HAL
open science

Architecture multi-échelle de matériaux polymères : de l'auto-assemblage à l'assemblage forcé

Juan Montana Garcia

To cite this version:

Juan Montana Garcia. Architecture multi-échelle de matériaux polymères : de l'auto-assemblage à l'assemblage forcé. Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2017. Français. NNT : 2017ENAM0060 . tel-01762645

HAL Id: tel-01762645

https://pastel.hal.science/tel-01762645v1

Submitted on 10 Apr 2018

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

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

2017-ENAM-0060

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique et Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Juan Sebastián MONTANA GARCIA

le 18 décembre 2017

Architecture multi-échelle de matériaux polymères : de l'auto-assemblage à l'assemblage forcé

Directeur de thèse : **Emmanuel RICHAUD**
Co-encadrement de la thèse : **Guillaume MIQUELARD-GARNIER**

Jury

M. Philippe CASSAGNAU, Professeur, Lab. IMP, INSA Lyon	Président
Mme Sylvie TENCE-GIRAULT, Ingénieur de Recherche (HDR), Lab. MMC, ESPCI	Rapporteur
M. Christophe SINTUREL, Professeur, Lab. ICMN, Université d'Orléans	Rapporteur
M. Laurent RUBATAT, Maître de Conférences (HDR), Lab. IPREM, Université de Pau	Examinateur
M. Emmanuel RICHAUD, Professeur, Lab. PIMM, ENSAM	Examinateur
M. Guillaume MIQUELARD-GARNIER, Maître de Conférences (HDR), Lab. PIMM, CNAM	Examinateur
M. Sébastien ROLAND, Maître de conférences, Lab. PIMM, ENSAM	Invité

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech - Campus de Paris
Laboratoire de Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux

« He aprendido que el mundo quiere vivir en la cima de la montaña,
sin saber que la verdadera felicidad está en la forma de subir la escarpada ».

Gabriel García Márquez (1927-2014)

Remerciements

L'accomplissement de ces trois années de thèse présenté dans ce manuscrit, ne saurait rendre compte de la contribution de toute une équipe de plusieurs personnes sans quelques remerciements.

Je tiens donc tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Monsieur Emmanuel RICHAUD, et mon co-encadrent, Monsieur Guillaume MIQUELARD-GARNIER, de m'avoir fait confiance sur ce sujet de thèse. Votre encadrement a été inestimable et je vous remercie de vous être rendu toujours disponibles, patients et très pédagogiques. Merci aussi de m'avoir fait partager votre goût et votre investissement pour la recherche ainsi que pour l'enseignement.

Même si sur le papier cette thèse n'a été encadrée que par deux personnes, les conseils et l'accompagnement de Sébastien ROLAND ont été précieux tout au long de ces trois années. Je te remercie de m'avoir formé sur les différentes techniques de microscopie, de m'avoir partagé tes connaissances sur la diffraction des rayons X (dès la rédaction du proposal pour SOLEIL jusqu'à l'interprétation des résultats, en passant même par les nuits blanches au synchrotron !) et en général de m'avoir aidé à découvrir le monde des copolymères à blocs.

J'exprime aussi ma gratitude aux membres de mon jury, en commençant par le Pr. Philippe CASSAGNAU qui a accepté d'examiner mon travail mais aussi de présider le jury. Mes sincères remerciements à Madame Sylvie TENCÉ-GIRAULT et au Pr. Christophe SINTUREL pour leur lecture attentive du manuscrit qui a permis une discussion riche lors de la soutenance. Mes remerciements vont également à Monsieur Laurent RUBATAT, qui en plus d'avoir accepté d'examiner mon travail, nous a grandement aider à éclaircir certaines interprétations de clichés SAXS.

Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du laboratoire PIMM dans son climat très sympathique, et j'en remercie ici toutes les personnes qui ont interagies avec moi de près ou de loin :

- Alain GUINAULT pour ses conseils et son expertise lors de la réalisation des essais en extrusion,
- Anne GRANDMONTAGNE pour son aide au cours de chaque campagne d'extrusion,
- Matthieu GERVAIS pour ses conseils et son expertise lors des analyses GPC et RMN,
- Paulo FERREIRA et Alain GAUDY pour leur assistance technique et leur bonne humeur,
- Pr. Bruno FAYOLLE pour ses conseils, son soutien et sa bonne humeur mais aussi de m'avoir aidé à découvrir le monde de la recherche en tant que responsable polymères du master MAGIS,
- DR. Pierre GILORMINI et Hubert TEYSSEDRE qui ont été mes encadrants du projet master MAGIS. Les discussions riches que l'on a entamées m'ont en grande partie aidé à me diriger vers la réalisation de cette thèse.

J'exprime aussi toute ma considération aux doctorants que j'ai côtoyé pendant ces trois ans. En commençant par mes collègues de bureau : Emilie, Maxime et la dernière arrivée, Nyhal. Ceux qui sont devenus docteurs avant moi, je pense particulièrement à Sebastián, Samira, Khalil, Tetiana, Noushin et Adrien, mais également à mes contemporains, Sara, Tanguy, Nico et Simon, et ceux qui sont en dernière année et sur la dernière ligne droite, Clément, Yan, et avec un petit exposant Justine… Merci Justine de ton soutien, de ta patiente infinie et de m'avoir fait sortir la tête du guidon pour aller sur le terrain de tennis.

Enfin je remercie ma famille qui malgré la distance a toujours été présente et s'est rendue disponible, qui m'a toujours soutenue dans cette grande aventure de venir étudier en France, et ceci depuis quelques années déjà. Je lui dédie donc ce travail et je vous remercie infiniment :

À mes parents et à mon grand frère.

Table des Matières

Introduction générale **9**

Chapitre 1 Étude bibliographique **15**

1 Les mélanges des polymères 19

2 Les copolymères à blocs 32

3 Effets de paramètres externes sur l'auto-assemblage 43

4 Conclusion 54

Références 56

Chapitre 2 Matériaux et méthodes **67**

1 Présentation des matériaux utilisés 71

2 Caractérisation des polymères 73

3 Réalisation des films minces 82

4 Caractérisations structurales et mécaniques des films 89

Références 98

Chapitre 3 Etude de l'auto-assemblage du MAM **101**

Article 1: From equilibrium lamellae to out-of-equilibrium cylinders in triblock copolymer nanolayers obtained via multilayer coextrusion 104

Abstract 104

1 Introduction 105

2 Materials and methods 107

3 Results 111

4 Conclusion 118

Acknowledgements 118

Supporting information 120

References 122

Chapitre 4 Effet de la nano-structuration sur les propriétés mécaniques des mélanges PMMA/MAM 127

Article 2: Nano-structuration effect on the mechanical properties of PMMA toughened by MAM 130

1 Introduction 131

2 Materials and methods 133

3 Results 136

4 Conclusion 145

References 146

Chapitre 5 Influence de la stabilité thermique sur l'auto-assemblage du SBM 149

Article 3: Effect of thermal oxidation on the self-assembly of triblock terpolymers 152

Abstract 152

1 Introduction 153

2 Experimental 154

3 Results 156

4 Discussion 165

5 Conclusions 168

Acknowledgments 169

Supporting information 170

References 175

Chapitre 6 Extension à d'autres couples de matériaux : études en cours et résultats préliminaires 179

1 Films coextrudés à différentes interfaces 183

2 Effet de l'élasticité dans un système multicouche 190

3 Les cas du tribloc MAM M52 198

4 Conclusion 200

Références 202

Conclusion générale et Perspectives 205

Introduction générale

Le développement de nouveaux matériaux polymères présentant des propriétés innovantes et permettant de répondre à des applications industrielles toujours plus exigeantes représente un fort enjeu de recherche, tant industrielle qu'académique.

Différentes stratégies sont envisageables : une approche « physique », impliquant le développement de nouveaux mélanges de polymères ou encore des composites à matrice polymères, ou une approche « chimique » avec la synthèse de nouveaux polymères, comme par exemple les copolymères ou les polymères fonctionnels. La première approche se fait généralement par optimisation du procédé de mise en œuvre : on parle d'approche « top-down » ou descendante. La seconde sera qualifiée de « bottom-up » ou ascendante.

L'élaboration de matériaux nanostructurés suscite depuis quelques années un intérêt croissant. En effet, la miniaturisation des phases ou tailles de domaines peut faire apparaître, par effets de confinement et de multiplication d'interfaces, des propriétés synergiques remarquables à l'échelle du matériau. Le contrôle de la structuration du matériau à l'échelle nanométrique devient donc un enjeu majeur pour le développement de matériaux à forte valeur ajoutée. On peut par exemple évoquer des structures multicouches d'architecture à différentes échelles présentant des propriétés améliorées provenant de la combinaison d'effets multi-échelle (plusieurs mécanismes à différentes échelles), d'architecture des systèmes et d'effets interfaciaux ou le développement de nouvelles macromolécules possédant la capacité de former des systèmes auto-assemblés.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons principalement nous intéresser au contrôle de l'auto-assemblage durant la mise en œuvre de copolymères à blocs (BCP) et à l'effet de ce contrôle sur les propriétés (notamment mécaniques) du matériau. Les BCP sont devenus un sujet d'étude de grand intérêt car ils offrent une alternative aux mélanges physiques de polymères et peuvent également servir d'agents de compatibilisation ou de renfort. Les BCP sont des macromolécules constituées de deux ou plus homopolymères immiscibles sous certaines conditions (régies par la thermodynamique du système) reliés entre eux par une liaison covalente, ce qui empêche la macro-séparation de phase et conduit à une nano-séparation de phase dont la taille caractéristique est au premier ordre celle des blocs constitutifs (soit la dizaine de nanomètres). La recherche sur ces matériaux porte tant sur la synthèse que sur les aspects de nanostructuration. En effet, ces macromolécules présentent une capacité à s'auto-assembler et génèrent des nanostructures organisées ayant diverses morphologies bien définies de type sphères, cylindres, doubles gyroïdes ou lamelles. Cette capacité d'auto-assemblage permet potentiellement une grande variété de propriétés comparativement au mélange simple.

Dans le cadre de ce travail, nous allons notamment nous intéresser à la mise en œuvre des BCP *via* un procédé de mise en œuvre innovant : la coextrusion multi(nano)couches, qui permet de produire à

grande échelle des matériaux polymères généralement sous la forme de films, organisés en milliers de couches alternées de deux polymères (ou plus) ayant chacune une épaisseur nanométrique. Ce procédé permet donc en théorie d'atteindre au moins un double niveau d'organisation nanométrique à l'échelle du matériau (structure multinanocouches) et au sein des couches (auto-organisation des BCP). Dans le cadre de cette thèse, des films de BCP confinés par des homopolymères amorphes vont être ainsi réalisés à l'aide de cette technique. La réalisation de ces films permet d'identifier l'évolution de la microstructure lorsque l'épaisseur de couches diminue, le rôle du procédé dans cet assemblage (phénomènes complexes d'élongation, de cisaillement…), ainsi que l'effet de l'interface de différents confineurs (différentes affinités entre les blocs et le confineur) sur cette même microstructure. Les structures obtenues sont comparées à celles réalisées par des méthodes plus standard de mise en œuvre de mélanges de polymères ou d'élaboration de nanocouches afin d'identifier l'impact des différents paramètres en lien avec les propriétés finales du matériau.

L'intérêt de contrôler les morphologies du matériau générées lors de sa mise en forme est donc important. Certains industriels du secteur de la chimie de matériaux, dont Arkema, commercialisent ainsi des copolymères de la gamme Nanostrength® utilisés dans ce cas comme additifs de polymères thermoplastiques pour des applications de renforcement aux chocs. Il a été établi que certaines morphologies du copolymère s'avéraient plus efficaces que d'autres pour cette application. Toutefois l'obtention contrôlée de ces morphologies reste un challenge lorsque l'on utilise des outils de mise en œuvre classiques où les temps de procédé et les techniques de mélange sont très éloignées de l'équilibre thermodynamique.

L'objectif du présent travail est donc d'étudier entre autres l'effet du confinement par le biais de la coextrusion multicouches, sur l'auto-assemblage de BCP et ainsi le couplage entre « l'assemblage forcé » généré par le procédé de mise en forme, et l'auto-assemblage des BCP. Les mécanismes de nano-structuration, en lien avec les propriétés mécaniques du matériau sont abordés. La stabilité thermomécanique des BCP lors du procédé et son effet sur l'évolution de l'auto-assemblage seront également étudiés dans le cadre de ce mémoire.

Ce mémoire va s'articuler autour de **six chapitres**.

- Le **premier chapitre** présente une étude bibliographique portant sur les systèmes polymères, les principales notions de physico-chimie et de thermodynamique des mélanges de polymères et de l'auto-assemblage dans le cas des BCP. Il s'agira, dans un premier temps, de définir du point de vue thermodynamique le concept de miscibilité, notamment dans le cas des mélanges de macromolécules. Dans un second temps, le concept d'auto-assemblage des BCP sera introduit en développant la même approche thermodynamique, en explicitant les spécificités liées à la structure chimique de ces molécules. Nous développerons ensuite les effets de

différents paramètres externes induits par les procédés de mise en œuvre (cisaillement, confinement…) sur l'auto-assemblage des BCP. L'influence des morphologies abordées dans la réponse mécanique du matériau en fonction de l'orientation sera également présentée.

- Le **second chapitre** a pour objectif de présenter les matériaux utilisés ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques et rhéologiques, puis les différentes méthodes expérimentales employées pour la fabrication de films confinés, la préparation des échantillons et leur caractérisation.

Les principaux résultats expérimentaux sont présentés dans les trois chapitres suivants construits autour d'un article, rédigé en anglais, déjà publié, soumis ou en relecture avant envoi dans une revue à comité de lecture.

- Le **troisième chapitre** présente une première étude portant sur les différentes morphologies du copolymère tribloc symétrique MAM (ainsi que leurs degrés d'orientation) identifiées lorsqu'il est à équilibre et lorsqu'il subit des *stimuli* externes de cisaillement et de confinement par le biais de la coextrusion.

- Le **quatrième chapitre** présente une deuxième étude portant sur le lien entre les structures du même copolymère tribloc et les propriétés mécaniques de films coextrudés, en étudiant divers paramètres de mise en œuvre mais aussi la proportion de BCP introduite dans le mélange.

- Le **cinquième chapitre** présente une troisième étude portant sur le copolymère tribloc SBM. La structuration du SBM s'avère plus complexe que pour le BCP précèdent parce qu'il est en réalité constitué d'un mélange du dibloc SB et du tribloc SBM produit de la synthèse. Les morphologies qui en découlent sont donc plus difficiles à caractériser. La stabilité thermique présumée faible d'un SBM risque d'induire des modifications de dispersité en lien avec le procédé de mise en forme (haute température, cisaillement,…) impactant les morphologies observées.

- Le **sixième chapitre** présente les résultats préliminaires d'études en cours. La première, sur l'effet de l'interface dans l'auto-assemblage (en modifiant le polymère confineur utilisé en coextrusion multicouche). La seconde, sur l'impact de l'élasticité du BCP dans la stabilité du procédé de coextrusion. On présentera pour conclure les premières caractérisations physico-chimiques, rhéologiques et structurales d'un troisième BCP qui pourrait être utilisé dans le cadre d'études ultérieures sur ces thématiques.

Chapitre 1
Étude bibliographique

Ce chapitre a pour objectif de proposer au lecteur une description générale des systèmes polymères, du mélange à l'auto-assemblage (dans le cas des copolymères à bloc) en passant par les principales notions de physico-chimie et de thermodynamique de ces systèmes. Sans être exhaustif, il permettra au lecteur d'acquérir les bases théoriques nécessaires à la compréhension de la suite du manuscrit.

Dans une première partie, l'approche thermodynamique de la miscibilité des mélanges des polymères est exposée, permettant ainsi de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques qui interviennent lorsque deux polymères interagissent, conduisant en général à la génération d'une macro-séparation de phases.

Dans une deuxième partie, les principales caractéristiques des copolymères à blocs sont décrites, notamment concernant la nature chimique des macromolécules. En lien avec la partie précédente, on explicitera les phénomènes à l'origine d'une micro-séparation de phases générant ainsi des morphologies bien définies et de tailles plus petites (notion d'auto-assemblage).

La dernière partie sera consacrée aux paramètres externes en lien avec le procédé qui peuvent influencer l'auto-assemblage des copolymères à blocs, tels que le cisaillement et le confinement.

SOMMAIRE

Chapitre 1 Étude bibliographique 15

1 Les mélanges des polymères 19

1.1 Thermodynamique des mélanges de polymères 19

1.2 Morphologies dans les mélanges de polymères 23

1.3 Les moyens de mise en œuvre 29

1.3.1 Généralités 29

1.3.2 La coextrusion multicouche 30

2 Les copolymères à blocs 32

2.1 Micro-séparation des phases 32

2.2 Les copolymères diblocs 33

2.2.1 Génération des diagrammes de phase 34

2.2.2 L'influence de la polydispersité 36

2.3 Les copolymères triblocs 37

2.3.1 Les copolymères triblocs ABA 37

2.3.2 Exemple d'application d'un tribloc ABA : le M-A-M 39

2.3.3 Les copolymères triblocs ABC 40

2.3.4 Exemple d'application d'un tribloc ABC : le S-B-M 41

3 Effets de paramètres externes sur l'auto-assemblage 43

3.1 Le cisaillement 43

3.2 Le confinement 50

3.3 L'assemblage forcé sous confinement et cisaillement 52

4 Conclusion 54

Références 56

1 Les mélanges des polymères

La recherche et le développement de nouveaux matériaux polymères présentant des propriétés innovantes s'effectue prioritairement suivant deux voies : une approche « chimique » basée sur la synthèse de nouvelles macromolécules ayant des fonctions souhaitées pour l'application visée, et une approche « physique » consistant pour simplifier à mélanger deux ou plusieurs polymères afin d'associer leurs propriétés.

Au cours de la première moitié du XXème siècle, **l'approche « chimique »** a largement été étudiée rendant possible la synthèse de nouvelles molécules. Elle a ainsi conduit à la fabrication et l'industrialisation de la plupart de polymères synthétiques couramment utilisés de nos jours, tels que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène téréphtalate (PET) ou le polystyrène (PS). Cependant, cette méthode comporte diverses étapes longues, difficiles et parfois très couteuses à mettre en place notamment lorsque des propriétés « haut de gamme » sont visées.

L'approche « physique » est apparue pendant la deuxième moitié du XXème siècle, notamment à partir des années 1980, et offre une autre stratégie de développement de matériaux plastiques présentant des propriétés améliorées. Une partie de la recherche s'est donc focalisée sur la combinaison de polymères déjà existants. Cette méthode a ensuite eu un essor commercial important grâce, principalement, à ses bons résultats mais aussi à ses nombreux avantages tels que l'absence de coût de synthèse de nouvelles macromolécules, une moindre complexité d'obtention des matériaux, une mise en œuvre plus aisée ainsi que la modification simple et rapide des formulations.[1]

L'un des aspects les plus importants à prendre en compte lors du mélange de deux ou plusieurs polymères est leur miscibilité ou immiscibilité, qui est régie par la thermodynamique. Cet aspect sera donc exposé ci-dessous.

1.1 Thermodynamique des mélanges de polymères

Dans le cas du mélange de deux substances, la thermodynamique permet de caractériser leur miscibilité. Par définition, l'énergie libre de mélange (de Helmholtz) s'écrit comme suit (éq. 1:1) :

$$\Delta F_m = \Delta U_m - T\Delta S_m \qquad \text{éq. 1:1}$$

Dans cette expression, ΔF_m est la variation de l'énergie libre de mélange. Elle permet de déterminer la spontanéité du phénomène de la réaction à volume constant. Cette relation est constituée d'un terme d'origine entropique (ΔS_m) couplé à la température (T), et d'un terme d'origine énergétique (ΔU_m) correspondant à la variation de l'énergie au cours du mélange. Ce dernier terme peut être favorable ou défavorable au mélange : soit l'énergie est absorbée (réaction endothermique avec une valeur de ΔU_m positive), soit l'énergie est dissipée (réaction exothermique avec une valeur de ΔU_m négative). La **variation de l'entropie, ΔS_m,** quant à elle, est toujours favorable au mélange et représente le niveau

de désordre du système. Lors d'un mélange binaire, on peut faire l'hypothèse qu'il n'y a pas de changement de volume pour chacune des espèces : le volume V_1 d'espèces 1 mélangé avec le volume V_2 d'espèces 2 produit un mélange de volume $V_1 + V_2$. Ce mélange binaire est alors schématisé dans la Figure 1:1.

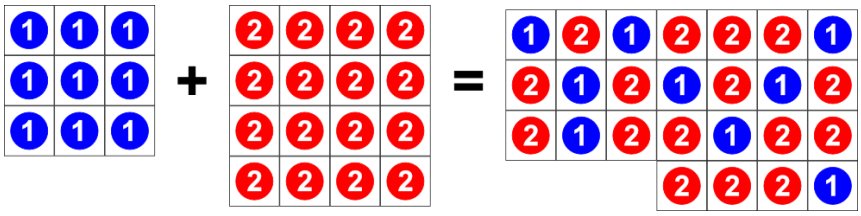


Figure 1:1. Schématisation d'un mélange de deux espèces sans changement de volume.

A l'aide d'un modèle sur réseau, il est possible de comprendre plus facilement le mélange entre deux espèces. La Figure 1:2 représente les possibilités de mélange dans le cas de deux liquides simples (solution régulière), d'un polymère dans un solvant (solution de polymère) et de deux polymères.

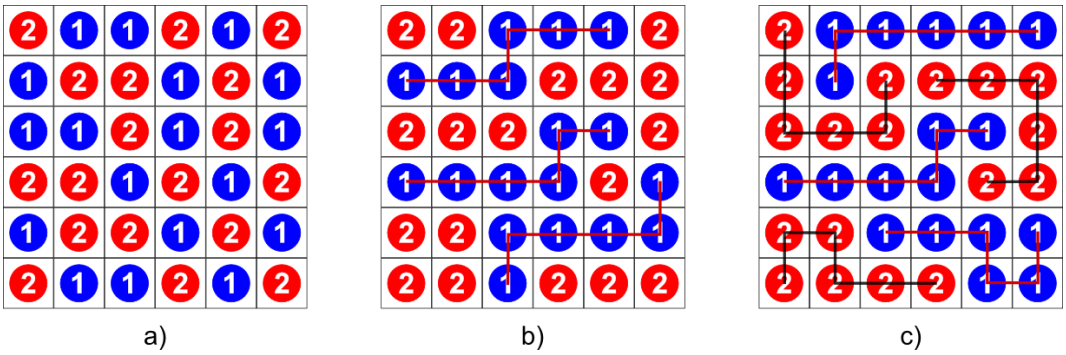


Figure 1:2. Modèle sur réseau d'un mélange binaire de : (a) deux liquides simples (solution régulière), (b) polymère dans un solvant (solution de polymère) et (c) polymères immiscibles. Les traits représentent les chaines de polymère dans le mélange.

Le modèle sur réseau assume que le mouvement des molécules n'est pas entièrement libre et aléatoire, mais limité à une zone déterminée contenue dans une matrice.[2] Suivant ce principe, la théorie de Flory-Huggins[3], [4] décrit l'entropie d'un mélange binaire au sein d'un arrangement matriciel de deux espèces sans changement de volume, en utilisant une expression combinatoire de mélange s'appliquant aux molécules à chaînes flexibles dont les tailles sont différentes.

En employant les notations suivantes pour un mélange de deux substances 1 et 2 respectivement dans un réseau de n_0 sites de volume v_0 : n_1 et n_2 les nombres de molécules occupant N_1 et N_2 sites du réseau, v_1 et v_2 les volumes des unités de répétition (par exemple la molécule elle-même dans le cas d'un liquide simple, et le monomère dans le cas d'un polymère), et ϕ_1 et ϕ_2 les fractions volumiques de chacune des deux espèces (avec $\phi_2 = 1 - \phi_1$), ce modèle permet alors de calculer l'énergie libre de mélange en utilisant quelques hypothèses simplificatrices :

- Chaque site ne peut contenir qu'un seul composant i ;
- Tous les sites du réseau sont occupés, donc $n_0 = N_1 + N_2$ molécules ;
- Il y a une conservation du volume après le mélange : $V = n_0 v_0 = V_1 + V_2$;
- Les compositions locales sont égales aux compositions globales ;
- Une unité de répétition remplit parfaitement un site du réseau, soit $v_0 = v_1 = v_2$.

Suivant ce modèle, l'équation (éq. 1:1) permet d'exprimer l'énergie libre de mélange sous la forme suivante :

$$\Delta F_m = k_B T[\chi_{12}\, \phi_1 \phi_2 + \frac{\phi_1}{N_1} ln\phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} ln\, \phi_2] \qquad \text{éq. 1:2}$$

Dans cette relation, **la variation de l'entropie de réaction, ΔS_m,** correspond à :

$$\Delta S_m = -k_B \left[\frac{\phi_1}{N_1} ln\phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} ln\, \phi_2\right] \qquad \text{éq. 1:3}$$

Dans laquelle k_B est la constante de Boltzmann. Les valeurs de l'entropie de réaction par unité de volume $\Delta S_m / v_0$ sont différentes pour chacun des différents mélanges. Dans le cas d'une solution régulière, $N_1 = N_2 = 1$, cette valeur est la plus importante, favorisant ainsi le mélange (cas d'un mélange de deux liquides simples miscibles). Pour le cas du mélange de polymères en solution, $N_1 \gg 1$ et $N_2 = 1$, le premier terme de l'équation (éq. 1:3) devient très petit devant le deuxième. Lors d'un mélange de deux polymères, $N_1 \gg 1$ et $N_2 \gg 1$, la valeur de cette composante entropique est toujours positive (favorable au mélange) mais faible à cause des longues chaînes polymères, $1/N$ étant en première approximation de l'ordre de $1/DP_n$, avec DP_n le degré de polymérisation. Il est donc possible de constater une grande différence entre ces valeurs ; pour reprendre un exemple détaillé par Rubinstein et Colby [5], lors d'un mélange binaire au sein d'un réseau de 50 unités de l'espèce 1 et de 50 unités de l'espèce 2 (avec 5 chaînes de 10 unités de répétition pour les polymères), on obtient des valeurs relatives de $\Delta S_m / v_0$ de 0,69 et 0,38 respectivement pour une solution régulière et une solution de polymère. En ce qui concerne le mélange de deux polymères, la valeur trouvée est de 0,069, dix fois moins importante que la solution régulière.

Dans la relation (éq. 1:2), **la variation de l'énergie de réaction ΔU_m,** correspond à :

$$\Delta U_m = k_B T[\chi_{12}\, \phi_1 \phi_2] \qquad \text{éq. 1:4}$$

Où χ_{12} est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre les espèces 1 et 2, qui caractérise les énergies d'interaction moléculaire dans le mélange. Il peut s'exprimer en fonction des trois énergies d'interaction des paires de potentiel entre les cases adjacentes du réseau :

$$\chi_{12} = \frac{z}{2}\frac{(2u_{12} - u_{11} - u_{22})}{k_B T} \qquad \text{éq. 1:5}$$

Où u_{11}, u_{22} et u_{12} sont respectivement les énergies d'interaction entre les espèces 1, entre les espèces 2, et entre les espèces 1 et les espèces 2, z étant la coordinence du réseau. Si $\chi > 0$, il y a une répulsion, si $\chi = 0$, nous sommes dans le cas d'une solution idéale, et si $\chi < 0$, il y a attraction. Pour un couple de polymères immiscibles, le paramètre d'interaction est alors positif avec des valeurs typiques comprises entre 10^{-3} et 10^{-1}. En pratique, ce paramètre d'interaction est souvent exprimé à l'aide du paramètre de solubilité (δ) de chacune des espèces selon la relation suivante :

$$\chi_{12} = \frac{v_0}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 \qquad \text{éq. 1:6}$$

Le volume v_0 est calculé selon la moyenne géométrique de v_1 et v_2, $v_0 = (v_1\, v_2)^{1/2}$ et R est la constante universelle des gaz parfaits. Cette relation ne s'applique que pour des interactions dominées par les forces de dispersion (conduisant à des valeurs de χ positives) et elle n'est pas valable lorsque les interactions sont dominées par des interactions polaires ou les liaisons hydrogène.[6], [7]
Le paramètre d'interaction de Flory est dépendant de la température mais aussi d'autres facteurs tels que la composition du mélange, le degré de polymérisation des polymères, leur dispersité ($Đ$) ou encore leur tacticité, qui ne sont pas prises en compte dans le modèle simple de Flory-Huggins. Une relation empirique est alors souvent proposée sous la forme :

$$\chi(T) \cong A + \frac{B}{T} \qquad \text{éq. 1:7}$$

Dans laquelle A est une constante indépendante de la température, et B une constante exprimée en Kelvin (K). Pour un couple de polymères, la mesure de χ à plusieurs températures est ajustée *via* l'éq. 1:7, permettant l'obtention des constantes A et B et ainsi une extrapolation de χ à des températures différentes (dans une certaine gamme).

Afin d'obtenir une réaction spontanée ou un mélange de deux **polymères miscibles et ainsi une seule phase après mélange**, l'énergie libre de mélange ΔF_m doit avoir une valeur négative ainsi qu'une dérivée seconde par rapport à la fraction volumique positive. L'entropie de réaction ΔS_m ayant toujours une valeur positive mais faible, cette condition ne peut s'accomplir que si la valeur de l'énergie de réaction ΔU_m est aussi faible (inférieure à celle de $T\Delta S_m$) ou négative ($\chi_{12} < 0$), afin que l'état miscible soit un état plus stable (moins énergétique) que l'état immiscible. Ceci s'expliquerait par une affinité chimique entre les deux polymères du mélange plus importante que celle d'un des polymères avec lui-même, ce qui est un cas très rare. Dans ce cas, la taille caractéristique des « domaines » dans le mélange est de l'ordre de la taille des monomères. Un exemple de mélange miscible est utilisé pour la gamme de matériau appelée Noryl®, développée par General Electric en

1966.[8] Il s'agit d'un mélange homogène de polystyrène (PS) et de poly(phénylène éther) (PPE) permettant d'associer certaines de leurs propriétés (facilité de mise en œuvre du PS et résistance thermique et isolation électrique du PPE, le matériau résultant offrant une excellente stabilité et précision dimensionnelle, une très faible absorption d'eau et une bonne tenue au feu). Il faut noter que ce matériau est miscible pour n'importe quelle proportion de mélange à des températures inférieures à une température critique à laquelle une séparation de phases aura lieu. En effet, il existe deux systèmes possibles lors d'un mélange de polymères : UCST, « upper critical solution temperature » pour une miscibilité totale au-dessus d'une température critique, et LCST, « lower critical solution temperature » pour une miscibilité totale au-dessous d'une température critique (certains systèmes plus complexes, présentant à la fois une LCST et une UCST peuvent exister).[9] La gamme Noryl® correspond à un système LCST.

La très grande majorité des mélanges de polymères est en fait constituée de **polymères immiscibles (générant deux phases)**. Pour ce cas, la structure chimique des polymères mélangés, de nature différente, auront préférablement tendance à se repousser plutôt qu'à s'attirer. Le paramètre d'interaction de Flory est alors positif et les attractions entre chaînes de même nature sont supérieures aux répulsions d'ordre stérique ; le terme énergétique est alors défavorable au mélange. Le terme entropique, bien que favorable, est faible et ne suffit pas à le compenser.
La plupart des polymères étant immiscibles entre eux, on aura donc lors du mélange une séparation de phases. Il est alors important de porter une attention particulière au développement des différentes morphologies au cours du procédé de mélangeage car cette morphologie de mélange jouera un rôle dans les propriétés finales du matériau obtenu.

1.2 Morphologies dans les mélanges de polymères

Le mélange de deux homopolymères non miscibles donne lieu à la formation d'un système multiphasé dont les propriétés physiques sont régies par la distribution de chacune des phases. De cette façon, les proportions de chacun des polymères déterminent principalement deux types de morphologies : dispersées et co-continues. Pour les premières, si l'un des deux polymères est fortement majoritaire, on obtient alors une phase continue faite du polymère majoritaire dans lequel le polymère minoritaire se répartit dans des phases dispersées, ce qui est le cas pour les morphologies nodulaires. Pour les deuxièmes, la quantité du polymère minoritaire augmente et conduit à la percolation des deux phases, c'est à dire à une morphologie co-continue dans laquelle chaque phase est continue dans l'autre. La co-continuité est dite partielle dans le cas où certains des nodules subsistent, ou totale quand tous les nodules se fusionnent et forment une phase continue. Cependant, deux autres morphologies dispersées et dérivées de la morphologie nodulaire, hors équilibre et induites par des forces extérieures au mélange, sont possibles : l'une fibrillaire, avec la phase dispersée dans la matrice sous la forme de fibres et l'autre lamellaire avec la phase dispersée dans la matrice, étirée en

lamelles souvent orientées et superposées. Ces quatre morphologies résultantes des mélanges hétérogènes sont illustrées sur la Figure 1:3.

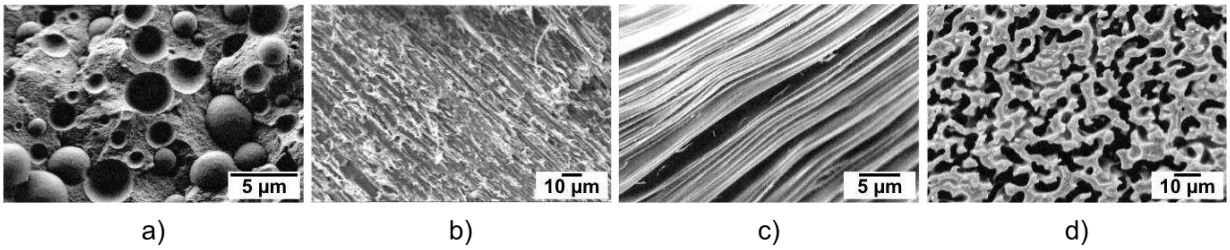


Figure 1:3. Images MEB des différentes morphologies de mélanges immiscibles : (a) nodulaire, (b) fibrillaire, (c) lamellaire et (d) co-continue (adaptée de [10]).

Un mécanisme de développement de la morphologie pendant le mélange des polymères non miscibles lors de la phase initiale du mélangeage à l'état fondu a été proposé par Scott et Macosko.[11] Tel qu'il est schématisé sur la Figure 1:4, il y a dans un premier temps une formation de plaques (ou rubans) de la phase dispersée dans la matrice ; elle est suivie par la génération des trous due à l'instabilité des plaques liée aux effets d'écoulement et de tension interfaciale. Lorsque ces trous atteignent une taille et une concentration suffisantes, une structure fragile de type dentelle se forme et commence à se briser en morceaux de formes irrégulières ; enfin, ces structures continuent à se briser jusqu'à la forme finale de particules sphériques.

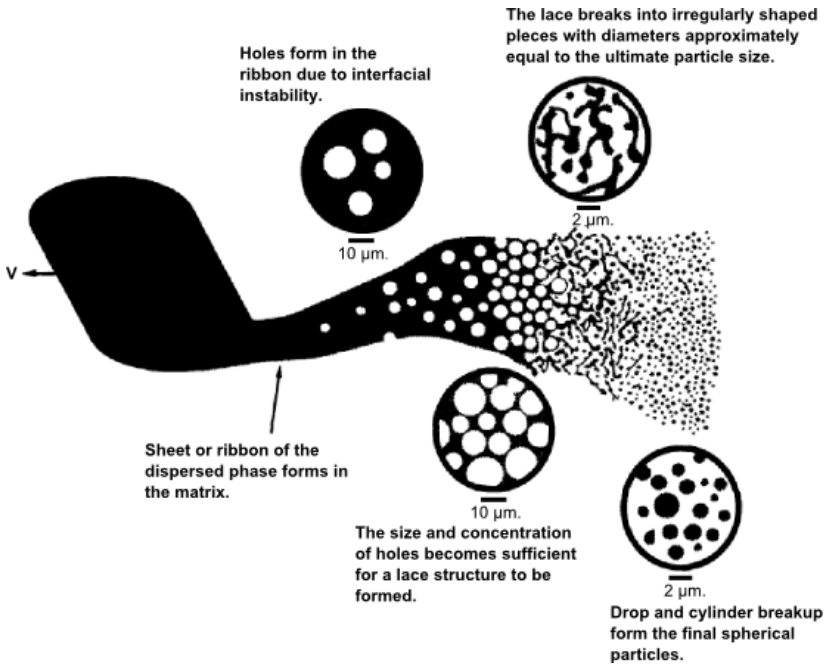


Figure 1:4. Mécanisme de fragmentation dans un mélange de polymères immiscibles.[11]

Afin de comprendre l'évolution de la microstructure des mélanges de polymères lors de l'étape de mélangeage, des études en extrudeuse bi-vis ont été menées par Lee et Han.[12], [13] Ils ont montré que les températures de fusion et les viscosités de chacun des composants jouent un rôle important

dans la morphologie finale. Lorsque que la température de mélange est comprise entre les températures de fusion des deux polymères ($T_{f,1} < T < T_{f,2}$), le polymère 1 forme une matrice dans laquelle le polymère 2, à l'état solide, est en suspension. Lorsque $T > T_{f,2} > T_{f,1}$, le mélange est constitué d'une matrice faite du polymère 1 et de gouttelettes de polymère 2 dispersées. La morphologie dépend des compositions et viscosités des deux polymères ainsi que du temps de mélangeage. On observe par exemple qu'à une température T, si la viscosité du polymère 2 est inférieure à celle du polymère 1 et que le polymère 2 est majoritaire, une inversion de phase peut avoir lieu en passant par une morphologie co-continue. Ces observations de l'évolution de la morphologie sont illustrées dans la Figure 1:5, où T, $T_{f,1}$ et $T_{f,2}$ sont respectivement les températures du procédé de mélangeage, la température de fusion de l'homopolymère 1 et la température de fusion de l'homopolymère 2.

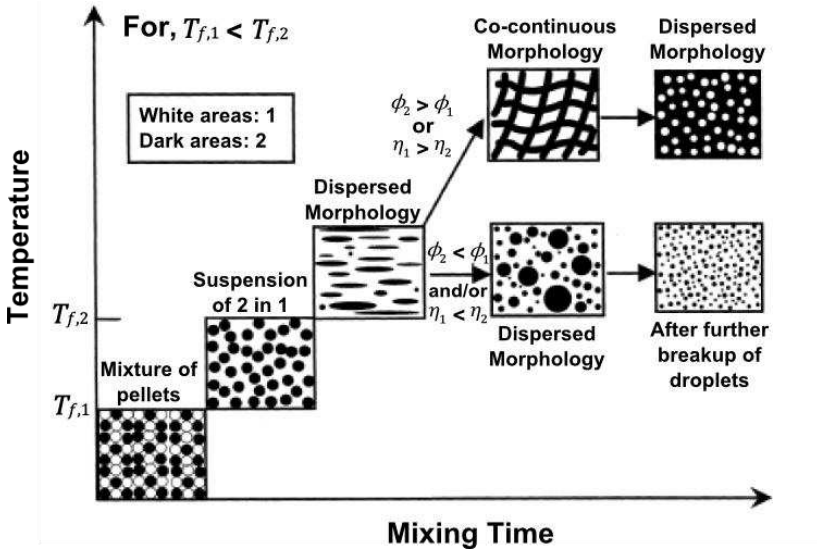


Figure 1:5. Évolution de la morphologie selon les températures de procédé et de fusion de chaque homopolymère (adaptée de [13]).

Ces études ont permis de conclure que lors de l'étape de mélangeage de polymères fondus immiscibles, la morphologie finale dépend de divers facteurs tels que la température du mélange relative aux températures de fusion des polymères, la vitesse de rotation des rotors de l'extrudeuse (l'intensité de la sollicitation par cisaillement), la durée de mélangeage, le rapport des viscosités des polymères ainsi que la composition du mélange.

D'autres études portant sur ce phénomène ont conduit à une description plus quantitative. Tout d'abord, Taylor[14] a introduit deux paramètres adimensionnels lors de l'étude d'une goutte isolée dans une matrice, et soumise à un écoulement de **cisaillement simple** et à un écoulement **élongationnel**. Le premier étant un rapport de viscosité (p) entre la phase dispersée (η_d) et celle de la matrice (η_m), et le deuxième étant le nombre capillaire, Ca. Ils sont explicités dans les équations suivantes :

$$p = {\eta_d}/{\eta_m} \qquad \text{éq. 1:8}$$

$$Ca = \frac{\dot{\gamma}\,\eta_m\,R}{\gamma_{12}} \qquad \text{éq. 1:9}$$

$\dot{\gamma}$ est la vitesse de déformation, R le rayon de la goutte et γ_{12} la tension interfaciale entre les deux polymères. Le nombre capillaire correspond à la compétition entre les forces de cisaillement qui déforment la goutte et les forces interfaciales qui la maintiennent. Ainsi, la taille maximale d'une goutte stable s'obtient à l'équilibre entre ces deux forces, selon la relation suivante :

$$R = \frac{2\,\gamma_{12}\,(p+1)}{\dot{\gamma}\,\eta_m\,(\frac{19}{4}\,p+4)} \qquad \text{éq. 1:10}$$

Cette dernière relation (éq. 1:10) est valide pour de petites déformations avec des fluides newtoniens et permet de prédire une goutte stable et sans rupture pour des valeurs de $p > 2.5$. De plus, Taylor note que la rupture de goutte se fait plus facilement dans le cas d'un écoulement élongationnel que d'un écoulement en cisaillement simple. Autrement dit, il existe un nombre capillaire critique (Ca_{crit}) en écoulement élongationnel qui est plus faible que le Ca_{crit} sous cisaillement simple.

Grace[15] a poursuivi ces travaux en déterminant l'influence du rapport de viscosité sur le nombre capillaire critique. Il vérifie l'observation de Taylor selon laquelle la rupture de goutte est plus favorable dans un écoulement élongationnel et il montre également que pour un cisaillement simple et des valeurs de p supérieures à 4, les gouttes ne subissent aucune rupture (Figure 1:6), ce qui est aussi en accord avec les résultats de [14]. Il observe enfin que pour une gamme de rapports de viscosité comprise entre $0.1 < p < 1$, le nombre capillaire critique est minimum, ce qui favorise la rupture des gouttes.

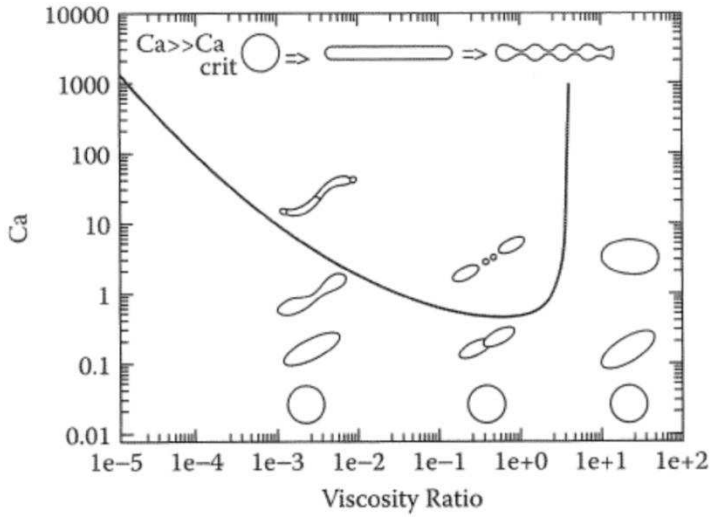


Figure 1:6. Courbe de Grace : évolution du nombre capillaire (Ca) en fonction du rapport des viscosités (p).[15]

Utracki[16] montre 4 formes possibles de déformation de gouttes suivant une relation entre Ca et Ca_{crit}. Pour $Ca < 0.1 * Ca_{crit}$ la goutte ne se déforme pas, pour $0.1 * Ca_{crit} < Ca < Ca_{crit}$ la goutte se déforme mais elle ne se rompt pas, pour $Ca_{crit} < Ca < 2 * Ca_{crit}$ la goute se déforme et se rompt en deux petites gouttelettes, et pour $Ca > 2 * Ca_{crit}$ la goutte se déforme prenant l'allure de longs filaments. Dans ce dernier cas où Ca est bien supérieur à Ca_{crit}, des instabilités capillaires peuvent apparaître à cause de forces interfaciales élevées détruisant les filaments en un ensemble de gouttelettes. Enfin, les travaux de De Brujin[17] ont permis par la suite de déterminer une expression empirique (éq. 1:11) afin d'obtenir la valeur du nombre capillaire critique :

$$\log(Ca_{crit}) = -0.506 - 0.0994 * \log(p) + 0.124 * (\log(p))^2 - \frac{0.00115}{\dot{\gamma}\log(p) - 0.6107} \qquad \text{éq. 1:11}$$

Les travaux exposés précédemment ont principalement porté sur des fluides en régime newtonien (viscosité constante à des différentes vitesses de cisaillement). Cependant la plupart des polymères à l'état fondu sont viscoélastiques et ont un comportement dit rhéofluidifiant, caractérisé par une baisse de la viscosité à des taux de cisaillement élevés.
De plus, ils ont été étudiés dans des conditions très diluées en négligeant les interactions inter-particules.

Cependant, le mélange de polymères à l'échelle industrielle se fait généralement à des fractions volumiques de phase dispersée qui ne permettent pas de considérer un régime dilué (différent d'une goutte isolée comme étudié précédemment). Les procédés de transformation auxquelles les mélanges des polymères sont soumis ont souvent une combinaison d'écoulements en cisaillement et élongationnel, donnant ainsi une complexité importante au comportement rhéologique, ce qui limite la compréhension de la formation des morphologies.
L'effet de ces paramètres sur la taille de goutte a donc été également étudié dans les conditions des procédés de transformation où **le mélange de polymères est à l'état fondu**.[18] Par exemple, à l'aide d'une extrudeuse bi-vis, une étude sur le mélange d'une phase élastomère éthylène-propylène dans une matrice de nylon et de polyester a permis de déterminer le rayon des gouttelettes (éq. 1:12).

$$R = \frac{\gamma_{12}}{\eta_m \dot{\gamma}} \left[\frac{\eta_d}{\eta_m}\right]^{\pm 0.84} \qquad \text{éq. 1:12}$$

Ici, la taille des gouttes dispersées est directement proportionnelle à la tension interfaciale mais aussi au rapport de viscosités à la puissance 0.84. Le signe de l'exposant employé est donc positif quand la valeur de η_d/η_m est supérieure à 1 et négatif quand elle est inférieure à 1. Ainsi, la taille des gouttes diminue avec la tension interfaciale et/ou lorsque le rapport de viscosités est proche de 1. Une modification à cette relation empirique proposée par Serpe[19] prend en compte les fractions volumiques de chacun des polymères ainsi que la coalescence des gouttelettes (éq. 1:13).

$$R = \frac{\gamma_{12}}{\eta_m \dot{\gamma}} \frac{(\eta_d/\eta_m)^{\pm 0.84}}{[1 - 4(\phi_d \phi_m)^{0.8}]} \qquad \text{éq. 1:13}$$

Avec ϕ_d et ϕ_m la fraction volumique de la phase dispersée et de la matrice respectivement. L'utilisation de ce nouveau paramètre prenant en compte des proportions du mélange permet de considérer l'interaction entre les gouttelettes de la phase dispersée lorsque la concentration de celle-ci augmente. Ainsi, lors d'un mélange à phase minoritaire concentrée, la taille des gouttes est pilotée par l'équilibre entre coalescence et rupture. Dans le cas simple d'une concentration « hautement » diluée, le terme $4(\phi_d \phi_m)^{0.8}$ de la relation (éq. 1:13) tend vers zéro et rejoint ainsi celle de Wu[20] (éq. 1:12), présentant la rupture comme phénomène dominant.

On constate donc que les paramètres principaux qui interviennent dans la formation des morphologies dans un mélange de polymères sont : la coalescence ou l'assemblage entre gouttes (cas contraire de la dilution), la tension interfaciale intervenant dans le nombre capillaire qui s'oppose à la déformation de la goutte (et ainsi à la dispersion de la phase minoritaire), la viscosité, le temps et la température du procédé ainsi que la vitesse de déformation ($\dot{\gamma}$, pour des sollicitations en cisaillement et en élongation). La morphologie finale résulte donc d'un équilibre dynamique entre rupture de goutte et coalescence avec des effets interfaciaux et viscoélastiques. La taille caractéristique des domaines résultants de ces mélanges à deux constituants immiscibles est de l'ordre de 1 à 10 μm. Le contrôle du développement de la morphologie et de la taille de ses domaines ainsi que de leur dispersion dans la matrice a un rôle fondamental puisque c'est de ces paramètres que vont dépendre les propriétés du matériau résultant. Rendre les domaines les plus petits que possible est en général recherché pour améliorer les interactions entre phases en augmentant le rapport surface sur volume à concentration constante.[21]–[23] Afin de diminuer la taille des domaines formés lors du mélange, des agents de compatibilisation peuvent ainsi être ajoutés en tant que troisième constituant du mélange. Ces compatibilisants permettent de diminuer la tension interfaciale entre les deux polymères et ainsi d'atteindre une stabilisation de la surface en réduisant la taille de goutte et empêchant la coalescence. Le mélange résultant permet ainsi d'obtenir des gouttes de tailles caractéristiques de l'ordre du micron ou moins. Dans la majorité des cas, les compatibilisants sont des copolymères diblocs ou des copolymères greffés. Un des deux constituants du copolymère est de nature chimique compatible à celle de la matrice et l'autre l'est avec le polymère dispersé, sur le même principe de fonctionnement qu'un tensioactif. Pour résumer, la morphologie obtenue lors du mélange de polymères avec ou sans compatibilisants décrite par les travaux de Macosko et al.[24] est présentée sur la Figure 1:7.

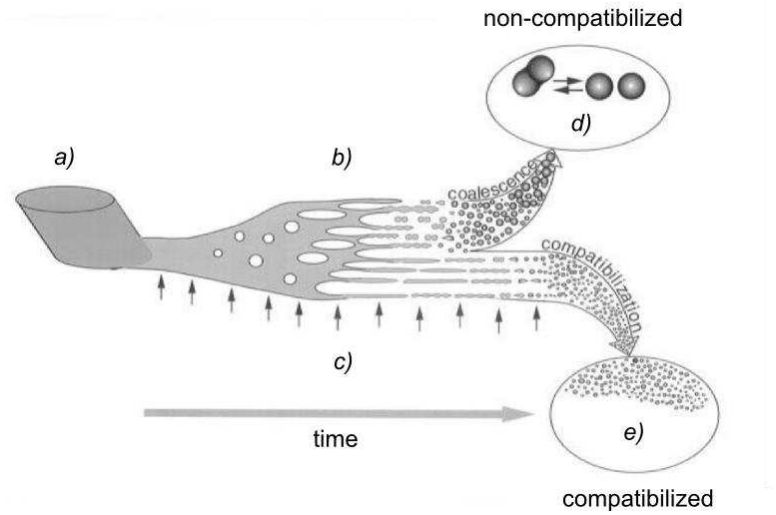


Figure 1:7. Evolution de la morphologie : (a) fondu du granulé de la phase dispersée, (b) inversion de phase, (c) diffusion du compatibilisant dans le mélange, (d) évolution des morphologies dans le cas non compatibilisé et (e) dans le cas compatibilisé avec empêchement de coalescence (adaptée de [24]).

Après avoir abordé les phénomènes qui interviennent dans la formation des principales morphologies d'un mélange immiscible des polymères, nous allons maintenant nous intéresser aux moyens de mise en œuvre qui permettent ce mélangeage.

1.3 Les moyens de mise en œuvre

1.3.1 Généralités

La fabrication de mélanges de polymères immiscibles a lieu généralement par un fort mélangeage de l'ensemble des polymères à l'état fondu.[1] Dans la partie précédente, on a principalement abordé les paramètres « matériaux » qui influent sur la morphologie résultante du mélange. Cependant, pour atteindre cette morphologie, d'autres facteurs externes tels que les paramètres « procédés » jouent aussi un rôle important. Par exemple, la transformation d'une morphologie nodulaire en une morphologie fibrillaire dépend des viscosités des deux phases constituant le mélange (et de l'élasticité de la matrice qui doit être supérieure afin de pouvoir déformer les nodules[25]) mais aussi de la nature de l'écoulement appliqué (un écoulement élongationnel s'avère plus favorable pour créer des fibres à partir des nodules de la phase minoritaire du mélange).[15]

Le mélange doit donc être soumis à des sollicitations importantes lors du procédé de transformation, généralement *via* une combinaison d'écoulements élongationnel et en cisaillement. Les procédés de mise en œuvre les plus utilisés pour la fabrication d'un mélange de deux homopolymères sont donc l'extrusion simple et l'extrusion bi-vis. Une étude menée par Macosko[26] a montré comment obtenir et contrôler un grand nombre de morphologies métastables à partir des nodules *via* ces deux procédés. Le lien entre morphologie et propriétés est également exposé : la formation de lamelles améliore par exemple les propriétés barrière du matériau obtenu.

Nous allons dans la suite exposer brièvement un troisième procédé dérivé de l'extrusion, permettant d'obtenir à partir de deux polymères immiscibles un matériau structuré et constitué de couches alternées et continues. Il s'agit de la coextrusion multicouche.

1.3.2 La coextrusion multicouche

La coextrusion multicouche est un procédé dérivé de l'extrusion qui permet en une seule étape de combiner plusieurs polymères différents (de 2 à 5) grâce à un bloc de répartition afin d'obtenir un film continu constitué de couches alternées. Le film résultant est composé de plusieurs (typiquement de 1 à 10) couches alternées de chaque polymère et son épaisseur (généralement de l'ordre du millimètre) permet ainsi d'obtenir des couches de taille allant de quelques centaines à quelques dizaines de microns. Le matériau obtenu par ce procédé permet aussi d'associer les propriétés de chacun des polymères utilisés.[27], [28] Les développements de ce procédé ont permis par la suite d'augmenter le nombre possible de couches alternées au sein du film, et donc de diminuer leur épaisseur, grâce notamment à deux innovations. **La première**, développée par Schrenk[29] (Dow Chemical, Inc.), porte sur l'utilisation d'un nouveau bloc de répartition qui permet d'obtenir directement la structure multicouche. Il divise les deux flux principaux de polymères en plusieurs sous-flux grâce à une géométrie de peignes imbriqués, permettant d'obtenir une structure de couches uniformes en variant leurs épaisseurs. Cependant, ces blocs de répartition de géométrie complexe sont généralement difficiles à fabriquer et extrêmement onéreux. Cette avancée a permis par la suite de développer un bloc de répartition plus simple à fabriquer et plus versatile, dont la nouvelle géométrie permet d'obtenir un front de matière composé de trois couches alternées (A-B-A) directement à la sortie du bloc.

La deuxième innovation consiste en un élément appelé mélangeur statique qui se rajoute en fin du bloc de répartition. Plusieurs brevets[30]–[33] décrivent l'utilisation simultanée de ces deux dispositifs (un bloc de répartition et des mélangeurs statiques), et montrent l'intérêt et le développement de cette technique. Ce type de mélangeur est également appelé élément multiplicateur de couches (EMC, ou LME pour « Layer Multiplying Element »). Dans le cas des EMC, le front de matière est initialement divisé verticalement en produisant deux flux identiques. Chaque flux s'écoule ensuite dans une partie de l'élément où ils sont horizontalement « écrasés » lors du passage dans un convergent, puis bi-axialement « étirés » dans un divergent. Les deux flux sont enfin recombinés pour reformer un front de matière de la même épaisseur que l'initial, mais avec un nombre de couches multiplié par deux. La Figure 1:8 présente ce phénomène de multiplication de couches.

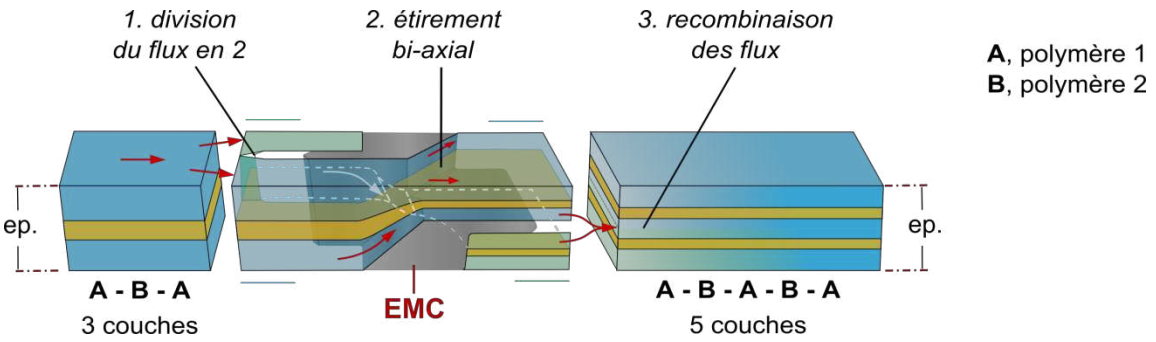


Figure 1:8. Principe de multiplication de couches lors du passage du front de matière par un élément multiplicateur de couches (EMC ou LME).

Plusieurs de ces éléments sont disposés en série à la sortie du bloc de répartition, permettant de multiplier le nombre de couches alternées lors du passage du front de matière par chaque EMC. Chaque nouvel EMC permet de multiplier le nombre de couches de la structure précédente selon la relation suivante (pour un flux initial de 3 couches A-B-A, avec A et B les deux polymères du mélange) :

$$N = 2^{n+1} + 1 \qquad \text{éq. 1:14}$$

Dans laquelle N et n sont respectivement le nombre total de couches alternées et le nombre d'EMC utilisés et disposés en série. Il est alors possible d'obtenir des films constitués d'un nombre de couches allant de 3 et 2049 pour un montage composé de 0 à 10 EMC. Cependant, le nombre de couches ne peut pas se multiplier indéfiniment et pour chaque couple de polymères il y a une épaisseur de couche critique et une limite d'EMC avant d'obtenir des instabilités (rupture de couches, effet d'expansion,…).

Un groupe de recherche de l'université Case Western Reserve, dirigé par Eric Baer et Anne Hiltner, s'est ensuite intéressé à ce procédé et a développé une ligne de coextrusion multinanocouche ou nanocouche.[34], [35] Le développement du procédé exposé ainsi que plusieurs améliorations leur ont permis de fabriquer des films constitués de couches régulières d'épaisseurs nanométriques.[35], [36] Plus récemment, ils ont renommé ce procédé en utilisant les termes de « forced assembly » (assemblage forcé), pour exprimer le fait que la combinaison des deux polymères s'effectue prioritairement de façon forcée par les écoulements.[37], [38]

Depuis, d'autres groupes de recherche se sont intéressés à ce procédé au vu de son potentiel en termes d'industrialisation et d'amélioration des propriétés du matériau, et de la flexibilité du montage de la ligne. Ceci offre la possibilité d'obtenir facilement des configurations différentes (mélange de plusieurs couples de polymères, grande gamme d'épaisseurs de couche, confinement géométrique d'un polymère dans un procédé en continu,…). Ainsi, des propriétés optiques[39]–[41], barrières[42]–[45] ou même électriques (alternant des couches chargées conductrices et des couches isolantes)[46] ou

diélectriques[47]–[50], ont été améliorées grâce aux structures multicouches de films coextrudés par rapport aux films obtenus par des moyens de mise en œuvre standard.

Dans la suite, nous allons nous intéresser plus spécifiquement aux copolymères à blocs. Ici, les mêmes équations, issues de la thermodynamique des mélanges s'appliquent, mais la présence de liaisons covalentes entre les entités (blocs) immiscibles vont conduire à une micro- (ou nano-) séparation de phase, dont la morphologie peut également être prédite *via* la thermodynamique.

2 Les copolymères à blocs

Les copolymères à blocs (BCP) sont des macromolécules composées de deux (ou plus) blocs d'homopolymères, généralement immiscibles et reliés entre eux par une liaison covalente. Le progrès des différentes techniques de synthèse de polymères a permis de créer une grande gamme de BCP. Les liaisons covalentes empêchent la macro-séparation de phase décrite dans la partie 1, et donc sont à l'origine de la diminution de la taille des domaines du mélange, produisant ainsi des phases de dimensions nanométriques pour chaque homopolymère. Les architectures principales des BCP sont illustrées dans la Figure 1:9.

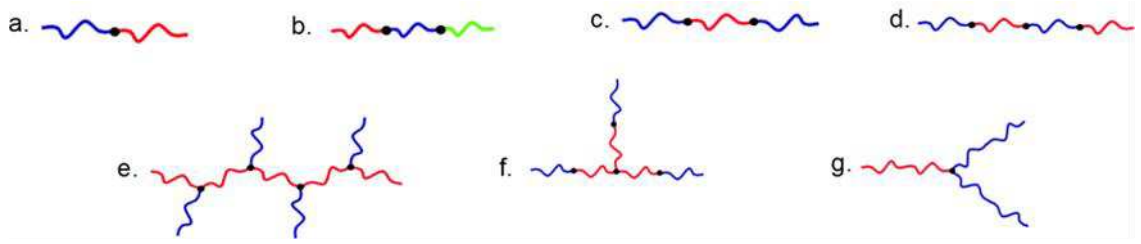


Figure 1:9 Architectures de copolymères à blocs : (a) diblocs AB, (b) triblocs ABC, (c) triblocs ABA, (d) multiblocs A_nB_m alternés ou aléatoires, (e) greffés et (f) en étoile $(AB)_n$ ou (g) A_nB_m

2.1 Micro-séparation des phases

Une micro-séparation de phases génère des morphologies bien définies grâce à l'arrangement ordonné des chaînes de polymères : on parle alors d'auto-assemblage. Les BCP peuvent donc créer un certain nombre de structures complexes à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Ces morphologies dépendent principalement de la taille des chaînes, de la fraction volumique de chaque homopolymère et de leur degré d'affinité. On va distinguer dans la suite deux catégories de copolymères : les copolymères diblocs et les copolymères triblocs. Pour les premiers, le motif homopolymère A-homopolymère B, noté A-b-B, est répété périodiquement. Les copolymères triblocs, quant à eux, se divisent en deux sous-catégories. Pour la première, le tribloc est constitué d'homopolymères A et B, conduisant à une structure de type A-b-B-b-A. La seconde catégorie est celle dont les trois blocs sont constitués d'homopolymères différents, notés A-b-B-b-C.

2.2 Les copolymères diblocs

L'organisation régulière de chacun des deux blocs permet l'obtention d'une structure finale périodique. Pour le cas idéal d'un copolymère dibloc dont chaque homopolymère a une $Đ$ égale à 1, les différentes morphologies que le matériau peut générer sont schématisées dans la Figure 1:10.

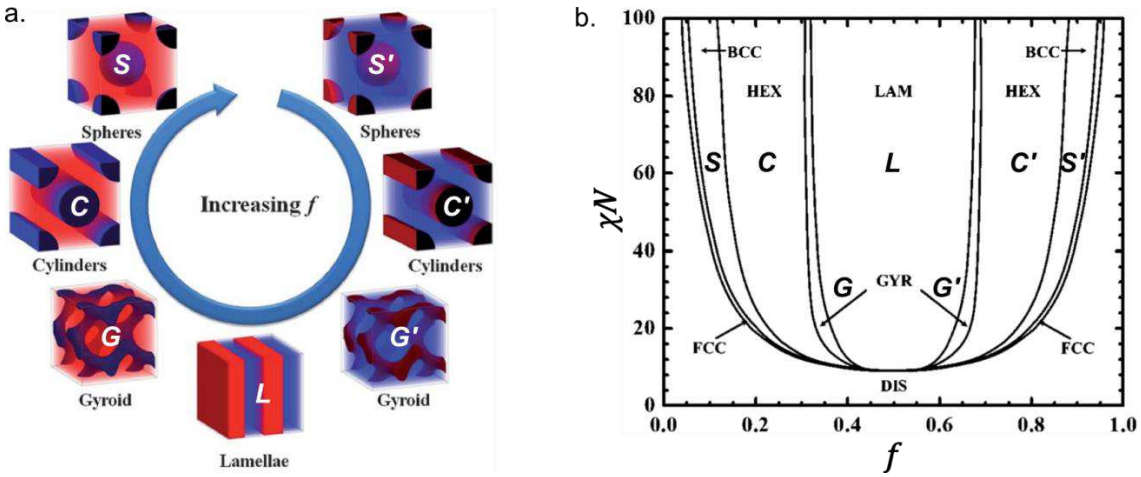


Figure 1:10. (a) Morphologies des copolymères diblocs et (b) diagramme de phase théorique de ses structures (adaptée de [51]).

Ces micro-domaines résultent des deux contributions d'énergie décrites par la relation de Helmholtz (éq. 1:1). Une contribution énergétique qui est représentée par le paramètre d'interaction entre les deux motifs A et B (χ_{AB}) et une contribution entropique qui est inversement proportionnelle au nombre total de motifs de répétition N. La ségrégation du système est alors définie par le produit $\chi_{AB}N$. La Figure 1:10b montre le diagramme de phase théorique d'un copolymère dibloc. Dans cet exemple, la limite de ségrégation faible est atteinte pour une valeur proche de 10 et détermine la transition de micro-séparation de phases (MST) au cours de laquelle le système subit une décomposition spinodale.[52] Lorsque la valeur de $\chi_{AB}N$ augmente, le mélange désordonné et uniforme produit une multitude de regroupements sphériques désordonnés suivi d'une phase de nucléation-croissance[53] lors de la transition ordre-désordre (ODT) afin de former des micro-domaines à interfaces larges. Le système est ainsi ordonné mais les chaînes ne sont pas complètement étirées. Lorsque $\chi_{AB}N \gg 10$ le dibloc passe en régime de ségrégation forte, l'épaisseur des interfaces se réduit jusqu'à devenir très étroite correspondant à la limite de ségrégation forte. Les chaînes sont bien étirées avec des domaines clairement définis.

Le copolymère dibloc est dit symétrique lorsque les volumes molaires des blocs A et B sont égaux et donc les fractions volumiques f des deux constituants sont égales à 0.5. Ces blocs étant immiscibles, les forces de répulsion obligent les chaînes de chaque homopolymère à s'organiser de manière à minimiser ces contacts. Le lien chimique entre A et B conduit donc nécessairement à une

répulsion localisée à l'interface entre ces domaines pendant que le reste des chaînes va tenter de s'éloigner. Les blocs de l'homopolymère A et de l'homopolymère B vont donc s'étirer perpendiculairement à l'interface afin de la rendre la plus réduite possible. Cette dynamique de répulsion et d'étirement conduit à une morphologie lamellaire.[54]

Les autres morphologies observées proviennent d'une rupture de la symétrie entre la longueur des blocs A et B. Un bloc A ayant une fraction volumique supérieure à celle du bloc B, les blocs vont toujours s'étirer de façon égale afin de conserver une interface plane. Les contraintes entropiques seront alors d'autant plus importantes que le bloc A est long. Par conséquent, pour limiter ces contraintes et autoriser les conformations du bloc A, l'interface entre les blocs A et B devient courbée. Ce phénomène est illustré dans la Figure 1:11.

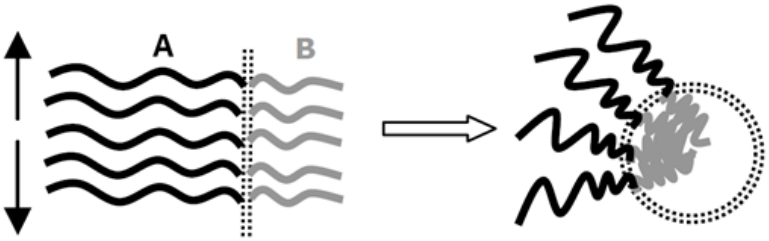


Figure 1:11. Schématisation du phénomène de courbure dans les systèmes de copolymères non symétriques.[55]

Le diagramme de phase des copolymères diblocs illustré dans la Figure 1:10b montre que pour un mélange thermodynamiquement stable d'un système de copolymères non symétriques, les morphologies évoluent de la façon suivante : avec une fraction volumique faible du bloc A par rapport à celle du bloc B, une morphologie de type sphères arrangées en structure cubique à faces centrées (FCC, « Face-Centered Cubic ») a lieu. Lors de l'augmentation de la fraction volumique du bloc A, les chaînes s'organisent pour créer des sphères ordonnées en structure cubique centrée (BCC, « Body-Centered Cubic ») conduisant à la création de cylindres agencés de manière hexagonale (HEX) et des doubles gyroïdes jusqu'à la formation de lamelles à fractions volumiques égales. Le phénomène d'inversion de phase observé précédemment pour les mélanges macroscopiques est aussi présent pour la séparation de micro-phases des copolymères diblocs lorsque f dépasse la valeur de 0.5.

