γ^p_l	Composante polaire de la tension de surface du liquide (mJ/m ²);
γ^p_s	Composante polaire de la tension de surface du solide (mJ/m ²);
γ_{ij}	Tenseur de déformation;
ΔH^{ab}	Contribution acide-base à l'enthalpie libre d'absorption du gaz sonde (J);
ΔH_m	Enthalpie libre du mélange (J);
ΔG^{ab}	Contribution acide-base à l'énergie libre d'absorption du gaz sonde (J);
ΔG_m	Énergie libre du mélange (J);
ΔS_m	Entropie libre du mélange (J/K);
ΔS^{ab}	Contribution acide-base à l'entropie d'absorption du gaz sonde (J/K);
δ_{ij}	Delta de Kronecker;
η_l, η_M	Viscosité des inclusions et de la matrice, respectivement (Pa·s);
θ	Angle de contact (rad);
κ	Rapport entre les viscosités de la phase dispersée et de la matrice;
κ_{ij}	Tenseur du gradient de vitesse (s ⁻¹);
λ_1	Temps caractéristique de relaxation des gouttelettes défini par l'équation 6.14 (s);
λ_2	Temps caractéristique de relaxation des gouttelettes défini par l'équation 6.15 (s);
σ_{ij}	Tenseur de contrainte (Pa);
ϕ	Fraction volumique;
χ	Paramètre d'interaction;
ω	Poids de la phase stationnaire (g), fréquence (s ⁻¹).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1: Structure chimique des polymères utilisés dans le développement de cette recherche.....	30
Tableau 3.2: Composition et conditions de préparation des mélanges dans le malaxeur Brabender.....	31
Tableau 3.3: Énergies de surface des solvants utilisés dans la mesure de l'angle de contact.....	36
Tableau 3.4: Intervalle de températures utilisés dans les mesures d' <i>IGC</i>	44
Tableau 3.5: Propriétés des gaz sondes utilisées dans la caractérisation acide-base des polymères.....	45
Table 4.1: Temperature range used in <i>IGC</i> measurements.....	55
Table 6.1: Blends nomenclature and volume (d_v) and number (d_n) average diameters of the dispersed phase (VA).....	119
Table 6.2: Parameters used for predicting the rheological behavior from the Palierno and Lee-Park models.....	127

CHAPITRE I

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

1.1 INTRODUCTION

Au cours des deux dernières décades, l'étude des mélanges polymères a suscité beaucoup l'intérêt des chercheurs, car ils permettent d'obtenir des matériaux dont certaines propriétés, propres aux polymères qui les composent, sont améliorées. De plus, c'est un moyen économique de développer de nouveaux matériaux, dans un court laps de temps, avec des propriétés bien spécifiques. Dans ce but, il faut bien considérer que les propriétés (mécaniques, de stabilité et de barrières) finales du mélange dépendent des propriétés des polymères constituants (comme la masse molaire et la viscosité) et du contrôle de la morphologie du mélange développée pendant le malaxage ou la mise en oeuvre, et de la tension interfaciale entre eux.

Tout d'abord, on souligne que les mélanges polymères sont divisés en deux catégories: miscibles et immiscibles. Pour avoir la miscibilité entre les constituantes polymères du mélange, la condition thermodynamique nécessaire est que l'énergie libre de Gibbs du mélange soit négative ($\Delta G_m \cong \Delta H_m < 0$); par contre, si cette énergie est positive ($\Delta G_m \cong \Delta H_m > 0$), on aura un système polymère immiscible.

Un grand nombre de mélanges sont des systèmes immiscibles (Utracki, 1989). En conséquence, on ajoute souvent un copolymère dans le but de modifier l'interphase du système. Ainsi, on a un mélange compatible, où la phase dispersée (constituée généralement par le polymère en plus faible concentration) dans la matrice de l'autre polymère est identifiable microscopiquement. La forme, grandeur et orientation de cette phase dispersée dans le mélange sont responsables des propriétés physiques, propriétés rhéologiques, conditions de mise en oeuvre.

Dans le cas spécifique des cristaux liquides polymères thermotropes (CLPT), leur miscibilité avec autres polymères n'est pas favorable thermodynamiquement; car la structure chimique de ces matériaux contient généralement des molécules rigides. Ainsi, l'enthalpie du mélange d'un polymère qui a chaînes rigides avec un autre polymère de chaînes flexibles est essentiellement positive, et la faible augmentation de l'entropie de mélange des deux polymères ne compense pas l'effet de l'enthalpie. Comme résultat, l'énergie libre du mélange reste surtout positive. Par conséquence, la miscibilité des mélanges contenant un CLPT est une obstacle majeur pour leurs applications.

La tension interfaciale entre les composants d'un mélange polymère joue en rôle primordial dans les propriétés finales du mélange, et fréquemment ce paramètre est utilisé comme une mesure de la compatibilité entre les composants polymères du mélange. D'après Fowkes (1983), la tension interfaciale est composée des contributions des interaction non-polaires ou dispersives et des interactions acide-base. Les interactions non-polaires sont définies comme des forces de van der Waals. En effet, ces forces regroupent i) les forces de dispersion de London, ii) les interaction dipôle-dipôle de Keesom, si des dipôles sont présents et iii) les interactions de Debye dipôle-dipôle induit. Les forces de van der Waals sont des forces universelles. Les interactions polaires sont aussi nommées des interactions acide-base de Lewis, car ils suivent le même principe que les acides et bases de Lewis. Tous les polymères, à exception des polyoléfines saturées comme le polyéthylène et le propylène, ont des sites fonctionnels acides ou basiques. En conséquence, il est importante de déterminer leur caractère acide, basique, neutre ou amphipathic (autant acide que basique), pour être en mesure de faire un bon choix des composants d'un mélange afin d'obtenir un produit aux propriétés désirées.

Les mélanges contenant un cristal liquide polymère thermotrope (CLPT) sont d'un grand intérêt, car ces polymères ont de bonnes propriétés mécaniques, une bonne stabilité aux températures élevées et ils facilitent la mise en oeuvre en diminuant la viscosité du mélange par rapport à celle de la matrice. C'est ainsi que la connaissance du

comportement des interactions dispersives et des interactions acide-base de ces polymères avec la température est d'importance, car leur caractère (acide ou basique) définira en quelque sorte le type de modification de l'interphase du mélange. Finalement, la tension interfaciale du système polymère peut être évaluée à partir de ces interactions. La méthode que nous employons dans leur détermination sont l'angle de contact (*CA*) et la chromatographie en phase inverse (*IGC*)¹.

Le rôle principal du CLPT dans le mélange est de former un composite *in situ*² dont les propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité et la contrainte à la rupture sont élevées par rapport à celles de la matrice. Ces propriétés sont meilleures que dans le cas où des fibres conventionnelles sont utilisées pour le renforcement dans la direction de l'écoulement. Le principal désavantage des CLPT dans les mélanges est leur très faible elongation à la rupture. Ces mélanges sont aussi généralement immiscibles et, afin d'améliorer l'interaction aux interfaces entre un CLPT et une matrice polymère, on y ajoute souvent un troisième composant de faible masse molaire. Ce composant a pour fonction de promouvoir l'adhérence entre les deux phases (Lee et col., 1992). Alternativement, on choisit des composants polymères qui contiennent dans leurs chaînes moléculaires des groupes fonctionnels semblables, ce qui favoriserait des réactions d'échange lors de la préparation du mélange (Amendola et col., 1993; Jung et col., 1988). Certaines de ces réactions sont induites par les hautes températures lors du malaxage et la concentration du CLPT dans le mélange joue un rôle crucial sur ces réactions. De préférence, la température à laquelle ces réactions ont lieu est située dans la région où le CLPT est dans sa phase nématique. En promouvant la compatibilité du mélange polymère, on obtient une taille plus fine (de l'ordre du micron) et une distribution plus stable des domaines de la phase dispersée dans la matrice. On améliore en général les propriétés mécaniques du mélange.

¹ Ces méthodes sont présentées dans le chapitre III

² On rappelle que leur nom est dû au fait que les fibres de renfort sont produites *in-situ* pendant la mise en oeuvre à l'état fondu

1.1.1 Compatibilité et adhérence

L'ensemble des techniques de compatibilisation se divise en deux catégories: i) la compatibilisation physique dans laquelle on utilise un copolymère pré-fabrique qui agit comme agent de couplage, et ii) la compatibilisation chimique avec un agent de couplage qui réagit *in situ*. Dans la première catégorie, la morphologie du mélange est contrôlée principalement par la concentration d'agent de couplage ajoutée au mélange. Dans la seconde catégorie, les paramètres de l'agent de couplage qui influencent fortement les propriétés interfaciales et, par conséquent, la morphologie du mélange sont : sa masse moléculaire, sa structure et sa composition, et l'interface entre les composants.

La morphologie développée par les inclusions dans des mélanges compatibilisés *in situ* est de l'ordre de grandeur du micron, ce qui s'explique par la formation d'un copolymère produit de réaction entre les groupes fonctionnels présents dans les composants polymères du mélange. Ce copolymère a la propriété de diminuer la tension interfaciale entre la phase dispersée et la matrice polymère et, conséquemment, de réduire la coalescence. La morphologie peut être de type sphérique, cylindrique, ellipsoïdale ou co-continue. La morphologie dépend de la composition du mélange car, à mesure que l'on augmente la fraction de la phase dispersée, on voit une augmentation dans la grandeur des inclusions due à la coalescence. La tension interfaciale entre la phase dispersée et la matrice, la température de malaxage, le débit et le type d'écoulement, ainsi que le rapport de viscosité (viscosité de la phase dispersée/viscosité de la matrice) sont autant de variables critiques dans le contrôle de la morphologie du mélange (Favis, 1990).

1.1.2 Effet de la réaction de transestérification sur les mélanges contenant des polyesters

On remarque que les CLPT utilisés dans les mélanges *in situ* sont des polyesters, qui contiennent des groupes hydroxyls et carboxyls, potentiellement réactifs durant le

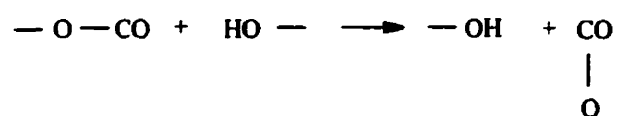
malaxage. La réaction de transestérification entre les chaînes des polyesters peut être de trois différents types (Kotliar, 1981). Deux d'entre eux, l'alcoolyse et l'acidolyse, ont lieu quand les chaînes polymères finissent en groupes hydroxyls ou carboxyls, respectivement (*Figure 1.1*). Le troisième type de réaction, la transestérification ou réaction d'échange ester-ester, peut avoir lieu de façon directe entre les groupes ester-ester présents dans les composants polymères. La réaction de transestérification est la plus répandue dans ces systèmes. Cette réaction se produit durant les malaxages prolongés, à hautes températures. Avec les polymères ayant des masses moléculaires plus élevées, la transestérification est beaucoup plus probable que l'alcoolyse ou l'acidolyse, car la concentration des groupes terminaux est faible.

1.1.3 Cristaux liquides polymères

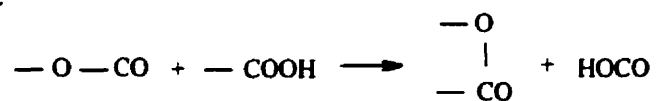
Le terme de cristal liquide (Flüssige Kristalle) a été utilisé pour la première fois par Lehmann (1890). Plus tard, Fiedel (1922) a proposé de nommer leurs différentes phases comme "mésophases" ou phases "mésomorphes", car les cristaux liquides polymères possèdent une phase intermédiaire entre l'état du liquide isotrope et celui du solide cristallin.

Les propriétés de la "phase cristal liquide" sont déterminées à partir de sa structure moléculaire et de la texture de sa mésophase. Concernant la structure, celle-ci est intermédiaire entre l'ordre tridimensionnelle du cristal et le désordre du fluide dans l'état isotrope. Un ordre plus élevé dans l'orientation moléculaire amène une augmentation de la température de fusion du matériau. La *Figure 1.2* montre les trois types des mésophases définies par leur type d'arrangement. La mésophase nématique compte uniquement avec un ordre orientationnel, qui se manifeste dans le parallélisme entre les chaînes latérales au long de l'axe. Ces axes établissent le directeur nématique ou l'axe optique du fluide [*Figure 1.2 (a)*]. La mésophase cholestérique ou plutôt mésophase nématique chiral est un sous-ensemble de la mésophase nématique.

Alcoolyse



Acidolyse



Transestérification

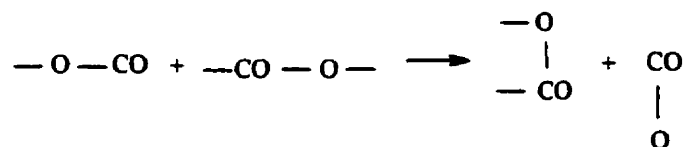


Figure 1.1: Réactions d'échange dans les polyesters quand les groupes finaux des chaînes sont d'hydroxyl ou carboxyl. (D'après Kotliar, 1981).

Elle est nématique parce que chaque'un des plans des chaînes du polymère a un directeur nématique et de plus, ces directeurs présentent une accumulation des torsions sur chaque plan. La torsion est causée par les centres chirales dans les mésogènes, déployant des forces intermoléculaires asymétriques entre les couches nématiques. Ainsi, le résultat de ces torsions est la création d'une structure hélicoïdale périodique [Figure 1.2 (b)]. La mésophase smectique présente un ordre dans deux directions, l'un qui se manifeste par le parallélisme entre les chaînes latérales (ordre orientationnel) et un autre qui est dans un long intervalle de stratification normale des chaînes (ordre positionnel) [Figure 1.2 (c)]. Cette phase "cristal liquide" a des propriétés similaires au savon, d'ici le nom smectique.

Les cristaux liquides existent sous une grande variété de phases, lesquelles diffèrent dans leur structure et dans leur propriétés physiques. Principalement, on distingue deux groupes de substances mésomorphes, soit en solution ou soit à l'état fondu. Les cristaux liquides lyotropes (CLPL) exhibent leur phase "cristal liquide" en solution, laquelle est contrôlée par le solvant utilisé, la température du solvant et de la concentration du polymère. Il est important de signaler que les CLPL n'ont pas une cristallinité liquide à l'état fondu car ils dégradent avant d'arriver à cet état. La transition de phase d'une solution isotrope inordonnée à une solution anisotrope ordonnée est obtenue avec l'augmentation de la concentration de la solution. Le deuxième groupe porte le nom de cristal liquide polymère thermotrope (CLPT). Leur phase "cristal liquide" est présente à l'état fondu et elle est contrôlée par la température et par l'histoire thermique du polymère.

Dans la structure chimique des CLPT, les groupes mésogènes sont importants car ils produisent des molécules rigides dans la chaîne principale ou bien dans les chaînes latérales, à condition qu'ils aient une forme asymétrique, de façon à ce que le rapport entre la longueur et le diamètre caractéristique de la chaîne soit très grand. La rigidité des segments des chaînes moléculaires latérales est due à leur structure chimique et spatiale, et aux interactions électron-électron. Ces interactions augmentent avec le nombre de

liaisons doubles, qui empêchent la rotation des groupes mésogéniques. Leurs fortes interactions intermoléculaires sont le résultat de l'alignement des groupes polaires et de leurs chaînes. Ainsi, les groupes mésogènes sont responsables de l'ordre que présente la phase "cristal liquide" du polymère. Ces groupes sont principalement formés par des unités aromatiques tels que l'acide 4-hydroxybenzoïque, (HBA), hydroquinone, (HQ), et l'acide téréphtalique, (TA) [Blumstein, 1978; Gordon et Platé, 1984; Platé, 1993; Sonin, 1995].

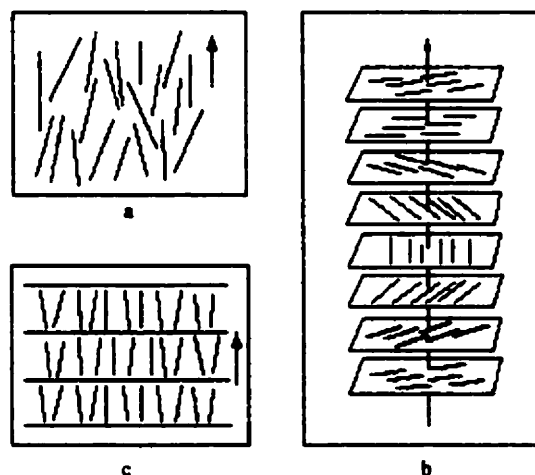


Figure 1.2: Phases chez les cristaux liquides polymères; a) phase nématique b) phase cholestérique et c) phase smectique A (D'après Platé, 1993).

1.1.4 Aspects généraux du comportement des cristaux liquides polymères thermotropes (CLPT)

L'incitation à fabriquer des fibres de haute résistance à partir des cristaux liquides polymères thermotropes (CLPT) est due fondamentalement au fait que on ne peut perturber la rigidité de leurs chaînes moléculaires. Ainsi, les CLPT sont très sensibles à la température; donc, la compréhension de leur comportement rhéologique est fondamentale pour pouvoir être en mesure d'en faire le lien avec leurs propriétés mécaniques, optiques, de perméabilité, etc.

À partir des observations expérimentales sur le comportement rhéologique des CLPT, faites par rhéométrie capillaire ou rotationnelle, on se rend compte que ces matériaux ont des propriétés rhéologiques très différentes des autres polymères. Ces propriétés font référence à leur faible viscosité, à leur résistance élastique, à leur sensibilité à l'histoire thermique et de mise en oeuvre, à leur sensibilité à la vitesse et la direction du cisaillement dans les différents types de rhéomètres, à leur valeur négative des contraintes normales, au gonflement faible de l'extrudat à la sortie du capillaire, et à leur long temps de relaxation. Leur faible viscosité est le résultat du grand ordre dans l'orientation moléculaire de leurs chaînes dans la phase nématique, lequel a été imposé pendant la mise en oeuvre.

La dépendance de la viscosité sur la vitesse de cisaillement des CLP a été étudiée entre autres par Onogi et Asada (1980). L'allure de cette dépendance est montrée à la *Figure 1.3*, où chacune des régions est liée à l'orientation des domaines (*Figure 1.4*). La texture des domaines lors de la transition de la région I à la région II varie d'une pile de domaines à une dispersion des domaines. La déformation des domaines et leur réorientation, dues à la direction de l'écoulement, sont progressives, jusqu'à ce qu'on atteigne la région III. Dans cette dernière région, la texture correspond à une phase continue de monodomains. Chez les CLPT, il est possible d'observer une seule région, car la structure des domaines

se cassée avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement (Viola et Baird, 1986) (Figure 1.5).

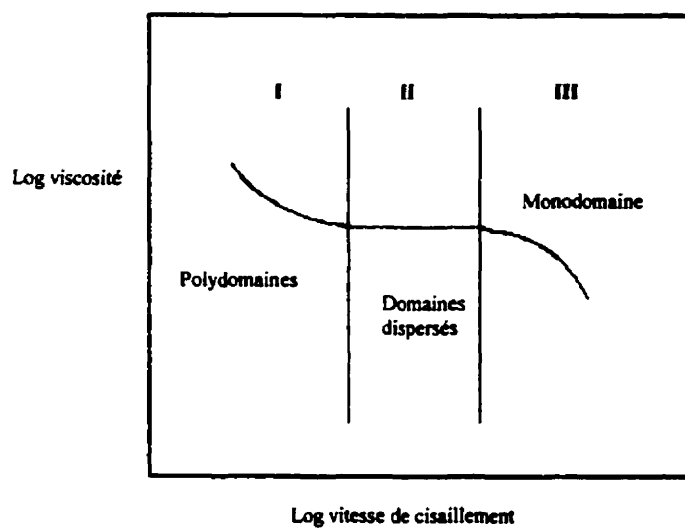


Figure 1.3: Représentation schématique de la dépendance de la viscosité chez les CLP (D'après Onogi et Asada, 1980).

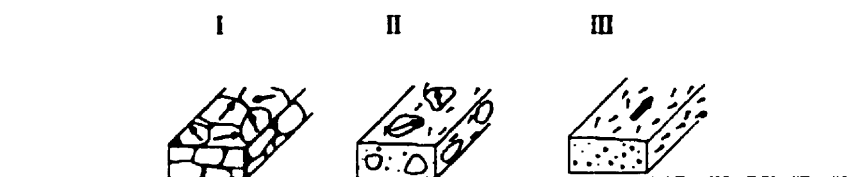


Figure 1.4: Représentation schématique du développement de la structure chez les cristaux liquides polymères en fonction de la vitesse de cisaillement: polydomaines, b) domaines dispersés et c) monodomains (D'après Onogi et Asada, 1980).

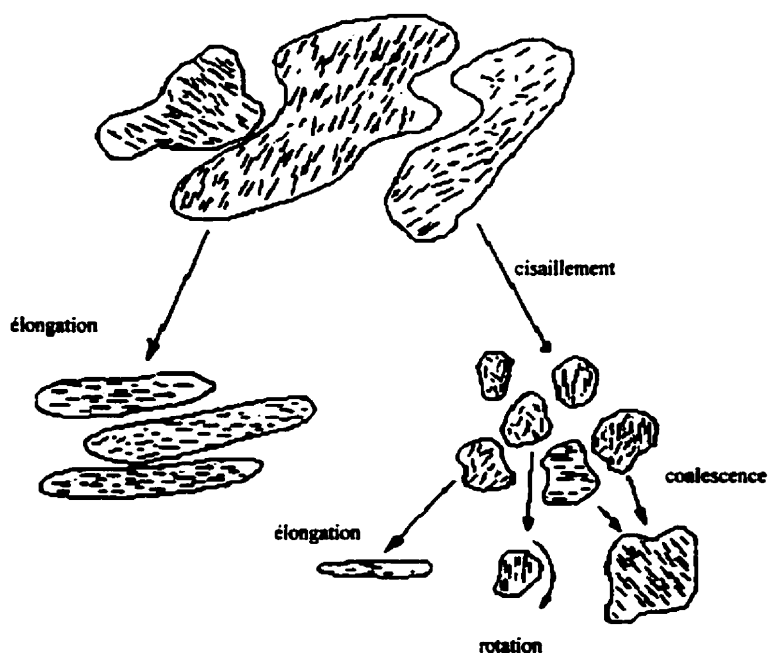


Figure 1.5: Représentation de la destruction de la structure comme fonction de la vitesse de cisaillement (D'après Viola et Baird, 1986).

Nuel et Denn (1991) ont étudié l'effet de la mise en oeuvre sur la viscosité du Vectra A. La viscosité du CLPT soumis à une mise en oeuvre ou à un traitement thermique était inférieure à celle d'un CLPT n'ayant reçu aucun traitement. Ils ont attribué ce comportement à l'orientation préalable des chaînes moléculaires, puisque la température de fusion avait augmenté.

Une valeur négative de la différence de la première contrainte normale ($N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$) des CLPT est associée à l'orientation de la structure dans leur état fondu. Théoriquement, N_1 peut être négatif en simple cisaillement, soit lorsque l'écoulement de suspensions contenant des ellipsoïdes rigides dans un fluide newtonien, ou soit dans le cas de l'écoulement d'un fluide anisotrope résultant spécifiquement de l'orientation par rapport à la paroi. Gotsis et Baird (1986) ont rapporté trois différentes régions de vitesse de cisaillement liées directement au comportement de N_1 du copolyester thermotrope composé par l'acide *p*-hydroxybenzoïque (au 60 % et 80 % mol) et par le polyéthylène téréphtalate. À de faibles vitesses de cisaillement (Région I), la force normale est positive et sa valeur est maximale. Ensuite, cette valeur diminue rapidement avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, et N_1 commence à devenir négatif. Dans la région II, N_1 est négatif et sa valeur diminue pour ensuite augmenter continuellement. Quand on arrive à la région III, N_1 est positif et augmente avec la vitesse de cisaillement. Gotsis et Baird (1986) ont conclu que le changement de signe de N_1 est lié directement au changement de la texture des domaines dans la région II.

1.1.5 Processus de déformation des gouttes par cisaillement simple

Pour comprendre la morphologie développée dans un système à deux phases, il est nécessaire de connaître le comportement de la phase dispersée dans la matrice. D'après Taylor (1934), les paramètres qui gouvernent ce processus sont:

- le type d'écoulement;
- le rapport des viscosités de la phase dispersée (η_d) et de la matrice (η_m)

$$p = \eta_d / \eta_m ; \quad (2.1)$$

- le nombre capillaire, ou «capillary number» (Ca), qui est le rapport entre les forces visqueuses et les forces interfaciales qui agissent sur la déformation d'une goutte de rayon R_o

$$Ca = \eta_M R_o \dot{\gamma} / \gamma_{12} . \quad (2.2)$$

où η_M est la viscosité de la matrice, $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement et γ_{12} est la tension interfaciale entre les deux composants.

Le processus de déformation et de rupture des gouttes dispersées dans une matrice a été initialement expliqué par Taylor en 1934. Quand la valeur de Ca est petite et celle de p est grande, la déformation de la goutte atteint une forme ellipsoïdale à l'équilibre. Quand Ca dépasse une certaine valeur critique (Ca_{crit}), et à condition que p ne soit pas très grand, la goutte est allongée de façon non stationnaire et elle adopte la forme d'un filament dont le grand axe se rapproche de la direction de l'écoulement. Finalement, le filament se casse, dû au mécanisme de distorsion de Rayleigh (1879).

Généralement, la déformation de la phase dispersée dans les composites *in situ* se fait en deux étapes. Dans la première étape du malaxage à l'état fondue, $Ca \gg Ca_{crit}$, ce qui fait que les domaines du CLPT sont amincis. À la fin de la première étape, le nombre capillaire est généralement de l'ordre de Ca_{crit} . Dans la seconde étape de la distribution du malaxage, le diamètre des domaines diminuera continuellement. La contrainte interfaciale atteindra le même ordre de grandeur que la contrainte imposée, et la dispersion du

mélange commencera à jouer son rôle. Les fibrilles formées commenceront à se casser en petites gouttes suivant le mécanisme de distorsion de Rayleigh. Selon le nombre capillaire local, ces gouttes pourront continuer à se déformer ou à se casser. En plus de la déformation et la rupture, qui donnent lieu à une fine morphologie, il y a aussi la coalescence qui provoque un effet opposé. En particulier, la morphologie développée dans cette étape et les nombreux effets microrhéologiques (déformation, rupture et coalescence) sont très importants pour l'amélioration des propriétés mécaniques du système CLPT/polymère.

1.2 OBJECTIFS

Les objectifs de cette thèse sont de déterminer le rôle des interactions acide-base des composants polymères et de la réaction de transestérification sur les propriétés mécaniques et rhéologiques de mélanges immiscibles.

Pour arriver à atteindre les objectifs, nous avons procédé à :

- Déterminer les interactions acide-base du Vectra A-950, Rhodopol (CLPT), polycarbonate et polyétherimide.
- Étudier l'effet de la température de préparation des mélanges CLPT/polycarbonate et de leur composition sur la modification de leur interphase, et leur répercussion dans les propriétés mécaniques et les changements morphologiques de ces mélanges;
- Établir une relation entre la morphologie développée dans le mélange avec leurs propriétés rhéologiques dans le domaine de la viscoélasticité linéaire.

1.3 ORGANISATION DE LA THÈSES

Cette thèses est composé de sept chapitres, donc trois sont des articles. Deux d'entre eux ont été déjà publiés alors que le troisième a été soumis au comité de lecture scientifique du *Journal of Rheology* pour publication. Le premier chapitre consiste de l'introduction et des objectifs de la recherche. Le deuxième chapitre est une révision de la littérature, dans lequel on décrit le comportement des mélanges CLPT/thermoplastique au niveau de leurs compatibilité, leur adhérence, leurs propriétés: mécaniques, rhéologiques et de leur morphologie. Dans le troisième chapitre, on présente les matériaux et les méthodes utilisés au cours de cette recherche. Les chapitres suivants consistent, quant à eux, d'une description et une discussion des résultats obtenus, sous forme de trois articles. Finalement, les conclusions générales et perspectives pour des travaux futurs sont présentés dans le chapitre VII.

CHAPITRE II

REVUE DE LA LITTÉRATURE SUR LES MÉLANGES DE CRISTAUX LIQUIDES POLYMÈRES THERMOTROPES AVEC DES POLYMÈRES THERMOPLASTIQUES

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux phénomènes rapportés dans la littérature concernant l'effet de la réaction de transestérification sur la compatibilité et sur l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques des mélanges contenant des cristaux liquides polymères thermotropes (CLPT) de la catégorie des copolyesters, tel que le Vectra A-590. Certains des articles cités traitent aussi de l'effet de la flexibilité de la structure moléculaire du CLPT sur l'adhérence interfaciale dans le mélange, de l'effet de l'incorporation d'un agent de couplage ainsi que de la rhéologie des mélanges et son lien avec leur morphologie.

2.1 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Amendola et col. (1993) ont étudié l'effet de la réaction de transestérification sur la grandeur des domaines de la phase dispersée pour un système composé d'un copolyester [40 % mol de poly(éthylène téréphtalate) et de 60 % de poly(*p*-hydroxy benzoate)] et de polycarbonate (PC). Ils ont remarqué que la présence d'une telle réaction à l'interface entre les deux composants polymères donne lieu à une diminution de la grandeur des domaines de la phase dispersée, et que celle-ci est possible seulement à de basses concentrations de CLPT. La réaction d'échange a été observée aussi par Lee et DiBenedetto (1992) pour le système copolyester aromatique KU-9211 avec le PET/PHB60 (40 % mole du polyéthylène téréphtalate et 60 % mole d'acide hydroxybenzoïque), mélange dont l'adhérence entre les composants était améliorée dû à la présence de la réaction d'échange induite lors du malaxage. La Mantia et col. (1997) pour leur part, ont étudié l'effet de la masse molaire de la matrice sur l'efficacité de l'agent de

couplage. Les constituants du système étaient le polyéthylène haute densité (HDPE) et le copolyester SBH (synthétisé à partir d'acide sébacique, de 4,4'-dihydroxybiphénol et d'acide benzoïque), ainsi que le copolymère PE-g-SBH, agissant comme agent de couplage. La présence de ce dernier agent de couplage dans le mélange améliore considérablement l'adhérence entre les phases, surtout quand la masse molaire de la matrice est faible. L'élongation à la rupture a été sensiblement améliorée, dû à une migration des chaînes du copolymère vers l'interphase du système, alors que la fragilité du mélange a été réduite par ce moyen. Par ailleurs, un traitement thermique sur les mélanges à des températures élevées provoque la disparition de la phase cristalline liquide du CLP en favorisant la transestérification. Ainsi, Wei et Ho (1997) ont pu favoriser la miscibilité du mélange polycarbonate/copoly(oxybenzoate-*p*-téréphthalate) par transestérification grâce à un traitement thermique appliqué sur le mélange qui, en principe, est immiscible. Durant le traitement thermique, l'unité du bisphénol-A du polycarbonate réagit premièrement avec l'unité téréphthalate et après avec l'unité du copoly(oxybenzoate-*p*-téréphthalate). Comme la durée de la réaction est longue, il y a une grande production de « diades » bisphénol-A-oxybenzoate qui excède celle des « diades » de bisphénol-A-téréphthalate. Ainsi, une partie importante des « diades » oxybenzoate-oxybenzoate est perdue et surtout, la phase "crystal liquide" disparaît, et en conséquence le mélange devient miscible.

La présence de chaînes longues et flexibles dans la structure moléculaire du CLPT aide à améliorer l'adhérence interfaciale. À titre d'exemple, Kwong et Chung (1995) ont étudié l'effet de la structure moléculaire sur le PC mélangé avec du Vectra A950, lequel n'a pas d'unités flexibles dans sa structure, et aussi avec un CLPT copolymère formé de 4,4,-dihydroxy-1,10-diphénoxy décane (DHDPD) et de 4,4,-dihydroxy-1,6-diphénoxy hexane (DHDPH). Pendant la préparation du mélange, ils ont observé une faible réaction de transestérification et ont conclu que l'amélioration des propriétés mécaniques est due à la flexibilité des chaînes du CLPT.

Pour d'autres systèmes polymères tels que PC/PET, PBT/POB-PET, PC/POB-PET [polycarbonate (PC), poly(éthylène téréphthalate) (PET), copoly(oxybenzoate-éthylène téréphthalate) (POB-PET)], la miscibilité entre composants a augmenté grâce à la présence de la réaction de transestérification [Kimura et Porter (1983); Laivins (1989); Su et Weig (1995) et Wei et col. (1996)]. Dans le cas de Wei et col. (1996), les propriétés mécaniques d'un mélange polycarbonate (PC)/Vectra ont été améliorées en incorporant un troisième composant au mélange, le poly(oxybenzoate-co-éthylène téréphthalate) (POB/PET). La compatibilisation de ce système polymère s'est faite, une fois de plus, grâce à la la réaction de transestérification. Ainsi, l'élongation à la rupture a augmenté d'un facteur sept en comparaison des résultats pour le mélange binaire, alors que le module de tension a augmenté de 30 % en comparaison à celui du polycarbonate. Les propriétés rhéologiques, mécaniques et la morphologie du mélange Vectra A950/ poly(éthylène naphthalate) (PEN)/ poly(éthylène téréphthalate) (PET) ont été étudiées par Kyotani et Saeed, (1999) pour différentes concentrations de Vectra. Le comportement rhéologique du mélange ternaire fut similaire à celui des composants polymères et du mélange binaire, ce qui démontra que le Vectra agit comme un agent d'aide durant la préparation du mélange. La morphologie du mélange ternaire était fibreuse. Le module de tension du mélange ternaire a été similaire à celui obtenu pour le mélange binaire, avec une augmentation à mesure que la composition du Vectra augmentait dans le mélange. L'élongation à la rupture variait avec la composition de la matrice dans le mélange. Ainsi, l'incorporation de PEN au mélange Vectra/PET a amélioré les propriétés de ce mélange.

Lorsque le mélange est préparé dans un mélangeur interne, la morphologie est généralement la suivante: les domaines de la phase dispersée dans les mélanges non compatibilisés ont une forme sphérique et sont de différentes tailles. Cependant, ces domaines sont généralement complètement séparés de la matrice sous forme d'émulsion, et leur surface apparaît complètement lisse au microscope électronique. Ceci confirme que les composants sont fortement incompatibles. Dans le cas des mélanges comptabilisés, les domaines sont sphériques aussi, mais leur taille est plus petite que celle

dans les mélanges non comptabilisés, et leur dispersion dans le mélange est beaucoup plus homogène. Dans les deux cas, des cavités à la surface sont observées, résultat de l'extraction des domaines lors de la fracture des échantillons sous azote liquide. Ce type de morphologie a une répercussion directe sur les propriétés mécaniques des mélanges. La Mantia et col. (1999) ont observé ce type de morphologie dans les mélanges PP/CLP (avec une structure moléculaire semi-rigide) avec ou sans la présence du copolymère PE-g-CLP, qui agit comme agent de couplage. Les propriétés mécaniques ont été peu améliorées dans le mélange à trois composants, dû au fait que la longueur des chaînes du PE n'était pas assez grande pour que les liaisons dans l'interphase soient fortes.