2.2.1 Génération des diagrammes de phase

Le diagramme de phase théorique illustré dans la Figure 1:10b peut en réalité subir certaines modifications. Il a été exposé précédemment que les morphologies qu'un système de mélange immiscible d'homopolymères peut atteindre dépendent de plusieurs paramètres liés au matériau et au procédé. Dans le cas des BCP, la détermination des morphologies décrites dans la Figure 1:10 peuvent également être modifiées par des paramètres intrinsèques ou extrinsèques. La Figure 1:12 illustre le diagramme de phase du dibloc poly(isoprène-*b*-styrène) (PI-*b*-PS) obtenu expérimentalement par Khandpur et al.[56] dans lequel on observe une cinquième microstructure possible : des lamelles

perforées (HPL). Cette morphologie a été obtenue avec du PI-*b*-PS sous une sollicitation en cisaillement lors d'essais mécaniques par rhéométrie. On peut donc constater que même s'il existe une ressemblance entre les diagrammes de phase théorique et expérimental d'un système de copolymères dibloc, certaines différences peuvent exister notamment à proximité des transitions ODT et ordre-ordre (OOT).

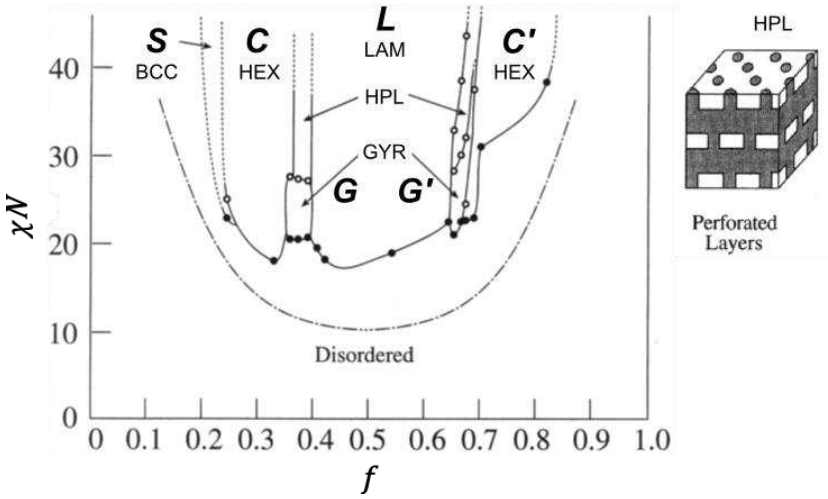


Figure 1:12. Diagramme de phase expérimental du dibloc (PI-*b*-PS). S = sphères, C = cylindres, L = lamelles et G = gyroïdes. Les points noirs et les cercles vides représentent les transitions ODT et OOT respectivement. La ligne discontinue représente la prédiction théorique des transitions ODT pour le même système.[56]

Des outils numériques sont donc souvent utilisés afin de prédire ou d'identifier de nouvelles morphologies, quand des paramètres tels que la dispersité des blocs ou la proportion des homopolymères dans le copolymère varient. En incluant ces paramètres, les équations thermodynamiques régissant le comportement des BCP ou d'un mélange de polymères immiscibles deviennent extrêmement complexes. Il est donc souvent proposé une résolution numérique par approximation dite de champ moyen (ou MF, « mean field ») qui permet de calculer quantitativement des énergies libres, des profils de composition et des conformations de chaines.[57] Cette approximation permet d'étudier le comportement de modèles complexes en simplifiant toutes les interactions dans le système par un seul terme où tous les éléments interagissent avec un seul milieu. L'avantage majeur de résolution de problèmes par approximation MF est qu'il fournit des informations utiles sur les propriétés et le comportement de systèmes complexes pour un coût de calcul relativement faible. La mise en œuvre numérique de cette approche, introduite par Helfand et al.[58]–[64] au cours des années 1970, est appelée théorie de champ auto-cohérente (SCFT, « Self-consistent field theory ») et permet de déterminer les états d'énergie minimaux correspondants à l'équilibre thermodynamique au sein d'un système tel que celui des BCP. Cependant, l'hypothèse de Helfand d'une épaisseur d'interface négligeable ne permettait pas d'expliquer les transitions ODT et OOT observées expérimentalement. Leibler[52] a par la suite résolu ce problème dans le régime de ségrégation faible

et Matsen and Schick[65] ont unifié les théories SCFT des deux régimes, ce qui permet aujourd'hui de tracer les diagrammes de phase en accord avec les observations expérimentales.

2.2.2 L'influence de la polydispersité

En utilisant la théorie SCFT, Matsen[66] a étudié l'influence de la dispersité des blocs sur les morphologies. Le diagramme de phase issu de cette étude est présenté dans la Figure 1:13a.

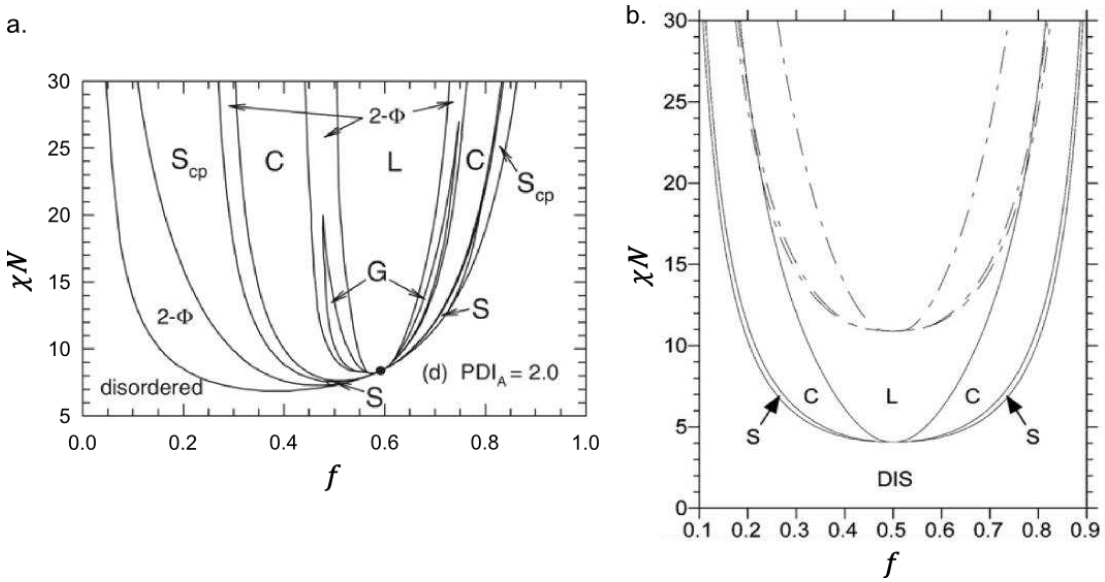


Figure 1:13. Diagramme de phase d'un polymère dibloc A-b-B basé sur des simulations SCFT avec (a) la dispersité du bloc A égale à 2 et (b) la dispersité du bloc A et du bloc B égales, avec une valeur de 1 (traits en pointillé) et à une valeur de 2 (traits continus).[66], [67]

Dans le premier diagramme, la dispersité du bloc A est deux fois plus importante que celle du bloc B. À la différence du diagramme de phase classique (Figure 1:10b), on observe de nouvelles régions de transition entre les morphologies stables dans lesquelles cohabitent les deux morphologies adjacentes. Ces régions sont nommées $2 - \Phi$ dans le diagramme.

Des études numériques et expérimentales réalisées par Lynd and Hillmyer[67], [68] ont également montré l'influence de $Đ$ sur la micro-séparation de phases d'un copolymère dibloc. La Figure 1:13b montre un diagramme de phase théorique issu des résultats de Burger et al.[69], [70] dans lequel la limite de ségrégation faible diminue à une valeur proche de $\chi_{AB}N = 4$ lorsque les dispersités des deux blocs sont égales à 2. En utilisant un poly(éthylène-*alt*-propylène-*b*-DL-lactide) (PE-*alt*-PP-*b*-PDLLA) avec différents degrés de $Đ$ du deuxième bloc (PDLLA), ils ont observé expérimentalement que lorsque $Đ$ augmente des structures avec une courbure interfaciale plus importante prédominent, et lorsque $Đ$ diminue des structures avec une courbure interfaciale moins importante apparaissent. Ceci s'explique par la variation de la taille des chaînes du bloc dispersé, ce qui diminue leur capacité à s'étirer.[71] Pour des diblocs non symétriques ($f \neq 0.5$) ils ont également observé une influence de la dispersité sur la ODT du PE-*alt*-PP-*b*-PDLLA mais aussi du poly(styrène-*b*-isoprène) (PS-*b*-PI).

Lorsque la dispersité de la phase minoritaire est importante, la limite de ségrégation faible du système diminue avec la ODT, et lorsque la dispersité de la phase majoritaire est importante, la limite de ségrégation faible du système augmente avec la ODT.[72]

D'autres travaux expérimentaux portant sur l'étude de la micro-séparation de phases des copolymères diblocs ont été réalisés par Ruzette et al.[73] Ils ont synthétisé des diblocs constitués de poly(métacrylate de méthyle) (PMMA) et de poly(acrylate de butyle) (PBA) (PMMA-*b*-PBA, ici appelé dibloc MBA) à fractions de PMMA comprises entre 47 et 84%. Dans ce cas, la dispersité du bloc PBA est comprise entre 1,2 et 1,5, et celle du dibloc PMMA-*b*-PBA entre 1,4 et 2. Ces diblocs s'organisent suivant des morphologies de type cylindre, lamelle ou sphère lorsque la teneur en PMMA augmente. Cependant, ici les morphologies ne suivent pas l'évolution classique, en fonction des proportions, du cas idéal d'un dibloc monodisperse. La structure lamellaire s'obtient alors pour un taux de PMMA entre 55 et 65 %, tandis que le dibloc parfaitement symétrique produit des micelles cylindriques de PMMA avec un faible ordre à longue distance. Ces résultats sont montrés sur le Tableau 1:1.

Tableau 1:1. L'influence des différentes proportions du dibloc MBA sur la morphologie (adapté de [73]).

Dibloc	PMMA (vol %)	Đ (PBA)	Đ (MBA)	Morphologie
MBA 85	84	1.3	1.6	Sphère
MBA 60	58	1.5	2.0	Lamelle
MBA 53	51	1.2	1.4	Cylindre
MBA 49	47	1.5	1.8	Cylindre

D'autres caractérisations ont permis d'observer que la morphologie lamellaire du dibloc PMMA-*b*-PBA était la seule structure bien ordonnée sur des longues distances.

2.3 Les copolymères triblocs

2.3.1 Les copolymères triblocs ABA

Les copolymères triblocs de type A-b-B-b-A (Figure 1:9c) présentent un comportement thermodynamique proche des copolymères diblocs A-b-B et adoptent donc des morphologies similaires. Il existe tout de même une différence entre ces deux types de copolymères concernant la conformation de ses blocs.[74], [75] Les copolymères diblocs ne possédant que des blocs terminaux, ils prennent toujours une conformation de type « queue » (Figure 1:14a) qui lie un domaine A à un domaine B.

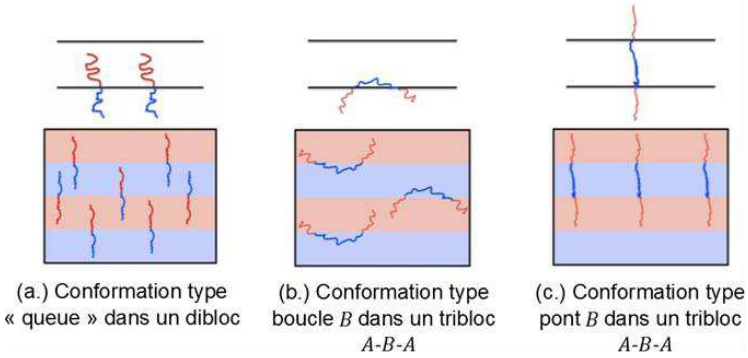


Figure 1:14. Schématisation des différentes conformations d'un copolymère.[74], [75]

À la différence d'un dibloc, un copolymère tribloc possède un bloc central. Ce bloc permet au copolymère tribloc d'adopter des conformations de type « boucle » (Figure 1:14b) pour des cas où les deux blocs terminaux se situent dans le même domaine B, ou une conformation de type « pont » qui relie deux domaines B (Figure 1:14c). Cette diversité d'architectures des molécules a une influence sur l'alignement des micro-domaines en écoulement, et peut donc avoir un rôle prépondérant sur les propriétés matériaux telles que la viscoélasticité et la résistance mécanique[74] ou même diélectriques[75], selon la proportion de ponts formés.

Il est donc important de noter que les morphologies des triblocs A-b-B-b-A sont comparables à celles des diblocs mais avec certaines variations.

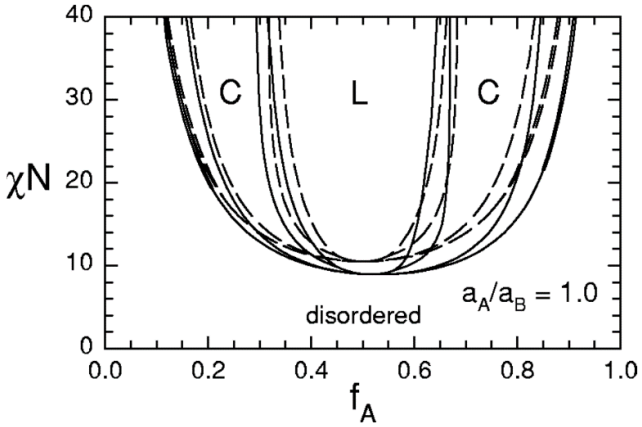


Figure 1:15. Diagrammes de phase (a) d'un copolymère dibloc (courbes pointillées) et (b) d'un copolymère tribloc symétrique (A-b-B-b-A) (courbes continues). Chaque homopolymère a $Đ$ égale à 1.[76]

Matsen and Thomson[76] ont montré ces variations en étudiant les diagrammes de phase d'un dibloc (comme celui théorique montré dans la Figure 1:10b) et d'un tribloc symétrique. La Figure 1:15 permet de comparer les deux diagrammes de phase pour le cas de BCP constitués d'homopolymères monodisperses ($Đ = 1$). Dans le régime de ségrégation forte, on constate une similitude entre les deux diagrammes de phase avec des morphologies lamellaire pour les BCP symétriques ($f = 0.5$) et cylindrique ou sphérique pour les non symétriques. Cependant la ODT du tribloc est réduite en comparaison à celle du dibloc. Ce phénomène vient du fait que dans le régime faiblement ségrégé le

bloc B d'un dibloc A-b-B pourra interpénétrer les domaines riches en A plus facilement, lors du micro-mélange, que pour celui du tribloc A-b-B-b-A.

2.3.2 Exemple d'application d'un tribloc ABA : le M-A-M

L'ajout d'une phase élastomère à un thermoplastique est souvent utilisé afin d'améliorer certaines des propriétés mécaniques du mélange résultant. En effet, la phase élastomère ayant une température de transition vitreuse (T_g) bien plus basse que celle de la matrice, l'ajout en faible proportion permet d'améliorer la résistance au choc et à la rupture des matériaux fragiles. Un des mélanges les plus connus est le polystyrène choc (HIPS, « High Impact Polystyrene »), dans lequel on a ajouté au polystyrène fragile un élastomère, le polybutadiène (PB). Le mélange obtenu, qui possède une morphologie de la phase dispersée du type « salami » avec une taille optimale pour sa tenue aux chocs comprise entre 1 et 3 microns, est alors plus ductile que le polystyrène seul.[77] En contrepartie, la transparence du polystyrène est perdue à cause de l'ajout de l'élastomère, les indices de réfraction du PS et du PB étant différents. Dans le cas d'une autre matrice relativement fragile, le PMMA, des renforts avec des polymères élastomères peuvent également être utilisés pour améliorer sa ductilité.[78], [79] Le PMMA est un matériau amorphe présentant de très bonnes propriétés optiques ainsi qu'une bonne résistance au vieillissement, ce qui le rend très intéressant pour des applications telles que la fabrication des optiques de voiture, des boîtiers d'emballage, des lentilles ou des vitres. Cependant, la morphologie du type salami utilisée pour le PS ne convient pas pour le cas d'une matrice en PMMA (où il est en général important de conserver les propriétés optiques) puisque la taille de la phase dispersée (quelques microns) est beaucoup plus importante que la longueur d'onde de la lumière visible ($< 380\,nm$) ce qui diminuerait fortement sa transparence et son indice de réfraction ($n_{PMMA} = 1.49$). Plusieurs voies ont été alors étudiées afin de rendre ce matériau fragile plus ductile tout en gardant ses bonnes propriétés optiques. La première, employée depuis plus de 30 ans, consiste à utiliser des particules de renfort à base d'élastomère composées de trois couches : un cœur en PMMA, une couche d'élastomère (généralement un copolymère styrène et d'acrylate de butyle (St-BA)) et une couche externe de PMMA.[80]–[85] La présence de ces particules au sein de la matrice provoque des concentrations de contraintes favorisant des mécanismes de déformation tels que la déformation plastique et les bandes de cisaillement. Ces mécanismes sont forts consommateurs d'énergie et améliorent la ténacité du matériau.[84], [86], [87] Cependant, afin d'élargir le domaine d'applications et d'améliorer encore plus sa tenue au choc, un autre type de particules composées de 4 couches est également utilisé. La couche supplémentaire est constituée d'un copolymère greffé de PMMA-PBA, permettant d'introduire un élastomère de plus basse T_g (d'environ $-50\,°C$) dans le but d'améliorer la performance à haute vitesse et de garder une bonne adhésion avec la matrice. Ces particules ont une morphologie cœur-écorce-écorce et une taille de l'ordre de 250 à 300 nanomètres, taille qui permet de maintenir le bon indice de réfraction du PMMA. La deuxième consiste à modifier

la composition chimique de la matrice par l'ajout d'éthyle acrylate (EA) favorisant sa déformation plastique et rendant ainsi le matériau plus ductile. Une voie combinant ces deux premières options a également été explorée.[88]

La dernière voie étudiée se base sur l'ajout de BCP dans la matrice du PMMA. Les copolymères triblocs constitués d'un bloc central élastomère tel que le poly(méthacrylate de méthyl-*b*-acrylate de butyle-*b*-méthacrylate de méthyl) (MAM) peuvent être utilisés afin d'améliorer principalement la résistance aux chocs. Ce tribloc est obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) qui dépend d'un équilibre thermodynamique entre les espèces actives et les espèces dormantes mettant en jeu un radical nitroxyde mediateur capable de se lier de façon covalente et réversible avec les chaînes radicalaires en croissance.[89] L'efficacité de cette technique de polymérisation a été démontrée avec les monomères acryliques et permet de mettre en œuvre des triblocs MAM, en liant deux blocs de PMMA sur un bloc de PBA, par un procédé continu en masse diminuant ainsi le nombre d'étapes et les coûts de fabrication.[90]–[92] Cette troisième voie est alors la plus intéressante puisqu'elle permet d'obtenir une taille de domaine de phase élastomère plus petite dans une matrice de PMMA et pour un coût plus faible. Les travaux de Lalande et al.[88], [93] ont permis d'élucider l'influence de la masse molaire et du taux de PMMA sur les propriétés mécaniques de ce BCP. La synthèse du MAM avec $M_n > 100\ kg/mol$, un taux de PMMA $< 65\ \%$ et une étape de « strippage » préalable au bloc PBA (enlèvement du BA résiduel avant la synthèse avec les blocs de PMMA), a permis d'améliorer son comportement ductile en traction ainsi que sa résistance au choc lors d'un essai Charpy sur éprouvette entaillé (6 kJ/m^2), même supérieure à celle du PMMA renforcé à particules (5.5 kJ/m^2). Les triblocs MAM peuvent être également utilisés comme additifs pour le renforcement du PVC, du polycarbonate (PC) ou du poly(butylène téréphtalate) (PBT). À ce jour, les triblocs MAM de la gamme Nanostrength® de copolymères acryliques nanostructurés d'Arkema représentent un grand potentiel pour des applications haute performance dans divers secteurs d'activité, compte tenu de ses bonnes propriétés mécaniques (résistances aux chocs et à la rupture), de sa transparence (même à températures de l'ordre de 60 $°C$), de sa bonne résistance chimique et sa mise en forme aisée.[94], [95]

2.3.3 Les copolymères triblocs ABC

Ce copolymère diffère des deux précédents par l'introduction d'un troisième homopolymère qui vient former le bloc C. L'ajout d'un troisième bloc chimiquement différent des deux premiers augmente le nombre de morphologies possibles du copolymère. Ces morphologies dépendent essentiellement de trois facteurs : le premier concerne les deux fractions volumiques indépendantes ϕ_A et ϕ_B ; le second s'intéresse aux trois paramètres d'interaction χ_{AB}, χ_{BC} et χ_{AC} entre les blocs A/B et B/C liés et A/C non liés ; et le troisième dépend de l'ordre d'arrangement des blocs : A-*b*-B-*b*-C, A-*b*-C-*b*-B et B-*b*-A-*b*-C. A l'aide des valeurs de ces paramètres, Bates et Fredrickson[96] ont déterminé quelques-unes des morphologies possibles des copolymères triblocs A-*b*-B-*b*-C (Figure 1:16).

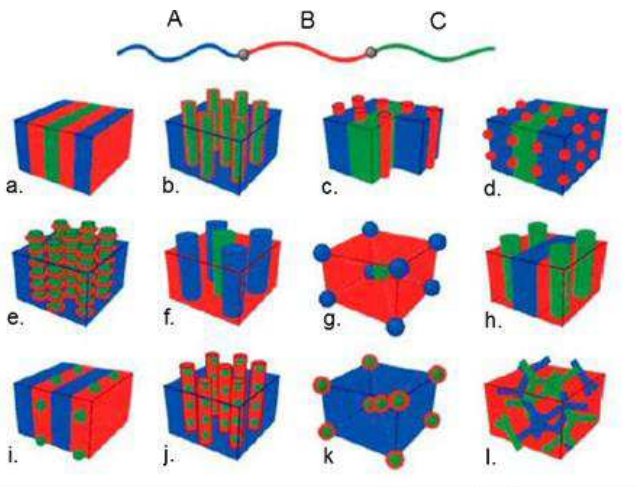


Figure 1:16. Morphologies des copolymères triblocs type $A - B - C$.[96]

Lorsque les fractions volumiques des trois copolymères sont équivalentes ($\phi_A = \phi_B = \phi_C$) et que les paramètres d'interaction sont similaires ($\chi_{AB} \approx \chi_{BC} \approx \chi_{AC}$), le copolymère adopte une conformation lamellaire. Chaque bloc A, B et C s'organise en lamelles successives comme illustré dans la Figure 1:16a. Quand les blocs terminaux A et C ont la même fraction volumique, le tribloc est dit « symétrique ». Si les paramètres d'interaction sont tels que $\chi_{AB} \approx \chi_{BC} < \chi_{AC}$, les blocs terminaux s'organisent de façon à diminuer les contacts entre A et C (Figure 1:16 f. g. et l.). À l'inverse, si $\chi_{AB} \approx \chi_{BC} > \chi_{AC}$, le bloc central B devient fortement incompatible avec les blocs terminaux. Par conséquent, dans le but de favoriser les contacts entre A et C, les domaines B se transforment en domaines discontinus. Plusieurs morphologies peuvent être générées : « cylindres aux parois » (cas c.), « sphères aux parois » (cas d.) et hélicoïdale (cas e.) schématisés dans la Figure 1:16. Lorsque les copolymères présentent une forte asymétrie en terme de composition ou que les paramètres d'interaction sont tels que $\chi_{AB} \ll \chi_{BC}$, les interfaces A/B et B/C subissent une modification de leur rayon de courbure tendant à diminuer la surface interfaciale B/C. Il en résulte des structures appelées « cœur écorce » exposées dans le cas k. de la Figure 1:16.

2.3.4 Exemple d'application d'un tribloc ABC : le S-B-M

L'association des propriétés de chacun des homopolymères qui forment un BCP *A-b-B-b-C* ainsi que les microstructures qui en découlent, rend ce type de triblocs potentiellement attractif pour des applications hautes performances. Comme détaillé précédemment, à grande échelle, les BCP sont généralement utilisés comme renforts au sein d'une matrice de polymère amorphe afin d'améliorer certaines de ses propriétés. Cependant, ils peuvent aussi être utilisés comme renfort au sein d'une matrice thermodurcissable. Dans ce cas, la structure finale et les morphologies obtenues ne dépendent pas seulement de la micro-séparation des phases du copolymère mais aussi de la réticulation du système. Les groupes de Bates[97]–[100], Mijovic[101] et Guo[102]–[104] ont étudié l'ajout de BCP (diblocs et triblocs) contenant blocs de poly(oxyéthylène) (PEO) dans des systèmes époxy. Les morphologies obtenues par ces études sont principalement de type vésicules ou sphères. Cependant,

pour un des mélanges du tribloc PEO-*b*-PPO-*b*-PEO (PPO : poly(phénylène oxyde)), une séparation de phases à la fois macroscopique et nanoscopique a été observée pendant la polymérisation (à $120\ °C$) due à l'immiscibilité d'un des blocs dans la matrice. Ces études ont permis de conclure que le cycle de réticulation de la matrice époxy joue un rôle important sur la structuration finale du matériau et que le phénomène de séparation de phases n'est pas seulement dépendant de la thermodynamique du BCP mais aussi de la cinétique de polymérisation de la matrice.

Un autre copolymère tribloc souvent utilisé comme renfort au sein d'une matrice époxy est le poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-méthacrylate de méthyle) (SBM). Comme présenté dans la partie précédente, les copolymères de type A-b-B-b-C peuvent s'organiser en structures plus complexes que les diblocs. Dans le cas du SBM, la structuration est fortement influencée par les forces répulsives entre le bloc central de polybutadiène (PB) et les blocs terminaux de PS et PMMA. La Figure 1:17 montre les différentes structures du SBM identifiées par le groupe de Stadler[105]–[108] en fonction de la fraction volumique des blocs.

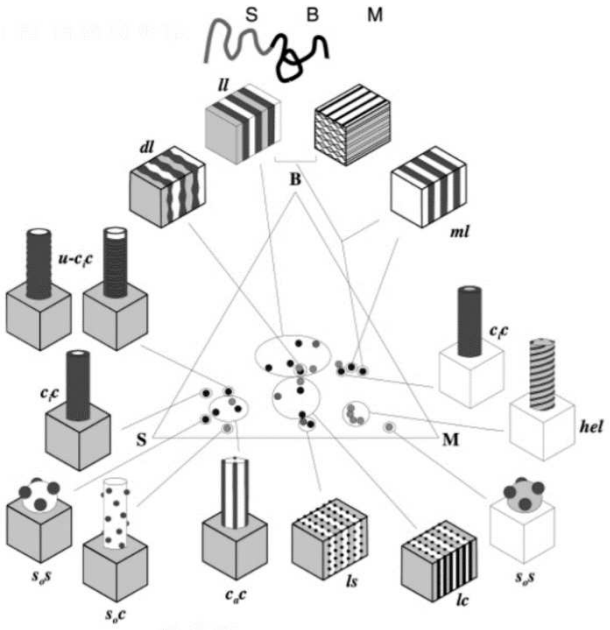


Figure 1:17. Schéma des morphologies connues pour les triblocs SBM en fonction en de la fraction volumique de chaque bloc.[108], [109]

Dans le but de générer des systèmes thermodurcissables nanostructurés, Ritzenthaler et al.[110], [111] ont utilisé le SBM dans deux systèmes époxy-diamine, composés d'époxy de diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) réticulé soit avec de la 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS) ou de la 4,4'-méthylène bis (MCDEA).

Dans ce cas, la miscibilité de chaque bloc est différente dans le précurseur DGEBA : le bloc PB est immiscible et conduit à une macro-séparation de phases, le bloc PS est partiellement miscible et présente un comportement UCST générant un mélange homogène à $T > 90\ °C$, et le bloc PMMA est totalement miscible dans le monomère époxyde. Le choix du durcisseur influence aussi la miscibilité

des blocs dans le système : la DDS empêche la miscibilité tandis que la MCDEA a tendance à la favoriser, le système DGEBA-DDS générant donc une macro-séparation de phases. Cette différence de comportement est expliquée par le fait que, pour le système DGEBA-MCDEA, le bloc PMMA reste miscible durant toute la réaction, tandis qu'il ne l'est que partiellement pour le système DGEBA-DDS empêchant la stabilisation du système et induisant ainsi la floculation des chaînes de SBM.

Ces études ont permis de conclure qu'il existe deux paramètres importants pour l'obtention de mélanges nanostructurés dans un système d'une matrice époxy à renfort de BCP. Le premier est la miscibilité totale d'au moins un des blocs, et le deuxième est la cinétique de réaction. En effet, lorsque la température à laquelle on réticule le système devient importante, la vitesse de la réaction de polymérisation augmente et le point de gel du système est atteint plus rapidement. Si aucun macro-domaine n'est formé avant le point de gel, il n'y aura pas de macro-séparation de phases du BCP. Cependant, le fait d'augmenter la température facilite la mobilité des chaînes favorisant la macro- ou micro-séparation de phases. Ritzenthaler et al.[111], [112] se sont également intéressés à la réponse mécanique de ces systèmes et ont montré que le renfort de matrice époxy est bien meilleur quand le mélange est nanostructuré. Ce comportement est dû à une meilleure adhésion entre les nanostructures dispersées et la matrice.

Les triblocs SBM appartiennent aussi à la gamme Nanostrength® de copolymères acryliques nanostructurés d'Arkema mais certains de ces grades ne sont plus produits aujourd'hui. Néanmoins plusieurs de ces BCP ont été utilisés dans des systèmes thermodurcissables nanostructurés pour des applications hautes performances (par exemple lors de la fabrication d'adhésifs, de revêtements ou de composites structurés) dans diverses secteurs d'activité tels que l'automobile, l'aéronautique, l'énergétique ou l'électronique.[113], [114]

Nous allons désormais nous intéresser à l'influence que certains paramètres externes peuvent avoir sur les morphologies des BCP spécifiées précédemment.

3 Effets de paramètres externes sur l'auto-assemblage

3.1 Le cisaillement

Dans la première partie de ce chapitre, on a observé que la sollicitation à laquelle un mélange binaire de polymères est soumis pendant sa mise en œuvre a un rôle important dans la morphologie adoptée par les deux phases. Ce paramètre externe peut également influencer l'auto-assemblage d'un système de BCP lors de sa mise en forme et donc sa morphologie. Des études ont principalement montré qu'une sollicitation mécanique extérieure modifiait l'orientation des micro-domaines. En effet, les structures générées par les BCP atteignent un degré d'alignement plus élevé sous l'effet d'une sollicitation en cisaillement.[115]–[119] Pour celles que sont déjà orientées, une réorganisation ou une déformation des domaines peuvent avoir lieu. Ce dernier phénomène, qui induit de nouvelles

phases énergétiquement moins stables, se produit lorsque la vitesse d'écoulement devient plus importante que le temps de relaxation du système.[120]–[122] Cette transition structurelle est habituellement accompagnée d'un effet de rhéofluidification.

La transition d'un état désordonné vers une morphologie lamellaire est également possible en appliquant une sollicitation continue en cisaillement : la vitesse de déformation augmente et permet d'atteindre la ODT. À des températures proches de cette transition, des lamelles se créent avec une orientation parallèle ou perpendiculaire à la direction de la sollicitation. Ainsi, la morphologie lamellaire sous une sollicitation par cisaillement de faible vitesse ou de faible fréquence adopte une orientation parallèle, avec l'axe normal aligné à la direction du gradient de vitesse (∇v). Cependant, la même morphologie sous une sollicitation par cisaillement à une vitesse de déformation élevée va conduire à une orientation perpendiculaire, avec l'axe normal positionné à 90° de la direction du gradient de vitesse et de la sollicitation. Pour le cas de sollicitations en cisaillement très importantes, la distance entre les lamelles diminue et un deuxième changement d'orientation peut avoir lieu pour revenir à des lamelles en orientation parallèle. Cependant, cette dernière transition peut être inhibée lors d'une sollicitation de grande amplitude. Une troisième configuration des lamelles en orientation transversale, avec l'axe normal aligné à la direction de la sollicitation, et considérée comme un état transitoire, a été également observée.[123] Ces orientations de la morphologie lamellaire sont schématisées sur la Figure 1:18a.

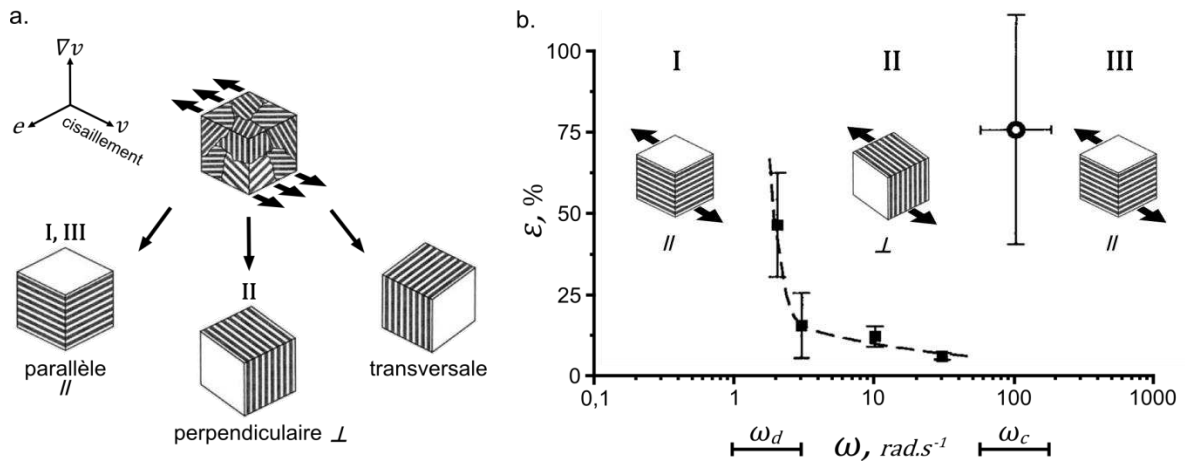


Figure 1:18. (a) Schématisation de l'orientation de lamelles sous cisaillement (plan de sollicitation : v, e) à des températures proches de la ODT pour les systèmes PEP-*b*-PEE[124] et PS-*b*-PI[119], [125] et (b) diagramme de la déformation (ε) en fonction de la sollicitation (vitesse angulaire, ω) pour le PS-*b*-PI montrant l'orientation de lamelles à de fréquences faibles (I), intermédiaires (II) et élevées (III), avec une transition à faible (ω_d) et forte (ω_c) sollicitation, (adaptée de [126]).

Les travaux de Koppi et al.[124] portant sur l'étude de la morphologie lamellaire du dibloc poly(éthylène-propylène-*b*-éthyléthylène) (PEP-*b*-PEE) ont montré expérimentalement les orientations parallèle et perpendiculaire de cette morphologie en variant l'amplitude du cisaillement ainsi que la température. Ils ont d'abord observé une orientation parallèle avec un changement d'orientation vers la

perpendiculaire lorsque la sollicitation devenait plus importante. Cependant, la transition inverse n'a pas été observée. D'autres études réalisées par le groupe de Wiesner[126]–[129] portant sur la morphologie lamellaire du dibloc poly(styrène-*b*-isoprène) (PS-*b*-PI) ont montré que l'orientation transversale n'est présente que lorsque le poids moléculaire est important. Ils attribuent ce fait aux contraintes mécaniques au sein du matériau, résultantes des enchevêtrements du bloc PI. Ils ont également observé un changement d'orientation des lamelles lorsque la fréquence de sollicitation diminue. La Figure 1:18b montre le diagramme de la déformation (ε) en fonction de la fréquence angulaire (ou pulsation) du cisaillement (ω) lors d'un essai de rhéométrie. Dans le régime III (fréquences élevées), les lamelles sont orientées en direction parallèle, du fait du contraste mécanique entre les blocs PS et PI. Dans le régime II, lorsque la vitesse angulaire diminue, l'interface lamellaire est détruite et réorganisée en lamelles orientées en direction perpendiculaire. Ce phénomène se produit dans un intervalle de pulsation ω_c (voir Figure 1:18b). Aux basses fréquences, dans un intervalle noté ω_d, l'interface lamellaire se réoriente pour revenir complètement en direction parallèle (régime I). Il est possible d'observer dans le diagramme comment la déformation augmente brutalement lors de la transition à ω_c.

En utilisant le même dibloc (PS-*b*-PI), Fredrickson et Bates[130] ont ensuite montré que pour des températures bien supérieures à la T_g du PS, l'orientation des lamelles devenait indépendante de ce contraste mécanique (dû à la densité d'enchevêtrements plus importante pour le PI) et que la proximité entre la T_g du PS et la ODT du PS-*b*-PI rendait ce système très sensible à la température. L'alignement des lamelles est obtenu par une étape initiale de déformation rapide suivie d'une deuxième plus lente ($\sim 1\ h$). Cependant, lors de la deuxième étape, des distributions bi-axiales résultant de la déformation rapide vont se transformer en une seule distribution uni-axiale avec une amélioration de l'orientation dans l'alignement final. Des structures bi-axiales ont été observées pour le PS-*b*-PI mais aussi pour le poly(styrène-*b*-éthylène-propylène) (PS-*b*-PEP).[127], [131] Ces structures favorisent la formation de bandes d'orientation différente (« kink bands ») avec des lamelles transversales pouvant être le résultat d'un flambement de lamelles perpendiculaires. La relaxation de la structure de ces bandes pendant un recuit produit une rotation lamellaire plutôt qu'une torsion, conduisant à une variété de structures défectueuses.[132] Deux exemples des structures de ces bandes sont exposés dans la Figure 1:19.

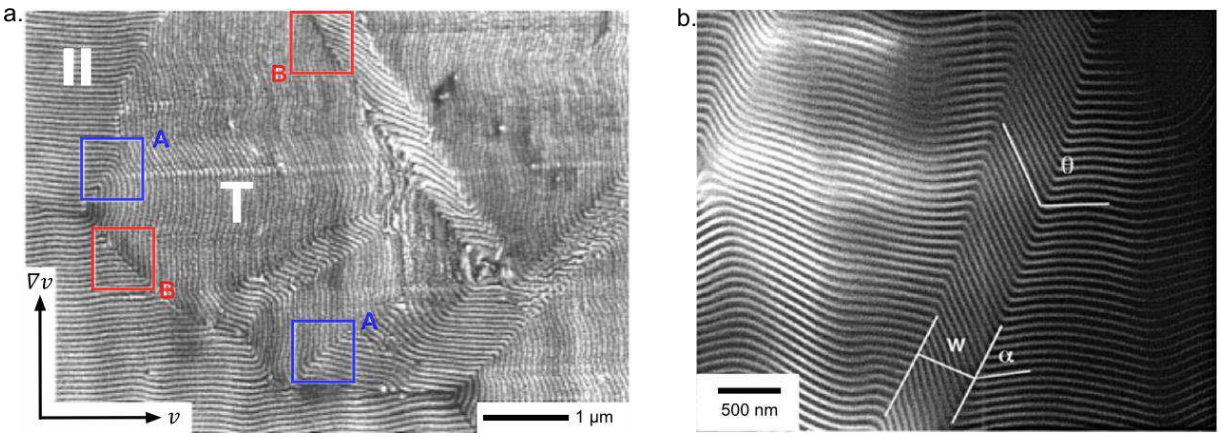


Figure 1:19. Images MET de la morphologie lamellaire du PS-*b*-PEP. (a) Structures bi-axiales en orientation parallèle (II) et transversale (T) avec des transitions continues (A) et discontinues (B) ainsi que des bandes d'orientation différente. (b) Une « kink band » isolée au sein d'un structure lamellaire en orientation parallèle.[132], [133]

La réponse mécanique de structures lamellaires bien orientées soumises à une sollicitation en traction uni-axiale a été étudiée pour le tribloc poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-styrène) (PS-*b*-PB-*b*-PS) à différentes températures.[134], [135] Lors d'une sollicitation dans la direction normale, les lamelles subissent des instabilités sous la forme d'ondulations au-delà d'une déformation critique (généralement faible). Pour des petites déformations et à des températures inférieures à la T_g du PS (état vitreux), la structure suit une inclinaison proche des irrégularités que facilite la création de « kink bands » qui se propagent de façon parallèle à la direction de traction. Cela conduit à l'ondulation des régions adjacentes jusqu'à repliement dans une structure de type chevron. Cependant, à des températures supérieures à la T_g du PS (état caoutchoutique), les lamelles se déforment suivant l'allongement macroscopique. Les instabilités d'ondulation ont été principalement observées à des températures proches de la T_g du PS où les deux blocs ont une viscoélasticité significative.

D'autres morphologies dérivées de la structure lamellaire ont été aussi observées lors de sollicitations en cisaillement à grandes amplitudes et faibles fréquences en utilisant des diblocs de polyoléfine. Des structures de lamelles perforées (HPL) et de lamelles modulées (HML) en dispositions hexagonales ont été obtenues dans les deux orientations : parallèle en chauffant depuis une très basse température et perpendiculaire en refroidissant depuis l'état désordonné.[136], [137] Il a été observé par la suite que, à la différence des lamelles perforées, des lamelles modulées sont une phase transitoire et non-stable thermodynamiquement.[65], [138], [139]

Décrivons brièvement le cas des autres structures. Lorsque l'on applique une faible sollicitation continue en cisaillement à la morphologie cylindrique, les cylindres deviennent parfaitement orientés dans la direction de la sollicitation (parallèle). L'orientation des cylindres peut devenir perpendiculaire lorsque la sollicitation, toujours appliquée dans la même direction, devient importante et le système proche de la ODT.[140] Cependant, il a été observé que cette dernière orientation amène

une perte de la stabilité du système générant des ruptures ou désordres des cylindres. Le groupe de Keller[141]–[143] a montré que l'extrusion peut être utilisée pour aligner macroscopiquement des micro-domaines cylindriques du tribloc PS-*b*-PB-*b*-PS. La Figure 1:20 montre des vues de transverse et latérale des structures cylindriques de ce tribloc alignées parallèlement à la direction de l'extrusion. Des cylindres en disposition hexagonale ont aussi été observés lors d'essais en cisaillement plan pour le même tribloc.[144], [145]

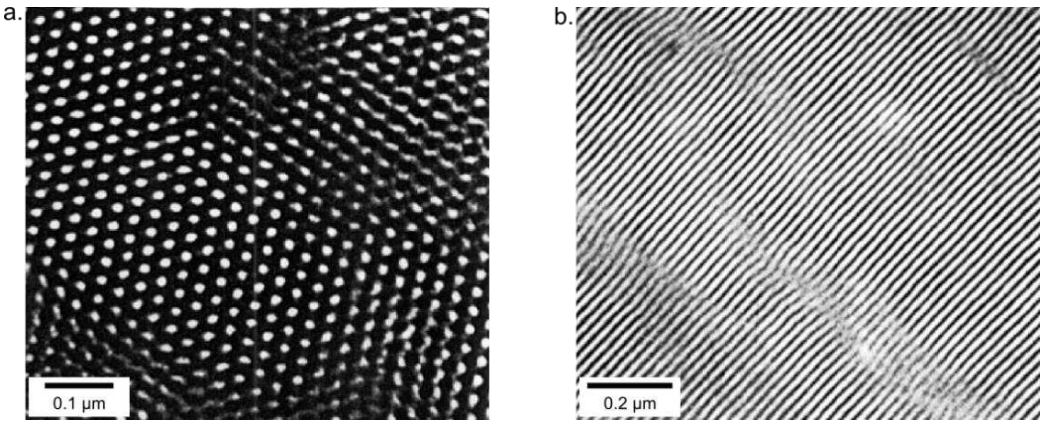


Figure 1:20. Images MET des structures cylindriques du PS-*b*-PB-*b*-PS alignées dans le direction de l'extrusion vues (a) transverse et (b) latérale.[142], [143]

Le dibloc PEP-*b*-PEE peut aussi s'auto-assembler en structures cylindriques ordonnées en disposition hexagonale lors d'une sollicitation sous cisaillement de grande amplitude.[146] Cependant, à des fractions volumiques du bloc PEP inferieures à 0,5 ($f_{PEP} < 0{,}5$), un degré élevé d'ordre est plus difficile à atteindre : la masse entre enchevêtrements du bloc PEE étant plus importante, orienter des cylindres de PEP dans une matrice rigide de PEE est plus difficile que pour la structure inverse.[130] Koppi[147] et Bates[148] ont observé que la structure du PEP-*b*-PEE évolue avec la température. À des déformations de grande amplitude et des températures comprises entre 157 et $162\,°C$, les cylindres ordonnés en disposition hexagonale vont s'orienter avec un degré d'alignement élevé au-dessus de la ODT. Lorsque le cisaillement est interrompu, des ondulations sur les cylindres apparaissent, conduisant à la génération et à la croissance des sphères également disposées hexagonalement jusqu'à la perte de l'arrangement ordonné. Cette transition de morphologie se fait par la coalescence entre les ondulations des cylindres, comme le montre la Figure 1:21.

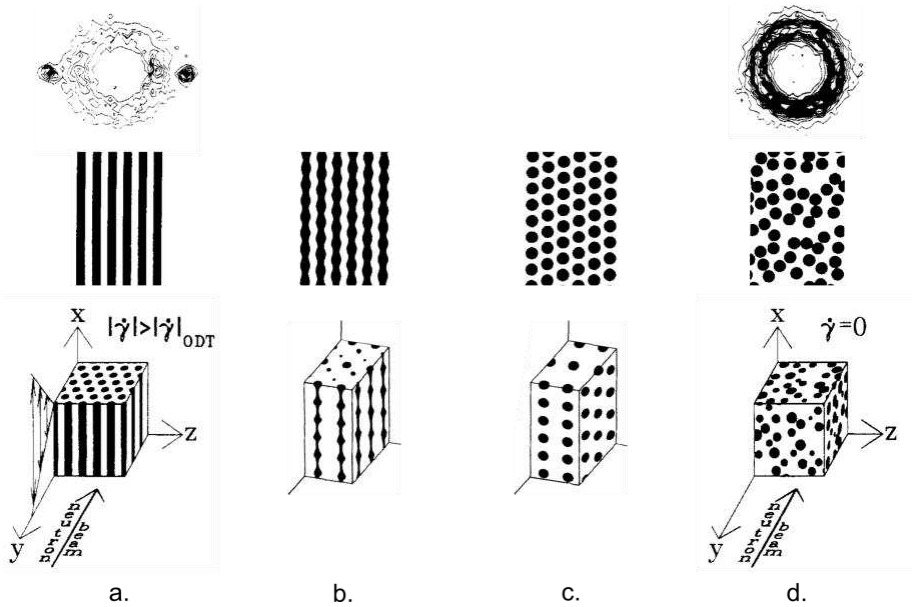


Figure 1:21. Transition de la morphologie du dibloc PEP-*b*-PEE à des températures comprises entre 157 et 162 °C : (a.) des cylindres disposées hexagonalement à des $\dot{\gamma}$ élevées et lorsque le cisaillement est interrompu (b.) des cylindres ondulés avec la croissance des sphères, (c.) des sphères disposées hexagonalement jusqu'à (d.) des sphères non arrangées.[147], [148]

La réponse mécanique des BCP à morphologie cylindrique a été aussi étudiée. Dans le cas du tribloc PS-*b*-PB-*b*-PS, la déformation en traction parallèle à l'axe d'alignement produit la rupture des cylindres, générant la création de structures allongées, tandis que la déformation en traction perpendiculaire entraîne le flambage des cylindres du PS.[149] Pour le cas du tribloc poly(styrène-*b*-éthylène-butadiène-*b*-styrène) (PS-*b*-PEB-*b*-PS), un comportement similaire a été observé lors d'une déformation en traction parallèle à l'axe des cylindres : d'abord, une réduction de la distance entre les domaines (~5 %) au-delà de la limite d'élasticité, suivie d'instabilités de la microstructure et de la rupture des cylindres à des grandes déformations ($\varepsilon \cong 300$ %) créant des structures allongées.[150], [151] Ces étapes de déformation sont représentées sur Figure 1:22. Des essais effectués avec un rhéomètre élongationnel ont permis d'observer que la réponse mécanique de ce tribloc est fortement anisotrope. À des températures inférieures à la T_g du PS, le module de conservation (G') est plus important dans la direction parallèle que dans la direction perpendiculaire. Cependant, cette anisotropie disparaît à des températures supérieures à la T_g du PS, en raison d'une orientation plus aléatoire des domaines, avec un module G' indépendant de la direction de déformation. Pour des essais dynamiques, il a été également constaté qu'à haute fréquence, la réponse mécanique est indépendante de l'orientation, alors qu'à basse fréquence le module G' est inférieur lors d'un cisaillement en direction parallèle par rapport à un cisaillement en direction perpendiculaire. Cela est dû à des temps de relaxation différents dans les deux directions pour le PS.[151]

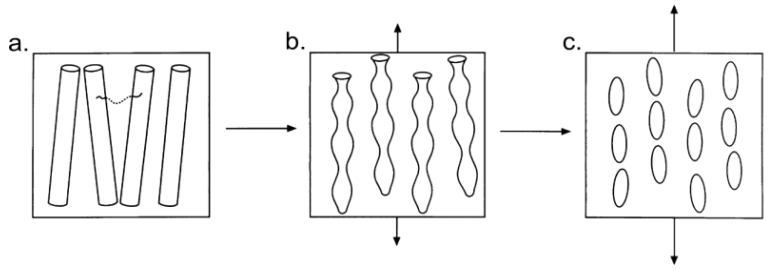


Figure 1:22. Schéma des transformations de la microstructure cylindrique du PS-*b*-PEB-*b*-PS lors d'un essai de traction en direction parallèle à l'orientation des domaines : (a) sans déformation, (b) instabilités dans les cylindres et (c) rupture à des grandes déformations.[150]

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'influence d'une déformation par cisaillement de grande amplitude, couplé à l'effet de la température, sur la microstructure locale des principales morphologies des BCP. Des morphologies et orientations thermodynamiquement stables peuvent être obtenues mais également des changements de morphologies ou des structures transitoires. Le Tableau 1:2 résume de manière non-exhaustive certains de ces changements.

Tableau 1:2. Changements de morphologies des BCP lors d'une sollicitation par cisaillement liée à de variations en température. S = sphères, C = cylindres, L = lamelles, G = gyroïdes, ML = lamelles modulées et PL = lamelles perforées. $\dot{\gamma}$ et ω sont respectivement les vitesses de déformation lors d'une sollicitation stationnaire (monotone) et oscillatoire (cyclique), ε est la déformation et amp l'amplitude.

Copolymère	Morph. initiale	Morph. finale	Conditions expérimentales	Réf.
PEP-*b*-PEE ($f = 0{,}65$)	L ($T1 = 80\,°C$)	HML ($T2 = 120\,°C$)	$T1 \rightarrow T2, \varepsilon = 100\,\%, \dot{\gamma} = 0.006\,s^{-1}$	[137]
	HML ($T2 = 120\,°C$)	HPL ($T3 = 140\,°C$)	$T2 \rightarrow T3, \dot{\gamma} = 0$	
	HPL ($T3 = 140\,°C$)	C ($T4 = 164\,°C$)	$T3 \rightarrow T4, \dot{\gamma} = 0$	
	C ($T4 = 164\,°C$)	C (HEX) ($T4 = 164\,°C$)	$T4, \varepsilon = 100\,\%, \dot{\gamma} = 0.03\,s^{-1}$	
PEP-*b*-PEE ($f = 0{,}77$)	Dis	C (HEX) ($T1 = 157\,°C$)	$T1, \varepsilon = 100\,\%, \dot{\gamma} = 6\,s^{-1}$	[147], [148]
	C (HEX) ($T1 = 157\,°C$)	S ($T1 = 157\,°C$)	$T1, \dot{\gamma} = 0$	
PS-*b*-PEP-*b*-PE (f~0,14)	S ($T1 = 90\,°C$)	C (HEX) ($T1 = 90\,°C$)	$T1$, évap. du solvant - laminage	[152]
S-*b*-EB-*b*-S-*b*-EB ($f = 0{,}20$)	S ($T1 = 150\,°C$)	C (HEX) ($T1 = 150\,°C$)	$T1 \rightarrow T2, \varepsilon = 100\,\%, \dot{\gamma} = 0.01\,s^{-1}$	[153]
PS-*b*-PB-*b*-PS ($f = 0{,}40$)	G ($T1 = 190\,°C$)	C (HEX) ($T1 = 190\,°C$)	$T1$, élongation plane	[154]
PS-*b*-PI ($f = 0{,}67$)	G ($T1 = 120\,°C$)	C (HEX) ($T1 = 120\,°C$)	$T1, \varepsilon = 120\,\%, \omega = 100\,rad.s^{-1}$	[155]
PS-*b*-PI ($f = 0{,}67$)	Dis	C (HEX) ($T1 = 160\,°C$)	$T1, amp = 100\,\%, \omega = 100\,rad.s^{-1}$	[156]
	C (HEX) ($T1 = 160\,°C$)	ML ($T2 = 100\,°C$)	$T1 \rightarrow T2, amp = 1\,\%, \omega = 1\,rad.s^{-1}$	

Ces résultats ont été principalement obtenus dans des régions à proximité de la transition ODT de la morphologie gyroïde sur le diagramme de phase, montrant ainsi que dans ses régions des variations en température lors d'une sollicitation en cisaillement peuvent plus facilement entraîner un changement de morphologie.

3.2 Le confinement

De façon générale, certaines propriétés des polymères peuvent varier drastiquement lorsqu'ils se trouvent sous confinement. Cette condition est vérifiée quand la longueur des macromolécules est du même ordre de grandeur que la taille du système qui la contient, générant ainsi une contrainte physique. Une des propriétés dont les variations sous confinement ont été le plus étudiées est la transition vitreuse. En effet, il existe une corrélation entre la T_g et la mobilité des chaînes lorsqu'un polymère est sous confinement. Pour le cas de films minces de polymère sur un substrat rigide (par exemple un substrat de silicium, Si), les interactions aux interfaces influent cette mobilité. Dans le cas des polymères amorphes, différents résultats ont été obtenus : par exemple, le PS et le PMMA montrent une diminution de leur T_g pour des films minces d'épaisseurs inferieures à $50\,nm$. Cependant, pour le dernier cas, cet effet s'inverse lorsque le substrat est revêtu d'une fine couche d'or, modifiant ainsi l'interface et conduisant à une augmentation de la T_g du PMMA.[157]–[159]

L'effet du confinement a été également étudié sur les morphologies des BCP. Deux paramètres importants sont à prendre en compte : les interfaces entre le BCP et le ou les milieux confineurs, et l'épaisseur du film. Kim et al.[160] et Knoll et al.[161] ont par exemple étudié expérimentalement la structuration du tribloc PS-*b*-PB-*b*-PS en film mince, obtenu par évaporation de solvant, en fonction de son épaisseur. La Figure 1:23 montre comment, pour des épaisseurs dont les dimensions correspondent à une ou deux couches de structures cylindriques, des changements de phase et d'orientation sont possibles alors que l'épaisseur varie très peu.

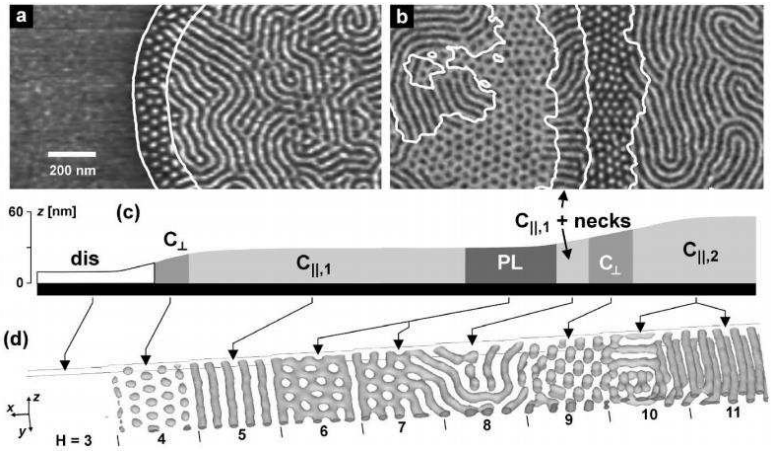


Figure 1:23. Evolution de la morphologie du PS-*b*-PB-*b*-PS en film mince sur un substrat de Si, en fonction de son épaisseur. (a,b) Images AFM en phase, (c) schéma du profil des films et (d) comparaison avec des simulations ; dis = désordonné, C = cylindre, PL = lamelle perforée.[161]

Dans ce BCP, il existe une attraction préférentielle entre le Si et le bloc PB favorisant ainsi l'orientation parallèle des cylindres de PS ($C_{II,1}$ et $C_{II,2}$ dans la figure). Des épaisseurs intermédiaires génèrent d'autres orientations moins stables telles que des cylindres perpendiculaires ou des lamelles

perforées. Dans les cas des triblocs A-b-B-b-A, cette structuration est également influencée favorisant par exemple la création de conformations de chaines de type boucle, pouvant ainsi modifier également certaines de leurs propriétés mécaniques en améliorant par exemple G' et le module d'élasticité (E).[162]–[165]

Un autre travail portant sur l'étude du dibloc poly(diméthylsiloxane-b-DL-lactide) (PDMS-b-PDLLA) a montré que des morphologies cylindrique et sphérique ne subissent pas de changement d'orientation pour des films minces avec des épaisseurs comprises entre 30 et 100 nm.[166]
En ce qui concerne la morphologie lamellaire, d'autres travaux portant sur l'étude de BCPs symétriques à base du PS-b-PMMA ont mis en évidence principalement deux effets. Premièrement, une attraction préférentielle entre le substrat et un des blocs favorise l'orientation parallèle des lamelles. Deuxièmement, dans le cas de films épais, les chaînes des copolymères diblocs symétriques vont s'organiser préférentiellement en lamelles positionnées perpendiculairement à la surface, tandis qu'elles peuvent s'arranger parallèlement à proximité de l'interface quand le matériau est sous confinement.[167]–[169] Dans ce dernier cas, l'effet de l'épaisseur modifie également la microstructure : si l'épaisseur ne permet pas une conformation complète de la dernière lamelle, des îlots et des trous se forment à l'intérieur de celle-ci conduisant à des variations dans la topographie du film confiné.[170], [171] Les interfaces jouent donc un rôle majeur dans la formation finale des nanostructures des BCP et de leur orientation.

Des morphologies transitoires ont été identifiées lorsque les chaines d'un BCP s'organisent sous confinement. La Figure 1:24 montre ainsi les morphologies possibles prédites numériquement pour un copolymère dibloc symétrique sous confinement.

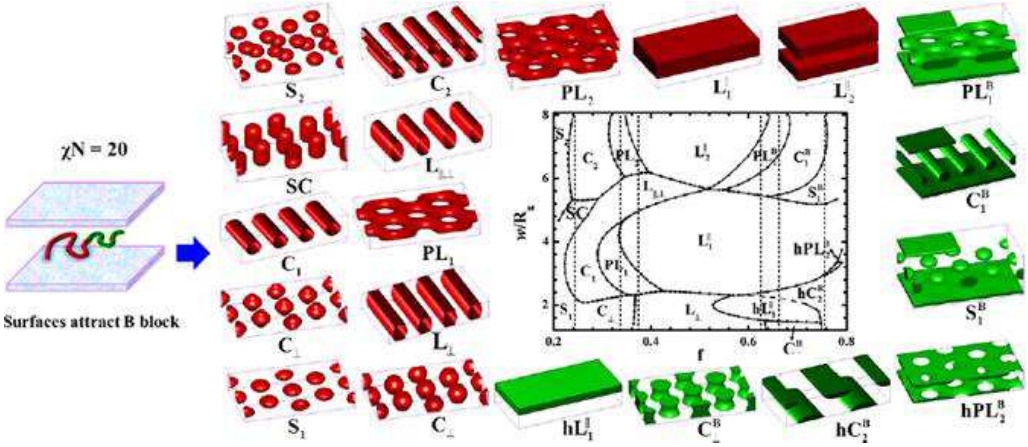


Figure 1:24 Morphologies et diagramme de phase d'un copolymère dibloc sous confinement, les point noirs sur les lignes continues représentent les transitions (OOT). Ces résultats ont été obtenus par SCFT.[172]

Ces résultats ont été obtenus par des simulations SFCT en utilisant un paramètre $\chi N = 20$ proche de la limite de ségrégation faible. On remarque la complexité du digramme de phase obtenu : celui-ci comprend plus de 200 points de transition OOT pour une vingtaine de morphologies. Dans cette étude,

un des deux blocs est également plus attiré par la surface (substrat). L'étude de l'influence du confinement sur la microstructure auto-assemblée des copolymères triblocs de type A-b-B-b-C s'avère quant à elle encore plus complexe. Différents études ont montré théoriquement diverses morphologies possibles lors d'un confinement de ces triblocs au sein de nanopores, par un « confinement doux » (*soft confinement*) dans des « goulettes d'émulsion » en utilisant un solvant sélectif dans lequel une seule des phases est soluble, ou sur un substrat revêtu de brosses de polymère compatibles chimiquement avec un des blocs et modifiant la tension interfaciale entre le substrat et le polymère.[173]–[175]

Nous allons conclure en décrivant comment ces deux paramètres externes au matériau, influent ensemble sur la structuration des BCP dans les cas d'une mise en œuvre par coextrusion multicouche.

3.3 L'assemblage forcé sous confinement et cisaillement

Des travaux de l'équipe d'E. Baer, menés principalement par L.T.J. Korley[176]–[179], portent sur l'étude de films constitués de couches alternées d'un copolymère à blocs et d'un polymère amorphe obtenus par coextrusion multicouches. L'effet du procédé, la compatibilité entre le BCP et le polymère amorphe et son influence sur les structures ainsi que le lien morphologies-propriétés mécaniques ont été abordés.

Deux triblocs symétriques ont principalement été étudiés. Le premier est le poly(styrène-*b*-éthylène-co-propylène-*b*-styrène) (SEPS) de morphologie cylindrique, et le second du Styroflex 2G 66 (STF), un tribloc de morphologie sphérique constitué de deux blocs du PS aux extrémités et d'un bloc central d'un copolymère statistique fait à partir de styrène-butadiène (St-B). Ces deux triblocs ont été coextrudés avec du PS ou du PMMA, en utilisant 7 EMC (257 couches alternées) et à des proportions égales en poids ($50 - 50\ wt\%$) d'homopolymère et de tribloc.

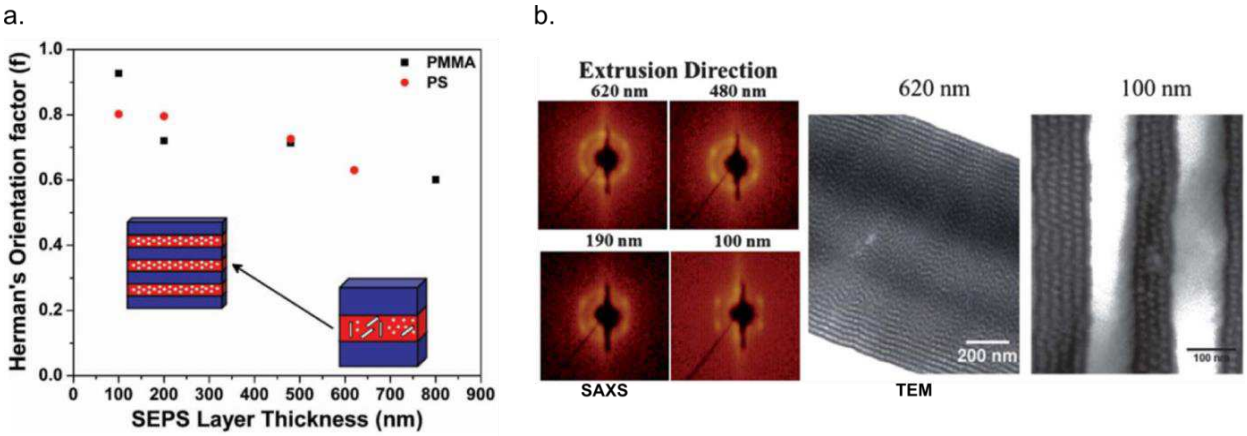


Figure 1:25. (a) effet de l'épaisseur de couche sur l'orientation pour des films coextrudés de PMMA/SEPS et PS/SEPS, et (b) morphologie sphérique de STF confiné par du PS obtenue après recuit. [176], [177]

Ces études ont principalement montré qu'il existe une influence entre l'épaisseur des couches confinées et l'orientation de la microstructure. De façon surprenante, des couches continues sont

obtenues dans tous les cas, même pour le SEPS alors que celui-ci est extrudé en dessous de sa température de transition ordre-désordre T_{ODT} (son module de conservation G' est supérieur à son module de perte G'' à la température d'extrusion). De plus, ces microstructures sont obtenues directement après extrusion sans étape de recuit. Pour le premier cas (Figure 1:25a), des films co-extrudés créés par de couches alternées du SEPS/PMMA et du SEPS/PS montrent que le SEPS a une séparation de phases mieux définie lorsqu'il est confiné par du PMMA et ainsi un degré d'orientation des cylindres plus élevé. Ce phénomène est expliqué par la différence d'épaisseur d'interface (autrement dit d'interphase) due à une compatibilité plus importante entre le SEPS et le PS.
Dans une deuxième étude (Figure 1:25b), du STF a également été confinée par du PS et du PMMA. Une morphologie sphérique stable à configuration hexagonale (HCP) a été obtenue après un recuit au-dessous de sa T_{ODT} (ce BCP est lui extrudé au-dessus de sa T_{ODT}, contrairement au SEPS). Cependant, pour des couches épaisses, cette configuration est présente uniquement proche de l'interface, tandis qu'au cœur, un arrangement non-ordonné prédomine comme présenté dans la même figure. Dans le système STF/PS, la configuration HCP au sein des couches épaisses ($620\ nm$) est maintenue au voisinage de l'interphase (pour ~ 8 lignes de sphères) en raison de la compatibilité entre les deux blocs de PS du STF et le PS confineur, puis les structures deviennent moins ordonnées vers le cœur de la couche. Au contraire, dans le système STF/PMMA où aucun des blocs n'est compatible avec le PMMA, la configuration HCP n'est présente que dans 3 lignes de sphères à proximité de l'interface. Pour des couches plus confinées (épaisseur de $100\ nm$), la configuration HCP est maintenue dans les deux systèmes.

La réponse mécanique des films coextrudés, constitués de couches alternées d'un BCP ayant un bloc central élastomère (ductile) et d'un homopolymère amorphe (fragile) a dans tous les cas présenté une amélioration en comparaison aux films de référence ($100\ \%$ d'homopolymère) lors d'essais en traction uniaxiale.[177]–[179] En effet, l'anisotropie élevée de la structure cylindrique du SEPS en configuration HCP et orientée dans la direction de l'extrusion permet d'améliorer par exemple l'élongation à la rupture ($+61\ \%$) et la ténacité ($+41\ \%$) lorsque l'épaisseur de couches diminue. Lors d'essais de traction dans la direction latérale des films, une amélioration de la réponse mécanique en fonction de l'épaisseur des couches a été également observée mais dans une moindre mesure.

4 Conclusion

Au cours de cette synthèse bibliographique, nous avons introduit les différentes thématiques qui nous permettront d'aborder la suite de ce manuscrit.

Tout d'abord, l'approche thermodynamique qui permet de caractériser la miscibilité d'un mélange binaire de polymères. La très grande majorité des polymères étant immiscibles les uns avec les autres, leurs mélanges conduisent à une séparation de phase où la phase dispersée présente des domaines (nodules, fibrilles, lamelles,…) dont les tailles caractéristiques sont de l'ordre de 1 à 10 μm. Les tailles, morphologies et agencement vont influencer les propriétés finales du mélange résultant. La structuration du mélange, en général dans un état hors-équilibre, est alors dépendante de paramètres matériaux (la viscosité, la tension de surface, la polydispersité,…) mais aussi, lors d'un procédé de transformation, de paramètres externes (température, temps de séjour, la sollicitation, le confinement,…). C'est donc l'ensemble de ces paramètres qui vont influencer la création et l'agencement des morphologies du matériau. La maîtrise de ces paramètres est donc un enjeu important dans un cadre d'ingénierie des matériaux. L'un des objectifs actuels est notamment de diminuer autant que possible la taille de ces domaines afin d'augmenter leur rapport surface sur volume et ainsi de jouer sur les interactions entre les phases, ce qui permet potentiellement d'améliorer les propriétés du matériau. Ceci peut être réalisé soit *via* des approches mettant en jeu des procédés innovants soit par voie chimique, par exemple en utilisant des BCPs aux interfaces.

La même approche thermodynamique des mélanges immiscibles traditionnels s'applique également pour les BCPs, mais la présence de liaisons covalentes entre les blocs immiscibles va conduire à une nano-séparation de phase où la taille des domaines devient de l'ordre de la taille des macromolécules constituant les blocs. Les liaisons covalentes empêchent la macro-séparation et sont donc à l'origine de la diminution de la taille des domaines du mélange, produisant ainsi des structures nanométriques bien définies telles que lamelles, sphères, cylindres et gyroïdes. Les morphologies à l'équilibre sont uniquement contrôlées par les paramètres matériaux χN et f.