Metha et Isayev (1991) ont étudié les propriétés thermiques du système PEEK (polyétheréther cétone)/Vectra A950. La température de cristallisation du PEEK n'a pas été affectée par l'incorporation du CLPT dans toute la gamme des compositions qu'ils ont étudiées. La dégradation thermique diminue avec l'augmentation de la concentration de CLP dans le mélange. Ils ont conclu que ce système est incompatible quelque soit la gamme de concentration. Singer et col. (1996) ont étudié l'effet d'un agent de couplage (copolymère méthyl méthacrylate et le *N*-méthyldiméthyl-glutarimide) sur le comportement du mélange polycarbonate/Vectra A950. Le mélange a été préparé dans un mélangeur statique. La présence de l'agent de couplage dans le mélange a favorisé l'adhésion et amélioré les propriétés mécaniques du mélange. Ce dernier, localisé à l'interface entre le polycarbonate et le Vectra, diminue la tension interfaciale. Ainsi, la morphologie développée dans le mélange immiscible était nodulaire, alors que dans le mélange compatibilisé elle était fibreuse, menant à l'amélioration du module de tension de ce mélange. Gopakumar et col. (1999) par ailleurs, ont étudié l'effet de la compatibilisation *in situ* sur les propriétés thermiques, mécaniques et sur la morphologie d'un mélange poly(phénylène sulphide)/Vectra A950 en y incorporant du dicarboxyl-poly(phénylène sulphide) (DCTPPS). Le copolymère formé durant la préparation du mélange a été produit par de la réaction de transestérification entre les groupes carboxyl du DCTPPS et les groupes esters du Vectra. Pour les mélanges compatibilisés *in situ*, ils

ont observé une diminution de la chaleur de fusion, de la température de cristallisation et de la chaleur de cristallisation, ces résultats s'expliquant par la présence d'interactions entre les composants du mélange. Les propriétés de résistance à l'impact et à la tension ont été améliorées, ainsi que la morphologie rendue uniforme et continue. Stachowski et DiBenedetto (1998) ont tant qu'à eux, étudié l'effet de la compatibilité issue de la réaction de la transestérification du mélange entre un cristal liquide thermotrope aromatique (Ar-TLCP) et un cristal liquide thermotrope (TLCP) sur leur morphologie et leurs propriétés physiques. Leur approche a consisté à compatibiliser le mélange en augmentant l'apport de polymères blocs lors de la polymérisation du polymère ou en utilisant un catalyseur durant la préparation du mélange. Par l'addition d'entités aromatiques au mélange, ils ont favorisé la transestérification dans le système, modifiant l'interface, ce qui a résulté en une amélioration des propriétés mécaniques du mélange. Cette réaction ayant eu lieu dans la phase nématique du polymère, la polydispersité s'est vue augmentée et la coexistence entre les chaînes courtes et la partition sélective des chaînes longues (présentes dans cette phase) a produit une région biphasée.

Deak et col. (1999), pour leur part, se sont servi de la réaction de transestérification pour modifier la distribution aléatoire d'un copolymère dans le CLPT. Les CLPT étudiés étaient le poly(éthoxy-phénylène téréphthalate-*co*-éthylène téréphthalate) [poly (EPT-*co*-ET)] et le poly(phénylphénylène téréphthalate-*co*-éthylène téréphthalate) [poly(PPT-*co*-ET)]. Ils ont obtenu une distribution aléatoire du copolymère en variant le temps et la température de la réaction. Ils ont aussi observé des diminutions de la cristallinité des copolyesters, de l'enthalpie de fusion et de cristallinité, ainsi que des températures de transition, de fusion et de cristallisation. Ainsi combinés avec des copolymères, les CLPT peuvent être mélangés avec des plastiques d'ingénierie plus communs.

Magagnini et col. (1998) ont étudié les effets de traitements thermiques sur la morphologie de mélanges polyéthylène téréphthalate (PET) avec plusieurs CLP [Vectra A950, Rodrun LC-5000, Rodrun LC-3000 et SBH (copolymère synthétisé à partir d'acide

sébacique, de 4,4'-dihydroxybiphényle et d'acide benzoïque) produits dans leur laboratoire]. Se basant sur l'allure de l'isotherme de cristallisation, ils ont conclu que l'incorporation de Vectra dans le mélange n'a pas d'effet sur les propriétés thermiques de la matrice, dû à l'immiscibilité entre les deux composants. Des changements très faibles dans la morphologie de ces mélanges ont été observés. Par contre, lorsqu'ils ont ajouté l'un des trois autres CLP au mélange, les propriétés thermiques du PET ont subi une modification considérable, particulièrement la vitesse de cristallisation de la matrice, qui a nettement diminué, ce qui est un indice de miscibilité partielle de ces CLP avec le PET. La morphologie développée a montré que la réaction de transestérification a eu lieu dans ces systèmes et que son importance dépend de la durée de la mise en mélange.

Les CLPT peuvent être orientés dans la direction de l'écoulement élongationnel à l'état fondu, où ils forment des structures fibrillaires. En plus, ils ont de longs temps de relaxation. Leur présence dans les mélanges améliorent les propriétés mécaniques de la matrice, cette amélioration étant maximale à des concentrations situées entre 10 % et 20 % de la phase dispersée, et ce en partie grâce à l'homogénéité de la distribution des domaines de cette phase. Chang et col. (1997) ont étudié le mélange d'un CLPT contenant des groupes latéraux alkyles et un PC. Les propriétés mécaniques de ce système atteignent leur maximum à 10 % en poids de CLPT. Les domaines observés ont une forme sphérique dont le rayon augmente avec l'augmentation de la concentration du CLPT, alors que l'adhérence interfaciale entre les deux phases reste faible. Le type de technique de mise en oeuvre utilisé, tel que l'extrudeuse mono-vis ou bi-vis, joue un rôle très important sur l'orientation des fibres du CLPT. Ces résultats confirment ceux de Chapleau et col. (1992). Machiels et col. (1996) ont conclu que pour le système Vectra A900/élastomère thermoplastique, la position des éléments de mélange de l'équipement est déterminante pour le contrôle de la morphologie de la phase dispersée. Sukhadia et col. (1992) ont étudié l'effet des conditions de préparation du mélange sur la morphologie de mélanges de polypropylène (PP) et PET avec différents CLPT. Ils ont utilisé une extrudeuse mono-vis et un système de deux extrudeuses mono-vis connectées entre elles

par un malaxeur statique. Lorsque des mélanges sont faits dans une simple extrudeuse mono-vis, la morphologie de la phase dispersée est du type peau-coeur (fibrilles-gouttelettes) et les fibres du CLPT ne sont pas continues. Par contre, la morphologie développée par le CLPT dans le cas où ils ont utilisé le système de double extrudeuses mono-vis, n'est pas du type peau-coeur. Il en découle que ces mélanges ont des modules de tension plus élevés que les mélanges préparés dans l'extrudeuse mono-vis.

Kurokawa et Nagai (1999) ont pu renforcer le polyamide 6 (PA 6) en le mélangeant avec le Vectra A950 par extrusion, le but étant de développer un matériau plus résistant aux choc que le polyacétal (POM), lequel est souvent utilisé à cette fin. Durant l'extrusion, les gouttelettes de la phase dispersée (Vectra) se sont déformées en fibres, lesquelles ont été dispersées dans la matrice (PA 6). Les propriétés mécaniques de ce mélange ont été améliorés grandement quand le contenu de Vectra dans le mélange atteignait 30 %. Pour arriver à ces résultats, ils ont dû optimiser la contrainte de relaxation du Vectra au moment où celui-ci passe à travers le capillaire, et la température de fusion. Seo (1997) a amélioré l'adhésion interfaciale du mélange Nylon 6/Vectra en présence de SA-g-EPDM (anhidride maléique-g-éthylène-propylène-diétherpolymère). Le composite *in situ* a été produit à faible vitesse de cisaillement. Ainsi, la phase dispersée était finement dispersée grâce à une bonne adhérence, résultat de l'effet de compatibilisation d'un copolymère greffé à l'interface du système. Wang et Hinrichsen (1997) ont étudié l'effet de la température d'extrusion et de l'effet de la morphologie sur les propriétés mécaniques du mélange PC/KU 9221 (20 % en poids). À de hautes températures d'extrusion, les domaines du CLPT deviennent fortement allongés dans la direction de l'écoulement; au centre du filament extrudé, les domaines ont une forme ellipsoïdale alors que, près de la surface, ils sont très fibreux. À mesure que la température d'extrusion diminue, les domaines du CLPT situés au centre du matériau extrudé prennent une forme sphérique, alors que dans la région externe du filament, ils sont très déformés. Cette différence de morphologie est due à la faible viscosité du PC comparée à celle du CLPT lorsque la température du fourneau de l'extrudeuse est basse. Dans ces conditions, il est très difficile

de déformer les domaines. Quant aux propriétés mécaniques, celles-ci subissent une plus grande amélioration quand les mélanges sont préparés à hautes températures.

Lee et col. (1993), pour leur part, ont étudié l'effet des conditions de préparation des fibres par extrusion sur les propriétés du PET/PHB60 et du KU 9211. Ils ont observé que le rapport d'étirement avait l'effet le plus marqué sur le module de tension. Pour de faibles rapports d'étirement, les modules des fibres sont reliés avec l'évolution de l'orientation des domaines. À mesure que le rapport d'étirement augmentait, les propriétés de tension s'amélioraient graduellement, bien que l'orientation moléculaire globale demeurait pratiquement la même. D'autre part, Lee et col. n'ont pas observé d'effet important sur les propriétés des fibres du mélange dans l'intervalle des vitesses d'extrusion qu'ils ont étudiée, soit de 1 à 20 mm/min. Ils conclurent aussi que la relaxation thermique des domaines du CLPT est relativement peu importante en comparaison de la déformation mécanique de ces domaines (dans l'état nématique) pendant le filage à l'état fondu.

L'influence du type de malaxage sur la nature de la réaction à l'interface du système polycarbonate/co[poly(éthylène téréphthalate-*p*-acide hydroxybenzoïque)] [PC/(PET20/PHB80)] a été étudiée par Kil et col. (1999). Pour les mélanges physiques (fabriqués via une extrudeuse bi-vis), la présence de la réaction de transestérification est minimisée, si bien que la dépolymérisation du PC devient la réaction dominante dans ces mélanges (le temps de malaxage était d'environ 1 min.). Pour les mélanges réactifs (mélangeur interne), les réactions de transestérification, de dépolymérisation et de repolymérisation se font simultanément. Kil et col. ont ajouté un catalyseur (le di-*n*-butylen-dilaurate) pour accélérer ces réactions. Les mesures des masses moléculaires, et de la température de transition vitreuse, ainsi que les résultats sur la morphologie et le comportement rhéologique suggèrent qu'il y a eu de l'amélioration dans la miscibilité dans le deuxième type de malaxage. Les réactions ont été identifiées par des changements dans la masse moléculaire et dans la miscibilité du mélange. De plus, Kil et col. concluent que les propriétés mécaniques peuvent se détériorer suite aux multiples réactions dans le

système polymère. En outre, les réactions chimiques peuvent être contrôlées en fonction du temps et de la température du malaxage, et de la quantité de catalyseur ajoutée au mélange.

La caractérisation rhéologique des systèmes polymères est très importante, car elle a un impact direct sur les conditions de mise en oeuvre, spécialement pour les systèmes contenant des CLPT. Leur étude est généralement faite dans un écoulement à cisaillement simple, en continu (rhéomètre capillaire) ou bien en dynamique (rhéomètre cône-plateau). Les CLPT ont la propriété de diminuer la viscosité du mélange par rapport à la viscosité de la matrice polymère. La réduction de la viscosité diminue la consommation d'énergie pendant la mise en oeuvre, en plus de faciliter le moulage des grosses pièces. Fréquemment, on relie la morphologie à la rhéologie des mélanges. Les faibles valeurs de la viscosité sont liées à la formation d'une structure fibreuse chez le CLPT.

Hsieh et col. (2000) ont étudié la miscibilité, la rhéologie et le volume libre du mélange Vectra A950/polycarbonate. Ils ont observé que la température de transition vitreuse d'un mélange contenant 30 % de Vectra augmente par rapport à celle du polycarbonate. Ce comportement a été attribué à la transestérification à l'interface du système, qui génère un copolymère bloc entre le Vectra et le polycarbonate. Le copolymère peut jouer le rôle de compatibilisant et, par conséquent, induire une miscibilité interfaciale entre les composants. Le module dynamique du Vectra a un plateau et une région de transition, alors que celui du polycarbonate a une région terminale. Le temps de relaxation du Vectra est beaucoup plus long que celui du polycarbonate. La viscosité complexe des mélanges augmente avec l'augmentation de la concentration de Vectra dans le mélange. Hsieh et col. attribuent ce comportement à l'association interfaciale, laquelle retarde la réorientation et l'alignement de la phase du Vectra à l'état fondu. Le polycarbonate obéit à la règle de Cox-Merz, ce qui n'est pas le cas pour le Vectra et les mélanges, dû à l'ordre cristallin liquide et/ou à la morphologie du Vectra. Les résultats concernant le volume libre montrent que le Vectra a de petites cavités, très peu nombreuses comparé au

polycarbonate, car le Vectra contient plus de chaînes rigides, très proches entre elles. Ainsi, la variation du volume libre dans le mélange est liée à la miscibilité du mélange.

Metha et Isayev (1991b) ont étudié le comportement du mélange PEEK/Vectra A950 à de hautes vitesses de cisaillement. Le fait d'induire la formation de fibres du CLPT dans le mélange par rhéométrie capillaire réduit considérablement la viscosité du mélange dans toute la gamme des concentrations étudiées. Comme ce système est incompatible, ils attribuent la réduction de la viscosité i) au glissement interfacial entre les deux polymères (comme les domaines du CLPT ont une viscosité minimale à l'état fondu, ils migrent à la surface du capillaire et agissent comme lubrifiant) et ii) à la rigidité des chaînes du mélange (dû à l'augmentation de la concentration de CLPT participant au mélange et prévenant l'enchevêtrement). La résistance à l'impact du mélange a doublé par rapport au CLP pur, alors que l'élongation à la rupture a diminué radicalement quand la concentration de CLP était supérieure à 10 %.

Postema et Fennis (1997) ont étudié le mélange PP avec VectraA950 et Vectra B950 à de hautes vitesses de cisaillement. Ils ont observé que les propriétés mécaniques s'améliorent quand le rapport des viscosités entre les composants du mélange se situe entre 2 et 4, pour des vitesses de cisaillement de 800 à 1000 s⁻¹. Dans le cas de Lee et col. (1994), ils sont arrivés à la conclusion que la présence de cristaux dans la phase nématique du CLPT pour le système PEI/Vectra B950 affectent considérablement les résultats de la viscosité complexe et du module élastique. Ils ont aussi noté que les effets de ces cristaux disparaissent à partir de 320°C. Les changements sur les domaines du CLPT dus à la cristallinité sont détectés plus facilement à de très faibles fréquences. Ils ont évalué théoriquement la viscosité en appliquant la règle de mélange, et ont constaté que la différence entre les résultats théoriques et expérimentaux à hautes fréquences était très faible, contrairement à celle concernant les faibles fréquences, ce qui s'explique par l'effet de la vitesse de cisaillement sur la déformation des gouttelettes.

Les CLPT ont tendance à avoir des résidus de cristaux, qui disparaissent seulement à des températures entre 30°C et 50°C supérieures à leur température de fusion nominale. Sukhadia et col. (1992) ont fait subir à des CLPT un traitement thermique à hautes températures pour éliminer les traces résiduelles de cristaux dans la phase nématique. Cette procédure favorise la formation de fibres de la phase dispersée dans la phase continue, car la viscosité du CLPT, aux conditions de mise en oeuvre, est faible ou égale à celle de la matrice polymère. Par la suite, La Mantia et col. (1997) ont effectué une caractérisation rhéologique du système HDPE/CLPT semi-rigide avec et sans agent de couplage (PE-g-CLP). Ils ont observé qu'à hautes fréquences la viscosité du mélange comptabilisé est plus grande que celle du mélange sans agent de couplage, alors qu'à faibles fréquences, le comportement des deux types de mélanges est très semblable.

Machiels et col. (1997) ont appliqué le modèle de Palierno au mélange polyéthersulfone/Vectra A900. Ils ont constaté que le modèle prédit très bien le comportement du mélange pour de faibles concentrations de Vectra, à de hautes fréquences; par conséquent, la tension interfaciale n'affecte pas le comportement rhéologique du mélange dans cette région. Lee et Denn (1999) se sont servi de ce modèle pour étudier les propriétés viscoélastiques du mélange FEP (copolymère formé de 87 % mole de tétrafluoroéthylène et de 13 % mole d'hexafluoropropylène)/Vectra B950. Leurs résultats montrent que la correspondance entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle de Palierno s'obtient uniquement si la contribution de la tension interfaciale est négligeable (comme dans le cas de Machiels et col.) pour des gouttelettes qui sont comparables en taille au domaine du crystal liquide. Mais dans le cas des travaux de Kim et Denn (1992), le modèle ne prédit en aucun temps le comportement rhéologique du mélange Vectra/PET. Lacroix et col. (1997) ont comparé les prédictions du comportement rhéologique des mélanges PS/PE, PP/EVA ET PETG/EVA, qui sont incompatibles, avec les modèles de Palierno et de Lee et Park. Les deux modèles prédisent bien le comportement viscoélastique des mélanges à faibles compositions de la phase dispersée. Pour des mélanges à hautes compositions de la phase dispersée, ils ont été en

mesure d'adapter le modèle de Lee et Park plus facilement que le modèle de Palierno. De cette façon, ils ont lié les propriétés rhéologiques du mélange aux changements de morphologie durant le cisaillement.

Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés suite à la revue bibliographique faite sur les mélanges de cristaux liquides polymères thermotropes avec des thermoplastiques sont que les propriétés du mélange (surface, morphologiques, mécaniques et rhéologiques) sont expliqués et/ou améliorés, dans la plus part des travaux, suite à la présence de la réaction de transestérification à l'interface du système polymère, principalement dans les mélanges contenant des copolyesters. La forte influence de cette réaction sur les propriétés du mélange semble prédominer sur l'effet des interactions acide-base de mélanges CLPT/thermoplastique. Ce reinsegnement nous a été fort utile pour être en mesure de déterminer le cheminement à suivre pour atteindre les objectifs (présentés dans le chapitre I) de cette thèse, car dans ce type de système polymère plusieurs phénomènes (phase nématique du CLPT, transestérification et dégradation thermique) sont présentes au même temps au cours de l'expérimentation.

CHAPITRE III

MATÉRIAUX UTILISÉS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre, on présente les matériaux utilisés et une description détaillée de quelques techniques employées dans le développement de cette recherche, mais non abordées dans les articles.

3.1 MATÉRIAUX UTILISÉS

On a utilisé deux thermoplastiques et deux cristaux liquides polymères thermotropes. Les matériaux thermoplastiques étaient le polycarbonate bisphénol-A (PC) et le polyéthérimide (PEI), qui ont été utilisés comme matrices. Le polycarbonate utilisé est connu sous le nom commercial de Lexan™ et provient de la compagnie General Electric. Quant au PEI, celui-ci a été obtenu de la même compagnie, sous le nom de ULTEM 1000. Alors que les CLPT utilisés étaient le Vectra A950, de la compagnie Heoscht Celanese, et le Rhodopol, gracieusement donné par le prof. E. Amendola de l'Université de Naples (Italie). Le Vectra A950 est un copolyester composé par 70 % mol d'acide hydroxybenzoïque et par 30 % mol d'acide hydroxynaphtoïque. La structure chimique de ces matériaux est présentée dans le *Tableau 3.1*. Il faut mentionner que dans le cas du polyéthérimide et du Rhodopol, on a étudié uniquement leur interactions acide-base, lesquelles sont traitées dans l'article présenté au chapitre IV de ce travail.

En ce qui concerne les mélanges, leurs conditions de préparation à l'état fondu et leurs compositions sont résumées dans le *Tableau 3.2*.

3.2 ANALYSE DE LA SURFACE

La présence de centres acides et basiques sur la surface du polymère a comme résultat une augmentation des interactions moléculaires spécifiques avec les solvants, les plastifiants et les autres polymères. L'étude énergétique de la surface des polymères est importante, due au phénomène de la diffusion des molécules dans le système (qui dépend fortement de la micro et de la macro-structure du système en question) et de la migration de leurs composantes de la région du volume à la région de la surface. Les changements dans les propriétés dispersives, unis à la susceptibilité aux changements des interactions acide-base, ont une influence remarquable sur les propriétés d'adhérence, de mouillabilité, de perméabilité, de corrosion et de recouvrement, entre autres.

Le comportement des surfaces et des interfaces chez les polymères est complexe, car certaines chaînes adoptent différentes configurations selon leurs interactions avec le milieu, et la tendance est de minimiser l'énergie libre de surface. Le travail d'adhérence (W_A) est lié aux interactions moléculaires comme une somme des contributions des forces de dispersion de London-Lifshitz (W^d) et des forces acide-base de Lewis (W^{ab}),

$$W_A = W^d + W^{ab} . \quad (3.1)$$

En termes d'énergies libres des surfaces de chaque composant, γ_1 et γ_2 , et d'énergie libre interfaciale entre elles, γ_{12} , on a

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} . \quad (3.2)$$

Tableau 3.1: Structure chimique des polymères utilisés dans le développement de ce recherche

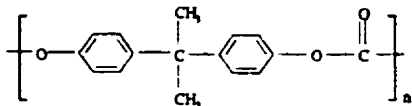
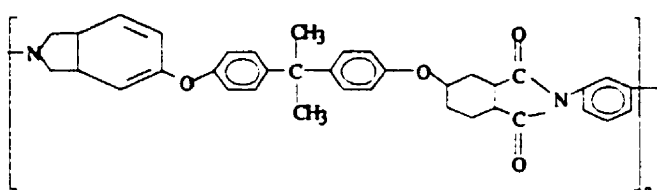
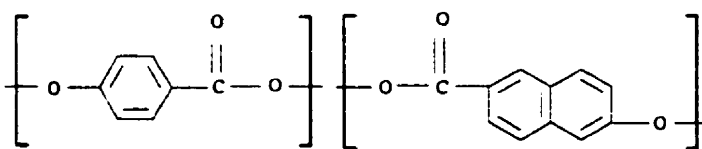
Structure chimique	T _g (°C)	T _m (°C)	M _w (kg/mol)	
Polycarbonate (PC)				
	147	—	101	
Polyéthérimide (PEI)				
	216	—	127	
Vectra A950 (VA)				
 <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 5px;"><div style="text-align: center;"><p>Acide hydroxybenzoïque</p><p>70% mol</p></div><div style="text-align: center;"><p>Acide hydroxynaphtoïque</p><p>30% mol</p></div></div>	106	280	20	
Rhodopol (RP)	—	175	328	36

Tableau 3.2: Composition et conditions de préparation des mélanges dans le malaxeur Brabender.

Mélange	Composition % en poids du CLPT	Température (°C)	Temps (min)
PC/VA	5, 10	280, 320	4, 5, 15
	12, 15	"	5, 15
	20	"	4, 5, 15
PC/RP	5, 10, 15, 20	"	4
PI/VA	5, 10, 15, 20	"	4

Fowkes et Mostafa (1978) ont proposé l'expression suivante pour le travail d'adhérence en fonction du nombre n_{AB} de paires acide-base à l'interface et de l'enthalpie ΔH^{ab} de celles-ci,

$$W_A = -f n_{ab} \Delta H^{ab}, \quad (3.3)$$

où f est un facteur de correction pour convertir les valeurs de l'enthalpie en valeurs d'énergie libre. Sa valeur est approximativement unitaire (Nardin et Schultz, 1993).

Les méthodes utilisées dans la caractérisation des interactions acide-base dans cette thèse sont l'angle de contact, (CA), et la chromatographie en phase inverse, (IGC). Ces méthodes sont présentées à la section suivante.

3.3 MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE

3.3.1 Angle de contact (θ)

La mesure de la tension interfaciale entre un liquide et un solide par la technique de l'angle de contact consiste à déposer une goutte d'un liquide, dont la composante dispersive (due aux forces de London-Lifshitz) et la composante polaire (qui représente les forces acide-base de Lewis) de la tension de surface sont connues, sur un substrat dont on ne connaît pas les composantes de la tension de surface. L'angle de déflection, θ , formée entre la goutte et le substrat est lié directement aux interactions entre eux (*Figure 3.1*), qui dépendent des interactions acide-base du solvant et de l'orientation moléculaire des chaînes du substrat. Cet angle atteint un équilibre dicté par l'équilibre des tensions de surface agissant à l'interface liquide/vapeur (γ_{lv}), à l'interface solide/liquide (γ_{sl}) et à l'interface solide/vapeur (γ_{sv}).

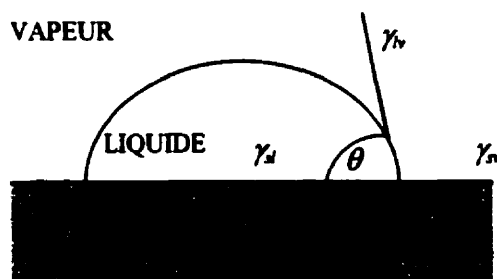


Figure 3.1: Diagramme schématique de l'angle de contact (θ) formé entre la goutte du solvant déposé sur la surface substrat.

L'énergie de surface d'un solide est une mesure de l'échange des interactions physiques avec d'autres milieux. Young (1805) a observé que, lorsqu'on dépose une goutte de liquide sur une surface plane (*Figure 3.1*), il y a interaction des trois composantes de la tension de surface et qu'il en résulte, à l'équilibre, un certain angle de contact (θ). Ces composantes sont liées à la tension de surface agissant à l'interface liquide/vapeur, (γ_v), à l'interface solide/liquide, (γ_{sl}) et à l'interface solide/vapeur, (γ_{sv}). À partir d'une analyse vectorielle, Young (1805) a dérivé l'expression suivante:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_v \cos \theta . \quad (3.4)$$

Dupre (1869) a ensuite établi un rapport avec le travail d'adhérence (W_A) entre le liquide et le solide,

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} , \quad (3.5)$$

et entre le solide et la vapeur,

$$W_{sv} = \gamma_s + \gamma_v - \gamma_{sv} , \quad (3.6)$$

En introduisant l'équation 3.4 dans l'équation 3.5, on obtient la suivant équation

$$W_{sl} = \gamma_s - \gamma_{sv} + \gamma_v (1 + \cos \theta) \quad (3.7)$$

Le terme $\gamma_s - \gamma_{sv}$, appelé "pression d'étalement" (π_e), représente la diminution de l'énergie libre de surface du solide suite à l'adsorption du liquide. Si la valeur de l'énergie de

surface du liquide est la même que celle du solide, la pression d'étalement est égale à zéro. Comme dans le cas des polymères l'énergie superficielle est faible, l'expression du travail d'adhérence devient

$$W_{sl} = \gamma_v (1 + \cos \theta) . \quad (3.8)$$

Zisman (1964) a proposé une tension superficielle critique, (γ_c) , déterminée en mesurant les angles de contact d'une série homologue de liquides, ensuite extrapolés à une valeur de γ où le mouillage est parfait sur le solide ($\cos \theta = 1$). Le paramètre γ n'est pas une caractéristique propre du solide, car il varie avec le type de liquide utilisé pour sa détermination.

Girifalco et Good (1957) ont utilisé le concept de la moyenne géométrique faisant intervenir le paramètre d'interaction, χ , dans l'expression de l'énergie libre interfaciale entre le solide et le liquide,

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \chi (\gamma_s \gamma_l)^{1/2} \quad (3.9)$$

Le paramètre d'interaction est évalué à partir du moment dipolaire, de la polarisabilité, de l'énergie d'ionisation et du rayon de la molécule.

Introduisant l'équation de Young (1805) dans l'équation 3.9, on obtient :

$$\cos \theta = [2 \chi (\gamma_s \gamma_l)^{1/2} / \gamma_l] - 1 . \quad (3.10)$$

Fowkes (1964) a indiqué que la tension de surface et le travail d'adhérence peuvent être exprimés comme la somme des contributions de leurs interactions moléculaires. D'où:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3.11)$$

$$W_A = W_A^d + W_A^p \quad (3.12)$$

où les indices d et p se réfèrent aux contributions intermoléculaires des composantes dispersives (nonpolaires) et des composantes polaires. En reliant l'équation 3.11 à l'équation 3.12, on obtient

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (3.13)$$

ou

$$W_A = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (3.14)$$

et en termes de l'angle de contact,

$$\gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (3.15)$$

L'évaluation du travail d'adhérence est faite en appliquant le concept de la moyenne géométrique (Zettlemoyer, équation 3.15) ou/et la moyenne harmonique (Wu, 1982):

$$\gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = 4[(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} / (\gamma_s^d + \gamma_l^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} / (\gamma_s^p + \gamma_l^p)^{1/2}] \quad (3.16)$$

La solution de ces équations exige la connaissance de l'angle de contact formé par deux liquides sur la même surface et les valeurs de la tension superficielle des composantes dispersives et polaires respectivement.

L'avantage de l'application de la méthode de *CA* pour analyser la tension de surface chez les TLCP est que les molécules ont une orientation préférentielle créée pendant leur mise en forme. Le résultat de ce comportement se reflète par une diminution de la valeur de la tension de surface (Chandrasekhar, 1967).

Dans notre cas, les substrats ont été faits par moulage sous pression (2 tonnes) à 300°C pour le PC et le VA, et à 330°C pour le PI et le RP, pendant 5 min. Après quoi, les plaques ont été refroidies sous pression à température de la pièce et lavées à l'isopropanol. Les dimensions des plaques étaient de 1.5x10x0.2 cm³. Ensuite, les plaques ont été exposées à des températures entre 25°C et 260°C pendant 2 min, après quoi elles ont été refroidies dans l'azote liquide afin qu'elles gardent la structure moléculaire développée pendant ce traitement thermique. Les valeurs rapportées sont une moyenne de trois essais, avec une précision de ± 2 %. Les énergies de surface des solvants utilisés dans cette recherche sont présentées au *Tableau 3.3*.

Tableau 3.3: Énergies de surface des solvants utilisés dans la mesure de l'angle de contact*

Solvant	η (mJ/m ²)	γ^d (mJ/m ²)	γ^t (mJ/m ²)
Eau	72.6	21.6	51.0
Glycérol	63.4	37.0	26.4
Formamide	58.2	39.5	18.7
Éthylène-glycol	48.3	29.3	19.0
Tricresol phosphate	44.6	44.6	0
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	23.4	23.4	0

*D'après Fowkes, 1987.

3.3.2 Chromatographie en phase inverse (IGC)

Cette technique consiste à injecter un gaz sonde à dilution infinie, lequel sera transporté par un flux de gaz inerte (hélium) à travers une colonne contenant la phase stationnaire du matériau dont on veut déterminer les propriétés acide-base (*Figure 3.2*). La donnée recueillie est le temps de rétention, qui est lié à la thermodynamique des interactions dans le solide. Ces interactions, qui peuvent intervenir dans la région de surface et dans le volume, sont déterminées en variant la température lors de l'expérience, d'une valeur supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère, à une valeur inférieure à celle-ci.

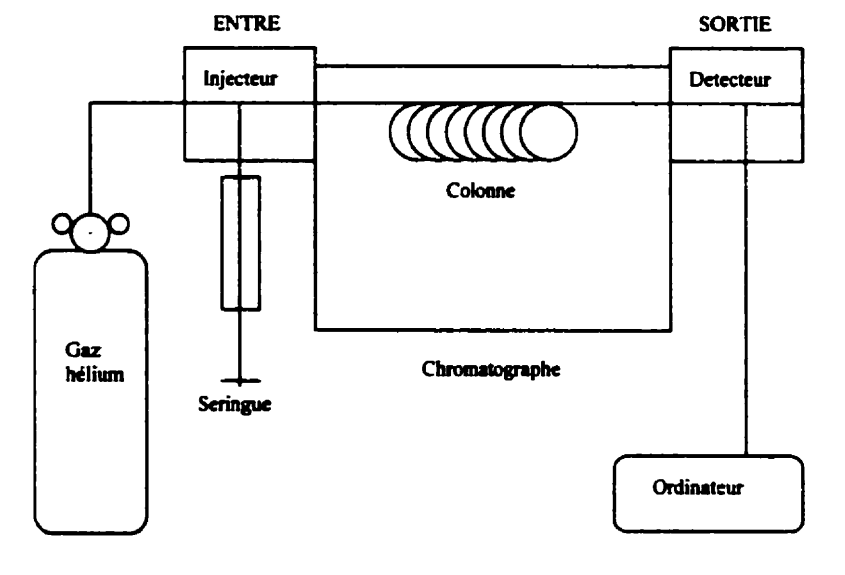


Figure 3.2: Représentation schématique du chromatographe en phase inverse (D'après Hegedus et Kamel, 1993).

La technique de la chromatographie en phase inverse (*IGC*) est une variante de la chromatographie en gaz conventionnelle et s'en différencie du fait que la phase stationnaire est le matériau à étudier. Les interactions entre le substrat et l'adsorbant sont liées aux effets de l'adsorption. Les fonctions thermodynamiques telles que le travail d'adhérence W_A dépendent uniquement des forces physiques.

La chromatographie en phase inverse à dilution infinie est utilisée pour déterminer les propriétés acide-base de la surface des polymères (Romansky et Guillet, 1994; Panzer et Schreiber, 1992, Idem 1993; Osmont et Schreiber, 1989). La donnée recueillie est le temps de rétention (T_r) des molécules du gaz sonde injecté à travers la colonne contenant la phase stationnaire (*Figure 3.3*). Le temps de rétention est transformé en volume net de rétention (V_n) par l'expression suivante

$$V_n = J F (T_r - T_d) = J F T_n . \quad (3.17)$$

où F est le débit de l'hélium (gaz porteur du gaz sonde à travers la phase stationnaire), T_d est le temps de rétention de l'air, T_n est le temps net de rétention, et J est un facteur de correction considérant la chute de la pression dans la colonne provoquée par la compressibilité du gaz [Grob, 1977] donné par l'expression suivant;

$$J = 3[(P/P_o)^2 - 1]/2[(P/P_o)^3 - 1] . \quad (3.18)$$

où P_i est la pression d'entre à la colonne et P_o est la pression atmosphérique.

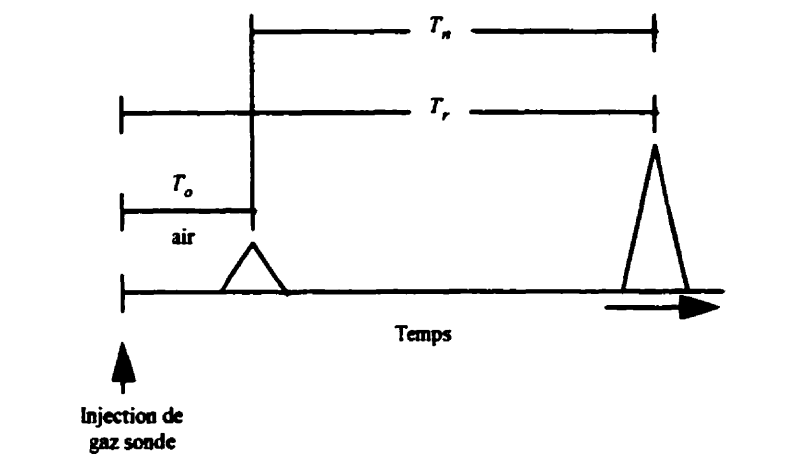


Figure 3.3: Représentation de la réponse de la chromatographie en phase inverse (D'après Hegedus et Kamel, 1993).