Divers travaux sur les BCP montrent l'intérêt et le potentiel que leurs nanostructures offrent pour diverses applications et ceci dans plusieurs secteurs d'activité. Le BCP principalement étudié dans le cadre de cette thèse est un tribloc acrylate symétrique de type A-b-B-b-A, le MAM. Ce tribloc étant constitué d'un bloc central élastomère de PBA, il est souvent utilisé comme renfort au sein d'une matrice thermoplastique fragile afin de la rendre plus ductile, pouvant ainsi améliorer certaines de ses propriétés dont sa résistance au choc. Son comportement mécanique et sa morphologie ont déjà été étudiés à l'état massif et au sein d'un mélange classique à faible proportion produisant des nodules de taille micrométrique dispersés mais sans pouvoir contrôler la morphologie au sein de ceux-ci (coexistence de plusieurs morphologies désordonnées).

Notre approche pour ce travail a été la suivante : le procédé de mise en forme de coextrusion multicouche, permettant d'obtenir un film constitué de quelques couches à de centaines voire milliers

de couches alternées, nous permettra d'étudier l'influence que l'ensemble de deux paramètres externes, une sollicitation par cisaillement et un confinement (*via* des interfaces polymère-polymère) à l'échelle nanométrique, ont sur la morphologie du MAM, que nous pourrons ensuite relier à la réponse mécanique des films obtenus. Il est donc nécessaire de déterminer un taux de phase élastomère au sein des structures multicouches suffisamment important pour observer une transition fragile/ductile d'une matrice rigide et ainsi améliorer sa ténacité, mais aussi suffisamment faible pour confiner le BCP et ainsi pouvoir mieux contrôler la régularité de la morphologie au sein des couches.

Enfin, comme cette étude bibliographique l'a montré, la morphologie finale adoptée par un tribloc dépend de son degré de polymérisation (autrement dit de sa masse molaire) et de sa dispersité. Or, dans le cas par exemple du SBM, (au moins) le bloc central PB est instable dans les conditions du procédé, ce qui conduit inévitablement à un vieillissement oxydant dont il est connu qu'il va modifier l'architecture du polymère. Il nous a donc semblé opportun d'étudier les conséquences d'un tel vieillissement sur les propriétés d'auto-assemblage.

La suite de ce manuscrit va s'articuler de la manière suivante :

- D'abord, nous présentons les matériaux utilisés ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques et rhéologiques. Nous décrivons par la suite les différentes méthodes expérimentales employées pour la fabrication de films confinés ainsi que pour la préparation et caractérisation des échantillons.

- Ensuite, une première étude portant sur des différentes morphologies d'un grade de MAM (ainsi que leurs degrés d'orientation) identifiées lorsqu'il est à équilibre et lorsqu'il subit des *stimuli* externes de cisaillement et de confinement par le biais de la coextrusion.

- Ensuite, une deuxième étude portant sur le lien entre les structures de ce même grade de MAM et les propriétés mécaniques de films coextrudés, en étudiant divers paramètres de mise en œuvre ainsi que la proportion de copolymères à blocs introduite dans le mélange.

- Ensuite, une troisième étude traitera de l'effet de la dégradation par thermo-oxydation du copolymère SBM sur son architecture macromoléculaire et sa structuration (auto-assemblage) à des temps comparables à ceux du procédé.

- Pour conclure, une extension de ces études, notamment par le biais du procédé de coextrusion multicouche, à d'autres couples de matériaux est présentée.

Références

[1] L. A. Utracki, “Introduction to polymer blends,” in *Polymer Blends Handbook*, vol. 1, Kluwer Academic Pub, 2002, pp. 1–96.

[2] J. A. Barker, *Lattice theories of the liquid state*. Pergamon Press: Oxford, 1963.

[3] P. J. Flory, “Thermodynamics of High Polymer Solutions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, no. 8, pp. 660–660, Aug. 1941.

[4] M. L. Huggins, “Solutions of Long Chain Compounds,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, no. 5, pp. 440–440, May 1941.

[5] M. Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer Physics*. Oxford, New York: Oxford University Press, 2003.

[6] C. M. Hansen, “The Universality of the Solubility Parameter,” *Product R&D*, vol. 8, no. 1, pp. 2–11, Mar. 1969.

[7] R. F. Fedors, “A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids,” *Polym Eng Sci*, vol. 14, no. 2, pp. 147–154, Feb. 1974.

[8] R. Lauchlan and G. Shaw, “Thermoplastic resin blend of polyphenylene oxide with butadiene-containing polymers,” US 3660531 A. General Electric.

[9] T. Ougizawa and T. Inoue, “UCST and LCST Behavior in Polymer Blends and Its Thermodynamic Interpretation,” *Polym J*, vol. 18, no. 7, pp. 521–527, Jul. 1986.

[10] P. Pötschke and D. R. Paul, “Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends,” *Journal of Macromolecular Science, Part C*, vol. 43, no. 1, pp. 87–141, Jan. 2003.

[11] C. E. Scott and C. W. Macosko, “Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending,” *Polymer*, vol. 36, no. 3, pp. 461–470, Jan. 1995.

[12] J. Lee and C. Han, “Evolution of a dispersed morphology from a co-continuous morphology in immiscible polymer blends,” *Polymer*, vol. 40, no. 10, pp. 2521–2536, May 1999.

[13] J. K. Lee and C. D. Han, “Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder,” *Polymer*, vol. 41, no. 5, pp. 1799–1815, Mar. 2000.

[14] G. I. Taylor, “The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow,” *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 146, no. 858, pp. 501–523, Oct. 1934.

[15] H. P. GRACE†, “Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems,” *Chemical Engineering Communications*, vol. 14, no. 3–6, pp. 225–277, Mar. 1982.

[16] L. A. Utracki, “The Rheology of Multiphase Systems,” in *Rheological Fundamentals of Polymer Processing*, J. A. Covas, J. F. Agassant, A. C. Diogo, J. Vlachopoulos, and K. Walters, Eds. Springer Netherlands, 1995, pp. 113–137.

[17] R. A. De Bruijn, “Deformation and breakup of drops in simple shear flows,” PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 1989.

[18] B. D. Favis and J. P. Chalifoux, “The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing,” *Polym Eng Sci*, vol. 27, no. 21, pp. 1591–1600, Nov. 1987.

[19] G. Serpe, J. Jarrin, and F. Dawans, “Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends,” *Polym Eng Sci*, vol. 30, no. 9, pp. 553–565, May 1990.

[20] S. Wu, “Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects,” *Polym Eng Sci*, vol. 27, no. 5, pp. 335–343, Mar. 1987.

[21] A. I. Isayev and S. Palsule, *Encyclopedia of Polymer Blends, Volume 2: Processing*. John Wiley & Sons, 2016.

[22] J. N. Clark, J. S. Higgins, and D. G. Peiffer, “Reduction in domain size in polymer mixtures via charge transfer interactions,” *Polym Eng Sci*, vol. 32, no. 1, pp. 49–56, Jan. 1992.

[23] Mount III EM, “Control of Dispersed Polymer Domain Size Formation in Melt Processing,” presented at the TAPPI PLACE conference, 2007.

[24] C. W. Macosko, P. Guégan, A. K. Khandpur, A. Nakayama, P. Marechal, and T. Inoue, “Compatibilizers for Melt Blending: Premade Block Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 29, no. 17, pp. 5590–5598, Jan. 1996.

[25] F. Mighri, P. J. Carreau, and A. Ajji, “Influence of elastic properties on drop deformation and breakup in shear flow,” *Journal of Rheology*, vol. 42, no. 6, pp. 1477–1490, Nov. 1998.

[26] C. W. Macosko, “Morphology development and control in immiscible polymer blends,” *Macromol. Symp.*, vol. 149, no. 1, pp. 171–184, Jan. 2000.

[27] J. Dooley and H. Tung, “Coextrusion,” in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2002.

[28] E. Mitsoulis, “Multilayer sheet coextrusion: Analysis and design,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 8, no. 3, pp. 225–242, Sep. 1988.

[29] J. Schrenk, “Method for multilayer coextrusion,” US 3773882 A. Dow Chemical Co., 20-Nov-1973.

[30] W. J. Schrenk, R. K. Shastri, R. E. Ayres, and D. J. Gosen, “Methods and apparatus for generating interfacial surfaces,” US5094793 A, 10-Mar-1992.

[31] J. E. Tollar, “Interfacial surface generator,” US3239197 A, 08-Mar-1966.

[32] J. W. J. Appeldoorn and R. Sluijters, “Mixing apparatus,” US3701619 A, 31-Oct-1972.

[33] W. J. Schrenk, R. K. Shastri, R. F. Ayres, and D. J. Gosen, “Interfacial surface generator,” US5094788 A, 10-Mar-1992.

[34] M. Ma, K. Vijayan, A. Hiltner, E. Baer, and J. Im, “Thickness effects in microlayer composites of polycarbonate and poly(styrene-acrylonitrile),” *J Mater Sci*, vol. 25, no. 4, pp. 2039–2046, Apr. 1990.

[35] C. D. Mueller, S. Nazarenko, T. Ebeling, T. L. Schuman, A. Hiltner, and E. Baer, “Novel structures by microlayer coextrusion—talc-filled PP, PC/SAN, and HDPE/LLDPE,” *Polym Eng Sci*, vol. 37, no. 2, pp. 355–362, Feb. 1997.

[36] C. Mueller, V. Topolkaraev, D. Soerens, A. Hiltner, and E. Baer, “Breathable polymer films produced by the microlayer coextrusion process,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 78, no. 4, pp. 816–828, Oct. 2000.

[37] T. E. Bernal-Lara, R. Y. F. Liu, A. Hiltner, and E. Baer, “Structure and thermal stability of polyethylene nanolayers,” *Polymer*, vol. 46, no. 9, pp. 3043–3055, Apr. 2005.

[38] M. Ponting, A. Hiltner, and E. Baer, “Polymer Nanostructures by Forced Assembly: Process, Structure, and Properties,” *Macromol. Symp.*, vol. 294, no. 1, pp. 19–32, Aug. 2010.

[39] M. F. Weber, C. A. Stover, L. R. Gilbert, T. J. Nevitt, and A. J. Ouderkirk, “Giant Birefringent Optics in Multilayer Polymer Mirrors,” *Science*, vol. 287, no. 5462, pp. 2451–2456, Mar. 2000.

[40] M. Ponting, T. M. Burt, L. T. J. Korley, J. Andrews, A. Hiltner, and E. Baer, “Gradient Multilayer Films by Forced Assembly Coextrusion,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 23, pp. 12111–12118, Dec. 2010.

[41] C.-Y. Lai, M. T. Ponting, and E. Baer, “Influence of interdiffusion on multilayered gradient refractive index (GRIN) lens materials,” *Polymer*, vol. 53, no. 6, pp. 1393–1403, Mar. 2012.

[42] H. Wang *et al.*, “Confined Crystallization of Polyethylene Oxide in Nanolayer Assemblies,” *Science*, vol. 323, no. 5915, pp. 757–760, Feb. 2009.

[43] H. Wang, J. K. Keum, A. Hiltner, and E. Baer, “Confined Crystallization of PEO in Nanolayered Films Impacting Structure and Oxygen Permeability,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 18, pp. 7055–7066, Sep. 2009.

[44] M. Gupta, Y. Lin, T. Deans, E. Baer, A. Hiltner, and D. A. Schiraldi, “Structure and Gas Barrier Properties of Poly(propylene-graft-maleic anhydride)/Phosphate Glass Composites Prepared by Microlayer Coextrusion,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 9, pp. 4230–4239, May 2010.

[45] G. Zhang, E. Baer, and A. Hiltner, “Gas permeability of poly(4-methylpentene-1) in a confined nanolayered film system,” *Polymer*, vol. 54, no. 16, pp. 4298–4308, Jul. 2013.

[46] S. Nazarenko, A. Hiltner, and E. Baer, “Polymer microlayer structures with anisotropic conductivity,” *Journal of Materials Science*, vol. 34, no. 7, pp. 1461–1470, Apr. 1999.

[47] M. Mackey, A. Hiltner, E. Baer, L. Flandin, M. A. Wolak, and J. S. Shirk, “Enhanced breakdown strength of multilayered films fabricated by forced assembly microlayer coextrusion,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, no. 17, p. 175304, 2009.

[48] Z. Zhou, M. Mackey, J. Carr, L. Zhu, L. Flandin, and E. Baer, “Multilayered polycarbonate/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for high energy density capacitors with enhanced lifetime,” *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 50, no. 14, pp. 993–1003, Jul. 2012.

[49] M. Mackey *et al.*, “Reduction of Dielectric Hysteresis in Multilayered Films via Nanoconfinement,” *Macromolecules*, vol. 45, no. 4, pp. 1954–1962, Feb. 2012.

[50] J. M. Carr, M. Mackey, L. Flandin, D. Schuele, L. Zhu, and E. Baer, “Effect of biaxial orientation on dielectric and breakdown properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) multilayer films,” *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, vol. 51, no. 11, pp. 882–896, Jun. 2013.

[51] K. Koo, H. Ahn, S.-W. Kim, D. Y. Ryu, and T. P. Russell, “Directed self-assembly of block copolymers in the extreme: guiding microdomains from the small to the large,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 38, pp. 9059–9071, Sep. 2013.

[52] L. Leibler, “Theory of Microphase Separation in Block Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 13, no. 6, pp. 1602–1617, Nov. 1980.

[53] G. H. Fredrickson and E. Helfand, “Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 87, no. 1, pp. 697–705, Jul. 1987.

[54] C. Park, J. Yoon, and E. L. Thomas, “Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns,” *Polymer*, vol. 44, no. 22, pp. 6725–6760, Oct. 2003.

[55] C. Fleury, *Structuration et rhéologie des solutions de copolymères triblocs SBM : smectiques frustres d’intérêt industriel*. Paris 6, 2001.

[56] A. K. Khandpur *et al.*, “Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition,” *Macromolecules*, vol. 28, no. 26, pp. 8796–8806, Dec. 1995.

[57] M. W. Matsen and F. S. Bates, “Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories,” *Macromolecules*, vol. 29, no. 4, pp. 1091–1098, Jan. 1996.

[58] E. Helfand and Y. Tagami, “Theory of the interface between immiscible polymers,” *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.*, vol. 9, no. 10, pp. 741–746, Oct. 1971.

[59] E. Helfand and Y. Tagami, “Theory of the Interface Between Immiscible Polymers,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 57, no. 4, pp. 1812–1813, Aug. 1972.

[60] E. Helfand and Y. Tagami, “Theory of the Interface between Immiscible Polymers. II,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 7, pp. 3592–3601, Apr. 1972.

[61] E. Helfand and A. M. Sapse, “Theory of unsymmetric polymer–polymer interfaces,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, no. 4, pp. 1327–1331, Feb. 1975.

[62] E. Helfand and Z. R. Wasserman, “Block Copolymer Theory. 4. Narrow Interphase Approximation,” *Macromolecules*, vol. 9, no. 6, pp. 879–888, Nov. 1976.

[63] E. Helfand and Z. R. Wasserman, “Block Copolymer Theory. 5. Spherical Domains,” *Macromolecules*, vol. 11, no. 5, pp. 960–966, Sep. 1978.

[64] E. Helfand and Z. Wasserman, “Block Copolymer Theory. 6. Cylindrical Domains,” *Macromolecules*, vol. 13, no. 4, pp. 994–998, Jul. 1980.

[65] M. W. Matsen and M. Schick, “Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 16, pp. 2660–2663, Apr. 1994.

[66] M. W. Matsen, “Polydispersity-Induced Macrophase Separation in Diblock Copolymer Melts,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 14, pp. 1483041–1483044, Oct. 2007.

[67] N. A. Lynd, A. J. Meuler, and M. A. Hillmyer, “Polydispersity and block copolymer self-assembly,” *Progress in Polymer Science*, vol. 33, no. 9, pp. 875–893, Sep. 2008.

[68] N. A. Lynd, M. A. Hillmyer, and B. J. Hamilton, “The role of polydispersity in the lamellar mesophase of model diblock copolymers,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 45, pp. 3386–3393, 2007.

[69] C. Burger, W. Ruland, and A. N. Semenov, “Polydispersity effects on the microphase-separation transition in block copolymers,” *Macromolecules*, vol. 23, no. 13, pp. 3339–3346, Jun. 1990.

[70] C. Burger, W. Ruland, and A. N. Semenov, “Polydispersity effects on the microphase-separation transition in block copolymers [Erratum to document cited in CA113(2):7140f],” *Macromolecules*, vol. 24, no. 3, pp. 816–816, Feb. 1991.

[71] N. A. Lynd and M. A. Hillmyer, “Influence of Polydispersity on the Self-Assembly of Diblock Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 21, pp. 8803–8810, Oct. 2005.

[72] N. A. Lynd and M. A. Hillmyer, “Effects of Polydispersity on the Order−Disorder Transition in Block Copolymer Melts,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 22, pp. 8050–8055, Oct. 2007.

[73] A.-V. Ruzette *et al.*, “Molecular Disorder and Mesoscopic Order in Polydisperse Acrylic Block Copolymers Prepared by Controlled Radical Polymerization,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 17, pp. 5804–5814, Aug. 2006.

[74] Y. Mori, L. S. Lim, and F. S. Bates, “Consequences of Molecular Bridging in Lamellae-Forming Triblock/Pentablock Copolymer Blends,” *Macromolecules*, vol. 36, no. 26, pp. 9879–9888, Dec. 2003.

[75] H. Watanabe, “Slow Dielectric Relaxation of a Styrene-Isoprene-Styrene Triblock Copolymer with Dipole Inversion in the Middle Block: A Challenge to a Loop/Bridge Problem,” *Macromolecules*, vol. 28, no. 14, pp. 5006–5011, Jul. 1995.

[76] M. W. Matsen and R. B. Thompson, “Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 111, no. 15, pp. 7139–7146, Oct. 1999.

[77] B. Bile, J. M. Gloaguen, J. M. Lefebvre, and J. P. Tancrez, “Fracture behaviour of high impact polystyrene influence of particle morphology,” in *Plastics, rubber and composites*, 2001, vol. 30, pp. 77–81.

[78] C. B. Bucknall, I. K. Partridge, and M. V. Ward, “Rubber toughening of plastics,” *J Mater Sci*, vol. 19, no. 6, pp. 2064–2072, Jun. 1984.

[79] Kilwon Cho, JaeHo Yang, and Chan Eon Park, “The effect of rubber particle size on toughening behaviour of rubber-modified poly(methyl methacrylate) with different test methods,” *Polymer*, vol. 39, no. 14, pp. 3073–3081, Jun. 1998.

[80] C. Wrotecki, P. Heim, and P. Gaillard, “Rubber toughening of poly(methyl methacrylate). Part I: Effect of the size and hard layer composition of the rubber particles,” *Polym Eng Sci*, vol. 31, no. 4, pp. 213–217, Feb. 1991.

[81] C. Wrotecki, P. Heim, and P. Gaillard, “Rubber toughening of poly(methyl methacrylate). Part II: Effect of a twin population of particle size,” *Polym Eng Sci*, vol. 31, no. 4, pp. 218–222, Feb. 1991.

[82] P. Béguelin, “Approche expérimentale du comportement mécanique des polymères en sollicitation rapide,” École polytechnique fédérale de Lausanne, Lausanne, 1996.

[83] P. A. Lovell, M. M. Sherratt, and R. J. Young, “Mechanical Properties and Deformation Micromechanics of Rubber-Toughened Acrylic Polymers,” in *Toughened Plastics II*, vol. 252, 0 vols., American Chemical Society, 1996, pp. 211–232.

[84] C. J. G. Plummer, P. Béguelin, and H.-H. Kausch, “Microdeformation in core-shell particle modified polymethylmethacrylates,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 153, no. 1–3, pp. 551–566, Aug. 1999.

[85] J. Crawshaw, M. Sferrazza, and A. M. Donald, “Small angle X-ray scattering investigation of deformation in PMMA toughened with core–shell particles,” *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 30, no. 2, pp. 68–76, Feb. 2001.

[86] J. M. Gloaguen, P. Steer, P. Gaillard, C. Wrotecki, and J. M. Lefebvre, “Plasticity and fracture initiation in rubber-toughened poly(methyl methacrylate),” *Polym Eng Sci*, vol. 33, no. 12, pp. 748–753, Jun. 1993.

[87] J. M. Gloaguen, J. M. Lefebvre, and C. Wrotecki, “Critical energy for crack initiation in rubber-toughened poly(methyl methacrylate),” *Polymer*, vol. 34, no. 2, pp. 443–445, Jan. 1993.

[88] L. Lalande, C. J. G. Plummer, J.-A. E. Månson, and P. Gérard, “The influence of matrix modification on fracture mechanisms in rubber toughened polymethylmethacrylate,” *Polymer*, vol. 47, no. 7, pp. 2389–2401, Mar. 2006.

[89] F. Chauvin, “Matériaux acryliques nanostructurés par polymérisation radicalaire contrôlée,” Université de Provence - Aix-Marseille I, Marseille, 2002.

[90] K. Matyjaszewski, M. J. Ziegler, S. V. Arehart, D. Greszta, and T. Pakula, “Gradient copolymers by atom transfer radical copolymerization,” *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 13, no. 12, pp. 775–786, Dec. 2000.

[91] P. Lacroix-Desmazes, J.-F. Lutz, F. Chauvin, R. Severac, and B. Boutevin, “Living Radical Polymerization: Use of an Excess of Nitroxide as a Rate Moderator,” *Macromolecules*, vol. 34, no. 26, pp. 8866–8871, Dec. 2001.

[92] F. Chauvin *et al.*, “Nitroxide-Mediated Polymerization: The Pivotal Role of the kd Value of the Initiating Alkoxyamine and the Importance of the Experimental Conditions,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 16, pp. 5238–5250, Aug. 2006.

[93] L. Lalande, C. J. G. Plummer, J.-A. E. Månson, and P. Gérard, “Microdeformation mechanisms in rubber toughened PMMA and PMMA-based copolymers,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 73, no. 16, pp. 2413–2426, Nov. 2006.

[94] Arkema, “Innov’days in Dijon. Accessible via: http://www.innovdays-plasturgie.com/innovdays/Illustrations/Documents/InnovDays/2012/20121122_Nanomateriaux/6_ARKEMA-Nanostrength_nov12.pdf.” 22-Nov-2012.

[95] Arkema, "Les Polymères Nanostructurés d'Arkema. Colloque Nanomatériaux à Paris. Accessible via: http://cmm.mines-paristech.fr/Nanomines/Rapports/2009/presentation_lebouvier.pdf." 22-Sep-2009.

[96] F. S. Bates and G. H. Fredrickson, "Block Copolymers—Designer Soft Materials," *Physics Today*, vol. 52, no. 2, pp. 32–38, 1999.

[97] M. A. Hillmyer, P. M. Lipic, D. A. Hajduk, K. Almdal, and F. S. Bates, "Self-Assembly and Polymerization of Epoxy Resin-Amphiphilic Block Copolymer Nanocomposites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, no. 11, pp. 2749–2750, Mar. 1997.

[98] J. M. Dean, P. M. Lipic, R. B. Grubbs, R. F. Cook, and F. S. Bates, "Micellar structure and mechanical properties of block copolymer-modified epoxies," *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 39, no. 23, pp. 2996–3010, Dec. 2001.

[99] J. M. Dean, R. B. Grubbs, W. Saad, R. F. Cook, and F. S. Bates, "Mechanical properties of block copolymer vesicle and micelle modified epoxies," *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 41, no. 20, pp. 2444–2456, Oct. 2003.

[100] J. M. Dean, N. E. Verghese, H. Q. Pham, and F. S. Bates, "Nanostructure Toughened Epoxy Resins," *Macromolecules*, vol. 36, no. 25, pp. 9267–9270, Dec. 2003.

[101] J. Mijovic, M. Shen, J. W. Sy, and I. Mondragon, "Dynamics and Morphology in Nanostructured Thermoset Network/Block Copolymer Blends during Network Formation," *Macromolecules*, vol. 33, no. 14, pp. 5235–5244, Jul. 2000.

[102] Q. Guo, C. Harrats, G. Groeninckx, and M. H. J. Koch, "Miscibility, crystallization kinetics and real-time small-angle X-ray scattering investigation of the semicrystalline morphology in thermosetting polymer blends of epoxy resin and poly(ethylene oxide)," *Polymer*, vol. 42, no. 9, pp. 4127–4140, Apr. 2001.

[103] Q. Guo, R. Thomann, W. Gronski, and T. Thurn-Albrecht, "Phase Behavior, Crystallization, and Hierarchical Nanostructures in Self-Organized Thermoset Blends of Epoxy Resin and Amphiphilic Poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers," *Macromolecules*, vol. 35, no. 8, pp. 3133–3144, Apr. 2002.

[104] Q. Guo, R. Thomann, W. Gronski, R. Staneva, R. Ivanova, and B. Stühn, "Nanostructures, Semicrytalline Morphology, and Nanoscale Confinement Effect on the Crystallization Kinetics in Self-Organized Block Copolymer/Thermoset Blends," *Macromolecules*, vol. 36, no. 10, pp. 3635–3645, May 2003.

[105] R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voight-Martin, and L. Leibler, "Morphology and Thermodynamics of Symmetric Poly(A-block-B-block-C) Triblock Copolymers," *Macromolecules*, vol. 28, no. 9, pp. 3080–3097, Apr. 1995.

[106] S. Brinkmann, R. Stadler, and E. L. Thomas, "New Structural Motif in Hexagonally Ordered Cylindrical Ternary (ABC) Block Copolymer Microdomains," *Macromolecules*, vol. 31, no. 19, pp. 6566–6572, Sep. 1998.

[107] T. Goldacker and V. Abetz, "A new way to the 'knitting pattern' via blending of ABC triblock copolymers," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 20, no. 8, pp. 415–418, Aug. 1999.

[108] V. Abetz and T. Goldacker, "Formation of superlattices via blending of block copolymers," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 21, no. 1, pp. 16–34, Jan. 2000.

[109] C. Tschierske, "6 Non-conventional soft matter," *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, vol. 97, no. 0, pp. 191–267, Jan. 2001.

[110] S. Ritzenthaler, F. Court, L. David, E. Girard-Reydet, L. Leibler, and J. P. Pascault, "ABC Triblock Copolymers/Epoxy−Diamine Blends. 1. Keys To Achieve Nanostructured Thermosets," *Macromolecules*, vol. 35, no. 16, pp. 6245–6254, Jul. 2002.

[111] S. Ritzenthaler, “Nanostructuration de reseaux epoxyde pas des copolymers à blocs de type ABC,” L’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000.

[112] S. Ritzenthaler, F. Court, E. Girard-Reydet, L. Leibler, and J. P. Pascault, “ABC Triblock Copolymers/Epoxy−Diamine Blends. 2. Parameters Controlling the Morphologies and Properties,” *Macromolecules*, vol. 36, no. 1, pp. 118–126, Jan. 2003.

[113] Arkema, “Blade Workshop, Nanostrength® Block Copolymers for Wind Energy. Accessible via: http://windpower.sandia.gov/2010BladeWorkshop/PDFs/2-1-C-2-Barsotti.pdf.” 2010.

[114] Arkema, “Nanostrength® Block Copolymers for Epoxy Toughening. Accessible via: https://www.trfa.org/erc/docretrieval/uploadedfiles/Technical%20Papers/2008%20Meeting/Barsotti-Arkema_ppt-Block_copolymers.pdf.” 2008.

[115] S. B. Darling, “Directing the self-assembly of block copolymers,” *Progress in Polymer Science*, vol. 32, no. 10, pp. 1152–1204, Oct. 2007.

[116] J. Stasiak, A. M. Squires, V. Castelletto, I. W. Hamley, and G. D. Moggridge, “Effect of Stretching on the Structure of Cylinder- and Sphere-Forming Styrene−Isoprene−Styrene Block Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 14, pp. 5256–5265, Jul. 2009.

[117] G. Arya, J. Rottler, A. Z. Panagiotopoulos, D. J. Srolovitz, and P. M. Chaikin, “Shear Ordering in Thin Films of Spherical Block Copolymer,” *Langmuir*, vol. 21, no. 24, pp. 11518–11527, Nov. 2005.

[118] A. P. Marencic and R. A. Register, “Controlling order in block copolymer thin films for nanopatterning applications,” *Annu Rev Chem Biomol Eng*, vol. 1, pp. 277–297, 2010.

[119] K. I. Winey, S. S. Patel, R. G. Larson, and H. Watanabe, “Interdependence of shear deformations and block copolymer morphology,” *Macromolecules*, vol. 26, no. 10, pp. 2542–2549, May 1993.

[120] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*. Oxford, New York: Oxford University Press, 1999.

[121] I. W. Hamley, “The effect of shear on ordered block copolymer solutions,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 5, no. 5, pp. 341–349, Nov. 2000.

[122] I. W. Hamley, “Structure and flow behaviour of block copolymers,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 13, no. 33, pp. R643–R671, Aug. 2001.

[123] U. Wiesner, “Lamellar diblock copolymers under large amplitude oscillatory shear flow: Order and dynamics,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 198, no. 11, pp. 3319–3352, Nov. 1997.

[124] K. A. Koppi, M. Tirrell, F. S. Bates, K. Almdal, and R. H. Colby, “Lamellae orientation in dynamically sheared diblock copolymer melts,” *J. Phys. II France*, vol. 2, no. 11, pp. 1941–1959, Nov. 1992.

[125] K. I. Winey, S. S. Patel, R. G. Larson, and H. Watanabe, “Morphology of a lamellar diblock copolymer aligned perpendicular to the sample plane: transmission electron microscopy and small-angle X-ray scattering,” *Macromolecules*, vol. 26, no. 16, pp. 4373–4375, Aug. 1993.

[126] D. Maring and U. Wiesner, “Threshold Strain Value for Perpendicular Orientation in Dynamically Sheared Diblock Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 3, pp. 660–662, Feb. 1997.

[127] Y. Zhang and U. Wiesner, “Symmetric diblock copolymers under large amplitude oscillatory shear flow: Entanglement effect,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 103, no. 11, pp. 4784–4793, Sep. 1995.

[128] Y. Zhang, U. Wiesner, and H. W. Spiess, “Frequency Dependence of Orientation in Dynamically Sheared Diblock Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 28, no. 3, pp. 778–781, Jan. 1995.

[129] Y. Zhang and U. Wiesner, “Symmetric diblock copolymers under large amplitude oscillatory shear flow: Dual frequency experiments,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 106, no. 7, pp. 2961–2969, Feb. 1997.

[130] G H Fredrickson and and F. S. Bates, “Dynamics of Block Copolymers: Theory and Experiment,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 26, no. 1, pp. 501–550, 1996.

[131] S. Okamoto, K. Saijo, and T. Hashimoto, “Real-Time SAXS Observations of Lamella-Forming Block Copolymers under Large Oscillatory Shear Deformation,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 20, pp. 5547–5555, Sep. 1994.

[132] L. Qiao and K. I. Winey, “Evolution of Kink Bands and Tilt Boundaries in Block Copolymers at Large Shear Strains,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 3, pp. 851–856, Feb. 2000.

[133] D. L. Polis and K. I. Winey, “Kink Bands in a Lamellar Diblock Copolymer Induced by Large Amplitude Oscillatory Shear,” *Macromolecules*, vol. 29, no. 25, pp. 8180–8187, Jan. 1996.

[134] Y. Cohen, R. J. Albalak, B. J. Dair, M. S. Capel, and E. L. Thomas, “Deformation of Oriented Lamellar Block Copolymer Films,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 17, pp. 6502–6516, Aug. 2000.

[135] Y. Cohen, M. Brinkmann, and E. L. Thomas, “Undulation, dilation, and folding of a layered block copolymer,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 2, pp. 984–992, Dec. 2000.

[136] I. W. Hamley *et al.*, “Complex layered phases in asymmetric diblock copolymers,” *J. Phys. II France*, vol. 4, no. 12, pp. 2161–2186, Dec. 1994.

[137] I. W. Hamley, K. A. Koppi, J. H. Rosedale, F. S. Bates, K. Almdal, and K. Mortensen, “Hexagonal mesophases between lamellae and cylinders in a diblock copolymer melt,” *Macromolecules*, vol. 26, no. 22, pp. 5959–5970, Oct. 1993.

[138] D. A. Hajduk, H. Takenouchi, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, M. E. Vigild, and K. Almdal, “Stability of the Perforated Layer (PL) Phase in Diblock Copolymer Melts,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 13, pp. 3788–3795, Jun. 1997.

[139] S. Qi and Z.-G. Wang, “Kinetics of phase transitions in weakly segregated block copolymers: Pseudostable and transient states,” *Phys. Rev. E*, vol. 55, no. 2, pp. 1682–1697, Feb. 1997.

[140] T. Tepe *et al.*, “Variable Shear-Induced Orientation of a Diblock Copolymer Hexagonal Phase,” *Macromolecules*, vol. 28, no. 8, pp. 3008–3011, Apr. 1995.

[141] A. Keller, E. Pedemonte, and F. M. Willmouth, “Macro-lattice from Segregated Amorphous Phases of a Three Block Copolymer,” *Nature*, vol. 225, no. 5232, pp. 538–539, Feb. 1970.

[142] M. J. Folkes and A. Keller, “Proceedings 19th Sagamore Army Materials Research Conference,” *Block and Graft Copolymers (Ed. J. Burke and V. Weiss), Syracuse University Press.*, p. 87, 1973.

[143] M. J. Folkes, *Processing, Structure and Properties of Block Copolymers*. New York, NY 10017, USA: Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1985.

[144] G. Hadziioannou, A. Mathis, and A. Skoulios, “≪ Monocristaux ≫ de copolymères triséquencés styrène/isoprène/styrène présentant la structure cylindrique: I. Étude de l’orientation par diffraction des rayons X aux petits angles,” *Colloid & Polymer Sci*, vol. 257, no. 1, pp. 15–22, Jan. 1979.

[145] G. Hadziioannou, A. Mathis, and A. Skoulios, “Obtention de ≪ monocristaux ≫ de copolymères triséquencés styrène/isoprène/styrène par cisaillement plan,” *Colloid & Polymer Sci*, vol. 257, no. 2, pp. 136–139, Feb. 1979.

[146] K. Almdal, F. S. Bates, and K. Mortensen, “Order, disorder, and fluctuation effects in an asymmetric poly(ethylene-propylene)-poly(ethylethylene) diblock copolymer,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, no. 12, pp. 9122–9132, Jun. 1992.

[147] K. A. Koppi, M. Tirrell, F. S. Bates, K. Almdal, and K. Mortensen, “Epitaxial growth and shearing of the body centered cubic phase in diblock copolymer melts,” *Journal of Rheology*, vol. 38, no. 4, pp. 999–1027, Jul. 1994.

[148] F. S. Bates, K. A. Koppi, M. Tirrell, K. Almdal, and K. Mortensen, “Influence of Shear on the Hexagonal-to-Disorder Transition in a Diblock Copolymer Melt,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 20, pp. 5934–5936, Sep. 1994.

[149] T. Pakula, K. Saijo, H. Kawai, and T. Hashimoto, “Deformation behavior of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer with cylindrical morphology,” *Macromolecules*, vol. 18, no. 6, pp. 1294–1302, Jun. 1985.

[150] C. Daniel, I. W. Hamley, and K. Mortensen, “Effect of planar extension on the structure and mechanical properties of polystyrene–poly(ethylene-co-butylene)–polystyrene triblock copolymers,” *Polymer*, vol. 41, no. 26, pp. 9239–9247, Dec. 2000.

[151] C. Daniel and I. W. Hamley, “Extensional and shear rheometry of oriented triblock copolymers,” *Rheol. Acta*, vol. 39, no. 3, pp. 191–200, Aug. 2000.

[152] C. Park, S. Simmons, L. J. Fetters, B. Hsiao, F. Yeh, and E. L. Thomas, “Spherical to cylindrical microdomain transformation by application of a flow field,” *Polymer*, vol. 41, no. 8, pp. 2971–2977, Apr. 2000.

[153] T. Kotaka, M. Okamoto, A. Kojima, Y. K. Kwon, and S. Nojima, “Elongational flow-induced morphology change of block copolymers Part 1. A polystyrene-block-poly(ethylene butylene)-block-polystyrene-block-poly(ethylene butylene) tetrablock copolymer with polystyrene spherical microdomains,” *Polymer*, vol. 42, no. 3, pp. 1207–1217, Feb. 2001.

[154] S. Sakurai *et al.*, “Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering Studies on Flow-Induced Gyroid to Cylinder Transition in an Elastomeric SBS Triblock Copolymer,” *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 43, no. 1, pp. 1–11, Jan. 2004.

[155] R. Eskimergen, K. Mortensen, and M. E. Vigild, “Shear Instability of a Gyroid Diblock Copolymer,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 4, pp. 1286–1291, Feb. 2005.

[156] K. Mortensen and M. E. Vigild, “Reinvestigation of the Block Copolymer Modulated Lamellar Structure,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 5, pp. 1685–1690, Mar. 2009.

[157] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory, “Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films,” *EPL*, vol. 27, no. 1, p. 59, 1994.

[158] J. A. Forrest and K. Dalnoki-Veress, “The glass transition in thin polymer films,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 94, no. 1, pp. 167–195, Nov. 2001.

[159] J. S. Sharp and J. A. Forrest, “Dielectric and ellipsometric studies of the dynamics in thin films of isotactic poly(methylmethacrylate) with one free surface,” *Phys. Rev. E*, vol. 67, no. 3, p. 031805, Mar. 2003.

[160] S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, and T. P. Russell, “Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation,” *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 226–231, Feb. 2004.

[161] A. Knoll *et al.*, “Phase behavior in thin films of cylinder-forming block copolymers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 3, p. 035501, Jul. 2002.

[162] H. Watanabe, T. Sato, K. Osaki, M.-L. Yao, and A. Yamagishi, “Rheological and Dielectric Behavior of a Styrene−Isoprene−Styrene Triblock Copolymer in Selective Solvents. 2. Contribution of Loop-Type Middle Blocks to Elasticity and Plasticity,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 19, pp. 5877–5892, Sep. 1997.

[163] H. Watanabe, T. Sato, and K. Osaki, “Concentration Dependence of Loop Fraction in Styrene−Isoprene−Styrene Triblock Copolymer Solutions and Corresponding Changes in Equilibrium Elasticity,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 7, pp. 2545–2550, Apr. 2000.

[164] A. Takano, I. Kamaya, Y. Takahashi, and Y. Matsushita, “Effect of Loop/Bridge Conformation Ratio on Elastic Properties of the Sphere-Forming ABA Triblock Copolymers: Preparation of Samples and Determination of Loop/Bridge Ratio,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 23, pp. 9718–9723, Nov. 2005.

[165] Y. Takahashi, Y. Song, N. Nemoto, A. Takano, Y. Akazawa, and Y. Matsushita, “Effect of Loop/Bridge Conformation Ratio on Elastic Properties of the Sphere-Forming ABA Triblock Copolymers under Uniaxial Elongation,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 23, pp. 9724–9729, Nov. 2005.

[166] L. M. Pitet, S. F. Wuister, E. Peeters, E. J. Kramer, C. J. Hawker, and E. W. Meijer, “Well-Organized Dense Arrays of Nanodomains in Thin Films of Poly(dimethylsiloxane)-b-poly(lactide) Diblock Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 20, pp. 8289–8295, Oct. 2013.

[167] E. Huang *et al.*, “Using Surface Active Random Copolymers To Control the Domain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films,” *Macromolecules*, vol. 31, no. 22, pp. 7641–7650, Nov. 1998.

[168] A. L. Frischknecht, J. G. Curro, and L. J. Douglas Frink, “Density functional theory for inhomogeneous polymer systems. II. Application to block copolymer thin films,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 22, pp. 10398–10411, Nov. 2002.

[169] D. Meng and Q. Wang, “Complex morphologies in thin films of symmetric diblock copolymers as stable and unstable phases,” *Soft Matter*, vol. 6, no. 23, pp. 5891–5906, 2010.

[170] S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija, and C. F. Majkrzak, “Neutron reflectivity studies of the surface-induced ordering of diblock copolymer films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, no. 16, pp. 1852–1855, Apr. 1989.

[171] G. Coulon, B. Collin, D. Ausserre, D. Chatenay, and T. P. Russell, “Islands and holes on the free surface of thin diblock copolymer films. I. Characteristics of formation and growth,” *J. Phys. France*, vol. 51, no. 24, pp. 2801–2811, Dec. 1990.

[172] W. Li, M. Liu, F. Qiu, and A.-C. Shi, “Phase Diagram of Diblock Copolymers Confined in Thin Films,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 17, pp. 5280–5288, May 2013.

[173] Y. Xu, W. Li, F. Qiu, Y. Yang, and A.-C. Shi, “Self-Assembly of ABC Star Triblock Copolymers under a Cylindrical Confinement,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 32, pp. 11153–11159, Aug. 2009.

[174] N. Yan, Y. Zhu, and W. Jiang, “Self-assembly of ABC triblock copolymers under 3D soft confinement: a Monte Carlo study,” *Soft Matter*, vol. 12, no. 3, pp. 965–972, Jan. 2016.

[175] Z. Jiang, C. Xu, Y. dong Qiu, X. Wang, D. Zhou, and G. Xue, “Complex microstructures of ABC triblock copolymer thin films directed by polymer brushes based on self-consistent field theory,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, p. 359, Jul. 2014.

[176] T. M. Burt, S. Monemian, A. M. Jordan, and L. T. J. Korley, “Thin film confinement of a spherical block copolymer via forced assembly co-extrusion,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 17, pp. 4381–4385, Apr. 2013.

[177] T. M. Burt, A. M. Jordan, and L. T. J. Korley, “Investigating Interfacial Contributions on the Layer-Thickness-Dependent Mechanical Response of Confined Self-Assembly via Forced Assembly,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, no. 8, pp. 873–881, Apr. 2013.

[178] T. M. Burt, A. M. Jordan, and L. T. J. Korley, “Toward Anisotropic Materials via Forced Assembly Coextrusion,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 10, pp. 5155–5161, Oct. 2012.

[179] T. M. Burt, J. Keum, A. Hiltner, E. Baer, and L. T. J. Korley, “Confinement of Elastomeric Block Copolymers via Forced Assembly Coextrusion,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 12, pp. 4804–4811, Dec. 2011.

Chapitre 2
Matériaux et méthodes

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord les matériaux utilisés lors de cette étude, en présentant leurs principales propriétés physico-chimiques et rhéologiques.

Ensuite, les différentes méthodes employées durant la thèse seront détaillées. Nous essaierons de donner un aperçu succinct du principe de chaque méthode utilisée, en insistant plus particulièrement sur des techniques peu communes (comme la mise en œuvre des films par le procédé de coextrusion multicouches, dont le principe général a été décrit dans le chapitre précédent) ou sur les difficultés rencontrées.

Nous présenterons en particulier les méthodes de caractérisation utilisées sur les films coextrudés telles que des analyses de diffraction de rayons X et des observations par microscopie, pour lesquelles nous détaillerons l'étape de préparation des échantillons.

Enfin, nous présenterons également les méthodes de suivi des propriétés mécaniques des matériaux obtenus.

Il est important de préciser qu'en vue de la rédaction du présent manuscrit sous la forme de chapitres construits autour d'articles, certaines méthodes de fabrication et de caractérisation pourront être, au besoin, redétaillées dans les chapitres suivants.

SOMMAIRE

Chapitre 2 Matériaux et méthodes 67

1 Présentation des matériaux utilisés 71

1.1 Polymères étudiés 71

1.1.1 Le tribloc MAM M53 71

1.1.2 Le tribloc SBM E20 71

1.1.3 Les homopolymères amorphes 72

1.2 Le BCP dans les mélanges de polymères 72

2 Caractérisation des polymères 73

2.1 Caractérisation moléculaire par RMN 73

2.1.1 Le MAM M53 73

2.1.2 Le SBM E20 74

2.2 Caractérisation physico-chimique des matériaux 75

2.2.1 Propriétés moléculaires 75

2.2.2 Propriétés thermiques 77

2.3 Caractérisation rhéologique 78

3 Réalisation des films minces 82

3.1 Le procédé de coextrusion multicouche 82

3.1.1 Présentation de la ligne de coextrusion 83

3.1.2 Choix des conditions d'extrusion 85

3.2 Méthode de préparation de « films minces » 86

3.2.1 Revêtement par centrifugation (« spin-coating ») 87

3.2.2 Evaporation lente du solvant 88

4 Caractérisations structurales et mécaniques des films 89

4.1 Microscopie à force atomique 89

4.2 Microscopie électronique à transmission 90

4.2.1 Principe de fonctionnement 90

4.2.2 Rendre le système multicouche observable au MET 91

4.3 Diffusion de rayons X aux petits angles 94

4.4 Essais de traction 96

Références 98

1 Présentation des matériaux utilisés

1.1 Polymères étudiés

Deux triblocs appartenant à la gamme Nanostrength® de copolymères acryliques nanostructurés d'Arkema ont été utilisés dans cette étude. Le premier est un tribloc A-b-B-b-A symétrique, le MAM dans son grade commercial M53, et le deuxième est un tribloc A-b-B-b-C, le SBM dans son grade commercial E20. Trois autres grades d'homopolymères amorphes ont également été utilisés : le poly(méthacrylate de méthyl) (PMMA), le polystyrène (PS) et le polycarbonate (PC). Tous ces matériaux ont été reçus sous la forme de granulés. Ils sont présentés dans le Tableau 2:1 et leur caractérisation sera détaillée dans la suite dans ce chapitre.

Tableau 2:1. Caractéristiques des matériaux.

Fournisseur / nom commercial		Polymère	Référence	Masse volumique (g/cm^3)[(1)]	MFI[(1)]
Arkema	Altuglas	PMMA	VM100	1,18	14,5 g/10 min à 230 °C/3,8 kg
Total Petrochemical	Crystal	PS	1340	1,05	4 g/10 min à 200 °C/5 kg
Sabic	Lexan	PC	121R	1,20	17,5 g/10 min à 300 °C/1,2 kg
Arkema	Nanostrength	MAM	M53	1,11*	5,7 g/10 min à 230 °C/3,8 kg[1]
Arkema	Nanostrength	SBM	E20	1,07*	--

[(1)] Données obtenues des fiches techniques du fournisseur. * Obtenue expérimentalement lors d'un essai d'immersion dans l'eau à l'aide du densimètre Mettler Toledo XS2035.

1.1.1 Le tribloc MAM M53

Le poly(méthacrylate de méthyl-*b*-acrylate de butyle-*b*-méthacrylate de méthyl) (PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA) fourni sous la référence commerciale MAM M53 est un tribloc symétrique constitué de deux blocs terminaux de PMMA et d'un bloc central élastomère de PBA. Comme mentionné dans le premier chapitre, ce tribloc est obtenu en une seule étape par la technique de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) en liant deux blocs de PMMA sur un bloc de PBA avec un rendement élevé. D'après le fournisseur, la composition du tribloc après synthèse est respectivement de $23{,}5 - 53 - 23{,}5\ wt\%$ pour chaque bloc ($22{,}5 - 55 - 22{,}5$ % en volume), ce qui sera vérifié par la suite par RMN. En première approximation, la morphologie à l'équilibre thermodynamique de ce BCP est donc lamellaire.

1.1.2 Le tribloc SBM E20

Le poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-méthacrylate de méthyl) (PS-*b*-PB-*b*-PMMA), SBM E20, est un tribloc constitué de deux blocs de PS et de PMMA aux extrémités et d'un bloc central élastomère de PB. À la différence du BCP précédent, ce tribloc est synthétisé en deux étapes par polymérisation anionique : dans un premier temps en reliant le PB au PS, produisant du dibloc PS-*b*-PB, et dans un deuxième temps en polymérisant du MMA à partir de ce dibloc. D'après le fournisseur, la composition

du tribloc après synthèse est respectivement de $33 - 33 - 33\ wt\%$ pour chaque bloc. Ces données seront vérifiées par la suite par RMN.

1.1.3 Les homopolymères amorphes

Notre objectif étant de fabriquer des films constitués des couches alternées du tribloc MAM confinées par un homopolymère amorphe en utilisant le procédé de coextrusion multicouches, à la fois pour étudier les propriétés des matériaux ainsi obtenus mais aussi pour mieux comprendre les effets du confinement et de l'interface sur l'auto-assemblage, notre choix s'est porté sur trois polymères amorphes : le PMMA, le PS et le PC. Les structures chimiques de ces polymères sont présentées sur la Figure 2:1.

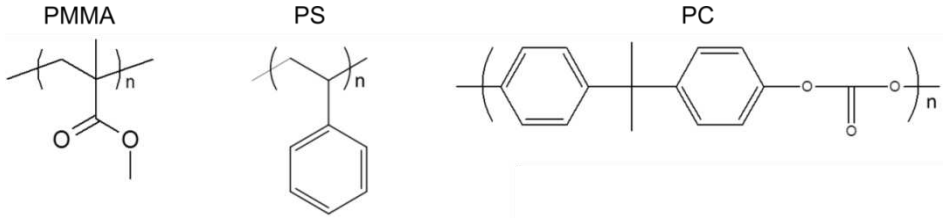


Figure 2:1. Structures chimiques du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), du polystyrène (PS) et du polycarbonate (PC).

1.2 Le BCP dans les mélanges de polymères

Comme cela a été décrit précédemment dans le premier chapitre, les BCP contenant une phase élastomère peuvent être utilisés afin d'améliorer la réponse mécanique de matrices thermoplastiques amorphes ou thermodurcissables fragiles. En effet, l'ajout de cette phase élastomère ayant une T_g plus basse que celle de la matrice permet d'améliorer des propriétés telles que la ténacité et la tenue aux chocs du matériau. Les triblocs MAM et SBM sont ainsi commercialisés comme additifs pour le renforcement de matrices fragiles comme le PMMA.

Dans le cadre de notre étude, des films ont été fabriqués par coextusion multicouche en faisant varier principalement trois paramètres : la composition massique des matériaux, le nombre d'éléments multiplicateurs de couche (EMC) utilisés et le tirage exercé sur le film final. L'ajustement de ces paramètres est intéressant parce qu'ils nous permettent d'obtenir des épaisseurs équivalentes de couche par des voies différentes. Les compositions massiques ($wt\%$) finales choisies sont donc égales à $90 - 10$ et $70 - 30$ (matrice $-$ matière confinée), conduisant respectivement à une teneur de phase élastomère au sein de film égale à $5{,}4$ et $16{,}1\ wt\%$. Le nombre d'EMC utilisés est de 8, 9 ou 10. Les choix des conditions du procédé ainsi que le protocole expérimental mis en place pour la réalisation des films seront détaillés dans la partie 3.1 de ce chapitre.

Un autre paramètre important est le rapport de viscosité (p) entre les deux matériaux. Il a été également observé que dans le cas de mélanges de polymères, une valeur de p supérieure à 4 ne

produit pas la rupture de la phase dispersée. Ici, dans le cas de la coextrusion multicouches, des ruptures de couches et des instabilités ont été observées lorsque cette valeur est très supérieure à 1.[2]–[5] La condition d'isoviscosité ($p = 1$) semble donc assurer la continuité des couches dans divers systèmes multicouches tels que le polyéthylène (PE) / éthylène alcool vinylique (EVOH), le polyéthylène téréphtalate (PET) / poly(m-xylène adipamide) (PAMXD6).[6]

2 Caractérisation des polymères

2.1 Caractérisation moléculaire par RMN

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN, ou NMR pour « Nuclear Magnetic Resonance ») nous permet de déterminer la présence de groupes fonctionnels, leurs proportions et donc la structure chimique d'un matériau polymère ce qui permet de « contrôler » les données fournisseurs, les polymères produits à grande échelle pouvant présenter certaines déviations de composition. Un spectre RMN montre le déplacement chimique, exprimé en partie par million (ppm) en fonction de l'intensité du signal, pour un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique. Ce spectre étant quantitatif, il est possible de déterminer par exemple le rapport molaire entre chaque bloc au sein d'un BCP en mesurant les aires sous les pics de la courbe.

2.1.1 Le MAM M53

Afin de déterminer les proportions massiques du tribloc MAM M53, un test RMN a été réalisé pour ce matériau. La Figure 2:2 montre le spectre RMN ^{1}H obtenu pour le MAM M53 solubilisé dans du chloroforme deutéré ($CDCl_3$) lors d'un essai de 32 scans dans un spectromètre RMN Brüker à une fréquence de 400 MHz.

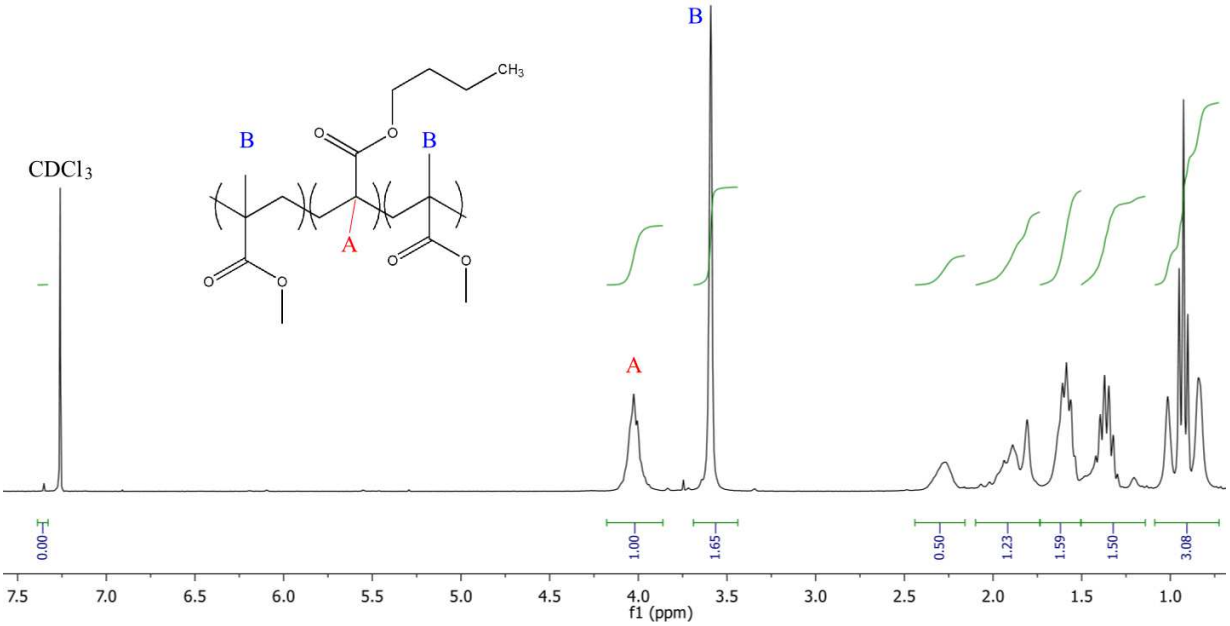


Figure 2:2. Spectre RMN du tribloc MAM M53 dans du $CDCl_3$.

L'intégration du pic correspondant aux fonctions du PBA, localisé entre 3,8 et 4,2 ppm (A sur la figure), est fixée à 1 et équivaut à deux hydrogènes. Un hydrogène de ce bloc compte donc pour $1/2 = 0{,}5$. L'intégration du pic correspondant aux fonctions du PMMA, localisé entre 3,5 et 3,7 ppm (B sur la figure), est égale à 1,65 et équivaut à trois hydrogènes. Un hydrogène de ce bloc compte donc pour $1{,}65/3 = 0{,}55$. La composition molaire du bloc PBA au sein du MAM M53 peut alors être calculée en utilisant la relation suivante (éq. 2:1):

$$\frac{\text{Hydrogène}_{PBA}}{\text{Hydrogène}_{PBA} + \text{Hydrogène}_{PMMA}} = \frac{0{,}5}{0{,}5 + 0{,}55} = 0{,}476 \qquad \text{éq. 2:1}$$

Les compositions molaires du tribloc MAM M53 sont 48 % pour le bloc PBA et 52 % pour les deux blocs de PMMA. Connaissant les masses molaires d'une unité BA ($128\, g.mol^{-1}$) et MMA ($100\, g.mol^{-1}$), les compositions massiques sont donc de 54 % pour le bloc PBA et 46 % pour les deux blocs de PMMA. Les proportions finales du MAM M53 sont $23 - 54 - 23\, wt\%$ ($22 - 56 - 22$ % en volume), en adéquation avec les données du fournisseur.

2.1.2 Le SBM E20

Afin de déterminer les proportions massiques du tribloc SBM E20, une mesure RMN a été également réalisée sur ce matériau. La Figure 2:3 montre le spectre RMN ^{1}H obtenu pour le SBM E20 solubilisé dans du chloroforme deutéré ($CDCl_3$) lors d'un essai de 32 scans dans un spectromètre RMN Brüker à une fréquence de 400 MHz.

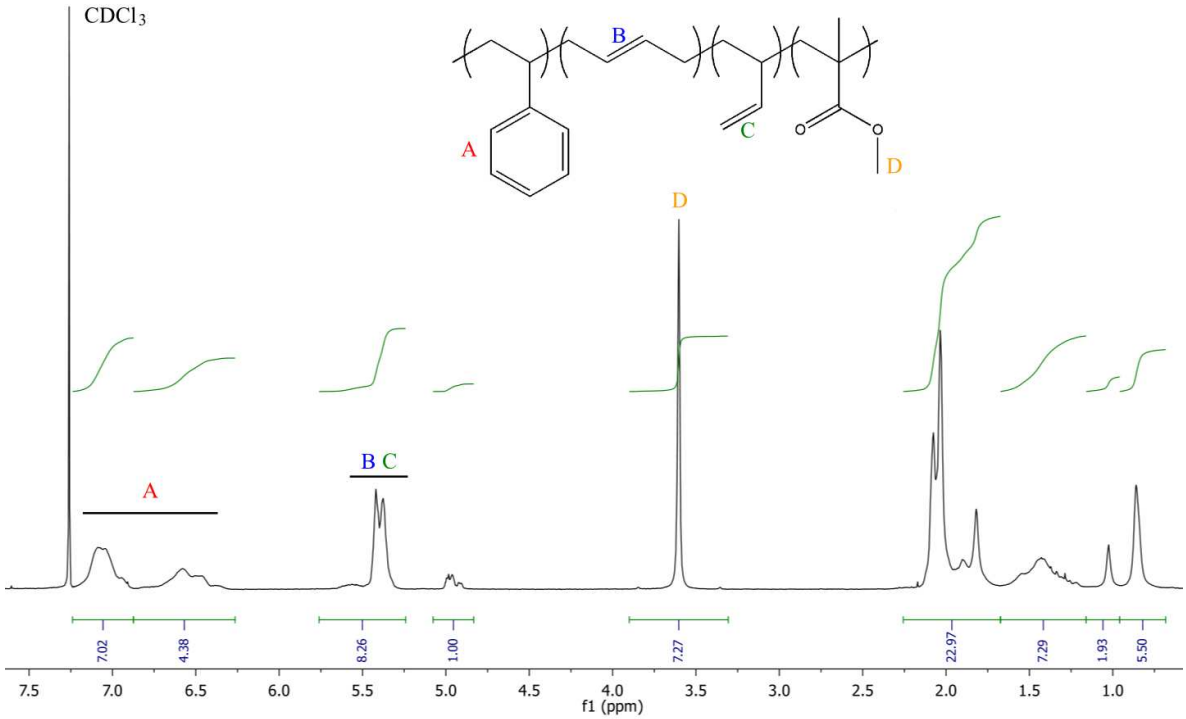


Figure 2:3. Spectre RMN du tribloc SBM E20 dans du $CDCl_3$.

L'intégration du pic correspondant aux cycles aromatiques du PS, localisé entre 6,2 et 7,2 ppm (A sur la figure) est égale à 11,40 et équivaut à cinq hydrogènes. Un hydrogène de ce bloc compte donc pour $11{,}40/5 = 2{,}28$. L'intégration du pic correspondant aux fonctions insaturées du PB, localisé entre 4,8 et 5,7 ppm (B et C sur la figure, comptant respectivement pour 2 et 3 protons), est égale à 8,26 et équivaut à deux hydrogènes. Un hydrogène de ce bloc compte donc pour $8{,}26/2 = 4{,}13$. L'intégration du pic correspondant aux fonctions du PMMA, localisé entre 3,4 et 3,8 ppm (D sur la figure), est égale à 7,27 et équivaut à trois hydrogènes. Un hydrogène de ce bloc compte donc pour $7{,}27/3 = 2{,}42$. Les compositions molaires des blocs PS, PB et PMMA au sein du SBM E20 peuvent alors être calculées de la manière décrite par l'éq. 2:1:

$$\frac{\text{Hydrogène}_{PS}}{\text{Hydrogène}_{PS} + \text{Hydrogène}_{PB} + \text{Hydrogène}_{PMMA}} = \frac{2{,}28}{2{,}28 + 4{,}13 + 2{,}42} = 0{,}258$$

$$\frac{\text{Hydrogène}_{PB}}{\text{Hydrogène}_{PS} + \text{Hydrogène}_{PB} + \text{Hydrogène}_{PMMA}} = \frac{4{,}13}{2{,}28 + 4{,}13 + 2{,}42} = 0{,}467$$

$$\frac{\text{Hydrogène}_{PMMA}}{\text{Hydrogène}_{PS} + \text{Hydrogène}_{PB} + \text{Hydrogène}_{PMMA}} = \frac{2{,}42}{2{,}28 + 4{,}13 + 2{,}42} = 0{,}274$$

Les compositions molaires du tribloc SBM E20 sont 26 % pour le bloc PS, 47 % pour le bloc PB et 27 % pour le bloc PMMA. Connaissant les masses molaires d'une unité styrène ($104\ g.mol^{-1}$), d'une unité butadiène ($54\ g.mol^{-1}$) et d'une unité PMMA ($100\ g.mol^{-1}$), les compositions massiques sont donc de 34 % pour le bloc PS, 32 % pour le bloc PB et 34 % pour le bloc PMMA. Les proportions finales du SBM E20 sont $34 - 32 - 34\ wt\%$, conformément aux données du fournisseur.

2.2 Caractérisation physico-chimique des matériaux

2.2.1 Propriétés moléculaires

L'analyse d'un polymère par chromatographie d'exclusion stérique (GPC pour « Gel Permeation Chromatography ») est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la distribution de masses molaires d'un polymère à partir de laquelle on estime ses masses molaires en poids ($\overline{M_w}$) et en nombre ($\overline{M_n}$) ainsi que la distribution de ses chaînes ou dispersité ($Đ$). Cette technique consiste à dissocier des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique lors du passage dans une colonne constituée de particules de silice recouvertes d'un gel styrène-divinylbenzène poreux et ainsi séparer les fractions isomoléculaires ou monodisperses en fonction du temps de séjour (temps d'élution). Selon leur volume hydrodynamique, les macromolécules éluées sont retenues ou non dans les pores et ressortent après un temps plus ou moins long. Pour l'analyse de nos matériaux, deux appareils ont été utilisés, l'un du type Waters 717+ et l'autre du type PL-GPC 220 permettant d'effectuer des analyses à températures élevées (principalement utilisée pour l'étude des polyoléfines

quasiment insolubles à température ambiante). Avant analyse, la colonne a été étalonnée en utilisant des standards de calibration en PS (Shodex®) ou en PMMA (Agilent®), et les polymères ont été dissous dans un solvant adapté. Les résultats ainsi que les conditions d'essai sont récapitulés dans le Tableau 2:2. Il est important de préciser que dans les cas du PC et des deux triblocs, les valeurs de $\overline{M_w}$ et de $\overline{M_n}$ sont des valeurs relatives parce qu'elles ont été obtenues à partir de la calibration par des standards en PS. Les valeurs absolues des masses molaires de ces trois polymères peuvent donc avoir des variations en fonction des valeurs ici présentées.

Tableau 2:2. Résultats obtenus par GPC.

Polymère	Référence	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	Đ	Solvant	Température	Standard
PMMA	VM100	139 000	67 000	2,10	THF	35 °C	PMMA
PS	1340	245 000	112 000	2,20	THF	35 °C	PS
PC	121R	43 000(1)	19 000(1)	2,30	THF	35 °C	PS
MAM	M53	92 500	43 200	2,14	1,2,4-trichlorobenzène	135 °C	PS
SBM	E20 $_{\text{tribloc SBM}}$	115 200	105 400	1,10*	THF	35 °C	PS
	E20 $_{\text{dibloc SB}}$	52 300	49 400	1,06*	THF	35 °C	PS

(1) Données en équivalent PS. Une correction de calibration universelle en utilisant les coefficients de Mark-Houwink accessibles dans la littérature[7], [8] donne $\overline{M_w} = 17\,440$ et $\overline{M_n} = 7\,940$ ($Đ$= 2,19)
* Données obtenues lors d'une déconvolution par distribution Gaussienne ($r^2 = 0{,}99$)

Ces résultats montrent, sauf pour le SBM E20, une dispersité proche de 2, ce qui traduit une distribution relativement étroite de la taille des chaînes du polymère, caractéristique des grades industriels de ces matériaux. Les valeurs de $\overline{M_w}$ restent du même ordre de grandeur (en équivalent PS) pour tous les polymères étudiés à la différence du PC 121R, qui est un des grades du PC ayant un faible MFI (autrement dit un des grades les plus fluides et donc adéquat pour l'extrusion). Les analyses GPC du tribloc SBM E20 montrent qu'une fraction importante du dibloc PS-*b*-PB reste dans le matériau. En effet, ce BCP est synthétisé par la technique de polymérisation anionique en deux étapes : une première qui ajoute du PB au PS créant le dibloc PS-*b*-PB, et une deuxième qui ajoute du PMMA au dibloc produisant le tribloc PS-*b*-PB-*b*-PMMA. Cependant, lors de cette dernière étape, une certaine fraction de PS-*b*-PB peut ne plus réagir. Une déconvolution par distribution Gaussienne a été effectuée sur le chromatogramme afin d'identifier les valeurs $\overline{M_w}$ et $\overline{M_n}$ du tribloc et du dibloc au sein du SBM. Les proportions tribloc/dibloc ont été déterminées en mesurant l'aire sous la courbe après la déconvolution et en faisant l'hypothèse que les deux polymères induisent la même variation d'indice de réfraction par unité de concentration, ce qui conduit à 56 $mol\%$ pour le tribloc et 44 $mol\%$ pour le dibloc. Les chromatogrammes du MAM M53 et du SBM E20 sont montrés sur la Figure 2:4.

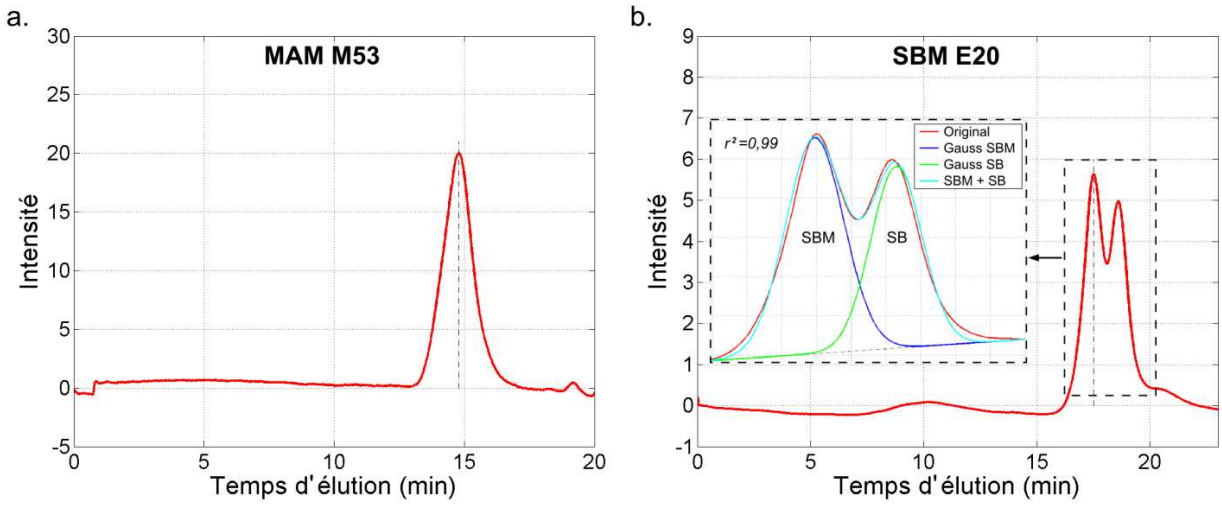


Figure 2:4. Courbes issues de l'analyse GPC des triblocs (a.) MAM M53 et (b.) SBM E20.

2.2.2 Propriétés thermiques

L'analyse d'un polymère par calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour « Differential Scanning Calorimetry ») permet d'identifier des transitions thermiques telle que la T_g, et pour des matériaux semi-cristallins, la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f). Lorsqu'un polymère est soumis à une variation de température, des échanges thermiques (endothermique ou exothermique) génèrent un flux de chaleur absorbé ou libéré par l'échantillon. La DSC est capable de déterminer les transitions grâce à la mesure de ce flux de chaleur en le comparant à celui d'une référence inerte dans les conditions de l'analyse. Ces caractérisations ont été réalisées sur un appareil DSC Q1000 (TA Instruments). La préparation des échantillons consiste à placer 5 à 10 mg du polymère dans une coupelle en aluminium, constituée d'un standard « Pan » (support inférieur) et d'un standard « Lid » (support supérieur), fermée à l'aide d'une sertisseuse. La coupelle est ensuite déposée dans le four de l'appareil sous une enceinte contrôlée en température et balayée par un flux d'azote ($50\, ml.min^{-1}$). Le protocole expérimental utilisé correspond au cycle thermique suivant :

- Stabilisation à $T_0 = -80\ °C$ pour les triblocs, et $T_0 = 20\ °C$ pour les homopolymères,
- Montée : $10{,}00\ °C/min$ jusqu'à $T_1 = 180\ °C$,
- Descente : $10{,}00\ °C/min$ jusqu'à $T_2 = -80\ °C$ pour les triblocs, et jusqu'à $T_2 = 20\ °C$ pour les homopolymères,
- Montée : $10{,}00\ °C/min$ jusqu'à $T_1 = 180\ °C$.

La première montée en température permet d'effacer l'histoire thermique du polymère liée par exemple au procédé de transformation (ici pendant la réalisation des granulés) et l'on s'intéresse souvent aux valeurs mesurées lors de la deuxième montée en température. Ici, nous allons cependant exploiter les données issues des courbes obtenues lors de la première montée en température afin

d'être le plus représentatif de ce qui se passe dans le procédé de mise en forme. En effet, lors du procédé de coextrusion, les granulés sont utilisés tels quels avec leur histoire thermique. Le Tableau 2:3 montre les valeurs des T_g des polymères étudiés.

Tableau 2:3. Températures de transition vitreuse T_g des matériaux obtenues par DSC.

Polymère	Référence	T_g (Q1000) (°C)		T_g littérature (°C)
PMMA	VM100	95,4		*atactique* : de 105 à 122[9] ; 115[10]
PS	1340	97,4		De 99 à 108[11] ; 100
PC	121R	146,2		De 134 à 158[12]
M-A-M	M53	Bloc PMMA	97,2	*atactique* : de 105 à 122[9] ; 115[10]
		Bloc PBA	-47,9	-51,5[13] ; -49*
S-B-M	E20	Bloc PS	78,2	De 99 à 108[11]
		Bloc PB	-45,9	De -23 à -60[14]
		Bloc PMMA	130,2	*syndiotactique* : de 105 à 120[9] ; 132[10]

* Donnée obtenue de la fiche technique de Sigma Aldrich.

Les écarts entre des valeurs de T_g obtenues expérimentalement et les valeurs de la littérature résultent essentiellement de la dépendance de T_g avec la masse molaire ainsi que de la dispersité des grades industriels de ces polymères (voire éventuellement de la présence d'additifs). Dans le cas des BCP, différentes T_g correspondant à chaque bloc ont été identifiées. Le bloc central élastomère de chaque tribloc possède une T_g négative bien plus basse que celle des blocs vitreux, comme montré sur les thermogrammes DSC de la Figure 2:5.

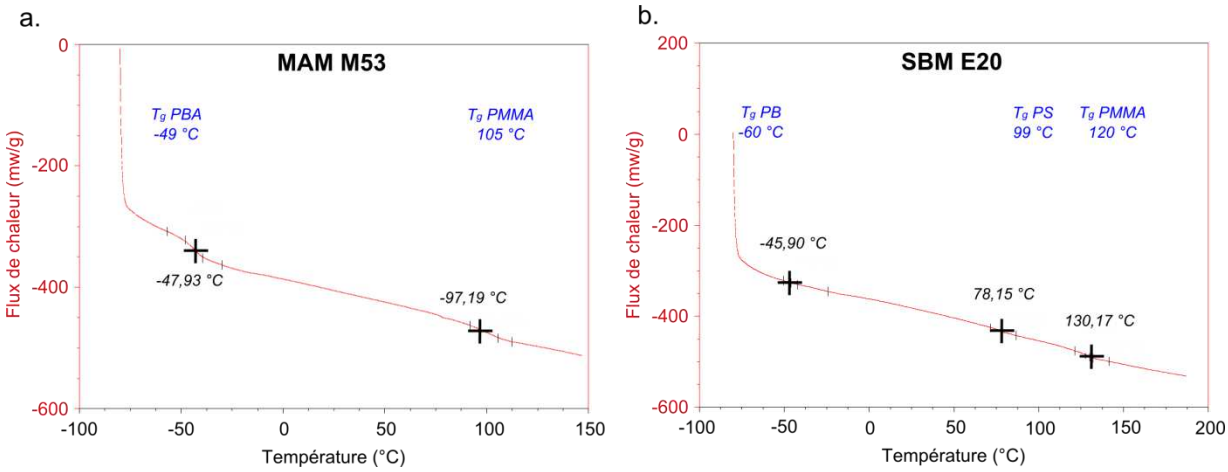


Figure 2:5. Thermogrammes issus de l'analyse DSC des triblocs (a.) MAM M53 et (b.) SBM E20. Les températures affichées en bleu correspondent aux T_g de la littérature. Endothermique (↓).

2.3 Caractérisation rhéologique

L'étude du comportement d'un matériau polymère par rhéologie permet de caractériser sa réponse viscoélastique dans le domaine de viscoélasticité linéaire. En effet, lorsque le polymère est soumis à des sollicitations de faible déformation ou en contrainte de faible amplitude, la réponse

viscoélastique intrinsèque à tous les matériaux est linéaire et donc représentative de son état d'équilibre. À l'aide d'un rhéomètre dynamique capable de générer une sollicitation oscillatoire (cyclique) sur le matériau, il est possible de caractériser par exemple sa viscosité complexe (η^* $[Pa.s]$) en fonction d'une vitesse de déformation ou pulsation (ω $[rad.s^{-1}]$). Cette viscosité possède deux composantes, imaginaire et réelle, associées respectivement aux modules de conservation (G') et de perte (G'') du matériau en fonction de la pulsation, comme montré dans les relations éq. 2:2 et éq. 2:3. Le module G' représente la capacité du matériau à stocker temporairement de l'énergie et le module G'' à la dissiper.

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \qquad \text{éq. 2:2}$$

Avec :

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \text{ et } \eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} \qquad \text{éq. 2:3}$$

Cependant, lors des procédés de mise en forme tels que l'extrusion et donc à des grandes déformations, le matériau est soumis à une sollicitation continue (monotone) avec une viscosité de cisaillement (η) plus difficile à déterminer expérimentalement. Dans le cas de faibles vitesses de déformation, il existe une équivalence entre les deux viscosités selon la relation suivante :

$$\eta'(\omega)\,|_{\omega\to 0} = \eta(\dot{\gamma})\,|_{\dot{\gamma}\to 0} \qquad \text{éq. 2:4}$$

Dans ce régime de sollicitation, la composante élastique (η'') de la viscosité complexe est négligeable et l'équation (éq. 2:4) peut s'écrire :

$$|\eta^*(\omega)|\,|_{\omega\to 0} = \eta(\dot{\gamma})\,|_{\dot{\gamma}\to 0} \qquad \text{éq. 2:5}$$

Pour des vitesses de déformation plus importantes, ce lien, moins évident, existe et il se base sur des observations expérimentales. Si les deux viscosités η (régime monotone) et η^* (sollicitation cyclique) relèvent d'approches différentes, les résultats expérimentaux montrent qu'il est possible dans certains cas de les déduire l'une de l'autre. Cox et Merz[15] établissent cette équivalence de façon empirique grâce à la relation suivante :

$$[\,|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})\,]_{\dot{\gamma}=\omega} \qquad \text{éq. 2:6}$$

Cette relation, appelée le principe de Cox-Merz, lie la viscosité η en régime monotone (fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$) au module de la viscosité complexe $|\eta^*|$ (fonction de la pulsation ω). L'égalité $\dot{\gamma} = \omega$ est surprenante, puisque la mesure de η se fait à vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ constante, alors que celle de η^* se fait avec une vitesse de déformation cyclique, qui peut dépendre par exemple de l'amplitude de la déformation imposée à l'échantillon. Nous avons donc utilisé ce principe afin d'interpréter le comportement de nos polymères lors du procédé de transformation.

Le comportement viscoélastique d'un matériau polymère se caractérise par trois régimes. Le premier est un régime dans lequel la viscosité reste constante à des faibles sollicitations, ce qui conduit à un plateau sur la courbe appelé plateau newtonien. Le deuxième est un régime où la viscosité suit un comportement non linéaire et donc une variation à des sollicitations élevées. Ce régime est appelé comportement rhéofluidifiant. Le troisième est un régime de transition de la viscosité entre les deux régimes précédents. Le comportement rhéologique des polymères choisis lors de cette thèse (présentés dans le Tableau 2:1) a été déterminé à l'aide d'un rhéomètre dynamique à déformation imposée (MCR 502, Anton Paar) capable de caractériser la viscosité complexe d'un polymère à l'état fondu. Cet appareil est équipé de deux plateaux parallèles (géométrie plan-plan) de $25\ mm$ de diamètre. Le plateau inférieur, fixe en translation (c'est ici que l'on dépose le polymère sous forme de granulés), effectue un mouvement de rotation périodique afin de solliciter le matériau, tandis que le plateau supérieur, mobile en translation, régule l'espacement entre les deux plateaux (l'entrefer, ici fixé à $1\ mm$) et donc l'épaisseur de l'échantillon. L'étude du comportement rhéologique des échantillons en fonction de la fréquence de sollicitation a été effectuée sur une gamme de fréquence (F) de 10^{-2} à $10^{2}\ Hz$, correspondant à une gamme de pulsation (ω) de $0{,}0628$ à $628\ rad.s^{-1}$, et à une déformation de $1\ \%$ comprise dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Cette caractérisation est montrée dans la Figure 2:6.

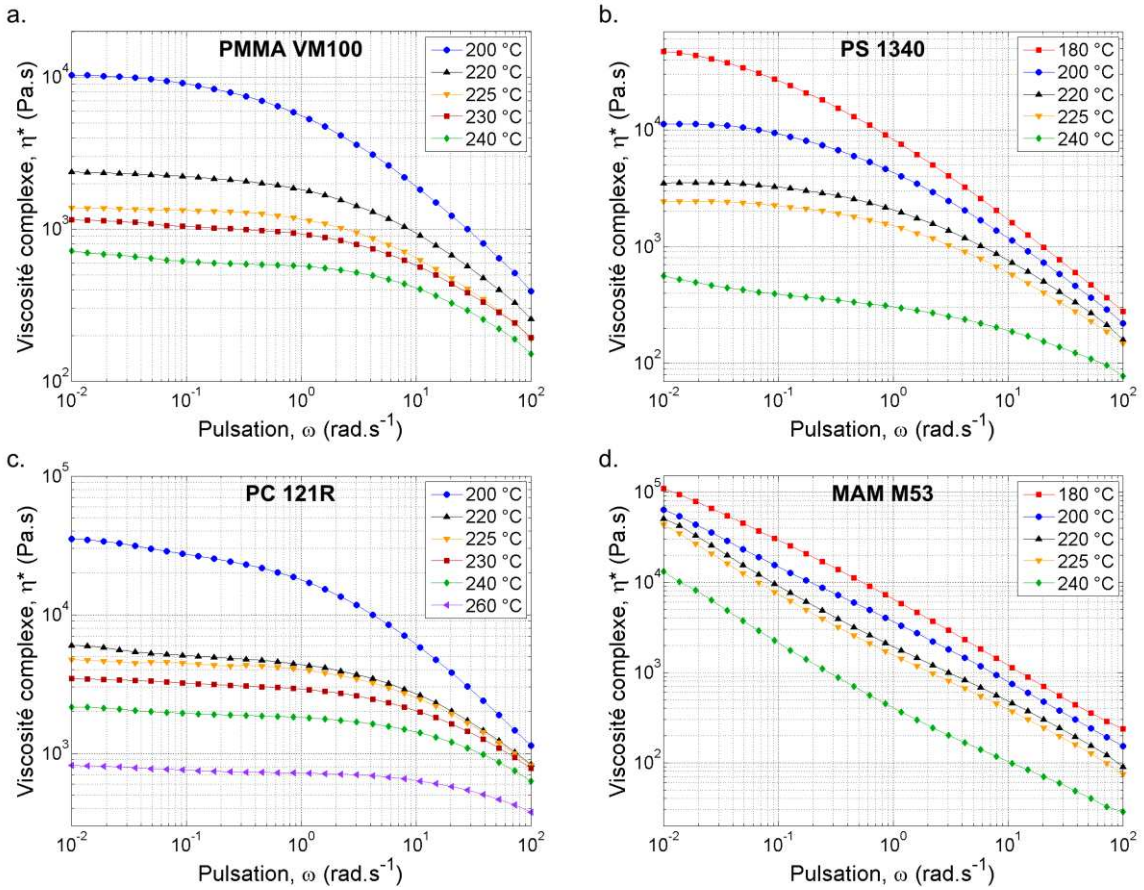


Figure 2:6. Evolution de la viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation ω lors d'une sollicitation cyclique en cisaillement à des différentes températures pour (a.) le PMMA VM100, (b.) le PS 1340, (c.) le PC 121R et (d.) le MAM M53. Un code couleur est utilisé pour chaque température.

Les essais ont été réalisés à différentes températures afin de fixer la température du procédé : on choisira celle pour laquelle on a un rapport de viscosité (p) entre les deux polymères extrudés le plus proche afin d'accomplir la condition d'isoviscosité ($p = 1$). Cette condition est recherchée sur la gamme typique des vitesses de déformation correspondant au procédé de coextrusion multicouche, c'est-à-dire entre 3 et $20\ s^{-1}$ (ces valeurs seront détaillées dans la partie 3.1.1). La température remplissant au mieux cette condition a été identifiée a été identifié $T = 225\ °C$ pour le PMMA et le PS (voir Tableau 2:5 récapitulatif). L'évolution de la viscosité en fonction d'une sollicitation par cisaillement des polymères étudiés à la température établie est illustrée sur la Figure 2:7. L'évolution des modules G' et G'' du MAM 53 à la même température est aussi illustrée. Sur cette figure, il est également possible d'observer le comportement viscoélastique de nos matériaux, notamment pour les homopolymères, avec les trois régimes précédemment exposés.

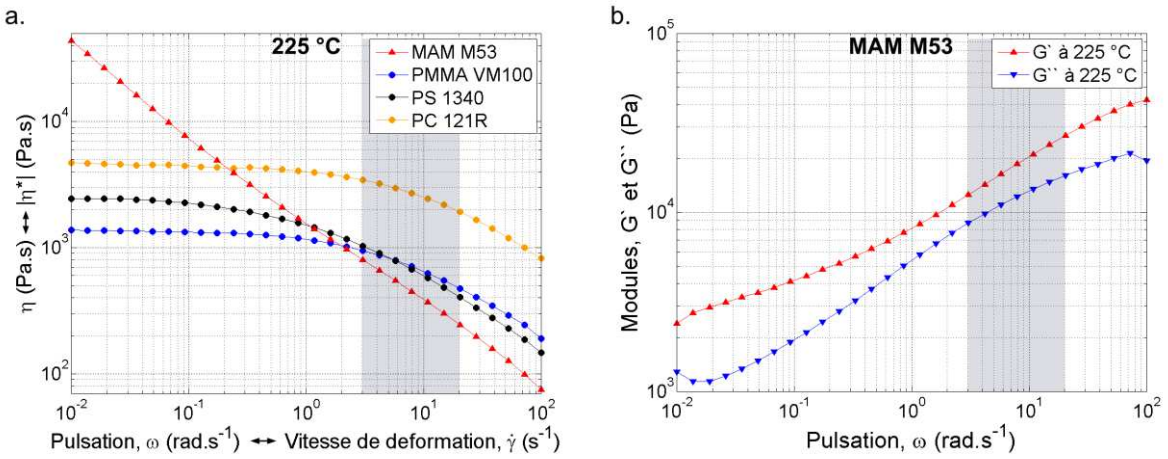


Figure 2:7. Evolution (a.) de la viscosité complexe η^* des polymères étudiés en fonction de la pulsation ω à la température du procédé $T = 225\ °C$ (ainsi que son équivalence : η en fonction de $\dot{\gamma}$ selon de principe de Cox-Merz), et (b.) des modules de conservation et de perte du tribloc MAM M53 à la même température. Les zones marquées correspondent aux $\dot{\gamma}$ typiques du procédé.

Les Tableau 2:4 et Tableau 2:5 montrent respectivement les viscosités mesurées ainsi que les rapports de viscosité p entre le tribloc MAM M53 et chaque homopolymère à une température égale à $225\ °C$.

Tableau 2:4. Viscosités mesurées à $\dot{\gamma} = 3$ et $20\ s^{-1}$ à une température égale à $225\ °C$.

	Viscosité, η (Pa.s)			
	PMMA VM100	PS 1340	PC 121R	MAM M53
$\dot{\gamma} = 3\ s^{-1}$	949	1 030	3 430	800
$\dot{\gamma} = 20\ s^{-1}$	475	404	1 920	244

Tableau 2:5. Rapports de viscosité p entre le tribloc MAM M53 et chaque homopolymère à une température égale à $225\ °C$.

	Rapport de viscosité, $p = \eta_{\text{MAM M53}}/\eta_{\text{homopolymère}}$		
	PMMA VM100	PS 1340	PC 121R
$\dot{\gamma} = 3\ s^{-1}$	0,843	0,777	0,233
$\dot{\gamma} = 20\ s^{-1}$	0,514	0,604	0,127

De manière générale, la température de procédé lors de la mise en forme des polymères amorphes est comprise entre $T_g + 100$ et $T_g + 150$ °C. La température de procédé a été choisie égale à $225\ °C$ et est comprise dans cette gamme de températures pour tous nos matériaux à l'exception du PC 121R. En effet, la T_g de ce polymère ($146\ °C$) donne une température de procédé égale à $T_g + 79\ °C$. Étant donné que le grade 121R est le polymère le plus fluide de la gamme des PC, il nous sera possible de l'extruder à la température établie alors qu'il est normalement transformé à des températures plus élevées ($\sim 300\ °C$). Ceci explique par contre les faibles valeurs de p, comprises entre $0{,}13$ et $0{,}23$, pour le couple PC 121R – MAM M53. Une solution serait l'augmentation de la température du procédé mais un risque majeur de dégradation du BCP aux temps de séjour de l'extrusion pourrait alors avoir lieu. Une étude interne au laboratoire a en effet montré qu'une température de procédé égale à $225\ °C$ offre le meilleur compromis en termes de paramètres de mise en œuvre dans l'extrudeuse (relation couple moteur/débit), de l'absence d'éventuels d'infondus et de traces de dégradation aux temps de séjour de la matière. La caractérisation de nos matériaux par rhéologie nous a permis d'identifier leur comportement dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Ainsi, le couple de matériaux PMMA VM100 – MAM M53 mis en œuvre à $225\ °C$ est celui qui remplit au mieux la condition d'isoviscosité ($p = 1$) avec des valeurs de p comprises entre $0{,}514$ et $0{,}843$.

Après avoir introduit les polymères utilisés dans cette étude, nous allons par la suite présenter les principales techniques et méthodes de transformation que nous avons utilisées pour la réalisation de films minces sous l'effet du confinement et/ou du cisaillement.

3 Réalisation des films minces

3.1 Le procédé de coextrusion multicouche

Comme présenté dans le chapitre 1, le principe de la coextrusion multicouche se base sur la multiplication de couches alternées au sein d'un film grâce à l'utilisation d'éléments multiplicateurs de couches (EMC) disposés en série.[16], [17] Le but de ce paragraphe est donc de présenter les caractéristiques de la ligne de coextrusion dont nous disposons au sein du laboratoire PIMM. Cette ligne est constituée de deux extrudeuses liées à un bloc de répartition, un bloc de coextrusion, d'éléments multiplicateurs de couches, d'une filière plate et d'une calandre.

La configuration de la ligne de coextrusion que nous avons utilisée pour la fabrication des films est présentée sur la Figure 2:8 qui décrit chacun de ses composants.

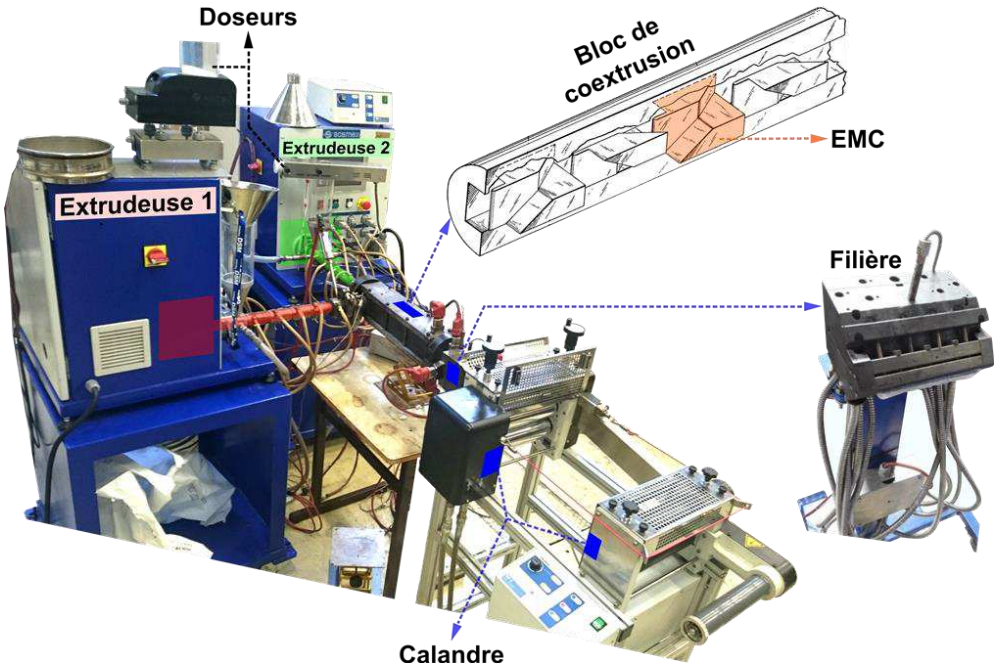


Figure 2:8. Configuration de la ligne de coextrusion multicouche (figure des EMC adaptée de [18]).

3.1.1 Présentation de la ligne de coextrusion

La ligne de coextrusion utilisée est modulable et elle est constituée de deux extrudeuses monovis identiques de la marque SCAMEX (nommés 1 et 2) et d'une troisième de type MAPRE 3033D (nommé 3). Chaque extrudeuse est équipée d'un système vis-fourreau thermorégulé permettant la plastification des granulés de polymère. Deux extrudeuses sont liées à un bloc de répartition (en configuration 1-2 ou 1-3) permettant de d'obtenir un flux initial de trois couches A-B-A, avec A le polymère plastifié dans l'extrudeuse 2 (ou 3) et B le polymère plastifié dans l'extrudeuse 1. Le diamètre et la largeur de vis sont respectivement $D_{vis} = 20\ mm$ et $L_{vis} = 400\ mm$ avec un rapport $L_{vis}/D_{vis} = 20 : 1$ pour les extrudeuses 1 et 2, et $D_{vis} = 30\ mm$ et $L_{vis} = 990\ mm$ avec un rapport $L_{vis}/D_{vis} = 33 : 1$ pour la extrudeuse 3. Le débit théorique ($Q_{massique}$) de ce type d'extrudeuses est compris entre 0,3 et 4 kg/h pour les extrudeuses 1 et 2, et entre 3,5 et 10 kg/h pour la extrudeuse 3.

Le flux tricouche se dirige ensuite vers le bloc de coextrusion, également thermorégulé, où se trouvent les EMC. Le bloc de coextrusion utilisé permet de disposer en théorie de 1 à 12 EMC, ce qui rend possible la fabrication de films contenant jusqu'à 8193 couches alternées. La section transversale carrée du canal du bloc de coextrusion est de $20 \times 20\ mm^2$, conduisant ainsi à une vitesse de déformation estimée de $\dot{\gamma}_{min} = 0{,}17\ s^{-1}$ et $\dot{\gamma}_{max} = 0{,}83\ s^{-1}$ pour un débit massique total (du A-B-A) de 1,6 à 8 kg/h calculées via la relation suivante :

éq. 2:7

$$\dot{\gamma} = \frac{6 * (Q_{massique}/\rho)}{l * h^2}$$

Cette expression (éq. 2:7) permet de déterminer la vitesse de déformation à la paroi (ou gradient de vitesse de cisaillement) dans les différentes zones de la ligne de coextrusion.[19] Où l et h sont respectivement la largeur et la hauteur de la section transversale de l'écoulement, et ρ la masse volumique du polymère. Ces estimations ont été déterminées tenant compte des écarts de 8 % entre les valeurs mesurées à froid et à chaud ($T = 225\ °C$) de ce dernier paramètre.

En sortie du bloc de coextrusion est installée une filière plate amovible. Elle joue un rôle essentiel parce qu'elle assure la distribution de l'écoulement de manière homogène passant du profil carré du bloc d'extrusion à un profil rectangulaire en sortie de filière. Elle permet également de contrôler l'épaisseur de la matière fondue ainsi que de réguler la température dans la largeur de l'écoulement. La filière utilisée a une section transversale en sortie de $200\ mm$ de largeur fixe et un entrefer réglable de 0 à $2\ mm$ grâce aux lèvres horizontales ajustables. Les vitesses de déformation estimées lorsque la section transversale en sortie de filière est égale à $200 \times 2\ mm^2$ sont $\dot{\gamma}_{min} = 3{,}3\ s^{-1}$ et $\dot{\gamma}_{max} = 16{,}7\ s^{-1}$ pour un débit massique total de 1,6 et 8 kg/h respectivement. Avec cette ligne d'extrusion, la gamme de vitesses de déformation comprise entre 3 et $20\ s^{-1}$ est donc celle qui nous intéresse.

Le dernier élément qui constitue la ligne de coextrusion est une calandre. Elle est équipée de trois rouleaux en acier polis et thermorégulés permettant d'étirer la matière à l'état fondu ainsi que de réguler sa température dès la sortie de filière. La calandre utilisée permet de contrôler la vitesse de tirage du film entre 1 et $1000\ cm.min^{-1}$ et ainsi le rapport entre la vitesse du polymère en sortie de filière et celle des rouleaux de tirage : cette relation est appelée taux de tirage (Dr pour « Draw ratio »). Le Dr est donc directement proportionnel à $1/e_{ffilm}$, avec e_{ffilm} l'épaisseur finale du film. Au-delà d'une certaine vitesse, des instabilités d'étirage peuvent apparaître avec des fluctuations périodiques de la géométrie du film (épaisseur, largeur, une rupture de film). Dans notre cas, la fonction de calandrage du troisième rouleau n'est pas utilisée afin d'éviter une détérioration de la structure multicouche ; elle est utilisée seulement pour étirer le film. La Figure 2:9 schématise le principe de fonctionnement de ce type de calandre.

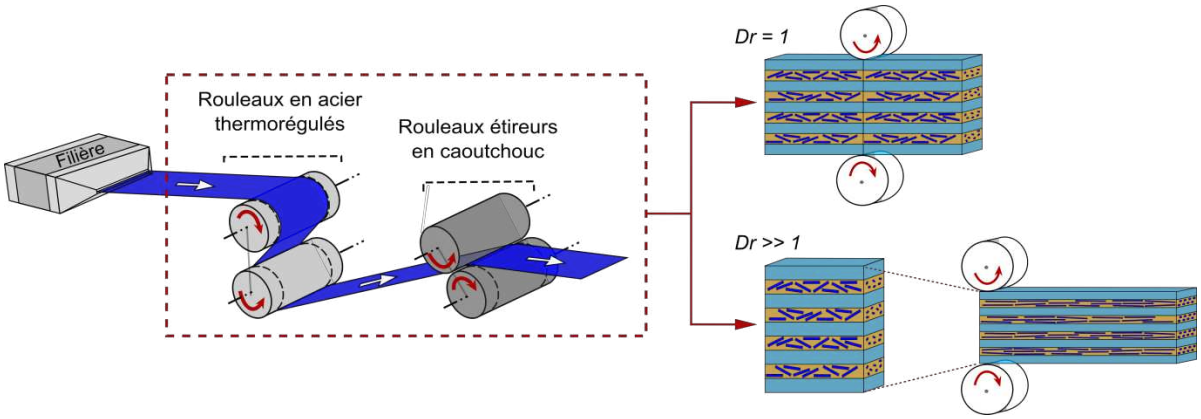


Figure 2:9. Schématisation du principe de fonctionnement de la calandre utilisée.

L'étape de refroidissement du film est assurée grâce à un circuit interne d'eau permettant la régulation thermique des rouleaux à une température de consigne. Cette température de refroidissement doit être inférieure à la T_g du polymère localisée en surface du film afin d'éviter qu'il ne se colle sur les rouleaux. La température ne doit pas être trop faible afin d'éviter que le film présente des ondulations dues à des contraintes induites par un refroidissement trop rapide. Le film est ensuite guidé par deux autres rouleaux en caoutchouc permettant de le refroidir sous air avant d'être prélevé.

3.1.2 Choix des conditions d'extrusion

Les matériaux utilisés pour la fabrication des films par le procédé de coextrusion multicouche se présentent sous la forme de granulés. L'étape de plastification de ces granulés lors de leur séjour entre la vis et le fourreau de l'extrudeuse est importante afin de rendre la matière suffisamment fluide et homogène. Comme discuté brièvement précédemment (partie 2.3), une température trop faible engendre de la matière froide et produit des infondus pouvant modifier la structure tricouche créée dans le bloc de répartition, tandis qu'une température trop importante provoque une matière trop fluide et potentiellement sa dégradation. Pour chaque polymère, on s'est assuré de la bonne plastification au préalable en déconnectant les extrudeuses du bloc de répartition. Les conditions d'extrusion ainsi que les profils de température utilisés pour chaque couple de polymères sont illustrés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau 2:6. Conditions de procédé pour les couples PMMA-MAM et PS-MAM à une composition de $90 - 10\ wt\%$ en utilisant 8 et 9 EMC.

%	Polymère \ Temp. (°C)		Extrudeuses				Bloc de répartition	Bloc de coextrusion	Filière	Calandre
10	MAM M53	1	220	220	225	225	225	225	220	80
90	PMMA VM 100 ou PS 1340	2	225	225	225	225				

EMC	8 et 9	
Temp. matière 1,2	225	$°C$
Vitesse vis 1	28	$tr.min^{-1}$
Vitesse vis 2	65	$tr.min^{-1}$
Débit 1	350	$g.h^{-1}$
Débit 2	3 150	$g.h^{-1}$

Tableau 2:7. Conditions de procédé pour le couple PC-MAM à une composition de $90 - 10\ wt\%$ en utilisant 8 et 9 EMC.

%	Polymère \ Temp. (°C)		Extrudeuses				Bloc de répartition	Bloc de coextrusion	Filière	Calandre
10	MAM M53	1	220	220	225	225	230	230	225	130
90	PC 121R	2	235	235	230	230				

EMC	8 et 9	
Temp. matière 1	225	$°C$
Temp. matière 2	228	$°C$
Vitesse vis 1	24	$tr.min^{-1}$
Vitesse vis 2	52	$tr.min^{-1}$
Débit 1	315	$g.h^{-1}$
Débit 2	2 875	$g.h^{-1}$

Tableau 2:8. Conditions de procédé pour le couple PMMA-MAM à une composition de $70 - 30\ wt\%$ en utilisant 10 EMC.

%	Polymère \ Temp. (°C)		Extrudeuses						Bloc de répartition	Bloc de coextrusion	Filière	Calandre
30	MAM M53	1	220	220	225	225			225	225	220	80
70	PMMA VM 100	3	225	225	225	225	225	225				

EMC	10	
Temp. matière 1,3	225	$°C$
Vitesse vis 1	51	$tr.min^{-1}$
Vitesse vis 3	24	$tr.min^{-1}$
Débit 1	1 670	$g.h^{-1}$
Débit 3	3 900	$g.h^{-1}$

L'utilisation de l'extrudeuse 3, ayant un rapport L_{vis}/D_{vis} plus important ainsi que 6 points de chauffe sur le fourreau, permet une meilleure plastification de la matière et une meilleure stabilisation du débit. Des films coextrudés obtenus en configuration 1-3 ont également permis observer l'influence d'un débit 1,5 fois plus important sur la structure multicouche.

Les compositions des films ont été assurées à l'aide d'un dosseur permettant de réguler le débit de matière à l'entrée de chaque extrudeuse. Des mesures massiques ont été réalisées sur de la matière fondue en sortie du bloc de répartition, du bloc de coextrusion ainsi que de la filière afin de vérifier leurs débits. Des prélèvements de films ont aussi régulièrement été effectués pour vérifier le débit.

3.2 Méthode de préparation de « films minces »

Ici, contrairement aux films multicouches produits par coextrusion, dont l'épaisseur totale est de l'ordre de la centaine de microns avec des couches nanométriques, le terme « film mince » désigne, comme on l'emploie dans la communauté des fluides confinés, une « couche » unique de polymère d'épaisseur nanométrique. À la différence des couches confinées au sein des films coextrudés ayant deux interfaces symétriques (polymère A – polymère A), il est possible d'analyser un polymère sous la forme de film mince après dépôt sur un substrat rigide. Ce film a deux interfaces différentes :

polymère –substrat (verre, wafer de silicium,…) et polymère – air, ou polymère – air et polymère – air (cette configuration ne sera pas étudiée dans le cadre de ce travail). Les deux techniques expérimentales utilisées pour la réalisation des films minces sont présentées ci-dessous.

3.2.1 Revêtement par centrifugation (« spin-coating »)

Pour la préparation des films minces, chaque polymère a été mis en solution en utilisant du toluène (AnalaR NORMAPUR® ACS à 99,5 % de pureté) avec des concentrations massiques de polymère égales à $1, 1{,}5$ et $2\ wt\%$. La solution a été mise dans un flacon hermétique et agitée jusqu'à la dilution complète. L'équipement Spin150 manuel de chez SPS sert à la réalisation de films minces à partir d'une solution diluée de polymère *via* une technique appelée « spin-coating ». Cette technique consiste à déposer la solution sur un substrat rigide puis à l'étaler grâce à la mise en rotation du substrat. Pendant ce procédé, le solvant commence à s'évaporer et la force centrifuge d'étalement permet de couvrir toute la surface du substrat. À température ambiante, la mobilité des chaînes n'est possible que grâce à la présence du solvant (car le polymère est intrinsèquement à l'état vitreux). L'évaporation du solvant réduit ainsi cette mobilité conduisant finalement à une couche de polymère uniforme. Une fois réalisé, on soumet le film à un recuit à une température supérieure à la T_g du polymère afin de relâcher les contraintes résiduelles dans le matériau ainsi que pour s'assurer de l'évaporation totale du solvant. Cette technique de dépôt est une des plus utilisées pour la génération des films minces compte tenu de la régularité d'épaisseur des films obtenus (variation de $3-4$ %).[20], [21] L'épaisseur obtenue peut être décrite selon la formulation empirique suivante de Schubert et Dunkel.[22]

$$h = \frac{k\, C^b \eta^g}{\omega^a} \qquad \text{éq. 2:8}$$

Avec h l'épaisseur du film, C et η respectivement la concentration de la solution et la viscosité du polymère en solution, b et g des valeurs liées au solvant et à la masse molaire du matériau, et k une constante qui comprend certains facteurs de l'enceinte qui peuvent influencer l'épaisseur du film, tels que l'humidité, la température ou le système d'extraction. Pour un polymère donné, à masse molaire constante et des conditions de dépôt données, on peut noter $A = k\, C^b \eta^g$ où A est une constante. La relation (éq. 2:8) peut alors s'écrire :

$$h = \frac{A}{\omega^a} \qquad \text{éq. 2:9}$$

Avec ω la vitesse de rotation de la tournette qui supporte le substrat. Pour une viscosité donnée du polymère en solution, plus cette vitesse de rotation est importante, plus l'épaisseur du film diminue. L'exposant a est égal à 0,5. L'efficacité optimale de cette technique se trouve à des vitesses de rotation comprises entre 1000 et $5000\ tr.min^{-1}$, rendant possible la réalisation de films minces d'épaisseurs allant de quelques nanomètres jusqu'au micromètre.

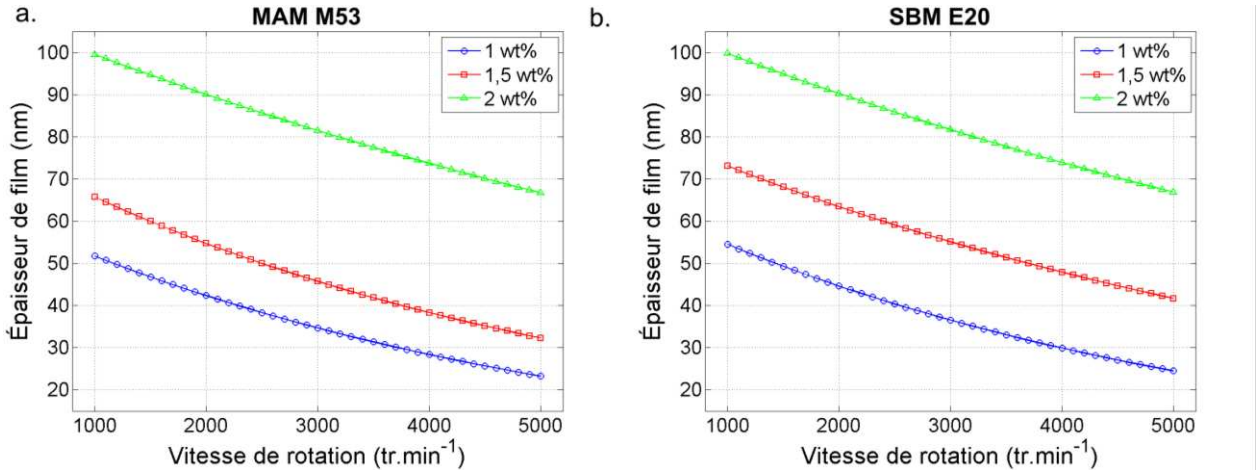


Figure 2:10. Courbes de calibration des épaisseurs de (a.) MAM M53 et de (b.) SBM E20 obtenues par « spin-coating » de solutions à différentes concentrations ($1, 1{,}5$ et $2\ wt\%$). Cinq épaisseurs ont été mesurées expérimentalement par AFM à différentes vitesses (1200, 2000, 2800, 3500 et $4500\ tr.min^{-1}$) pour chaque concentration. Une courbe de tendance exponentielle entre 1000 et $5000\ tr.min^{-1}$ a été ensuite tracée.

Cette technique donne une précision élevée pour les épaisseurs de films que nous cherchons à analyser. Les courbes caractéristiques des épaisseurs de films obtenues pour les deux polymères triblocs sont présentées sur la Figure 2:10.

3.2.2 Evaporation lente du solvant

La deuxième technique utilisée pour la préparation des films est appelée « solvent cast » ou évaporation du solvant. Le polymère est mis en solution en utilisant un solvant adapté à une concentration donnée en fonction de l'épaisseur souhaitée du film. Dans notre cas, on a réalisé des films de MAM M53 dilué dans du chloroforme à une concentration de $10\ wt\%$. Cette solution a été ensuite versée dans une coupelle d'aluminium d'un volume égal à $19{,}5\ cm^3$. L'évaporation lente du solvant a été assurée en fixant le volume de l'enceinte autour de la coupelle en la maintenant dans un cristallisoir fermé. Dans certains cas, le taux d'évaporation du solvant peut être par exemple contrôlé en ajoutant des gouttes du solvant autour de la coupelle mais à l'intérieur de l'enceinte. Il est possible d'estimer qualitativement ce taux selon le rapport entre le volume total du solvant dans la coupelle et le temps nécessaire pour créer un film viable déterminé par une inspection visuelle.

Le taux d'évaporation le plus rapide a été identifié lors d'une évaporation du solvant directement à l'air (en l'absence du couvercle) sur une durée d'environ $4{,}5\ h$, ce qui correspond à une vitesse d'évaporation de $\sim 3{,}95\ cm^3.h^{-1}$. La condition d'évaporation la plus lente a alors été obtenue en couvrant la coupelle avec le cristallisoir et en posant aussi un poids sur celui-ci. Dans cette configuration, le solvant évaporé ne peut s'échapper que par le petit entrefer entre le couvercle et la paillasse. L'évaporation s'est effectuée sur une période d'environ 6 jours produisant un taux d'évaporation égal $\sim 0{,}12\ cm^3.h^{-1}$. Des films de MAM M53 d'une épaisseur d'environ $\sim 740\ \mu m$ ont alors été obtenus après les 6 jours d'évaporation du solvant.

Afin de caractériser ces films par microscopie, une étape préalable de préparation de la surface sur la section des échantillons est nécessaire. Cette préparation a été réalisée à l'aide de deux ultramicrotomes utilisant un couteau en diamant, l'un du type EM FC6 de Leica (du laboratoire de Matière Molle et Chimie – MMC à l'ESPCI) permettant de réaliser de coupes à basses températures (entre $-15\ °C$ et $-185\ °C$), et l'autre du type Bromma 2088 Ultrotome-V de LKB.

4 Caractérisations structurales et mécaniques des films

4.1 Microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM pour « Atomic Force Microscopy ») permet de caractériser les structures des matériaux polymères à l'échelle nanométrique. Le principe de l'AFM repose sur les interactions entre l'échantillon et une pointe en silicium située sur un microlevier. L'utilisation de cet appareil dans le mode intermittent (« Tapping mode ») fait vibrer la pointe à sa fréquence propre de résonance et rentre ensuite en contact avec la surface de l'échantillon. L'oscillation de la pointe est contrôlée par le faisceau d'un laser sur laquelle il se reflète et qui est ensuite capturé par un photo-détecteur. Cet outil de mesure à champ proche acquiert puis interprète des informations d'une surface lors d'un balayage local ($150 \times 150\ \mu m^2$ maximum) sans endommager l'échantillon et permet d'obtenir trois types d'images différentes. La première image mesure la hauteur de chaque point de la surface balayée, donnant ainsi des informations concernant sa topographie. La deuxième image mesure l'amplitude et donne l'erreur entre les acquisitions et la consigne lors du balayage qui est censée rester constante, et la troisième permet d'identifier les différents matériaux présents dans l'échantillon grâce à la réponse propre à chaque phase. Cette dernière image correspond au déphasage entre la vibration de la pointe et le signal de réponse observé dans le photo-détecteur. Ce déphasage change quand la pointe rencontre des régions de propriétés de surface différentes (viscoélasticité, adhésion, topographie, module…).

Parmi les divers paramètres de contrôle permettant l'acquisition correcte d'images, les plus importants sont la vitesse de balayage et l'amplitude d'oscillation. Le premier dépend de la taille de la surface que l'on veut étudier et le deuxième représente la force avec laquelle la pointe vient se rapprocher à chaque contact avec la surface. L'optimisation du réglage de ces deux paramètres ainsi que le bon état de la pointe permettent d'obtenir d'images avec une résolution inférieure à la dizaine de nanomètres. Cependant, un des points faibles de cette technique de mesure, contrairement aux techniques qui utilisent un faisceau d'électrons, est le temps nécessaire d'acquisition d'une image qui se situe autour de la dizaine de minutes.

Les images AFM ont été obtenues en mode contact intermittent avec un microscope multimode contrôlé par un contrôleur Nanoscope-V de marque Veeco, à température ambiante. Les pointes de silicium utilisées sont du type Tap300-G de la marque BudgetSensors, et ont un rayon de courbure de

$10\ nm$, une constante de raideur proche de $40\ N/m$ et une fréquence d'oscillation propre autour de $300\ kHz$. Dans un premier temps, nous avons utilisé cet appareil afin de mesurer les épaisseurs des films obtenus par « spin-coating », et dans un deuxième temps, afin d'observer les structures multicouches des films coextrudés ainsi que les morphologies auto-assemblées des BCP. Pour les observations des films coextrudés, l'étape préalable de préparation de la surface sur la section des échantillons est également nécessaire. À cette fin, les mêmes ultramicrotomes que ceux décrits dans la partie 3.2.2 ont été aussi utilisés.

4.2 Microscopie électronique à transmission

4.2.1 Principe de fonctionnement

Le microscope électronique en transmission (MET ou TEM pour « Transmission Electron Microscopy ») fonctionne sur le même principe que les microscopes optiques : l'électron joue le même rôle que le photon. Des électrons accélérés par une haute tension possèdent une longueur d'onde et donc une résolution de l'ordre du picomètre. En pratique, les aberrations des lentilles magnétiques limitent la résolution au sub-nanomètre. Cette résolution, qui est de l'ordre des distances interatomiques, est bien adaptée à l'étude de structures auto-assemblées des BCP.

Un MET se compose d'une colonne sous vide, d'une source d'électrons, de diaphragmes, de lentilles électromagnétiques, d'un écran fluorescent et de systèmes d'acquisition de signaux de natures variées (par exemple en imagerie : une camera CCD, en spectroscopie : un détecteur EDX (pour « Electron Dispersive X ray ») et d'un spectromètre de pertes d'énergie des électrons). Les images et les diffractions proviennent essentiellement des électrons diffusés élastiquement. Les électrons diffusés inélastiquement et dont les interactions avec la matière ont produit des électrons secondaires, Auger, rétrodiffusés ou photons X, fournissent des informations spectrales sur les propriétés chimiques ou électroniques. Lors d'une caractérisation par MET, l'échantillon est de faible épaisseur afin que le faisceau incident d'électrons passe à travers de celui-ci. Pour les caractérisations de nos échantillons, deux microscopes MET ont été utilisés. Le premier est un microscope de type 912 Omega de la marque Zeiss fonctionnant à une tension d'accélération de 80 kV et équipé d'un camera CCD Veleta de résolution $2k\ x\ 2k$ de la marque Olympus. Le deuxième est un microscope de type JEM-2100 de la marque JEOL fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV et équipé d'une post-colonne de spectrométrie GIF-Tridiem de la marque Gatan. Pour la préparation des échantillons, des coupes fines d'épaisseurs comprises entre 50 et $150\ nm$ sont obtenues par ultramicrotomie puis mises en grilles (standards en cuivre) à l'aide d'un outil appelé « perfect loop » (voir Figure 2:11) avant l'observation au microscope. Dans le cas du cryo-ultramicrotome, une seringue contentant une solution saturée de glycérol a permis de récupérer chaque coupe à une température de $-100\ °C$.

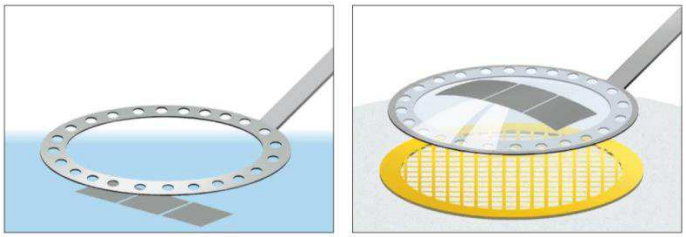


Figure 2:11. Schématisation de la récupération des films ultramicrotomés au moyen d'une « perfect loop ».

4.2.2 Rendre le système multicouche observable au MET

Afin de pouvoir observer les différentes phases du matériau au sein de notre système multicouche, des agents contrastants ont dû être utilisés sur nos échantillons. En effet, la densité électronique propre à chaque matériau doit différer entre les phases afin de pouvoir observer le système au MET. Par exemple, dans le cas des films multicouches PMMA-MAM, cette densité électronique est similaire entre la phase PBA et la phase PMMA puisqu'ils ont des concentrations en H,C et O trop proches pour conduire à un contraste (valeurs calculées de $3{,}84\,.\,10^{23}\ e^{-}.cm^{-3}$ et $2{,}93\,.\,10^{23}\ e^{-}.cm^{-3}$ respectivement selon l'éq. 2:10, d'après la théorie de Drude[23], [24]), ce qui rend difficile leur différenciation par microscopie électronique.

$$\rho_{électronique} = \frac{\rho}{M_n}\ N_e \times N_a \qquad \text{éq. 2:10}$$

Avec, ρ la masse volumique, M_n la masse molaire du monomère, N_e le nombre d'électrons et N_a le nombre d'Avogadro (nombre d'atomes par mol). Afin d'augmenter le contraste entre les densités électroniques et ainsi rendre ce système observable au MET, une étape préalable de marquage en utilisant un agent contrastant (élément lourd ou élément-trace métallique) qui vient oxyder préférablement une des phases et ainsi augmenter sa densité électronique est nécessaire. Celle-ci permet d'améliorer la visualisation et facilite donc l'identification des couches mais aussi des domaines du BCP. Le mécanisme de réaction qui a lieu lors du marquage consiste à un clivage des doubles liaisons insaturées du matériau suivi d'une oxydation des radicaux créés, comme illustré sur la Figure 2:12.

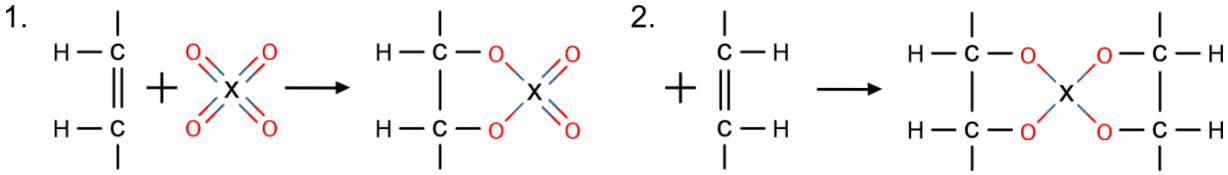


Figure 2:12. Mécanisme de réaction lors de l'exposition de nos BCP à un agent contrastant X.

Les agents contrastants les plus couramment utilisés sont le tétroxyde d'Osmium (OsO_4, avec $\rho_{électronique} = 1{,}25\,.\,10^{24}\ e^{-}.cm^{-3}$) et le tétroxyde de Ruthénium (RuO_4, avec $\rho_{électronique} =$

$9{,}12\,.\,10^{23}\ e^{-}.cm^{-3}$). Une étude préalable dans notre laboratoire a montré que l'OsO_4 permet une discrimination des phases dans le système multicouches PC-SBM permettant son observation par MET ainsi que l'identification des couches et des structures.[25] Lors de l'étape de marquage, il y aussi un durcissement (décrit par l'étape 2 du mécanisme de réaction de la Figure 2:12) de la phase élastomère du BCP fixant ainsi ses domaines et permettant le prélèvement de coupes par ultramicrotomie à température ambiante.[26]–[28] Dans le cadre de notre étude, on a utilisé dans un premier de temps de l'OsO_4 fournie dans des ampoules pré-remplies (concentration égale à 1 $wt\%$ et un temps exposition de 48 h), et dans un deuxième temps du RuO_4 suivant le protocole expérimental décrit ci-après[1] :

- Préparation de la surface de l'échantillon par ultramicrotomie,
- Exposition par immersion à l'agent contrastant (elle est entièrement réalisée sous une hotte avec extracteur) :
  - Création in situ de la solution aqueuse : chlorure de ruthénium$^{(III)}$ hydraté ($RuCl_3\ xH_2O$) + hypochlorite de sodium ($NaClO$) à une concentration égale à 1 $wt\%$ (typiquement dans un pilulier contenant 20 mg de $RuCl_3\ xH_2O$ +1980 mg de $NaClO$).
  - Le temps d'exposition varie entre 4 et 6 h en fonction de l'épaisseur de couche.
  - Après exposition : une solution saturée d'acide ascorbique dans de l'eau distillée est ensuite ajoutée à la fin du marquage. En effet, l'acide ascorbique (Figure 2:13) contient des énols qui s'oxydent préférentiellement en présence de l'excès de RuO_4.
  - Ensuite les échantillons sont plusieurs fois rincés, puis restent sous une hotte avec extracteur pendant 12 h avant d'être manipulés.
- Obtention par ultramicrotomie des fines coupes d'épaisseur d'environ ~80 nm, puis mise en grille pour observation au microscope MET.

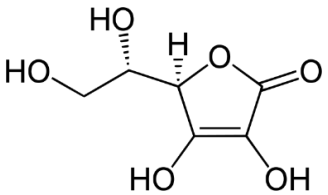


Figure 2:13. Structure chimique de l'acide ascorbique.

[1] Ces agents contrastants étant très toxiques et pouvant réagir avec des tissus humains (par exemple la peau, les muqueuses ou les yeux), un équipement de protection individuelle (EPI) comportant une blouse de manches longues, des lunettes de sécurité ainsi que de gants en caoutchouc, doit toujours être porté lors de la manipulation de ce type de produits. La manipulation de ces agents contrastants est entièrement réalisée sous une hotte avec extracteur.

La Figure 2:14 schématise la procédure utilisée lors de la préparation des échantillons à partir d'un film coextrudé jusqu'à leur caractérisation au microscope MET, en passant par l'étape de marquage précédemment décrite.

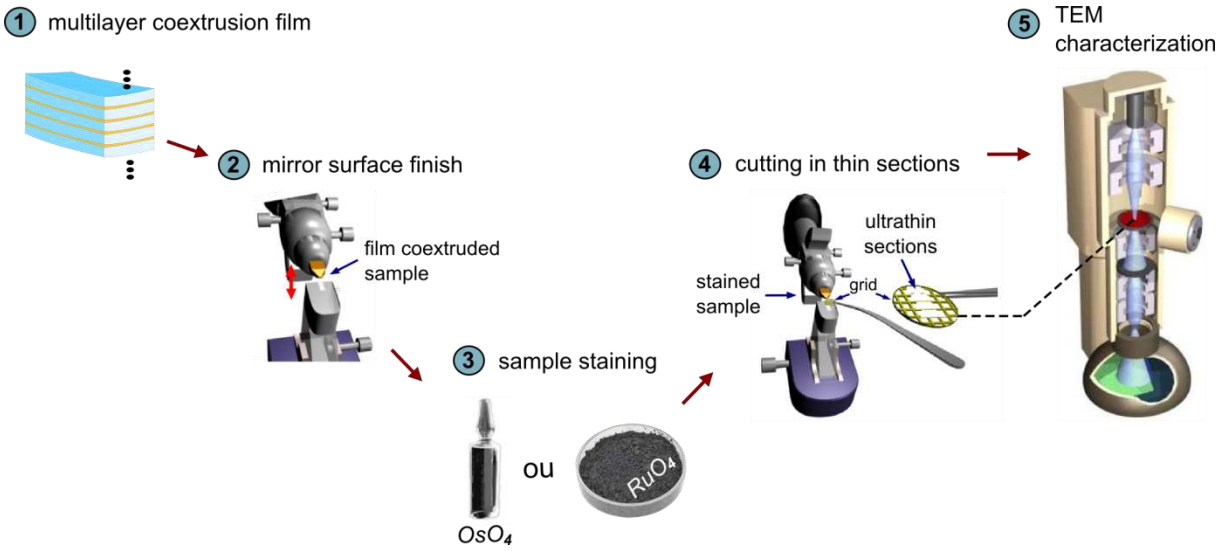


Figure 2:14. Représentation des étapes nécessaires pour la caractérisation des échantillons par MET.

Des observations ont été réalisées pour les directions d'extrusion et latérale comme le montre la Figure 2:15. Un exemple d'une des images obtenues lors d'une caractérisation au MET après la préparation d'un échantillon issu d'un film coextrudé du couple PMMA–MAM, et suivant le protocole expérimental précédemment décrit est montré sur la Figure 2:16. La section transversale montrée dans cette image correspond à la direction de l'extrusion.

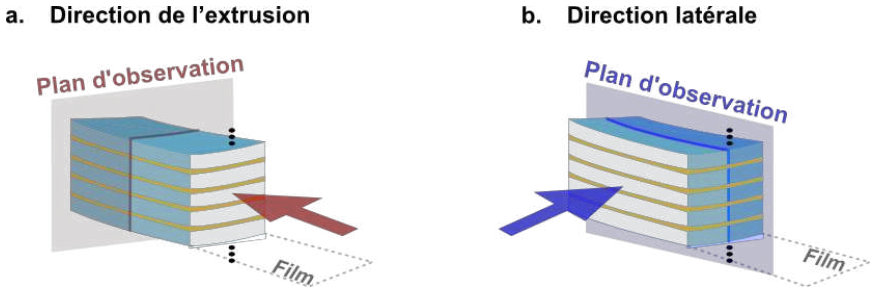


Figure 2:15. Les deux plans d'observations dans (a.) la direction de l'extrusion et (b.) la direction latérale.

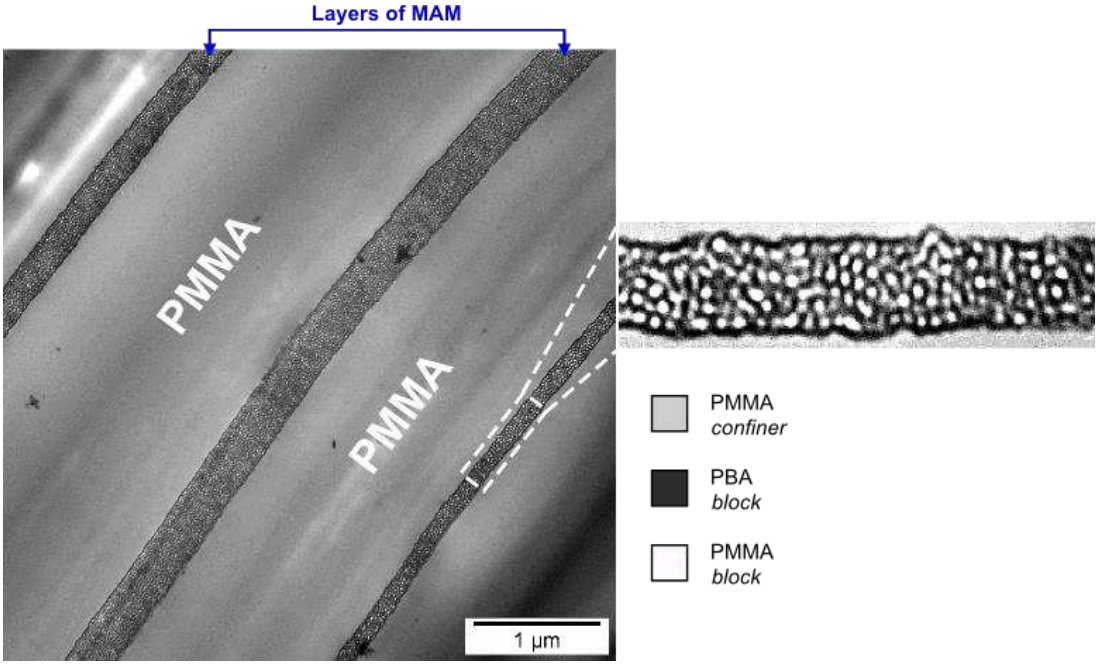


Figure 2:16. Image MET d'un film multicouche de PMMA VM100 – MAM M53 de composition $90 - 10\ wt\%$ après exposition par immersion dans du RuO_4.

4.3 Diffusion de rayons X aux petits angles

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence dont la longueur d'onde (λ) est comprise approximativement entre $0{,}1$ et 100 Å en véhiculant une énergie comprise entre $0{,}124$ et $124\ keV$. C'est un rayonnement ionisant utilisé dans diverses applications dont l'imagerie médicale et la cristallographie.

La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de quelques Angström, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques. Leur diffusion est donc sensible à l'arrangement spatial des atomes. La diffusion des rayons par un matériau organisé peut alors conduire au phénomène de diffraction. Comme illustré dans la Figure 2:17, lorsqu'un atome est exposé à une onde X, ses électrons entrent en vibration à la même fréquence que l'onde, et l'atome émet ainsi une onde électromagnétique de la même longueur d'onde que l'onde incidente.

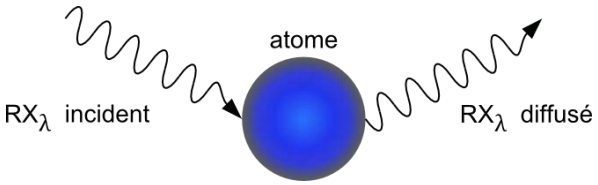


Figure 2:17. Schématisation de l'effet de diffusion sur un atome exposé à une source de rayons X.

Chaque atome devient ainsi une source secondaire de rayons X et les vibrations diffusées par 2 atomes voisins peuvent donc interférer. Si la différence de parcours δ des 2 vibrations est égale à un

multiple de la longueur d'onde (vibrations en phase), l'onde résultante sera intense : $\delta = n\lambda$, où $n = 1, 2, ...$ est l'ordre de diffraction. Le déphasage φ entre les 2 vibrations est :

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = 2\pi \qquad \text{éq. 2:11}$$

La répartition spatiale des intensités diffractées dépend du type de la distribution spatiale des atomes diffuseurs. Dans le cas des cristaux, les atomes porteurs des électrons auxquels sont sensibles les rayons X sont les centres diffuseurs. Lorsque les atomes du cristal sont soumis à des rayons X à un angle d'incidence θ, ils diffusent le faisceau dans toutes les directions de l'espace. Il y aura alors diffraction dans une direction donnée si les ondes diffusées par chaque atome sont en phase dans cette direction, autrement dit si les différences de marche δ pour ces ondes sont multiples de la longueur d'onde de l'onde incidente. Ainsi, en notant d la distance inter-domaine, la condition de diffraction s'exprime sous la forme de la loi de Bragg :

$$\delta = 2d.\sin(\theta) = n\lambda \qquad \text{éq. 2:12}$$

Où n est un nombre entier qui représente l'ordre de diffraction. En utilisant le vecteur diffusion : $\vec{q} = \vec{k}_{diffusé} - \vec{k}_{incident}$ (représenté sur la Figure 2:18), la relation de Bragg est vérifiée lorsque le module de $\vec{q}$ est un multiple de $2\pi/d$:

$$q = \frac{4\pi.\sin(\theta)}{\lambda} = n\frac{2\pi}{d} \qquad \text{éq. 2:13}$$

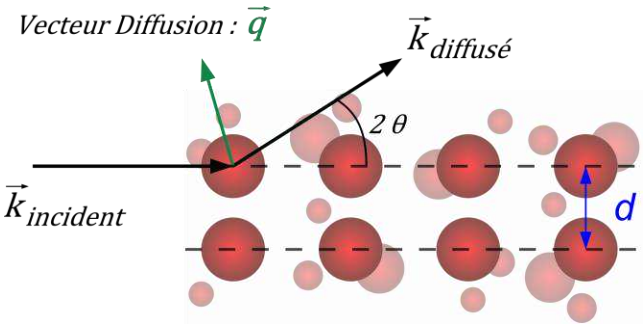


Figure 2:18. Représentation schématique du vecteur diffusion qui résulte lors de l'exposition par rayons X d'une structuration suffisamment répétée à une distance inter-domaines caractéristique d.

Certaines directions privilégiées des rayonnements diffusés vont alors produire des intensités lumineuses maximales correspondant à des angles θ reliés pour une longueur d'onde et une incidence fixe, aux distances inter-domaines caractéristiques de la périodicité d'un matériau organisé. L'interaction d'un rayonnement avec la matière peut produire différents phénomènes. Selon l'énergie du rayonnement incident et la grandeur mesurée après interaction, il est possible d'obtenir différentes informations liées au matériau. Dans notre étude, les propriétés structurales des couches minces

confinées et des structurations dans un réseau nanométrique sont étudiées par diffusion des rayons X aux petits angles.

Pour les caractérisations des structures multicouches de nos films coextrudés, deux équipements SAXS ont été utilisés. Ces expériences ont principalement été réalisées sur la ligne SWING de haute brillance de source synchrotron à SOLEIL. Cette ligne est équipée d'un monochromateur de 12 keV et d'un détecteur mobile sous vide, permettant de fixer la distance entre celui-ci et l'échantillon à 2 mètres. D'autres expériences complémentaires ont été réalisées au sein de notre laboratoire sur le banc SAXS/WAXS équipé d'un système de source de rayons X de la marque XENOCS ainsi que d'un monochromateur et d'un détecteur de type MAR300. La calibration de la distance entre l'échantillon et le détecteur a été effectuée avec une référence standard de béhénate d'argent. Tous les résultats ont été traités avec la version *3.2.7* académique du logiciel Foxtrot. La Figure 2:19 schématise le montage de cet équipement SAXS. À partir de chaque film coextrudé, trois échantillons ont été préparés afin de caractériser les structures multicouches dans les trois directions de l'espace.

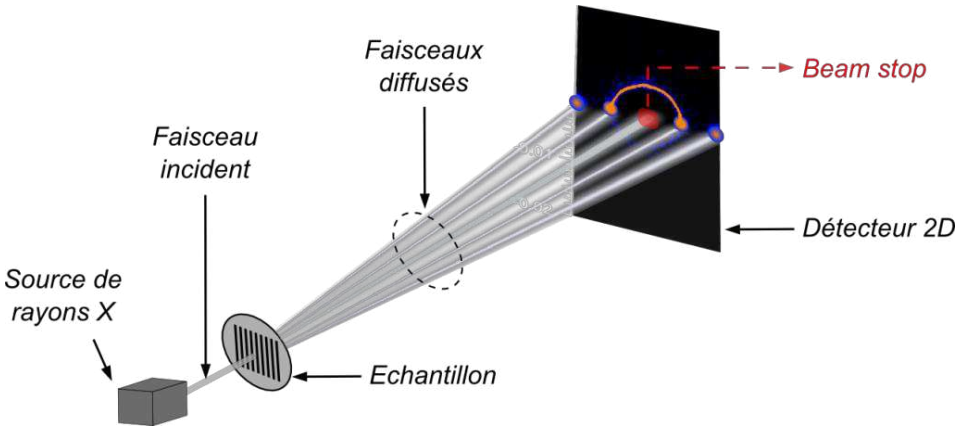


Figure 2:19. Représentation schématique du montage de l'équipement SAXS utilisé.

4.4 Essais de traction

La réponse mécanique des films coextrudés a été caractérisée par des essais de traction uniaxiale sur la machine d'essais universelle 5966 de la marque Instron. Cette machine est équipée d'une cellule de 10 kN et d'un extensomètre vidéo permettant d'obtenir le déplacement vrai et ainsi les mesures locales de la déformation. À partir des films obtenus, les échantillons ont préalablement été découpés à l'aide d'un emporte-pièce chauffé, à une température inférieure à la T_g de la matrice, suivant les deux directions normales à l'épaisseur du film (extrusion et latérale). Ces deux directions ainsi que la géométrie finale des échantillons du type « haltère » sont illustrées dans la Figure 2:20.

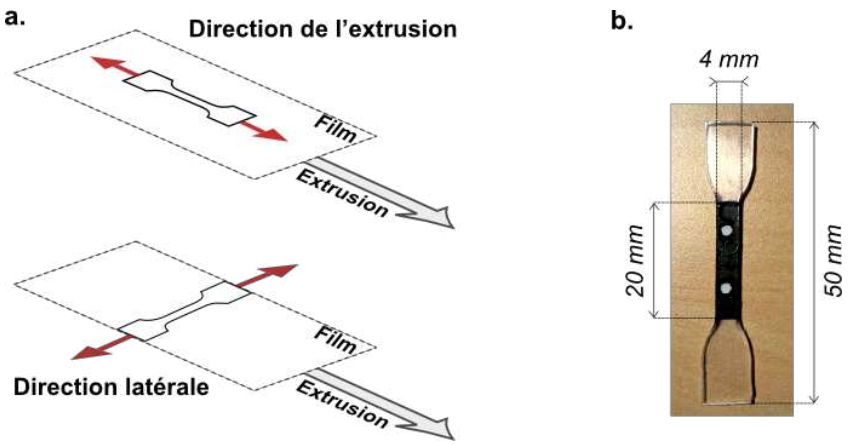


Figure 2:20. Représentation de : (a.) les directions de sollicitation avec les flèches rouges montrant la direction de traction et (b.) la géométrie des échantillons utilisés avec une zone utile conforme à la norme ISO 527-2. La zone noire sur l'éprouvette correspond à la longueur utile. Elle est colorée en noir avec deux marques blanches afin d'améliorer le contraste et pouvoir mesurer l'allongement par l'extensomètre vidéo.

Les essais ont été réalisés à une vitesse constante de déplacement de la traverse égale à 5 $mm.min^{-1}$. L'évolution du déplacement vrai de la zone utile de l'échantillon en fonction de la force exercée est alors obtenue, permettant ainsi de déterminer l'évolution de la déformation ($\varepsilon = (l - l_0)/l_0$, avec l et l_0 respectivement l'allongement et le déplacement initial) en fonction de la contrainte appliquée ($\sigma = F/S_v$, avec F la force exercée sur la surface vraie S_v). À partir de cette courbe « contrainte – déformation », il est possible de déterminer la contrainte au seuil (σ_{max}) et l'allongement à rupture (ε_{max}) ainsi que le module d'élasticité linéaire (E, module de Young) selon la relation : $\sigma = E.\varepsilon$, pour des valeurs de ε comprises entre 0,2 et 0,4 % afin de rester dans le domaine linéaire de l'élasticité.