Pour une adsorption isotherme, le changement de l'énergie libre des molécules adsorbées (ΔG_A) du gaz sonde par mole de substrat est donné par

$$\Delta G_A = -RT \ln V_n + \text{Const.}, \quad (3.19)$$

où T est la température de l'expérience et R est la constante des gaz. Le lien entre les variations d'énergie libre d'adsorption et le travail d'adhérence est exprimé comme

$$\Delta G_A = N a W_A, \quad (3.20)$$

où N est le nombre d'Avogadro, et a est l'aire de la surface de la molécule du gaz sonde adsorbée. Ces deux dernières équations relient les données énergétiques de la surface obtenues à partir de la technique d'IGC et les interactions caractéristiques des polymères.

Le travail d'adhérence est écrit en fonction de la contribution de la composante dispersée des interactions moléculaires tant du solide (γ_s^d) que du gaz sonde (γ_l^d) (équation de Fowkes, 1964) comme

$$W_A^d = 2 (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} . \quad (3.21)$$

Les deux dernières équations sont combinées pour obtenir

$$RT \ln V_n = 2 N a (\gamma_s^d)^{1/2} (\gamma_l^d)^{1/2} + \text{Const.} \quad (3.22)$$

À partir de l'équation 3.22, on crée un graphique de $RT \ln V_n$ versus $a (\gamma_l^d)^{1/2}$ (Figure 3.4), la constante étant déterminée en mesurant le temps net de rétention d'une série d'alcanes linéaires. La pente de la courbe obtenue nous donne la composante dispersée de l'énergie de surface du substrat (γ_s^d). La distance verticale entre le gaz sonde et la ligne des alcanes est proportionnelle aux changements de l'énergie libre acide-base (ΔG^{ab}) du gaz sonde en question,

$$\Delta G^{ab} = -RT \ln(V_n/V_{ref}) . \quad (3.23)$$

Les valeurs de γ_s^d évaluées à partir de la technique de l'angle de contact sont inférieures à celles obtenues par la technique de la chromatographie en phase inverse.

La chaleur d'adsorption des interactions acide-base est déterminée à partir du changement de l'énergie libre de Gibbs sur la graphique $\Delta G^{ab} / T$ vs $1/T$ et de l'équation suivante:

$$\Delta G^{ab} = \Delta H^{ab} - T \Delta S^{ab} . \quad (3.24)$$

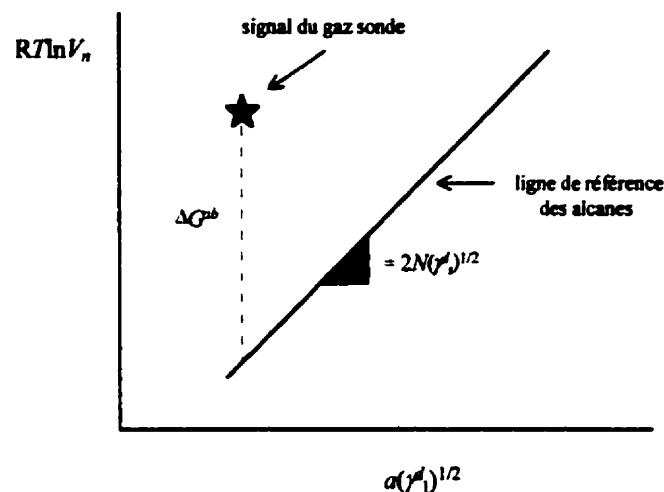


Figure 3.4: Représentation graphique de $RT\ln V_n$ vs $\alpha(\gamma^d)^{1/2}$

Panzer et Schreiber (1992) ont déterminé que la chaleur d'adsorption peut être exprimée comme

$$\Delta H^{ab} = K_a DN + K_d AN^* . \quad (3.25)$$

où K_a et K_d sont les paramètres d'acidité et de basicité du matériau respectivement, DN est le nombre de donneurs d'électrons de Gutmann du gaz sonde (défini comme l'enthalpie molaire des interactions entre la base et un accepteur des électrons de référence), AN^* est le nombre d'accepteurs d'électrons de Gutmann modifié par Riddle et Fowkes (1988). L'évaluation des paramètres K_a et K_d est faite à partir du graphique $\Delta H^{ab} / AN^*$ versus DN/AN^* .

Le paramètre des interaction spécifiques entre deux matériaux , I_{sp} , est défini par [Lavielle et Schultz, 1989]

$$I_{sp} = K_{a1} K_{d2} + K_{a2} K_{d1} , \quad (3.26)$$

où les indices 1 et 2 sont liés à chaque matériau.

Le comportement de type Arrhenius est dû à la sensibilité des interactions du gaz sonde sur la phase stationnaire à la température des expériences. Cette analyse est faite à partir de données du volume de rétention spécifique, V_g^o , [Grob, (1977) et Bolvari et col., (1989)]

$$V_g^o = V_n / T\omega . \quad (3.27)$$

où T est la température de l'expérience et ω est le poids de la phase stationnaire dans la colonne. La différence systématique entre les données des différents gaz sondes en fonction de la température est reliée à la présence ou absence des interactions acide-base à l'interface. Dans le cas du polymère, si la température du test est inférieure à la température de transition vitreuse, les molécules du gaz sonde injectées dans la colonne diffusent rapidement à travers leur surface. Lorsque cette température est supérieure au T_g du polymère, le débit du gaz porteur (hélium) des gaz sondes à travers la colonne joue un rôle très importante dans les interactions thermodynamiques des molécules adsorbées dans le volume du polymère (*Figure 3.5*).

Le coefficient d'adsorption correspondant à chaque gaz sonde sur le polymère dans la région de la surface et dans la région du volume peut être évalué à partir d'un graphique de type Arrhenius (*Figure 3.6*). Le coefficient d'adsorption dans la région de la surface du polymère est déterminé à partir de la pente A de la courbe, alors que le coefficient d'adsorption dû à la surface et au volume est lié à la pente B. On rappelle que les coefficients d'adsorption déterminent l'affinité de la molécule du gaz sonde pour une des deux régions, dépendant de la température de l'expérience.

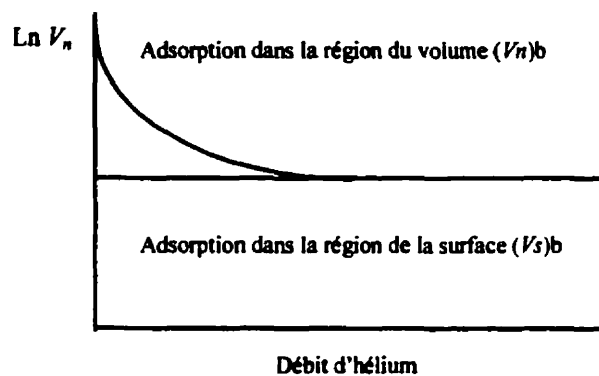


Figure 3.5: Régions d'adsorption du gaz sonde par le polymère comme fonction du débit du gaz transporteur (D'après Mukhopadhyay et Schreiber, 1993).

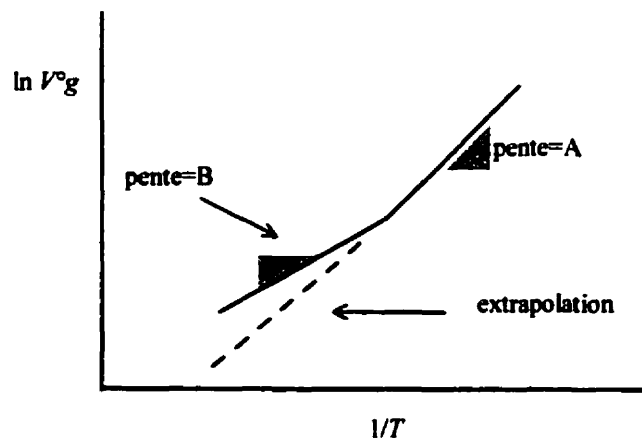


Figure 3.6: Représentation de l'adsorption de gaz sonde dans la surface du polymère en fonction de la température de l'expérience.

Les CLPT utilisés dans cette partie de la recherche ont été moulus en présence d'azote liquide, pour ensuite être tamisés pour avoir une taille de particules homogène. Pour les deux CLPT, cette taille était de 600 microns. Dans le cas des matrices, elles ont été dissoutes dans le dichlorométhane et déposées ensuite sur des particules de chromosorb G (AW/DMCS avec une maille 60/80). Le solvant a été évaporé à l'aide d'un rotovapeur, de façon à ce que les particules du chromosorb soient complètement recouvertes par une couche du polymère plus ou moins homogène. Les matériaux ont été par la suite compactés dans des colonnes (de 60 cm de long avec un diamètre de 0.6 cm) préalablement nettoyées. Les colonnes ont été conditionnées à des températures choisies dans l'intervalle de température à étudier, de préférence avec une différence de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ avec la température du test. Ces températures sont montrées au *Tableau 3.4*. Le conditionnement été fait pendant 12 h avant chaque expérience. À des températures d'expérience inférieures au T_g du polymère en question, le débit du gaz hélium a été fixé à 30 mL/min, car l'absorption a lieu uniquement dans la région de surface du solide. Quand cette température était supérieure au T_g , des débits du gaz porteur de 10, 20 et 30 mL/min ont été utilisés. Dans ces conditions, les molécules du gaz sonde sont absorbées tant dans la région du volume que dans la région de surface du solide. Les caractéristiques acide-base des gaz sondes utilisées sont montrées au *Tableau 3.5*. La valeur du temps de rétention retenue pour chaque passage du gaz sonde était une moyenne de trois essais avec une différence entre eux n'excédant pas $\pm 2\%$.

Tableau 3.4 : Intervalle de températures utilisés dans les mesures d'IGC.

Polymère	Intervalle de température ($^{\circ}\text{C}$)
Vectra A-950	60 à 260
Rhodopol	110 à 220
Polycarbonate	80 à 175
Polyetherimide	110 à 240

Tableau 3.5: Propriétés des gaz sondes utilisées dans la caractérisation acide-base*.

Probe	DN (kcal/mol)	AN* (kcal/mol)	DN/AN*
Acétone (A)	17.0	2.5	6.8
Chloroforme (CHCl ₃)	0.0	5.4	0.0
Dichlorométhane (DCM)	0.0	3.9	0.0
Diéthyl éther (Éther)	19.2	1.4	13.7
Éthyle acétate (EA)	17.1	1.5	11.4
Tetrahydrofurane (THF)	20.0	0.5	40.0

* D'après Riddle et Fowkes, (1990) et Schreiber, (1993).

CHAPITRE IV

SURFACE AND INTERACTION CHARACTERISTICS OF LIQUID CRYSTAL POLYMERS AND THEIR MISCIBILITY WITH THERMOPLASTIC HOSTS

Gabriela Tovar H., Pierre J. Carreau et Henry P. Schreiber

CRASP; Département de Génie Chimie, École Polytechnique de Montréal P.O. 6079
Station Centre-Ville, Montréal, QC. H3C 3A7, Canada

Article publié dans le

Journal of Adhesion, Vol. 63, pp. 215-230 (1997)

Soumis le 23 septembre 1996, accepté le 4 décembre 1996.

4.1 RÉSUMÉ DE L'ARTICLE

Nous l'avons vu, les cristaux liquides polymères thermotropes (CLPT) ont éveillé un grand intérêt de la part de l'industrie des polymères dû à leurs exceptionnelles propriétés, discutées dans l'introduction de ce mémoire. Par contre, beaucoup reste à faire pour arriver à comprendre le comportement de ces matériaux. Ainsi, notre contribution dans le domaine des CLPT a consisté à mesurer et analyser les propriétés de surface et à étudier leur impact sur la compatibilité avec des thermoplastiques, plus particulièrement avec le polycarbonate (PC) et le polyétherimide (PI). Les CLPT utilisés dans cette étude ont été le Vectra A950TM (V) et le RhodopolTM (RP).

Pour atteindre notre objectif, nous avons utilisé les techniques d'analyse suivantes: la chromatographie en phase inverse (IGC) et la mesure d'angle de contact statique (CA), dans une large gamme de température de part et d'autre de la température de transition vitreuse de chaque polymère (*Table 4.1*). Les gaz sondes utilisés dans l'IGC ont été du *n*-hexane jusqu'au *n*-nonane, qui sont dominés par des forces de dispersion. Les gaz sondes

de type acide-base ont été le diéthyl éther (DEE) et le tétrahydrofurane (THF) (tous les deux avec un caractère basique) ainsi que, l'éthyl acétate (EA) et le chloroforme (CL) (avec un caractère acide) et l'acétone (avec caractère amphotérique). Il est important de souligner que les gaz sondes ont été injectés à dilution infinie avec un débit d'hélium (gaz porteur) entre 10 et 30 mL/min. En ce qui concerne les mesures du CA , celles-ci ont été faites à 20°C dans un goniomètre sur des plaques de polymères faites par moulage par compression à une température de 10°C supérieure à leur température de fusion respective. Pour le polycarbonate celle-ci était de 270°C. Ensuite, les plaques ont été conditionnées aux mêmes températures utilisées pour l' IGC . Les liquides utilisés ont été le n -dodécane, le formamide, le glycérol, le glycol, le tricrésol phosphate et l'eau.

À partir des données obtenues par IGC , nous avons été en mesure d'évaluer, dans un premier temps, la contribution de la composante de dispersion à l'énergie de surface du solide (polymère), γ^d_s , pour ensuite déterminer la contribution acide-base à l'énergie libre d'adsorption, ΔG^{ab} , pour chaque gaz sonde de caractère acide ou basique. Comme nous avons fait des tests à plusieurs températures, nous avons pu évaluer la contribution acide-base à l'enthalpie d'adsorption, ΔH^{ab} , à l'aide du graphique $\Delta G^{ab}/T$ versus $1/T$. Finalement, avec tous ces renseignements nous avons évalué les constantes d'interaction acide (K_a) et basique (K_b) pour chaque polymère d'après les développements théoriques de Panzer et Schreiber (1992), Saint-Flour et Papier (1983), et Schultz et col. (1987). Ainsi nous avons remarqué que la réponse des gaz sondes alcanes est très linéaire indépendamment des polymères et températures considérées, ce qui confirme la précision de la mesure de la contribution de la composante de dispersion à l'énergie de surface du solide. En même temps, les réponses aux gaz sonde acides ou basiques ont tombé en haute de la ligne des alcanes. Ce comportement indique que les CLPT ont des interactions très faibles et ont un caractère presque amphotérique.

La dépendance de γ^d_s sur la température du test a été illustrée dans la *Figure 4.2* pour le cas particulier du Vectra. Pour des températures inférieures à la transition vitreuse, T_g ,

nos résultats sont semblables à ceux reporté par Panzer et Schreiber (1993). Pour des températures se rapprochant au T_g , nous avons été en mesure d'observer différents changements de pente de la courbe γ_s^d -vs- T , que nous avons liés à des températures de transition de phase dans le polymère en question. Le premier changement de pente a été attribué à la température de transition vitreuse, entre 108°C et 110°C (T_g obtenu par calorimétrie différentielle au balayage (DSC) était de 106°C). Un deuxième changement de pente fut observé à 160°C, et nous n'avons pu l'attribuer à aucun phénomène connu. Un troisième changement localisé à 190°C a été associé à l'orientation de la phase nématique, alors qu'un quatrième changement de pente à 240°C correspond au début de la fusion des cristaux d'acide 4-hydroxybenzoïque présents dans la structure du Vectra, ce qui confirme les résultats reportés par Blizard et col. (1990) et par Chapleau et col. (1992).

Quant aux interactions de surface acide-base dans les CLPT's, nous avons trouvés qu'elles sont limitées par la température. Le volume de rétention du gaz sonde au caractère acide, basique ou amphotérique diminue drastiquement avec l'augmentation de la température du test. Par conséquent, nous avons conclu que les forces acide-base sont sensibles à la température. Ces forces sont perturbées par l'énergie cinétique des chaînes du polymère et, éventuellement, le temps de résidence des molécules du gaz sonde dans la colonne devient insuffisant pour qu'elles soient adsorbées par les sites actifs à la surface du polymère. Ce même type de raisonnement s'applique dans l'interprétation de la variation des constantes d'interaction acide (K_a) et basique (K_b) en fonction de l'augmentation de la température. Dans le cas de Vectra, nous avons obtenu des valeurs de K_a et K_b très similaires, conférant au matériau un caractère amphotérique. Avec l'augmentation de la température, les valeurs de ces constantes diminuaient d'une façon telle que nous prévoyons des forces acide-base négligeables dans l'intervalle de température entre 310°C et 320°C. Quant au Rhodopol, celui-ci a un caractère légèrement acide et les forces acide-base deviennent négligeables à environ 360°C.

Les résultats obtenus à partir de la mesure de l'angle de contact ont été extrapolés à des températures supérieures à 260°C (on rappelle que les plaques de polymère ont été conditionnées à la température du test et refroidies dans l'azote liquide pour garder la structure développée dans le polymère et que l'angle de contact a été mesuré à la température de la pièce). Les contributions des composantes dispersives (γ^d_s) et non-dispersives (γ^{nd}_s) à l'énergie de surface ont été évaluées en utilisant la moyenne harmonique (Wu, 1992). Pour le Vectra, les résultats de γ^{nd}_s en fonction de la température de test suivent le même comportement que celui observé par *IGC*. Par contre, à des températures inférieures à T_g , les molécules du polymère deviennent substantiellement polaires, car leur orientation est dans la volume du polymère. Puis, de 100°C jusqu'à 150°C, γ^{nd}_s augmente considérablement suite à l'augmentation de la mobilité des chaînes, ce qui conduit à l'accumulation des molécules polaires à la surface du polymère. La valeur de γ^{nd} devient négligeable à partir d'environ 350°C, alors que les forces dispersives sont les seules actives à la surface du polymère.

Finalement, nous avons pu déterminer qu'à hautes températures les interactions acide-base des CLPT's sont très faibles et que les forces dispersives sont prédominantes à leur surface. Nous avons étendu l'application de cette hypothèse aux caractéristiques de l'interface de mélanges CLPT/thermoplastique pour les forces dispersives devraient dominer et résulter en une augmentation de la compatibilité entre les constituants du mélange. Des mélanges Vectra/polycarbonate et Vectra/polyétherimide ont été préparés à 280°C et à 320°C à différentes compositions (5, 10, 15 et 20% en poids du Vectra). Les mélanges faits à 280°C ont une morphologie qui correspond dans tous les cas à des mélanges incompatibles. Par contre, la morphologie des mélanges préparés à 320°C laisse prévoir une légère augmentation de la compatibilité dans les mélanges.

Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés suite à ce travail sont que les composantes de l'énergie de surface (contributions dispersives et non-dispersives) dépendent fortement de la température et que les interactions acide-base deviennent

négligeables à des températures entre 300°C et 320°C, dû à la domination des forces dispersives dans cet intervalle de température. Ce dernier point demeure valable tant que les molécules polaires sont fortement orientées vers la volume du polymère. En ce qui concerne les mélanges, leur morphologie subit de forts changements dépendant de la température de préparation du mélange, ce qui affecte directement la compatibilité entre les composantes du mélange. Nous verrons dans le chapitre suivant les conséquences de ces effets sur les propriétés morphologiques et mécaniques des mélanges.

Surface and Interaction Characteristics of Liquid Crystal Polymers and their Miscibility with Thermoplastic Hosts*

Gabriela Tovar, H., Pierre J. Carreau and Henry. P. Schreiber

CRASP; Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique P.O. Box 6079
Centre-Ville Station, Montreal, QC. H3C 3A7, Canada

Article publié dans le

Journal of Adhesion, Vol. 63, pp. 215-230 (1997)
Soumis le 23 septembre 1996, accepté le 4 decembre 1996.

Key words: Thermotropic liquid crystal polymers; blends; inverse gas chromatography; acid-base forces; miscibility.

• One of a Collection of papers honoring Robert J. Good, the recipient in February 1996 of *The Adhesion Society Award for Excellence in Adhesion Science*, sponsored by 3M.

4.2 ABSTRACT

Inverse gas chromatographic measurements have shown that the surfaces of thermotropic liquid crystal polymers, (TLCP), are capable of mainly dispersion force (L/W) interactions, with only slight contributions from non-dispersion (acid-base) forces. Structural moieties capable of non-dispersive interactions are primarily oriented into the TLCP bulk, perhaps accounting for the self-assembly effects in these polymers. Moreover, non-dispersive surface forces were found to be thermolabile, so that above characteristic temperatures only L/W forces remain. Blends of TLCP with polycarbonate and polyetherimide hosts prepared below the characteristic temperatures displayed morphology typical of immiscible blends. When prepared at 320°C, and quenched from temperatures above the pertinent characteristic value, electron micrographs showed evidence of adhesion at matrix/TLCP contacts, simulating the behavior of more miscible systems.

4.3 INTRODUCTION

The wide interest in thermotropic liquid crystal polymers (TLCP) (NRCR, 1990) is due, in substantial part, to their ability to improve the processability of thermoplastic matrix polymers and, in some instances, to improve certain mechanical properties of the solidified blends. The improvement in processability has been reported in many occasions (Baird et Ramanathan, 1989; Turek et col., 1995; Turek et Simon, 1993; Idem (b), 1993; Yi et Zhao, 1996). It is the result of viscosity decreases, notably at high shearing rates, when TLCP is added to host polymers, typically in the range from 5-30 weight %. This behavior is a characteristic of immiscible polymer systems (Dutta et col., 1990; O'Donnell, 1995; Yi et Zhao, 1996). The inherent immiscibility of TLCP/thermoplastic blends suggests the existence of weak interfaces, a factor that frequently compromises the ultimate usefulness of this class of material by making the mechanical properties strongly dependent on details of processing conditions (Dutta et

col., 1990; Yi et Zhao, 1996). The situation also draws attention to the need for understanding the surface properties of TLCP and thus their behavior at interfaces and interphases with host polymers.

In an earlier publication from this laboratory (Panzer et Schreiber, 1993), we have applied the method of inverse gas chromatography (IGC) to show that the specifically interacting moieties of TLCP polymers tend to be oriented into the bulk of the polymer, leaving the surfaces able to interact largely through weaker dispersion forces. This may account at least of partly for the sensitivity of properties to details of processing conditions, since these will determine the degree of success in overcoming the self-assembly tendencies of the TLCP and, thus, its ability to disperse effectively in the matrix medium. The present work elaborates on the theme. Surface characteristics have been determined for specified TLCP and high melting point (engineering) thermoplastics by IGC and by static contact angle methods. The resulting data for surface energies and specific (acid-base) interaction potentials have been obtained over a wide temperature range, extending into that normally associated with processing. An attempt is made to relate these physico-chemical aspects of surface and interface behavior with the morphology of blends where polycarbonate and polyetherimide are the hosts.

4.4 MATERIALS AND METHODS

The TLCP used in major portions of this work was Vectra A950™ (V), supplied by Hoechst-Celanese Corp. This is a random copolyester of 4-hydroxybenzoic acid and 6-hydroxy-2-naphthoic acid. In certain cases a second TLCP, Rhodopol™ was used, this crystalline polyester copolymer was supplied by Rhone Poulenc Corp and coded RP. Engineering thermoplastics used as polymer hosts were a bisphenol A polycarbonate (Lexan™) (PC), and a polyetherimide (Ultem™ 1000) (PI), both from the General Electric Co. Differential scanning calorimetry, using a DuPont thermal analyser and a

ramp of 10°C/min, yielded the following values for glass transition and melting temperatures:

Material	T_g (°C)	T_m (°C)
Vectra (V)	106	280
Rhone Poulenc (RP)	175	328
Polycarbonate (PC)	147	-
Polyetherimide (PI)	216	-

The polymers were studied individually and as blends in which PC and PI were the hosts and TLCP was present at 5, 10 and 20 weight %. Prior to blending, all materials were dried and devolatilized under vacuum at 110°C for 8 h. A Brabender Plasticorder was used for blend preparation; the mixing chamber was controlled at temperatures in the 280 - 320°C range, the rotor speed was 60 rev min⁻¹ and mixing was continued for 4 min. Blends were transferred immediately to liquid nitrogen and specimens were fractured cryogenically for morphology analyses. These were based on scanning electron microscopy (SEM) involving a JEOL JSM 280 apparatus, at an acceleration voltage of 15 kV. Sample surfaces were overcoated by a sputtered gold layer.

4.4.1 Inverse gas chromatography (IGC)

Comminution of TLCP polymers took place at the liquid nitrogen temperature. The particles (3.2 g of V and 6.5 g of RP) were packed directly in previously degreased, washed and dried stainless steel columns 0.6 cm in diameter and about 0.5 m in length. PC and PI were deposited onto Chromosorb G (AW/DMCS treated, 60/80 mesh) support from chloroform solutions. Standard assay procedures (Lloyd et al., 1989) showed that the supported PC and PI represented 6-7 % of the total mass.

Chromatographic measurements were made with a Varian 3400 chromatograph, equipped with both hot wire and hydrogen flame detectors. Dispersion forces probes were the linear alkanes from *n*-hexane to *n*-nonane. Probes able to interact through acid-base forces were selected according to the classification of Gutmann (Gutmann, 1978). Diethyl ether (DEE) and tetrahydrofuran (THF) were the basic (donor) probes, the acidic (acceptor) probes were ethyl acetate (EA) and chloroform (CL), while acetone (A) was chosen for its amphiphatic properties. All vapors were injected at "infinite" dilution. The carrier gas was helium, at flow rates in the interval 10-30 mL/min. Reported values of the retention volume are averages of at least 3 separate runs, with a reproducibility better than $\pm 3\%$. *IGC* data were collected over broad temperature ranges allowing for significant overlap, as specified in *Table 4.1*. Prior to making measurements, the various columns were conditioned in the apparatus under a helium flow at the maximum temperature applying to each of the solids.

Table 4.1: Temperature range used in *IGC* measurements.

Material	Temperature range (°C)
V A-950	60-260
RP	110-220
PC	80-175
PI	110-240

4.4.2 Contact angles (CA)

CA measurements were made with a Rame-Hart goniometer at 20°C. Polymer surface samples for these analyses were obtained by compression molding previously dried

powders (10 h, 110°C under vacuum) into sheets, at a temperature 10° above the relevant T_m . Molded specimens were quenched immediately in cold water. Surfaces were cleaned with acetone and isopropanol and again vacuum dried. The standard series of wetting liquids (*n*-dodecane, formamide, glycerol, glycol, tricresol phosphate, and water) was used for *CA* determinations. The procedure elaborated earlier (Kloubek et Schreiber, 1993) to minimize the possible effects on contact angles of polymers/fluid interactions was applied to obtain the reference contact angle at zero contact time.

4.5 RESULTS AND DISCUSSION

i. The *IGC* data have been used to calculate the dispersive contribution to surface free energy, (γ_s^d) , of the stationary phase, and its acid and base interaction constants, K_a and K_b . The equations required for these purposes have been fully discussed in recent publication (Panzer et Schreiber, 1992; Saint-Flour et Papirer, 1983; Schultz et col., 1987). The surface energy parameter was calculated from the equation

$$RT \ln V_n = 2 N a (\gamma_l^d)^{1/2} \cdot (\gamma_s^d)^{1/2} + C, \quad (4.1)$$

where V_n is the net retention volume, N is the Avogadro number, a is the crosssectional area of the adsorbed probe molecule, γ_l^d is the dispersion component of the probe's surface energy in the liquid state, C is an integration constant and RT have their usual meaning. The convention introduced by Schultz et col., (1987) to evaluate a was applied in this case. Equation (4.1) calls for linearity in a plot of its left hand side against the product $a \cdot (\gamma_l^d)^{1/2}$, when only dispersion-force vapors (here the *n*-alkanes) are involved. Depending on the solid's capacity for interaction through electron donor-acceptor mechanisms, the relevant acidic and basic probes will be more or less distant from the reference line. That distance can be equated to the acid-base contribution to the free

energy of adsorption of the relevant probe, ΔG^{ab} (Panzer et Schreiber, 1992; Schultz et col., 1987). Since *IGC* data have been obtained over a specific temperature range, it follows that the adsorption enthalpy ΔH^{ab} is accessible from a plot of $\Delta G^{ab}/T$ vs. $1/T$. Gutmann's tabulation (Gutmann, 1978) provides the characteristic electron acceptor and donor numbers, AN and DN, of the volatile phases. We now follow the development detailed by Panzer and Schreiber (1992); Saint-Flour and Papirer (1983); Schultz et col. (1987), and introduce the acid and base interaction constants for the stationary phase, K_a and K_b respectively, through

$$-\Delta H^{ab} = K_a \text{ DN} + K_b \text{ AN}^* \quad (4.2)$$

In this expression AN^* is a corrected value of Gutmann's AN, as proposed by Riddle and Fowkes (1990). *Equation (4.2)* provides access to the polymer's acid/base interaction constants.

The applicability of *equation (4.1)* to present data is illustrated in *Figure 4.1* by the results for RP at 110°C. The figure is fully representative of other relationships generated in the present study. The linearity defined by the dispersion probes is excellent, allowing the surface energy parameter to be determined with good accuracy and precision. Both for V and RP, the acidic and basic probes fall slightly off the alkane reference line, indicating the TLCP to be very weakly interactive and amphipatic. The available, detailed set of results for V allows for the representation of the polymer γ_s^d as a function of temperature. This is shown in *Figure 4.2*. The relationship is very complex, showing several transition temperatures. At temperatures below T_g , our surface energy values, in the vicinity of 40 mJ/m² are in very good agreement with earlier, independently obtained results (Panzer et Schreiber, 1993). The break from linearity in the 108-110°C range is attributed to the principal glass transition, in close agreement with the DSC determination of 106°C. Above the principal T_g are discerned additional transitions. A relatively minor one near 160°C is of unknown origin. The major ones at about 190°C may be associated with

phase orientation. The 230°C signal appears to relate to the ability of this polymer to crystallize from supercooled melts, as reported by Blizzard et col. (1990) and by Chapleau et col. (1992). These workers found the resulting crystals to melt in the 230-240°C range, well below the principal melting temperature and in good agreement with the present result.

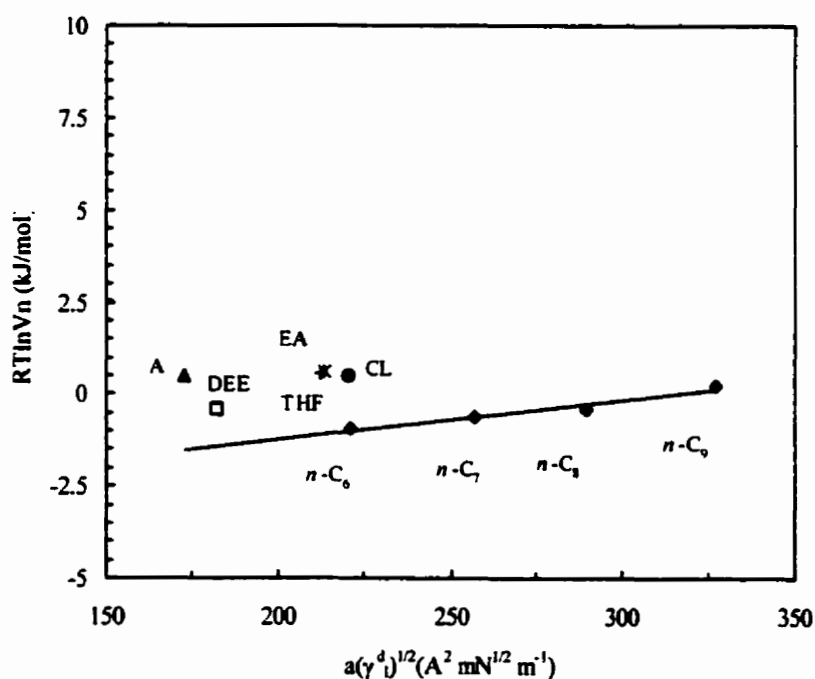


Figure 4.1: IGC data for RP polymer at 110°C.

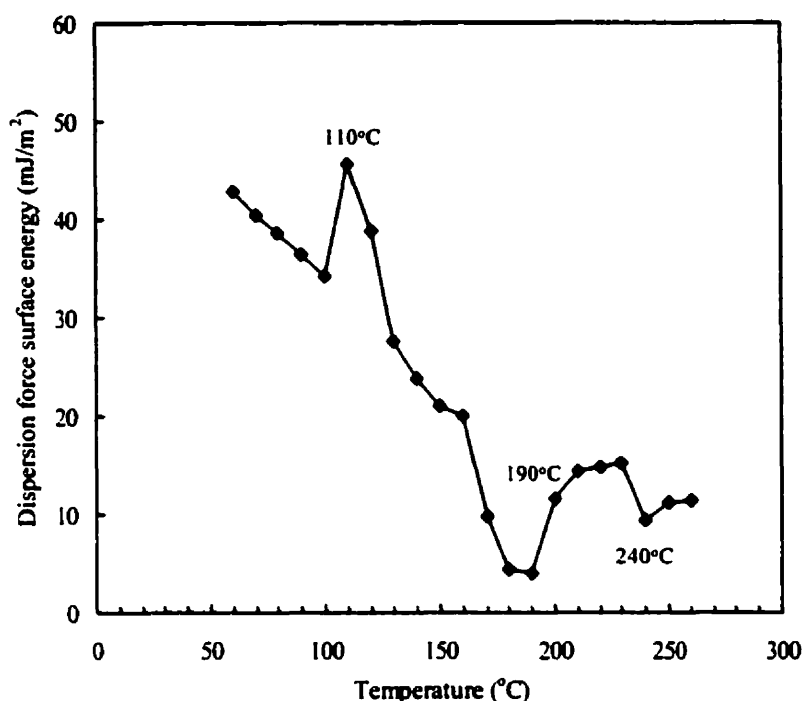


Figure 4.2: Showing the temperature variation of dispersive surface energy for Vectra (TLCP).

The potential for acid/base interaction of TLCP surface is limited, as suggested by the results of *Figure 4.1*. That potential is further reduced at higher temperatures, as shown in *Figure 4.3* for Vectra. Here, the retention volumens of acidic, basic and amphipatic probes is shown to decrease significantly as the temperature rises from 60 to 260°C. The implied possibility that acid/base forces may be thermolabile was raised in an earlier publication (Panzer et Schreiber, 1993). It seems reasonable that short range interaction forces would be perturbed by an increase in the kinetic energy of polymer chains, eventually leading to the situation where the residence time of a volatile probe on the mobile polymer site was insufficient to qualify as an adsorption event. Limiting

temperatures for the persistence of acid/base effects would vary with the number and energy of interaction sites, and with the inherent magnitude of specific interaction for any donor/acceptor pair.

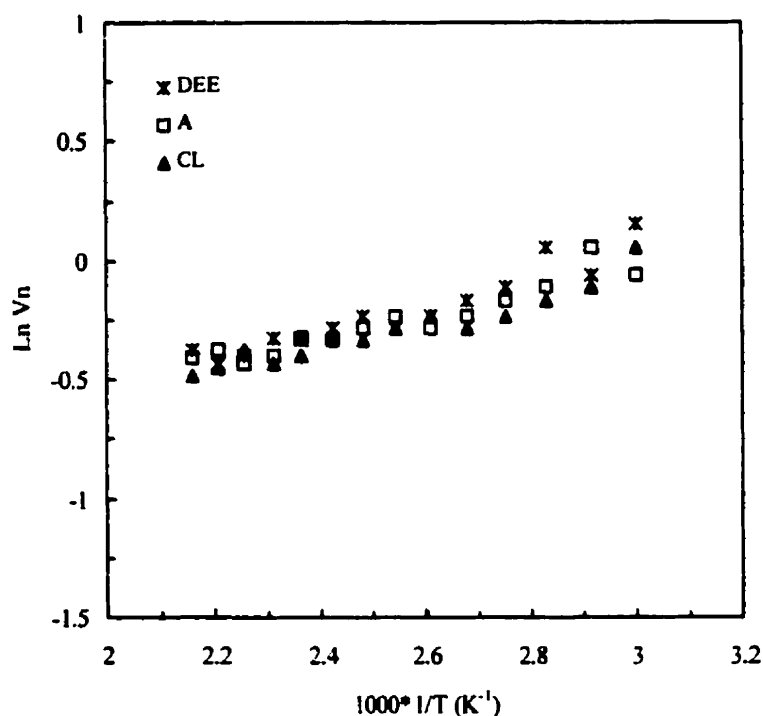


Figure 4.3: The temperature variation of retention volumes for polar probes interacting with the Vectra surface.

The above arguments are elaborated in terms of the polymer K_a and K_b constants. These have been calculated with *equation 4.2* for intervals of 30°C, and plotted against temperature in *Figures 4.4* and *4.5* for V and RP, respectively. The amphipatic character of V is evident in that K_a and K_b values are essentially equivalent. Both parameters decrease with rising temperature, intercepting the abscissa near 360°C, at what is termed

a critical temperature T_c . Allowing for an experimental uncertainty of about 0.05 in K_a and K_b , however, indicated that the contributions to interactions arising from acid/base forces will, in the case of Vectra, become negligible above about 310-320°C. The case of RP is very similar. This TLCP is also weakly interactive, with a slight prevalence of acidic interactions, indicated by the consistently higher K_a values. In this case, acid/base interactions should become negligible above the T_c of about 300°C.

ii. The *CA* data provide support for the contentions made above. While the determination of contact angles is limited to the ambient temperature, sample surfaces can be conditioned at higher temperatures so as to simulate the *IGC* procedure. This has been done by exposing TLCP samples prepared for *CA* analysis to temperatures extending to 260°C. The exposure took place in air ovens, and was followed immediately by a liquid

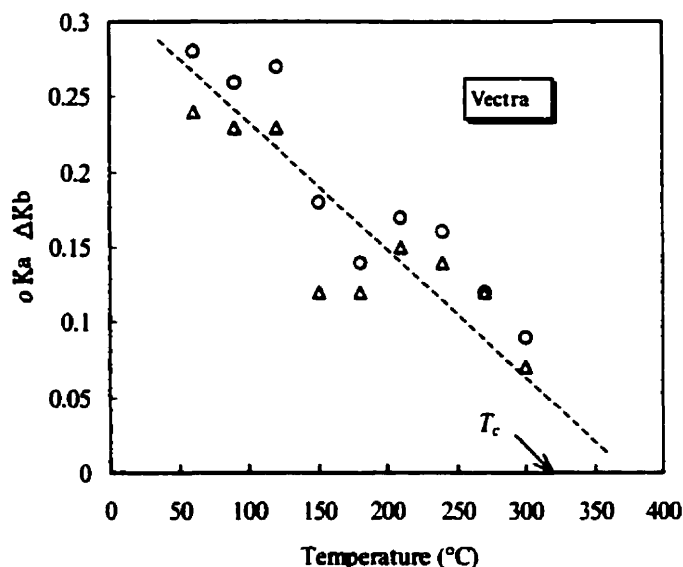


Figure 4.4: Temperature dependence of acid and base interaction parameters for Vectra (TLCP), showing the thermolability of the acid-base interaction potential.

nitrogen quench. In this way we intended to immobilize the polymer in the state attained at the conditioning temperature. The sample cleaning and drying procedures, already described, were used and the thermally-conditioned surfaces were then used for *CA* analysis. Through use of the harmonic mean convention (Wu, 1982), both the dispersive and non-dispersive components of the surface energy could be obtained. The result for V is shown in Figure 4.6. The γ_s^d follows a pattern roughly analogous to that shown by the *IGC* results, although the actual values are significantly lower than those obtained by the chromatographic method. This may be rationalized (Mukhopadhyay et Schreiber, 1993; Wesson et Allred, 1989) as showing that the Vectra surface has a broad distribution of dispersion site energies, the most energetic ones being sensed preferentially by the small number of molecular probes involved in *IGC*. The massive drop used in *CA* work would report on an average site energy for the entire surface. Arguably, with rising temperature the discrepancy between *IGC* and *CA* results should diminish, thereby accounting for the

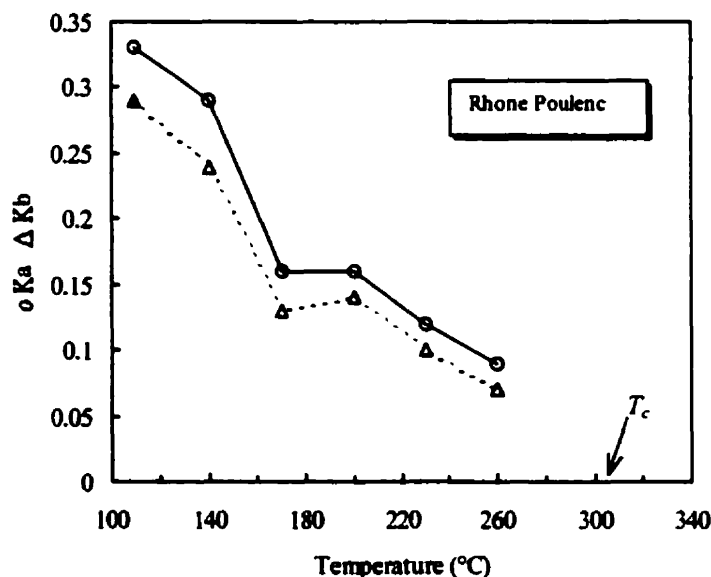


Figure 4.5: Temperature dependence of acid and base interaction parameters for RP (TLCP), showing the thermolability of the acid-base interaction potential.

evident differences in the slopes of *Figures 4.2* and *4.6*. The T_g "break" near 100°C is again evident, as is the crystallization effect in the vicinity of 200°C.

The behavior of γ_s^{nd} is of particular interest. Below T_g the value (6-7 mJ/m²) seems low for a polymer whose structure includes groups of substantial polarity. The reason may lie in the preferential orientation of the polar moieties into the bulk of the polymer. Indeed, it may be this strong orientational tendency of the TLCP that leads to the self-assembly characteristics of the polymer. This argument is supported strongly by the large increase in γ^{nd} as the glass transition interval is traversed. The increased chain mobility may lead to greater accumulation of polar moieties in the surface region of the TLCP. The increase to about 15 mJ/m² may then be taken as a measure of the difference in composition between surface and bulk regions of the polymer. The preferential

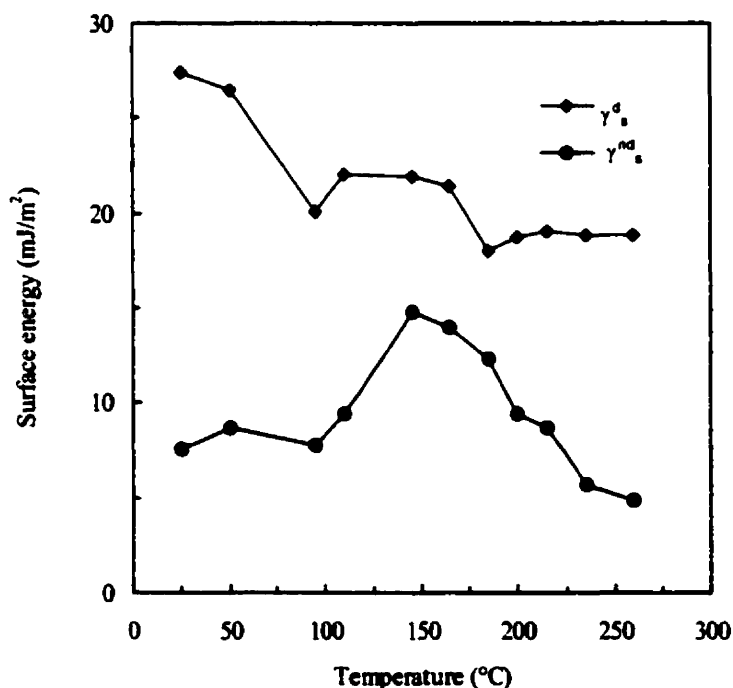


Figure 4.6: Apparent temperature variation of dispersive and non-dispersive surface free energies for Vectra (TLCP), determined from contact angle data.

orientation of the higher energy, polar moieties into the polymer bulk may be assumed to originate with the thermodynamic demands for surface energy minimization. This demand is increasingly met as the conditioning temperature rises above 150°C, with polar groups now strongly oriented into the polymer bulk, leading to a marked decrease in the measured γ_s^{nd} . Assuming the established trend in this relation to continue, the abscissa would be cut at a T_c value not greatly different from that defined for the TLCP by the acid-base interaction parameters in *Figure 4.4*, again indicating that only dispersion forces remain active at the polymer surface.

iii. Various factors, such as large differences between the viscosities of constituent polymers, contribute to the limited miscibility displayed in many TLCP-thermoplastic blends. The present work raises the possibility that the immiscibility attributed to such blends is due, at least in part, to the inability of the self-assembled TLCP to exert adequate specific interactions at interfaces with polar polymers of the PC and PI type. However, if the acid-base interaction potential weakens at high temperatures, as suggested, then at temperatures above the critical for the persistence of acid-base functionalities, longer range dispersion forces should be predominant at interfaces of a TLCP/thermoplastic pair. These should be much favorable for the establishment of miscibility, particularly if the host polymer also is above its characteristic temperature for the cessation of acid-base interactions. In the case of Vectra, then, blends with PC and PI should be immiscible when prepared below about 300°C, but should appear to be increasingly miscible if prepared at 320°C, and quenched rapidly from temperature $\geq 320^\circ\text{C}$. SEM analyses of blends prepared at 280°C and 320°C may be called upon to judge the issue.

Shown in *Figure 4.7* are results for blends of PI/V at 15 weight % of the TLCP. There is little evidence of interconnection between host and TLCP in *Figure 4.7 (a)*, relating to the blend made at 280°C. The blend prepared at 320°C, however, has a distinct

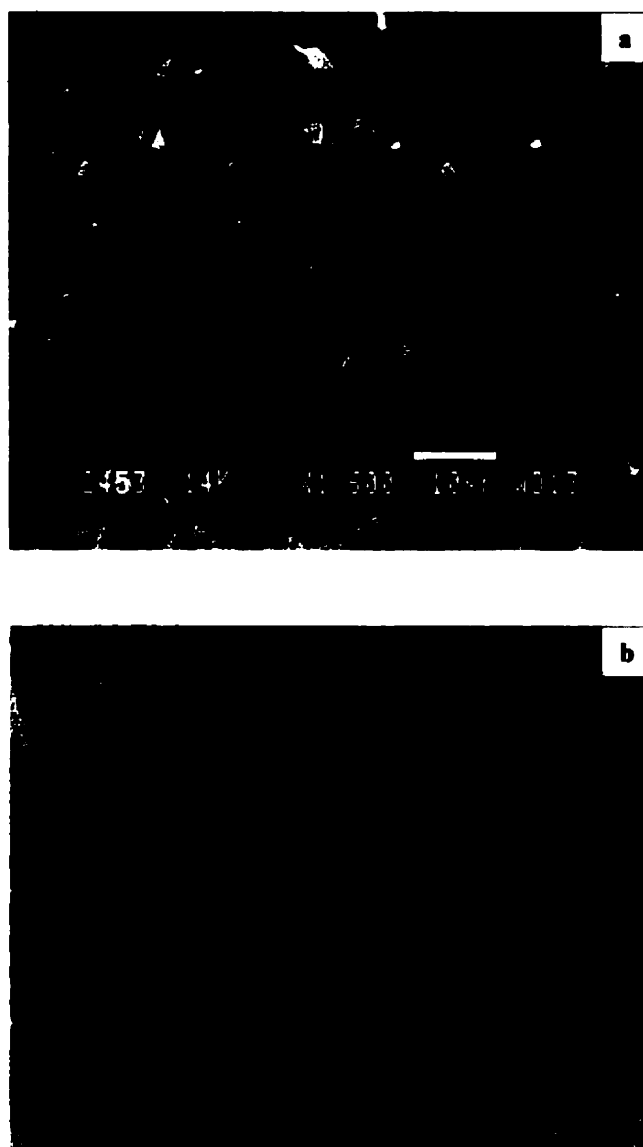


Figure 4.7: SEM of PI/Vectra blend (15 wt % TLCP) prepared at a) 280°C and b) 320°C.

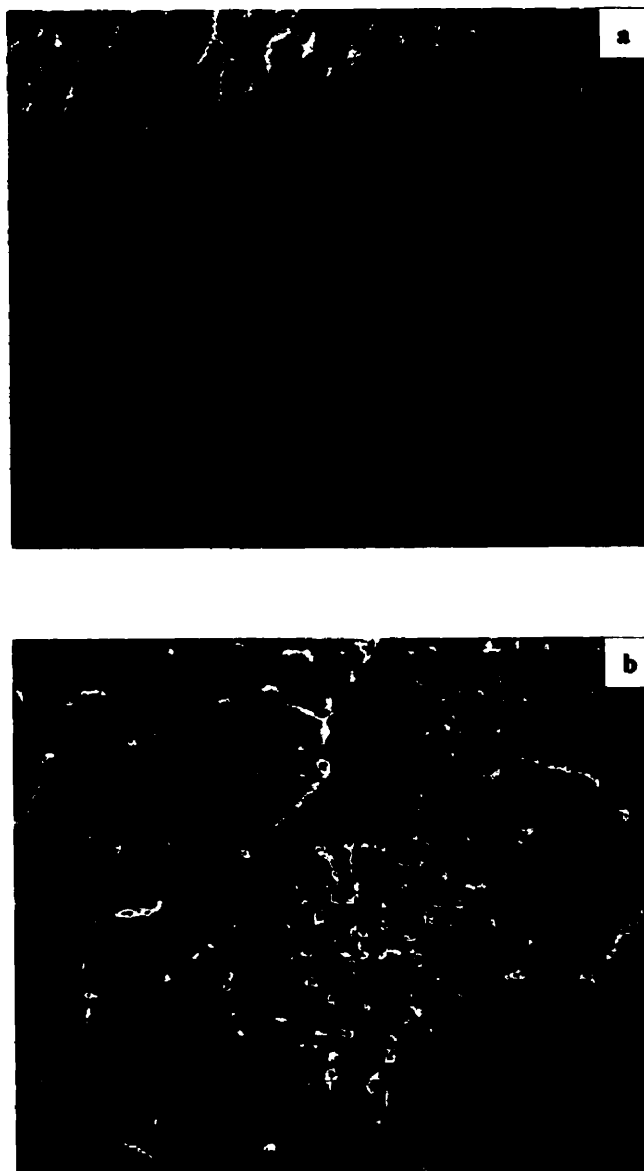


Figure 4.8: SEM of PC/RP blend (20 wt % TLCP) prepared at a) 280°C and b) 320°C.

morphology, with significant evidence for matrix/additive bridging, as seen in *Figure 4.7 (b)*. The situation in PC blends is fully analogous, as illustrated in *Figures 4.8 (a) and 4.8 (b)*. These show the morphology of PC/RP blends at 20 weight % of the TLCP. As before, the 280°C blend [*Figure 4.8 (a)*] has the typical structure of an immiscible system. In contrast, the connectivity between TLCP and matrix shown in *Figure 4.8 (b)* for the blend made at 320°C is consistent with much increased component miscibility. These findings are analogous and in agreement with those reported by Kim et Denn (1992) and Tang et col. (1993). The former extruded blends of polyethylene terephthalate and Vectra at temperatures in the 275-285°C range, and found no SEM evidence for bridging between the polymers. However, on annealing at 310°C, substantial connectivity between the polymer phase was established. DSC and NMR (Tang et col., 1993) data also suggested an enhancement of miscibility in the course of annealing at the elevated temperature. Of course, it follows that the miscibility of blends prepared at 320°C is unstable, and at temperatures significantly lower than about 310°C, a reversion to the phase-separated morphology should take place. At room temperature, well below the T_g of the polymers, the reversion would be very slow. Additional information is being gathered on the reality of the immiscibility/miscibility transition, on the thermolability of the acid/base functionality in TLCP's, and on consequences of these phenomena in properties of polymer blends and composites.

4.6 CONCLUSION

- IGC and contact angle data indicate that in TLCP's here represented by Vectra and a Rhone-Poulenc polymer, substantial differences in composition exist between polymer surface and bulk;
- Strong tendency has been shown for polar moieties in TLCP to be oriented into the polymer bulk, possibly accounting, in part, for the self-assembly characteristics of these polymers;

- The polar, or acide-base interaction potential of the present TLCP is thermolabile, and appears effectively to disappear above about 300°C at 320°C;
- Blends of the TLCP with polycarbonate and a polyetherimide display very different morphologies when prepared at temperatures above and below the range associated with the elimination of acid-base forces in TLCP. When prepared below that temperature interval, the blends appear as typical immiscible mixture. When blended at 320°C, there is significant linkage between TLCP and matrix, suggestive of increased miscibility.

4.7 ACKNOWLEDGMENT

Portion of this work were found by the National Sciences and Engineering Research Council, Canada. Gabriela Tovar benefitted from a grant issued by the DGAPA, UNAM, México. We are glad to acknowledgment useful discussions with Dr. Eugenio Amendola, of the University of Naples, Italy.

CHAPITRE V

TRANSESTERIFICATION, MORPHOLOGY AND SOME MECHANICAL PROPERTIES OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL POLYMERS/POLYCARBONATE BLENDS

Gabriela Tovar, P. J. Carreau et Henry Schreiber

CRASP; Departement de Génie Chimie, École Polytechnique de Montréal, P. O. 6079,
Station Centre-Ville, Montréal, QC. H3C 3A7, Canada

Article publié dans le journal

Colloid and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects,
Vol. 161, pp. 213-233 (2000)

5.1 RÉSUMÉ DE L'ARTICLE

Par rapport aux hypothèses énoncées dans l'article précédent, nous avons déterminé que pour être en mesure de les vérifier, il était nécessaire d'entreprendre une étude basée sur les propriétés des mélanges entre un cristaux liquide polymère thermotrope (CLPT) et un thermoplastique. Ces mélanges doivent être malaxés à la fois à basses et hautes températures pour être en mesure d'induire la compatibilité entre les composants polymères. Ceci est tiré sur les résultats antérieurs qui montrent que les forces de dispersion dominant à l'interface du système tant que les forces acide-base deviennent négligeables à hautes températures. Pour le Vectra, ces forces de dispersion disparaissent à des températures d'environ 320°C, alors que dans le cas du Rhodopol, elles deviennent négligeables à environ 360°C. Comme la température du mélange proposée pour induire la compatibilité dans le système Rhodopol/thermoplastique était suffisamment élevée pour dégrader thermiquement ces matériaux, nous avons choisi le système Vectra/polycarbonate, qui est plus résistant. Dans ce système polymère, la réaction d'échange ester-ester, dite de transestérification (*TE*), est favorisée à haute température de malaxage (Devaux et col., 1982).

La présence de molécules d'eau dans les composants induit la *TE*, elle aussi. Ainsi, nous avons procédé dans un premier temps à la détermination de l'effet du contenu d'eau dans les composants polymères sur le degré de *TE*. Ce degré de *TE* a été déterminé en fonction du temps de séchage des composants, avant leur fusion à 280°C et à 320°C; au moyen de la spectroscopie infrarouge. Ainsi, nous avons observé que le polycarbonate était la composants la plus sensible aux conditions de séchage et de préparation du mélange. En effet, le degré de *TE* pour le PC à 280°C était de 2.6 %, tandis qu'à 320°C il chutait à 1.5 %. En augmentant le temps de séchage de 12 h à 36 h, nous avons mesuré une diminution du degré de *TE* liée à une réduction considérable du contenu d'eau dans le PC. Quant au Vectra, nous avons déterminé qu'il y a aussi réaction de transestérification.

Nous avons ensuite procédé au mélange dans un chambre Brabender à 60 rev/min. après un temps de séchage des matériaux de 36 h, pour des températures de 280°C et de 320°C, ainsi que des durées de malaxage de 5 min et de 15 min, respectivement. Le contenu de Vectra dans les mélanges a été de 5, 10, 12, 15 et 20 % en poids. Nous avons observé en première instance que le degré de *TE* augmente avec la concentration de Vectra dans le mélange et aussi que la *TE* est favorisée à haute température et par de longues durées de préparation du mélange (*Figure 5.3*). Ainsi, on supprime la présence d'un copolymère produit durant la mise en mélange (*Figure 5.4*). Ce copolymère à l'interface du système Vectra/polycarbonate peut induire une compatibilité du mélange. Pour le vérifier, nous avons eu recours à l'analyse de clichés obtenues par microscopie électronique à balayage. Des échantillons de mélanges ont été fracturés dans l'azote liquide et leur surface recouverte par un couche d'or et de palladium. La morphologie observée sur les micrographies (*Figure 5.5*) correspond à un mélange compatibilisé. Le diamètre des gouttelettes de la phase dispersée (Vectra) diminue fortement, de 2.9 μm à 0.53 μm , lorsque les températures de préparation du mélange passent de 280°C à 320°C, respectivement. Ainsi, l'augmentation de la durée de préparation du mélange a eu un léger effect sur le diamètre de ces gouttelettes à 320°C. Ces résultats supportent les hypothèses énoncées dans notre précédente étude concernant les interactions acide-base

des CLPT et des thermoplastiques. À des températures d'environ 320°C, les interactions acide-base, initialement présentes dans le Vectra et le PC, devenaient soudainement négligeables face aux interactions de dispersion, ces dernières dominant à l'interface du mélange.

Avec la diminution de la taille des gouttellettes de la phase dispersée dans le mélange, accompagnées d'une augmentation de l'aire interfaciale, nous avons été en mesure de faire un lien entre les propriétés mécaniques du mélange PC/VA et leur degré de transestérification. Ainsi, nous avons fait des mesures du module de tension, de l'élongation à la rupture et de la résistance à l'impact (Izod). Nous avons observé que le module de tension augmente pour les mélanges préparés à haute température, où le degré de *TE* est fortement favorisée, dépendant aussi de la durée de préparation du mélange. La température de préparation du mélange a, elle aussi, un effet prononcé sur l'élongation à la rupture. Les mélanges préparés à 280°C ont perdu leur ductibilité en comparaison de ceux préparés à 320°C, indiquant qu'il y a un autre phénomène hormis la *TE*, qui affecte l'interface du mélange. Ainsi, nous avons analysé la morphologie de la surface des échantillons. Pour les mélanges préparés à 280°C, nous avons observé que la fracture de la surface suit la phase continue, ce comportement est dû à la concentration de Vectra dans le mélange on observe une diminution dans l'élongation à la rupture suite aux faibles liens à l'interface entre le polycarbonate et le Vectra. Dans le cas des mélanges préparés à 320°C, l'élongation à la rupture augmente de 30 % par rapport au polycarbonate, pour de mêmes conditions de préparation du mélange, ce qui s'explique par la diminution de taille des domaines de la phase dispersée suite à la réaction de transestérification qui a lieu à l'interface du mélange. Les données de la résistance à l'impact révèlent une amélioration pour les mélanges faits à 320°C, mais cette amélioration est particulièrement sensible à la durée de préparation du mélange.

Le dernier objectif de cet étude était d'analyser les paramètres d'interaction acide (K_a) et basique (K_b) en fonction de la concentration de Vectra dans le mélange et de la

température de malaxage. Les mélanges contenant 10 % en poids de Vectra et préparés à 320°C avaient des valeurs maximales de K_a et K_b ($K_a=0.12$ et $K_b=0.5$), ce qui témoigne de la présence de nouvelles entités chimiques à la surface du mélange, produites par transestérification résultant à un rehaussement des propriétés de donneur d'électrons à la surface du mélange. Les sites de contact localisés à l'interface du PC et du Vectra sont saturés avec 10 % en poids de Vectra dans le mélange. À mesure que la concentration de Vectra augmente dans le mélange, les valeurs de K_a et K_b se rapprochent rapidement de celles du Vectra non-mélangé. Pour les mélanges préparés à 280°C, nous n'avons pas observé de signes de la présence de produits de transestérification.

Les conclusions à lesquelles nous sommes arrivés suite à cette étude sont que la réaction de transestérification dépend fortement de la durée de séchage des composants et qu'elle a lieu dans le mélange à l'interface du système PC/VA, à haute température (320°C). Le produit de cette réaction joue un rôle de compatibilisant dans le mélange, car il entraîne une réduction dans la taille des gouttellettes de la phase dispersée, menant à une amélioration considérable des propriétés mécaniques du mélange. Finalement, les forces de dispersion dominent l'interface entre le PC et le Vectra à 320°C et la saturation de cette interface a eu lieu avec 10 % en poids de Vectra dans le mélange.

**Transesterification, morphology and some mechanical properties of
thermotropic liquid crystal polymers/polycarbonate blends**

Gabriela Tovar, P. J. Carreau and H. P. Schreiber*

CRASP, Department of Chemical Engineering, École Polytechnique,
PO Box 6079, Stn. Centre-Ville, Montréal, Qc. H3C 3A7, Canada

Article publié dans

Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects,
Vol. 161, pp. 213-233 (2000)

Key words: polycarbonate, thermotropic liquid crystal polymer, blends,
transesterification, compatibility.

- Address correspondence to this author.

5.2 ABSTRACT

Blends of polycarbonate (PC) and thermotropic liquid crystal polymer Vectra-A950 (VA), with up to 20 weight % VA were prepared at temperatures up to 320°C. Transesterification (*TE*) was found to take place notably at the highest blending temperature. At this temperature, it increased linearly with the VA content. *TE* products, located at PC/VA interfaces led to reductions in the size of dispersed phase droplets, as shown by scanning electron microscopy. The inference of increased compatibility was consistent with improvements in mechanical property parameters of the blends. These also showed that mixing time was a factor in defining interfacial states. Acid-base interaction data gave further evidence of the presence of the *TE* products, notably when blending occurred at 320°C, and suggested that about 10 weight % of VA was needed to saturate interfaces in blends with PC. The absolute values of acid and base interaction constants were found to be very low, confirming earlier evidence that near 320°C dispersion forces are dominant at PC/VA interfaces, contributing to enhanced compatibility in blends prepared at these high temperatures.

5.3 INTRODUCTION

Much of the work performed by Hans-Jorg Jacobasch, to whose memory this paper is dedicated, concerns phenomena occurring at polymer surfaces and interfaces. The theme is relevant to the present work. It concerns the properties of blends using thermotropic liquid crystal polymers (TLCP) as one component. An important potential use for TLCP is the in situ reinforcement of composites based on commodity or engineering polymers. The properties developed in such systems depend critically on the miscibility of the matrix with the reinforcing TLCP, and on the orientation of the reinforcing moiety. While the latter stipulation is generally controllable through appropriately designed processing steps, coping with the miscibility problem calls for more complex measures. One of these is the use of polymeric "compatibilizing" agents (Dutta et al., 1996; Lee et al., 1992;

Legros et col., 1994; Seo et col., 1995); when the materials involved are polyesters, ester-ester interchange (transesterification, here coded *TE*) is another feasible approach (Wei et Ho, 1997). *TE* reactions are favored at the high temperatures typical of polymer processing, and by their nature affect primarily the matrix/TLCP interface. The effects of *TE* reactions are a subject to inquiry in the present paper.

The materials investigated were blends of bisphenol-A polycarbonate (PC) and the TLCP Vectra™ A-950 (VA). Similar blends have been studied in recent years (Dutta et col., 1996; Kim et Burns, 1990; Pollock et col., 1994; Wang et col., 1990; Wang et col., 1990b). Studies focusing on *TE* (Godard et col., 1986) have quantified the effect by FTIR and NMR analyses. Kwon et Chung (1995) have varied the flexible spacer length in the TLCP chain and established its effect on blends with PC. Their work has shown that an increase in the length of the flexible spacer had beneficial effects on the interfacial adhesion; at least a part of the benefit was attributed to the ability of longer spacers to favor *TE* interchanges. The use of block copolymer compatibilizers, as in the work of Lee et DiBenedetto (1992), not only increased component miscibility but also appeared to enhance *TE* reactions. Finally, mixing conditions have been identified (Abis et col., 1994; Wei et Su, 1996) as significant variables in the *TE* exchange reaction. In the present work, we have investigated the effects of blending conditions on the ester-ester interchange. Morphological and mechanical properties of the blends have been evaluated at varying degrees of *TE* and, finally, an attempt was made to analyze the results in terms of specific interactions between the matrix polymer and the TLCP.

5.4 EXPERIMENTAL

5.4.1 Materials and sample preparation

The matrix polymer was a Lexan PC, purchased from General Electric Co. Vectra A-950, a 70/30 copolyester of hydroxybenzoic acid and 6-hydroxy-2 naphthoic acid, was

obtained from Hoechst-Celanese Corp. The chemical structures of these polymers are shown in *Figure 5.1*. Also shown is the suggested *TE* mechanism, where A and B are the bisphenol-A unit and the carbonate unit in the polycarbonate, and C and D are the hydroxybenzoic unit and the 6-hydroxy-2 naphthoic unit in the Vectra, respectively. The products of reaction AD and BC are copolymers. The transesterification reaction is direct because it is promoted during mixing at high

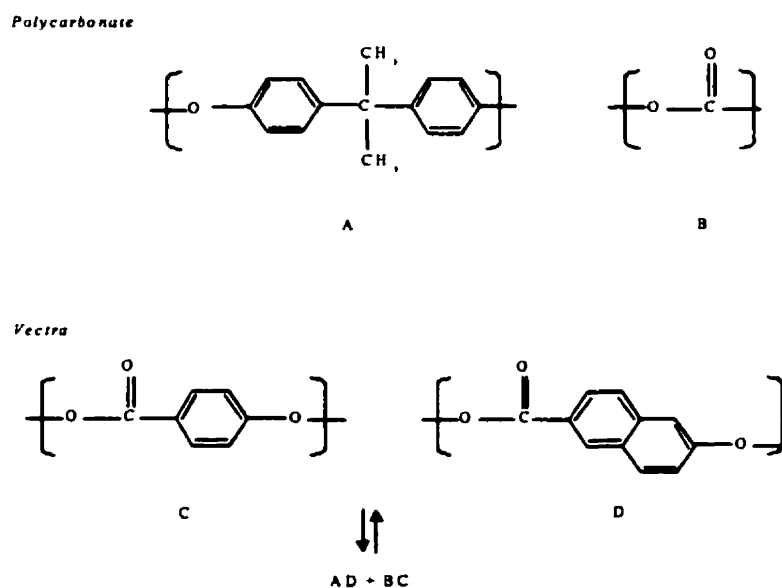


Figure 5.1: Structure of polycarbonate and TLCP with suggested transesterification process.

temperatures (Devaux et col., 1982). Prior to blending, all materials were dried in a vacuum oven at 110°C, for 36 h. Blends of PC/VA, coded *CA*, were prepared by melt mixing in a Brabender Plasticorder at temperatures in the range 280-320°C. The mixing speed was 60 rev·min⁻¹ and times ranged from 5 to 15 min. In all cases, a continuous flow of dry nitrogen was maintained over the mixing ingredients. Blend compositions are expressed on the basis of weight percent of the Vectra component. The following illustrates the convention used to describe blend composition and mixing protocol: The designation CA10-5-280 refers to a blend with a Vectra content of 10 weight %, prepared by mixing for 5 min at 280°C.

5.4.2 Morphology and mechanical property evaluation

Blend samples were immersed in liquid nitrogen and fractured cryogenically. Fracture surfaces were sputter-coated with gold and palladium to prevent electronic charging at the surface. Morphological information was obtained by scanning electron microscopy (SEM). This was done with a Jeol JSM-820 instrument, at an accelerating voltage of 15 kV. For mechanical property evaluation, blended samples were compression-molded at a temperature equal to that used for mixing. Tensile tests were carried out with an Instron table model 4201, at a crosshead speed of 5 mm·min⁻¹. Procedure ASTM 256 was followed for the impact tests. Mechanical property evaluations reported are the averages of nine separate tests.

5.4.3 Infrared spectroscopy

A Mattson 5000 FTIR spectrometer with a resolution of 4 cm⁻¹ was used to document chemical (*TE*) interactions between the polymers of this research. The procedure involved contacting blend samples with dichloromethane for 48 h, then separating soluble and insoluble fractions by ultracentrifugation. The soluble portion contained PC and copolymer produced by *TE* reactions at the PC/VA interface. Films were prepared from

this fraction by evaporation. The insoluble fraction contained Vectra, which was then mixed with KBr at ambient temperatures to make samples suitable for IR study.

5.4.4 Inverse gas chromatography (*IGC*)

Well-known *IGC* methods (Gray, 1997; Lloyd et al., 1989) were applied to obtain information on specific (acid-base) interactions at contacts between the PC and Vectra components. The procedures used were those already described in a preceding publication (Tovar et al., 1997). They involve at first probing the polymer surfaces with *n*-alkane vapors, thereby identifying the dispersive interaction between polymer and vapor probe. Subsequently, chloroform, and dichlorobenzene were used as acidic probes, tetrahydrofuran and diethyl ether as basic vapors and acetone as an amphipatic probes, to define the acid-base interaction potential of the polymers. *IGC* data were collected in the temperature range 40-70°C.

5.5 RESULTS AND DISCUSSION

5.5.1 Transesterification and its functional dependencies

The degree of *TE* has been found to depend strongly on the moisture content of the blend specimens. In turn this relates to the drying procedures applied to the polymers. Pure PC is subject to *TE* and *Figure 5.2* documents the effect for the matrix component. Here the % *TE* is obtained from IR spectra using the following expression:

$$TE(\%)_{PC} = [(S_{experimental} - S_{literature})/S_{literature}] / 100, \quad (5.1)$$

where $S_{experimental}$ is the area under the C=O band in the IR spectra of the PC block for

various combinations of drying and mixing times at either 280°C or 320°C, and *S_{literature}* represents values taken from the literature (Pouchet, 1975).