Références

[1] J.-M. Boutillier and J.-P. Disson, “Novel impact-reinforced acrylic material,” US 20140030538 A1. Arkema France, 30-Jan-2014.

[2] R. Huang *et al.*, “Co-Extrusion Layer Multiplication of Rheologically Mismatched Polymers: A Novel Processing Route,” *International Polymer Processing*, vol. 30, pp. 317–330, Jul. 2015.

[3] M. Ponting, A. Hiltner, and E. Baer, “Polymer Nanostructures by Forced Assembly: Process, Structure, and Properties,” *Macromol. Symp.*, vol. 294, no. 1, pp. 19–32, Aug. 2010.

[4] W. Michaeli, *Extrusion Dies for Plastics and Rubber: Design and Engineering Computations*, 3rd ed. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2003.

[5] W. J. Schrenk and T. Alfrey Jr., “Chapter 15 - Coextruded Multilayer Polymer Films and Sheets,” in *Polymer Blends*, D. R. Paul and S. Newman, Eds. Academic Press, 1978, pp. 129–165.

[6] C. Sollogoub, A. Grandmontagne, and A. Guinault, “Instabilities in a Layer-Multiplying Device,” *International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies (AMPT2010)*, vol. 1315, pp. 1267–1272, Jan. 2011.

[7] A. M. Striegel, W. W. Yau, J. J. Kirkland, and D. D. Bly, “Experimental Variables and Techniques,” in *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc., 2009, pp. 145–192.

[8] A. M. Striegel, W. W. Yau, J. J. Kirkland, and D. D. Bly, “Calibration,” in *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc., 2009, pp. 193–229.

[9] G. Wypych, “PMMA polymethylmethacrylate,” in *Handbook of Polymers (Second Edition)*, ChemTec Publishing, 2016, pp. 467–471.

[10] X. Lu and B. Jiang, “Glass transition temperature and molecular parameters of polymer,” *Polymer*, vol. 32, no. 3, pp. 471–478, Jan. 1991.

[11] G. Wypych, “PS polystyrene,” in *Handbook of Polymers (Second Edition)*, ChemTec Publishing, 2016, pp. 560–566.

[12] G. Wypych, “PC polycarbonate,” in *Handbook of Polymers (Second Edition)*, ChemTec Publishing, 2016, pp. 316–322.

[13] M. Fernández-García, R. Cuervo-Rodríguez, and E. L. Madruga, “Glass transition temperatures of butyl acrylate-methyl methacrylate copolymers,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 37, pp. 2512–2520, Sep. 1999.

[14] G. Wypych, “PB 1,2-polybutylene,” in *Handbook of Polymers (Second Edition)*, ChemTec Publishing, 2016, pp. 286–289.

[15] W. P. Cox and E. H. Merz, “Correlation of dynamic and steady flow viscosities,” *J. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 118, pp. 619–622, Apr. 1958.

[16] C. D. Mueller, S. Nazarenko, T. Ebeling, T. L. Schuman, A. Hiltner, and E. Baer, “Novel structures by microlayer coextrusion—talc-filled PP, PC/SAN, and HDPE/LLDPE,” *Polym Eng Sci*, vol. 37, no. 2, pp. 355–362, Feb. 1997.

[17] M. Ma, K. Vijayan, A. Hiltner, E. Baer, and J. Im, “Thickness effects in microlayer composites of polycarbonate and poly(styrene-acrylonitrile),” *J Mater Sci*, vol. 25, no. 4, pp. 2039–2046, Apr. 1990.

[18] J. E. Tollar, “Interfacial surface generator,” US3239197 A, 08-Mar-1966.

[19] R. J. Crawford, *Plastics Engineering*, Third Edition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.

[20] A. Weill, “The Spin Coating Process Mechanism,” in *The Physics and Fabrication of Microstructures and Microdevices*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1986, pp. 51–58.

[21] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, “Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of ~1011 Holes in 1 Square Centimeter,” *Science*, vol. 276, no. 5317, pp. 1401–1404, May 1997.

[22] D. W. Schubert and T. Dunkel, “Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution,” *Mat Res Innovat*, vol. 7, no. 5, pp. 314–321, Oct. 2003.

[23] P. Drude, “Zur Elektronentheorie der Metalle,” *Ann. Phys.*, vol. 306, no. 3, pp. 566–613, Jan. 1900.

[24] P. Drude, “Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte,” *Ann. Phys.*, vol. 308, no. 11, pp. 369–402, Jan. 1900.

[25] S. Roland, G. Miquelard-Garnier, M. Gervais, A. Guinault, and C. Sollogoub, “Controlling the order of triblock copolymer via confinement induced by forced self-assembly,” *Materials Today Communications*, no. 6, pp. 37–43, 2016.

[26] L. C. Sawyer and D. T. Grubb, “Specimen preparation methods,” in *Polymer Microscopy*, Springer, Dordrecht, 1996, pp. 83–173.

[27] J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P. R. Couchman, “Ruthenium tetraoxide staining of polymers for electron microscopy,” *Macromolecules*, vol. 16, no. 4, pp. 589–598, Apr. 1983.

[28] R. Vitali and E. Montani, “Ruthenium tetroxide as a staining agent for unsaturated and saturated polymers,” *Polymer*, vol. 21, no. 10, pp. 1220–1222, Oct. 1980.

Chapitre 3
Etude de l'auto-assemblage du MAM

Le chapitre bibliographique a illustré que différents paramètres peuvent influencer la nano-structuration des copolymères à blocs (BCP). La capacité d'auto-assemblage de ces polymères est en principe régie uniquement, à l'équilibre thermodynamique, par les paramètres matériaux χN et f. Cependant, lors d'un procédé de mis en œuvre qui met en jeu un flux de matière à l'état fondu, l'écoulement est soumis, sur des temps courts, à un fort effet de cisaillement à la paroi, et dans le cas de la coextrusion multicouches, à des effets de confinement lorsque la grandeur de l'épaisseur de couche est comparable à celle de la taille des domaines du BCP, ainsi qu'à un refroidissement anisotherme.

Dans ce chapitre, une première étude a ainsi consisté en la fabrication de films contenant des couches alternées du tribloc MAM et de l'homopolymère PMMA par ce procédé, en faisant varier l'épaisseur de couche confinée entre 30 et 500 nm (de 1 à environ 15 ou 20 nano-domaines). Pour ce faire l'ajustement de deux paramètres procédé a été nécessaire : la disposition de 8 et 9 Éléments Multiplicateurs de Couches (EMC), et différents taux d'étirage sur les films (de $Dr = 1$ à $Dr = 10$). La morphologie du MAM obtenue au sein des structures multicouches des films coextrudés a été caractérisée par MET et SAXS et identifiée comme étant cylindrique en configuration hexagonale quelle que soit l'épaisseur de couche. Cependant, à des épaisseurs de couche équivalentes obtenues par différentes voies (par exemple 9 EMC et $Dr = 1$, et 8 EMC et $Dr = 2$) cette disposition hexagonale peut être légèrement modifiée.

Ce résultat est étonnant à plusieurs niveaux : une caractérisation par AFM a aussi permis l'identification de la morphologie à l'équilibre thermodynamique de ce tribloc. À l'état massif et sous la forme de film mince, la morphologie identifiée est lamellaire. D'autre part, lorsque ce matériau est extrudé classiquement, aucune morphologie particulière n'est identifiable sans recuit préalable. Ainsi,

la coextrusion multicouches, par des effets de confinement et d'interfaces, permet d'obtenir à des temps d'auto-assemblage courts une morphologie différente de la morphologie d'équilibre pour ce tribloc. Une dispersité élevée du tribloc, sa relativement faible masse molaire (le situant à proximité de la transition ordre-désordre) ainsi que l'effet du cisaillement et la nature des interfaces pourraient donc être à l'origine de cette différence de morphologies.

SOMMAIRE

Chapitre 3 Etude de l'auto-assemblage du MAM 101

Article 1: From equilibrium lamellae to out-of-equilibrium cylinders in triblock copolymer nanolayers obtained via multilayer coextrusion 104

Abstract 104

1 Introduction 105

2 Materials and methods 107

2.1 Materials 107

2.2 Films preparation 108

2.2.1 Nanolayer coextrusion 108

2.2.2 Solvent cast 109

2.2.3 Spin-coating 109

2.2.4 Atomic force microscopy (AFM) 109

2.2.5 Transmission electron microscopy (TEM) 109

2.2.6 Small angle X-ray scattering (SAXS) 110

3 Results 111

4 Conclusion 118

Acknowledgements 118

Supporting information 120

References 122

Article 1: From equilibrium lamellae to out-of-equilibrium cylinders in triblock copolymer nanolayers obtained via multilayer coextrusion

In press

Juan-Sebastián Montana[a], Sébastien Roland[a,*], Emmanuel Richaud[a], Guillaume Miquelard-Garnier[a,*]

[a]PIMM, UMR 8006, ENSAM, CNRS, CNAM, 151 Bd de l'Hôpital, 75013 Paris, France

Corresponding authors: Guillaume Miquelard-Garnier and Sébastien Roland. PIMM, UMR 8006, ENSAM, CNRS, CNAM, 151 Bd de l'Hôpital, 75013 Paris, France

email: guillaume.miquelardgarnier@lecnam.net

email: sebastien.roland@ensam.eu

In press: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.12.044

Abstract

Multilayer coextrusion was used to obtain nanolayered films of self-assembled commercial triblock copolymer poly(methyl methacrylate-*b*-butyl acrylate-*b*-methyl methacrylate) (MAM) confined by poly(methyl methacrylate) (PMMA). The MAM layer thickness was varied from $30\,nm$ to $500\,nm$ (i.e. roughly 1 to $15-20$ nanodomains) by changing either the number of multiplying elements or the chill roll draw ratio. The as-extruded triblock morphology within the layers was identified as cylindrical using transmission electronic microscopy (TEM) and small-angle X-ray scattering (SAXS). Surprisingly, this differs from the lamellar morphology identified at equilibrium in bulk and thin films for this triblock. Moreover, as the triblock layer thickness is decreased, the triblock morphology is constrained into a preferential orientation. Slightly different packings were observed on films with similar layer thicknesses but achieved with different processing routes. This one-step and industrially scalable method allowing long-range control of the self-assembly is of interest for engineering applications with large quantity of materials needed.

KEYWORDS

Multilayer coextrusion, triblock copolymer, directed self-assembly

1 Introduction

Block copolymers (BCPs) display an ability to self-assemble.[1] Most polymers pairs are immiscible with each other and tend to phase separate when blended together.[2] In the case of BCPs, because of the covalent bonds between the segments, a macrophase separation cannot be reached, and they micro (or rather nano) phase separate, developing well-ordered structures with typical dimensions of a few tens of nanometers.[3], [4]

Various morphologies can be reached at the thermodynamic equilibrium, according to the well-known phase diagram which depends on the Flory interaction parameter (χ) and the degree of polymerization (N) of the block copolymer on one side, and on the volume fraction (f) of the blocks on the other.[3], [4]

The variety of morphologies theoretically achievable and their typical sizes make BCPs attractive for many applications such as soft nanolithography, nanomembranes, or as toughening agents in nanoblends.[5], [6] Most of the applications require a high level of control not only of the morphologies but also of the nanodomains order.[5], [6] However, while self-assembling, the nanostructures grow randomly with a periodical order maintained only over some micrometers and develop usually a polygrain structure.

Several intrinsic (such as the polymer architecture, the block symmetry, the conformational asymmetry, the fluctuation parameter or the dispersity), or extrinsic (such as confinement or shear) factors have been showed to influence the block copolymer morphologies by impacting the phase diagram, and/or the orientation of the nanodomains.

Amongst the intrinsic parameters, for instance, the architecture of the polymer chain (stars, branched, or comb-like copolymers) influences the shape of the phase diagram.[7] The phase diagram of symmetric triblock copolymers differs from that of a diblock in the Weak Segregation Limit (WSL) resulting in a lower critical χN while the available set of thermodynamic morphologies remains similar.[8] Higher dispersities have also shown to greatly impact the phase diagram,[7], [9]–[15] which needs to be accounted for when comparing the morphology of polydisperse BCPs to monodisperse analogues. For instance, Matsen[14] predicted through self-consistent field theory that a $50-50$ AB-type diblock copolymer having a dispersity of 2 for block A would not show the expected lamellar morphology. The influence of the dispersity on the morphology has been experimentally confirmed by several studies, for example by Lynd and Hillmyer.[11]–[13] This may be of importance when working with commercial BCPs synthesized via controlled radical polymerization.

A widely studied extrinsic factor impacting BCP self-assembly is confinement. When the typical size of the confining medium becomes comparable to the BCP size or the nanodomain size, interfacial interactions between the BCP and the substrate can influence the morphology, with new ones possibly arising over the bulk ones,[16]–[19] and nanodomains orientation.[20], [21] Another influencing

factor is imposing shear rate to the BCPs during self-assembly, which has been shown to influence the orientation of the morphology,[22]–[26] as well as the morphology itself,[27], [28] especially in the vicinity of the order-disorder transition temperature (T_{ODT}). For instance, at low χN (~ 20) and centered $f = 0.6$, the modulated (HML) and perforated (HPL) layered structures with hexagonal symmetry have been observed.[29] These morphologies appear to be sensitive to shearing and transform into cylinders oriented in the flow direction when heated and sheared.[30] These shear-induced morphology changes have also been observed for gyroid morphology (into cylinders)[31], [32] and cylinders into BCC spheres.[33], [34]

Various methods, such as solvent or temperature annealing sometimes combined with shearing or other external fields (electric, magnetic…), are commonly employed efficiently to create long-range ordering in thin films or in the bulk but are slow and potentially complex or costly as far as industrial applications are concerned or large amounts of materials needed.[5], [35]–[37] In this study, we look at both confinement and shear rates effects on the morphology and orientation of a disperse symmetric lamellar BCP, poly(methyl methacrylate-*b*-butylacrylate-*b*-methyl methacrylate) (MAM) confined by PMMA through an innovative process, nanolayer coextrusion, without additional thermal annealing.

Multilayer coextrusion is derived from coextrusion but allows the fabrication of films made of thousands of alternating layers of different polymers with thickness theoretically tuned down to a few tens or even a few nanometers (hence, this process may be named nanolayer coextrusion). The polymers flows pass through a series of layer multiplying elements (LME) which each multiplies the number of layer by two (based on the so called baker's transformation). This processing tool has been mainly developed by Baer to combine immiscible polymer pairs into unique multilayer structures.[38]–[41] Korley used it to confine a symmetric triblock, poly(styrene-*b*-ethylene-*co*-propylene-*b*-styrene) (SEPS) having a rubbery middle block and a cylindrical morphology with two different confiners, namely polystyrene (PS) and poly(methyl methacrylate) (PMMA).[42]–[44] In their work, the number of layers remains constant (257) but the layer thickness is changed.[45] The authors also showed that these BCPs could be extruded below their T_{ODT}, i.e. with their elastic contribution higher than their viscous one. The resulting materials displayed anisotropic mechanical properties due to a higher degree of orientation of the cylinders in the extrusion direction. Their work also showed that the packing of the cylinders was improved with the reduction of the layer thickness, especially after long times annealing.[42]–[44] A last article showed similar results for a spherical triblock (SEBS) extruded above T_{ODT}.[46]

Nanolayer coextrusion has been developed in our lab[47]–[50] and also used recently to confine an asymmetric BCP poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-methyl methacrylate) (SBM) with an incompatible matrix (polycarbonate PC).[51] It showed that as the triblock layer thickness decreases and the draw ratio increases, the triblock morphology is constrained into a preferential orientation and higher long-range order is observed.[51]

In this study, the effect of processing parameters on the resulting morphologies has been studied. Long-range order within the confined layers is achieved (and can be to some extent controlled via the processing parameters) on large scales of material through an industrially relevant process, similar to previous studies.[42]–[44], [46], [51] More surprisingly and rarely observed experimentally (and to the best of our knowledge for the first time in a materials engineering context), it is shown that nanolayer coextrusion favors through shearing and confinement a cylindrical morphology over a lamellar one more thermodynamically favored. This morphology is clearly defined despite the short processing time, with a degree of ordering improved with increased confinement. It is also observed that, for similar layer thicknesses obtained through different processing routes, will lead to different packings of the cylinders. This study shall be of help for applications such as mechanical toughening where a control of the morphology is necessary but difficult to achieve with classical processing tools.

2 Materials and methods

2.1 Materials

Poly(methyl methacrylate-b-butyl acrylate-b-methyl methacrylate) (MAM, PMMA-PBA-PMMA) lamellar triblock copolymer was gratefully supplied by Arkema from their Nanostrength® trademark, under the reference M53, and used as received without further purification. Average molecular weights $M_w = 92.5\ kg.mol^{-1}$, $M_n = 43.2\ kg.mol^{-1}$ and dispersity $Đ_M = 2.14$ were verified by a high temperature size exclusion chromatography SEC (PL-GPC 220® from Agilent Technologies) calibrated with polystyrene Shodex® standards, using 1,2,4- trichlorobenzene (Chromasolv, Sigma-Aldrich) at 135 °C and a flow rate of $1\ mL/min$. The triblock composition was obtained via ^{1}H NMR spectra in $CDCl_3$ with 32 scans on a Bruker apparatus at $300\ MHz$ (data not shown). A final composition of $23 - 54 - 23\ wt\%$ was obtained, in good agreement with the supplier information ($23.5 - 53 - 23.5\ wt\%$, i.e. a volume fraction of 56% of PBA and 44% of PMMA using the densities of the two polymers[9]), which should lead to a lamellar morphology. The T_{ODT} can be identified by rheology as a critical temperature at which the value of the storage modulus (G') drops precipitously. The MAM T_{ODT} was higher than 240 °C, G' being higher than the loss modulus (G'') during the whole frequency sweep.

Poly(methyl methacrylate) VM100 was purchased from Altuglas International and used (as received) as a confining polymer. Its melt flow index (MFI) is $14.5\ g/10\ min$ (230 °C/3.8 kg) as provided by Altuglas International. The molecular weight $M_w = 139\ kg.mol^{-1}$ and dispersity $Đ_M = 2.1$ were obtained using a Waters 717+ GPC at 35 °C with PMMA standards and THF (Alfa-Aesar, purity: 99%) as an eluent. The PMMA grade was chosen so the two polymers have similar viscosities at the temperature process (225 °C) and shear rates (3 to $20\ s^{-1}$). In this range of shear rates, assumed to be those in the LMEs, the viscosity ratio remains between 0.51 and 0.84, as

measured with an Anton-Paar MCR 502 rheometer via a frequency sweep test (strain amplitude fixed at 1%) at the extrusion temperature under a nitrogen atmosphere (see supporting information, Figure 3:8 SI-1).

Prior to extrusion, MAM and PMMA VM100 pellets were separately dried in a SOMOS dry air T20 eco system at 80 °C for 24 hours.

2.2 Films preparation

2.2.1 Nanolayer coextrusion

Films were fabricated using LMEs at the end of a classical tri-layer coextrusion set-up with MAM as the middle layer of the tri-layer flow and PMMA as outer layers. The processing route consists of two single screw extruders, a 3-layers co-extrusion feedblock (ABA), LMEs in a series disposition, a flat die-end film, and a thermally regulated chill roll. A 20 mm-diameter Scamex extruder was used for each polymer, set to 90% PMMA for 10% MAM ($wt\%$) by adjusting the screw speeds of each extruder to control the throughput. This proportion was somewhat arbitrarily chosen but allows varying the confined layers thicknesses between a few tens and a few hundreds of nm by varying either the LMEs and/or the draw ratio within reasonable ranges. The whole set-up (extruders, feedblock, and LMEs) temperature was set to 225 °C, below the MAM T_{ODT}. The theoretical number of alternating layers (N) in the film is determined by the number of LMEs (n) from the equation $N = 2^{(n+1)} + 1$. Depending of the targeted thickness of the confined MAM layers, 8 (513 total layers) or 9 (1025 total layers) LMEs were used. After the flat die, the films were drawn with a chill roll at 80 °C. Draw ratio (Dr) is defined as the ratio of the chill roll speed over extrusion flow rate at flat die and ranges from 1 to 10 (with a chill roll speed ranging from 80 to 1000 cm/min) (see Figure 3:1).

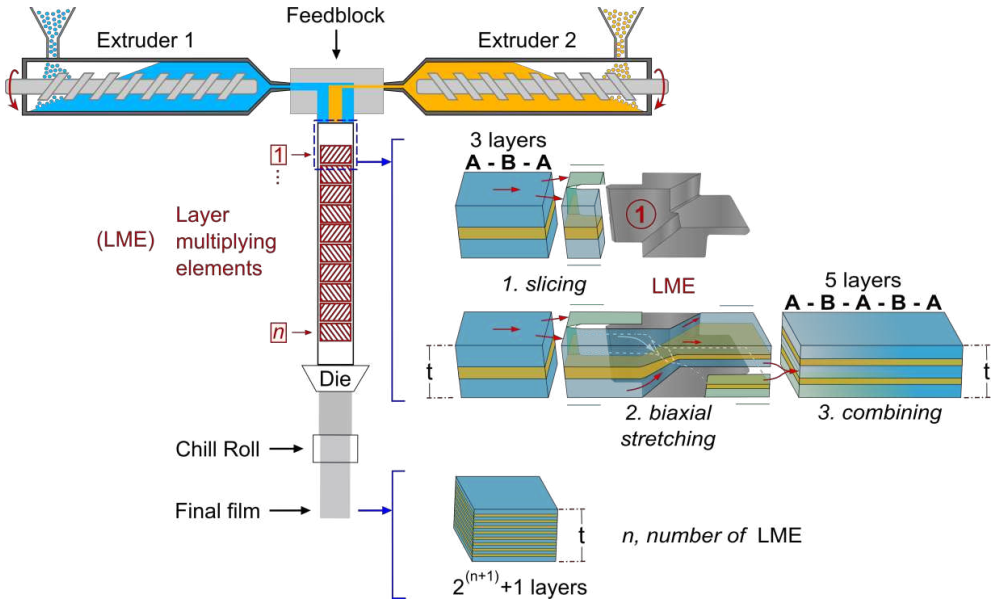


Figure 3:1. Schematic of the nanolayer coextrusion setup.

Additional samples (pure MAM and PMMA/MAM $90-10\ wt\%$ dry blends) were obtained through simple single-screw extrusion at $225\ °C$ to characterize the as extruded MAM morphology in bulk and blends.

2.2.2 Solvent cast

Thick film specimens of MAM triblock copolymer were prepared by slow solution evaporation from chloroform at room temperature to study the bulk equilibrium morphology. A $10\ wt\%$ solution of MAM in chloroform was poured in an aluminum dish covered with glass to ensure a slow evaporation (~6 days). Films with a thickness of $\sim 740\ \mu m$ were thus obtained. The films were then cryo-sectioned perpendicular to their surface with an ultramicrotome Leica EM FC6 at $-100\ °C$, equipped with a Diatome diamond knife at a cutting rate of $1\ mm.s^{-1}$. AFM images were then taken on the prepared surfaces.

2.2.3 Spin-coating

MAM films of 45 and $110\ nm$ thickness were obtained with a SPS 150 Europe spin-coater. Silicon wafers (2 inches diameter from Sil'tronix silicon technologies) were used as substrate, and MAM solutions in toluene at $1.5\ wt\%$ and $2\ wt\%$ were respectively spin-coated at $3000\ rpm$ and $1100\ rpm$ with a fixed acceleration of $4000\ rpm.s^{-1}$. The films were then annealed under vacuum at $170\ °C$ up to 72 hours, a temperature between the highest T_g block (97 °C) and T_{ODT} (above $240\ °C$), to characterize the confined equilibrium morphology. AFM images were taken at different annealing times to observe the MAM nano-structuration evolution.

2.2.4 Atomic force microscopy (AFM)

AFM tapping mode images were obtained by using a multimode microscope driven by a Nanoscope V controller (Veeco) and operated under ambient atmospheric conditions. The tips (silicon, spring constant $40\ N/m$, oscillation frequency ca. $300\ kHz$) were supplied by BudgetSensors. The tips have a curvature radius below $10\ nm$. Topographic, amplitude, and phase images are acquired simultaneously, the last one allowing the micro-phase separation of each polymer block to be identified. Images were recorded with a resolution of 512×512 pixels and at a scan rate of $0.8\ Hz$. These settings yield a pixel size of $4\ nm$. In phase images, confining PMMA appears in gold and confined MAM appears in brown with golden spots corresponding to the PBA and PMMA blocks, respectively.

2.2.5 Transmission electron microscopy (TEM)

Two TEM microscopes have been used to study the morphology of MAM on the extruded films in the x axis (extrusion direction, ED) and in the y axis (lateral direction, LD), so the electron beam is

parallel and perpendicular to the ED, respectively. The first microscope is a Zeiss 912 Omega operated at an accelerated voltage of $80\,kV$ equipped with a side-mounted $2k \times 2k$ Veleta CDD camera (Olympus), and the second one is a TEM JEOL JEM-2100 operated at an accelerated voltage of $200\,kV$ equipped with a post-column spectrometer (GIF-Tridiem, Gatan), controlled by Digital Micrograph software (versions 1.83.842, Gatan). Prior to the observation, the pre-faced samples of extruded films were immerged in a 1% RuO_4 solution produced in situ, by combining sodium hypochlorite (NaClO) with ruthenium(III) chloride (RuCl3 xH2O) (both from Sigma-Aldrich) for 6 h. Ruthenium tetroxide stains preferentially the PBA block, giving darkest colors in the TEM analysis.[52] The PMMA is less reactive to RuO_4 and appears transparent, thus brighter in the images. The PBA rubbery phase is cross-linked by staining which allows cutting at room temperature.[53] The stained samples were then sectioned perpendicular to their surface with an ultramicrotome 2088 Ultrotome V (LKB) equipped with a Diatome diamond knife at a cutting rate of $1\,mm.s^{-1}$. Thin slices of $70 - 80\,nm$ were obtained and placed in TEM grids for observation.

2.2.6 Small angle X-ray scattering (SAXS)

SAXS measurements of the extruded films in the x, y (extrusion and lateral directions respectively, as defined in the previous section), and z (transverse direction, TD) axes were performed on the high brilliance SWING beam line at the Soleil Synchrotron facility, with a monochromator set at $12\,keV$.[54] Using a CCD detector at $2\,m$ from the sample, diffraction patterns were recorded for reciprocal spacing $q = 4\,\pi\,sin(\theta)/\lambda$ varying between 0.005 and $0.4\,Å^{-1}$, i.e. repetitive distances $d = 2\,\pi/q$ ranging from 1256 to 15 Å. By using Foxtrot software, 1D SAXS curves were obtained by circular averaging of the full 2D images (0 to 360°), and for some non-isotropic patterns by averaging $+/-\,45°$ of the horizontal and vertical axis. 10 images were recorded for each sample and 1D curves were averaged in order to obtain 1 curve for each sample.

Complementary experiments were obtained with a lab SAXS system from Xenocs. The apparatus consists of an X-ray source using a copper anode $K\alpha$ radiation, the wavelength being $1.54\,Å$, a monochromator, a collimator, a specimen chamber, a MAR300 2D detector, and a computer equipped with the MAR300 software. The sample-to-detector distance was $1252\,mm$. Silver behenate standard reference material was used for sample-to-detector distance calibration. The exposure time was $15000\,s$. The 2D patterns were also treated using Foxtrot software. The 2D X-ray diffraction patterns were integrated along the azimuthal direction from isotropic samples.

3 Results

Let us first characterize the MAM morphology both in bulk and thin films. AFM image in Figure 3:2a shows the bulk morphology of a pure MAM obtained through single-screw extrusion without annealing (i.e. in an out-of-equilibrium state due to the extrusion shear flows and relatively fast cooling using the chill rolls). Though phase separation is visible, no typical morphology pattern can be identified, probably due to the short processing time (~3 minutes) and the relatively low processing temperature compared to T_{ODT}. This phase separation with no clear morphology can also be observed in classically extruded (single-screw) dry blends of PMMA and MAM, similar to the micro-structure of high-impact polystyrene (see Figure 3:9 SI-2).

MAM bulk equilibrium morphology obtained from long annealing of solvent cast films (slow evaporation of the non-selective solvent) is then shown in Figure 3:2b. It reveals a combination of few perpendicular-at-surface isolated cylinders (golden dots in the figure) with a majority of isotropic growing lamellae (golden strokes in the figure). The corresponding SAXS pattern can be found in supporting information (Figure 3:10 SI-3). This 1D profile shows slight Bragg peaks at relative positions of $1q$, $2q$, and $3q$, suggesting also a lamellar disposition.

The confined MAM equilibrium morphology in spin-coated thin films with $45\,nm$ and $110\,nm$ thicknesses annealed for 72 hours under vacuum is shown in Figure 3:2c and d. 72 hours annealing under vacuum was chosen for the characterization of the equilibrium morphology but note that after roughly 12 hours, the AFM images at different times do not display significant differences with each other. The $45\,nm$ film shows, as in the bulk, a combination of some isolated PMMA cylinders with a majority of PMMA lamellae, in this case both oriented perpendicular-at-surface. The thicker film (Figure 3:2d) shows the typical island-and-hole morphology encountered with lamellar block copolymers, when the thickness is incommensurate with the lamellar period of the block copolymer. The transition region between two different heights of oriented parallel-at-surface lamellae shows well-defined perpendicular-at-surface lamellae to accommodate the transient step. Even though it is often observed that lamellar diblock copolymer would favor parallel lamellae in thin films to accommodate the substrate/film interface, the perpendicular orientation would appear when triblock analogues are used, especially if the surface energies of the blocks are similar.[55]

According to these results, we can speculate that the morphology of the studied MAM copolymer is mainly made of lamellae even though few cylinders might be present. Matsen reported the coexistence of those two phases at high dispersities.[14] Ruzette et al.[9] already showed that highly disperse MAM triblocks (synthesized via Nitroxide Mediated Polymerization) lead to somewhat unexpected morphologies, due to shifts in the phase diagram, as stated in the introduction. We may also note that, using their estimated value for χ_{MAM} (~0.03) a χN close to 20 is obtained, placing the MAM close to

the lower limit of χN where metastable states (such as HML and HPL morphologies) have been observed experimentally.[29]

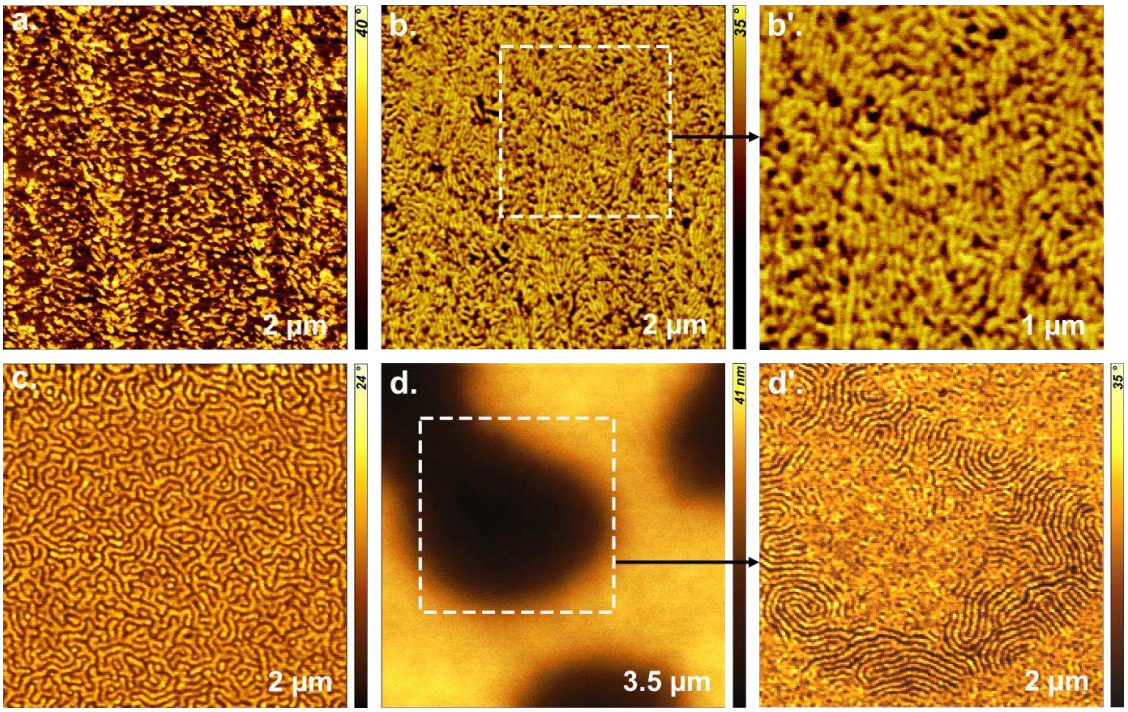


Figure 3:2. AFM phase images of MAM morphologies of bulk of (a) extruded pure material and (b) solvent casted film (b') zoom on the white dashed line square region of (b); and spin coated thin films of (c) 45 nm and (d, topographic image) 110 nm of thickness (d') zoom on the white dashed line square region of (d) (phase image).

Nanolayer films were then successfully extruded below the MAM T_{ODT} and confined by PMMA. Continuous layers were obtained with different thicknesses by varying both the number of LME and Dr. The theoretical layer thickness can be determined knowing the total thickness of the film (varied by changing the draw ratio), the volume fraction of the two polymers and the number of layers (varied by changing the number of LMEs), according to the equation (éq. 3:1):

$$t_{th\ MAM} = t_{film} \times \frac{vol\%_{\ MAM}}{n_{MAM\ layers}} \qquad \text{éq. 3:1}$$

Films with targeted theoretical thicknesses varying from 30 to 500 nm for the confined layers were prepared. The average layer thickness has been obtained by measuring roughly 5% of the MAM layers within the films either using AFM (Figure 3:3a) or TEM (Figure 3:3b).

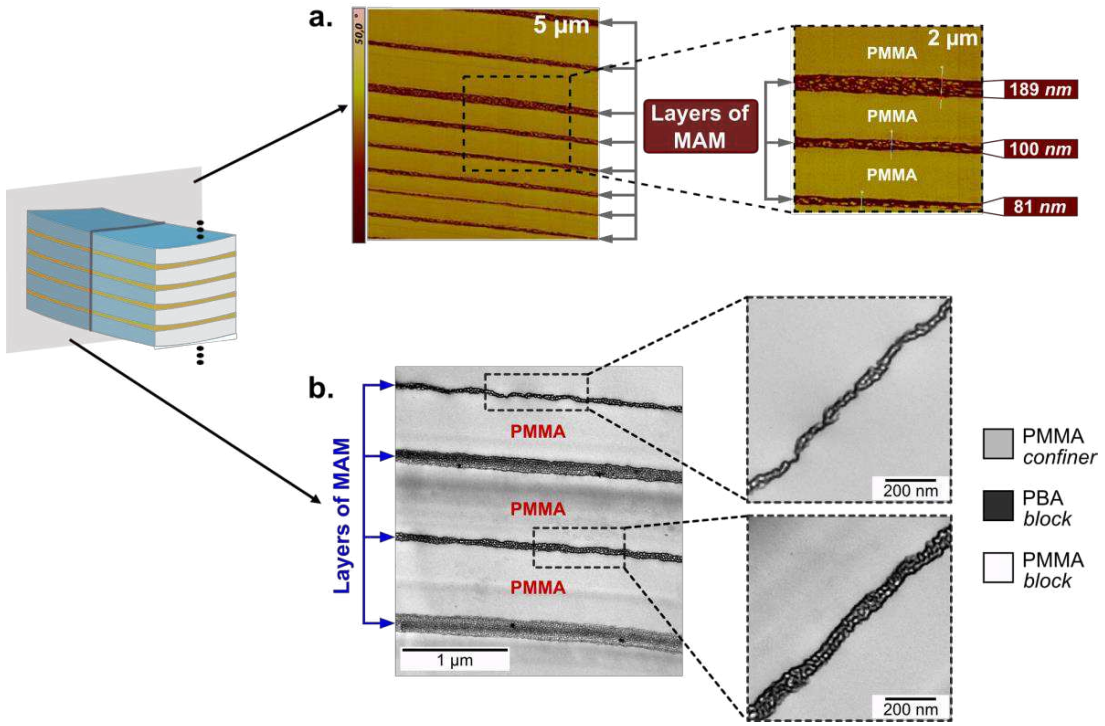


Figure 3:3. (a) Phase AFM and (b) TEM images of cross section of a nanolayered film of MAM confined by PMMA.

The average layer thicknesses varied from 30 to $470\,nm$, with mean values within 10% of the targeted theoretical ones. Some heterogeneity (standard deviation in the $15-20\%$ range except for the layers thicker than $250\,nm$ where standard deviation is close to 30%) within the sample has been observed (Figure 3:3) and was attributed by Korley[42] to the effects of elasticity of the BCPs extruded below T_{ODT}.

Due to the rubbery phase, sample cutting at room temperature did not allow the observation of the triblock morphology within the layers via AFM. However, staining crosslinks the rubbery phase (see Materials & Methods) which makes it possible to characterize these morphologies with TEM (see Figure 3:3).

The triblock morphologies of the as extruded films (without annealing, i.e. in an out-of-equilibrium state) in the confined layers were then closely observed by TEM (Figure 3:4). Strikingly, a cylindrical morphology (PMMA cylinders) oriented in the extrusion direction can be identified (white dots in the extrusion direction, white lines in the lateral direction). Few articles report such shear-induced transition that could be favored by the high dispersity, which induces interfacial curvature.[9] HPL and HML morphologies are sensitive to shearing and would favor the appearance of cylinders, especially close to the order-disorder transition.[30], [31], [56] The cylinders are more oriented near the edges of the PMMA layers (i.e. at the interface between MAM and PMMA). This orientation decreases in the center of the layers when these layers are thick enough ($\gtrsim 100\,nm$). The thickness of the confined layers and the subsequent typical number of BCPs domains within a layer can be tuned either by

changing the number of LMEs and/or Dr. At high draw ratios, layers (which will eventually break up, see Figure 3:4b2) containing one nanodomain can be obtained (see Figure 3:4a2 and b2).

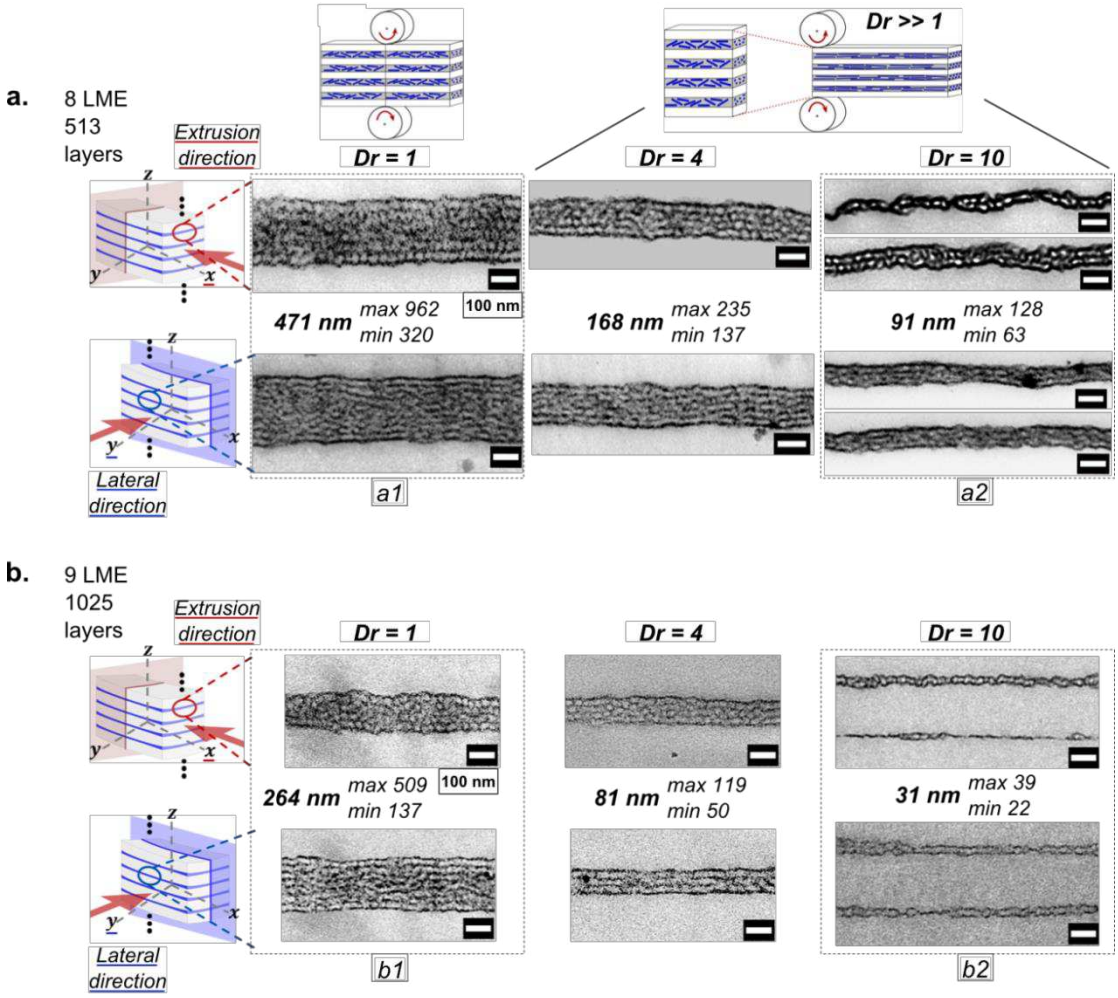


Figure 3:4. TEM cross-section images of nanolayered films showing the triblock copolymer morphology in x and y directions in films with (a) 513 and (b) 1025 layers, from (a1)(b1) thicker to (a2)(b2) thinner layers thicknesses (scale bar $= 100\ nm$). The contrast is induced by staining (RuO_4 preferentially stains the butyl acrylate block, which appears dark in the micrograph).

This observation was confirmed by performing SAXS analyses on the samples in the 3 directions (Figure 3:5). Figure 3:5a1 shows typical anisotropic patterns in the x, y, and z directions. The concentrated intensities at the equatorial and at the pole for the TD (transverse direction) and the LD (lateral direction) patterns, respectively, show that linear objects are aligned in the flow direction. As for the ED (extrusion direction) pattern, the hexagonal (more or less circular) pattern indicates a hexagonal symmetry. This confirms the TEM observations: the block copolymer in the extruded films shows a cylindrical morphology with cylinders oriented in the extrusion flow. Patterns in the z-direction show a better alignment of cylinders when the layer thickness decreases (at high draw ratios) independently of the number of layers inside the film (513 or 1025 layers obtained using 8 or 9 LME,

respectively). Two well-defined spots can be observed on the equatorial line, left and right from the center beam, for thinner layers (TD of Figure 3:5a2 and b2). These spots are less visible and more diffuse for thicker layers (TD of Figure 3:5a1 and b1).

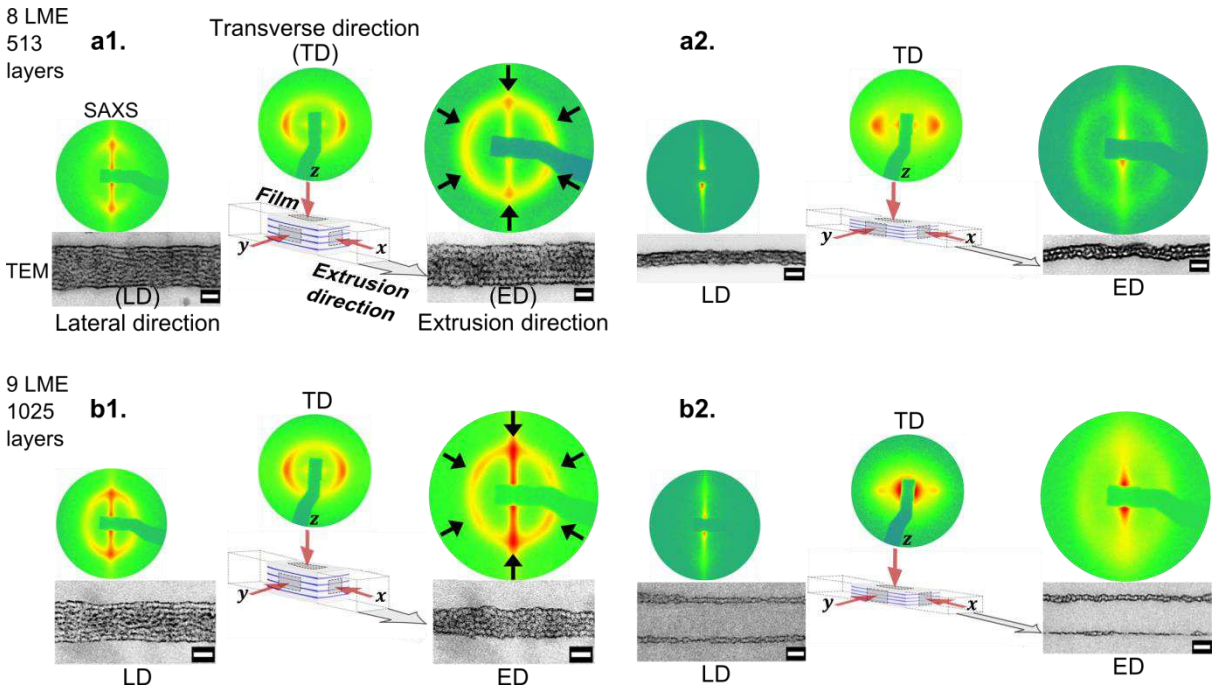


Figure 3:5. **Figure 5.** SAXS patterns in x, y, and z directions of nanolayered films with (a) 513 or (b) 1025 layers from (a1)(b1) thicker to (a2)(b2) thinner layers thicknesses (scale bar = 100 nm).

Patterns in the x-direction show a hexagonally-packed cylindrical array well defined at thicker layers for both 8 and 9 LME films (ED of Figure 3:5a1 and b1). Six spots separated by 60 degrees are visible with two of them located at meridional line, shown by black arrows in the same figure. This array is less visible when the layer thickness decreases because of the confinement and the number of scattering objects in each layer falling to a lower amount (ED of Figure 3:5a2 and b2).

Patterns in the y-direction also show a better alignment of cylinders when the layer thickness decreases. Two spots on each side of the meridional line of the center beam appear better defined for thinner layers (LD of Figure 3:5a2 and b2), than for the thicker ones (LD of Figure 3:5a1 and b1). However, this effect is more pronounced for the 9 LME films because of the better alignment induced by a higher degree of confinement.

Differences between films presenting similar MAM confinement but obtained through different processing routes (by changing the number of LME and the Dr) were observed in the SAXS experiments. 1D scattering profiles of such films are showed respectively in Figure 3:6a and b. Spectra of films with different processing conditions but similar layer thicknesses are plotted using the same

color code (8 LME, $Dr = 4$ and 9 LME, $Dr = 1$ leading to layer thicknesses on the order of 200 nm in red; 8 LME, $Dr = 10$ and 9 LME, $Dr = 4$ leading to layer thicknesses close to 85 nm in blue).

Second order cannot be easily characterized on the SAXS spectra, even though mild shoulders around $2q$ are more visible for thicker layers. Similar profiles have been obtained for BCP confined with nanolayer coextrusion.[57] Besides, as shown by Ruzette et al.,[9] SAXS profiles of disperse MAM morphologies with curved interfaces only indicate a liquid-like ordering state of microdomains with a main scattering peak followed by a broad shoulder around $2q$.

Nonetheless, several results can be extracted from the spectra. First, for a given BCP layer thickness, it seems that in the 1025-layers films (obtained with 9 LME), the BCP is more sensitive to confinement. By comparing these distances for 513-layers (8 LME) and 1015-layers films at medium degree of confinement (red lines), the average cylinder-cylinder distance ($d = 2\pi/q$) values remain constant for the lateral direction (LD) ($d_L = 30\ nm$) and the transverse direction (TD) ($d_T = 32\ nm$) for both samples. However, for a high degree of confinement (blue lines), d_L evolves when comparing 8 LME and 9 LME films, decreasing from 30 to 28 nm respectively for LD while d_T increases from 32 to 34 nm for TD.

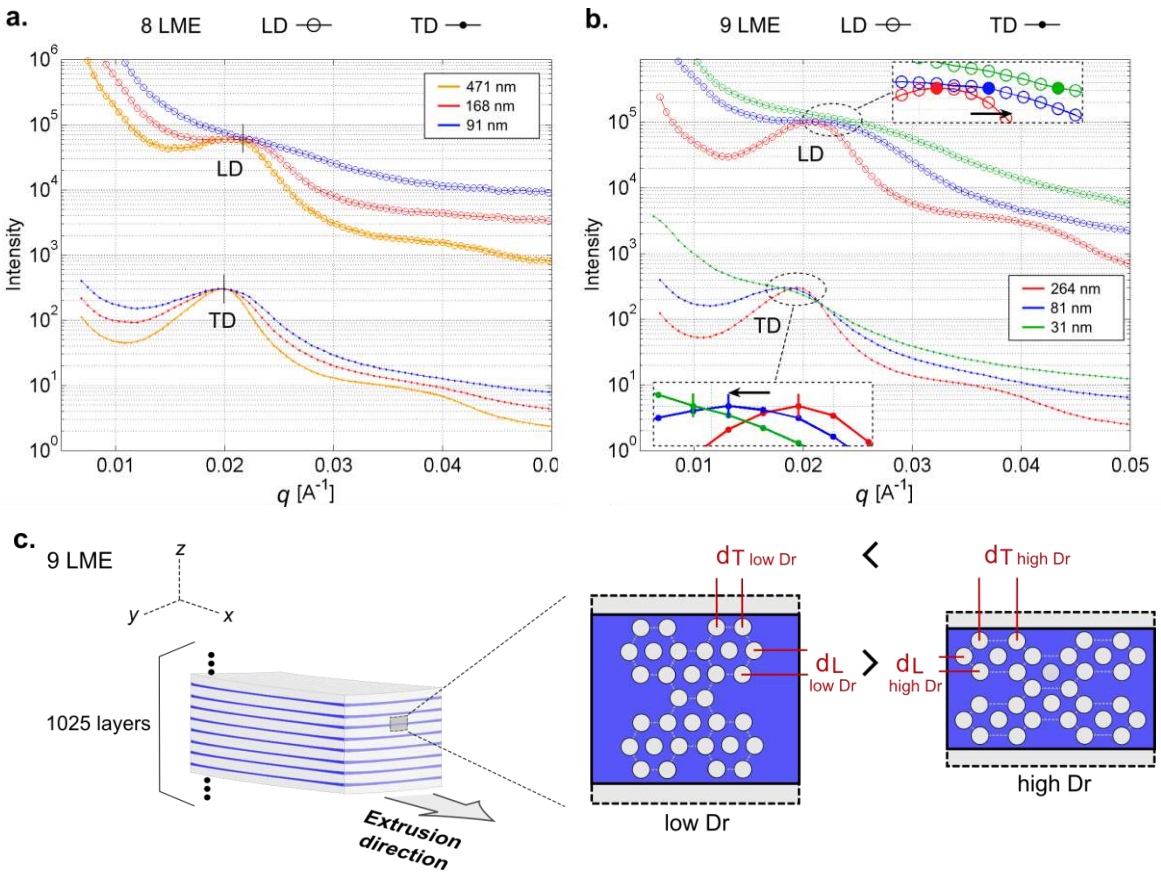


Figure 3:6. 1D scattering profiles in y (LD) and z (TD) directions of nanolayered films with (a) 513 and (b) 1025 layers at different layer thicknesses. In (b), the arrows show the shift of the local maxima determined via second derivative. Local maxima are identified with solid symbols (LD) and vertical lines (TD) in the zoomed insets. (c) Schematic of the cylinder-cylinder distance in a 1025-layers film.

Then, one can notice that d changes with Dr in both TD and LD for the 1025-layers films (9 LME) while remaining unchanged for 513-layers films (8 LME). For the 9 LME films, d_L decreases by 16% (from 31 to 26 nm) as Dr increases (from 1 to 10). On the contrary, d_T increases by 17% (from 32 to 38 nm) as Dr increases (from 1 to 10). This could be explained by a confinement effect as represented in Figure 3:6c.

These results show that both morphology orientation and order are influenced by the processing parameters even when similar confinement is considered. This is confirmed by measuring the Herman's orientation factor on the TD patterns, as seen in Figure 3:7.

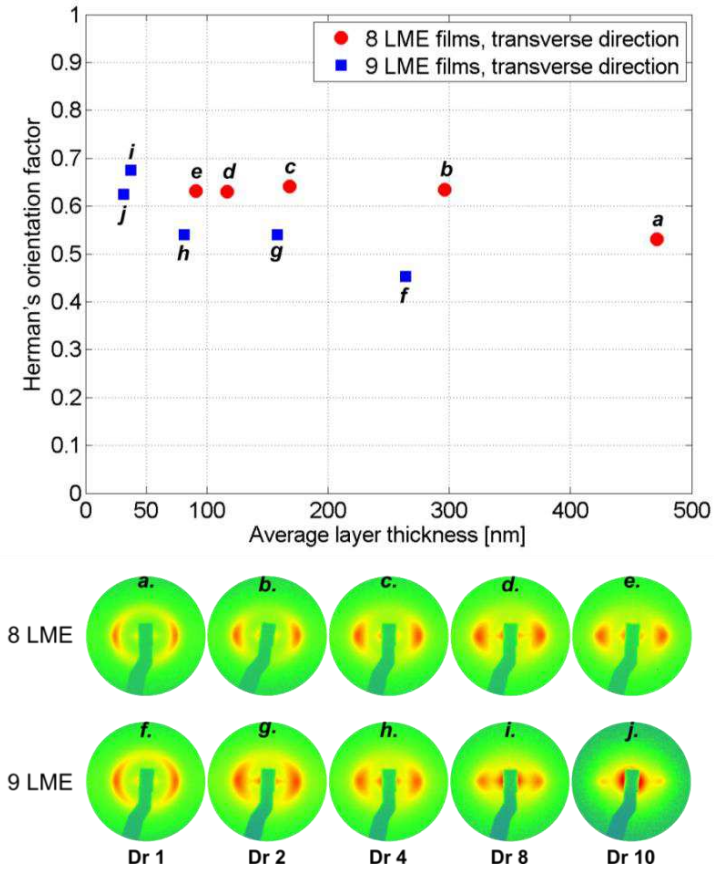


Figure 3:7. Herman's orientation factor as function of the average layer thickness for 8 and 9 LME films in the transverse direction. SAXS patterns of these films are also shown for same direction.

The orientation factor for a perfectly oriented cylindrical system should be 1, and 0 for an isotropic system (see details in SI). Though a too quantitative interpretation of this analysis may be questionable (small deviations in the SAXS baseline signal may for example have an influence on the final value of the orientation factor), it is observed that the orientation factor remains unchanged (around 0.6) with the layer thickness for the 8 LME films, while it increases from roughly 0.4 to 0.7 as the layer thickness decreases for the 9 LME films.

It appears that the 9 LME films are somewhat more sensitive to the stretching induced by drawing than the 8 LME films. According to the thicknesses measured via TEM, the BCP layers in the 9 LME

films are closer to the BCP natural periodic length, especially at higher Dr. Nonetheless, layer instabilities more often observed with 9 LME films could result in a lower value of the orientation factor at low Dr (0.4 vs. 0.6 for films obtained with 8 LME). But as the draw ratio increases, the combination of stretching and confinement (more pronounced with 9 LME films) could lead to an increase in the orientation factor not observed for 8 LME films.

4 Conclusion

In this study, films containing alternated layers of a MAM triblock copolymer and PMMA were successfully extruded through nanolayer coextrusion and characterized thoroughly through AFM, TEM, and SAXS experiments. The MAM layer thickness has been successfully tuned from roughly $30\,nm$ to $500\,nm$, by changing the number of LME and/or Dr. Even though a lamellar morphology was characterized at equilibrium for the triblock copolymer both in bulk and thin films, a cylindrical morphology appears to be prominent in the extruded films, irrespective of the MAM layer thickness, with a mean cylinder-to-cylinder distance of $30\,nm$. We suspect the high dispersity of the copolymer, the relatively low molecular weight (the copolymer being close to its ODT) as well as the shear are responsible for favoring this cylindrical morphology over the lamellar one. Confinement *via* a "soft" interface (PMMA being miscible with the MAM endblocks) plays a role in the cylinders arrangement but the exact role in the morphology change remains an open question: though no clear morphology is identifiable in as extruded bulk MAM, cylinders are observed in relatively unconfined - $\sim 500\,nm$ - layers in the nanolayered films. Nonetheless, the confinement induces geometric changes in the cylinder ordering, forcing the cylinder to align with the layer interface in the extrusion direction as the thickness of the layer is reduced. It is also shown that different processing routes leading to similar layer thicknesses will slightly influence the cylinder ordering as well, by deforming the hexagonal packing. We believe these results showing a control of the (as-extruded) block morphology *via* nanolayer coextrusion may be of interest for applications such as mechanical reinforcement of thermoplastics through the addition of BCPs with soft blocks, where no morphology control can be easily achieved via classical processing tools.

Acknowledgements

Arkema is acknowledged for providing the triblock copolymer and for giving fruitful advices concerning the sample preparation (staining) for TEM observation. Carnot Arts is acknowledged for funding the PL-GPC 220® through the « Carnot-CEQUAM project » (2010). This work has benefited from the facility and expertise of the electron microscopy facility of Institut de Biologie Paris-Seine (IBPS/FR3631 - UPMC/CNRS - Paris, France), especially G. Toutirais and G. Frebourg. We thank S. Tencé-Girault, V. Woehling and the MMC lab (UMR 7167 – ESPCI/CNRS – Paris, France) for providing access to the cryo-ultramicrotome used in the study. We thank the SOLEIL synchrotron and

the SWING beamline for access to the instrumentation (project n° 20160438). More particularly, we are grateful to J. Perez (beamline manager) and T. Bizien (beamline scientist) for the help to obtain the SAXS data. We also thank V. Michel for his help with the SAXS experiments performed in the PIMM lab. We would like to acknowledge A. Guinault and A. Grandmontagne for their help with the nanolayer coextrusion setup, and C. Sollogoub, S. Bourrigaud, and L.Rubatat for fruitful discussions throughout the project.

Supporting information

Supporting information includes figures showing the MAM and PMMA viscosities as well as the dynamic storage (G') and loss (G'') moduli at the extrusion temperature (SI-1); TEM image showing the typical morphology of a PMMA-MAM dry blend film (SI-2); SAXS pattern, 1d scattering profile and Lorentz-corrected profile of a MAM solvent cast film (SI-3); A brief explanation on how the Herman's orientation factor was calculated is also included.

Supporting figures

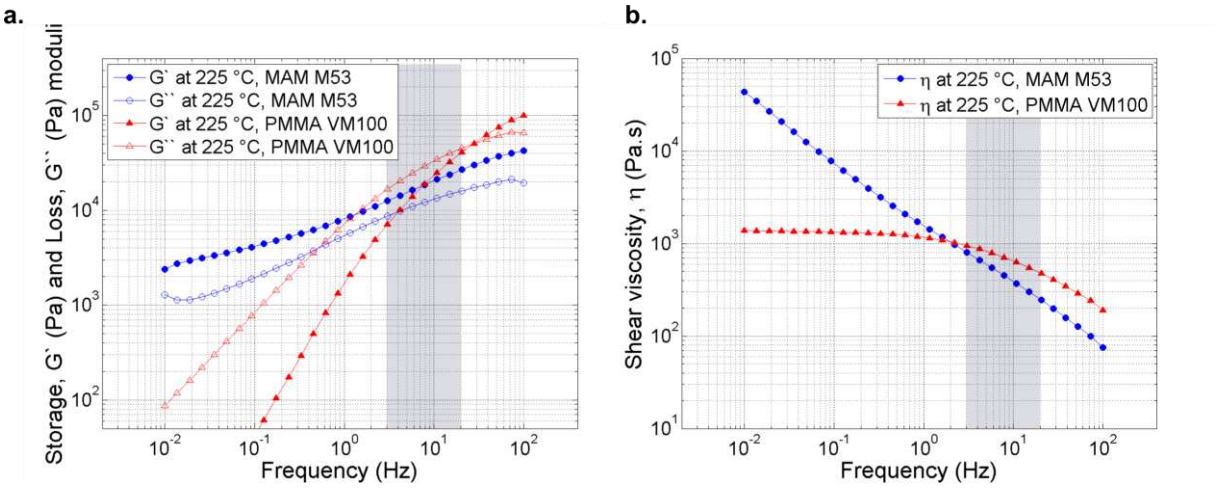


Figure 3:8. (SI-1) (a) Dynamic storage G' and loss G'' moduli of MAM and PMMA VM100 pellets as function of frequency at 225 °C, and (b) their shear viscosities at the same temperature. The dark region represents the typical shear rates in nanolayer coextrusion.

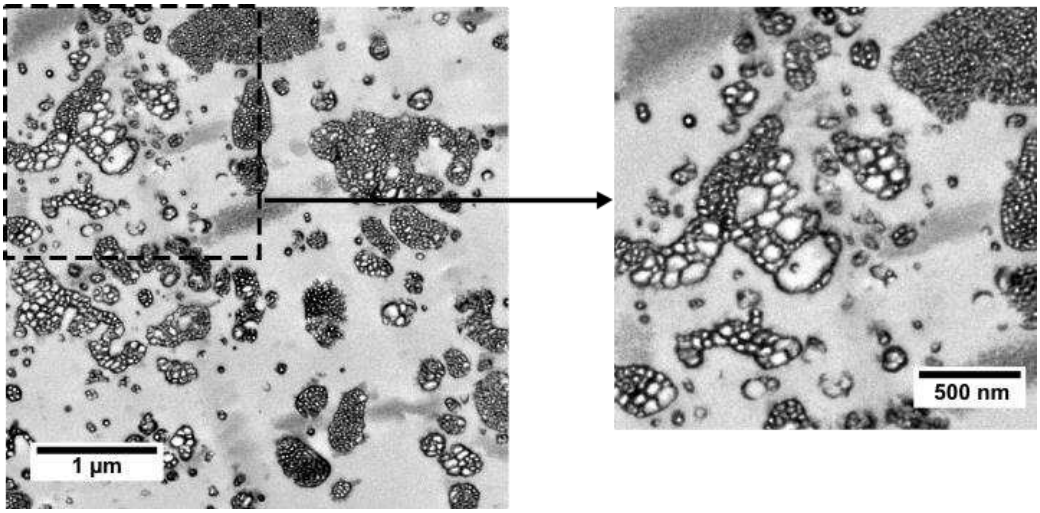


Figure 3:9. (SI-2) TEM images showing the typical morphology of a single-screw extruded PMMA-MAM ($90-10\ wt\%$) dry blend.

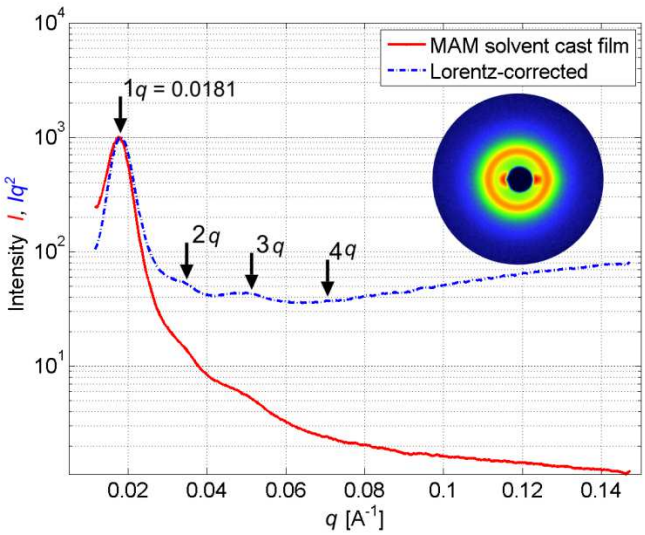


Figure 3:10. (SI-3) SAXS pattern and 1D scattering and Lorentz-corrected profiles of the MAM film obtained by solution evaporation from chloroform.

The Herman's orientation factor

The cylinders orientation degree in the transversal direction was calculated by the Herman's orientation factor, F, with the next uniaxial distribution function:

$$P_2(\cos\varphi) = (^1/_2)(3\cos^2\varphi - 1)$$

Where φ is the azimuthal angle, varying from 0 to 360°. The integration average over each maximal azimuthal intensity scan, is calculated as follows:

$$\langle P_2(\cos\varphi)\rangle = \frac{\int_0^\pi I(q,\varphi)\ P_2(\cos\varphi)\sin\varphi\ \mathrm{d}\varphi}{\int_0^\pi I(q,\varphi)\ \sin\varphi\ \mathrm{d}\varphi}$$

In this equation, $I(q,\varphi)$ is the intensity at a q distance for the corresponding azimuthal angle φ. $P_2(cos\varphi)$ is the uniaxial order parameter defined previously. The brackets indicate averaging.

The F factor is then determined by:

$$F = \frac{\langle P_2(\cos\varphi)\rangle}{C}$$

With $C = -\frac{1}{2}$, a conversion constant of the cylinders orientation from normal to the extrusion direction (90 or 270°). F has a value of 1 for a perfectly uniaxially oriented structure (two focused equatorial spots), while a completely isotropic sample is characterized by $F = 0$ (an entire concentric circle).

References

[1] C. M. Bates and F. S. Bates, "50th Anniversary Perspective: Block Polymers—Pure Potential," *Macromolecules*, vol. 50, no. 1, pp. 3–22, Jan. 2017.

[2] R. A. L. Jones, *Polymers at Surfaces and Interfaces*. Cambridge University Press, 1999.

[3] F. S. Bates and G. H. Fredrickson, "Block Copolymers—Designer Soft Materials," *Physics Today*, vol. 52, no. 2, pp. 32–38, 1999.

[4] G H Fredrickson and and F. S. Bates, "Dynamics of Block Copolymers: Theory and Experiment," *Annual Review of Materials Science*, vol. 26, no. 1, pp. 501–550, 1996.

[5] I. W. Hamley, "Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 34, no. 11, pp. 1161–1210, Nov. 2009.

[6] C. Park, J. Yoon, and E. L. Thomas, "Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns," *Polymer*, vol. 44, no. 22, pp. 6725–6760, Oct. 2003.

[7] M. W. Matsen, "Effect of Architecture on the Phase Behavior of AB-Type Block Copolymer Melts," *Macromolecules*, vol. 45, no. 4, pp. 2161–2165, Feb. 2012.

[8] M. W. Matsen and R. B. Thompson, "Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 111, no. 15, pp. 7139–7146, Oct. 1999.

[9] A.-V. Ruzette *et al.*, "Molecular Disorder and Mesoscopic Order in Polydisperse Acrylic Block Copolymers Prepared by Controlled Radical Polymerization," *Macromolecules*, vol. 39, no. 17, pp. 5804–5814, Aug. 2006.

[10] N. A. Lynd, A. J. Meuler, and M. A. Hillmyer, "Polydispersity and block copolymer self-assembly," *Progress in Polymer Science*, vol. 33, no. 9, pp. 875–893, Sep. 2008.

[11] N. A. Lynd and M. A. Hillmyer, "Influence of Polydispersity on the Self-Assembly of Diblock Copolymers," *Macromolecules*, vol. 38, no. 21, pp. 8803–8810, Oct. 2005.

[12] N. A. Lynd and M. A. Hillmyer, "Effects of Polydispersity on the Order−Disorder Transition in Block Copolymer Melts," *Macromolecules*, vol. 40, no. 22, pp. 8050–8055, Oct. 2007.

[13] N. A. Lynd, M. A. Hillmyer, and B. J. Hamilton, "The role of polydispersity in the lamellar mesophase of model diblock copolymers," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 45, pp. 3386–3393, 2007.

[14] M. W. Matsen, "Polydispersity-Induced Macrophase Separation in Diblock Copolymer Melts," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 14, pp. 1483041–1483044, Oct. 2007.

[15] M. W. Matsen, "Equilibrium behavior of asymmetric ABA triblock copolymer melts," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 13, pp. 5539–5544, Sep. 2000.

[16] W. Li, M. Liu, F. Qiu, and A.-C. Shi, "Phase Diagram of Diblock Copolymers Confined in Thin Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 17, pp. 5280–5288, May 2013.

[17] H. Xiang, K. Shin, T. Kim, S. Moon, T. J. Mccarthy, and T. P. Russell, "The influence of confinement and curvature on the morphology of block copolymers," *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 43, no. 23, pp. 3377–3383, Dec. 2005.

[18] H. Xiang, K. Shin, T. Kim, S. I. Moon, T. J. McCarthy, and T. P. Russell, "Block Copolymers under Cylindrical Confinement," *Macromolecules*, vol. 37, no. 15, pp. 5660–5664, Jul. 2004.

[19] C. R. Stewart-Sloan and E. L. Thomas, "Interplay of symmetries of block polymers and confining geometries," *European Polymer Journal*, vol. 47, no. 4, pp. 630–646, Apr. 2011.