The transesterification of PC is dependent on the amount of water present. Thus blending temperature has a pronounced effect, the *TE* percentage dropping from about 2.6 % at 280°C to less than 1.5 % at the higher temperature. Reducing the drying time from 36 to 12 h also increases *TE*, consistent with a larger residual water content in the PC. This is one of the reasons why the longer exposure was selected as the reference condition for this work. The mixing time effect is less evident, particularly in samples

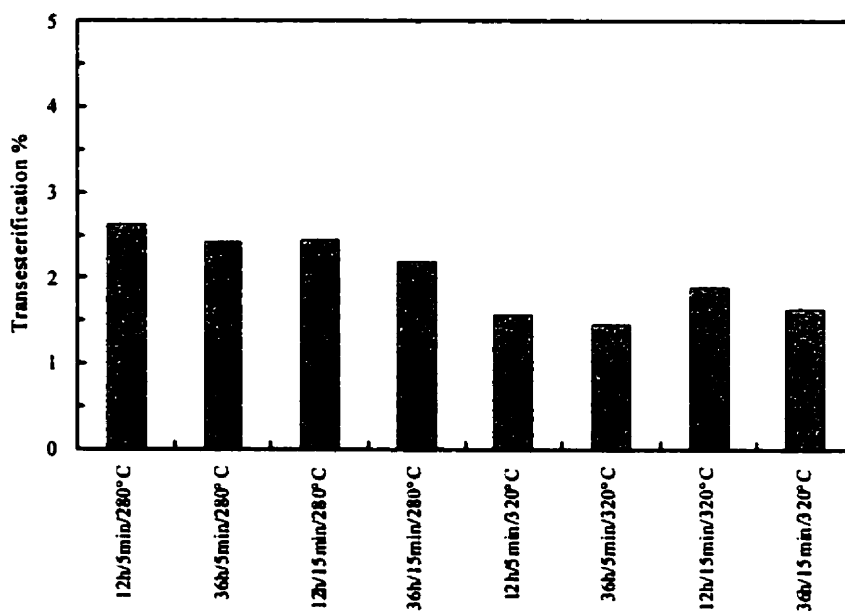


Figure 5.2: Dependence of transesterification reaction in PC on details of drying and mixing protocols.

dried and mixed at 320°C. The *TE* signals obtained from the high temperature specimens are ascribed to reaction among the ester groups of the PC during melt mixing, since under these conditions no residual water was detected, nor was there either IR nor visual evidence of thermal degradation. Pure VA did not produce IR evidence of *TE* events. Turning to the polymer blends, the % *TE* is obtained again from IR spectra, using the expression

$$TE (\%) = \{1 - [(S_{PC}/S_{fb}) + (S_{VA}/S_{pb})]\} / 100, \quad (5.2)$$

where S_{PC} and S_{VA} are C=O band areas in the spectrum for pure PC and VA, in the wave number interval 1680 cm⁻¹ to 1820 cm⁻¹, S_{fb} is the peak area in the spectrum for the film prepared from a PC/VA blend, while S_{pb} is the corresponding datum for the unfused powder blend. *Figure 5.3* gives a clear indication that the degree of *TE* rises monotonically with VA content, at least within the range studied (error bars are shown in this figure as well as in other figures with quantitative results). Unlike the case with pure PC, however, *TE* here is promoted by increasing the temperature and by prolonging the mixing time. Evidently the VA acts as a substitute to water in the *TE* process involving PC. The increase in *TE* at higher temperatures agrees with the conclusions of Deveau and coworkers (1982).

TE at the PC/VA interface may be monitored by IR signals as shown in *Figure 5.4*. This compares the signals for pure PC and Vectra with those for PC/VA blends with rising VA contents, mixed for 15 min at 320°C. The peaks at 1740 cm⁻¹ and 1763 cm⁻¹ suggest the presence of a copolymer formed during melt mixing. The PC block stretch (C=O) accounts for the major peak at 1780 cm⁻¹. The intensity of the absorption bands associated with the *TE* product increases with rising VA content, consistent with the evidence of *Figure 5.3*. Our findings are similar to literature reports (Pilati et col., 1985; Wang et col., 1990; Wang et col., 1990b) for PET/PC systems. The earlier authors also reported that

catalyst residues promoted the transesterification of the polyester. The issue was not considered in the present work, albeit the commercially produced polymers used here may contain trace residues of titanium catalyst.

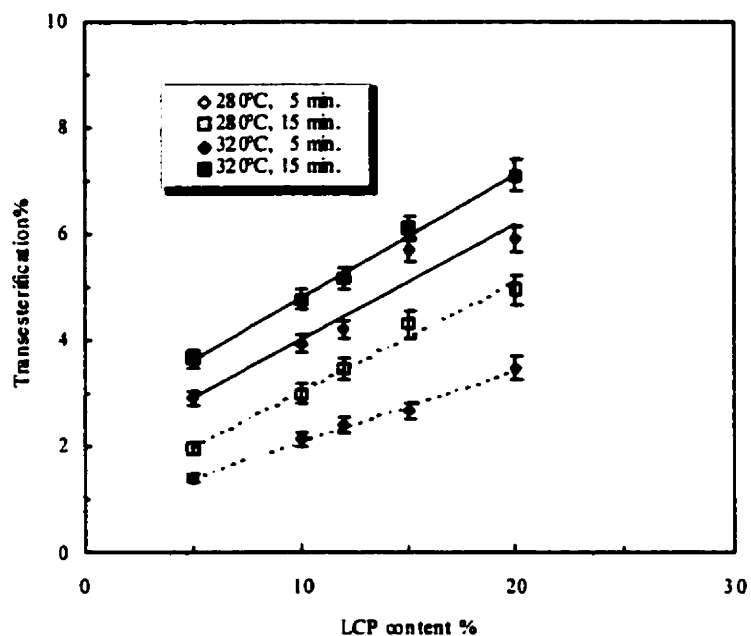


Figure 5.3: Variation of transesterification in PC/VA blends with VA concentration under identified blending conditions.

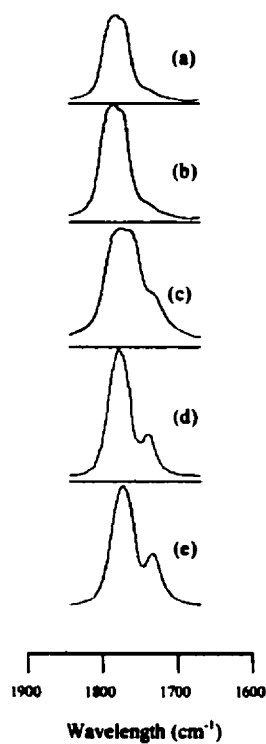


Figure 5.4: Infrared spectra for (a) pure Vectra, (b) pure PC and (c,d,e) PC/VA blends with 5, 10, and 20 wt % VA. All blends prepared at 320 °C and 15 min.

5.5.2 Blend morphology and mechanical properties

The presence of *TE* products at interfaces in PC/VA blends may be expected to result in enhanced compatibility of the blends. SEM analyses may be used to verify the point. These are given as *Figure 5.5*. Shown are SEM micrographs for CA20-15-280, CA20-15-320, and CA20-5-320. The high VA loading was selected for illustration because the dispersed minor phase was more easily discerned. However, analogous results were obtained at lower concentrations of the VA component. Although a distribution of droplet sizes is evident in each of the examples shown, statistical analyses show that the size of dispersed phase droplets decrease from 2.9 μm to 0.53 μm when going from the lower to the higher melt temperature. A smaller decrease in droplet size (from 1.25 μm to 0.93 μm) is observed by extending the mixing time at the higher temperature. The change in droplet size may be taken as a qualitative index of interfacial states. Accordingly, the shift from 280°C to 320°C appears to increase compatibility of PC and VA, while the variation due to mixing time suggests that a minimum exposure time to shearing stresses is needed to reach an equilibrium in the dispersion of the VA phase. In our earlier publication (Tovar et al., 1997), we had shown that in the interval between 280°C-320°C, both PC and VA substantially lose their capabilities for acid-base interaction, resulting in blending processes in which long-range dispersion forces at interfaces become dominant. Since the predominantly basic (i.e. electron donor) characteristics of both PC and VA do not favor strong specific interaction (Panzer et al., 1992; Tovar et al., 1997), this temperature shift amounted to an enhancement of apparent compatibility, suggesting that the *TE* process is responsible, at least in part, for the temperature-dependent changes in the relative importance of specific (acid-base), and dispersive interactions.

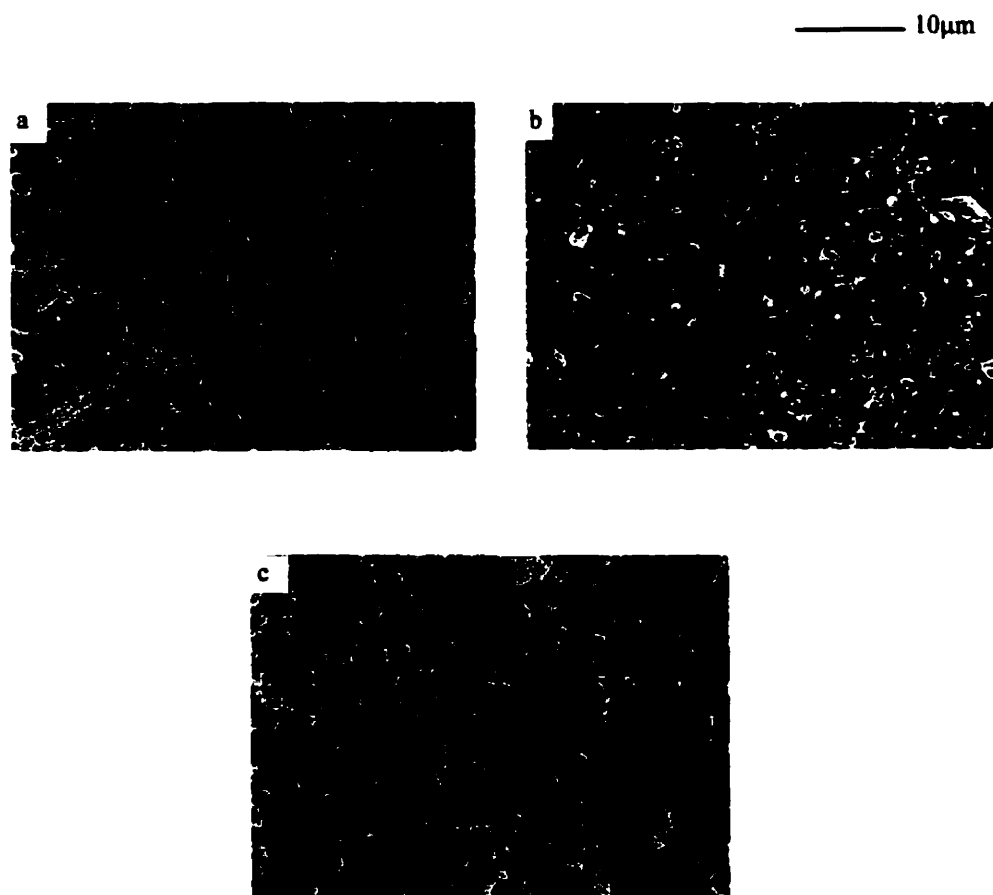


Figure 5.5: SEM data showing minor phase dispersion of blends a) CA20-15-280, b) CA20-15-320 and c) CA20-5-320.

The reduction in the size of dispersed phase droplets and the corresponding increase in the interfacial area raises the possible existence of correlatable changes between the mechanical properties of PC/VA blends and the degree of transesterification. The tensile modulus, elongation at break and Izod impact data have been used to test the hypothesis. For ease of comparison, we introduce an incremental parameter as follows:

$$\Delta P \% = \{[(P)_b - (P)_{PC}]/(P)_{PC}\} / 100, \quad (5.3)$$

where P represents the relevant property, the subscript b refers to the property of the blend and PC to the corresponding one for the matrix polymer. *Figures 5.6, 5.7 and 5.8* show the variations with % TE of increments in ductility at break, impact resistance and modulus, respectively.

The presence of VA, and thus of the TE product, increases the tensile modulus, more so at the higher blending temperature where TE is favored, and also under longer mixing times, where equilibrium states of dispersion are more likely to be attained. The relationship is complex, in part, perhaps, because of the differences between the conditions under which mixing and blend testing takes place. Equilibria in dispersion states and interfacial interactions relevant to mixing conditions may not correspond to equilibria under ambient conditions. The inference is for a reversion toward less favorable interaction/dispersion states at room temperatures. The process would be slow at temperatures well below the T_g of the materials, but may contribute nevertheless to some variation in bulk properties.

Figure 5.6 reports the changes in elongation at break with increasing TE . The effect of blending at 280°C and 320°C is particularly evident here, although the overall changes in the elongation property are slight. The loss of ductility in blends prepared at 280°C relative to those prepared at 320°C, suggests that other factors than the degree of TE are operative. The changes in the surface morphology of the blends are remarkable. For the blends prepared at 280°C [*Figures 5.9 (a) and 5.9 (b)*], we have obtained a surface where the fracture follows the continuous phase, creating a false impression of morphological homogeneity. This makes difficult an identification of the dispersed phase.

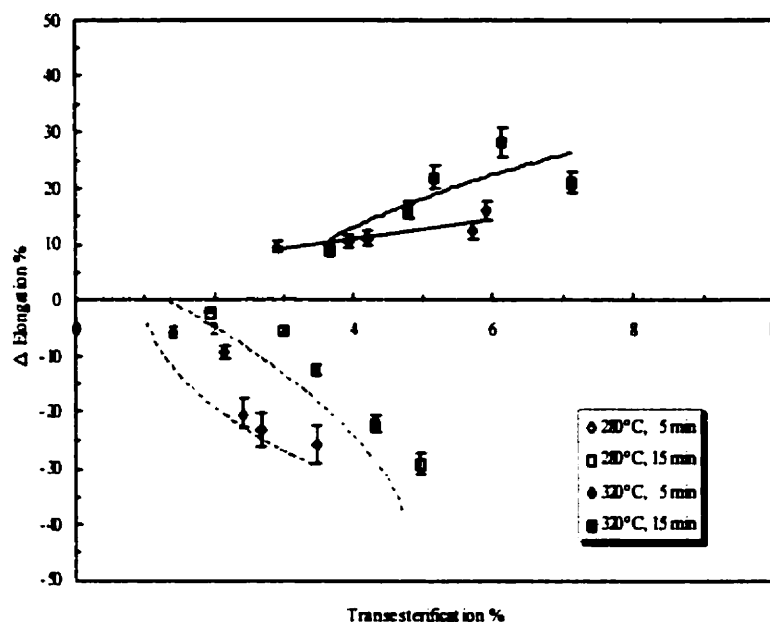


Figure 5.6: Elongation at break of PC/VA blends, relative to control PC; effect of blending conditions.

This effect may be ascribed to the concentration of the minor phase in the blend and to the mixing condition. We suggest that reduced elongation at break for this blends (down to 35 % from to pure PC) is due to the weakly bonded interface between the PC and VA. The droplet size for blends prepared at 320°C and different mixing times [Figures 5.9 (c) and 5.9 (d)] is reduced from 0.97 μm to 0.53 μm . The reduction, caused by the *TE* reaction at the interface of the polymer system, is reflected in the increase of elongation properties of the blend (up 30 % from to pure PC). Figure 5.9 also,

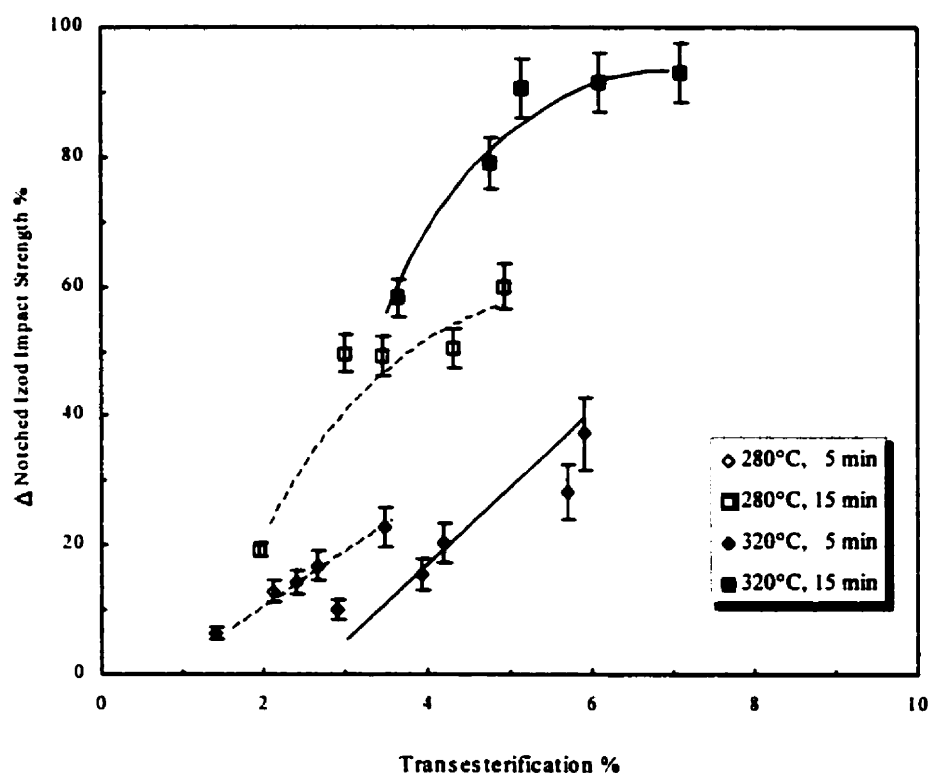


Figure 5.7: Increment in impact resistance in PC/VA blends relative to control PC; effect of blending conditions.

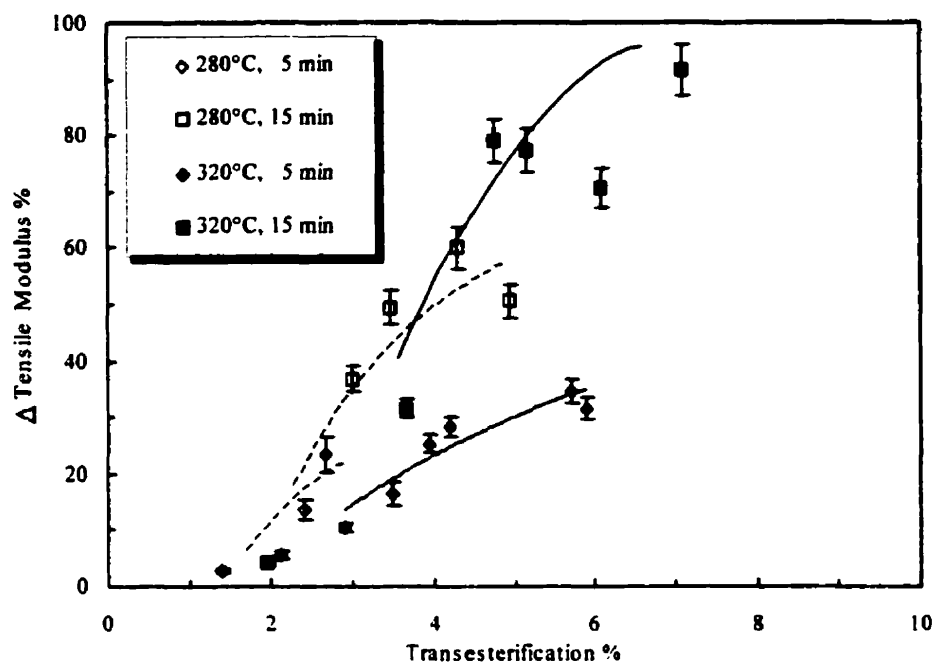


Figure 5.8: Increment in tensile modulus in PC/VA blends relative to control PC; effect of blending conditions.

indicates that the dispersed phase is more likely to debond in blends prepared at 280°C than in those made at 320°C. Again we suggest that these effects may be ascribed, in part at least to the temperature dependent change of acid-base interaction parameters reported earlier (Mukhopadhyay et Schreiber, 1993; Tovar et col., 1997). Accordingly, at 320°C, the predominance of dispersion forces allows for a closer approach of chain moieties and, therefore, a reinforcement of the PC/VA interface, the reinforcement becoming more pronounced as the amount of VA increases. On the other hand, at 280°C, an increase in the VA quantity also exacerbates difficulties associated with the net basicity of both VA and PC, thereby weakening the interface and reducing its ability to withstand shear deformation. Finally, impact data in *Figure 5.7* follow patterns somewhat similar to those

produced by the moduli in *Figure 5.8*. The higher temperature produces blends with enhanced impact resistance, and the property is particularly sensitive to the degree of the minor-phase dispersion, as indicated by the dependence on mixing time. Mixing time also is a major factor in the performance of the blends produced at 280°C. Modulus and impact data for the blend at 280°C and 5 min increase with the concentration of the dispersed phase, but their placement in the graphs

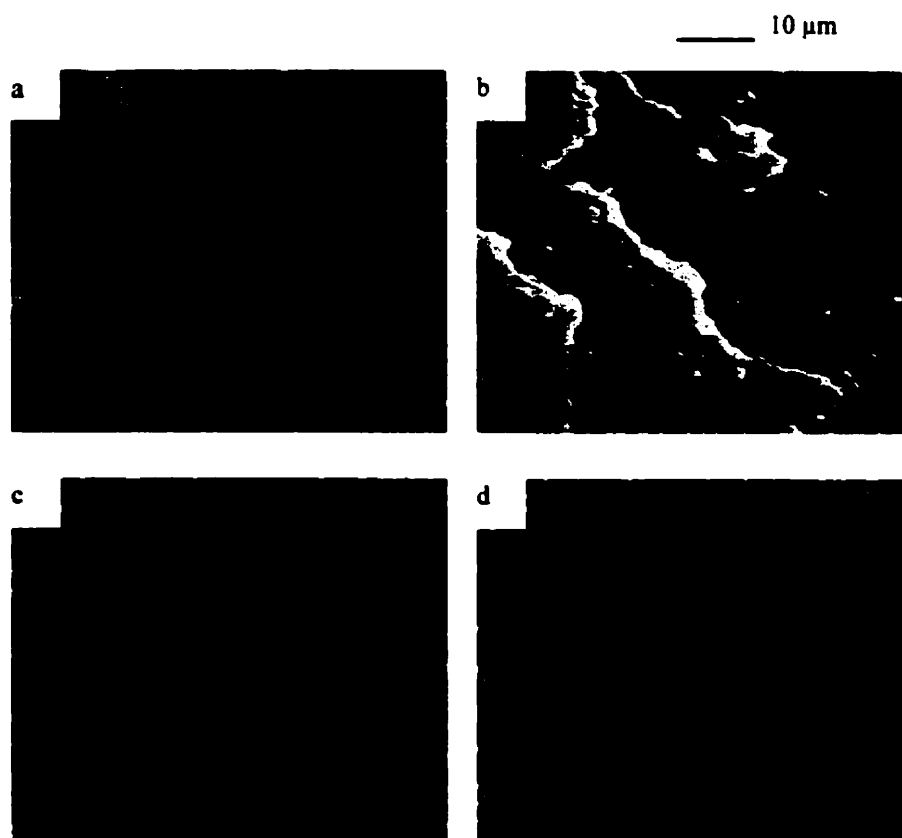


Figure 5.9: SEM microphotographs for the blends a) CV15-5-280, b) CV20-15-280, c) CV15-5-320 and d) CV20-15-320.

coordinates differs from the data collected for other blends. It is curious, however, that the performance of the blends lies between the extremes denoted by the comparison blends produced at 320°C.

5.5.3 Specific (acid/base) characteristics

Primary attention was given to the acid-base interaction parameters, K_a and K_b , obtained from *IGC* data by the procedures already described in our preceding publication (Tovar et col., 1997). The pertinent results are shown in *Figures 5.10* and *5.11*. Those in *Figure 5.10*, relating to blends produced at 320°C, are particularly noteworthy. While both K_a and K_b are very small (K_a being near the limit of experimentally significant values), as expected from the evidence reported earlier (Tovar et col., 1997), there is clear deviation from expectations if the blends were to behave as mechanical mixtures of the pure components. In that event, in a plot of K_a and K_b versus composition, the K_a and K_b values of the blends would fall on a straight line joining the values of the pure PC and Vectra. The deviations, most evident in the base interaction parameters K_b , is indicative of the presence of new chemical entities at the blend surface. These, of course, would be the products of the *TE* reactions, resulting in an enhancement of the electron donor properties of the surface. The *IGC* data report on conditions at the surfaces of the stationary phase. The sharp maximum near a VA content of 10 weight% therefore suggests that the surface-localized interfacial contacts between PC and Vectra become saturated at that concentration. Further increases in the amount of the TLCP present in the blend simply add more of that (unreacted) component to the surface region, diluting the contribution of *TE* products and rapidly changing the values of the interaction parameters to those for the pure Vectra. The trends in K_a are fully analogous. Data for the blends prepared at 280°C, shown in *Figure 5.11*, show no clear evidence of the presence of *TE* products. Instead the surfaces approximate the behavior expected of non-interacting, mechanical mixtures. This is surprising, since IR and mechanical property data indicate a continued, albeit reduced importance of *TE* products.

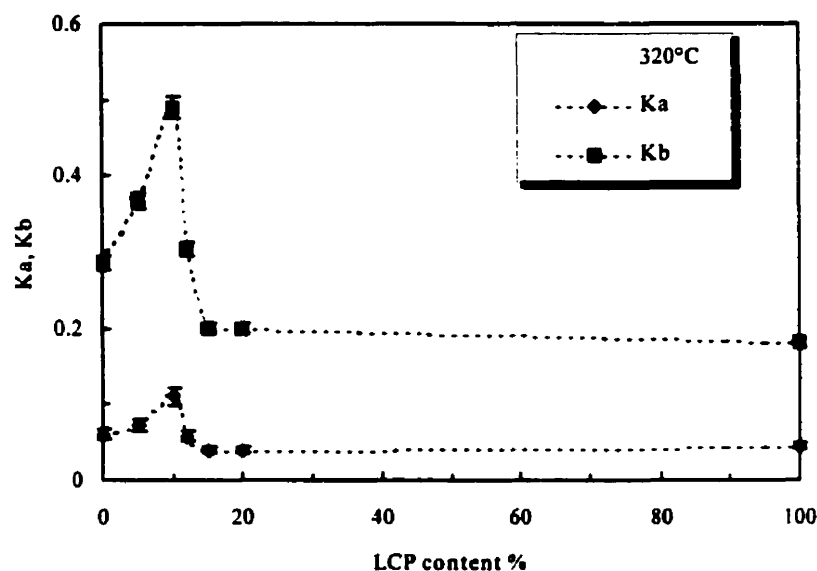


Figure 5.10: Composition dependence of acid-base interaction constants for PC/VA blends prepared at 320°C and 15 min.

Some reasons may be advanced to account for the apparent discrepancy; first, since *TE* is less pronounced at this preparation temperature, the *IGC* data may not be sufficiently sensitive to detect the effect produced by lesser amounts of *TE* products. Furthermore, at 280°C the blend components remain less compatible than is the case at 320°C, as indicated both by Kim et Denn (1992) and by Tovar et col., (1997). Greater phase separation between matrix and Vectra would be the results and therefore a further reduction may be postulated in the quantity of *TE* products localized at the surfaces of these blends. *IGC* experiments, of course, were conducted at temperatures far below those used for mixing and this could accentuate the reversion to incompatibility and an

attendant possible removal of the *TE* products from the surface region of the blends.

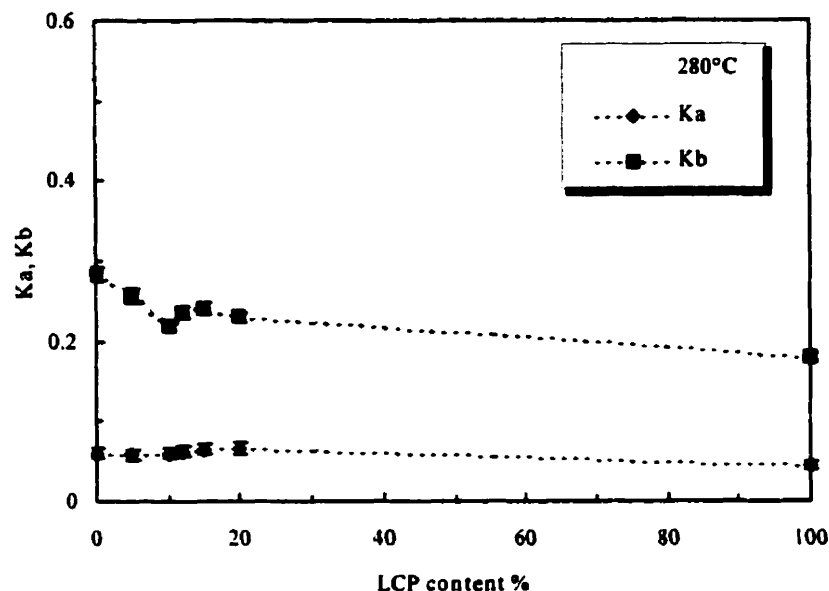


Figure 5.11: Composition dependence of acid-base interaction constants for PC/VA blends prepared at 280°C and 15 min.

5.6 CONCLUSIONS

The following is concluded from this work:

- *TE* reactions take place at the interface of PC/VA, notably at high (320°C) blending temperatures. The reaction increases monotonically with the mass of VA in the blend.
- The *TE* product acts as a compatibilizer for the PC/VA system, producing smaller minor phase domains under stated mixing conditions.

- Dispersive forces appear to dominate at the PC/VA interface at elevated temperatures, enhancing the compatibility of these polymers. Saturation of the interface by *TE* products is associated with a VA concentration near 10 weight %.
- PC/VA blends prepared at 320°C have superior mechanical properties than those made at 280°C. The improvement is attributed to the compatibility/domain size considerations stated above.

5.7 ACKNOWLEDGMENT

This work was supported in part by grants received from the N.S.E.R.C. Gabriela Tovar acknowledges support received from DGAPA, UNAM of Mexico. Thanks to the award of a N.A.T.O. collaborative research grant, useful discussions were held with Dr. Eugenio Amendola of the University of Naples. Finally, thanks are extended to the Hoechst Celanese Corporation for the donation of the Vectra A-950 sample.

CHAPITRE VI
LINEAR VISCOELASTICITY OF TLCP/POLYCARBONATE
BLENDS

Gabriela Tovar, Henry P. Schreiber et Pierre J. Carreau

Centre de Recherche Appliquée sur les Polymères (CRASP), Département de Génie
Chimie, École Polytechnique de Montréal, Station Centre-Ville 6079, Montréal QC, H3C
3A7, Canada

Article soumis le 29 janvier 2001 au
Journal of Rheology

6.1 RÉSUMÉ DE L'ARTICLE

Pour faire suite aux conclusions présentées dans le chapitre IV et V à propos de l'influence de la réaction de transestérification sur l'amélioration des propriétés mécaniques de mélanges CLPT/polycarbonate malaxés à certaines conditions de préparation du mélange, nous avons voulu en savoir plus au sujet de la réaction de transestérification à l'interface du système polymère Vectra/polycarbonate. Nous avons donc procédé à l'étude du comportement rhéologique de ce mélange afin d'identifier la présence de la transestérification à l'interface du système, de cerner les effets des conditions de mise en mélange sur cette transestérification et sur les propriétés rhéologiques, ainsi qu'avec la morphologie développée dans le mélange. Puis, nous avons appliqué les modèles d'émulsion de Paliarne et de Lee et Park pour étudier le comportement rhéologique des mélanges immiscibles. Le modèle de Paliarne (1990,1991) est basé sur la déformation des gouttelettes de la phase dispersée et la recouvrance de leur forme sous l'effet de la tension interfaciale. Son approche est limitée à de petites amplitudes, pour lesquelles la phase dispersée n'est pas fortement déformée. Le modèle de Lee et Park (1994) est une généralisation empirique de la théorie de Doi-

Ohta (1991), laquelle prédit le comportement rhéologique de fluides texturés. Ce modèle considère l'évolution de la morphologie dans le temps pour des déformations finies.

Les composants polymères ont été séchés pendant 36 h à 110°C, pour en éliminer le plus possible le contenu d'eau, qui affecterait considérablement le degré de transestérification après la mise en mélange. Ces conditions de séchage ont été choisies à partir des résultats présentés au chapitre V.

Des mélanges contenant 10 % et 20 % en poids de Vectra ont été préparés à 280°C (mélange-type A) et à 320°C (mélange-type B) à une vitesse d'agitation de 60 rev/min durant 15 min. Des mélanges contenant 5, 10 et 20 % en poids de Vectra ont été malaxés à 320°C pendant 7 min, refroidis à 280°C et remalaxés à cette dernière température durant 5 min (mélange-type C). Dans la première étape du malaxage, tous les résidus cristallins d'acide 4-hydroxybenzoïque (présents dans la phase nématique du Vectra) ont été présumément fondus. Ainsi, la structure moléculaire développée dans le mélange durant la première étape du malaxage a été immobilisée dans la seconde étape suite à la lente recristallisation [Lin et Winter (1991)]. Les échantillons pour les tests rhéologiques ont été préparés en utilisant le moulage par compression (1 tonne) à la même température que la mise en mélange (pendant 4 min) avec le mélange à l'état fondu obtenu directement de la chambre du Brabender. Les composants polymères ont été soumis aux mêmes conditions de mise en mélange et de moulage que celles subies par les mélanges.

La morphologie a été analysée avant et après les tests rhéologiques par microscopie électronique à balayage. Le diamètre moyen en volume (d_v) et le diamètre moyen en nombre (d_n) de la phase dispersée ont été déterminés en appliquant la correction de Schwartz-Saltikov [Lavallée (1990)]. Les mesures rhéologiques ont consisté à étudier la stabilité des composants polymères et des mélanges à 1 Hz durant 50 min, et leur propriétés viscoélastiques linéaires en fonction de la fréquence d'oscillation dans

l'intervalle de 0.01 à 10 Hz sous une atmosphère d'azote et à des températures de 290°C et de 300°C. La réponse à la contrainte a été maintenue à 0.05, pour laquelle tous les échantillons se trouvaient dans un régime de viscoélasticité linéaire.

Ainsi, à partir des modules dynamiques obtenus en fonction du temps, nous avons conclu que le polycarbonate est stable jusqu'à 2000 s [Figure 6.1 (a)], après quoi G' et G'' augmentent lentement. Nous avons supposé que cet accroissement des modules était le résultat de réactions entre des groupes ester-ester et d'une possible dégradation thermique des échantillons, qui peut concurrencer la transestérification. Nous avons observé aussi que les modules dynamiques du polycarbonate sont fortement affectés par les conditions de malaxage. Dans le cas du Vectra, leurs modules sont stables durant toute la durée du test, mais également affectés par la dégradation durant le malaxage préalable.