[20] N. Koneripalli, N. Singh, R. Levicky, F. S. Bates, P. D. Gallagher, and S. K. Satija, "Confined Block Copolymer Thin Films," *Macromolecules*, vol. 28, no. 8, pp. 2897–2904, Apr. 1995.

[21] T. P. Russell and Y. Chai, "50th Anniversary Perspective: Putting the Squeeze on Polymers: A Perspective on Polymer Thin Films and Interfaces," *Macromolecules*, vol. 50, no. 12, pp. 4597–4609, Jun. 2017.

[22] S. B. Darling, "Directing the self-assembly of block copolymers," *Progress in Polymer Science*, vol. 32, no. 10, pp. 1152–1204, Oct. 2007.

[23] J. Stasiak, A. M. Squires, V. Castelletto, I. W. Hamley, and G. D. Moggridge, "Effect of Stretching on the Structure of Cylinder- and Sphere-Forming Styrene−Isoprene−Styrene Block Copolymers," *Macromolecules*, vol. 42, no. 14, pp. 5256–5265, Jul. 2009.

[24] G. Arya, J. Rottler, A. Z. Panagiotopoulos, D. J. Srolovitz, and P. M. Chaikin, "Shear Ordering in Thin Films of Spherical Block Copolymer," *Langmuir*, vol. 21, no. 24, pp. 11518–11527, Nov. 2005.

[25] A. P. Marencic, D. H. Adamson, P. M. Chaikin, and R. A. Register, "Shear alignment and realignment of sphere-forming and cylinder-forming block-copolymer thin films," *Phys. Rev. E*, vol. 81, no. 1, pp. 01150301–01150310, Jan. 2010.

[26] K. I. Winey, S. S. Patel, R. G. Larson, and H. Watanabe, "Interdependence of shear deformations and block copolymer morphology," *Macromolecules*, vol. 26, no. 10, pp. 2542–2549, May 1993.

[27] M. Cloitre and D. Vlassopoulos, "Block Copolymers in External Fields: Rheology, Flow-Induced Phenomena, and Applications," in *Applied Polymer Rheology*, rianna Kontopoulou, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 209–239.

[28] I. W. Hamley, "Structure and flow behaviour of block copolymers," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 13, no. 33, pp. R643–R671, Aug. 2001.

[29] F. S. Bates *et al.*, "Fluctuations, conformational asymmetry and block copolymer phase behaviour," *Faraday Discuss.*, vol. 98, pp. 7–18, Jan. 1994.

[30] I. W. Hamley, K. A. Koppi, J. H. Rosedale, F. S. Bates, K. Almdal, and K. Mortensen, "Hexagonal mesophases between lamellae and cylinders in a diblock copolymer melt," *Macromolecules*, vol. 26, no. 22, pp. 5959–5970, Oct. 1993.

[31] R. Eskimergen, K. Mortensen, and M. E. Vigild, "Shear Instability of a Gyroid Diblock Copolymer," *Macromolecules*, vol. 38, no. 4, pp. 1286–1291, Feb. 2005.

[32] S. Sakurai *et al.*, "Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering Studies on Flow-Induced Gyroid to Cylinder Transition in an Elastomeric SBS Triblock Copolymer," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 43, no. 1, pp. 1–11, Jan. 2004.

[33] F. S. Bates, K. A. Koppi, M. Tirrell, K. Almdal, and K. Mortensen, "Influence of Shear on the Hexagonal-to-Disorder Transition in a Diblock Copolymer Melt," *Macromolecules*, vol. 27, no. 20, pp. 5934–5936, Sep. 1994.

[34] K. A. Koppi, M. Tirrell, F. S. Bates, K. Almdal, and K. Mortensen, "Epitaxial growth and shearing of the body centered cubic phase in diblock copolymer melts," *Journal of Rheology*, vol. 38, no. 4, pp. 999–1027, Jul. 1994.

[35] M. P. Stoykovich *et al.*, "Directed assembly of block copolymer blends into nonregular device-oriented structures," *Science*, vol. 308, no. 5727, pp. 1442–1446, Jun. 2005.

[36] A. P. Marencic and R. A. Register, "Controlling order in block copolymer thin films for nanopatterning applications," *Annu Rev Chem Biomol Eng*, vol. 1, pp. 277–297, 2010.

[37] J. Bang, U. Jeong, D. Y. Ryu, T. P. Russell, and C. J. Hawker, "Block Copolymer Nanolithography: Translation of Molecular Level Control to Nanoscale Patterns," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 47, pp. 4769–4792, Dec. 2009.

[38] J. M. Carr, D. S. Langhe, M. T. Ponting, A. Hiltner, and E. Baer, "Confined crystallization in polymer nanolayered films: A review," *Journal of Materials Research*, vol. 27, no. 10, pp. 1326–1350, May 2012.

[39] M. Ponting, T. M. Burt, L. T. J. Korley, J. Andrews, A. Hiltner, and E. Baer, "Gradient Multilayer Films by Forced Assembly Coextrusion," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 23, pp. 12111–12118, Dec. 2010.

[40] M. Ponting, A. Hiltner, and E. Baer, "Polymer Nanostructures by Forced Assembly: Process, Structure, and Properties," *Macromol. Symp.*, vol. 294, no. 1, pp. 19–32, Aug. 2010.

[41] R. Y. F. Liu, Y. Jin, A. Hiltner, and E. Baer, "Probing Nanoscale Polymer Interactions by Forced-Assembly," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 24, no. 16, pp. 943–948, Nov. 2003.

[42] T. M. Burt, J. Keum, A. Hiltner, E. Baer, and L. T. J. Korley, "Confinement of Elastomeric Block Copolymers via Forced Assembly Coextrusion," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 12, pp. 4804–4811, Dec. 2011.

[43] T. M. Burt, A. M. Jordan, and L. T. J. Korley, "Toward Anisotropic Materials via Forced Assembly Coextrusion," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 10, pp. 5155–5161, Oct. 2012.

[44] T. M. Burt, A. M. Jordan, and L. T. J. Korley, "Investigating Interfacial Contributions on the Layer-Thickness-Dependent Mechanical Response of Confined Self-Assembly via Forced Assembly," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, no. 8, pp. 873–881, Apr. 2013.

[45] "It is unclear if this is by the use of a sacrificial layer or by changing the speed of the chill rolls at the exit die, i.e. increasing the draw ratio." .

[46] T. M. Burt, S. Monemian, A. M. Jordan, and L. T. J. Korley, "Thin film confinement of a spherical block copolymer via forced assembly co-extrusion," *Soft Matter*, vol. 9, no. 17, pp. 4381–4385, Apr. 2013.

[47] A. Bironeau, T. Salez, G. Miquelard-Garnier, and C. Sollogoub, "Existence of a Critical Layer Thickness in PS/PMMA Nanolayered Films," *Macromolecules*, vol. 50, no. 10, pp. 4064–4073, May 2017.

[48] M. Boufarguine, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, and C. Sollogoub, "PLA/PHBV Films with Improved Mechanical and Gas Barrier Properties," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 298, no. 10, pp. 1065–1073, Oct. 2013.

[49] X. Li, G. Miquelard-Garnier, A. Guinault, C. Sollogoub, G. Regnier, and A. Rozanski, "Forced assembly by multilayer coextrusion to create oriented graphene reinforced polymer nanocomposites," *Polymer*, vol. 55, no. 1, pp. 248–257, Nov. 2013.

[50] S. Fernandes Nassar *et al.*, "Multi-scale analysis of the impact of polylactide morphology on gas barrier properties," *Polymer*, vol. 108, pp. 163–172, Jan. 2017.

[51] S. Roland, G. Miquelard-Garnier, M. Gervais, A. Guinault, and C. Sollogoub, "Controlling the order of triblock copolymer via confinement induced by forced self-assembly," *Materials Today Communications*, no. 6, pp. 37–43, 2016.

[52] J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P. R. Couchman, "Ruthenium tetraoxide staining of polymers for electron microscopy," *Macromolecules*, vol. 16, no. 4, pp. 589–598, Apr. 1983.

[53] R. Vitali and E. Montani, "Ruthenium tetroxide as a staining agent for unsaturated and saturated polymers," *Polymer*, vol. 21, no. 10, pp. 1220–1222, Oct. 1980.

[54] G. David and J. Pérez, "Combined sampler robot and high-performance liquid chromatography: a fully automated system for biological small-angle X-ray scattering experiments at the Synchrotron SOLEIL SWING beamline," *J. Appl. Cryst.*, vol. 42, no. 5, pp. 892–900, Oct. 2009.

[55] V. Khanna *et al.*, "Effect of Chain Architecture and Surface Energies on the Ordering Behavior of Lamellar and Cylinder Forming Block Copolymers," *Macromolecules*, vol. 39, no. 26, pp. 9346–9356, Dec. 2006.

[56] K. Mortensen and M. E. Vigild, "Reinvestigation of the Block Copolymer Modulated Lamellar Structure," *Macromolecules*, vol. 42, no. 5, pp. 1685–1690, Mar. 2009.

[57] J. H. Chu, P. Rangarajan, J. L. Adams, and R. A. Register, "Morphologies of strongly segregated polystyrene-poly(dimethylsiloxane) diblock copolymers," *Polymer*, vol. 36, no. 8, pp. 1569–1575, Jan. 1995.

Chapitre 4
Effet de la nano-structuration sur les propriétés mécaniques des mélanges PMMA/MAM

Dans ce chapitre, une seconde étude a consisté à caractériser l'influence de la nano-structuration sur les propriétés mécaniques de différentes matrices de PMMA renforcées par le tribloc MAM. Dans cette optique, cinq types de films ont été fabriqués dont trois par extrusion classique mono-vis constitués respectivement de $100\ wt\%$ de PMMA (films de référence) et deux mélanges PMMA-MAM à $90-10\ wt\%$ et $70-30\ wt\%$. Des films multicouches utilisant les mêmes proportions ont été également fabriqués permettant ainsi de comparer la réponse mécanique obtenue par essais de traction uni-axiale, en lien avec la micro-structure des matériaux produits. Ainsi, la structure issue des mélanges mono-vis est de type salami, alors que celle multicouche fait intervenir un double niveau d'organisation (alternance de couches continues submicroniques, et auto-assemblage suivant une morphologie cylindrique au sein des couches de MAM). Ces deux types de films multicouches ont été réalisés en utilisant respectivement 8 et 10 EMC permettant d'obtenir des épaisseurs de couche équivalentes. La composition $70-30\ wt\%$ donne un taux de bloc PBA au sein des films égal à $16{,}1\ wt\%$, ce qui est une teneur de phase molle adéquate pour améliorer la ductilité du matériau dans un cadre applicatif standard, et ainsi son comportement aux chocs.

En ce qui concerne les films à une composition de $90-10\ wt\%$, des différences peu significatives comparativement aux films de référence (PMMA) ont été trouvées en raison du faible taux de phase molle ($5{,}4\ wt\%$). Pour les films à $70-30\ wt\%$ on observe par contre une amélioration

notable de la ductilité, mais aussi de la résistance à la rupture. On constate par ailleurs que les films multicouches présentent des résultats significativement meilleurs (d'un facteur 2 à 4) comparativement aux films obtenus par extrusion mono-vis et ce quelle que soit la direction de sollicitation. On fait l'hypothèse que les meilleures propriétés mécaniques mesurées trouvent leur origine dans le double degré d'organisation des films multicouches.

SOMMAIRE

Chapitre 4 Effet de la nano-structuration sur les propriétés mécaniques des mélanges PMMA/MAM 127

Article 2: Nano-structuration effect on the mechanical properties of PMMA toughened by MAM 130

1 Introduction 131

2 Materials and methods 133

2.1 Materials 133

2.2 Films preparation by nanolayer coextrusion 133

2.3 Atomic force microscopy (AFM) 134

2.4 Transmission electron microscopy (TEM) 135

2.5 Small angle X-ray scattering (SAXS) 135

2.6 Uniaxial tension test 136

3 Results 136

4 Conclusion 145

References 146

Article 2: Nano-structuration effect on the mechanical properties of PMMA toughened by MAM

To be submitted

Juan-Sebastián Montana[a], Sébastien Roland[a,*], Emmanuel Richaud[a], Guillaume Miquelard-Garnier[a,*]

[a]PIMM, UMR 8006, ENSAM, CNRS, CNAM, 151 Bd de l'Hôpital, 75013 Paris, France

Corresponding authors: Guillaume Miquelard-Garnier and Sébastien Roland. PIMM, UMR 8006, ENSAM, CNRS, CNAM, 151 Bd de l'Hôpital, 75013 Paris, France

email: guillaume.miquelardgarnier@lecnam.net

email: sebastien.roland@ensam.eu

1 Introduction

Incorporating rubbery particles into glassy thermoplastics has long been used to toughen these usually brittle materials. A reinforcing mechanism based on the formation of crazes initiated from the rubbery particles well-dispersed in the matrix is generally admitted.[1] The most famous example of such materials is probably high impact polystyrene (HIPS) where a solution of polybutadiene (PB) rubber is dissolved in the styrene monomer so that the rubber forms discrete particles in the polystyrene (PS) during its polymerization, since the two polymers are immiscible with each other. The resulting micro-structure is the so-called and well known salami morphology, where PS subdomains (occlusions) are dispersed in micron-sized PB phases randomly distributed in the PS matrix.[2], [3] However, because of the sizes of the micro-domains, PS loses its transparency upon toughening.

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) is another glassy polymer which brittleness may hinder its use for some applications. However, PMMA is more expensive than PS, and most of its main applications (for example glazing) still require high transparency.[1] In consequence, rubbery systems leading to smaller typical sizes of the dispersed phase have been developed to avoid the turbidity or loss of transparency observed in HIPS. The refractive index of the rubber must also be taken into account and chosen as close as possible to the PMMA one (1.49).[4], [5] In consequence, core-shell particles with a rubbery core of a crosslinked copolymer of styrene and butylacrylate and a PMMA shell, having an outer diameter around $250\,nm$ have been developed.[6]–[9] Several slightly different core-shell particles involving more layers have since been designed to enhance the toughening.[10] The reinforcement induced by such particles has been well characterized in the aforementioned references and others.[11], [12] Especially, it has been showed that at high speeds such as those occurring when impact resistance is tested, the effect of the particles become negligible and the “reinforced” PMMA displays a brittle fracture similar to the unfilled PMMA one. In other words, the core-shell particles toughened PMMA still displays mechanical properties lower than polycarbonate (PC).

In consequence, a new strategy has been relatively recently proposed, based on the enhanced properties that can result from the miniaturization of phases in polymer blends or polymer composites, i.e. nanostructuration.[13] In the case of PMMA toughening, this strategy implies the use of triblock copolymers with two PMMA end blocks and a rubbery block, being usually an acrylate such as polyethylacrylate or more commonly polybutylacrylate (PBA) which has a refraction index very close to the PMMA index (1.46). As PBA and PMMA are immiscible with each other, the blocks will phase separate, and elastomeric nanodomains having dimensions of a few tens of nanometers (depending mainly on the molar mass of the PBA block) will be dispersed in the PMMA matrix. These poly(methylmethacrylate-*b*-butylacrylate-*b*-methylmethacrylate) (MAM) copolymers have been synthesized roughly 15 years ago[14]–[16], their rheological and mechanical properties (“as prepared”

bulk) thoroughly described[14]–[17] and later on were developed industrially mainly by Arkema under the brand Nanostrength®. The equilibrium morphologies of these copolymers have also been studied in details as a function of the triblock composition and taking into account the dispersity.[18]

However, PMMA/MAM blends have not been to the best of our knowledge the subject of many studies yet. One may cite the work by Pinto et al.[19], [20] which deals with nanomembranes but discusses the PMMA/MAM (with $36\ wt\%$ of PBA block) morphologies obtained by extrusion before foaming. A core-shell structure having dimensions of typically $20\ nm$ has been observed at low MAM concentrations, oriented in the extrusion direction, with the apparition of bigger aggregates at higher MAM concentrations.

Still, it is known that the block copolymer morphology can be impacted by the preparation method[21], [22] and that different block copolymer morphologies will display slightly different mechanical properties.[23], [24] In addition, it is also well known that the orientation of the block copolymer morphology, usually tuned by different processing conditions, will induce anisotropy in the mechanical properties for the Young's modulus, the elongation at break or the impact resistance.[25]–[29]

In this study, we propose to analyze the effect of a double level of structuration in PMMA/MAM blends on the mechanical properties of the resulting materials. For that purpose, we use an innovative process, multilayer coextrusion, which allows the fabrication of nanostructured blends, presenting thousands of continuous alternating layers of two polymers with nanometric thicknesses.[30] The ability to use this processing tool to coextrudate block copolymers with glassy thermoplastics has been demonstrated recently[31]–[33] despite the fact that these materials are often extruded below their order-disorder transition temperature, i.e. display a high value of elasticity in the extrusion conditions. Korley et al. have been discussing the mechanical properties of PS reinforced by $50\ wt\%$ of poly(styrene-b-ethylene/propylene-b-styrene) (SEPS) as a function of processing parameters but have not compared them to those of classically extruded PS/SEPS dry-blends.[32] A recent study in our group (Montana, submitted to Polymer 2017) evidenced that PMMA/MAM nanolayer blends induced in the as-extruded state a cylindrical morphology for a MAM presenting a lamellar equilibrium morphology. In this article, we will then study both the effect of the blend nanolayered structure and the appearance of a well-controlled morphology for the triblock confined within PMMA layers on the mechanical properties of the material produced. To do so, the mechanical properties will be compared to those of raw PMMA and a PMMA/MAM blend classically obtained by a dry-blend single-screw extrusion method, presenting a statistical distribution of the reinforcing (elongated) domains and an uncontrolled morphology of the triblock copolymer.

2 Materials and methods

2.1 Materials

Poly(methyl methacrylate-b-butyl acrylate-b-methyl methacrylate) (MAM, PMMA-PBA-PMMA) lamellar triblock copolymer was gratefully supplied by Arkema from their Nanostrength® trademark, under the reference M53, and used as received without further purification. Average molecular weights $M_w = 92.5\ kg.mol^{-1}$, $M_n = 43.2\ kg.mol^{-1}$ and dispersity $Đ_M = 2.14$ were verified by using a high temperature size exclusion chromatography SEC (PL-GPC 220® from Agilent Technologies) calibrated with polystyrene Shodex® standards, using 1,2,4- trichlorobenzene (Chromasolv, Sigma-Aldrich) at 135 °C and a flow rate of $1\ mL/min$. The triblock composition was obtained via ^{1}H NMR spectra in $CDCl_3$ with 32 scans on a Bruker apparatus at $300\ MHz$ (data not shown). A final composition of $23 - 54 - 23\ wt\%$ was obtained in good agreement with the supplier information ($23.5 - 53 - 23.5\ wt\%$, i.e. a volume fraction of 56% PBA and 44% PMMA using the densities of the two polymers[18]), which should lead to a lamellar morphology. The MAM T_{ODT} was measured via rheometry and found higher than 240 °C, storage modulus (G') being higher than the loss modulus (G'') during the whole frequency sweep.

Poly(methyl methacrylate) VM100 was purchased from Altuglas International and used as received as the confining polymer with the aim at reinforcing it with MAM. Its melt flow index (MFI) is $14.5\ g/10\ min$ ($230\ °C/3.8\ kg$) as provided by Altuglas International. The molecular weight $M_w = 139\ kg.mol^{-1}$ and dispersity $Đ_M = 2.1$ were obtained using a Waters 717+ GPC at 35°C with PMMA standards and THF (Alfa-Aesar, purity: 99%) as an eluent. The PMMA grade was chosen so the two polymers have similar viscosities at the temperature process (225 °C) and shear rates (3 to $20\ s^{-1}$). In this range of shear rates, assumed to be those in the LMEs, the viscosity ratio remains between 0.51 and 0.84, as measured with an Anton-Paar MCR 502 rheometer via a frequency sweep test (strain amplitude fixed at 1%) at the extrusion temperature under a nitrogen atmosphere.

Prior to extrusion, MAM and PMMA VM100 pellets were separately dried in a SOMOS dry air T20 eco system at 80 °C for 24 hours.

2.2 Films preparation by nanolayer coextrusion

Films were fabricated using LMEs at the end of a classical tri-layer coextrusion set-up with MAM as the middle layer of the tri-layer flow and PMMA as outer layers. The processing route consists of two single screw extruders, a 3-layers co-extrusion feedblock (ABA), LMEs in a series disposition, a flat die-end film, and a thermally regulated chill roll. A $30\ mm$-diameter MAPRE and $20\ mm$-diameter Scamex extruders were used respectively to set the weight composition at 70% PMMA for 30% MAM ($wt\%$) by adjusting the screw speed of each extruder to control the throughput, which is a classical blend composition for toughening applications of MAM. The whole

set-up (extruders, feedblock, and LMEs) temperature was set to 225 °C, below the MAM T_{ODT}. The nominal number of alternating layers (N) in the film is determined by the number of LMEs (n) from the equation $\mathrm{N} = 2^{(n+1)} + 1$. Depending of the targeted thickness of the confined MAM layers 10 (2049 total layers) LMEs were used at different Draw ratios (Dr). After the flat die, the films were drawn with a chill roll at 80 °C. Dr is defined as the ratio of the chill roll speed over extrusion flow rate at flat die and ranges from 1 to 10 (with a chill roll speed ranging from 80 to 1000 cm/min) (see Figure 4:1).

To investigate the effect of the MAM $wt\%$ on the mechanical properties, the films detailed above were compared with multilayer films of PMMA/MAM at $90 - 10\ wt\%$ with 513 total layers prepared in the previous chapter. As will be shown below (see Table 4:1), the nominal layer thicknesses of $90 - 10\ wt\%$ films with 513 layers are similar to those of $70 - 30\ wt\%$ films with 2049 layers at a given Dr.

Finally, pure PMMA and PMMA/MAM $90 - 10\ wt\%$ and $70 - 30\ wt\%$ dry blended films were obtained through simple single-screw extrusion by setting the Scamex extruder at 225 °C to compare their mechanical properties to those of multilayer films.

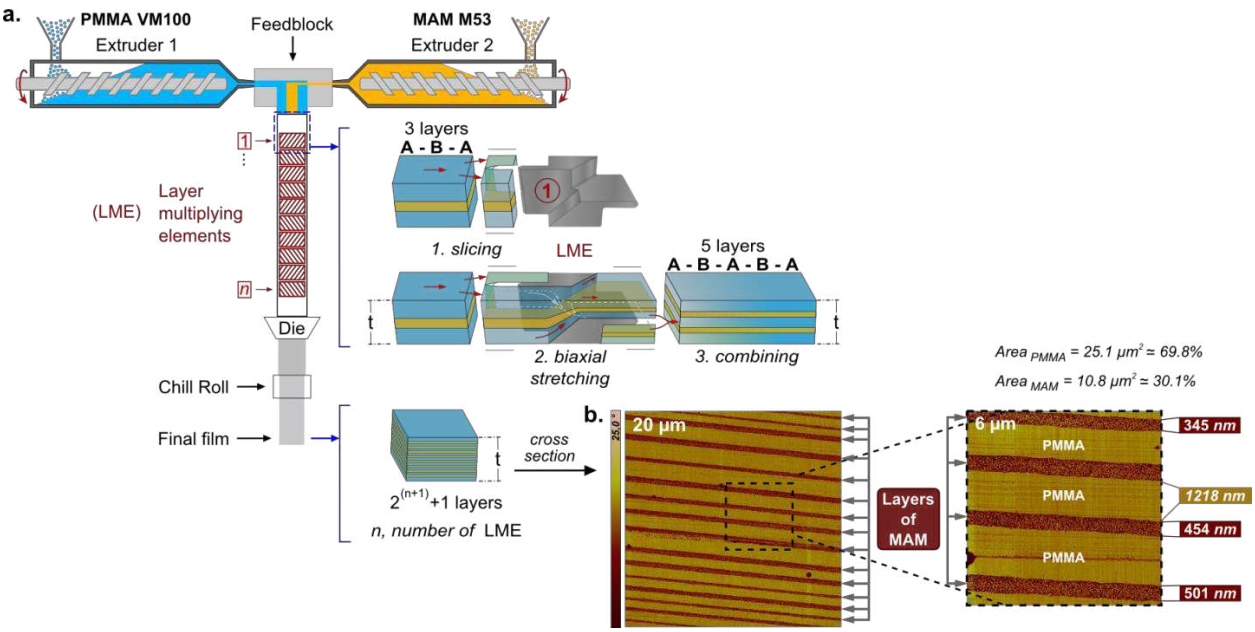


Figure 4:1. (a.) Schematic of the nanolayer coextrusion setup and (b.) cross section AFM image of a coextruded film of PMMA and MAM at $70 - 30\ wt\%$.

2.3 Atomic force microscopy (AFM)

AFM tapping mode images were obtained by using a multimode microscope driven by a Nanoscope V controller (Veeco) and operated under ambient atmospheric conditions. The tips (silicon,

spring constant $40\ N/m$, oscillation frequency ca. $300\ kHz$) were supplied by BudgetSensors. They have a curvature radius below $10\ nm$. Topographic, amplitude, and phase images are acquired simultaneously, the last one allowing the micro-phase separation of each polymer block to be identified. Images were recorded with a resolution of 512×512 pixels and at a scan rate of $0.8\ Hz$. These settings yield a pixel size of $4\ nm$. In phase images, confining PMMA appears in gold and confined MAM appears in brown with golden spots corresponding to the PBA and PMMA blocks, respectively. As shown in Figure 4:1, AFM is efficient to characterize the continuity of the layers in the films, but does not have the resolution to study the MAM morphology within the layers.

2.4 Transmission electron microscopy (TEM)

The morphology of MAM copolymer within the extruded films was studied by TEM in the x axis (extrusion direction, ED) and in the y axis (lateral direction, LD), by using respectively the electron beam parallel and perpendicular to the ED. TEM micrographs were taken on a Zeiss 912 Omega operated at an accelerated voltage of $80\ kV$ equipped with a side-mounted $2k \times 2k$ Veleta CDD camera (Olympus). Prior to the observation, the pre-faced samples of extruded films were immerged in a 1% RuO_4 solution in situ generated by combining sodium hypochlorite (NaClO) with ruthenium(III) chloride ($RuCl_3\ xH_2O$) (refs 28-3100 and 463779 from Sigma-Aldrich) for 6 hours. Ruthenium tetroxide stains preferentially the PBA block, giving darkest colors in the TEM analysis. The PMMA is less reactive to RuO_4 and appears transparent, thus brighter in the images. Rubbery PBA phase is cross-linked during staining which allows cutting at room temperature. The stained samples were then sectioned perpendicular to their surface with an ultramicrotome 2088 Ultrotome V (LKB) equipped with a Diatome diamond knife at a cutting rate of $1\ mm.s^{-1}$. Thin slices of $70 - 80\ nm$ were obtained and placed in TEM grids for observation.

2.5 Small angle X-ray scattering (SAXS)

SAXS measurements of the extruded films in the x, y (extrusion and lateral directions respectively, as defined in the previous section), and z (transverse direction, TD) axes were performed on the high brilliance SWING beam line at the Soleil Synchrotron facility, with a monochromator set at $12\ keV$. Using a CCD detector at $2\ m$ from the sample, diffraction patterns were recorded for reciprocal spacing $q = 4\,\pi\, sin(\theta)/\lambda$ varying between 0.005 and $0.4\ Å^{-1}$, i.e. repetitive distances $d = 2\pi/q$ ranging from 1256 to 15 Å. By using Foxtrot software, 1D SAXS curves were obtained by circular averaging of the full 2D images (0 to 360°), and for some non-isotropic patterns by averaging $+/-\ 45°$ of the horizontal and vertical axis. 10 images were recorded for each sample and 1D curves were averaged in order to obtain 1 curve for each sample.

Complementary experiments were obtained with a lab SAXS system from Xenocs. The apparatus consists of an X-ray source using a copper anode $K\alpha$ radiation, the wavelength being 1.54 Å, a

monochromator, a collimator, a specimen chamber, a MAR300 2D detector, and a computer equipped with the MAR300 software. Silver behenate standard reference material was used for sample-to-detector distance calibration, which was determined to be $1250\ mm$. The exposure time was $15000\ s$. The 2D patterns were also treated using Foxtrot software. The 2D X-ray diffraction patterns were integrated along the azimuthal direction from isotropic samples.

2.6 Uniaxial tension test

Uniaxial tension tests were performed in order to characterize the stress-strain properties of obtained films at room temperature. Tests were performed on an Instron 5966 testing machine equipped with a $10\ kN$ cell and a local strain video extensometry. Crosshead speed was set to $5\ mm.min^{-1}$ for all tests. Dumbbell shape specimens with a standard useful zone according to ISO-527 were prepared with a dumbbell specimen die cutter. All tests were performed up to films rupture so as to measure the elongation at break (ε_r).

3 Results

Nanolayer films were successfully extruded below MAM's T_{ODT} and confined by PMMA and continuous layers were obtained with different thicknesses by varying the draw ratio. The nominal layer thickness can be determined knowing the total thickness of the film (varied by changing the draw ratio), the volume proportion of the two polymers and the number of layers (as function of the number of LMEs used) according to the equation (éq. 4:1):

$$t_{nom\ MAM} = t_{film} \times \frac{vol\%_{\ MAM}}{n_{MAM\ layers}} \qquad \text{éq. 4:1}$$

Films with targeted thicknesses varying from 70 to $520\ nm$ for the confined layers were prepared. The average layer thickness has been obtained by measuring roughly 4% of the 1028 layers of MAM within the films using AFM (Figure 4:1b). Nominal layer thicknesses values for the multilayer films studied are shown in Table 4:1.

Table 4:1. Nominal layer thickness at different Dr's and proportions.

Theoretical layer thicknesses $t_{nom\ MAM}$ (nm)					
$wt\%$ \ Dr	1	2	4	8	10
$90-10$ (8 LME)	527	316	186	127	82
$70-30$ (10 LME)	513	300	158	105	70

The measured layer thicknesses showed mean values within 5% of the targeted nominal ones for all samples. Some heterogeneity (standard deviation in the $15-20\%$ range) within the layer thicknesses in the sample has been observed (Figure 4:1b, Figure 4:2c and d) and discussed previously (see chapter 3 and references [42], [46] by Korley and coworkers).

Structural characterization of the $70-30\,wt\%$ PMMA/MAM multilayer and blend films was performed by TEM and SAXS measurements.

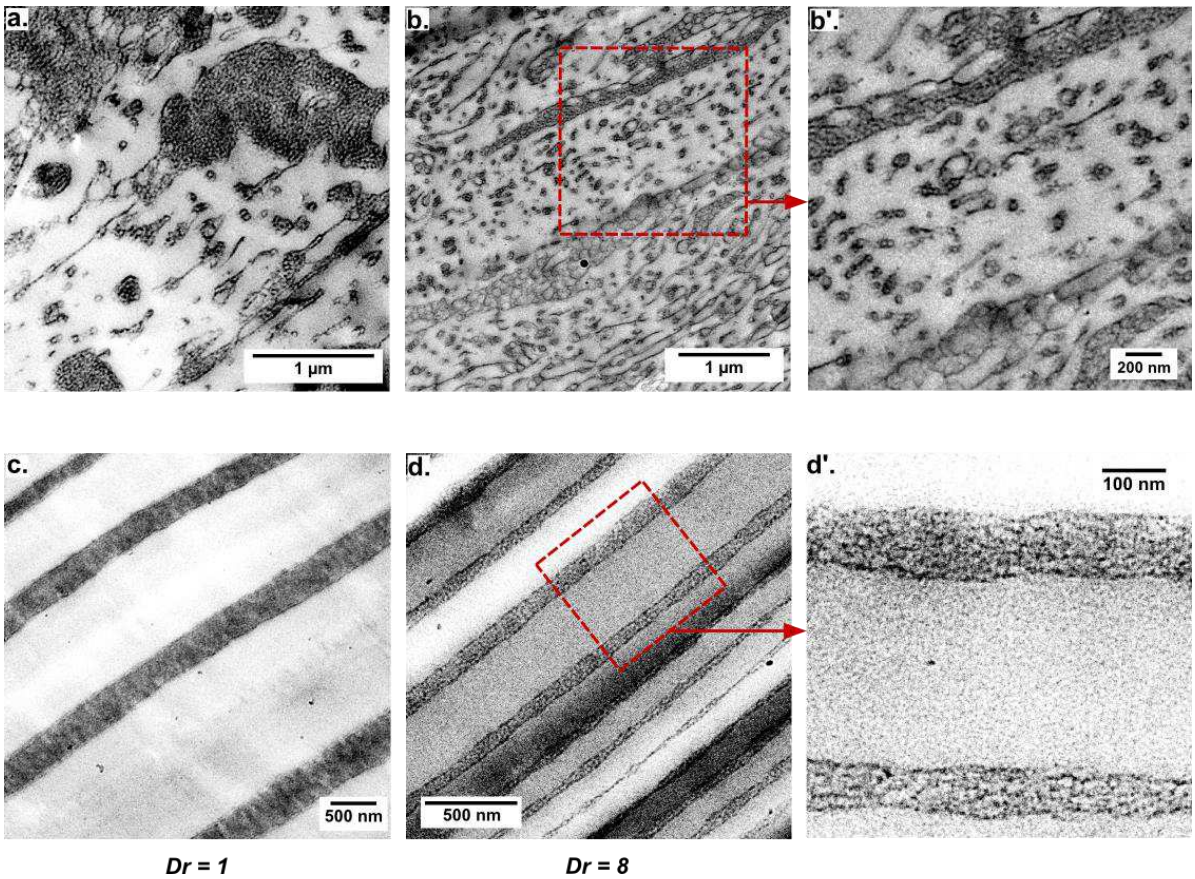


Figure 4:2. Cross section TEM images of films of PMMA and MAM at $70-30\,wt\%$. Dry blend film at (a) low ($Dr=1$) and (b) high ($Dr=8$) draw ratio (b') zoom on the red dashed line square region of (b). Multilayer film with 2049 layers at (c) low ($Dr=1$) and (d) high ($Dr=8$) draw ratio (d') zoom on the red dashed line square region of (d). The contrast is induced by staining (RuO_4 preferentially stains the butyl acrylate block, which appears dark in the micrograph).

Figure 4:2 shows different morphologies of MAM within the extruded films. Single screw dry blended films display MAM nodules at the micron-scale slightly oriented in the extrusion direction (ED). The nodules are broken creating some droplets with typical size of $100\,nm$ which show higher orientation at high drawing levels. The blend structure is reminiscent of the HIPS structure with smaller typical sizes: subdomains of PMMA (occlusions) can be identified within bigger elastomeric (PBA) domains dispersed within the PMMA matrix.

The expected multilayer structure of MAM and PMMA is achieved and observed in the coextruded films. The mean layer thickness decreases when the draw ratio increases as expected from the relation (éq. 4:1). These morphologies are similar to those observed in $90-10\,wt\%$ blends and multilayers also discussed in details in the previous chapter.

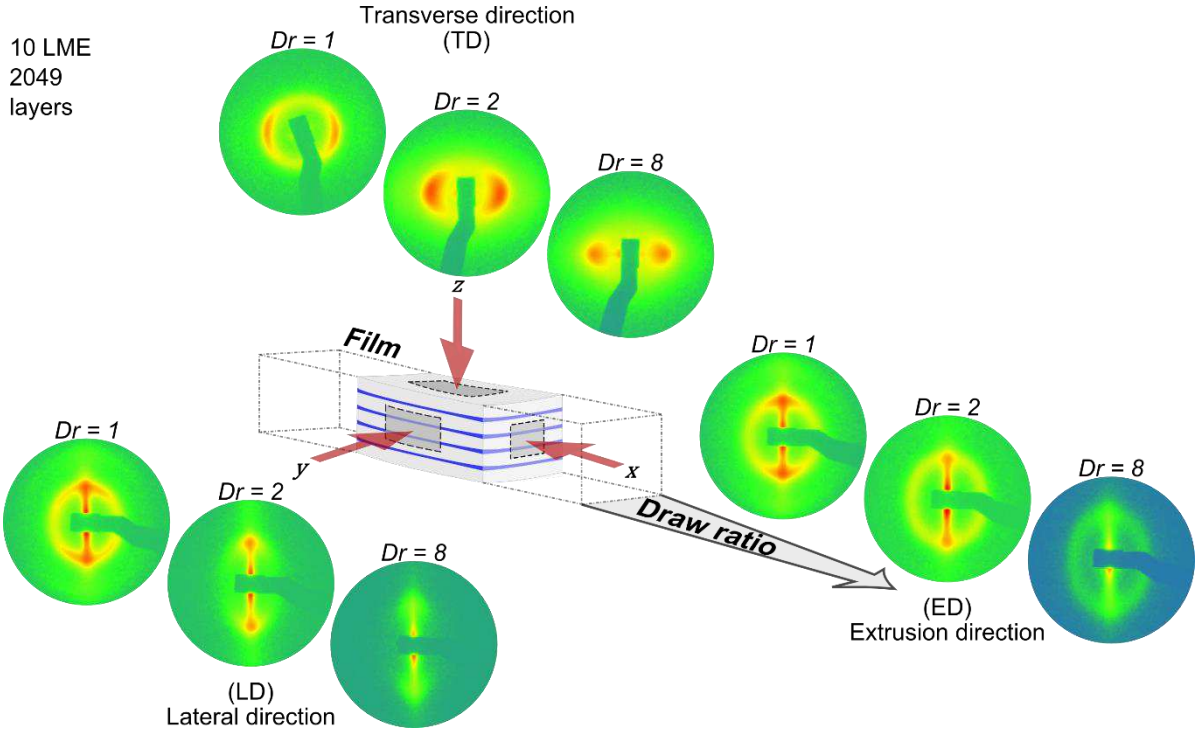


Figure 4:3. SAXS patterns in x (ED), y (LD) and z (TD) directions of nanolayered films with 2049 layers from ($Dr = 1$) thicker to ($Dr = 8$) thinner layers thicknesses.

SAXS analyses were run on the samples following the procedure described above (see materials and methods). The results for the multilayer films show typical anisotropic patterns in the x, y, and z directions for relatively thick layers (Figure 4:3). The concentrated intensities respectively at the equatorial and at the pole for the TD (transverse direction) and the LD (lateral direction) patterns show that linear objects are aligned in the flow direction. This effect is more pronounced when the layer thickness decreases at high draw ratios (Dr). However, for the ED, the observed anisotropy at low Dr changes to a more isotropic pattern (roughly circular) when the layer thickness decreases, indicating also a better orientation. However, one can note that the hexagonal pattern observed in the extrusion direction for $90-10\,wt\%$ films observed in our previous work (see Figure 3:5 in chapter 3) is not clearly identified here, even though circular patterns seem to be identified with TEM in the extrusion direction. In the following, since thicknesses are similar for both types of multilayer films, we will still make the assumption that the cylindrical morphology clearly identified for the $90-10\,wt\%$ multilayer films remains valid for $70-30\,wt\%$ multilayer films.

Table 4:2. Distances ($d = 2\pi/q$) corresponding to measured peaks from the SAXS 1D scattering profiles in x (ED), y (LD) and z (TD) directions of nanolayered films at different layer thicknesses.

	Distances d (nanometers)								
	Extrusion direction, d_E *(x)*			**Lateral direction, d_L *(y)***			**Transverse direction, d_T *(z)***		
Dr	*1st peak*	*2nd*	*3th*	*1st*	*2nd*	*3th*	*1st*	*2nd*	*3th*
1	33,3	16,9	11,9	34,4	16,9	11,8	35,5	18,3	12,3
2	29,7	15,1	10,0	29,7	14,7	10,4	36,7	17,3	12,7
4	30,5	15,3	10,3	31,4	15,3	11,0	35,5	18,8	12,5
8	31,4	15,6	-	32,3	15,1	-	36,7	17,5	-
10	31,6	-	-	33,3	-	-	36,9	18,2	-

1D scattering profiles were obtained by integrating SAXS patterns in the three directions. The specters allow to observe the inter-domains behavior explained above and summarized in Table 4:2. First order peaks were then identified directly in the specters at q values of maximum intensities (I) (see Figure 4:4a). For the second and third order peaks, a Lorentz-corrected function (q as function of $I \times q^2$) allowed their identification more easily (see Figure 4:4b). In all cases, q values were verified by measuring minima of the spectra second derivative. System distances d_E, d_L and d_T (for Extrusion, Lateral and Transverse direction respectively) were calculated using the relation $d = 2\pi/q$ and these values are specified in Table 4:2.

We can observe that d_E and d_L follow the same trend when the layer thickness decreases: firstly, a value of $\sim 33 - 34\ nm$ is found for thicker layers, then these distances inter-domains drop at $Dr = 2$ ($\sim 29\ nm$), followed by an increase at higher Dr, reaching values close to the initial one ($\sim 31 - 33\ nm$). However, d_T values remain constant at $\sim 36\ nm$ whatever the Dr (hence the layer thicknesses).

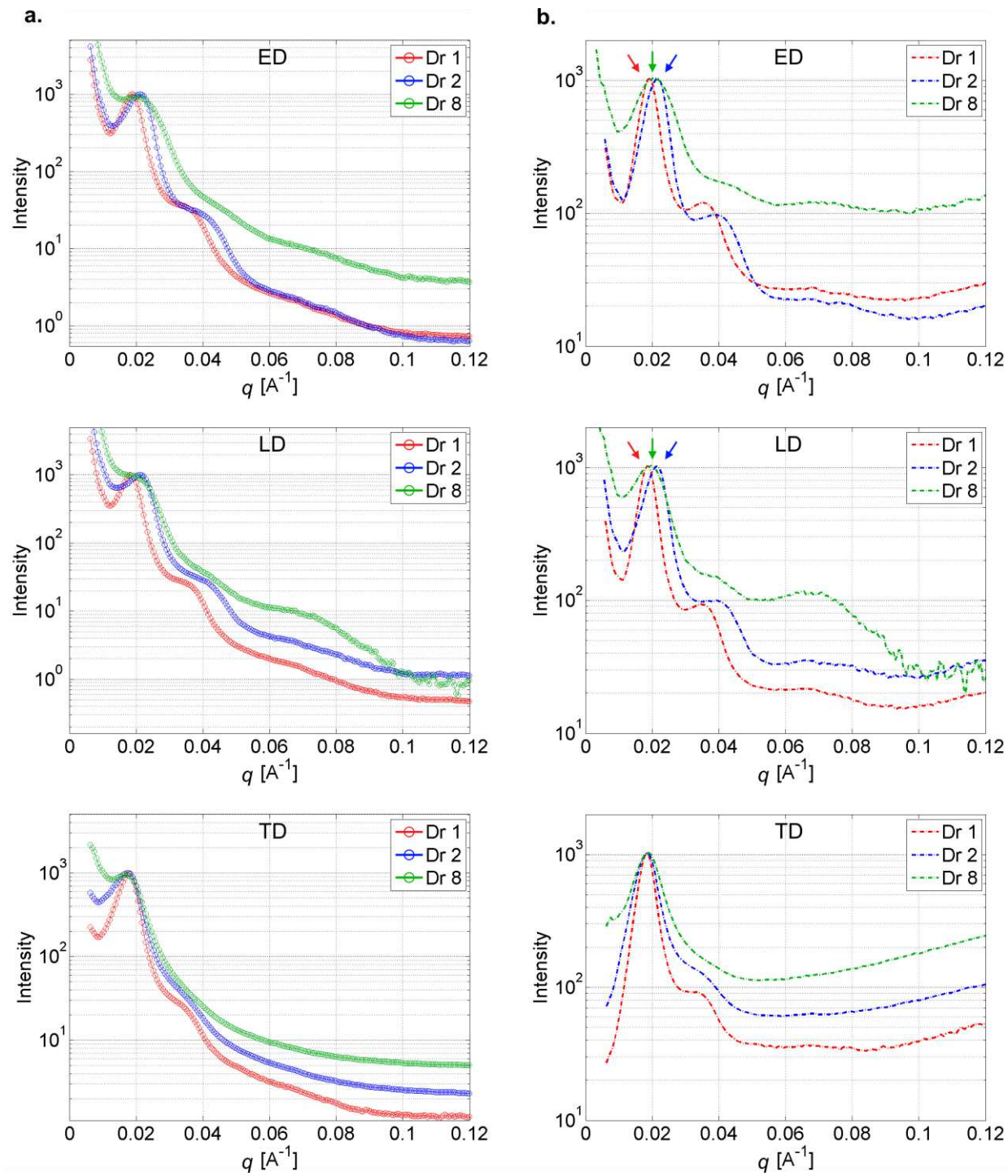


Figure 4:4. (a.) 1D scattering profiles in x (ED), y (LD) and z (TD) directions of nanolayered films with 2049 layers at different layer thicknesses. (b.) Lorentz-corrected (Iq^2 as function of q) profiles. The arrows indicate the first peak maxima for each Dr. Integrations are made from 0 to 360°.

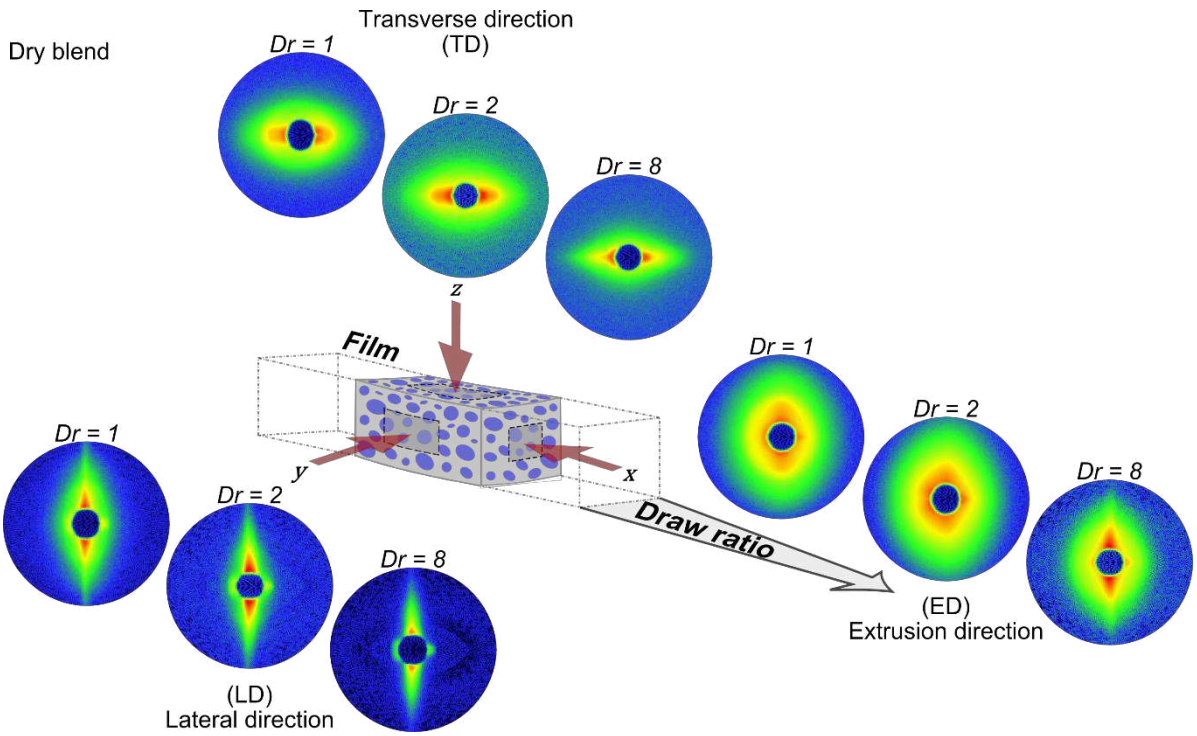


Figure 4:5. SAXS patterns in x (ED), y (LD) and z (TD) directions of dry blend films from ($Dr = 1$) thicker to ($Dr = 8$) thinner total film thicknesses.

SAXS analyses of dry blended films were also performed in the x, y, and z directions showing a privileged orientation of MAM nodules in the ED. However, the concentrated intensities in the TD and LD patterns respectively at the equatorial and at the pole are less pronounced than in multilayer system because of the disordered structures. Here, MAM morphology in ED is more difficult to interpret with a more or less isotropic pattern which becomes more pronounced at the poles when the film thickness decreases. Nevertheless, these patterns allow confirming the lack of order in MAM morphology observed by TEM micrographs.

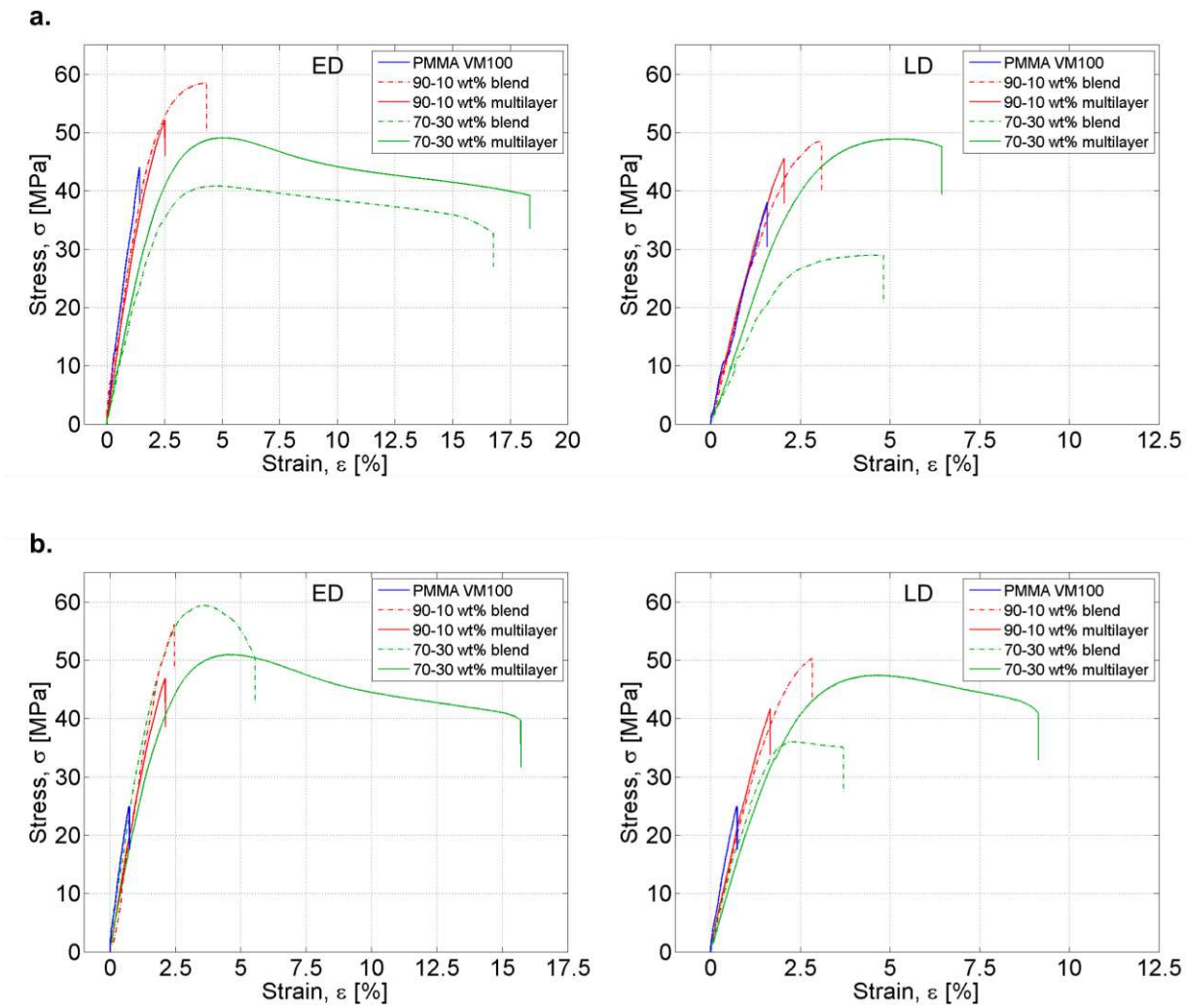


Figure 4:6. Typical stress-strain curves in x (ED) and y (LD) directions of the films: neat PMMA, $90-10\ wt\%$ dry blend and nanolayered, and $70-30\ wt\%$ dry blend and nanolayered, from (a.) thicker to (b.) thinner total film thicknesses ($Dr = 1$ and $Dr = 8$ respectively).

The mechanical response of the different compositions for the blends has then been studied by uniaxial tensile tests. Figure 4:6 shows the stress-strain curves for neat PMMA, dry blends and multilayer films in the x and y directions (only one representative curve of the six specimens tested is plotted) at different proportions. $90-10\ wt\%$ films (which contain $5.4\ wt\%$ of rubbery phase) display a slight increase in the elongation at break (ε_r) compared to neat PMMA. However, it is needed to increase the amount of rubbery phase to really see its effect on the mechanical properties. Hence, at $70-30\ wt\%$ ($16.1\ wt\%$ of rubbery phase), the ductility of the resulting material is much improved over neat PMMA and $90-10\ wt\%$ films. Moreover, at these proportions of rubbery phase, multilayer films show higher values of ε_r than the dry blends. This behavior may be explained by well-organized structure of the multilayer films at a double level: continuous alternating submicronic layers with MAM cylinders within the confined layers.

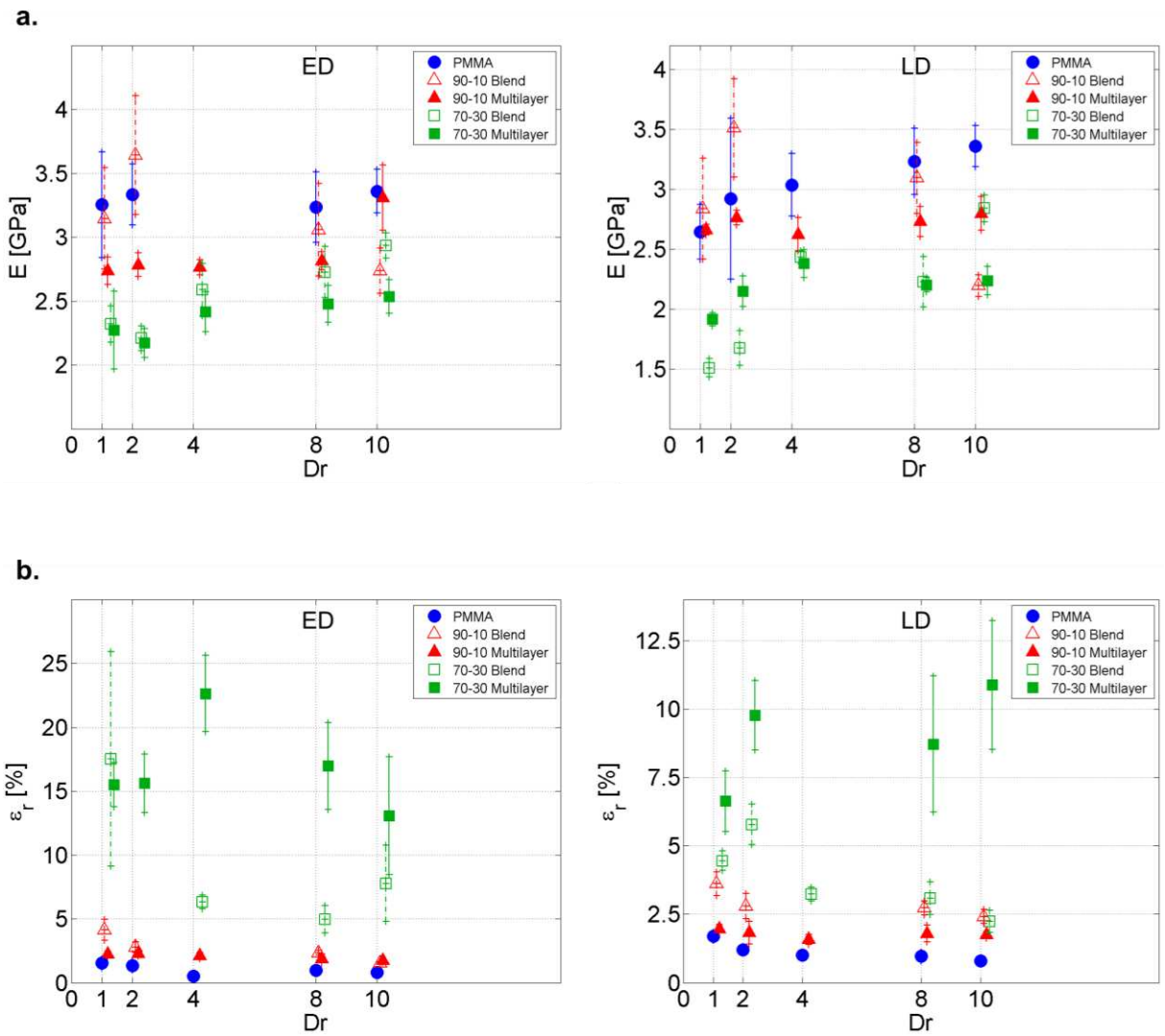


Figure 4:7. Measured (a.) Young's modulus and (b.) Elongation at break (ε_r) in x (ED) and y (LD) directions of the films: neat PMMA, $90-10\ wt\%$ dry blend and nanolayered, and $70-30\ wt\%$ dry blend and nanolayered, at different draw ratios (Dr).

Figure 4:7a shows the Young's modulus (E) for all the films studied as a function of Dr. E values of PMMA neat films remain almost constant (~3.3 and ~3 GPa in ED and LD respectively) whatever the draw ratio, which is not surprising (at these relatively low values of draw ratios, hardening due to strong chain orientation in the extrusion direction should not be expected). However, these films become more brittle at high Dr in both directions (lower values of ε_r in Figure 4:7b).

Unsurprisingly, the modulus of the films decreases with an increasing proportion of soft phase, but the differences between dry blends and multilayer films seem slight if existent. The elongation at break ε_r is also plotted in the figure. As expected it shows a strong increase with the amount of soft block in the blend. The increase is very small for $90-10\ wt\%$ composition but it becomes as high as a factor of 4 over neat PMMA for $70-30\ wt\%$ films. Big dispersity in the ε_r values at $Dr=1$ for the $70-30\ wt\%$ blend films may be a result of the random and disordered morphology of MAM nodules.

However, for these films, a clear improvement for multilayer films is observed over dry blends by roughly a factor of 2, in both directions and whatever the Dr.

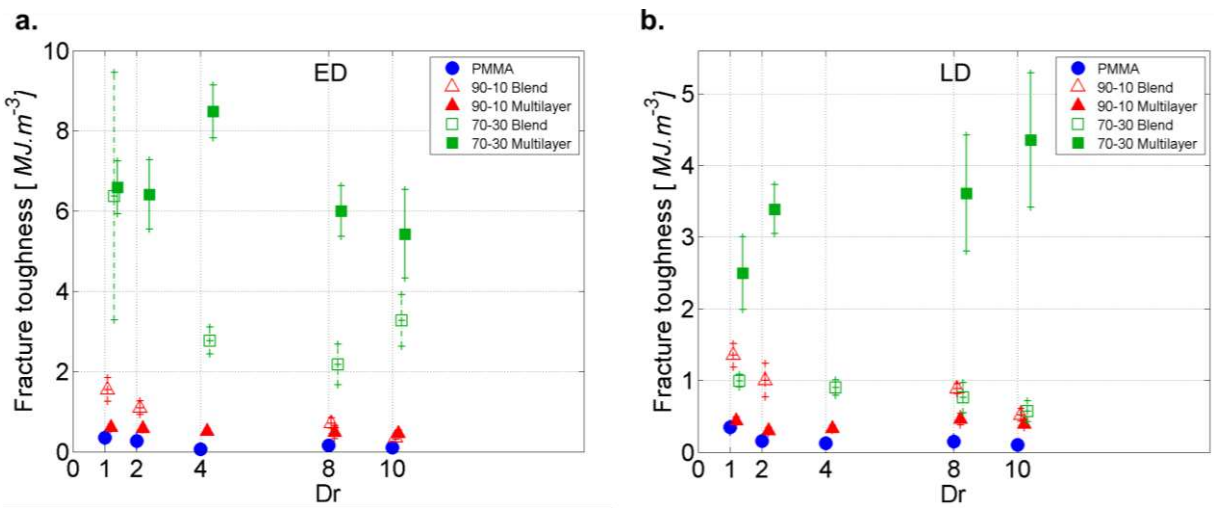


Figure 4:8. Fracture toughness as function of draw ratio for the films: reference PMMA, $90-10\ wt\%$ dry blend and nanolayered, and $70-30\ wt\%$ dry blend and nanolayered.

The previous results can be summarized in Figure 4:8 plotting the fracture toughness for the different compositions and fabrication processes studied. It was calculated by integrating the stress-strain curves of each of the six samples for every composition and Dr studied. It is shown that, for sufficient amount of soft phases in the blends (i.e. for $70-30\ wt\%$ blend having $16.1\ wt\%$ of rubbery phase), the multilayer structure improves significantly the fracture toughness over the dry blend one (again by roughly a factor of 2 in the extrusion direction). The obtained values for fracture toughness are similar to those found by Korley on PS/SEPS $50-50\ wt\%$ multilayer films.[32] However, a fracture toughness increases with decreasing thicknesses of the layers is not observed in the extrusion direction for the PMMA/MAM ($Dr = 10$ corresponding to nominal thicknesses of $70\ nm$ and $Dr = 1$ to thicknesses of $\sim 500\ nm$, see Table 4:1). More surprisingly, the fracture toughness measured for $70-30\ wt\%$ blends in the lateral direction do not display much lower values than in the extrusion direction ($\sim 3\ MJ.m^{-3}$ compared to $\sim 6\ MJ.m^{-3}$), contrary to what was observed by Korley (as high as an order of magnitude difference for films with thinner layers), while the block morphology in PS/SEPS multilayer films was also identified as cylindrical.[32] Moreover, in the PMMA/MAM films, the increase in toughness when compared to dry-blends films is even much pronounced in the lateral direction than in the extrusion direction, with an increase by a factor of 3 to 4. As of now, a deep understanding of these observed differences in behaviors for somewhat similar multilayer systems is still lacking, and a comparison of the rupture mechanisms (crazes, shear bands…) would be helpful.

4 Conclusion

In this study the effect of a double level of structuration in a blend of a glassy matrix (PMMA) reinforced by a copolymer triblock (MAM) with a rubbery middle-block on the mechanical response of the material was investigated. This double level in the material architecture is obtained using an innovative process, multilayer coextrusion. The obtained material is then made of alternating nanometric layers of MAM and PMMA, and within the MAM layers, MAM self-assembles into a well-defined morphology identified as cylindrical. These materials have been compared to neat PMMA films and classically co-extruded PMMA/MAM blends (single-screw, dry-blend) where the blend morphology is salami-like (nano inclusions of PMMA into micron-sized MAM nodules dispersed in the PMMA matrix, without control on the size, dispersion and distribution of the nodules). The effect of composition and of processing parameters (draw ratio) has also been studied.

The main results can be summarized as followed:

The PMMA reinforced by $10\,wt\%$ of MAM (i.e. $5.4\,wt\%$ of soft phase) in dry blends as well as multilayer coextruded films, do not display much improvement in toughness compared to the PMMA neat films. No significant difference is observed in the mechanical response between the dry blends and multilayer films.

However, the $70-30\,wt\%$ ($16.1\,wt\%$ soft phase) multilayer films show a better mechanical response in terms of fracture toughness than the dry blend films. The measured reinforcement is significantly higher (by a factor of 2 to 4) whether the films are solicited in the extrusion or in the lateral direction. This improvement in the mechanical response may be attributed to the differences in the nanostructures obtained with the two different processes.

To gain a better understanding in the correlation between nanostructures and mechanical properties, mechanical testing at higher speeds (impact resistance), microscopic observations of the fracture profile and in-situ SAXS experiment during sample deformation may be envisioned.

References

[1] C. B. Bucknall, *Toughened Plastics*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1977.

[2] A. M. Donald and E. J. Kramer, "The competition between shear deformation and crazing in glassy polymers," *J Mater Sci*, vol. 17, no. 7, pp. 1871–1879, Jul. 1982.

[3] B. Bilé, J. M. Gloaguen, J. M. Lefebvre, and J. P. Tancrez, "Fracture behaviour of high impact polystyrene Influence of particle morphology," *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 30, no. 2, pp. 77–81, Feb. 2001.

[4] C. Wrotecki, P. Heim, and P. Gaillard, "Rubber toughening of poly(methyl methacrylate). Part I: Effect of the size and hard layer composition of the rubber particles," *Polym Eng Sci*, vol. 31, no. 4, pp. 213–217, Feb. 1991.

[5] C. Wrotecki, P. Heim, and P. Gaillard, "Rubber toughening of poly(methyl methacrylate). Part II: Effect of a twin population of particle size," *Polym Eng Sci*, vol. 31, no. 4, pp. 218–222, Feb. 1991.

[6] C. J. Hooley, D. R. Moore, M. Whale, and M. J. Williams, "FRACTURE TOUGHNESS OF RUBBER MODIFIED PMMA.," *Plastics and Rubber Processing and Applications*, vol. 1, pp. 345–349, Dec. 1981.

[7] J. M. Gloaguen, P. Steer, P. Gaillard, C. Wrotecki, and J. M. Lefebvre, "Plasticity and fracture initiation in rubber-toughened poly(methyl methacrylate)," *Polym Eng Sci*, vol. 33, no. 12, pp. 748–753, Jun. 1993.

[8] J. M. Gloaguen, J. M. Lefebvre, and C. Wrotecki, "Critical energy for crack initiation in rubber-toughened poly(methyl methacrylate)," *Polymer*, vol. 34, no. 2, pp. 443–445, Jan. 1993.

[9] P. Heim, C. Wrotecki, M. Avenel, and P. Gaillard, "High impact cast sheets of poly(methyl methacrylate) with low levels of polyurethane," *Polymer*, vol. 34, no. 8, pp. 1653–1660, Apr. 1993.

[10] C. J. G. Plummer, P. Béguelin, and H.-H. Kausch, "Microdeformation in core-shell particle modified polymethylmethacrylates," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 153, no. 1–3, pp. 551–566, Aug. 1999.

[11] L. Lalande, C. J. G. Plummer, J.-A. E. Månson, and P. Gérard, "The influence of matrix modification on fracture mechanisms in rubber toughened polymethylmethacrylate," *Polymer*, vol. 47, no. 7, pp. 2389–2401, Mar. 2006.

[12] L. Lalande, C. J. G. Plummer, J.-A. E. Månson, and P. Gérard, "Microdeformation mechanisms in rubber toughened PMMA and PMMA-based copolymers," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 73, no. 16, pp. 2413–2426, Nov. 2006.

[13] S. Thomas, R. Shanks, and S. Chandrasekharakurup, Eds., *Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems*. Boston: William Andrew Publishing, 2015.

[14] J. D. Tong and R. Jerôme, "Synthesis of poly(methyl methacrylate)-b-poly(n-butyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate) triblocks and their potential as thermoplastic elastomers," *Polymer*, vol. 41, no. 7, pp. 2499–2510, Mar. 2000.

[15] G. Moineau, M. Minet, P. Dubois, P. Teyssié, T. Senninger, and R. Jérôme, "Controlled Radical Polymerization of (Meth)acrylates by ATRP with NiBr2(PPh3)2 as Catalyst," *Macromolecules*, vol. 32, no. 1, pp. 27–35, Jan. 1999.

[16] J. D. Tong, G. Moineau, P. Leclère, Brédas, R. Lazzaroni, and R. Jérôme, "Synthesis, Morphology, and Mechanical Properties of Poly(methyl methacrylate)-b-poly(n-butyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate) Triblocks. Ligated Anionic Polymerization vs Atom Transfer Radical Polymerization," *Macromolecules*, vol. 33, no. 2, pp. 470–479, Jan. 2000.

[17] L. Lalande, “Structure et mécanismes de microdéformation de polymethylmethacrylates renforcés au choc,” École polytechnique fédérale de Lausanne, EPFL, Lausanne, 2007.

[18] A.-V. Ruzette *et al.*, “Molecular Disorder and Mesoscopic Order in Polydisperse Acrylic Block Copolymers Prepared by Controlled Radical Polymerization,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 17, pp. 5804–5814, Aug. 2006.

[19] J. Pinto, M. Dumon, M. Pedros, J. Reglero, and M. A. Rodriguez-Perez, “Nanocellular CO2 foaming of PMMA assisted by block copolymer nanostructuration,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 243, no. Supplement C, pp. 428–435, May 2014.

[20] J. Pinto, M. Dumon, M. A. Rodriguez-Perez, R. Garcia, and C. Dietz, “Block Copolymers Self-Assembly Allows Obtaining Tunable Micro or Nanoporous Membranes or Depth Filters Based on PMMA; Fabrication Method and Nanostructures,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 9, pp. 4656–4663, Mar. 2014.

[21] I. W. Hamley, K. A. Koppi, J. H. Rosedale, F. S. Bates, K. Almdal, and K. Mortensen, “Hexagonal mesophases between lamellae and cylinders in a diblock copolymer melt,” *Macromolecules*, vol. 26, no. 22, pp. 5959–5970, Oct. 1993.

[22] F. S. Bates, K. A. Koppi, M. Tirrell, K. Almdal, and K. Mortensen, “Influence of Shear on the Hexagonal-to-Disorder Transition in a Diblock Copolymer Melt,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 20, pp. 5934–5936, Sep. 1994.

[23] T. Kotaka, T. Miki, and K. Arai, “Morphology-mechanical property relationship of a polystyrene-polybutadiene-polystyrene block copolymer and its blends with homopolymers,” *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 17, no. 2, pp. 303–336, Feb. 1980.

[24] D. Wang, K. Nakajima, S. Fujinami, Y. Shibasaki, J.-Q. Wang, and T. Nishi, “Characterization of morphology and mechanical properties of block copolymers using atomic force microscopy: Effects of processing conditions,” *Polymer*, vol. 53, no. 9, pp. 1960–1965, Apr. 2012.

[25] G. Michler and F. Baltá-Calleja, Eds., “Chapter 3: Nanostructures of Two-Component Amorphous Block Copolymers: Effect of Chain Architecture,” in *Mechanical Properties of Polymers based on Nanostructure and Morphology*, CRC Press, 2005, pp. 115–136.

[26] G. Michler and F. Baltá-Calleja, Eds., “Chapter 10: Micromechanical Mechanisms of Toughness Enhancement in Nanostructured Amorphous and Semicrystalline Polymers,” in *Mechanical Properties of Polymers based on Nanostructure and Morphology*, CRC Press, 2005, pp. 419–428.

[27] C. C. Honeker and E. L. Thomas, “Impact of Morphological Orientation in Determining Mechanical Properties in Triblock Copolymer Systems,” *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 1702–1714, Jan. 1996.

[28] I. Yamaoka and M. Kimura, “Effects of morphology on mechanical properties of a SBS triblock copolymer,” *Polymer*, vol. 34, no. 21, pp. 4399–4409, Nov. 1993.

[29] C. Ye, G. Singh, M. L. Wadley, A. Karim, K. A. Cavicchi, and B. D. Vogt, “Anisotropic Mechanical Properties of Aligned Polystyrene-block-polydimethylsiloxane Thin Films,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 21, pp. 8608–8615, Nov. 2013.

[30] M. Ponting, A. Hiltner, and E. Baer, “Polymer Nanostructures by Forced Assembly: Process, Structure, and Properties,” *Macromol. Symp.*, vol. 294, no. 1, pp. 19–32, Aug. 2010.

[31] T. M. Burt, J. Keum, A. Hiltner, E. Baer, and L. T. J. Korley, “Confinement of Elastomeric Block Copolymers via Forced Assembly Coextrusion,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 12, pp. 4804–4811, Dec. 2011.

[32] T. M. Burt, A. M. Jordan, and L. T. J. Korley, “Toward Anisotropic Materials via Forced Assembly Coextrusion,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 10, pp. 5155–5161, Oct. 2012.

[33] S. Roland, G. Miquelard-Garnier, M. Gervais, A. Guinault, and C. Sollogoub, “Controlling the order of triblock copolymer via confinement induced by forced self-assembly,” *Materials Today Communications*, no. 6, pp. 37–43, 2016.

Chapitre 5
Influence de la stabilité thermique sur l'auto-assemblage du SBM

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'impact de la stabilité d'un copolymère à blocs (BCP) de type A-b-B-b-C sur sa capacité à s'architecturer. En effet, les fortes températures, les taux de cisaillement élevés et les temps de séjour importants mis en jeu lors des procédés de transformation pourraient impacter la structure chimique d'un matériau polymère (coupures de chaînes et/ou réticulation) et ainsi altérer l'auto-assemblage dans le cas des BCP. L'impact de la dégradation par thermo-oxydation sur l'auto-assemblage d'un BCP n'a que peu été étudié dans la littérature.

Notre travail a ainsi consisté en étudier, à l'échelle macromoléculaire, les conséquences d'une dégradation par thermo-oxydation sur la structuration du tribloc SBM. Nous avons tenté de mieux comprendre le comportement de ce tribloc, nous nous sommes basés sur des comparaisons avec le PB (BR, pour « Butadiene Rubber »), et le dibloc modèle PS-*b*-PMMA.

L'approche utilisée a permis d'élucider que lors de courts temps d'exposition le bloc PB subit principalement un effet de réticulation et que les coupures de chaînes prédominent au sein des blocs PMMA et PS, ce qui accélère la structuration du SBM sans un changement appréciable sur la morphologie finale. Cependant, dans le cas de temps d'exposition plus longues le bloc PB subit également des coupures de chaînes, conduisant à la création de deux diblocs : du PS-*b*-PB et du PMMA-*b*-PB. La forte exposition rend aussi un taux de réticulation élevée du bloc PB et empêche ainsi l'auto-assemblage de ce tribloc. La présence de ces deux phénomènes conduit à une macro-séparation de phases sans morphologie définie.

SOMMAIRE

Chapitre 5 Influence de la stabilité thermique sur l'auto-assemblage du SBM.... 149

Article 3: Effect of thermal oxidation on the self-assembly of triblock terpolymers 152

Abstract 152

1 Introduction 153

2 Experimental 154

2.1 Materials 154

2.2 Sample preparation by spin coating 155

2.3 Ageing 155

2.4 Characterization 155

2.4.1 ThermoGravimetric Analysis (TGA) 155

2.4.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 155

2.4.3 Sol gel analysis 155

2.4.4 GPC analysis 156

2.4.5 Atomic Force Microscopy (AFM) 156

3 Results 156

3.1 Morphology of self-assembled unaged and aged SBM 156

3.2 Study of the SBM degradation mechanism 161

4 Discussion 165

4.1 On the oxidation mechanism of SBM 165

4.2 On the effect of triblock oxidation on its self-assembly 167

5 Conclusions 168

Acknowledgments 169

Supporting information 170

References 175

Article 3: Effect of thermal oxidation on the self-assembly of triblock terpolymers

Accepted

Juan-Sebastián Montana[a], Sébastien Roland[a], Guillaume Miquelard-Garnier[a], Emmanuel Richaud[a,*]

[a]PIMM, UMR 8006, ENSAM, CNRS, CNAM, 151 Bd de l'Hôpital, 75013 Paris, France

Corresponding author: Emmanuel Richaud. PIMM, UMR 8006, ENSAM, CNRS, CNAM, 151 Bd de l'Hôpital, 75013 Paris, France

email: emmanuel.richaud@ensam.eu

Polymer Degradation and Stability. Volume 146, December 2017, Pages 229-239

https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.10.013

Abstract

This paper reports an investigation of the thermal degradation of a poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-methyl methacrylate) triblock terpolymer compared with those of butadiene rubbers and poly(styrene-*b*-methyl methacrylate). According to sol-gel properties changes, it was proposed that polybutadiene blocks undergo mainly crosslinking. However, these latter coexist with chain scissions occurring in polybutadiene blocks, which generates poly(butadiene-*b*-methyl methacrylate) and poly(butadiene-*b*-styrene) diblock chains, and possibly chain scissions occurring in polystyrene and poly(methyl methacylate) blocks. The consequences of the degradation on the self-assembly of triblock terpolymer were studied through the annealing kinetics monitored by Atomic Force Microscopy. It appears that at low conversion degrees, chain scissions induce a faster self-assembly kinetics. At higher oxidation degrees, crosslinking of butadiene phase combined with scissions induces a "frozen" state at high annealing times characterized by a macrophase separation.

KEYWORDS

Block terpolymers, thermal oxidation, crosslinking, chain scissions, self-assembly

1 Introduction

Triblock terpolymers are made of immiscible segments linked by covalent bonds. Their self-assembly has aroused a considerable amount of literature in the last decade, since those materials can spontaneously arrange in several nanoscopic structures depending on tunable physicochemical characteristics such as the nature and the relative proportion of each monomer and the polymerization degree of each block.[1], [2]

In the simple case of diblock copolymers, the equilibrium morphology (e.g. lamellar, cylindrical, gyroidal…) is predicted from a phase diagram « volume fraction vs $\chi.N$ » (χ being the Flory interaction parameter and N the polymerization degree) expressing the effect of the enthalpy/entropy balance on self-assembly. To summarize, low values of $\chi.N$ correspond to a disordered state where all components are miscible, whereas "high" $\chi.N$ values correspond to ordered states.[3] A phase separation occurs when the $\chi.N$ parameter increases, which happens for example when the temperature decreases at a so-called Order-Disorder transition temperature (T_{ODT}).[4] To the best of our knowledge, most of the previous researches paid attention to the nature of morphology corresponding to the thermodynamic equilibrium, and changes in properties induced by the self-assembly of diblock copolymers or triblock terpolymers.

Poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-methyl methacrylate) triblock terpolymer (SBM in the following) materials are increasingly used, for example as impact modifiers for glassy polymers such as epoxies[5] or poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)[6] for which the manufacturing can require a processing stage at high temperatures. SBM chains can thus be submitted to thermomechanical stresses. The possible subsequent degradation may modify the sought equilibrium morphology.

We were thus interested in the effect of thermally induced structural modifications on the ability of those triblock terpolymers to self-assemble. The degradation of random[7], [8] or block[9], [10] styrene butadiene copolymers is already reported in the literature. The detrimental role of the allylic hydrogens of polybutadiene is clearly evidenced. However, apart from a pioneering work on the self-assembly of oxidized poly(styrene-*b*-butadiene) block copolymers[10], most of the studies paid attention to the identification of oxidation products, but the consequences of oxidation on the macromolecular architecture and the triblock terpolymers ability to self-assemble remains an open question.

The main aim of this paper is hence first to study the degradation of a SBM material. For that purpose, its thermal oxidation will be investigated at a macromolecular level, and tentatively compared with the case of pure polybutadiene (PB) and poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) block copolymers (PS-*b*-PMMA) so as to better ascribe the degradation mechanism. Then, the link between thermal oxidation state and self-assembly is examined. For that purpose, we will first compare self-assembly under vacuum or under air, and later the self-assembly of SBM materials with various "oxidation levels"

representing, in a first approach, the possible consequences of degradation during the manufacturing process.

2 Experimental

2.1 Materials

The commercial SBM (which was thoroughly characterized in a previous publication[11]) was kindly supplied by Arkema. As shown by the GPC chromatogram in 'Appendix A', it is actually a mixture of triblock SBM chains and diblock SB chains. SBM chains have a molar mass M_n about $100\ kg.mol^{-1}$ with molar masses of PS, PB and PMMA blocks respectively close to 20, 20 and $60\ kg.mol^{-1}$. SB chains (being a precursor of SBM) have a molar mass about $40\ kg.mol^{-1}$. The molar masses of PS, PB blocks are respectively close to 20 and $20\ kg.mol^{-1}$. The weight ratio of di- and triblock is close to $45/55$. According to ^{1}H NMR data, the ratio of 1-4 cis/1-4 trans/1,2 units is about $45/45/10$. The T_{ODT} is close to 250 °C for this SBM grade as suggested in [11].

SBM was studied under three different forms:

- First, as received without further purification (to study the self-assembly). This material will be denoted $SBM_{T+D+Aox}$ (T for Triblock, D for Diblock and Aox for antioxidants, those notations will also be used in the following).

- Secondly, after purification by dissolution in chloroform (ref 8.22265.1000 from VWR) followed by precipitation in methanol (ref 8.22283.1000 from VWR) and subsequent drying under vacuum to remove the processing antioxidants. Purified SBM flakes were pressed using a Gibrite laboratory press (160 °C, 30 seconds) between two Teflon sheets. This purified material was used for the ageing studies so as to highlight the effect of ageing on self-assembly. This material will be denoted SBM_{T+D}.

- Last, after purification in heptane to remove the diblock (so as to study the effect of the diblock on the self-assembly). This material will be denoted SBM_T.

Some comparisons were done with model systems with simpler structure than SBM so as to better understand the reactivity towards oxidation:

- PS-*b*-PMMA block copolymer with an average number molar mass $M_n = 32\ kg.mol^{-1}$, and block ratio of 2:1 (ref 739553 from Sigma Aldrich).

- a 98% *cis* polybutadiene (ref 181374 from Sigma Aldrich) with an average molar mass in weight about $200 - 300\ kg.mol^{-1}$ denoted as PB1.

- a 36% *cis* + 55% *trans* + 9% vinyl polybutadiene (ref 181382 from Sigma Aldrich) with an average molar mass in weight about $200\ kg.mol^{-1}$ denoted as PB2.

Since SBMs under study contain a mixture of 1,2 *cis*, 1,4 *trans* and 1,2 units, the two butadiene rubbers were chosen to evaluate the effect of *cis* – *trans* – vinyl ratio on overall kinetics. Both polybutadienes PB1 and PB2 were also purified by dissolution in chloroform followed by precipitation in methanol and subsequent drying under vacuum. They were then pressed as above described and stored in a fridge prior to exposure.

2.2 Sample preparation by spin coating

SBM thin films of 45 nm thickness were obtained using an SPS 150 Europe spin-coater. Silicon wafers (ref W2301 from SIL'TRONIX silicon technologies) of 2 inches (50.8 mm) diameter were used as substrate, and SBM solution in toluene (purity ≥ 99.5% AnalaR NORMAPUR® ACS) at 1.5 $wt\%$ was spin-coated at 4500 rpm with a fixed acceleration of 4000 rpm/s. The films were then annealed under vacuum at 170 $°C$ for 72 h. Atomic Force Microscopy (AFM) images were taken at different annealing times to observe the SBM nano-structuration changes (experimental details for AFM are given below).

2.3 Ageing

Samples were aged at 120 $°C$ under air in ventilated ovens.

2.4 Characterization

2.4.1 ThermoGravimetric Analysis (TGA)

TGA analyses were performed using a Q50 device (TA Instruments) driven by Q Series explorer. Samples were directly cast in the TGA pan from chloroform and aged in situ after vacuum drying so as to remove residual solvent traces. They were *in situ* isothermally aged at 120 °C under air atmosphere obtained from GazMix (50 $mL.min^{-1}$). Results were analyzed using TA Analysis software.

2.4.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

About 5 mg samples sealed in aluminum pans were subjected to a heating ramp from room temperature to 300 °C at a rate of 10 °C.min-$^{-1}$ under inert atmosphere supplied by a 50 $mL.min^{-1}$ nitrogen flow. Measurements were performed using a Q10 apparatus (TA Instruments) driven by Q Series Explorer. Data were analyzed using TA Analysis software.

2.4.3 Sol gel analysis

Aged samples (mass m_0 about 40 mg) were immerged into chloroform during 24 h at room temperature. After immersion, samples were weighted at swollen state (mass m_S), dried until the mass is constant (mass m_D). Samples were mainly characterized by the gel fraction m_D/m_0.

2.4.4 GPC analysis

Soluble part of samples were analyzed by high-temperature gel permeation chromatography (GPC; Agilent 220 HT with RI detection) at 50 °C using 1,2,4-trichlorobenzene (CHROMASOLV®, 99% grade from Sigma Aldrich stabilized with 0.0125% BHT) as solvent and 1 $ml.min^{-1}$ flow rate.

2.4.5 Atomic Force Microscopy (AFM)

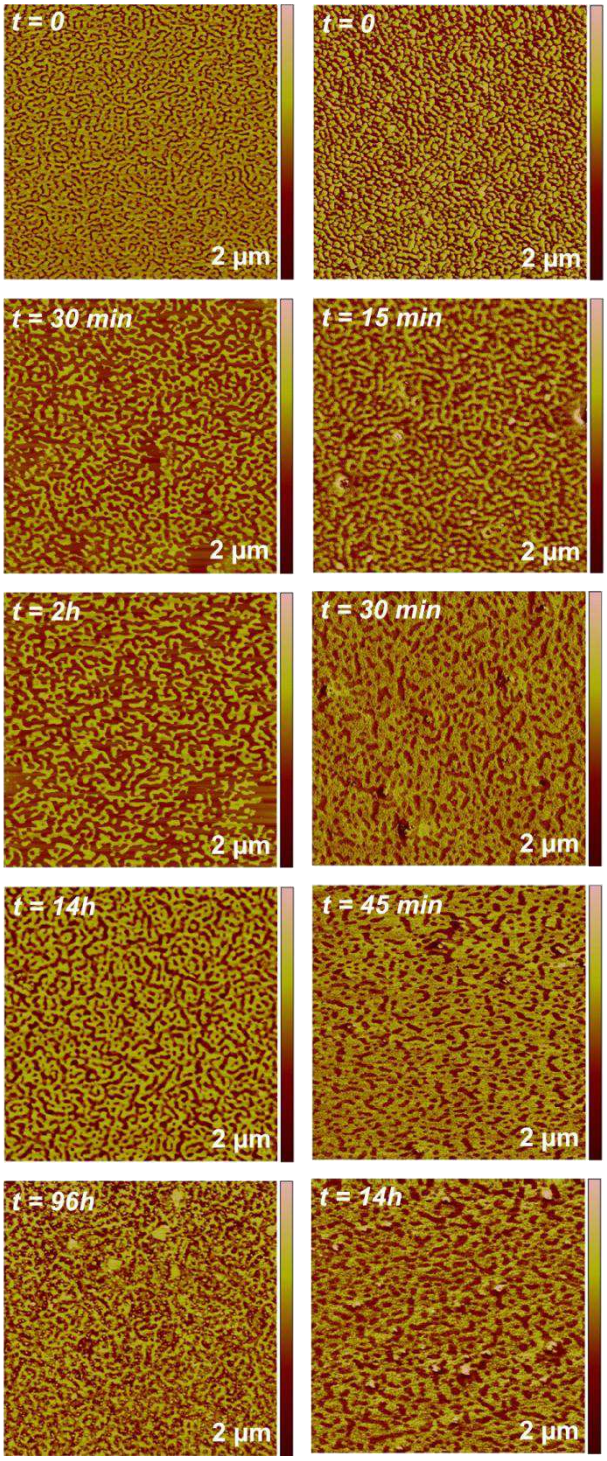
AFM tapping mode images were obtained by using a Multimode microscope driven by a Nanoscope V controller (Veeco) and operated under ambient atmospheric conditions. The tips (silicon, spring constant 40 N/m, oscillation frequency about 300 kHz) were obtained from BudgetSensors, with a radius of curvature of less than 10 nm. Height, amplitude and phase images were acquired simultaneously, but only the latter allowed the micro-phase separation of each polymer block to be identified. Images were recorded with a resolution of 512×512 pixels and a scan rate of 0.8 Hz. These settings yield a pixel size of 4 nm.

3 Results

3.1 Morphology of self-assembled unaged and aged SBM

SBM_T was thermally annealed at 120 °C under vacuum. AFM pictures are presented in Figure 5:1a. An equilibrium morphology is reached after roughly 14 h. This morphology can be commented as follows. In the bulk, a lamellar morphology appears, consistent with rheological measurements showing that G'' changes with $\omega^{0.5}$ in the terminal zone below the expected temperature of order-disorder transition.[11] PB blocks organize at the periphery of styrene as already described elsewhere.[12], [13] This "core" is surrounded by a corona of PMMA lamellae. At the surface, the polymer/air interface tension triggers in great part the morphology. In their work performed on a triblock SBM containing only 6% of butadiene (see Figures 3 & 4 in [13]), the edges of PS lamellae can be partially covered by the PB phase. Here, our interpretation would be that PB blocks (in higher proportion than in [13]) totally cover the PS phase, and are surrounded by PMMA lamellae perpendicular to the surface (Figure 5:2). According to a previous study in our group [14], PS/PMMA blends are characterized by a gold phase corresponding to PMMA (having the highest sub-glassy modulus) whereas PS appear in brown. Here, this would mean that PMMA phase appears in gold whereas the surface PS phase covered with PB appears in brown. We will assume that this interpretation remains valid in the following of this work.

The same experiment was performed under air (Figure 5:1b). It appears that the self-assembly process starts faster but is inhibited after about 30 min. This suggests that oxygen influences the SBM_T (and, as it will be shown later, all kinds of SBM) physicochemical properties detrimental to its ability to self-assemble, which will be investigated in the following.



(a) (b)

Figure 5:1. AFM tapping mode phase $2\times2\ \mu m^2$ images of a 45 nm thickness film of SBM_T annealed under vacuum at 120 °C for 96 hours (a) and under air for 14 hours (b).

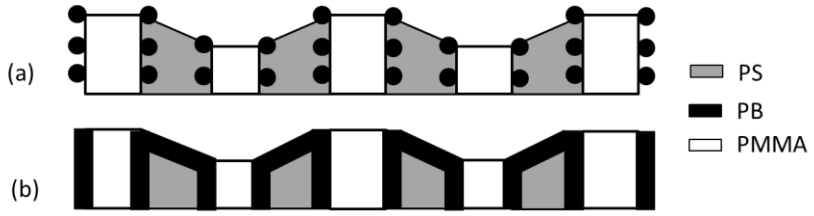
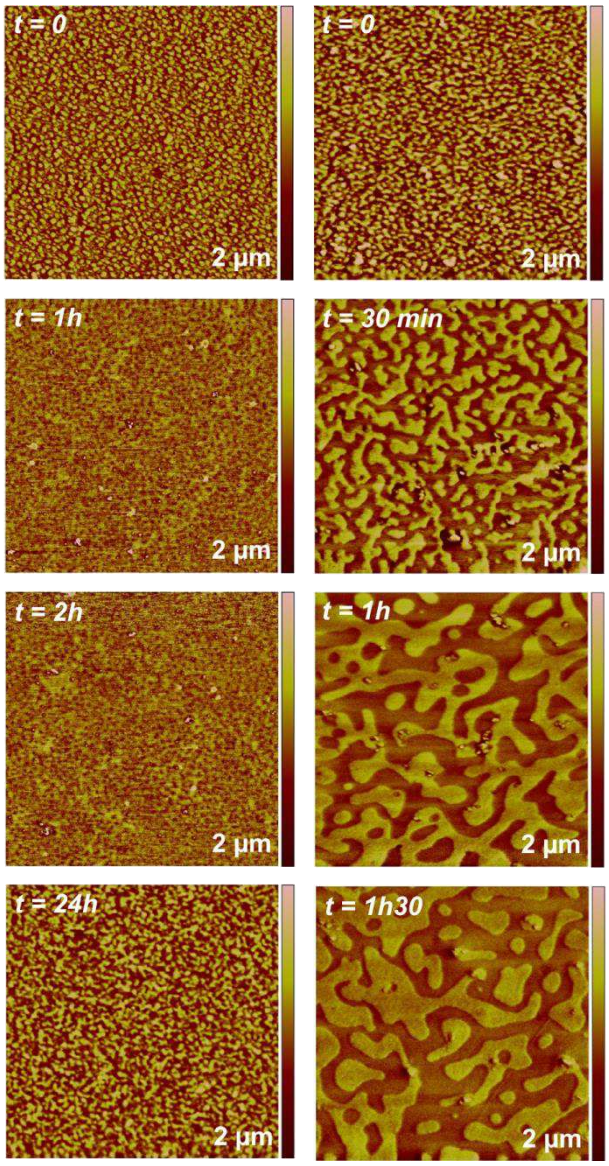


Figure 5:2. "Ball at the wall" morphology (a) proposed by Stadler[12], [13] for a SBM having weight fractions $w_{PS} = 0.45$, $w_{PB} = 0.06$, $w_{PMMA} = 0.49$, (b) proposed for the SBM studied in this work with higher PB content.

These first observations were completed by aging experiments on the unpurified commercial grade $SBM_{T+D+Aox}$ spin-coated and thermally annealed at 120 °C under vacuum. Here, the presence of diblock alters the nature of the equilibrium morphology (with changes from purely lamellar to cylinders-in-lamellae or lamellae with fluctuations as discussed in [11]), but the role of oxygen can still be observed on the results presented in Figure 5:3a and b.

A disordered state is first observed. Under vacuum, $SBM_{T+D+Aox}$ progressively organizes within the first 2 hours (since morphologies at 2 and 24 hours are very close (Figure 5:3a). However, when the sample is annealed under air at 120 °C (Figure 5:3b), the ability of $SBM_{T+D+Aox}$ to organize is changed. After 1 hour, the organization seems progressively to disappear and the material displays a microstructure totally different from the one observed under vacuum with the appearance of a macrophase separation (with domains having a typical size about $100\ nm - 1\ \mu m$).

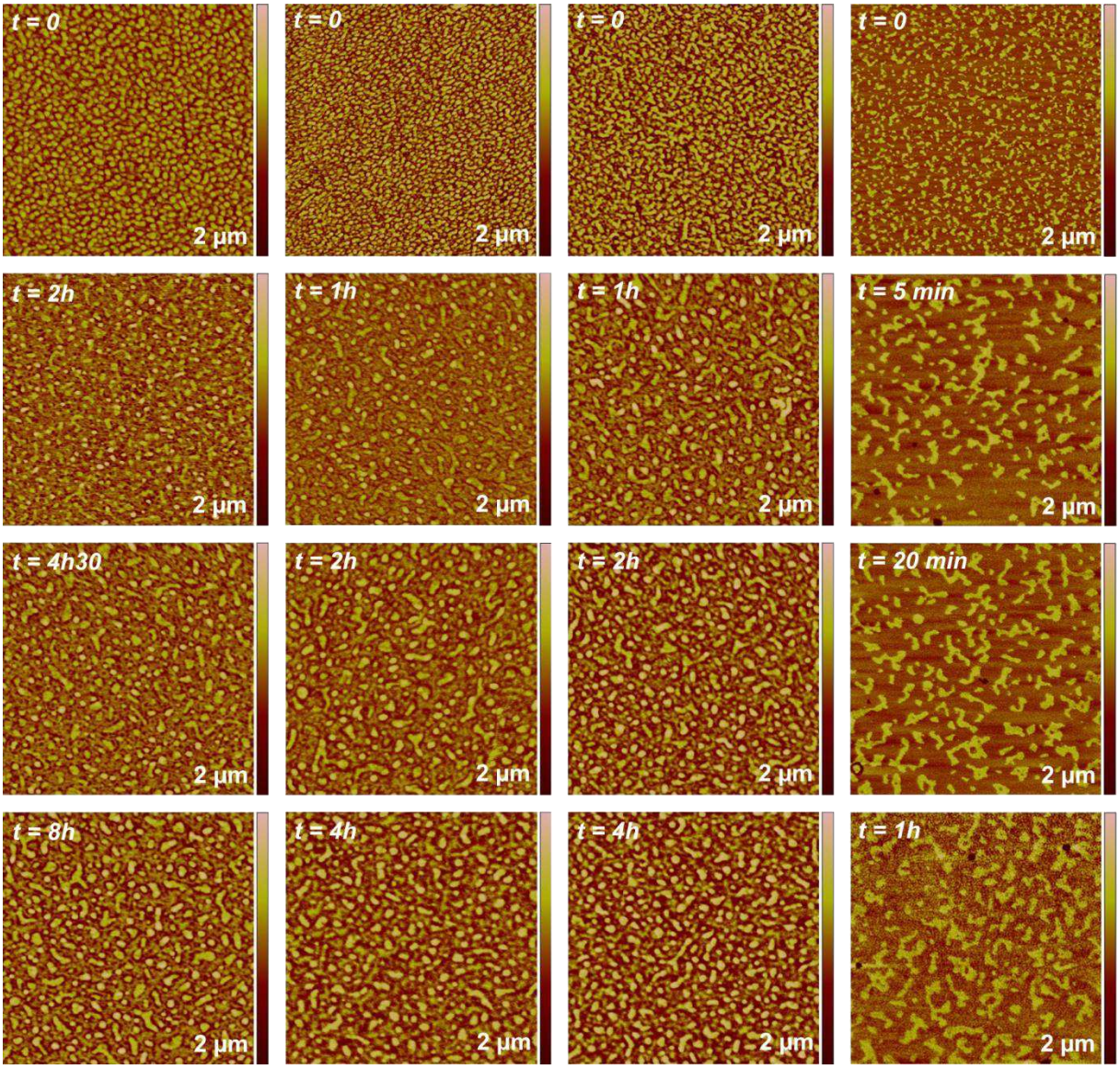
Interestingly, the changes induced by the presence of oxygen are more observable in the blend $SBM_{T+D+AOx}$ than in the pure triblock SBM_T. As it will be discussed later, a possible explanation is the presence of a higher polybutadiene weight content in the former (33% vs 20% respectively).



(a) (b)

Figure 5:3. AFM tapping mode phase $2 \times 2\ \mu m^2$ images of a 45 nm thickness film of $SBM_{T+D+Aox}$: (a) annealed under vacuum at 120 °C for 24 hours, (b) annealed at 120 °C for 1 h 30 under ventilated oven.

In the case of manufactured materials reinforced by SBM, the manufacturing process may involve high temperatures (higher than 240 °C [11]) at which degradation can occur quite rapidly. We thus investigated if the degradation induced by processing can modify the equilibrium morphology. For that purpose, SBM_{T+D} samples purified from their antioxidants were first oxidized for various times at 120 °C. This temperature was arbitrarily chosen so as to get well distinct aged samples but the issue of the difference between ageing temperature and glass transition of each block will not be addressed here. They were then allowed to self-assemble during an annealing period at 170 °C (this annealing temperature was also arbitrarily chosen but shall be necessarily below T_{ODT}). The resultant morphology was monitored by AFM (Figure 5:4).



(a) unaged (b) aged 30 min at 120°C (c) aged 1 h at 120°C (d) aged 2 h at 120°C

Figure 5:4. AFM tapping mode phase $2\times2\ \mu m^2$ images of a 45 nm thickness film of SBM_{T+D} first thermally aged at 120 °C under air during 0, 30 min, 1 hour, 2 hours and subsequently annealed under vacuum at 170 °C.

One can first notice some small differences between the equilibrium morphology in Figure 5:4a and Figure 5:3a, which may be due, in our mind, to the fact that the purification process (dissolution in chloroform and precipitation in methanol) induces the loss of some short chains. This will not be discussed in the following in further details in the aim of conciseness. The time to reach an equilibrium morphology after a time which is a decreasing function of exposure duration at 120 °C (Figure 5:5): 4 h 30 min for the unaged sample, about 2 hours for the sample aged 30 min and about 1 hour for the sample aged 1 hour. The sample which was aged 2 hours at 120 °C (Figure 5:4d) has lost its ability to generate a morphology comparable to the one observed in Figure 5:1 and Figure 5:3, i.e.

no self-assembly was observed. AFM pictures seem rather to indicate a macrophase separation with size domains about 100 nm (i.e. clearly higher than in Figure 5:4a).

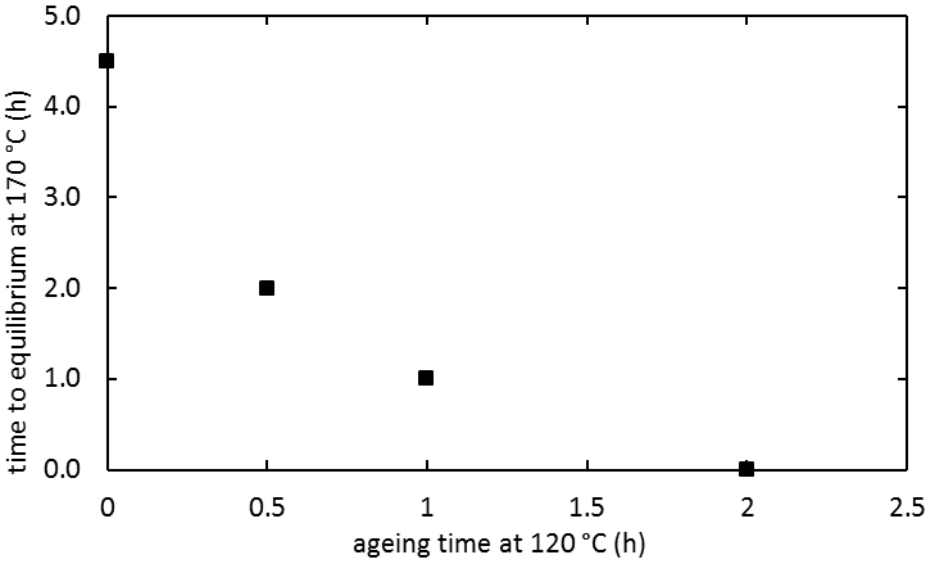


Figure 5:5. Effect of oxidation on time to reach the final morphology (in SBM_{T+D}).

3.2 Study of the SBM degradation mechanism

The ageing at 120 °C under air of a SBM_{T+D} material was monitored using TGA and compared with purified PB1 and PB2 and PS-*b*-PMMA. According to Figure 5:6, the gravimetric curve for SBM_{T+D} displays the « classical » sigmoidal shape encountered in the case of auto-accelerated oxidation of hydrocarbon polymers.[15], [16] The curve almost plateaus at about 4% at high conversion degrees. The polybutadiene curves display the same shape but with a higher value at the plateau: about 12% for the PB1 and 8% for PB2. Since existing literature has shown a common reactivity of *cis* and *trans* units [17], the difference might be due to the Diffusion Limited Oxidation [18] effect existing between the two samples (masses were each time about 5 mg for PB2 versus about 2 mg for PB1). The gravimetric curve for PS-*b*-PMMA does not display any significant mass increase within the investigated exposure time.

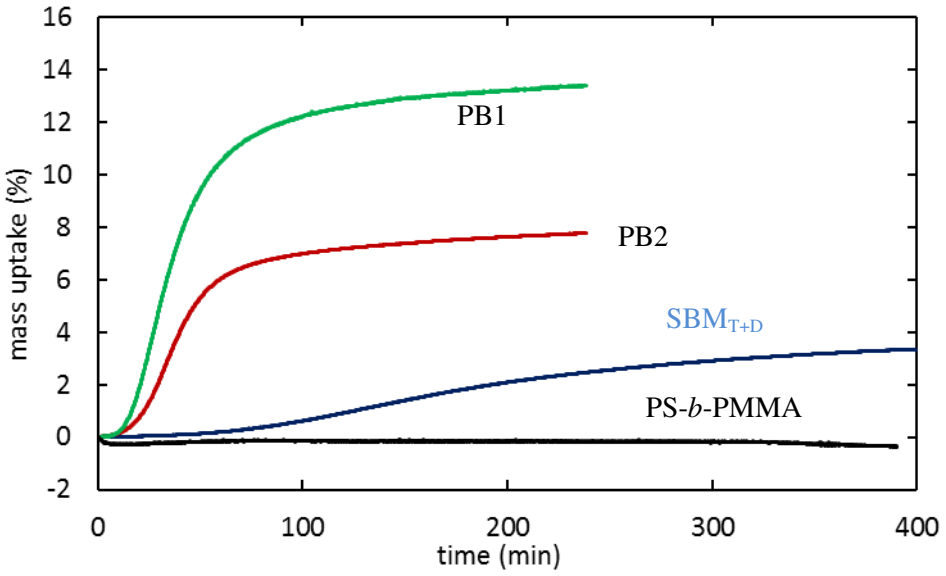


Figure 5:6. Gravimetric curves recorded by TGA under air at 120 °C.

The mass increase corresponds to the reaction between oxygen and alkyl radicals (P°) generated from the thermal decomposition of unstable species during ageing. The resulting peroxy radicals (POO°) can either terminate or abstract another hydrogen atom to generate hydroperoxides (POOH). Those later can be considered as key products of oxidative ageing and are easily observable at least in polybutadiene.[15] They can be detected using DSC from the exothermal signal resulting from their thermal decomposition centered ranging from 100 to 250 °C and centered at 180 °C (see for example [15], [19], [20]). We thus obtained the results presented in Figure 5:7 where kinetic curves for hydroperoxides changes display the same induction period (i.e. the time at which they start to be detectable) as observed for the gravimetric curves (about $10-20$ min for PB and more than 100 min for SBM$_{T+D}$). The changes in values display the expected shape [16], [21] corresponding to an increase after the induction period, followed by a short plateau and a decrease usually ascribed to the beginning of the substrate consumption.[22] POOH are observed in PB and in SBM, but not in PS-*b*-PMMA even after longer durations (for example 8 hours) at 120 °C.

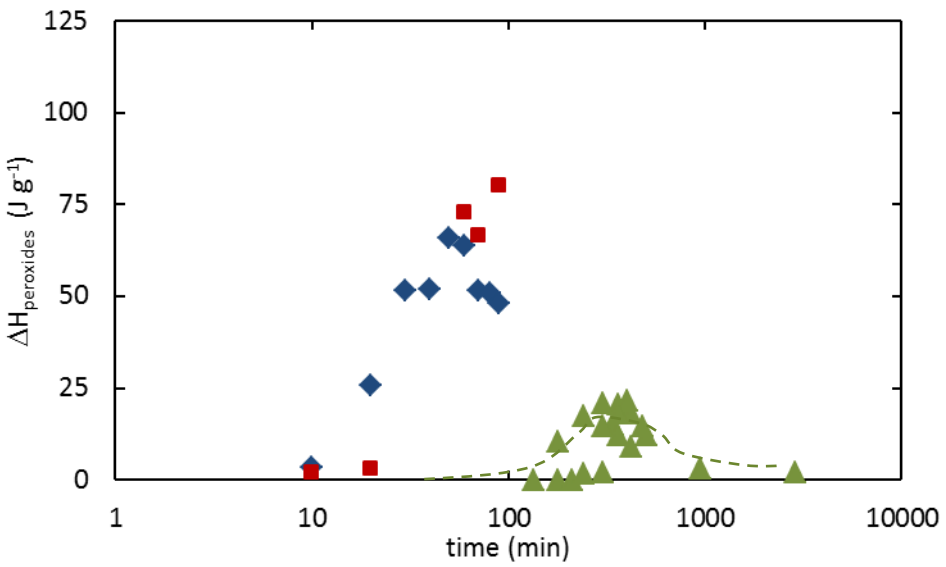


Figure 5:7. Maximal enthalpy associated to hydroperoxides decomposition for SBM_{T+D} (▲), PB1 (◆), PB2 (■) versus exposure time at 120 °C. NB: data for SBM_{T+D} come from several series of data which might explain this scattering. Dashed line is a guide to the eyes.

Hydroperoxides decomposition is established to result in either chain scissions or crosslinking. These macromolecular changes can be assessed from sol-gel analysis performed at room temperature.[23] The measurements done in chloroform (Figure 5:8) show that virgin polybutadienes are fully soluble. For samples aged at 120 °C, an insoluble fraction appears rapidly (for ageing times about 10 min) and the gel fraction reaches 80% after 30 min of exposure. SBM_{T+D} becomes insoluble after roughly 2 hours ageing at 120 °C, which is the same order of magnitude as the induction time for hydroperoxides build-up.

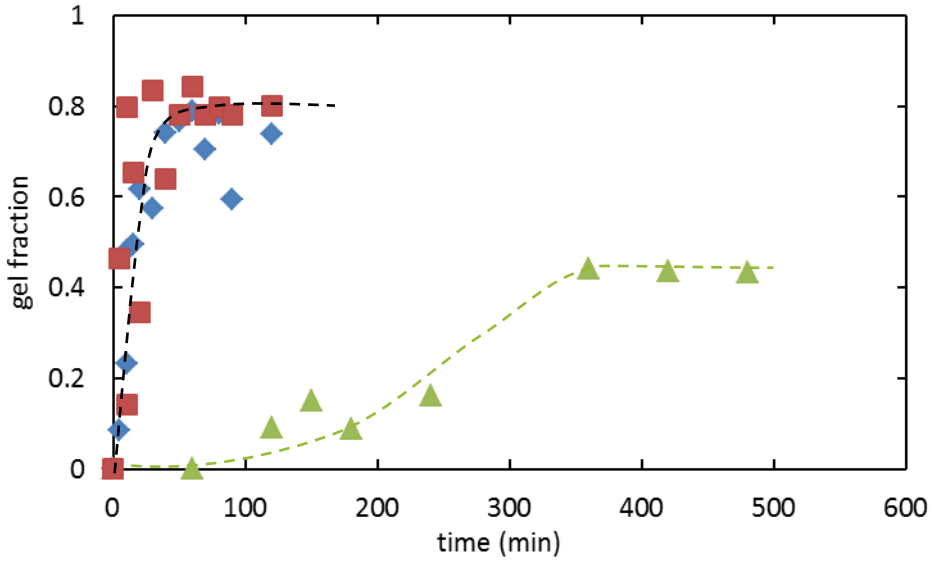


Figure 5:8. Sol-gel fraction for SBM_{T+D} (▲), PB1 (◆), PB2 (■) versus exposure time at 120°C. Dashed lines are guide to the eyes.

In PB, the plateau value is clearly below 100%. A possible explanation is that samples undergo crosslinking but some chain scissions reactions compensate (at least in part) the formation of gel, which explains why the PB does not become fully insoluble at high exposure times.

In SBM_{T+D}, the plateau value is even lower. In other words, it suggests that the rigid phase (PS and PMMA blocks) undergoes chain scissions resulting in the generation of soluble short chains.

In the case of aged materials, the weigth fractions of S, B and M connected to the gel are:

$$w_{Sg} = w_{S0} \times (1 - S_S)$$

$$w_{Mg} = w_{M0} \times (1 - S_M)$$

$$w_{Bg} = w_{B0} \times (1 - S_B) \sim 0.8.\, w_{B0} \text{ (according to Figure 5:8).}$$

where S_S, S_M and S_B correspond to the fraction of PS, PMMA and PB that became soluble after chain scissions.

The overall insoluble fraction is given by:

$$w_g = w_{Bg} + w_{Sg} + w_{Bg}$$

$$0.5 = 0.8 \times 0.33 + 0.33 \times (1 - S_S) + 0.33 \times (1 - S_M)$$

Let us assume, in a first approach, that S_S and S_M are the same. It leads to $S_M = S_S = 0.64$. In other words, it can be assumed that the gel is made of roughly 50% PB and 25% each of PS and PMMA.

T_g changes were tentatively monitored by DSC to confirm this last assessment. Virgin SBM_{T+D} sample display 3 glass transitions (Table 5:1) which were ascribed from.[11], [12] T_{g1} is very low and corresponds to the PB block. T_{g2} corresponds to the PS block. Its value is lower than observed in bulk PS, presumably because PS chains are short.[24] T_{g3} is the highest one and corresponds to syndiotactic PMMA obtained from anionic polymerization.[25]

Table 5:1. Changes of T_g in SBM_{T+D} after several thermal oxidation exposures.

	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{g3} (°C)
0	-62	85	130
$5h30$	-61	67	123
$8h20$	-59	67	114

The PB glass transition temperature may display a slight increase, which can be explained by the previously identified crosslinking, and glass transition temperature of the two other blocks decreases confirming that both PMMA and PS undergo chain scissions.

This was in part confirmed by GPC measurements of aged samples (Figure 5:9) below the "gel point" i.e. less than 100 min (Figure 5:8). Chromatograms display a main peak which stays centered at the same retention time (16 min) which is due to SBM_{T+D}. The most striking result is that the molar mass distribution of soluble SBM_{T+D} becomes narrower while a « tail » at retention time close to $18-19$ min progressively increases. This latter would be testimony to the existence of short chains coming from chain scissions processes.

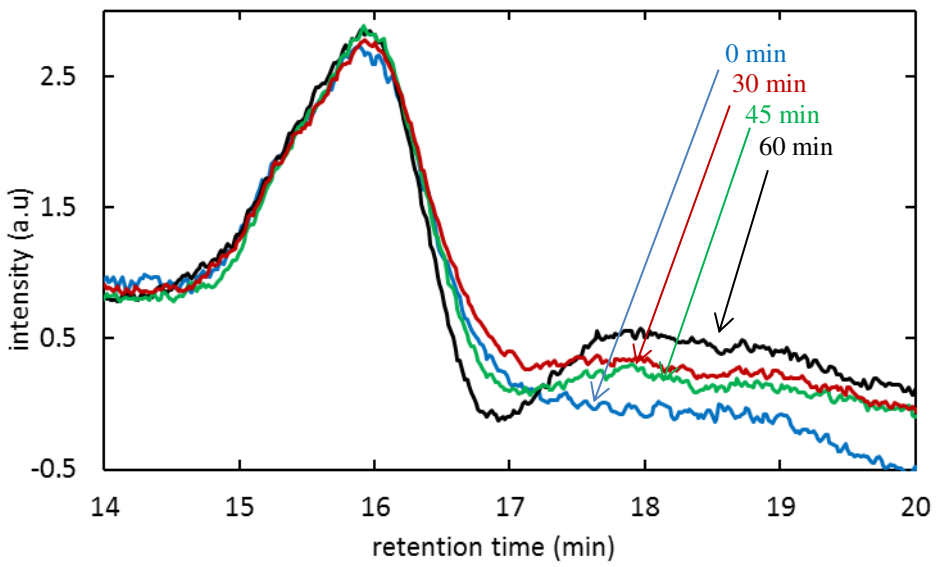


Figure 5:9. GPC chromatograms in TCB of SBM_{T+D} thermally oxidized at 120 °C under air during 0, 30, 45 and 60 min.

FTIR analyses of the soluble part extracted from aged SBM_{T+D} also tend to confirm the existence of chain scissions and are presented in 'APPENDIX B'.

4 Discussion

The aim of this section is to comment on the mechanisms of oxidation of SBM triblock terpolymer and their possible consequences on the self-assembly ability.

4.1 On the oxidation mechanism of SBM

From the relative proportions of each block, one sees that the weight fraction of PB in SBM_{T+D} is close to 33%. Since the SBM self assembles rather fast even at 120 °C under air (Figure 5:3), the degradation mechanisms of each block can be considered as independent of the degradation occurring in others blocks. It is hence not surprising that the maximal enthalpy observed for POOH decomposition is about $25\,J.g^{-1}$ in SBM compared to $75\,J.g^{-1}$ in PB (Figure 5:7) and the

approximate value of the plateau observed for TGA measurement is about 13% for PB compared to about 4% for SBM_{T+D} (Figure 5:6).

The most significant difference between SBM_{T+D} and PB is the induction period duration (about 10 min for POOH build-up and gel in PB vs about 100 min in SBM_{T+D}). Let us recall that the main source of radicals creation during thermal ageing of polymer is the direct thermolysis of unstable bonds and the thermally induced decomposition of hydroperoxides. It is well documented that this later can be accelerated by the presence of residual metallic catalysts. Long chain polybutadienes are usually synthetized by coordination polymerization involving various metallic compounds [26], [27] whereas triblock terpolymers such as SBM are obtained from anionic polymerization.[28], [29] In other words, the relative fastness of PB oxidation compared to SBM_{T+D} would thus be explained by the negative influence of polymerization metallic catalysts on thermo-oxidative stability.[30]

Let us now turn to the oxidation mechanisms occurring in each block. The driving force of oxidative mechanism is the abstraction of hydrogens atoms driven by the bond dissociation energies (BDE) of the possible sites for radical attacks:

- $\mathrm{BDE_{C-H}} = 355\ kJ.mol^{-1}$ for cumene [31] and could be used as an approximate for the BDE of $\mathrm{C-H}$ in PS blocks

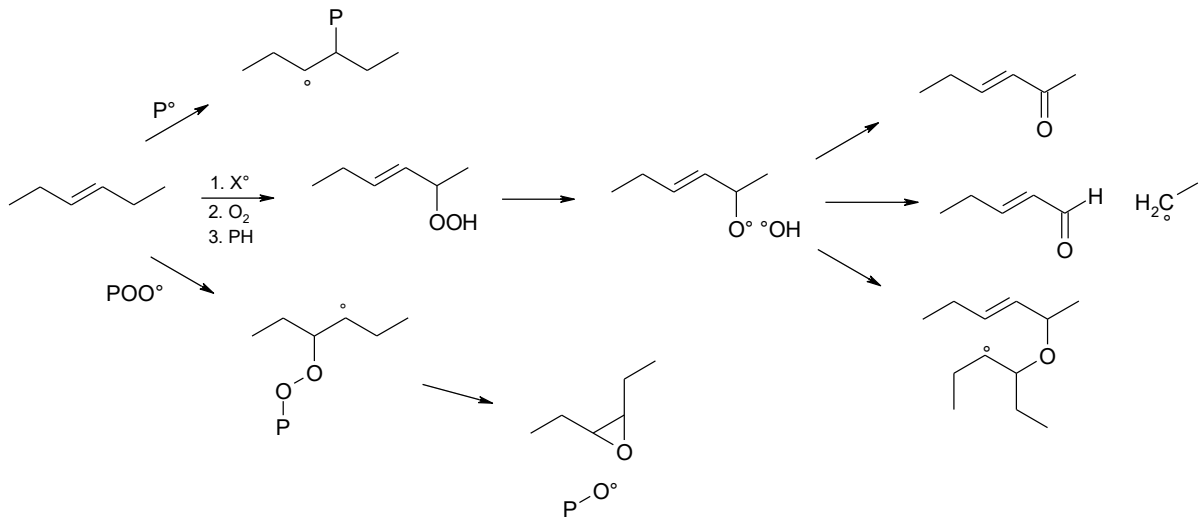
- $\mathrm{BDE_{C-H}} = 341\ kJ.mol^{-1}$ for allylic $\mathrm{C-H}$ in alkenes [32] and could be used as an approximate for the BDE of $\mathrm{C-H}$ in PB blocks

- $\mathrm{BDE_{C-H}}$ is not reported to our knowledge in PMMA, but it seems that it must not be too far from the value observed for any aliphatic in hydrocarbon compounds, i.e. $390\ kJ.mol^{-1}$.[32]

It is then not surprising that PB blocks in SBM are the most oxidizable because of the highest sensitivity of $\mathrm{C-H}$ to radical attack.

The next step is to focus on the nature of degradation product (at the macromolecular level).

In PB, radicals are created in α position of double bonds. The mechanisms were investigated in depth and it is clear that the main route is crosslinking [32], [33] as verified here by the sol-gel analysis results presented in Figure 5:8. The existence of some minor chain scissions is also possible (as proposed in Scheme 5:1) and explains why the sol-gel fraction does not reach 100% for oxidized PB.



Scheme 5:1. Degradation mechanism of PB block occurring in the presence of oxygen.

The oxidation of SBM is thus expected to generate short chains such as PS-*b*-PB or PB-*b*-PMMA diblocks coming from the chain scissions in PB block, or short PMMA or PS chains coming from the oxidation occurring in the corresponding blocks. The corresponding mechanisms are recalled in 'Appendix C'. It is noteworthy that the ageing tests performed on PS-*b*-PMMA block copolymer showed those materials are rather stable in the investigated timescale and temperatures. However, literature reports the degradation of poly(styrene-*b*-butadiene) films [34] or HIPS (where PS is blended with a PB phase) in which oxidation starts in the butadiene phase, where double bonds are rapidly consumed [8], and later induced the degradation of PS phase, where T_g was shown to decrease which is testimony to a chain scission process. The same was reported for the oxidation of PMMA/rubber blends which starts in the rubber phase resulting in radicals initiating the oxidation of the PMMA phase, presumably mainly at the interfaces.[35] In any case, let us recall that GPC results evidence that short chains are generated quite rapidly.

In the next part, we will discuss the possible consequences of those mechanisms on the self-assembly ability of the polymer.

4.2 On the effect of triblock oxidation on its self-assembly

The miscibility of a blend of polymers is predicted from the value of mixing free energy of mixing:

$$\Delta Gm = \Delta Hm - T\Delta Sm \qquad \text{éq. 5:1}$$

where the enthalpy of mixing is given by: $\Delta Hm = RT.\chi_{AB}.\phi_A.\phi_B$ where χ_{AB} is the Flory-Huggins interaction parameter for the $\mathrm{A-B}$ mixture. The enthalpic term (triggered by χ_{AB}) is generally

positive in the case of polymer blends. It means that interactions between A and B are repulsive and that mixing is not thermodynamically favored. In the case of thermo-oxidative ageing, χ_{AB} is expected to change due to the build-up of stable polar products such as carbonyls. Its estimation for example from the solubility parameters values of each block was recently questioned.[36] However, the comparison of Figure 5:7 and Figure 5:8 shows the macromolecular changes are detected at quite short exposure times where hydroperoxide concentration is negligible. Figure 5:5 also shows that the kinetics of self-assembly is changed at low conversion degree. It can thus be supposed that χ_{AB} would remain almost constant during the investigated time scale.

ΔS_m is the entropy of mixing, which is expressed from statistical theory by:

$$\Delta S_m = -R \cdot \left(\frac{\phi_A}{N_A} \cdot ln\phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \cdot ln\phi_B \right) \qquad \text{éq. 5:2}$$

Where ϕ_i and N_i are respectively the volume phase ratio and the polymerization degree of i chains. ΔS_m is positive but close to 0. It decreases with chain length. In other words, if chains undergo scissions, the (favorable) entropic contribution to mixing will increase. This effect may be enhanced by the positive role of short chain segments generated by chain scissions which can act as "plasticizer" increasing the mobility of the system. This is for example illustrated when comparing the kinetics of organization of pure SBM triblock (Figure 5:1) and SBM triblock containing residual SB diblock (Figure 5:3). It explains the results in Figure 5:3 where slightly oxidized samples (where hydroperoxides concentrations are negligible, and below the "gel" point of butadiene block) self-assemble faster than unaged analogues.

At higher conversion degrees, butadiene blocks are crosslinked while the styrene and methyl methacrylate blocks have undergone a significant amount of chain scissions. Due to chain scissions, PS, PMMA and PB blocks, that are in essence immiscible, will undergo a phase separation process observed in Figure 5:1 and Figure 5:2 at high annealing time under air. Then, crosslinking in the PB phase will decrease the number of accessible configurations of chains, i.e. the entropy of the mixed state. The system will hence become frozen at high exposure times.

5 Conclusions

This work deals with the thermal ageing of a triblock terpolymer, poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-methyl methacrylate) used for improving the impact resistance of brittle polymers. Its oxidation mechanism was mainly investigated at the macromolecular level. As expected from the study of ageing of model systems, PS and PMMA blocks undergo chain scission whereas PB blocks mainly

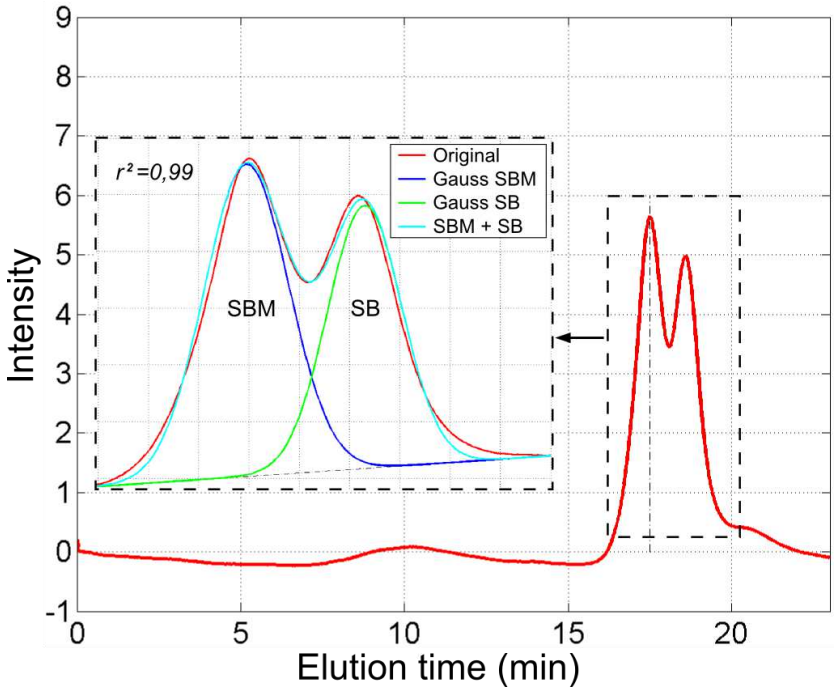
crosslink. We were interested in the possible consequences of those macromolecular-induced changes on the final SBM morphology. It is observed that at low conversion degree, the effect of chain scissions occurring in PS and PMMA block predominate, so that the system self-assembles faster without significant changes on the final morphology. At very high conversion degree, SBM becomes a gel because of crosslinking occurring in polybutadiene block, so that it can no longer self-organize, whereas further chain scissions lead to a well-marked phase separation. From a theoretical point of view, establishing the effect of oxidation on the thermodynamics of self-assembly remains a challenge. From a more practical point of view, this work shows that the degradation of SBM may alter its final microstructure and the expected mechanical properties of the blended materials.

Acknowledgments

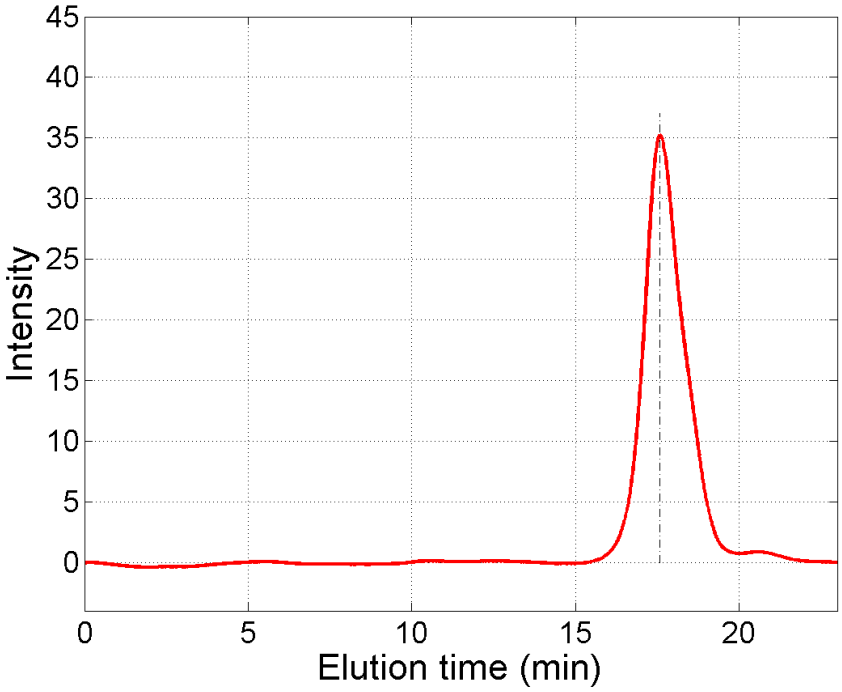
Carnot Arts is acknowledged for funding the PL-GPC 220® through the « Carnot-CEQUAM project » (2010).

Supporting information

APPENDIX A: GPC CHROMATOGRAM OF $SBM_{T+D+Aox}$



(a)



(b)

Figure 5:10. GPC chromatogram of SBM before (a) and after heptane purification (b) obtained by GPC analyses in THF at 35 °C (see [11] for the experimental conditions). NB: the difference with chromatograms presented in Figure 5:9 may originate from elution solvent and temperature analysis.

APPENDIX B: FTIR ANALYSES OF SOLUBLE PART OF OXIDIZED SBM

FTIR spectra were recorded in transmission mode by casting the soluble part of aged SBM on a KBr plate. Spectra were recorded using a Frontier 100 apparatus (Perkin Elmer). They were obtained by averaging 4 scans with 4 cm^{-1} resolution.

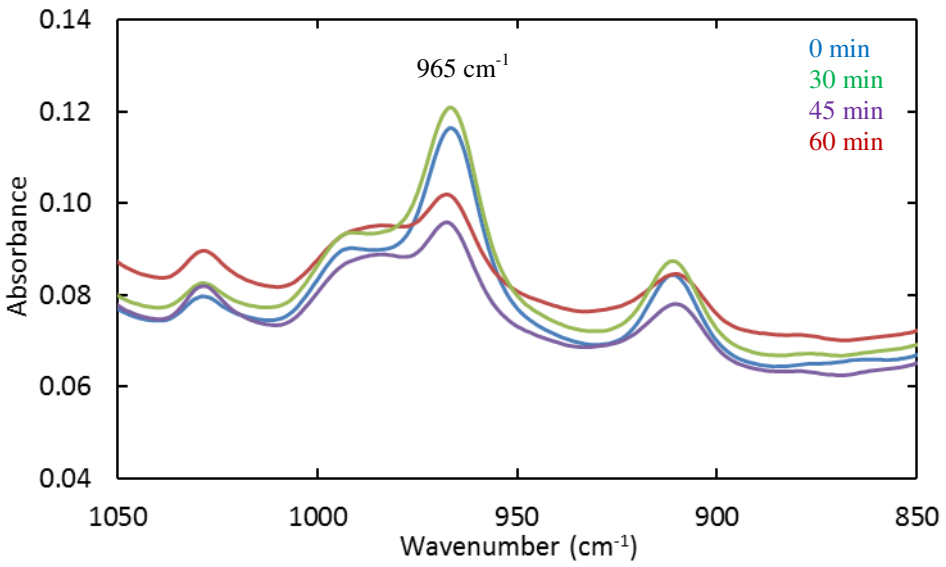
The FTIR spectra of soluble part of oxidized SBM are presented in Figure 5:11. In the carbonyl region, the main carbonyl band ascribed to PMMA is clearly visible. Two shoulders increase with ageing time:

- a shoulder at ca $1690\ cm^{-1}$, for which the best explanation is the formation of aryl ketone groups coming from the oxidation of PS blocks [37] or of unsaturated ketones coming from the oxidation of PB segments.

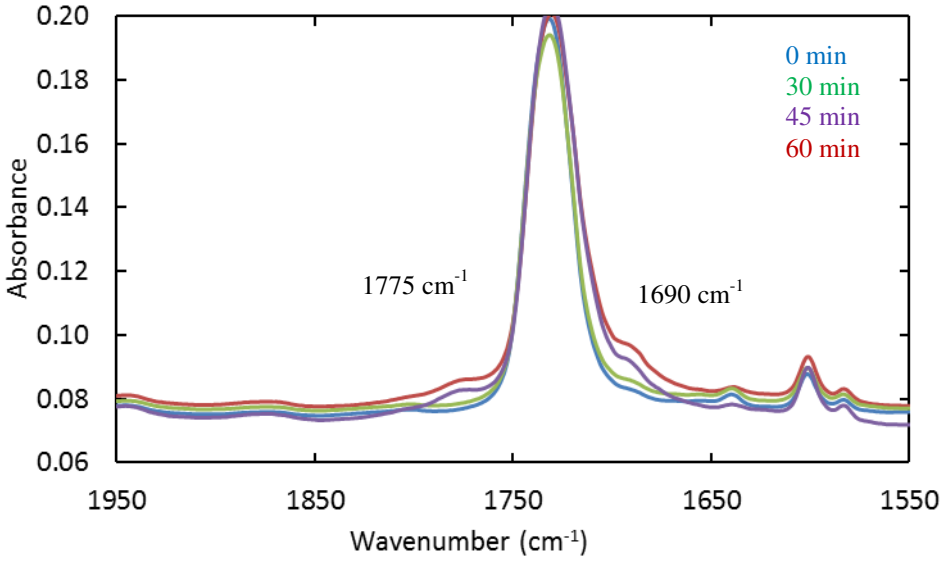
- a shoulder at $1775\ cm^{-1}$ for which several explanations can be proposed: diphenylanhydride generated during oxidation of PS [38] or gamma lactones observed during the oxidative ageing of elastomers.[38] The oxidation of methoxy groups in PMMA also gives an anhydride with an absorption in this wavenumber range. Last, a small signal at $1640\ cm^{-1}$ is observed, testimony of PMMA blocks degradation.[39]

One can also observe that the intensity of the peak ascribed to $= \mathrm{C} - \mathrm{H}$ stretching at $965\ cm^{-1}$ decreases. It suggests that the chains present in the soluble part becomes poorer and poorer in double bonds, meaning that these ones stay in the gel part or disappear by a crosslinking process.

In conclusion, the soluble part seems to contain some degradation product of PS and PMMA blocks. Even if it is an indirect evidence, this should mean that soluble part is made either of "pure" PS or PMMA short chain segments coming from scissions in the corresponding blocks, or maybe PS-*b*-PB or PB-*b*-PMMA diblock copolymers coming from chain scissions in the polybutadiene segment.



(a)

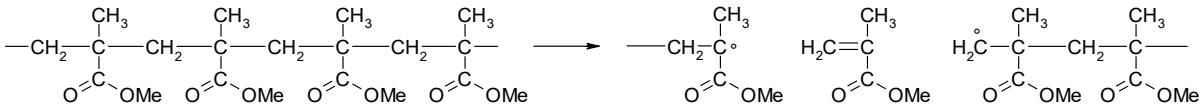


(b)

Figure 5:11. FTIR spectra of soluble part of oxidized SBM after several exposure times (a) in the fingerprint region, (b) in the carbonyl region.

APPENDIX C: MECHANISM OF DEGRADATION IN PS AND PMMA BLOCKS

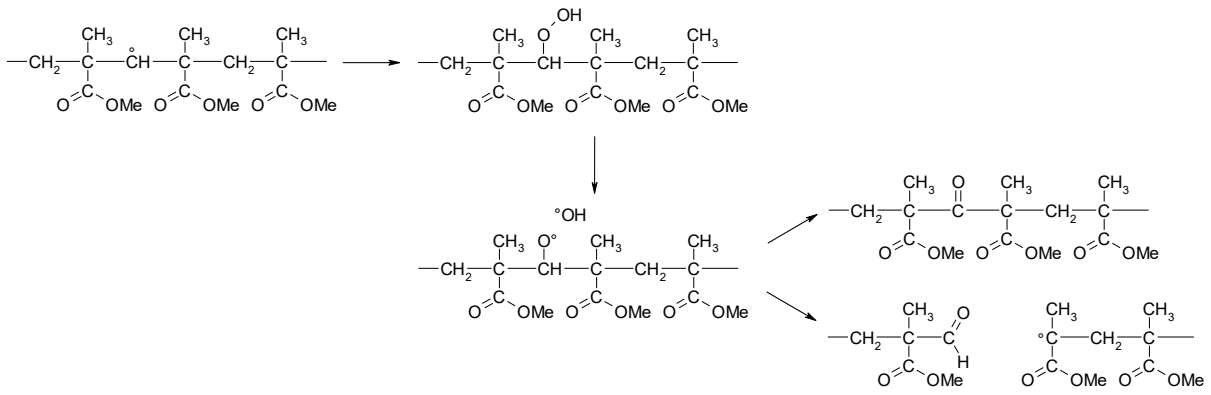
Due to steric hindrance of the lateral substituents, the polymerization enthalpy of styrene and methyl methacrylate are reported to be lower than in many other polymers.[40] It results in a lower monomer-monomer bond enthalpy which explains why their thermal ageing yields to a (very) high quantity of monomer [41] and their thermal oxidation generates mainly chain scissions.[42] An example of unzip mechanism is given in Scheme 5:2 and the same is presumed to occur in PS blocks.



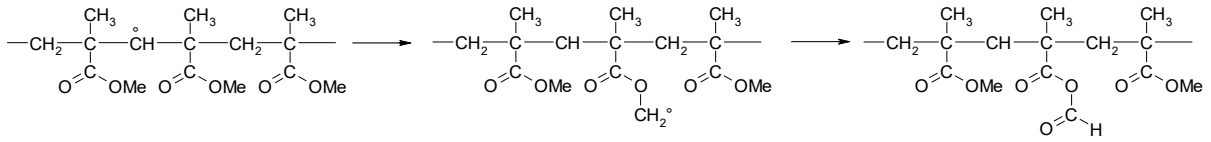
Scheme 5:2. Degradation mechanism of PMMA block occurring in the absence of oxygen.

However, it seems to us that those mechanisms do not occur in the timescale under study since PS-*b*-PMMA does not display evidences of chain scission.

It is also very often proposed that PMMA would react rather by a depolymerization mechanism unzipping the chain instead of oxidation.[43] However, it is sure that in presence of oxygen, it is expected to react quite fast with radicals (the rate constant is close to $10^9\ l.mol^{-1}.s^{-1}$ i.e. among the highest values known in radical chemistry [44]). The oxidative mechanism is here also expected to generate chain scissions (Scheme 5:3a). Alternatively, the oxidation of side methyl can generates the anhydrides observed in [39] (Scheme 5:3b) but the occurrence of this mechanism in the investigated time scale at the temperature under study remains speculative.



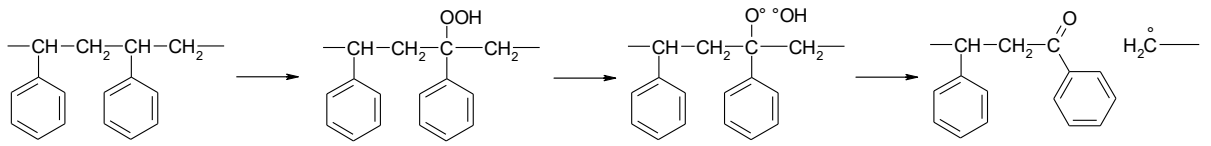
(a)



(b)

Scheme 5:3. Degradation mechanism of PMMA blocks occurring in the presence of oxygen (a) occurring on the main chain, (b) leading to a side chain anhydride.

Let us now turn to the PS block. It is well documented that the degradation of PS first involved its tertiary C − H group, which reacts to give a hydroperoxide.[38] This later decomposes into an alkoxy which reacts by a beta scission process. In other words, PS oxidative degradation is expected to give chain scissions [45] (Scheme 5:4).