Les modules des mélanges (10/90) VA/PC-A et B à 290°C et 300°C augmentent graduellement avec la durée du test, reflétant la favorisation de la transestérification à ses températures. Après une période de 2500 s, G'' diminue suite à la dégradation du mélange, la formation de petites entités moléculaires durant la réaction de transestérification. Les modules élastiques des deux mélanges sont faibles en comparaison de leurs modules de perte respectifs, à cause de l'effet dominant du polycarbonate (peu élastique) en proportion du mélange. Pour un contenu de Vectra de 20 % en poids dans le mélange, nous avons observé une augmentation considérable de leur élasticité, attribuée à l'augmentation du degré de transestérification à l'interface. Celui-ci est favorisé par la température de malaxage et par l'augmentation de la surface de contact entre la matrice et la phase dispersée, ainsi que par la formation de petites gouttelettes de Vectra durant le malaxage. Les valeurs de diamètre des gouttelettes, d_v , pour les mélanges (20/80) VA/PC-A et B après le test rhéologique étaient inférieures à celles obtenues avant le test. Ainsi, nous avons obtenue des mélanges ayant une morphologie comme celle développée dans des mélanges compatibles grâce à la transestérification, qui génère des copolymères blocs entre le Vectra et le polycarbonate à

l'interface du mélange. Dans le cas du mélange (20/80) VA/PC-B, G' et de G'' augmentent de manière similaire avec le temps, ce qui est caractéristique des matériaux de type gel, et s'explique par la formation d'un réseau de liens induite par les réactions de transestérification interfaciales. Les modules dynamiques des mélanges de type C témoignent de la présence de la réaction de transestérification à l'interface du mélange; par contre, les effets sont moins prononcés dans les mélanges de type A ou B. Les résultats concernant la morphologie, ont montré que la taille finale des gouttelettes de la phase dispersée augmente de 120 % par rapport à leur taille initiale. Cette coalescence est favorisée par l'augmentation de la concentration de la phase dispersée et l'augmentation de la température du test rhéologique. Dans certains cas, de petites fibres résultant de la transestérification liant la matrice et la phase dispersée ont été observées.

L'étude des propriétés viscoélastiques des mélanges a été restreinte aux mélanges où un faible degré de transestérification a été identifié à l'interface, affectant peu le comportement rhéologique du mélange.

Le polycarbonate présente un comportement newtonien dans l'intervalle des fréquences étudiées. Il se comporte comme un homopolymère linéaire dans la zone terminale et peut être décrit par un modèle de Maxwell simple avec des temps caractéristiques de 0.019 s et de 0.035 s à des températures de 290°C et de 300°C, respectivement. Dans le cas du Vectra, sa viscosité complexe ne montre pas de plateau à faibles fréquences. Les résultats de l'influence de la composition du mélange sur G' et G'' en fonction de la fréquence (*Figure 6.7*) ont révélé que ces modules augmentent avec le contenu de Vectra dans le mélange. À hautes fréquences (>36 rad/s), toutes les courbes de G'' se ressemblent, ce qui indique que G'' dépend peu de la composition du mélange à hautes fréquences.

Pour être en mesure d'appliquer les modèles de Palieme et de Lee et Park à nos mélanges, nous devons estimer les valeurs de la tension interfaciale entre le Vectra et le polycarbonate à la température du test rhéologique. Nous avons procédé à leur évaluation

en extrapolant les contributions polaires et non-polaires à la tension interfaciale pour chaque composant polymère à partir des données obtenues par la mesure de l'angle de contact (Chapitre IV) aux températures des mesures rhéologiques. La tension interfaciale a été déterminée en utilisant l'équation de la moyenne harmonique. Les valeurs de la tension interfaciale calculées à 290°C et à 300°C sont 5.4 mN/m et de 5.2mN/m, respectivement.

L'effet de la tension interfaciale sur le comportement rhéologique des mélanges prédit par le modèle de Palierne a été observé à des fréquences entre 0.03 rad/s et 0.5 rad/s. Le modèle de Palierne surestime les valeurs de G' pour tous les mélanges. Pour les mélanges contenant 20 % en poids de Vectra, les déviations entre les valeurs théoriques et expérimentales de G' sont très larges, en particulier aux basses fréquences. Ainsi, nous avons estimé que la réaction de transestérification peut affecter considérablement la tension interfaciale du mélange. Nous avons évalué G' à partir du modèle de Palierne en utilisant différentes valeurs de tension interfaciale, mais dans aucun cas, l'allure de G' n'a été en accord avec les courbes expérimentales, particulièrement à hautes fréquences où la règle du mélange utilisée dans le modèle de Palierne paraît inadéquate pour le mélange VA/PC. En utilisant le modèle de Lee et Park, nous avons obtenu de bonnes prédictions tant pour G' que pour G'' . La raison principale de la différence dans les prédictions entre les deux modèles est que les règles de mélange utilisées dans chacun des modèles sont différentes.

Finalement, nous avons obtenu au moyen du modèle de Lee et Park la meilleure reproduction de G' en variant le paramètre d_I , lequel a été évalué en utilisant l'approche développée par Lacroix et col. (1997), laquelle combine les temps caractéristiques de relaxation des gouttelettes du modèle de Palierne et du modèle de Lee et Park. La valeur de d_I donnant le meilleur fit est de 0.87, laquelle correspond à une valeur de la tension interfaciale (α) de 3.1 mN/m. Cette valeur supporte l'idée que le mélange ait été compatibilisé grâce au copolymère produit lors de la transestérification à l'interface. Par

contre, nous n'étions pas en mesure de contrôler cette réaction, pas plus que la concentration de copolymère à l'interface. D'autre part, la valeur de G' prédite par le modèle de Palierne est sensible aux faibles valeurs de α , et les prédictions de G' se rapprochent des données expérimentales, ce qui appuie notre hypothèse sur le rôle du copolymère à l'interface.

Les conclusions auxquelles nous arrivons dans ce chapitre sont que les propriétés rhéologiques du mélange Vectra/polycarbonate sont sensibles au traitement thermique lors du malaxage. Les modules élastique et de perte du mélange augmentent significativement avec la durée de la caractérisation rhéologique. Cette augmentation a été attribuée à la transestérification, qui est favorisée par la haute température lors de la préparation du mélange et de la caractérisation rhéologique, surtout dans le mélange contenant 20 % en poids de Vectra. La taille des gouttelettes de la phase dispersée a augmenté durant les mesures rhéologiques, dû à la coalescence, et ce phénomène est plus important pour des concentrations élevées de Vectra dans le mélange. Les modèles de Palierne et Lee et Park ont été utilisés pour modéliser nos données expérimentales. Le premier modèle surestime les modules des mélanges alors que le deuxième décrit bien le comportement de ces modules, spécialement pour le mélange contenant une concentration de Vectra de 10 % en poids et à une température de 300°C. Le copolymère formé lors de la réaction de transestérification ne change pas de façon drastique du comportement rhéologique des mélanges, mais la valeur de la tension interfaciale est probablement réduite considérablement par sa présence à l'interface.

Linear viscoelasticity of TLCP/polycarbonate blends

Gabriela Tovar, Henry P. Schreiber and Pierre J. Carreau*

Centre de Recherche Appliquée sur les Polymères (CRASP), Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique, Box 6079 Stn Centre-Ville, Montreal QC, H3C 3A7, Canada

Article soumis le 29 janvier 2001 au
Journal of Rheology

6.2 ABSTRACT

The rheological behavior and the morphological evolution of thermotropic liquid crystal polymer (Vectra A950)/polycarbonate blends have been investigated. Transesterification reaction continued during the rheological tests, and coalescence of the TLCP domains and degradation of the blends complicated the rheological measurements. The linear viscoelastic properties of blends were measured as a function of frequency for different compositions and temperatures. The transesterification reaction has been identified from variation with the time of the storage modulus at very low frequencies. Size of droplets depends of concentration blends, blending temperature and rheological characterization temperature. The rheological results have been analyzed using the Palierne and Lee-Park models for immiscible blends. The Lee-Park model describes very well the linear viscoelastic data of most blends, whereas the Palierne model overestimates the dynamic moduli of these blends.

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail address: pcarreau@mail.polymtl.ca

6.3 INTRODUCTION

The final properties of immiscible blends can be optimized by controlling the morphology induced by flow during processing. However, the rheological properties of blends are very sensitive to changes in their morphology. During flow, drops of the dispersed phase are subject to deformation, break up, and coalescence. These changes in the drop shape and size are the result of the relationship between the rheological properties of the polymer components of the blend, their interfacial tension and processing conditions. Moreover, when blends contain a thermotropic liquid crystal polymer (TLCP), these changes are particularly sensitive to thermal and flow history. Gochanour et Weinberg (1986), Kalika et col., (1990), and Lin et Winter (1991) have demonstrated for TLCP based on 4-hydroxybenzoic acid (HBA) and 6-hydroxy-2 naphtoic acid (HNA) that it is important to apply a thermal treatment prior to the rheological characterization, using a temperature superior to the crystal melting point of HBA. Blends containing polyesters are susceptible to transesterification reaction. That is the case for TLCP/polycarbonate blends. This type of reaction is favored at high temperatures of processing, but limited by possible degradation of the polycarbonate [Dutta et col., (1996); Kim et Burns (1990); Pollock et col., (1994); Tovar et col., (2000); Wang et col., (1990) (1990b); Wei et Ho (1997)].

Many authors have used the Palierne and Lee-Park emulsion models for studying the rheological behavior of immiscible blends [Kim and Denn (1992); Guenther and Baird (1996); Lacroix et col., (1997); Vinckier et col., (1996), (1997);]. The Palierne model (1990,1991) is based on the deformability of the dispersed droplets and the recovery of their equilibrium shape under the effect of the interfacial tension. This approach is restricted to small amplitude oscillatory flows, in which the dispersed phase is not highly deformed. The Lee-Park's model (1994) is an empirical generalization of the Doi-Ohta theory (1991) which attempts to predict the rheology of textured fluids. This model considers the time evolution of the morphology for finite deformation. In their first publication, Lee and Park (1994) used their model to describe the linear viscoelastic

properties of polystyrene/linear low-density polyethylene (PS/LLDPE) blends over a wide range of compositions in the case of small amplitude oscillatory flows.

The objective of this work is to determine the thermal stability for blends of TLCP (Vectra A950) and polycarbonate and examine if transesterification could be detected by a rheological method. We finally investigate the relationship between morphology and the linear viscoelastic properties of these blends using the Palierne and Lee-Park emulsion models.

6.3.1 EMULSION MODELS

6.3.1.1 Palierne model

Palierne (1990,1991) has proposed an emulsion model for predicting the complex modulus of molten blends, G^*_B , as a function of the interfacial tension, α , and the complex modulus of the inclusion or dispersed phase, G^*_I , and of the matrix, G^*_M . Other important parameters in the application of this model for immiscible blends are the droplet size and size distribution. The complex modulus of blends, for the case of constant interfacial tension, is expressed by:

$$G^*_B(\omega) = \frac{1 + 3 \sum_i \phi_i H_i^*(\omega)}{1 - 2 \sum_i \phi_i H_i^*(\omega)}, \quad (6.1)$$

with H_i^* defined as:

$$H_i^*(\omega) = \frac{4 \left(\frac{\alpha}{R_i} \right) \left\{ \left[2G_M^*(\omega) + 5G_I^*(\omega) \right] + \left[G_I^*(\omega) - G_M^*(\omega) \right] \left[16G_M^*(\omega) + 19G_I^*(\omega) \right] \right\}}{40 \left(\frac{\alpha}{R_i} \right) \left\{ \left[G_M^*(\omega) + G_I^*(\omega) \right] + \left[2G_I^*(\omega) + 3G_M^*(\omega) \right] \left[16G_M^*(\omega) + 19G_I^*(\omega) \right] \right\}}. \quad (6.2)$$

where ϕ_i is the volume fraction of droplets with radii R_i . Application of *equation 6.1* is limited to the case of small amplitude oscillatory shear flows. When the polydispersity of the droplet size R_v/R_n (ratio of the volume and number average radius respectively) does not exceed 2, the model predictions can be calculated assuming a single particle size, using the volume average diameter [Bousmina et al., (1995)]. Then the storage and loss moduli of the blends can be expressed as:

$$G'_B = \frac{1}{D} \left[G'_M (B_1 B_2 + B_3 B_4) - G''_M (B_4 B_1 - B_2 B_3) \right], \quad (6.3)$$

$$G''_B = \frac{1}{D} \left[G'_M (B_1 B_4 - B_2 B_3) + G''_M (B_1 B_2 + B_3 B_4) \right]; \quad (6.4)$$

where the constants are defined by

$$B_1 = C_1 - 2\phi C_3,$$

$$B_2 = C_1 + 3\phi C_3,$$

$$B_3 = C_2 - 2\phi C_4,$$

$$B_4 = C_2 + 3\phi C_4,$$

$$D = (C_2 - 2\phi C_4)^2 + (C_1 - 2\phi C_3)^2;$$

with

$$C_1 = \frac{40\alpha}{R_v} \left[(G'_M + G'_I) + 38(G_I'^2 - G_I''^2) + 48(G_M'^2 - G_M''^2) + 89(G'_M G'_I - G''_M G''_I) \right],$$

$$C_2 = \frac{40\alpha}{R_v} \left[(G''_M + G''_I) + 96G'_M G''_M + 76G'_I G''_I + 89(G''_M G'_I + G'_M G''_I) \right],$$

$$C_3 = \frac{4\alpha}{R_v} \left[(2G'_M + 5G'_I) - 16(G_M'^2 - G_M''^2) + 19(G_I'^2 - G_I''^2) - 3(G'_M G'_I - G''_M G''_I) \right],$$

$$C_4 = \frac{4\alpha}{R_v} \left[(2G''_M + 5G''_I) - 32G'_M G''_M + 38G'_I G''_I - 3(G''_M G'_I + G'_M G''_I) \right].$$

This model has been used with success to describe blends up to moderate concentrations of the minor phase (about 30 vol %) where particle agglomeration and particle-particle interactions are not too important [Carreau et col., (1994); Graeling et col., (1993); Kim et col., (1992); Lacroix et col., (1997)].

6.3.1.2 Lee-Park model

This model is an extension of the Doi-Otha theory (1991), developed to predict the viscoelastic behavior for two phase fluids in which the components are Newtonian and have equal viscosity. Additional stresses are generated during flow due to changes in interfacial area and deformation of interfaces. Evolution equations for the specific interfacial area of the blend, Q , and for the anisotropy tensor components, q_{ij} , were proposed in the original approach to account for the competition between the hydrodynamic forces, interfacial tension and coalescence. These functions are defined by:

$$q_{ij} = \frac{1}{V} \int \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) dS, \quad (6.5)$$

$$Q = \frac{1}{V} \int dS; \quad (6.6)$$

where n_i is the i -component of the unit vector normal to the interface, δ_{ij} is the Kronecker symbol, and V and S are the total system volume and interfacial area, respectively. The

macroscopic shear stress tensor is related to these interfacial parameters [Onuki (1987)] by:

$$\sigma_{ij} = \eta_M \dot{\gamma}_{ij} - \alpha q_{ij} - P \delta_{ij}, \quad (6.7)$$

where η_M represents the viscosity of the matrix, $\dot{\gamma}_{ij} = k_{ij} + k_{ji}$ are the components of the rate of deformation tensor, k_{ij} are the components of the velocity gradient tensor, and P is the pressure. Lee and Park (1994) considered that the mechanism of relaxation involved in the time evolution equation of Doi and Ohta is composed of a coalescence phenomenon, a shape relaxation and a break-up of droplet by interfacial tension (the relaxation mechanism by interfacial tension proposed by Doi and Ohta did not account explicitly for the break-up phenomenon). Also, they modified the stress equation to take into account the mismatch of the rheological properties of the different polymers. Thus, the evolution equations for q_{ij} and Q are given by:

$$\frac{\partial}{\partial t} q_{ij} = -q_{ij} k_{ij} - q_{jk} k_{ki} + \frac{2}{3} \delta_{ij} k_{lm} q_{lm} - \frac{Q}{3} \dot{\gamma}_{ij} + \left(\frac{q_{lm} k_{lm}}{Q} \right) q_{ij} - d_1 \frac{\alpha}{\eta_M} Q q_{ij} - d_1 d_3 \frac{\alpha}{\eta_M} \left(\frac{q_{lm} q_{lm}}{Q} \right) q_{ij}, \quad (6.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} Q = -k_{ij} q_{ij} - d_1 d_2 \frac{\alpha}{\eta_M} Q^2 - d_1 d_3 \frac{\alpha}{\eta_M} q_{ij} q_{ij}, \quad (6.9)$$

and the stress tensor components are given by:

$$\sigma_{ij} = 1 + \left[\frac{(6\eta_I - \eta_M)}{10(\eta_M + \eta_I)} \phi \right] \eta_M \dot{\gamma}_{ij} - \alpha q_{ij} - P \delta_{ij}; \quad (6.10)$$

where η_I is the viscosity of the inclusions, ϕ is the volume fraction, and d_1, d_2, d_3 (λ, μ, ν respectively in Lee and Park paper) are dimensionless parameters that represent the degree of total relaxation, the size relaxation, and the break-up shape relaxation, respectively. Note that the term in α of this equation represents the contribution of the interface to the stress tensor.

In the case of small amplitude oscillatory shear flow of a viscoelastic blend, Lee and Park assumed that the Cox-Merz rule is valid for the unblended components. Thus, they expressed the complex modulus of the blend as:

$$G_B^* = \left[1 + \frac{6(G_I^* - G_M^*)}{10(G_M^* + G_I^*)} \phi \right] G_M^* + G_{int\ interface}^*, \quad (6.11)$$

where the contribution of the interface can be written as:

$$G_{int\ interface}^*(i\omega) = G'_{int\ interface}(\omega) + iG''_{int\ interface}(\omega); \quad (6.12)$$

in which $G'_{int\ interface}(\omega)$ and $G''_{int\ interface}(\omega)$ are given as

$$G'_{int\ interface} = \frac{\sigma_{int\ interface}}{\gamma_o} \cos(\delta_{int\ interface}), \quad (6.13a)$$

$$G''_{int\ interface} = \frac{\sigma_{int\ interface}}{\gamma_o} \sin(\delta_{int\ interface}); \quad (6.13b)$$

where γ_o is the strain amplitude of, $\delta_{int\ interface}$ is the phase lag between the strain γ and $\sigma_{int\ interface}$, the stress contribution of the interface. The mixing rule for the bulk properties of both components embedded in the empirical equations (6.10) or (6.11) is different from

that used by Palierne (*equations 1 and 2*) (see Lacroix et col., 1997; 1998). As we restricted our work to small amplitude oscillatory shear flows, the deformation of droplets is considered to be very small and no coalescence is expected; thus we choose $d_2=0$ and $d_3 \sim (1-\phi)$ as suggested by Lee and Park (1994). The components of the interfacial tensor for almost spherical droplets are small; consequently all square order terms in q_{ij} have been neglected. $\sigma_{interface}$ and its phase lag $\delta_{interface}$ are calculated by solving *equations (6.8) and (6.9)*, with $q_{ij0}=0$ (isotropic system) and $Q_0=3\phi/R$ (specific surface of spherical droplets) as initial conditions.

6.4 EXPERIMENTAL METHODS

6.4.1 Materials

The matrix material used is a polycarbonate bisphenol-A (PC), commercially available as LEXAN™ from General Electric Co. The thermotropic liquid crystal polymer (TLCP) is a copolymer containing 73 mol % of 4-hydroxybenzoic acid (HBA) and 27 mol % of 6-hydroxy-2 naphthoic acid (HNA); it was supplied by Hoechst Celanese as Vectra A950™. PC is an amorphous thermoplastic with $T_g = 147^\circ\text{C}$. Vectra A950, referred to as VA, has $T_g = 106^\circ\text{C}$ and a nominal melting temperature about 280°C .

6.4.2 Blend preparation

Before blending, the two polymers were dried under vacuum at 110°C for at least 36 h. Drying time was chosen in view of our previous work [Tovar et col., (2000)], investigating the effect of the transesterification reaction on the mechanical properties of VA/PC blends. We found that the drying time (at $T=110^\circ\text{C}$) of the components has an important effect on the degree of transesterification of the blends after mixing. We assumed that traces of water in each component caused this effect; in the presence of water ester groups are very reactive. Mixing of the blends was done in a Brabender chamber, wherein it is impossible to eliminate completely traces of water.

Transesterification reaction results from the reaction between the ester groups of the Vectra and polycarbonate at the interface. Mechanical properties of the VA/PC blends were improved as a result of this interfacial reaction [Tovar et col., (2000)]. During drying, no degradation of the components was observed.

Three types of interchange reaction can occur between polyester chains. The interchain alcoholysis and acidolysis reactions take place when either hydroxyl or carbonyl groups terminate chains, respectively. Transesterification can also proceed via a direct reaction between ester-ester groups in components at high temperatures [Kotliar (1981)]. In our blends, the transesterification reaction was dominant due to the high molecular weight polyesters used and the high blending temperature. The probability of occurrence of alcoholysis or acidolysis reactions is small because of low-end group concentration [Devaux et col., (1982); Pilati et col., (1985)].

All blends (containing 10 and 20 weight % VA) and components were prepared in a Brabender Plasticorder equipped with a 30 mL mixing chamber. Mixing was performed under a nitrogen atmosphere at temperatures of 280°C (blends-A) and 320°C (blends-B), at a rotor speed of 60 rev/min for 15 min. Blends containing 5, 10, and 20 wt % VA were also prepared at 320°C for 7 min, cooled to 280°C and blended again at this temperature for 5 min (blends-C). In the first step of blending, all residual crystals of HBA in the nematic phase (present in VA) were assumed to have melted. The molecular structure developed in the blend in the first step was frozen in the second step as a result of the slow recrystallization [Lin and Winter (1991)]. The nomenclature for the blends is shown in Table I. This differs from that used in our previous publication [Tovar et col., (2000)]. Disk-shaped samples ($d=25$ mm, $h=2$ mm) for rheological measurements were prepared by compression molding for 4 min at the same temperature used for blending. The molten blend extracted from the Brabender chamber was used. The pressure load applied to close the heating press was 1 ton. Then, the samples were cooled at room temperature under pressure. The unblended components were also processed and molded in the same

conditions as the blends (A= mixed for 15 min at 280°C, B= mixed for 15 min at 320°C and C= mixed for 7 min at 320°C and then for 5 min at 280°C).

6.4.3 Scanning electron microscopy

The morphology of blends before and after rheological characterization was observed by means of a Jeol JSM-820 scanning electron microscope. The samples were cryogenically fractured and coated with 50/50 gold/palladium to avoid charging. Their morphology was compared after molding and after rheological characterization. In all cases, the surface observed was perpendicular to the radial direction of the concentric disc geometry. The volume average diameter, d_v , and the number average diameter, d_n , were determined by means of the digitalizing device developed by Lavallée (1990), applying the Schwartz-Saltikov correction. The data reported for the diameter values were the results of some 300-600 particle surface analyses.

6.4.4 Rheological measurement

The thermal stability of the blends and components was examined at 1 Hz for 50 min. The linear viscoelastic properties were measured as a function of frequency in a range from 0.01 to 10 Hz, using a Bohlin CSM rheometer with a concentric disc geometry (diameter of 25 mm and gap of about 1.5 mm) under a nitrogen atmosphere and at temperatures of 290°C and 300°C. The strain response was maintained at 0.05, for which it has been verified that all samples were in the linear viscoelastic domain. In order to eliminate any possible interference of uncertain shear history arising from the blending and molding, the samples were initially heated at 320°C for 5 min, followed by cooling to the chosen experimental temperature (290°C or 300°C) and stabilized at this temperature for 10 min (5 min of pre-heating at 320°C were found to be sufficient to remove all traces of the nematic phase of the Vectra). Lin and Winter (1988) demonstrated that it is important to heat the TLCP (or the blend containing it) up to 320°C before testing to prevent an increase of the dynamic moduli by many orders of magnitude, due to

recrystallization.. After the characterization, the samples were cooled down to 220°C for the conservation of the morphology developed by both phases. The morphology of the dispersed phase was analyzed. The results are believed to be accurate within ± 10 %.

6.5 RESULTS AND DISCUSSION

6.5.1 Thermal stability

Figure 6.1 presents the dynamic moduli as a function of time at 300°C and 1 Hz for the unblended components (the estimated experimental errors are shown by bars). The storage modulus of PC [*Figure 6.1 (a)*] rises slightly with time up to 2000 s, and is considered to be stable for this time interval. For times longer than 2000 s, slow increases in G' and G'' may result from reactions between ester-ester groups (we did not add any inhibitor). There is also a possibility of thermal degradation, which could compete with the transesterification. The rheological properties of the PC samples are clearly affected by the blending conditions. Their moduli significantly decrease with increasing blending temperature, due to thermal degradation, as a result of the drastic thermal history to which PC-B and PC-C samples have been submitted. The degree of degradation for PC-B and PC-C samples is similar. In the case of VA [*Figure 6.1 (b)*], the moduli are stable during the entire experimental time. The three Vectra samples are shown to be quite stable over the 3000 s period. However, marked differences in the magnitude of the moduli for the different samples result from the combined effect of the blending temperature and thermal treatment (at 320°C) before the rheological test. Pre-heating at an elevated temperature should suppress the effect of the mechanical history, and should result in a stable isotropic melt of the polymer [Lin et Winter, (1988)]. Hence, our results suggest that significant degradation occurs when the Vectra samples are exposed to high temperature for long time.

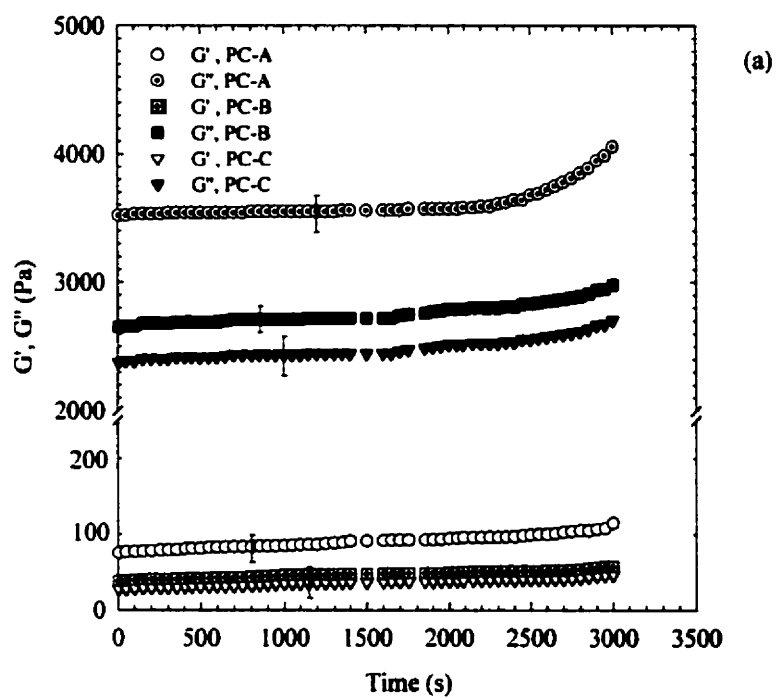


Figure 6.1: G' and G'' values as a function of time a) PC and b) VA, at 300°C and 1 Hz.

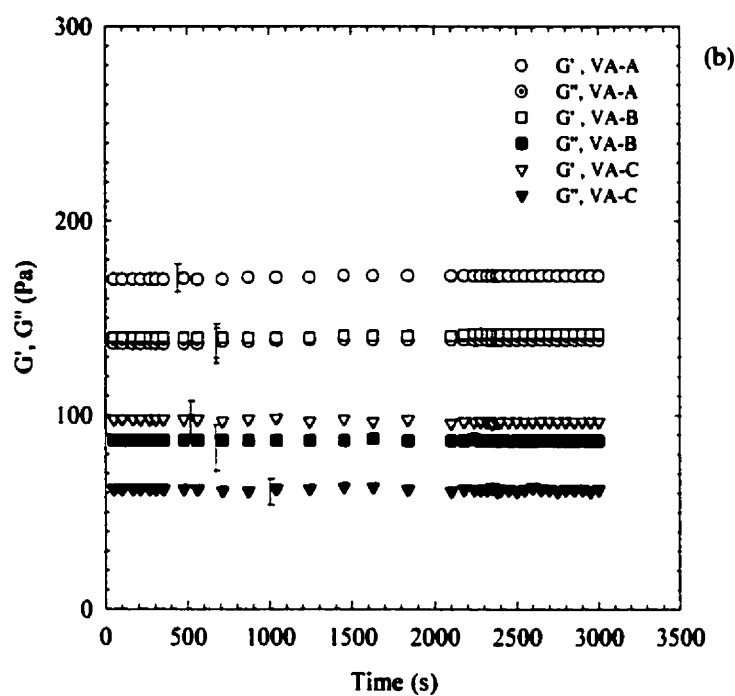


Figure 6.1: suite

Figure 6.2 shows the stability at 290°C and 300°C for the (10/90) VA/PC-A, B blends at 1 Hz. The stability for (10/90) VA/PC-A blend at 290°C [Figure 6.2 (a)] is maintained for 6 min, while for the blend at 300°C it is maintained for the first 9 min. Then G'' modulus increases gradually with time and in the case of the blend characterized at 290°C the transesterification reaction is strongly favored. For the blend characterized at 300°C, transesterification had little effect on G'' , as may be seen by comparison with the initial value of G'' for PC-A at the same characterization temperature. After 2500 s, G''

decreases due to degradation of the blend with the formation of smaller molecules during the transesterification reaction. A similar behavior has been observed by Kil et al., (1999) for polycarbonate/co[poly(ethylene terephthalate-p-hydroxybenzoic acid)] blends. In the case of (10/90) VA/PC-B blend [Figure 6.2 (b)], the rates of increase of G' and G''

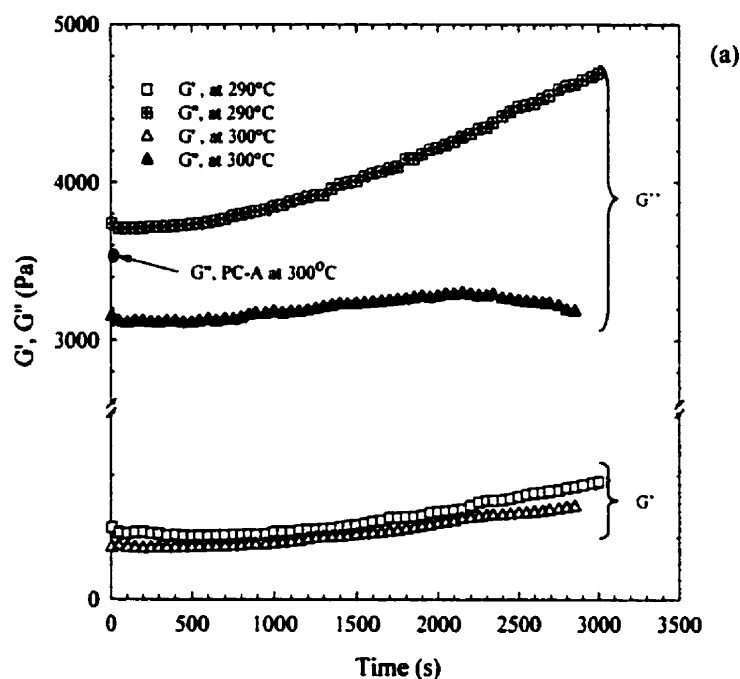


Figure 6.2: G' and G'' values as a function of time for the (10/90) VA/PC-A and B blends at a) 290°C and b) 300°C, and 1 Hz.

are linear and slightly affected by the characterization temperature. G'' of the sample characterized at 300°C is stable for the first 15 min and slightly above the initial value of PC-B. The increases shown in the figure suggest that transesterification is favored at both temperatures. The storage modulus values of both blends are small in comparison with the magnitude of their respective loss modulus, as expected from the composition of the blends dominated by the low-elasticity polycarbonate. These complex results

confirmed the importance of the blending and measurement temperatures, which may lead to important transesterification in VA/PC blends. The moduli of (10/90) VA/PC-A and B blends show similar trends as those observed for the unblended polycarbonate samples.

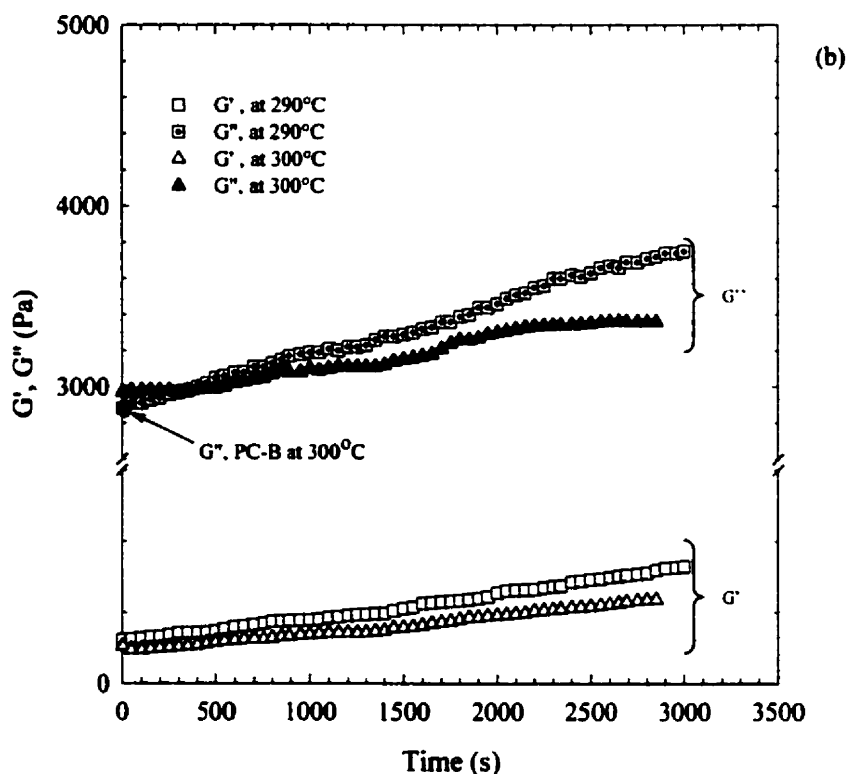


Figure 6.2: suite

Increasing the VA composition in the blend causes important changes in the magnitude of the moduli, especially for the (20/80) VA/PC-B blends at 300°C and 1 Hz [Figure 6.3]. Reproducibility of data is within $\pm 12\%$. For the (20/80) VA/PC blend blended at 320°C [VA/PC-B blend], the response of the storage modulus increases by a factor of 12

relative to the G' of the (20/80) VA/PC-A blend [blended at 280°C]. On the other hand, the response of the loss modulus is increased by a factor of 2. The G'' of the (20/80) VA/PC-A blend increases slowly and remains below that of the G'' of PC-A, as opposed to the G'' of (20/80) VA/PC-B, which increases quickly and is much larger than the G'' of PC-A. The large increase of elasticity in the (20/80) VA/PC-B blend is attributed to the more effective transesterification reaction. Thus, transesterification at the interface is promoted by the blending temperature and by the increase of the surface of contact between the matrix and the dispersed phase. This is attributed to the increase of Vectra concentration in the blend and to the formation of small VA droplets during blending.

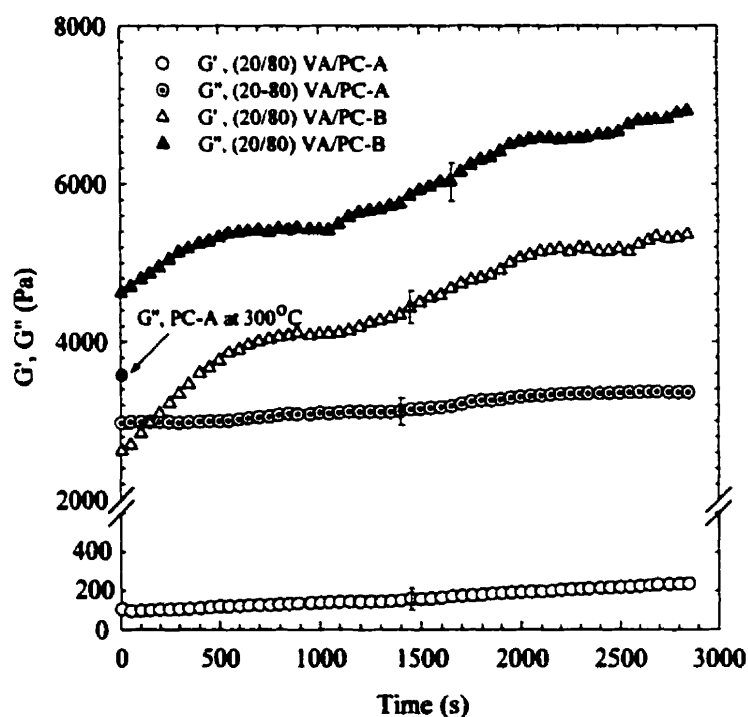


Figure 6.3: G' and G'' as a function of time for the (20/80) VA/PC-B and A blends at 1 Hz.

The values of d_v for the VA/PC-A and VA/PC-B at the end of the characterization at 300°C were 1.04 μm and 1.33 μm , respectively, compared to initial values of 0.44 μm and 0.58 μm for each blend respectively (see *Table 6.1*). Transesterification may have generated some block copolymers of Vectra and PC at the interfaces of the blends [Engberg et al., (1994); Hsieh et al., (2000)]. These copolymers may act as a compatibilizer to improve the interfacial bonding for the phase-separated VA/PC blends, and hence affect the size of the domains. For the (20/80) VA/PC-B blend, the increases of G' and G'' with time are about the same order, which is a characteristic of a gel-type material. Thus, we suggest that the gel behavior of the VA/PC-B blend is due to the formation of a network induced by interfacial transesterification reactions.

Figure 6.4 reports G' and G'' for VA/PC-C blends at different compositions measured at 300°C and 1 Hz. To clarify the trends, we have eliminated some data for the representation on the graph. The patterns shown depend on the composition of the blends. As expected, G' and G'' for the (5/95) VA/PC-C blend are only slightly affected by the content of Vectra, and the moduli are essentially dominated by the polycarbonate. The increases with time for the first 1600 s of G'' for both 5 and 20 % VA and the much larger loss modulus for the (20/80) VA/PC-C blend are attributed to the effect of a transesterification reaction at the interface, which was more pronounced in the case of the blend containing 20 % Vectra. After 1600 s, the drop observed in the loss modulus for the three blends is probably due to thermal degradation.

The morphology evolution during the rheological measurements is shown in *Figure 6.5*. This refers to the (20/80) VA/PC-B blend at 300°C and 1 Hz. The initial domain sizes [*Figure 6.5 (a)*] prior to rheological measurements were 0.58 μm and 0.33 μm for d_v and d_m , respectively. At the end of the test [*Figure 6.5 (b)*], they were 1.33 μm and 0.82 μm , respectively. Such coalescence effects under almost static condition (small amplitude oscillatory shear flow) have been observed previously by Lacroix et al., (1996). In our work, coalescence was favored by the large concentration of the dispersed phase and

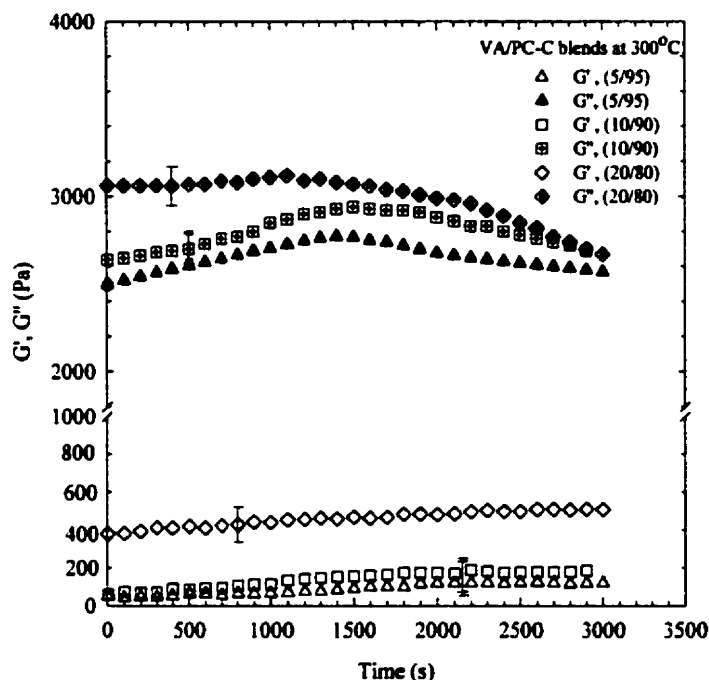


Figure 6.4: G' and G'' values as a function of time for the VA/PC-C blends at 300°C and 1 Hz, at different compositions.

measurements at high temperature. In all blends, most of the dispersed phase domains were small before rheological characterization (see *Table 6.1*), which means that the blends had the structure of compatibilized ones, affected by temperature and blending time [Kil et col., (1999); Tovar et col., (2000)]. Large irregularities in the shape and size of domains suggest that the large droplets were formed during the preheating at 320°C of the sample by coalescence of smaller particles [see *Figure 6.5 (b)*]. For higher characterization temperature and composition of the blends, we observed, as expected, an increase in the size of domains. In some cases it was possible to observe a few

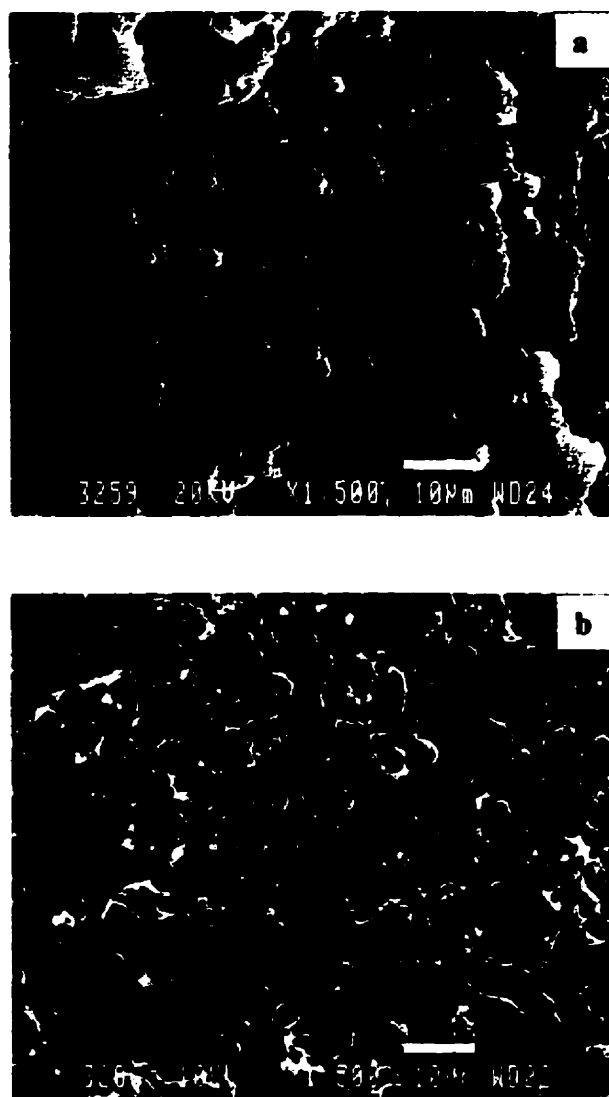


Figure 6.5: Evolution of the morphology for (20/80) VA/PC-B blends at 300°C: a) before rheological characterization, and b) after characterization.

connections between the matrix and the dispersed phase in the form of very fine fibers, believed to be the result of the interfacial transesterification reaction. The domains sizes for VA/PC-C blends ranged between the domains size of VA/PC- A and B blends (*Table 6.1*). We attribute this to the viscosity ratio and to possible complications arising from the interfacial transesterification reaction [Kil et col., (1999)].

Table 6.1: Blends nomenclature and volume (d_v) and number (d_n) average diameters of the dispersed phase (VA).

Blends	Before characterization		After characterization at 290°C		After characterization at 300°C	
Nomenclature*	d_v	d_n	d_v	d_n	d_v	d_n
	(μm)		(μm)		(μm)	
(10/90) VA/PC-A	0.62	0.37	0.64	0.41	0.74	0.53
(20/80) VA/PC-A	0.44	0.25	0.77	0.45	1.04	0.79
(10/90) VA/PC-B	0.72	0.35	0.76	0.51	1.16	0.59
(20/80) VA/PC-B	0.58	0.33	0.73	0.53	1.33	0.82
(5/95) VA/PC-C	0.55	0.21	0.59	0.35	0.70	0.42
(10/90) VA/PC-C	0.69	0.34	0.73	0.51	1.03	0.58
(20/80) VA/PC-C	0.51	0.29	0.74	0.52	1.27	0.80

The compositions are in weight percentage;

*A refers to blending at 280°C, B refers to blending at 320°C, C refers to blending at 320°C for 7 min, cooled at 280°C and blended at this temperature for 5 min.

6.5.2 Linear viscoelasticity

We have restricted sections B and C to blends for which little transesterification reaction at the interface occurred and which did not affect greatly the rheological behavior over time.

The viscoelastic properties of polycarbonate and Vectra at 300°C are shown in *Figure 6.6* (a). It is important to emphasize that the total stable time of each sample at the temperature of the rheological test was 8 min. This time was chosen from the stability

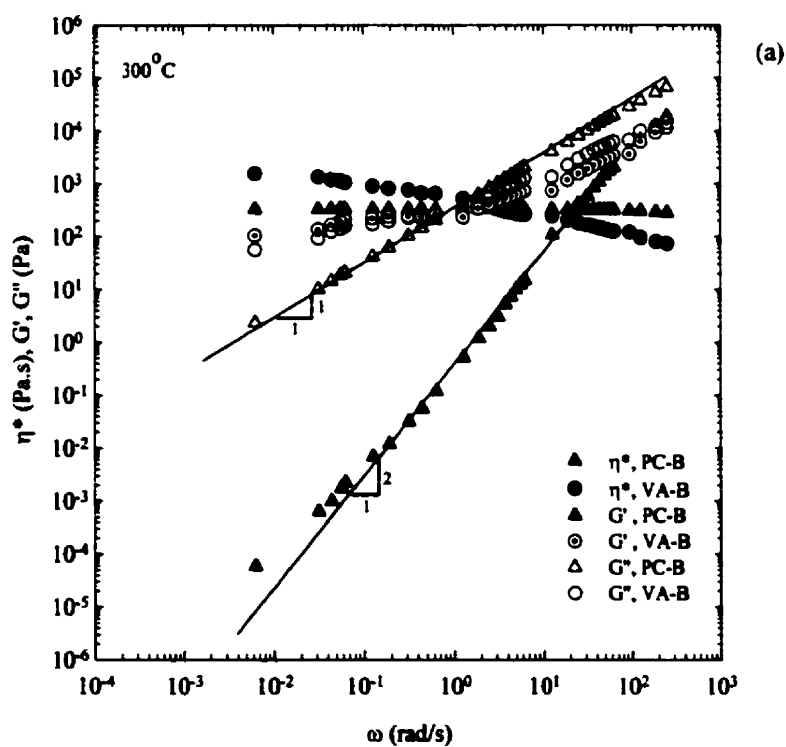


Figure 6.6 : Viscoelastic properties of the a) polycarbonate and Vectra at 300°C, and b) up-down frequencies sweep for the (20/80) VA/PC-A blend at 290°C.

results presented and discussed in section A. The complex viscosity of polycarbonate is that of a Newtonian material (viscosity is independent of frequency) within the frequency range studied. The slope of the PC storage modulus was about 2, which was consistent with the characteristics of linear homopolymers in the terminal region. Polycarbonate can be described by a single-mode Maxwell model with characteristic time values of 0.019 s and 0.035 s, at 290°C and 300°C, respectively. In the case of Vectra, the complex viscosity does not show any plateau region at low frequencies, but rather a shear-thinning behavior at all frequencies. G' and G'' are typical of thermotropic melts for which the curves displayed a slight upward concavity over the entire frequency range. The nematic phase at 300°C is believed to have been eliminated by the preheating at 320°C, but the

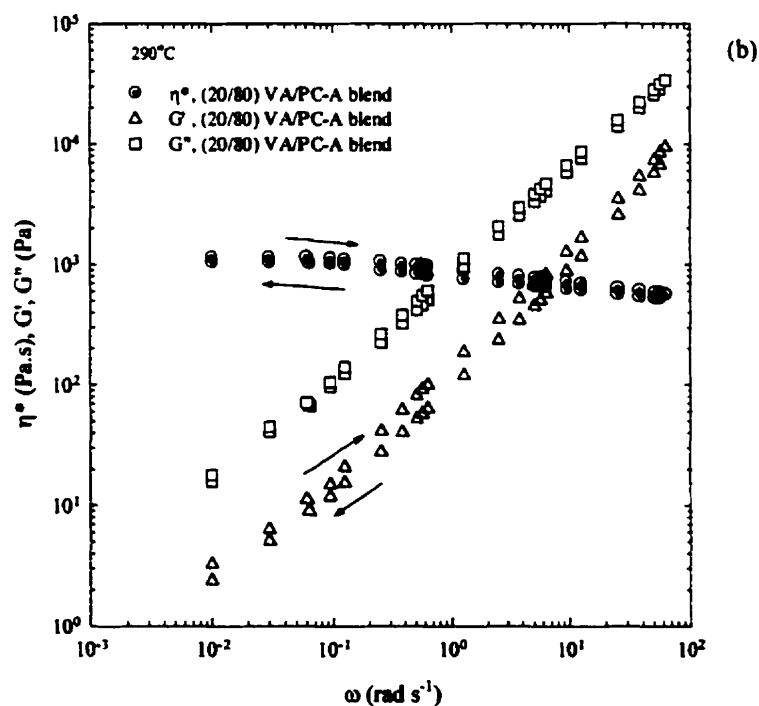


Figure 6.6 : suite

terminal zone could not be observed because of experimental limitations or/and degradation. Note that a different sample was used to obtain each point at small frequencies. The viscoelastic properties for both components at 290°C showed the same trends as those reported at 300°C (data not reported here).

Figure 6.6 (b) shows the results from the up and down sweep frequency experiments for the (20/80) VA/PC-A blend at 290°C. The curves had a 12% deviation for all the blends, which is slightly higher than the estimated experimental errors. The influence of the blend composition on the storage and loss modulus is shown in Figure 6.7 (a) as a function of the frequency for the VA/PC-A blends at 300°C. The magnitudes of both

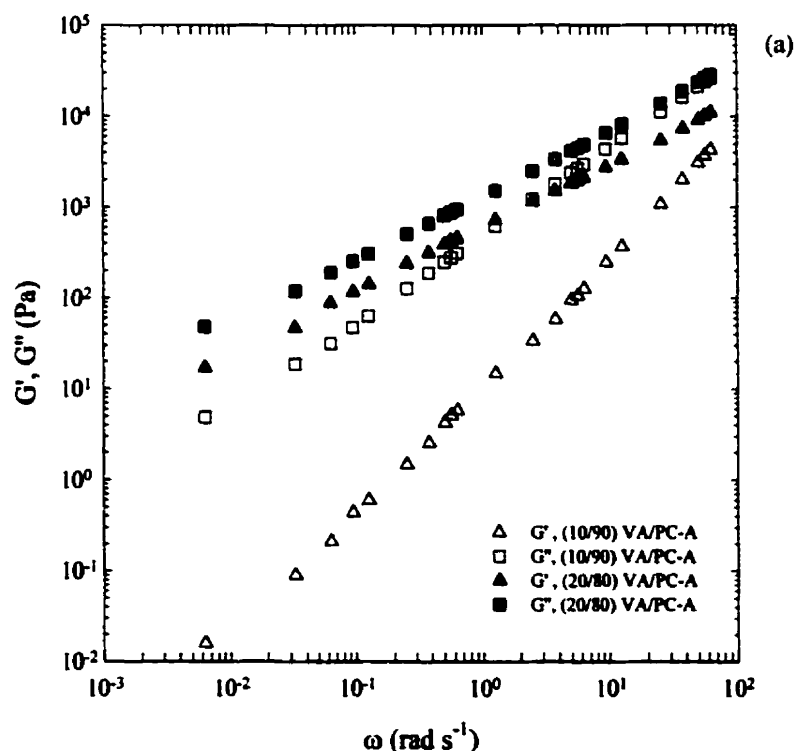


Figure 6.7 : Viscoelastic properties of the VA/PC-blends at 300°C : a) effect of composition for blends prepared under conditions A; b) effect of the blending temperature for the (10/90) VA/PC blends.

moduli for the 20 weight % blend are larger than those for the 10 weight % blend. G'' for the two compositions at high frequencies ($> 36 \text{ rad/s}$) are similar, which means that G'' does not depend much on the composition of the blend at high frequencies. The moduli for the other blends had similar behavior. *Figure 6.7 (b)* shows the effect of the blending temperature on G' and G'' for the (10/90) VA/PC blends at 300°C . While the magnitude of the storage modulus for the (10/90) VA/PC-B blend is greater than for the (10/90) VA/PC-A blend, the storage modulus of the (10/90) VA/PC-C blend lies between the G' curves of the (10/90) VA/PC-A and B blends. Slope changes in the storage modulus are observed in all blends at low frequency, around 0.5 rad/s . The changes in G' did not

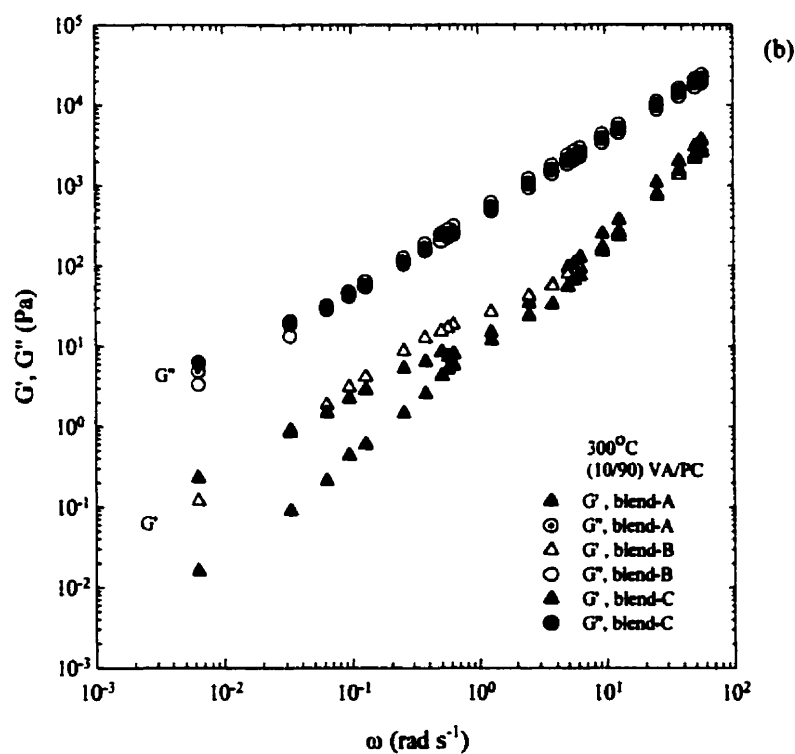


Figure 6.7 : suite

depend on blend composition or blending temperature. Particularly, for blends-B (mixed at 320°C) and blends-C (mixed at 320°C for 7 min followed by 5 min at 280°C) the slope changes are more drastic than in the case of blends-A (mixed at 280°C), where the change of slope is negligible. Obviously, the slope changes in G' are linked to the modification of the interface caused by the transesterification reaction, more pronounced in the case of blends-B as discussed in the next section.

6.5.3 Comparison of model predictions with experimental data

The interfacial tension between PC and VA was estimated using the harmonic mean equation via polar and non-polar contributions to interfacial tension for each polymer obtained by extrapolating contact angle data [Tovar et al., (1997)]. The calculated values of interfacial tension, α , at 290°C and 300°C, are 5.4 mN/m and 5.2 mN/m, respectively. For comparison, Kenig (1991) found interfacial tension values of 5.0 to 6.6 mN/m at 280°C for the same system.

Figures 6.8 (a) and 6.8 (b) compare the predictions obtained from the Palierne and Lee-Park models for (10/90) VA/PC-B and (20/80) VA/PC-C blends with the experimental data at 300°C. All the parameters used in both models for the predictions are reported in *Table 6.2*. Important parameters in the Palierne model [Palierne (1990); (1991)] are the interfacial tension, the domain size of the dispersed phase and the volumetric fraction of the dispersed phase. However, the interfacial tension, α , as well as the droplet size affect only the low frequency data [Bousmina and Muller (1993); Lacroix et al., (1996)]. In our case, the effect of α is observed at frequencies ranging from 0.03 to 0.5 rad/s. In this region, the Palierne model underestimates the G' values, as shown in *Figure 6.8 (a)* for the (10/20) VA/PC-B blend. For the (20/80) VA/PC-C blend [*Figure 6.8 (b)*] the deviations between the theoretical and experimental G' values are shown to be even larger, particularly in the low frequency region.

The transesterification reaction could have considerably affected the interfacial tension of the VA/PC blends. However, using different values of α , we could not satisfactorily fit the G' data with the Palierne model. The storage modulus in the high frequency region (which was overestimated) followed the mixing rule embedded in the Palierne model. This mixing rule did not appear to be adequate for the VA/PC blends. Similar deviations have been reported by Lacroix et al., (1997) for a PS/PE blend. Using the Lee-Park model, we obtain good predictions for G' and G'' , in particular for the (20/80) VA/PC-C blend at 300°C [Figure 6.8 (b)]. The best fits obtained for the Lee and Park model when

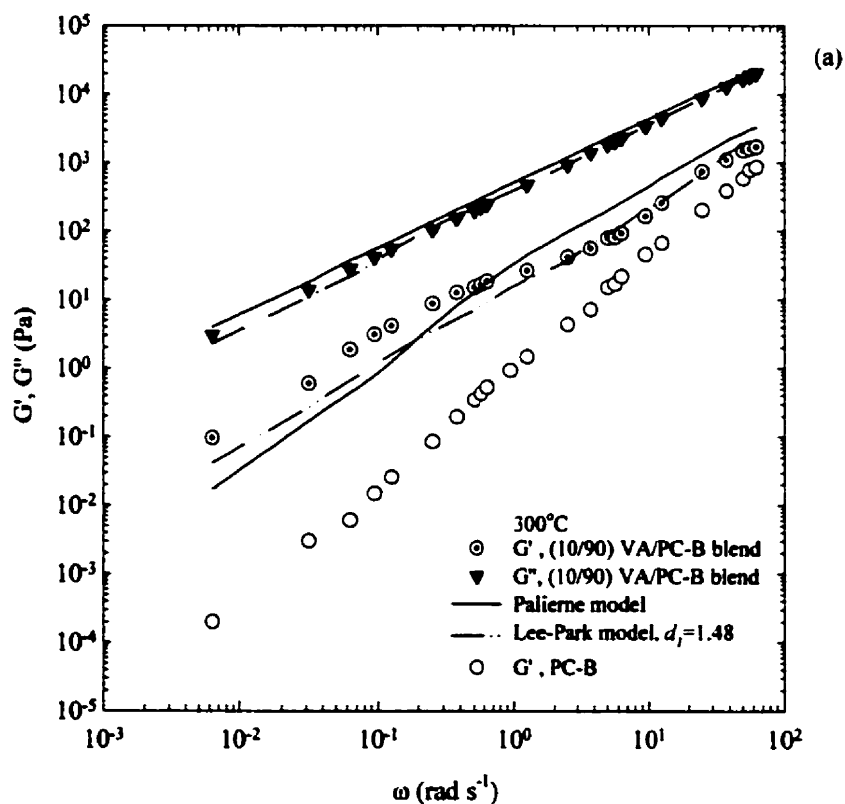


Figure 6.8 : Comparison of G' and G'' data with the predictions using the Palierne and Lee-Park models at 300°C for a) (10/90) VA/PC-B and b) (20/80) VA/PC-C.

varying the parameter d_I . At high frequencies, curves of G' and G'' predicted from both models are parallel, but not equal due to different mixing rules used in both models [see Lacroix et col., (1997)].

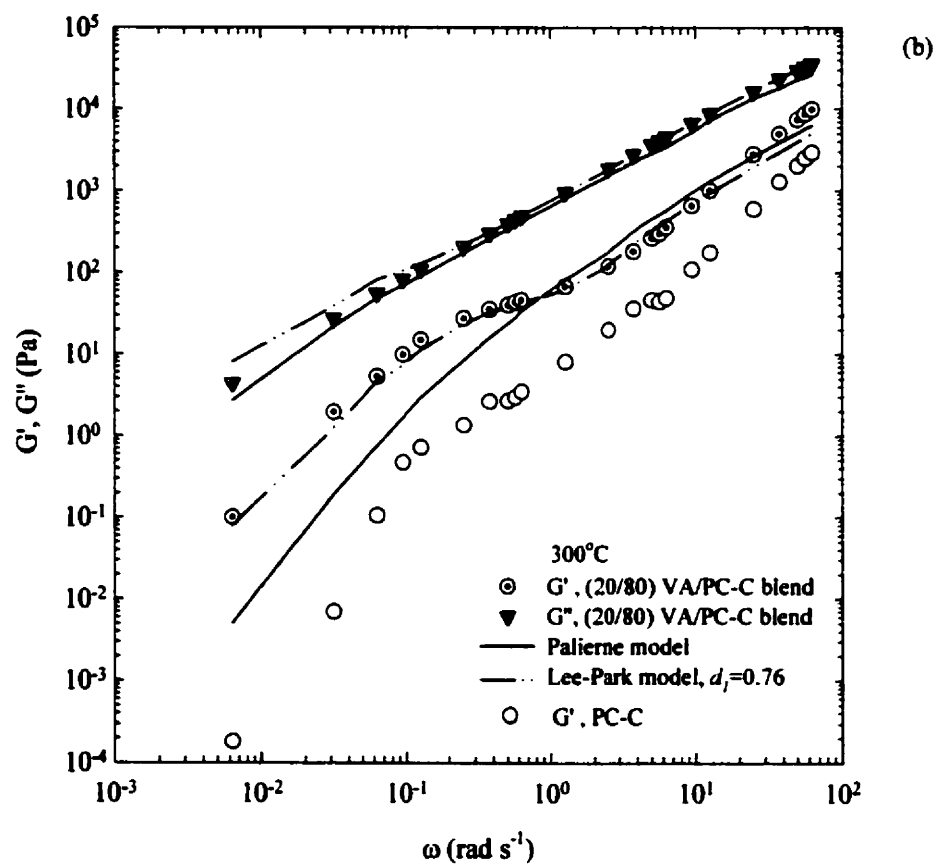


Figure 6.8 : suite

Table 6.2: Parameters used for predicting the rheological behavior from the Palierne and Lee-Park models.

Blends	ϕ	R_v (μm)		d_1		d_2	$d_3=1-\phi$
		290°C	300°C	290°C	300°C		
(10/90) VA/PC-A	0.087	0.320	0.370	0.74	1.40	0	0.913
(20/80) VA/PC-A	0.176	0.385	0.520	0.47	0.82	0	0.824
(10/90) VA/PC-B	0.087	0.380	0.800	0.96	0.87	0	0.913
(20/80) VA/PC-B	0.176	0.365	0.665	0.33	0.71	0	0.824
(5/95) VA/PC-C	0.0432	0.295	0.350	0.92	1.64	0	0.957
(10/90) VA/PC-C	0.087	0.365	0.515	0.84	1.42	0	0.913
(20/80) VA/PC-C	0.176	0.370	0.635	0.41	0.76	0	0.824

Figure 6.9 (a) compares the storage modulus calculated using the Lee and Park model for two values for the parameter d_1 and the data for the (10/90) VA/PC-B blend at 300°C. The value of $d_1 = 0.87$ corresponds to the best fit of the data. The second value was obtained using the method suggested by Lacroix et col., (1997). The characteristic time associated with the relaxation of the droplets in the Palierne model is given by [see Graebbling et col., (1993)] by

$$\lambda_1 = \frac{R_v \eta_M}{4\alpha} \frac{(19\alpha + 16)(2k + 3 - 2\phi(2k - 1))}{10(k + 1) - 2\phi(5k + 2)} \quad (6.14)$$

where $k = \eta_l / \eta_M$ and the corresponding relaxation time for the Lee and Park model [Lacroix et col., (1997)] is

$$\lambda_2 = \frac{R_V \eta_M}{\alpha} \frac{1}{3\phi d_1} \quad (6.15)$$

Taking $\lambda_1 = \lambda_2$, we obtain $d_f = 1.48$ using the estimated value for the interfacial tension of 5.2 mN/m. As shown in *Figure 9 (a)*, a much better fit is obtained with d_f equal to 0.87. This last value corresponds, using the approach of Lacroix et col., (1997), to an interfacial tension of 3.1 mN/m. This value appears to be quite reasonable assuming that

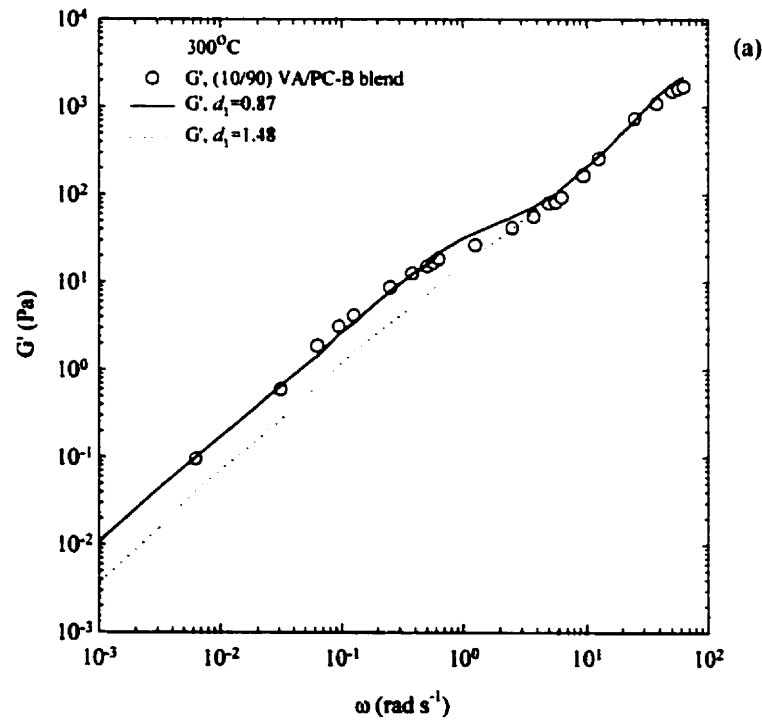


Figure 6.9: Comparison of G' data for (10/90) VA/PC-B blend at 300°C and predictions of a) the Lee-Park model using the best fit with $d_f = 0.87$ and with $d_f = 1.48$ and of b) the Palierne model using different values for the interfacial tension (α).

this blend was somewhat compatibilized by the copolymer produced at the interface by transesterification. Unfortunately, there is no way of controlling this reaction and, therefore, the concentration of the copolymer at the interface. Hence, we cannot rationalize the values for the parameter d_1 reported in *Table 6.2* for all the blends analyzed.

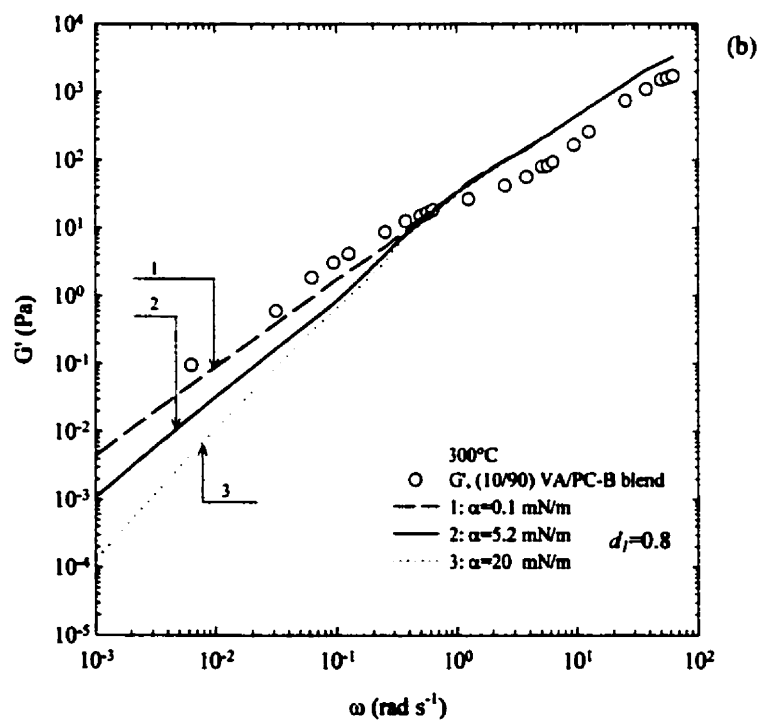


Figure 6.9 : suite

The sensibility of the G' predictions to the interfacial tension in the Palierne model is shown in *Figure 9 (b)* for the same blend. We observe that for lower values of α , the G' predictions are closer to the experimental data. This trend is in line with the above discussion on the role of the copolymer at the interface. However, the lack of fit due to the mixing rule embedded in the Palierne model does not allow us to be conclusive on the role of the compatibilizer produced *in situ* by transesterification.

6.6 CONCLUSIONS

We have demonstrated the sensibility of the rheological properties of Vectra/polycarbonate blends to the thermo-mechanical treatment during blending. The storage and loss moduli of some blends were shown to increase significantly with time during rheological characterization. These increases were attributed to transesterification favored by high temperature during blending and rheological characterization and were more important for blends containing 20 % Vectra. Coalescence occurred in all blends during rheological tests. The size of the domains of the dispersed phase for blends characterized at 300°C was larger than that of blends characterized at 290°C.

The Palierne and the Lee and Park models were used to describe the linear viscoelastic properties of the blends which were found stable during rheological characterization. The Palierne model overestimates the storage and loss moduli for all Vectra/polycarbonate blends, whereas the Lee and Park model describes very well most blends. For those blends, the transesterification reaction did not alter much the rheological properties, but the value of the interfacial tension is probably reduced by the presence of a copolymer at the interface formed by transesterification.

6.7 ACKNOWLEDGMENTS

Gabriela Tovar acknowledges support received from DGAPA, UNAM of Mexico for the scholarship issued. Thanks are extended to the Hoechst Celanese Corporation for the

donation of the Vectra A950TM samples. The authors finally acknowledge financial support received from the Natural Science and Engineering Council of Canada.

CHAPITRE VII

DISCUSSION ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Ce travail fait référence à l'étude des propriétés de surface de cristaux liquides polymères thermotropes (CLPT), de thermoplastiques et de leurs mélanges, ainsi que leurs liens avec leurs propriétés mécaniques et viscoélastiques. Ces deux domaines (propriétés de surfaces, mécaniques et rhéologie), comme le montre le parcours de cette thèse, peuvent être reliés pour en tirer le maximum de renseignements fondamentaux du premier domaine, pour faciliter la compréhension des phénomènes qui ont lieu dans le domaine rhéologique. Bien sûr, la démarche n'est pas facile, surtout lorsqu'on travaille avec des CLPT. Ceux-ci sont l'objet de recherche de la part de plusieurs groupes de recherche au niveau mondial, car le contrôle de leurs propriétés physiques et chimiques n'est toujours pas maîtrisé.

Dans la littérature, on trouve de nombreux articles au sujet des mélanges CLPT/thermoplastique (TP), mais peu traitent spécifiquement de mélanges Vectra A950/polycarbonate, bien que leurs propriétés physiques aient des applications très intéressantes (Chapitre I et II). À partir des résultats que nous présentons aux Chapitres IV, V et VI de cette thèse, nous comprenons que plusieurs phénomènes, tels que la transestérification, l'histoire thermique, les conditions de préparation, l'orientation durant l'écoulement et la dégradation thermique du mélange, se manifestent dans le mélange Vectra A950/polycarbonate simultanément. Tous affectent les interactions acide-base, la morphologie, les propriétés mécaniques et les propriétés rhéologiques du mélange. C'est ce qui explique à la fois pourquoi on s'intéresse tant à ce système polymère, et pourquoi on l'évite tant.

Notre démarche initiale concernant l'étude des interactions acide-base des CLPT et TP a permis d'établir les étapes intermédiaires afin d'arriver à l'étude des propriétés rhéologiques de ces mélanges, et en analyser l'impact sur leur compatibilité.

La première étape de notre travail a consisté à déterminer l'influence de la température sur les propriétés de surface de ces matériaux (CLPT et TP). Cette étude a été effectuée en utilisant la chromatographie en phase inverse (*IGC*) et la mesure de l'angle de contact statique (*CA*). L'avantage d'utiliser la technique d'*IGC* est qu'elle nous a permis d'évaluer la contribution de la composante de dispersion (γ^d_s) à l'énergie de surface du polymère, pour ensuite faire une démarche théorique pour évaluer la dépendance des paramètres des interactions acides (K_a) et basiques (K_b) avec la température pour chacun des polymères. Les résultats de γ^d_s en fonction de la température nous ont permis d'identifier plusieurs changements de phase dans les CLPT (Vectra A950 et Rhodopol). Dans le cas du Vectra A950, ces changements de phase ont été liés à leur température de transition vitreuse, à l'orientation de la phase nématique et à la fusion des cristaux d'acide 4-hydroxybenzoïque présents dans leur structure.

La réponse de l'interaction entre les gaz sondes acides ou bases et le CLPT nous a aussi indiqué que ces matériaux interagissent très faiblement et qu'ils ont un caractère presque amphotérique. En conséquence, les valeurs de K_a et K_b sont très similaires. Les résultats des interactions acide-base nous ont montré que les forces acide-base sont sensibles à la température et en conséquence, ces forces sont perturbées par l'énergie cinétique des chaînes du polymère. Pour le cas du Vectra A950, les valeurs de K_a et K_b étaient similaires, ce qui nous a confirmé leur caractère amphotérique. La valeur de ces paramètres diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à que les forces acide-base deviennent négligeables, dans l'intervalle de température de 310°C et 320°C. Quant au Rhodopol, son caractère est légèrement acide et les forces acide-base deviennent négligeables à environ 360°C. Ainsi, nous concluons que les forces acide-base sont négligeables à partir d'une certaine température. Ceci est dû à la domination des forces dispersives à la surface du polymère, car les molécules polaires sont fortement orientées vers le volume du polymère. Les résultats des contributions des composantes dispersives (γ^d_s) et non dispersives (γ^{nd}_s) à l'énergie de surface obtenues par la technique de *CA* pour chacun des polymères ont confirmé ceux obtenus par la technique d'*IGC*. Ces résultats

nous ont été fort utiles dans l'évaluation de l'énergie de surface des polymères à de hautes températures de malaxage ($>260^{\circ}\text{C}$).

Théoriquement, on peut obtenir des mélanges compatibles entre des polymères A et B si les valeurs du paramètre d'interaction basique du polymère A et du paramètre d'interaction acide du polymère B sont faibles et similaires. Ainsi, à la suite des résultats obtenus dans la première partie de notre recherche, nous avons réalisé notre deuxième étape qui consistait à déterminer l'influence des interactions acide-base sur la préparation des mélanges et sur leurs propriétés mécaniques. Ceci a été fait à des températures supérieures et inférieures à la température à laquelle les forces acide-base du CLPT deviennent négligeables pour en déterminer l'effet sur la compatibilité et sur les propriétés mécaniques du mélange. Dans la poursuite de cet objectif, le choix de travailler uniquement avec le mélange Vectra A950/polycarbonate a été basé sur le fait que dans le cas du Rhodopol, la température à laquelle les forces acide-base sont négligeables est de 360°C , laquelle est assez élevée pour dégrader les matériaux. Dans cette étape de notre recherche, nous avons fait face à la réaction de transestérification (*TE*) entre les groupes ester-ester des copolyesters, laquelle est favorisée à haute température de malaxage. Cette réaction a aussi lieu en présence de trace d'eau durant le malaxage. Donc, une optimisation des conditions de séchage, des conditions de malaxage et de la composition du Vectra dans le mélange a été nécessaire afin d'avoir plus de contrôle sur le nombre de variables pouvant influencer le comportement de notre système polymère. Les mélanges ont été préparés dans un malaxeur interne (Plasticorder Brabender). Ainsi, nous avons observé que le degré de *TE* augmente avec la concentration de Vectra dans le mélange et qu'il est favorisé à haute température et par de longues durées de préparation du mélange. L'évaluation du degré de *TE* a été faite au moyen de la spectroscopie infrarouge. Le produit de cette réaction est localisé à l'interface du système Vectra/polycarbonate. Leur influence sur la compatibilité du mélange a été déterminée en analysant la morphologie développée par la phase dispersée dans le mélange. La taille des gouttelettes de la phase dispersée a diminué à haute

température (320°C) de préparation du mélange. Cette morphologie a affecté les propriétés mécaniques, lesquelles se sont améliorées à mesure que le degré de *TE* augmentait. Nous avons aussi mesuré les paramètres d'interaction acide et base des mélanges. Ces paramètres atteignaient leurs valeurs maximales pour un mélange avec 10 % en poids de Vectra et préparés à 320°C, ce qui témoigne de la présence de nouvelles entités chimiques à la surface du mélange, produites lors de la réaction de transestérification.

Suite aux résultats obtenus après la réalisation de nos première et deuxième étapes nous abordons la troisième étape de notre recherche que visait à déterminer le rôle de la réaction de transestérification sur les propriétés viscoélastiques linéaires du mélange Vectra/polycarbonate et de leurs liens avec l'évolution de leur morphologie. Le traitement thermique que les mélanges ont suivi au par avant de la caractérisation rhéologique s'est révélé indispensable pour éliminer les effets de la phase nématique dans les résidus de cristaux d'acide 4-hydroxybenzoïque présents dans la structure de Vectra. Ces cristaux ont une haute température de fusion et peuvent affecter considérablement les résultats rhéologiques. À partir de la variation du module élastique avec le temps à de faibles fréquences, nous avons été en mesure d'identifier la réaction de transestérification à l'interface du mélange, qui se poursuit durant les mesures rhéologiques. Nous avons observé de la coalescence entre les gouttelettes de la phase dispersée dans tous les mélanges. La taille des gouttelettes de la phase dispersée variait avec la composition du mélange, la température de préparation du mélange et les conditions de la caractérisation rhéologique.

La prédiction du comportement de plusieurs mélanges polymères en utilisant des modèles d'émulsion a connu beaucoup de succès, particulièrement avec le travail de Lacroix et col., (1996, 1997, 1998). Nous avons poursuivi ces recherches en effectuant une étude comparative entre les modèles de Paliarne (1990, 1991) et de Lee et Park (1994) pour notre mélange Vectra/polycarbonate. Nos résultats ont montré que le modèle de Paliarne

ne peut prédire le comportement rhéologique de notre mélange, puisque les modules élastique et de perte y sont surestimés. La loi de mélange du modèle de Paliarne n'est pas adéquate pour nos mélanges. Cette dernière est différente de celle utilisée dans le modèle de Lee et Park, qui prédit bien les propriétés viscoélastiques linéaires du mélange Vectra/polycarbonate dans tout l'intervalle de fréquences étudié. Ainsi, nous avons réussi, pour la première fois, à modéliser précisément les propriétés rhéologiques linéaires des mélanges Vectra A950/polycarbonate. Nous y sommes arrivés en combinant les temps de caractérisation de relaxation des gouttelettes des modèles de Paliarne et de Lee et Park à travers le paramètre d_l , qui représente le degré de relaxation totale des gouttelettes de la phase dispersée. Avec la valeur optimale du paramètre d_l , nous avons calculé la valeur correspondante de la tension interfaciale, inférieure à celle calculée à partir des données de l'angle de contact. Cette diminution importante est attribuée à la présence du copolymère produit à l'interface lors de la réaction de transestérification.

7.1 PERSPECTIVES

Dans le but d'assurer la poursuite et de la compréhension du comportement du mélange CLPT/thermoplastique, nous proposons, pour des études futures, d'élargir l'étude des propriétés rhéologiques en appliquant d'autres modèles rhéologiques. Par exemple, le modèle de Grmela et Ait-Kadi (1994) pourrait être appliqué dans le cadre des propriétés viscoélastiques non linéaires, comme dans le cas de l'étude de Lacroix et col., (1998). Ainsi, nous pourrions prédire de façon qualitative et quantitative l'évolution de la morphologie (coalescence et rupture des gouttelettes de la phase dispersée) dans un écoulement en cisaillement simple et éventuellement élongationnel (Lacroix et col., 1998). Bien sûr, des modifications au modèle devraient être envisagées, dû aux propriétés physiques propres du CLPT.

Une étude complète de l'adhérence entre la fibre (CLPT) et la matrice polymère et son lien avec leurs propriétés de surface serait fort intéressante, car nous serions en mesure de

comprendre le phénomène de la diffusion des molécules vers l'interface du système, en tenant compte de la réaction de transestérification présente à l'interface du système polymère.

Finalement, nous proposons de faire une étude de l'effet de la direction et de la vitesse d'écoulement du mélange sur ses propriétés de surface. Le temps de résidence du mélange dans un équipement de mise en oeuvre (extrudeuse) ne peut être long, comme dans le cas du mélangeur interne, ce qui affecte considérablement le degré de transestérification à l'interface du mélange, et a une répercussion immédiate sur les propriétés mécaniques de ce mélange. D'autres facteurs importants à considérer, liés directement avec l'équipement, sont la géométrie et les dimensions du capillaire et la géométrie de la vis, entre autres. Ainsi, un lien entre le degré de transestérification dans le mélange et la création de fibres et leur orientation peut être établi. Cette étude pourrait aller jusqu'à la mise en forme par moulage.

BIBLIOGRAPHIE

- ABIS, D., R. I. BRAGLIA, I. CAMURATI, E. MERLO, K.M. NATARAJAN, D. ELWOOD et S. G. MYLONAKIS. (1994). Investigation of the miscibility of polycarbonate-poly(ethyleneterephthalate) blends: Solid-state $^1\text{H-NMR}$ T_1 relaxation time measurements, transmission electron microscopy, and structure-properties relationship. *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1431-1445
- AMENDOLA, E., C. CARFAGNA, P. NETTI, L. NICOLAIS et S. SALELLO. (1993). The influence of a co-polymer as adhesion promoter for polycarbonate and liquid crystalline polymer blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 83-94
- BAIRD, D. G. et R. RAMANATHAN. (1989). *Contemporary Topics in Polymer Science*, Vol 6, p. 73. B. M. CULBERSTON, Ed. Plenum Press, New York
- BLIZARD, K. G., C. FEDERICI, O. FEDERICO et L. L. CHAPOY. (1990). The morphology of extruded blends containing a thermotropic liquid crystalline polymer. *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1442-1453
- BLUMSTEIN, A. (1978). *Liquid crystalline order in polymers*. Academic Press, New York.
- BOLVARI, A. E., T. C. WARD, P. A. KONING et D. P. SHEEHY. (1989). *Experimental techniques for inverse gas chromatography in Inverse gas chromatography: Characterization of polymers and other materials*. Eds. Lloyd, D. R., T.C. Ward, H. P. Shreiber. ACS Symposium Series 391, American Chemical Society, Washington, D. C.

- BOUSMINA, M., P. BATAILLE, S. SAPIEHA et H. P. SCHREIBER. (1995). Comparing the effect of corona treatment and block copolymer addition on rheological properties of polystyrene/polyethylene blends. *J. Rheol.*, **39**, 499-517
- BOUSMINA, M. et R. MULLER. (1993). Linear viscoelasticity in the melt of impact PMMA. Influence of concentration and aggregation of dispersed rubber particles. *J. Rheol.*, **37**, 663-679
- CARREAU, P. J., M. BOUSMINA et A. AJJI. (1994). *Rheological properties of blends: Facts and challenges*. In: K. P. GHIGGIN (ed) Progress in Pacific Science-3. Springer-Verlag New York, pp 25-40
- CHANG J-H., B-K. CHOI, J-H. KIM, S-M. LEE et M-S. BANG. (1997). The effect of composition on thermal, mechanical, and morphological properties of thermotropic liquid crystalline polyester with alkyl side-group and polycarbonate blends. *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1564-1571
- CHANDRASEKHAR, S. (1967). *Surface tension of liquid crystal, in Liquid crystals* (eds) G. H. Brown, G. J. Dienes et M. M. Labes. Gordon and Breach. Science Publishers, Great Britain, pp. 331-340
- CHAPLEAU, N., P. J. CARREAU, C. PELEITERO, P-A. LAVOIE et T. M. MALIK. (1992). Properties of a thermotropic liquid crystalline polymer blended with different thermoplastics. *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1876-1885
- DEAK, D. K., R. W. LENZ et S. K. KANTOR. (1999). Modification of randomness by transesterification of thermotropic liquid crystalline copolyesters. *Macromolecules*, **32**, 3867-3874

- DEVAUX, J., P. GODARD et J. P. MERCIER. (1982). The transesterification of bisphenol-A polycarbonate (PC) and polybutylene terephthalate (PBTP): A new route to block copolycondensates. *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 229-233
- DOI, M. et T. OTHA. (1991). Dynamics and rheology of complex interface. *I. J. Chem. Phy.*, **95**, 1242-1248
- DUTTA, D., H. FRUITWALA, A. KOHLI et R. A. WEISS. (1990). Polymer blends containing liquid crystals: A review. *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1005-1018
- DUTTA, D., R. A. WEISS et J. HE. (1996). Compatibilization of blends containing thermotropic liquid crystalline polymers with sulfate ionomers. *Polymer*, **37**, 429-435
- ELEMANS, P. H. M. Ph D thesis. (1989). *Modelling of the processing of incompatible polymer blends*. Eindhoven University of Technology. Eindhoven, Netherlands.
- ENGBERG, K., O. STRÖMBERG, J. MARTINSSON et U. W. GEDDE. (1994). Thermal and mechanical properties of injection molded liquid crystalline polymer/amorphous polymer blends. *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1336-1342
- FAVIS, B. D. (1990). *Factors influencing the morphology of polymer blends during melt processing*. Industrial Materials Research Institute. NRCC, Boucherville, Québec, Canada.

- FOWKES, F. M. (1983). *Acid-base interactions in polymer adhesion*, in: *Physicochemical aspects of polymer surface*. (ed) K. L. Mittal. Plenum Press. New York. Vol. 2, pp. 583-603
- FOWKES, F. M. (1987). *Role of acid-base interactions in inorganic powder dispersions and composites*, in: *Surface and colloid science in computer technology*. (ed) K. L. Mittal. Plenum Press. New York. pp. 3-25
- FOWKES, F. M et M. A. MOSTAFA. (1978). Acid-base interactions in polymer adsorption. *Ind.Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, **17**, 3-7
- GOCHANOUR, C. R. et M. WEIBERG. (1986). Studies of the time dependent melt rheology of a liquid crystalline polymer. *J. Rheol.*, **30**, 101-124
- GODARD, P., J. M. DEKONINCK, V. DEVLESAVER et J. DEVAUX. (1986). Molten bisphenol-A polycarbonate-poly(ethylene terephthalate) blends. I. Identification of the reactions. *J. Polym Sci: Part A*, **24**, 3301-3313
- GOPAKUMAR, T. G., S. PONRATHNAM, A. LELE, C. R. RAJAN et A. FRADET. (1999). In situ compatibilisation of poly(phenylene sulphide)/wholly aromatic thermotropic liquid crystalline polymer blends by reactive extrusion: morphology, thermal and mechanical properties. *Polymer*, **40**, 357-364
- GORDON, M. et PLATÉ, N. A. (1984). *Liquid crystal polymers II III*. Springer-Verlag, New York.
- GOTSIS, A. D et D. G. BAIRD. (1986). Primary normal-stress difference for two liquid crystalline copolyesters. *Rheol. Acta.*, **25**, 275-286

- GRACE, H. P. (1982). Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chem. Eng. Comm.*, **14**, 225-277
- GRAELING, D., R. MULLER et J. F. PALIERNE. (1993). Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids. *Macromolecule*, **26**, 320-329
- GRMELA, M et A. AIT-KADI. (1994). Comments on the Doi-Otha theory of blends. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **55**, 191-195
- GROB, R. L. (1977). *Modern practice of gas chromatography*. John Wiley and Sons, New York.
- GUENTHER, G. K. et D. G. BAIRD. (1996). An evaluation of the Doi-Otha theory for an immiscible polymer blend. *J. Rheol.*, **40**, 1-20
- GUTMANN, V. (1978). *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction*. Plenum Press, New York, N.Y.
- HSIEH, T.-T., C. TIU, K.-H. HSIEH et G. P. SIMON. (2000). Characterization of thermotropic liquid crystalline polyester/polycarbonate blends: Miscibility, rheology and free volume behavior. *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2319-2330
- HEGEDUS, Ch. R et I. L. KAMEL. (1993). A review of inverse gas chromatography theory used in the thermodynamic analysis of pigment and polymer surface. *JOURNAL OF COATING TECHNOLOGY*, **65**, 23-30

- KALIKA, D. S., D. W. GILES et M. M. DENN. (1990). Shear and time-dependent rheology of a fully nematic thermotropic liquid crystalline copolymer. *J. Rheol.*, **34**, 139-154
- KENIG, S. (1991). Interfacial tension of blends containing thermotropic liquid crystalline polymers *Polym. For Adv. Technologies*, **2**, 201-209
- KIL, S. B., O. O. PARK et K. H. YOON. (1999). Effects of chemical reactions on the properties of polycarbonate/liquid crystalline polymer blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2123-2133
- KIM, W. N. et C. M. BURNS. (1990). Compatibility studies of blends of polycarbonate and poly(ethylene terephthalate). *J. Polym Sci: Part B*, **28**, 1409-1429
- KIM, W. N. et M. M. DENN. (1992). Properties of blends of a thermotropic liquid crystalline polymer with a flexible polymer (Vectra/PET). *J. Rheol.*, **36**, 1477-1498
- KLOUBEK, J. et H. P. SCHREIBER. (1993). Further comments on contact angle measurements on polymer solids. *J. Adhesion*, **42**, 87-90
- KOTLIAR, A. M. (1981). Interchange reactions involving condensation polymers. *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **16**, 367-395
- KUROKAWA, M et S. NAGAI. (1999). Reinforcement of polyamide 6 with thermotropic liquid crystalline polymer. *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 872-880

- KWON, S. K. et I. J. CHUNG. (1995). Molecular structure effect of thermotropic liquid crystalline polymers on interfacial adhesion with polycarbonate, *Polym. Compos.*, **16**, 297-304
- KYOTANI, M et A. SAEED. (1999). Structural, rheological, and mechanical properties of ternary blends of PEN, PET, and liquid crystalline polymer. *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1480-1488
- LACROIX, C., M. ARESSY et P. J. CARREAU. (1997). Linear viscoelastic behavior of molten polymer blends: A comparative study of the Palierne and Lee and Park models. *Rheol. Acta.*, **36**, 416-428
- LACROIX, C., M. BOUSMINA, P. J. CARREAU et B. D. FAVIS. (1996). Properties of PET/EVA blends: I. Viscoelastic, morphological and interface properties. *Polymer*, **37**, 2939-2947
- LACROIX, C., M. GRMELA, et P. J. CARREAU. (1998). Relationships between rheology and morphology for immiscible molten blends of polypropylene and ethylene copolymers under shear flow. *J. Rheol.*, **42**, 41-62
- LAIVINS, G. V. (1989). Analysis of the interactions in an in situ composite: Poly(alkylene terephthalate) reinforced with thermotropic liquid crystalline polyesters. *Macromolecules*, **27**, 3974-3980
- LA MANTIA, F. P., R. SCAFFARO, P. L. MAGAGNINI, M. PACI, C. CHIEZZI, D. SEK, L. I. MINKOVA, et T. S. MITEVA. (1997). Compatibilization of blends of polyethylene with a semirigid liquid crystalline polymer by PE-g-LCP copolymers, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1164-1170

- LA MANTIA, F. P., R. SCAFFARO, P. L. MAGAGNINI, M. PACI, L. I. MINKOVA et T. S. MITEVA. (1999). Effect of the components' molar mass and of the mixing conditions on the compatibilization of PE-LCP blends by PE-g-LCP copolymers, *J. App. Polym. Sci.*, **71**, 603-613
- LAVALLÉE, C. (1990). *Stéréologie appliquée aux alliages polymères*. Technical report, Institut des Matériaux Industriels. CNRC, Boucherville, Québec, Canada.
- LAVIELLE, L. et J. SCHULTZ. (1989). *Interfacial properties of carbon fiber-epoxy matrix composites in Inverse gas chromatography: Characterization of polymers and other materials*. Eds. Lloyd, D. R., T.C. Ward, H. P. Shreiber. ACS Symposium Series 391, American Chemical Society, Washington, D. C.
- LEE, H. S et DENN, M. M. (1999). Rheology of a viscoelastic emulsion with a liquid crystalline polymer dispersed phase. *J. Rheol.*, **43**, 1583-1598
- LEE, W-CH. et A. T. DIBENEDETTO. (1992). Processing of thermotropic liquid crystalline polymers and their blends-Analysis of an in-situ LCP composite system, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 400-408
- LEE, W-CH., A. T. DIBENEDETTO, J. M. GROMEX, M. R. NOBILE et D. ACIERNO. (1993). Processing of thermotropic liquid crystalline polymers and their blends-Analysis of melt-spinning TLCP fibers., *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 156-165
- LEE, S., S. M. HONG, Y. SEO, T. S. PARK, S. S. HWANG, K. U. KIM et J. W. LEE. (1994). Characterization and processing of blends of poly(ether imide) with thermotropic liquid crystalline polymer., *Polymer*, **35**, 519-531

LEE, H. M et O. O. PARK. (1994). Rheology and dynamics of immiscible polymer blends. *J. Rheol.*, **38**, 1405-1425

LEGROS, A., P. J. CARREAU, B. D. FAVIS, et A. MICHEL. (1994). Reactive compatibilization of polyester/vinyl acetate copolymer blends: rheological, morphological and mechanical properties. *Polymer*, **35**, 758-764

LIN, Y. G et H. H. WINTER. (1988). Formation of a high melting crystal in a thermotropic aromatic copolyester. *Macromolecule*, **21**, 2439-2443

LIN, Y. G et H. H. WINTER. (1991). High-temperature recrystallization and rheology of a thermotropic liquid crystalline polymer. *Macromolecule*, **24**, 2877-2882

LLOYD, D. R., T. C. WARD et H. P. SCHREIBER. (1989), éditeurs : *Inverse Gas Chromatography*, ACS Symposium Series 391, Amer. Chem. Soc., Washington, DC.

MACHIELS, A. G. C., K. F. J. DENYS, J. VAN DAM et A. POSTHUMA DE BOER. (1996). Formation, stability, and properties of in-situ composites based on blends of a thermotropic liquid crystalline polymer and a thermoplastic elastomer, *Poly. Eng. Sci.*, **36**, 2451-2466

MACHIELS, A. S. C., J. DENYS, J. VAN DAM, A. POSTHUMA DE BOER et B. NORDER. (1997). Stability of blends of thermotropic liquid crystalline polymer with thermotropic polymers, *Poly. Eng. Sci.*, **37**, 1512-1525

- MAGAGNINI, P., M. S. TONTI, M. MASSETI, M. PACI, L. I. MINKOVA et T. T. MITEVA. (1998). Phase behavior of poly(ethylene terephthalate) with liquid-crystalline polymers., *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1572-1586
- METHA, A. et A. I. ISAYEV. (1991). The dynamic properties, temperature transitions, and thermal stability of poly(etherether ketone)-thermotropic liquid crystalline polymer blends, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 963-970
- METHA A. et A. I. ISAYEV. (1991b). Rheology, morphology, and mechanical characteristics of poly(etherether ketone)-liquid crystal polymer blends, *Polym Eng. Sci.*, **31**, 971-980
- MUKHOPADHYAY, P. et H. P. SCHREIBER. (1993). Inverse gas chromatography for polymer surface characterization above and below T_g . *Macromolecules*, **26**, 6391-6396
- NARDIN, M. et J. SCHULTZ. (1993). *The interfacial interactions in polymeric composites. Serie E: App. Sci.*, ed. G. AKOVALI, Klumer Academic Publishers, Netherlands.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. (1990). *Report "Liquid Crystal Polymers"*, NMAB-453, National Academy Press, Washington, DC.
- NUEL, L. et M. M. DENN. (1991). Effect of processing and particulate fillers on the rheology of a nematic polymer melt. *Rheol. Acta.*, **30**, 65-70

- O'DONNELL, H. J. et D. G. BAIRD. (1995). In situ reinforcement of polypropylene with liquid-crystalline polymers: effect of maleic anhydride-grafted polypropylene. *Polymer*, **36**, 3113-3126
- ONOGI, S et T. ASADA. (1980). *Rheology and rheo-optics polymer liquid crystals*, in *Rheology*. G. ASTARITA, G. MARRUCCI et L. NICOLAIS (eds). Plenum, New York, Vol. 1, pp. 127-147
- ONUKE, A. (1987). Viscosity enhancement by domains in phase-separating fluids near the critical point: proposal of critical rheology. *Phys. Rev. A.*, **35**, 5149-5155
- OSMONT, E. et H. P. SCHREIBER. (1989). *Inverse gas chromatography*, eds. D. R. Lloyd, T. C. Wars et H. P. Schreiber, ACS, Washington, Chap. 17
- PALIERNE, J. F. (1990). Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheol. Acta.*, **29**, 204-214
- PALIERNE, J. F. (1991). Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheol. Acta.*, **30**, 497
- PANZER, U. et H. P. SCHREIBER. (1992). On the evaluation of surface interactions by inverse gas chromatography. *Macromolecules*, **25**, 3633-3637
- PANZER, ULF et H. P. SCHREIBER. (1993). in C. CARFAGNA, éditeur, *Liquid Crystalline Polymers*, Proceedings of International Workshop on Liquid Crystal Polymers. Pergamon Press, New York, , p. 55-60

- PILATI, F., E. MARIANUCCI et C. BERTI. (1985). Study of the reaction occurring during melt mixing of poly(ethylene terephthalate) and polycarbonate. *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1267-1275
- PLATÉ, N. A. (1993). *Liquid-crystal polymers*. Plenum Press, New York.
- POLLOCK, G., S. NAZARENKO, A. HILTNER et E. BAER. (1994). Interdiffusion in microlayered polymer composites of polycarbonate and a copolyester. *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 163-176
- POSTEMA A. R. et P. J. FENNIS. (1997). Preparation and properties of self-reinforced polypropylene/liquid crystalline polymer blends, *Polymer*, **38**, 5557-5564
- POUCHERT, CH. J. (1975). *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Second Ed., Aldrich Chemical Company, inc., USA
- RAYLEIGH, J. W. S. (1879). On the capillary phenomena of jets. *Proc. London. Math. Soc.*, **29**, 71-97
- ROMANSKY, M. et J. E. GUILLET. (1994). The use of inverse gas chromatography to study liquid crystalline polymers. *Polymer*, **35**, 585-589
- RIDDLE, F. L. et F. M. FOWKES. (1990). Spectral shifts in acid-base chemistry. I. Van der Waals contributions to acceptor numbers. *J. Amer. Chem. Soc.*, **112**, 3259-3264

- SCHREIBER, H. P. (1993). *Aspects of component interactions in polymer systems. In: The interfacial interactions in polymeric composites*. G. Akovali (editeur). Kluwer Academic Publishers Gr. Netherlands. pp. 21-59
- SEO, Y. (1997). Interfacial adhesion and deformation of thermotropic liquid crystal polymers in engineering thermoplastics: blends of a poly(ester amide) with nylon 6 and a polyesters with PBT. *J. Polym. Sci.*, **64**, 359-366
- SEO, Y., S. M. HONG, S. S. HWANG, T. S. PARK, K. U. KIM, S. LEE et J. LEE. (1995). Compatibilizing effect of a poly(ester imide) on the properties of the blends of poly(ether imide) and a thermotropic liquid crystalline polymer: 1. Compatibilizer synthesis and thermal and rheological properties of the *in situ* composite system. *Polymer*, **36**, 515-523
- SINGER, M., G. P. SIMON, R. VARLEY et M. R. NOBILE. (1996). The effect of compatibilization on the behavior of a polycarbonate/polymer liquid crystal blend. *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1038-1046
- SONIN, A. A. *The surface physics of liquid crystals*. (1995). Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam.
- SU, K-F., et K-H. WEIG. (1995). A study of blends of liquid crystalline copolyesters with polycarbonate. I. Compatibility by transesterification. *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 79-89
- STACHOWSKI, M. J et A. T. DiBENEDETTO. (1998). Compatibility in binary blends of thermotropic liquid crystal polymers. *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 716-726

- STONE, H. A., B. J. BENTLEY et L. G. LEAL. (1986). An experimental study of transient effects in the breakup of viscous drops. *J. Fluid. Mech.*, **173**, 131-158
- SUKHADIA, A. M., A. DATTA et D. G. BAIRD. (1992). Mixing history on the morphology and properties of thermotropic/LCP blends, *Intern. Polym. Proc.*, **VII**, 218-228
- TANG, P., J. A. REIMER et M. M. DENN. (1993). Nuclear magnetic resonance studies of blends containing poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(p-hydroxybenzoic acid-co-p-hydroxynaphtoic acid) (Vectra-A). *Macromolecules*, **26**, 4269-4274
- TAYLOR, G. I. (1934). The deformation of emulsions in definable fields of flow. *Proc. R. London, Ser. A*, **146**, 501-523
- TAYLOR, G. I. (1932). The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proc. R. London, Ser. A*, **138**, 41-48
- TOVAR, G., P. J. CARREAU et H. P. SCHREIBER. (1997). Surface and interaction characteristics of liquid crystal polymers and their miscibility with thermoplastic hosts. *J. Adhesion*, **63**, 215-230
- TOVAR, G., P. J. CARREAU et H. P. SCHREIBER. (2000). Transesterification, morphology and some mechanical properties of TLCP/polycarbonate blends. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **161**, 213-223
- TUREK, D. E. et G. P. SIMON. (1993). Processing/property relationships of a thermotropic copolyester: I. Effect of capillary die aspect ratio. *Polymer*, **34**, 2750-2762

- TUREK, D. E. et G. P. SIMON. (1993b). Processing/property relationships of a thermotropic copolyesters: 2. Correlations between tensile properties and orientation. *Polymer*, **34**, 2763-2768
- TUKEK, D. E., G. P. SIMON et C. TIU. (1995). Influence of processing history on the properties of a thermotropic copolyester/polycarbonate blend. *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 52-63
- UTRACKI, L. A. (1989). *Polymer alloys and blends*. Hanser. New York.
- VINCKIER, I., P. MOLDENAERS et J. MEWIS. (1996). Relationship between rheology and morphology of model blends in steady shear flow. *J. Rheol.*, **40**, 613-631
- VINCKIER, I., J. MEWIS et P. MOLDENAERS. (1997). Stress relaxation as a microstructural probe for immiscible polymer blends. *Rheol. Acta.*, **36**, 513-523
- VIOLA, G. G et D. G. Baird. (1986). Studies on the transient shear flow behavior of liquid crystalline polymers. *J. Rheol.*, **30**, 601-628
- WANG, H. et G. HINRICHSSEN. (1997). Influence of processing temperature on the morphological and mechanical properties of a PC/TLCP blend, *Intern. Polym.Proc.*, **XII**, 26-28
- WANG, L.-H., Z. HUANG, T. HONG et R. S. PORTER. (1990). The compatibility and transesterification for blends of poly(ethylene terephthalate)/poly(bisphenol-A carbonate). *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B29**, 155-169

- WANG, L.-H., M. LU, X. YANG et R. S. PORTER. (1990). Thin-layer chromatography of copolyesters from blends of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B29**, 171-183
- WEI, K.-H. et J.-CH. HO. (1997). The role of transesterification on the miscibility in blends of polycarbonate and liquid crystalline copolyester, *Macromolecules*, **30**, 1587-1593
- WEI, K.-H., W.-J. HWANG et H.-L. TYAN. (1996). The mechanical properties of ternary liquid-crystalline polymer blends. *Polymer*, **37**, 2087-2094
- WEI, K.-H. et K.-F. SU. (1996). A study on blends of liquid crystalline copolyesters with polycarbonate. II. Transesterification control. *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 787-796
- WESSON, S. P. et R. E. ALLRED. (1989). in LLOYD, D. R.; WARD, T. C.; et SCHREIBER, H.P. eds. *Inverse Gas Chromatography*, ACS. Symposium Series, 391, Amer. Chem. Soc. Washington, DC., Ch. 15.
- WU, S. (1982).: *Polymer Interfaces and Adhesion*. Marcel Dekker Inc. New York, N. Y.
- YI, X. S. et G. ZHAO. (1996). A viscosity function for thermoplastics blended with a thermotropic liquid crystalline polymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **61**, 1655-1661