Scheme 5:4. Degradation mechanism of PS block occurring in the presence of oxygen.

References

[1] S. B. Darling, "Directing the self-assembly of block copolymers," *Progress in Polymer Science*, vol. 32, no. 10, pp. 1152–1204, Oct. 2007.

[2] F. S. Bates and G. H. Fredrickson, "Block Copolymers—Designer Soft Materials," *Physics Today*, vol. 52, no. 2, pp. 32–38, 1999.

[3] L. Leibler, "Theory of Microphase Separation in Block Copolymers," *Macromolecules*, vol. 13, no. 6, pp. 1602–1617, Nov. 1980.

[4] C. D. Han, J. Kim, and J. K. Kim, "Determination of the order-disorder transition temperature of block copolymers," *Macromolecules*, vol. 22, no. 1, pp. 383–394, Jan. 1989.

[5] T. Gómez-del Río, A. Salazar, R. A. Pearson, and J. Rodríguez, "Fracture behaviour of epoxy nanocomposites modified with triblock copolymers and carbon nanotubes," *Composites Part B: Engineering*, vol. 87, no. Supplement C, pp. 343–349, Feb. 2016.

[6] R. Bahrami, T. I. Löbling, H. Schmalz, A. H. E. Müller, and V. Altstädt, "Synergistic effects of Janus particles and triblock terpolymers on toughness of immiscible polymer blends," *Polymer*, vol. 109, no. Supplement C, pp. 229–237, Jan. 2017.

[7] K. Xiang, X. Wang, G. Huang, J. Zheng, J. Huang, and G. Li, "Thermal ageing behavior of styrene–butadiene random copolymer: A study on the ageing mechanism and relaxation properties," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 9, pp. 1704–1715, Sep. 2012.

[8] C. Adam, J. Lacoste, and J. Lemaire, "Photo-oxidation of elastomeric materials: Part II—Photo-oxidation of styrene-butadiene copolymer," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 26, no. 3, pp. 269–284, Jan. 1989.

[9] S. B. Munteanu, M. Brebu, and C. Vasile, "Thermal and thermo-oxidative behaviour of butadiene–styrene copolymers with different architectures," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, no. 3, pp. 501–512, Sep. 2005.

[10] E. Serrano, A. Zubeldia, M. Larrañaga, P. Remiro, and I. Mondragon, "Effect of different thermal treatments on the self-assembled nanostructures of a styrene–butadiene–styrene star block copolymer," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 83, no. 3, pp. 495–507, Mar. 2004.

[11] S. Roland, G. Miquelard-Garnier, M. Gervais, A. Guinault, and C. Sollogoub, "Controlling the order of triblock copolymer via confinement induced by forced self-assembly," *Materials Today Communications*, no. 6, pp. 37–43, 2016.

[12] T. Périé, A.-C. Brosse, S. Tencé-Girault, and L. Leibler, "Mechanical and electrical properties of multi walled carbon nanotube/ABC block terpolymer composites," *Carbon*, vol. 50, no. 8, pp. 2918–2928, Jul. 2012.

[13] W. Stocker, J. Beckmann, R. Stadler, and J. P. Rabe, "Surface Reconstruction of the Lamellar Morphology in a Symmetric Poly(styrene-block-butadiene-block-methyl methacrylate) Triblock Copolymer: A Tapping Mode Scanning Force Microscope Study," *Macromolecules*, vol. 29, no. 23, pp. 7502–7507, Jan. 1996.

[14] A. Bironeau, T. Salez, G. Miquelard-Garnier, and C. Sollogoub, "Existence of a Critical Layer Thickness in PS/PMMA Nanolayered Films," *Macromolecules*, vol. 50, no. 10, pp. 4064–4073, May 2017.

[15] M. Coquillat, J. Verdu, X. Colin, L. Audouin, and R. Nevière, "Thermal oxidation of polybutadiene. Part 1: Effect of temperature, oxygen pressure and sample thickness on the thermal oxidation of hydroxyl-terminated polybutadiene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 7, pp. 1326–1333, Jul. 2007.

[16] V. Defauchy *et al.*, "Kinetic analysis of polydicyclopentadiene oxidation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 142, no. Supplement C, pp. 169–177, Aug. 2017.

[17] C. Adam, J. Lacoste, and J. Lemaire, "Photo-oxidation of elastomeric materials. Part 1—Photo-oxidation of polybutadienes," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 24, no. 3, pp. 185–200, Jan. 1989.

[18] M. C. Celina, "Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 12, pp. 2419–2429, Dec. 2013.

[19] Y. Ouldmetidji, L. Gonon, S. Commereuc, and V. Verney, "A differential scanning calorimetry method to study polymer photoperoxidation," *Polymer Testing*, vol. 20, no. 7, pp. 765–768, Jan. 2001.

[20] E. Richaud, F. Farcas, B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, "Hydroperoxide titration by DSC in thermally oxidized polypropylene," *Polymer Testing*, vol. 25, no. 6, pp. 829–838, Sep. 2006.

[21] S. Commereuc, S. Bonhomme, V. Verney, and J. Lacoste, "Photooxidation of polyoctenamer: viscoelastic assessment of gel formation," *Polymer*, vol. 41, no. 3, pp. 917–923, Feb. 2000.

[22] E. Richaud, F. Farcas, B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, "Hydroperoxide build-up in the thermal oxidation of polypropylene – A kinetic study," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 1, pp. 118–124, Jan. 2007.

[23] M. Baba, J.-L. Gardette, and J. Lacoste, "Crosslinking on ageing of elastomers: I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 63, no. 1, pp. 121–126, Jan. 1999.

[24] P. Claudy, J. M. Létoffé, Y. Camberlain, and J. P. Pascault, "Glass transition of polystyrene versus molecular weight," *Polymer Bulletin*, vol. 9, no. 4–5, pp. 208–215, Feb. 1983.

[25] X. Lu and B. Jiang, "Glass transition temperature and molecular parameters of polymer," *Polymer*, vol. 32, no. 3, pp. 471–478, Jan. 1991.

[26] N. M. T. Pires, F. M. B. Coutinho, and M. A. S. Costa, "Synthesis and characterization of high cis-polybutadiene: influence of monomer concentration and reaction temperature," *European Polymer Journal*, vol. 40, no. 11, pp. 2599–2603, Nov. 2004.

[27] R. P. Burford, "Polymerization of Butadiene Using Ziegler-Natta Catalysts—Recent Developments," *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, vol. 17, no. 1, pp. 123–139, Jan. 1982.

[28] C. M. Fernyhough, D. Pantazis, S. Pispas, and N. Hadjichristidis, "The micellar behavior of linear triblock terpolymers of styrene (S), isoprene (I), and methyl methacrylate (MMA) in selective solvents for PS and PMMA," *European Polymer Journal*, vol. 40, no. 2, pp. 237–244, Feb. 2004.

[29] R. Kabir *et al.*, "Deformation and orientation behavior of polystyrene-b-polybutadiene-b-poly(methyl methacrylate) triblock terpolymers: Influence of polybutadiene microstructures and the molar masses," *Polymer*, vol. 54, no. 2, pp. 673–684, Jan. 2013.

[30] E. M. Hoàng, N. S. Allen, C. M. Liauw, E. Fontán, and P. Lafuente, "The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. Part 1: Long-term thermal oxidation in the solid state," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 6, pp. 1356–1362, Jun. 2006.

[31] E. T. Denisov and I. B. Afanas'ev, "Chapter 2. Chain Mechanism of Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons. Table 3.11," in *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biochemistry*, Taylor & Francis, 2005, p. 142.

[32] M. Coquillat, J. Verdu, X. Colin, L. Audouin, and R. Nevière, "Thermal oxidation of polybutadiene. Part 3: Molar mass changes of additive-free non-crosslinked polybutadiene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 7, pp. 1343–1349, Jul. 2007.

[33] A. Akbaş, S. Aksoy, and N. Hasırcı, "Effects of thermal ageing on the properties and lifetime prediction of hydroxyl-terminated polybutadiene," *Polymer*, vol. 35, no. 12, pp. 2568–2572, Jun. 1994.

[34] E. F.-J. Rettler *et al.*, "UV-induced crosslinking of the polybutadiene domains in lamellar polystyrene-block-polybutadiene block copolymer films – An in-depth study," *Polymer*, vol. 53, no. 25, pp. 5641–5648, Nov. 2012.

[35] R. Broska, N. C. Billingham, and P. K. Fearon, "Accelerating effect of poly(methyl methacrylate) on rubber oxidation, Part 1: A chemiluminescence study," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, no. 6, pp. 1100–1108, Jun. 2008.

[36] G. Miquelard-Garnier and S. Roland, "Beware of the Flory parameter to characterize polymer-polymer interactions: A critical reexamination of the experimental literature," *European Polymer Journal*, vol. 84, no. Supplement C, pp. 111–124, Nov. 2016.

[37] J.-L. Gardette, B. Mailhot, and J. Lemaire, "Photooxidation mechanisms of styrenic polymers," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 48, pp. 457–470, Dec. 1995.

[38] M. Piton and A. Rivaton, "Photooxidation of polybutadiene at long wavelengths ($\lambda > 300$ nm)," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 53, no. 3, pp. 343–359, Sep. 1996.

[39] J. Kowalonek, "Surface studies of UV-irradiated poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) blends," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 133, no. Supplement C, pp. 367–377, Nov. 2016.

[40] D. E. Roberts, "Heats of polymerization - a summary of published values and their relation to structure," *J. Res. Nat. Bur. Stand*, vol. 44, no. 3, pp. 221–232, 1950.

[41] W. Kaminsky, M. Predel, and A. Sadiki, "Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 85, no. 3, pp. 1045–1050, Sep. 2004.

[42] G. Madras and V. Karmore, "Continuous distribution kinetics for oxidative degradation of PMMA in solution," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 72, no. 3, pp. 537–541, Jun. 2001.

[43] M. Celina, D. K. Ottesen, K. T. Gillen, and R. L. Clough, "FTIR emission spectroscopy applied to polymer degradation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 58, no. 1, pp. 15–31, Jan. 1997.

[44] E. T. Denisov and I. B. Afanas'ev, "Chapter 2. Chain Mechanism of Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons. Table 2.4," in *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biochemistry*, Taylor & Francis, 2005, p. 67.

[45] F. Vilaplana, A. Ribes-Greus, and S. Karlsson, "Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 9, pp. 2163–2170, Sep. 2006.

Chapitre 6
Extension à d'autres couples de matériaux : études en cours et résultats préliminaires

Ce chapitre va principalement présenter des résultats préliminaires pouvant ouvrir des perspectives à ce travail :

Tout d'abord, l'influence des interfaces sur la structuration d'un BCP au sein d'une structure multicouches obtenue par le biais de la coextrusion. Nous décrivons les difficultés rencontrées lors de la caractérisation des films coextrudés où le MAM est confiné avec un homopolymère autre que le PMMA (à savoir le PS et le PC).

Ensuite, l'effet de l'élasticité d'un BCP avec un bloc central élastomère sur la structure multicouche issue du procédé de coextrusion sera discuté. Nous présentons notamment quelques résultats sur l'effet d'écarts de formulation sur la structuration.

Enfin, la caractérisation et structuration d'un autre grade de MAM, ayant une teneur de phase élastomère moins importante que le MAM M53, seront brièvement abordées.

SOMMAIRE

Chapitre 6 Extension à d'autres couples de matériaux : études en cours et résultats préliminaires 179

1 Films coextrudés à différentes interfaces 183

1.1 Films à matrice Polystyrène et Polycarbonate 183

1.2 Caractérisation par microscopie 183

1.3 Caractérisation par SAXS 187

2 Effet de l'élasticité dans un système multicouche 190

3 Les cas du tribloc MAM M52 198

4 Conclusion 200

Références 202

1 Films coextrudés à différentes interfaces

Les structures multicouches étudiées dans les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit ont été réalisées en coextrudant du PMMA VM100 avec du MAM M53 pour confiner ce dernier. Ce BCP ayant deux blocs de PMMA, l'interface créée entre les couches est ainsi constituée de chaînes enchevêtrées entre le PMMA du BCP et celui du VM 100, en créant une troisième couche d'interphase. Dans le cas où la compatibilité chimique entre les deux matériaux est faible, l'épaisseur de cette couche d'interphase diminue (elle varie en première approche de façon inversement proportionnelle à la racine carrée du paramètre d'interaction du Flory-Huggins, χ [1], [2]). L'épaisseur de cette couche d'interphase varie donc pour chaque couple de matériaux en fonction de leur affinité chimique.

Afin d'étudier l'influence des interfaces sur la stabilité du procédé (obtention de couches continues ou non) et la structuration du tribloc au sein des couches, nous avons ainsi choisi d'étudier deux autres homopolymères amorphes.

1.1 Films à matrice Polystyrène et Polycarbonate

Les homopolymères amorphes PS 1340 et PC 121R présentés dans le chapitre 2 de ce manuscrit, ont ainsi été utilisés pour la fabrication de films multicouches afin de confiner le tribloc MAM M53. Le protocole expérimental du procédé de coextrusion mis en place (détaillé dans le chapitre 2) est le même et que celui utilisé pour le couple de matériaux PMMA VM100 et MAM M53. Des films constitués de 513 et 1025 couches alternées ont alors été fabriqués en utilisant respectivement 8 et 9 EMC. Ici, les proportions entre chaque homopolymère et le tribloc sont aussi de $90 - 10\ wt\%$.

1.2 Caractérisation par microscopie

Afin d'identifier les structures multicouches des films obtenus par coextrusion, ceux-ci ont d'abord été caractérisés par AFM. Un exemple de ces caractérisations est montré sur la Figure 6:1.

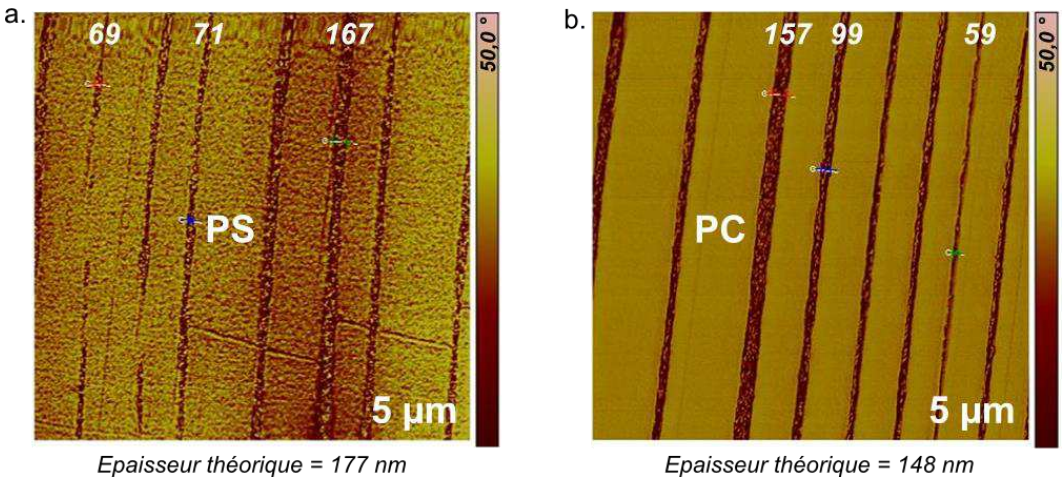


Figure 6:1. Images AFM (phase $5 \times 5\ \mu m^2$) des structures multicouches des couples de polymères (a.) PS 1340 - MAM M53 et (b.) PC 121R - MAM M53. Ces échantillons correspondent à des films produits à 8 EMC et $Dr = 8$. La phase marron correspond aux couches confinées du tribloc. Les épaisseurs théorique et mesurée (en nm) de ces couches sont aussi rappelées.

Les résultats obtenus à conditions équivalentes de procédé (8 EMC et $Dr = 8$) montrent dans les deux cas une inhomogénéité des épaisseurs de couche. On peut même voir apparaître une rupture des couches de MAM M53 au sein du système à matrice PS.

Afin de caractériser la morphologie du BCP au sein des couches confinées, une étape de marquage a alors été réalisée lors de la préparation des échantillons. Suivant le protocole décrit dans le chapitre 2, les échantillons ont été marqués lors d'une exposition par immersion dans une solution aqueuse d'OsO_4. Après exposition, de fines coupes des échantillons ont été ensuite réalisées par ultramicrotomie et mises en grille pour observation au microscope. Des observations MET ont ainsi été réalisées sur ces coupes et les résultats typiquement obtenus sont montrés sur la Figure 6:2.

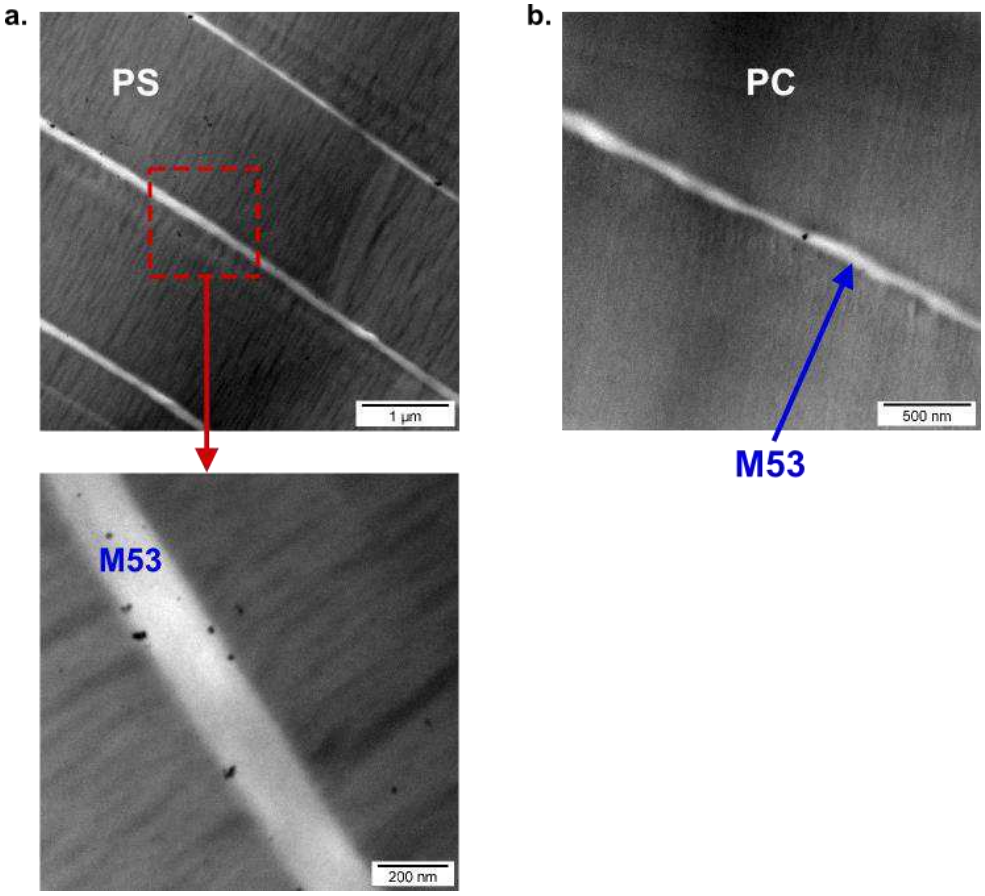


Figure 6:2. Images MET des structures multicouches pour les couples de polymères (a.) PS 1340 - MAM M53 et (b.) PC 121R - MAM M53 après exposition au OsO_4. Ces échantillons correspondent à des films produits à 8 EMC et $Dr = 8$.

L'utilisation de cet agent contrastant a permis dans les deux cas d'observer la structure multicouche du M53 confiné par des couches plus épaisses des deux matrices. Cependant, le contraste le plus important est généré entre la matrice et la matière confinée et non pas entre les différents blocs du M53, ce qui empêche l'identification de la morphologie du BCP au sein des couches par MET.

Un deuxième agent contrastant a alors été utilisé et des échantillons ont été marqués lors d'une exposition par immersion dans une solution aqueuse de RuO_4. Suivant la même procédure de prélèvement de fines coupes, des observations MET ont été réalisées sur ces échantillons et les résultats obtenus sont illustrés par la Figure 6:3.

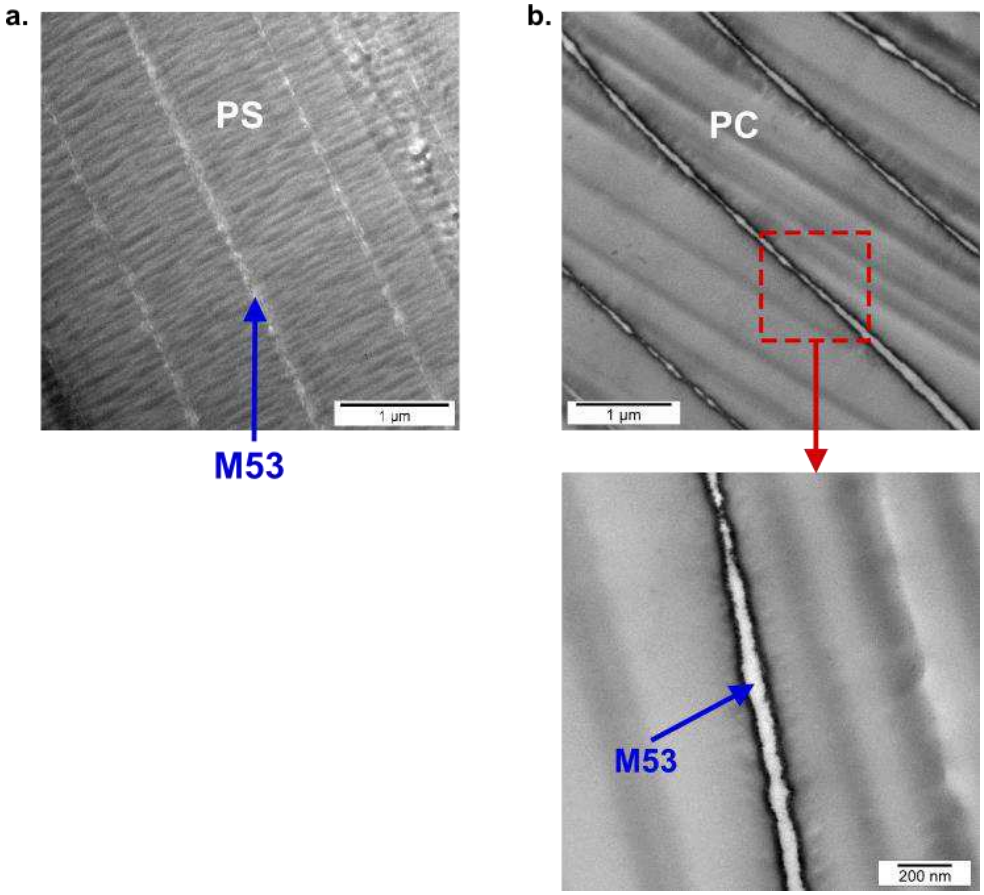


Figure 6:3. Images MET des structures multicouches pour les couples de polymères (a.) PS 1340 - MAM M53 et (b.) PC 121R - MAM M53 après exposition au RuO_4. Ces échantillons correspondent à des films produits à 8 EMC et $Dr = 8$.

Ces résultats montrent que l'utilisation du RuO_4 pour ces deux couples de polymères rend également possible l'observation des couches confinées du M53 mais ne permet pas non plus l'identification des structures auto-assemblées du BCP au sein des couches. Il est cependant possible d'observer sur la Figure 6:3b comment le marquage par RuO_4 permet d'identifier plus en détail une zone d'interphase pour le couple de polymères PC 121R - MAM M53 pouvant correspondre à la phase PBA.

Un troisième agent contrastant a enfin été utilisé avec ce même objectif d'identifier la morphologie du M53 au sein des couches confinées dans ces deux systèmes multicouches. Il s'agit de l'acide phosphotungstique (PTA pour microscopie de chez Sigma-Aldrich, réf. 79690). Il est également utilisé pour augmenter le contraste électronique marquant d'avantage par exemple les groupes esters du PBA, en montrant ainsi des bons résultats sur des systèmes à 100% MAM.[3], [4]

Cette fois, l'exposition se fait directement sur la grille contenant les coupes prélevées par cryo-ultramicrotomie, qui ont été obtenues à une température inférieure à la T_g du bloc PBA afin de ne pas altérer les nanostructures. La grille est donc posée sur une goutte d'une solution de PTA diluée dans de l'eau distillée à une concentration de 2 $wt\%$ pendant 20 minutes.

Les images obtenues au MET sur ces échantillons sont présentées sur la Figure 6:4. Comme précédemment, elles ne permettent pas l'identification nette des morphologies du BCP au sein des couches confinées.

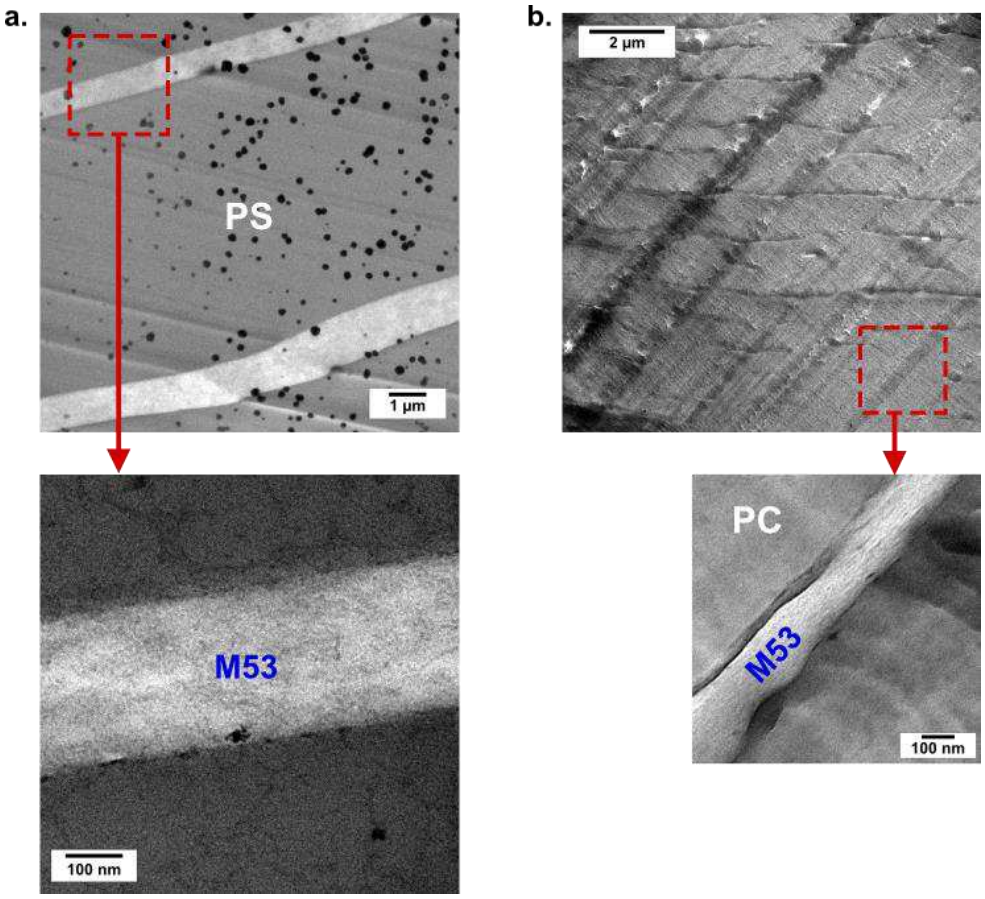


Figure 6:4. Images MET des structures multicouches pour les couples de polymères (a.) PS 1340 - MAM M53 et (b.) PC 121R - MAM M53 après exposition à PTA. Ces échantillons correspondent à des films produits à 8 EMC et $Dr = 2$.

Les caractérisations exposées dans ce paragraphe montrent qu'il est possible d'obtenir des structures multicouches par le procédé de coextrusion en utilisant différentes matrices afin de confiner le BCP M53. Cependant, l'étape de marquage par des agents contrastants les plus couramment utilisés ne nous a pas permis de rendre caractérisable la morphologie du M53 par microscopie à transmission dans ces deux systèmes multicouches.

Afin de poursuivre la caractérisation structurale du M53, des analyses SAXS ont alors été réalisées sur ces films. Nous présenterons par la suite les clichées SAXS obtenus lors de ces analyses.

1.3 Caractérisation par SAXS

Les films multicouches constitués d'une matrice en PS ou en PC confinant le BCP M53 ont été caractérisés par analyses SAXS au synchrotron SOLEIL. La Figure 6:5 montre les clichés SAXS des films PS 1340 - MAM M53 coextrudés à 8 et 9 EMC et à différentes épaisseurs de couche. Les résultats présentés correspondent aux échantillons exposés dans les trois directions de l'espace.

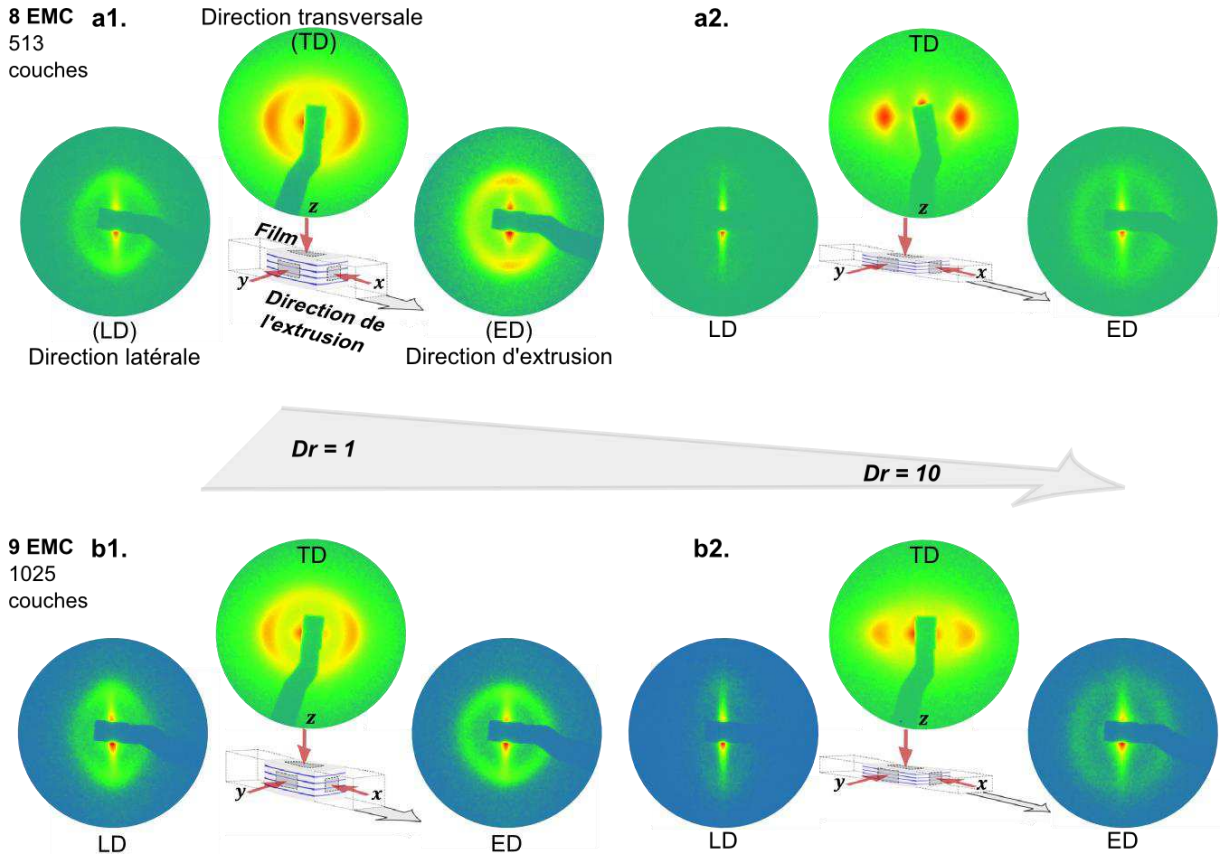


Figure 6:5. Clichés SAXS dans les directions x (direction d'extrusion), y (direction latérale) et z (direction transversale) des films multicouches de PS 1340 et MAM M53. Les clichés en (a.) et (b.) montrent respectivement les analyses des films contenant 513 et 1025 couches, en variant les épaisseurs de couche de la plus épaisse (a1.) (b1.) à la plus mince (a2.) (b2.).

Les micrographies obtenus lors des caractérisations par MET ne permettant pas d'identifier clairement les structures locales du BCP dans ces films multicouches. Il est toutefois possible d'interpréter l'orientation globale de ces nanodomaines par des analyses SAXS. L'analyse des films PS 1340 - MAM M53 montre des résultats similaires à ceux obtenus pour le couple de matériaux PMMA VM100 - MAM M53 (étudié dans le chapitre 3) sur deux des trois directions. En effet, les Figure 6:5a1 et a2 permettent d'observer que dans les directions transversale (TD) et latérale (LD) des domaines allongés sont plus orientés lorsque l'épaisseur de couche diminue. Ces clichés SAXS anisotropes avec des intensités de plus en plus concentrées sur l'axe horizontal pour TD et sur l'axe

vertical pour LD représentent une amélioration de l'orientation des domaines. D'après les Figure 6:5b1 et b2, cette évolution de l'orientation des domaines est présente pour les deux types de films coextrudés de 8 et 9 EMC. Les épaisseurs nominales de couche de ces films, de la plus épaisse à la plus fine, sont respectivement 488 et 89 nm (8 EMC), et 255 et 27 nm (9 EMC).

En ce qui concerne la direction d'extrusion (ED), des clichés isotropes avec des intensités constantes sur 360° conduisant à un cercle bien défini sont communs à tous les films. À la différence des films à matrice PMMA, ici les domaines allongés ne sont pas organisés dans un arrangement hexagonal, ce qui pourrait signifier que pour ce couple de matériaux, les domaines allongés du BCP ne sont pas des cylindres. Toutefois, cette hypothèse n'a pas pu être confirmée dans le cadre de cette thèse.

Les structures multicouches du couple de polymères PC 121R - MAM M53 ont été également analysées par SAXS et les résultats obtenus sont montrés sur la Figure 6:6.

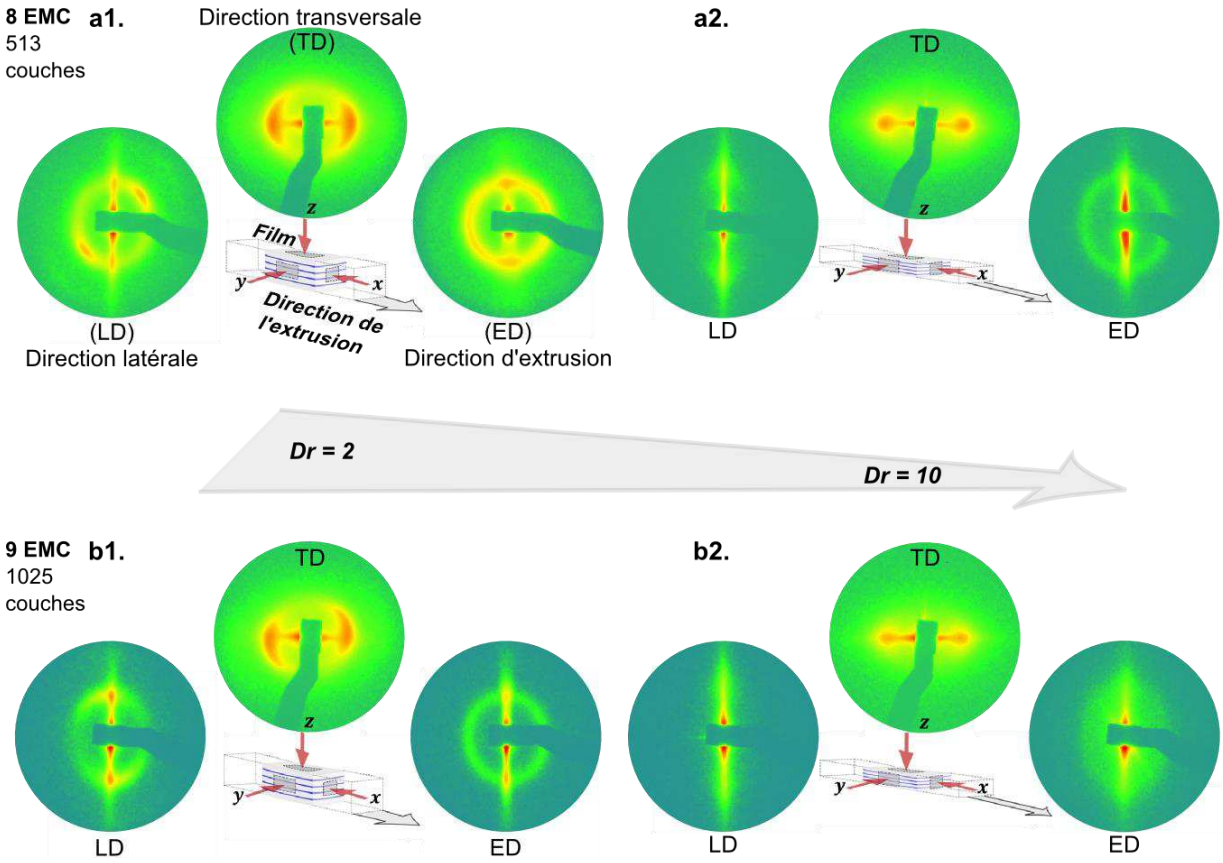


Figure 6:6. Clichés SAXS dans les directions x (direction d'extrusion), y (direction latérale) et z (direction transversale) des films multicouches de PC 121R et MAM M53. Les clichés en (a.) et (b.) montrent respectivement les analyses des films contenant 513 et 1025 couches, en variant les épaisseurs de couche de la plus épaisse (a1.) (b1.) à la plus mince (a2.) (b2.).

Pour ces films, les épaisseurs nominales de couche de la plus épaisse à la plus fine sont respectivement 429 et 97 nm pour 8 EMC, et 232 et 35 nm pour 9 EMC.

L'analyse de ces films montre des résultats similaires à ceux obtenus pour le couple de matériaux PS 1340 - MAM M53 sur les trois directions. Cependant, dans les clichés SAXS de la direction LD une dissymétrie apparaît pour des films contenant les couches les plus épaisses (voir Figure 6:6a1 et a2). Ce comportement pourrait être expliqué par des instabilités d'épaisseurs ou des ruptures de couches dans ce système multicouches. Toutefois, les mesures locales réalisées par microscopie (AFM et MET) sur ces films n'ont pas permis de mettre en évidence ces instabilités.

Des recuits thermiques ont été réalisés sur ces derniers films à une température de $138\,°C$ sous vide pendant 24 heures. Cette température choisie est comprise entre la T_g du bloc PMMA du MAM M53 ($97\,°C$), et la T_g du PC 121R ($146\,°C$). Ainsi, la mobilité des chaînes du M53 est donc possible tout en gardant la structure multicouche du film. Des analyses SAXS ont permis d'observer que sur les directions TD et LD, le comportement de structures allongées n'évolue pas, avec des clichés similaires à ceux obtenus avant recuit. On observe seulement une petite amélioration de la symétrie dans le cliché de la direction LD, comme le montrent les Figure 6:7a1 et b1. Cependant, sur la direction ED, un cliché faisant apparaître une configuration hexagonale après recuit est montré dans les Figure 6:7a2 et b2 (effet plus marqué dans les films à 9 EMC avec 6 taches espacées de 60°), ce qui signifie que les domaines allongés sont réorganisés pendant l'étape de recuit. Il semble donc que pour ce couple de polymères, la morphologie du M53 sous confinement suivi par un recuit thermique est aussi cylindrique. Toutefois, ce résultat reste à ce stade une hypothèse qui devra être confirmée par la suite.

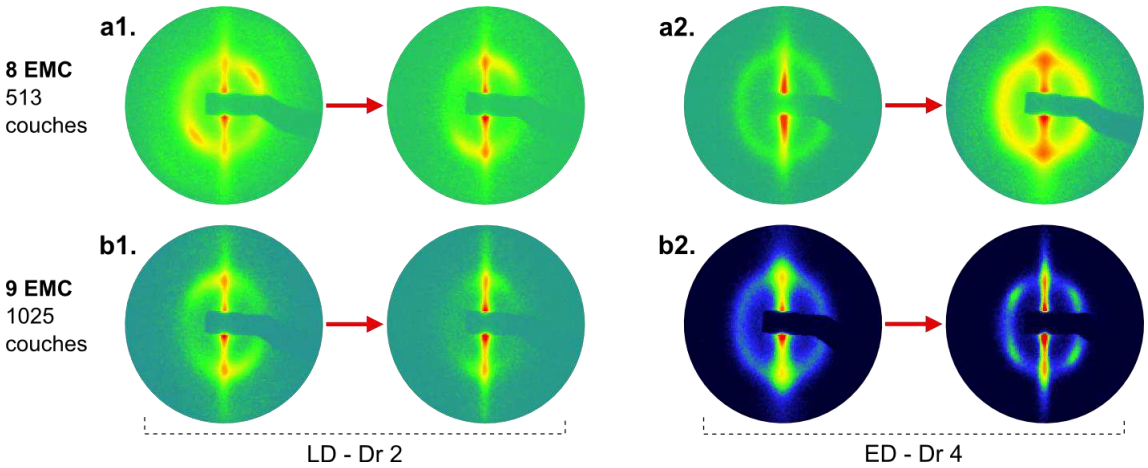


Figure 6:7. Clichés SAXS dans les directions ED et LD des films multicouches de PC 121R et MAM M53 avant et après recuit thermique pendant 24 h. Les clichés en (a.) et (b.) montrent respectivement les analyses des films contenant 513 et 1025 couches, pour des faibles (a1.) (b1.) et intermédiaires (a2.) (b2.) Dr. Les flèches en rouge représentent l'étape de recuit.

Nous allons maintenant présenter quelques résultats concernant l'influence de l'élasticité d'un BCP contenant un bloc central élastomère sur une structure multicouche obtenue par coextrusion. On

discutera comment l'utilisation d'un MAM formulé différemment ne nous a pas permis d'obtenir les structures multicouches souhaitées.

2 Effet de l'élasticité dans un système multicouche

Afin de poursuivre l'étude de l'influence du confinement sur la structuration du MAM M53, une dernière campagne de coextrusion a été réalisée. Pour ce faire, nous avions à disposition un nouveau lot de matière de ce BCP, mis à disposition par Arkema, et nommé par la suite M53n (n, pour nouveau lot), censé être identique aux anciens lots utilisés jusque-là.

Dans la perspective de faire varier l'épaisseur de couche du système multicouche PMMA VM100 - MAM M53n par des paramètres procédé tels que le nombre d'EMC et le taux de tirage (et notamment de se rapprocher d'épaisseurs contenant seulement 1 domaine de BCP), trois autres types de films ont été coextrudés en suivant le protocole expérimental présenté dans le chapitre 2 pour ce couple de matériaux. Les conditions de mise en œuvre utilisées pour la fabrication de ces trois types de films sont les suivantes :

- PMMA VM100 – MAM M53n à une proportion de $70-30\ wt\%$ et en utilisant 12 EMC
- PMMA VM100 – MAM M53n à une proportion de $70-30\ wt\%$ et en utilisant 11 EMC
- PMMA VM100 – MAM M53n à une proportion de $90-10\ wt\%$ et en utilisant 10 EMC

La structure multicouche des films coextrudés à une proportion de $70-30\ wt\%$ et 12 EMC a été caractérisée par AFM. Comme illustré sur la Figure 6:8, on observe des instabilités de rupture de couches produisant des boucles et gouttelettes présentes dans ce système.

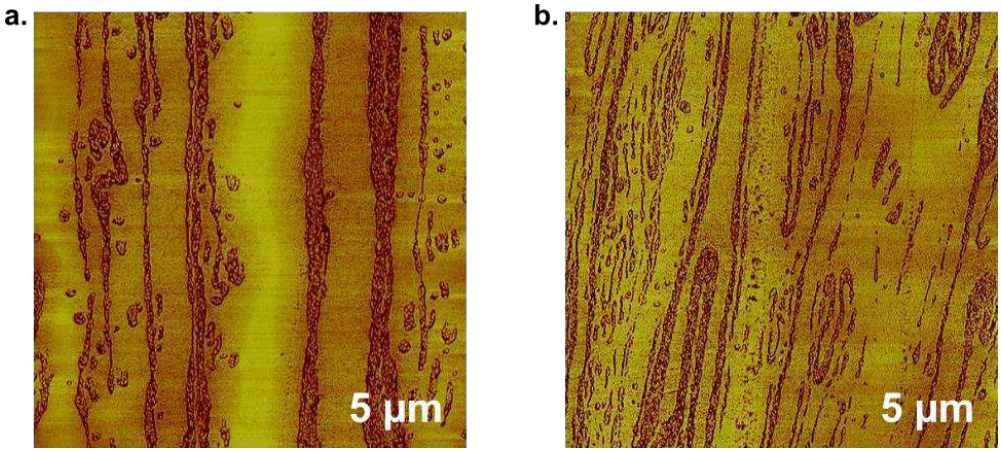


Figure 6:8. Images AFM (phase $5 \times 5\ \mu m^2$) des films coextrudés à partir de PMMA et M53n à (a.) $Dr = 1$ et (b.) $Dr = 2$, montrant des instabilités de rupture des couches.

Pour expliquer ce résultat, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la régularité de la structure multicouche en sortie du bloc de coextrusion, et dans un deuxième temps à celle du tricouche en sortie du bloc de répartition. Nous avons donc tout d'abord enlevé la filière afin de prélever des

échantillons à partir d'un jonc contenant les 8193 couches. Des images de ce jonc ainsi que de son observation au microscope optique après polissage sont présentées sur la Figure 6:9.

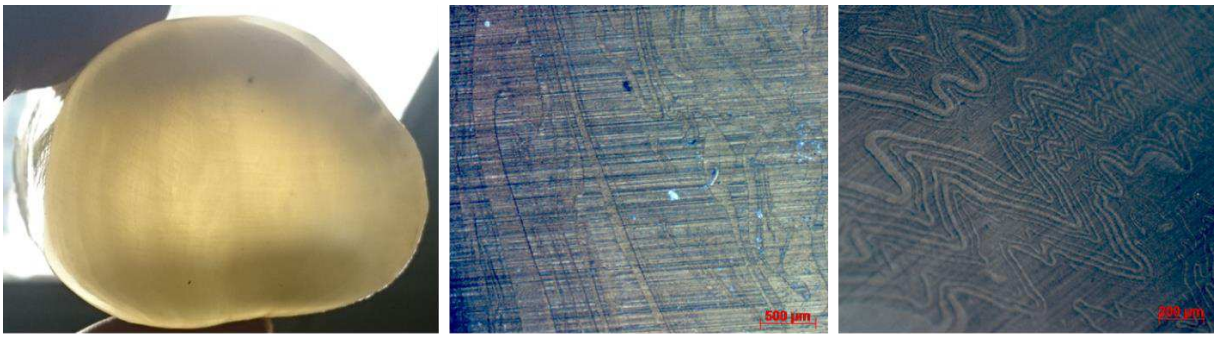


Figure 6:9. (a.) Section transversale du jonc contenant 8193 couches alternées de PMMA et M53n ainsi que (b.) et (c.) des observations au microscope optique de celui-ci.

Ces résultats permettent de constater que les instabilités de ces films observées par AFM, conduisant à des couches brisées et des gouttelettes de taille nanométrique, ne proviennent pas de la filière puisqu'elles sont déjà présentes (à l'échelle micrométrique) à la sortie du bloc de coextrusion. Ce dernier, contenant les 12 EMC, a ensuite été enlevé et des prélèvements du tricouche ont été analysés. La Figure 6:10 montre une image de deux sections transversales de ce tricouche après polissage, l'une de $20 \times 20\ mm^2$ et l'autre de $10 \times 10\ mm^2$ correspondant respectivement à la sortie et l'entrée d'une pièce de couplage entre les deux blocs. Ces images montrent que les instabilités au sein de la structure multicouche découlent de la formation du tricouche A-B-A, qui devrait présenter une forme plus régulière (sections rectangulaires pour les 3 couches).

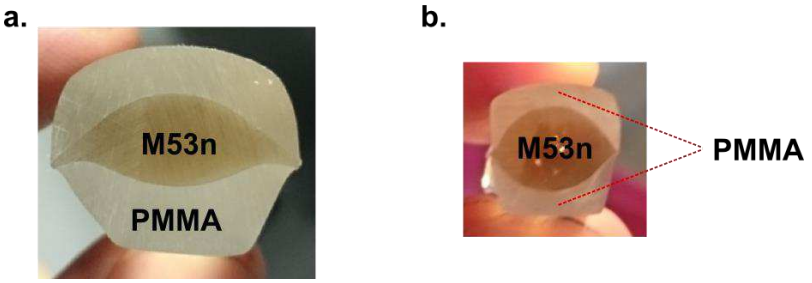


Figure 6:10. Images du tricouche A-B-A constitué du couple PMMA et M53n avec (a.) et (b.) deux sections transversales de tailles différentes.

Des films à cette même proportion mais utilisant 10 EMC ont été aussi coextrudés afin de les comparer avec ceux étudiés dans le chapitre 4 et obtenus avec les mêmes conditions de procédé. La Figure 6:11 permet donc de comparer les structures obtenues à partir des couples PMMA-M53n et PMMA-M53.

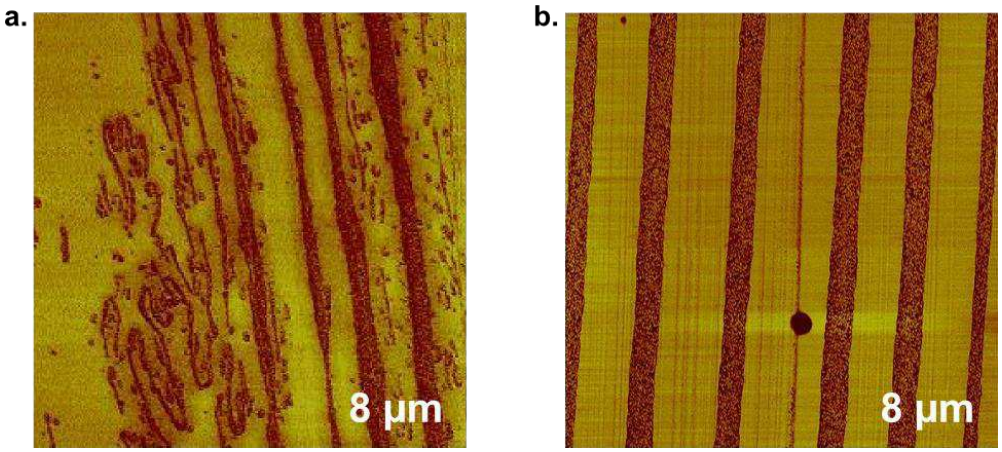


Figure 6:11. Images AFM (phase $8 \times 8\ \mu m^2$) des films coextrudés à conditions du procédé identiques ($70 - 30\ wt\%$, 10 EMC et $Dr = 1$) des couples de matériaux (a.) PMMA et M53n et (b.) PMMA et M53.

En ce qui concerne les deux autres conditions du procédé initialement prévues dans cette campagne ($70 - 30\ wt\%$ à 11 EMC et $90 - 10\ wt\%$ à 10 EMC), des films par coextrusion ont été réalisés avec des résultats similaires à ceux détaillés dans ce paragraphe, ne permettant donc pas d'obtenir des structures multicouches à partir du M53n.

D'autres tests par coextrusion ont alors été effectués sur ce couple de matériaux. Il est ainsi possible de changer la géométrie du tricouche A-B-A afin que le polymère B ait une section transversale plus élargie ($1 \times 20\ mm^2$) que celle plus « carrée » utilisée précédemment. Cette configuration a malheureusement également conduit à une géométrie irrégulière du M53n au sein de la structure tricouche. Cette dernière, comparée avec une géométrie « type » obtenue à partir de PMMA et de PE, est illustrée dans la Figure 6:12. Un dernier test a alors consisté en la génération d'un tricouche de type B-A-B, où le polymère central A est du PMMA et les deux couches du polymère B est du M53n. La structure tricouche obtenue est montrée dans la partie c. sur la même figure. Il semble donc que le bloc de répartition ne parvienne pas à « étaler » convenablement le M53n.

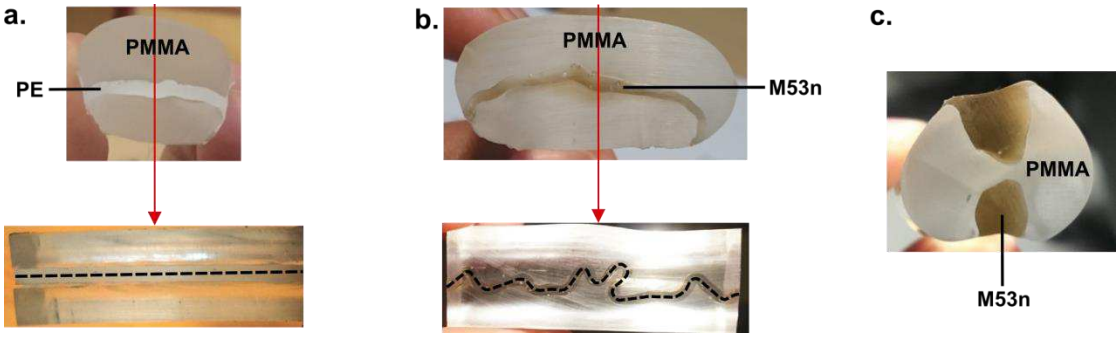


Figure 6:12. Sections transversales de la structure tricouche A-B-A des couples de matériaux (a.) PMMA-PE et (b.) PMMA-M53n ainsi que leurs sections longitudinales indiquées par les flèches en rouge. Les lignes en pointillé représentent respectivement les géométries régulière et irrégulière le long de ceux deux tricouches. (c.) Section transversale du tricouche B-A-B.

Des caractérisations rhéologiques à la température du procédé ont alors été effectuées pour comparer le MAM M53 avec le M53n. La Figure 6:13 montre les viscosités ces deux MAM ainsi que leurs modules de conservation G' et de perte G''.

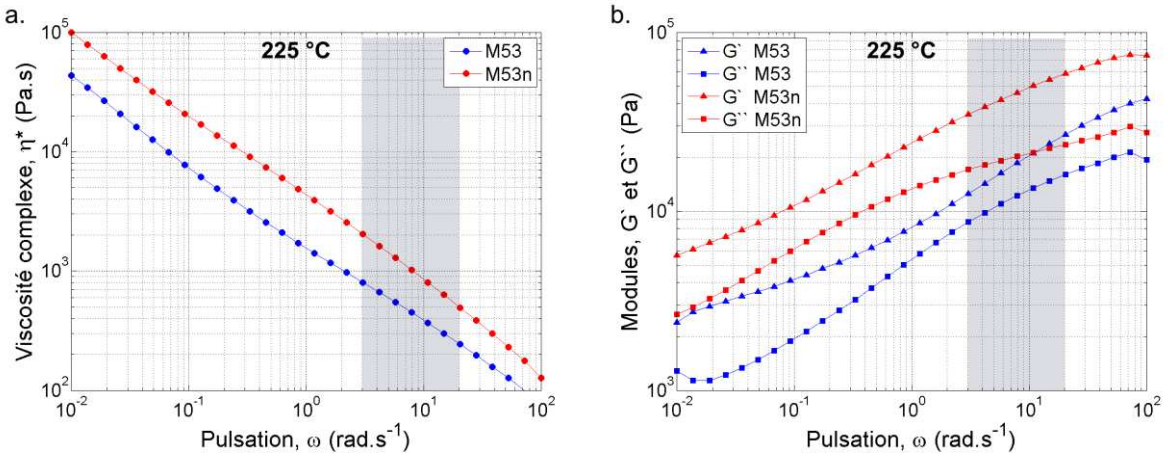


Figure 6:13. Caractérisation rhéologique du M53 et du M53n à $T = 225\ °C$. (a.) Evolution de η^* en fonction de ω et (b.) évolution des modules G' et G'' en fonction de ω. Les zones marquées correspondent aux vitesses de déformation $\dot{\gamma}$ typiques du procédé.

Ces résultats permettent de constater que la viscosité du M53n caractérisée par rhéologie a des valeurs plus importantes que celle du M53 sur toute la gamme de fréquences étudiés. En ce qui concerne la gamme de vitesses de déformation caractéristiques du procédé, les valeurs mesurées de la viscosité sont de $\eta_{\dot{\gamma}min} = 800\ Pa.s$ et $\eta_{\dot{\gamma}max} = 244\ Pa.s$ pour le M53, et de $\eta_{\dot{\gamma}min} = 2\ 030\ Pa.s$ et $\eta_{\dot{\gamma}max} = 494\ Pa.s$ pour le M53n, ce dernier étant donc environ 2 fois plus visqueux.

Le module de conservation G' du M53n, qui caractérise le comportement élastique du matériau, possède lui aussi des valeurs deux fois plus importantes en comparaison au module du M53. Les valeurs mesurées sont de $G'_{\dot{\gamma}min} = 12\ 560\ Pa$ et $G'_{\dot{\gamma}max} = 26\ 850\ Pa$ pour le M53, et de $G'_{\dot{\gamma}min} = 34\ 800\ Pa$ et $G'_{\dot{\gamma}max} = 58\ 900\ Pa$ pour le M53n.

Afin de mieux comprendre l'influence de la viscosité et de l'élasticité sur une structure multicouche, un autre grade plus visqueux de PMMA, le V920T, a alors été utilisé pour coextruder des films avec du M53n. En effet, les viscosités de ces deux matériaux sont similaires et conduisent ainsi à un rapport de viscosité plus proche de 1, comme mesuré entre le couple PMMA VM100 et MAM M53 (Figure 6:14). Cependant, une structure tricouche irrégulière a été aussi obtenue ressemblant à celles exposées précédemment sur la Figure 6:10 et la Figure 6:12, ne permettant donc pas de fabriquer un structure multicouche par coextrusion avec ces deux matériaux.

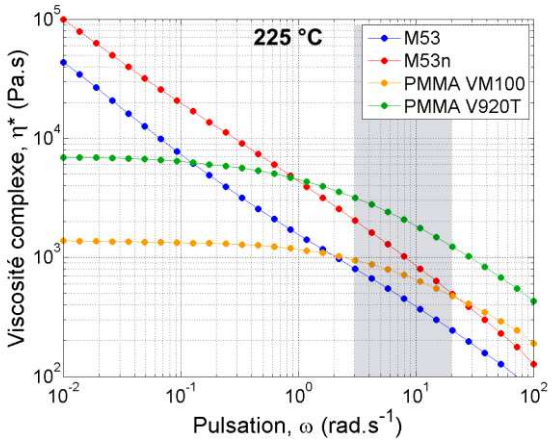


Figure 6:14. Evolution de η^* en fonction de ω des différentes M53 et PMMA utilisés dans cette étude à $T = 225\ °C$. La zone grisée correspond aux vitesses de déformation $\dot{\gamma}$ typiques du procédé.

Un rapport d'élasticité (k) très différent de 1 pour les matériaux coextrudés pourrait également être à l'origine du phénomène d'instabilités des couches (on peut par exemple se référer à la thèse d'Adrien Bironeau[5] sur ces questions d'instabilités de coextrusion). La Figure 6:15 permet d'identifier ces valeurs. Le même code de couleur que celui de la figure précédente est utilisé ici.

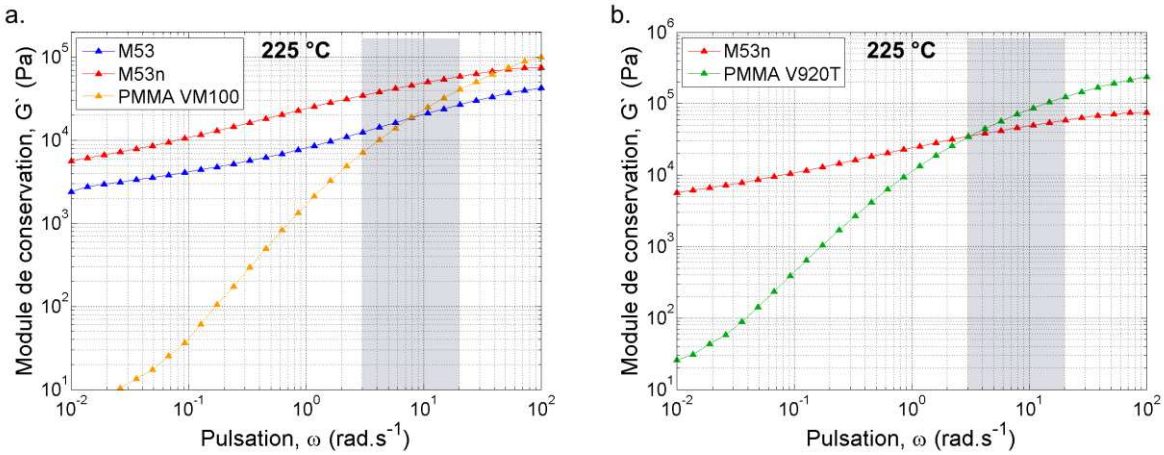


Figure 6:15. Evolution de G' en fonction de ω des différentes matériaux utilisés à $T = 225\ °C$. (a.) M53, M53n et PMMA VM100 pour les premiers tests de cette étude et (b.) M53n et PMMA V920T pour les deuxièmes. La zone grisée correspond aux vitesses de déformation $\dot{\gamma}$ typiques du procédé.

Les rapports de viscosité p et d'élasticité k entre la phase minoritaire et la matrice mesurés lors de cette caractérisation rhéologique à nos matériaux sont récapitulés dans le Tableau 6:1. Les valeurs calculées pour le couple de matériaux PMMA V920T et M53 sont également présentées dans le tableau mais ils n'ont pas été coextrudés puisque leur valeurs p et k sont justement très éloignées de 1.

Tableau 6:1. Mesure des rapports de viscosité et d'élasticité des M53.

Rapports de viscosité ($p = \eta_1/\eta_2$) et d'élasticité ($k = G'_1/G'_2$)										
	1. M53					**1. M53n**				
2. PMMA VM100	p_{min}	0,84	k_{min}	1,76	✔	p_{min}	2,14	k_{min}	4,88	✘
	p_{max}	0,51	k_{max}	0,66		p_{max}	1,04	k_{max}	1,44	
2. PMMA V920T	p_{min}	0,25	k_{min}	0,37	?	p_{min}	0,64	k_{min}	1,02	✘
	p_{max}	0,20	k_{max}	0,22		p_{max}	0,40	k_{max}	0,48	

Pour discuter ces résultats, nous allons brièvement rappeler quelques notions concernant les phénomènes d'instabilités connus dans le procédé de coextrusion classique (typiquement de 2 à 5 couches sans éléments multiplicateurs). Des perturbations liées au procédé telles que des variations de pression ou de débit peuvent être introduites sur le front de matière de base, produisant ainsi un déséquilibre sur l'interface pouvant s'amortir ou se développer dans l'écoulement. On parle d'un écoulement stable lorsque la perturbation est affaiblie et d'un écoulement instable lorsqu'elle est amplifiée.[6], [7] Cependant, il a été observé qu'un écoulement instable est plus facilement créé lors du passage par la filière. Ainsi afin d'éviter ces défauts, il est par exemple possible de réduire le débit, d'augmenter l'entrefer de la filière ou d'augmenter l'épaisseur de la couche externe pour réduire le gradient de vitesse de cisaillement.[8]–[12]

Nous nous placerons dans le cas d'écoulements stables et n'évoquerons que les instabilités d'origines viscoélastiques. Trois types d'instabilités interfaciales ont principalement été identifiées.[11] La première est l'instabilité la plus fréquente et se manifeste sous la forme de chevrons avec des couches d'épaisseurs de l'ordre de 500 à $1000\ \mu m$. La deuxième est l'instabilité de type vague qui crée des ondulations ou paraboles sur toute la largeur du film. L'origine de ce défaut est une épaisseur de couche externe très fine. La dernière instabilité est dite de diffusion et se traduit par la rupture dans la continuité des couches. Elle est présente lorsque le nombre de couches augmente (plus de 100) avec des épaisseurs de couche plus fines (inferieures à $10\ \mu m$).[9]–[11]

Sans rentrer dans le détail, ces instabilités ont pour origine des différences importantes entre la viscosité, l'élasticité, l'épaisseur de couche ou la contrainte critique de chaque matériau coextrudé. Un comportement viscoélastique très diffèrent entre les deux matériaux peut également conduire à un phénomène d'encapsulation.[13], [14] La Figure 6:16 montre deux exemples de ce phénomène, l'un dans un système biphasique et l'autre dans un système multicouche. L'encapsulation peut avoir lieu pour des matériaux avec de viscosités différentes (cas a. de la figure) mais aussi pour des matériaux à isoviscosité lorsque leur élasticité est très différente (cas b. et c. de la figure).

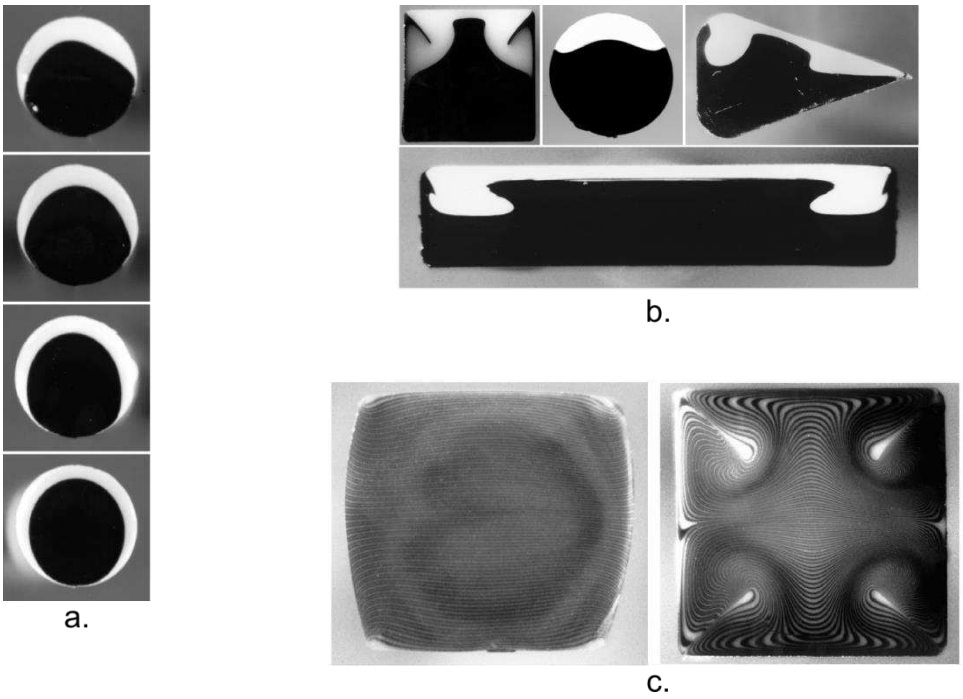


Figure 6:16. Sections transversales d'écoulements à travers de différentes géométries du canal permettant d'observer le phénomène d'encapsulation. (a.) Le cas de viscosités différentes ($p \neq 1$) dans un système biphasique montrant l'évolution de l'encapsulation. (b.) et (c.) le cas d'isoviscosité avec des élasticités différentes ($k \neq 1$) pour des systèmes biphasique et multi(micro)couche de 165 couches respectivement (adaptée de [13]).

Afin de distinguer l'effet visqueux de l'effet élastique, ces travaux se sont intéressés à l'évolution du profil de vitesse entre les couches au sein de l'écoulement. Différents régimes au cours de l'écoulement ont été identifiés. Tout d'abord, une encapsulation visqueuse est dominante avant d'atteindre un état d'équilibre, la composante élastique reste constante tout le long de l'écoulement et devient dominante quand la composante visqueuse atteint sa valeur d'équilibre. On constate donc l'importance de la géométrie de la filière : une encapsulation visqueuse est dominante dans le cas d'une filière de faible longueur, alors que les distorsions d'interface sont contrôlées par la composante élastique dans le cas d'une filière de plus grande longueur.

L'encapsulation est ainsi le résultat d'écoulements secondaires créés en direction normale à la direction d'extrusion produisant des distorsions aux interfaces. Des polymères présentant une élasticité élevée peuvent également produire ces distorsions d'interface en raison de la seconde différence des contraintes normales (par exemple dans un écoulement en cisaillement simple dont le vecteur vitesse est selon la direction x, son gradient selon la direction y et son rotationnel selon la direction z, la seconde différence des contraintes normales est définie par $N_2(\dot{\gamma}) = \sigma_{xx} - \sigma_{zz}$ avec σ_{xx}, σ_{yy} et σ_{zz} les composantes de la partie hydrostatique du tenseur des contraintes).

Ici, il semble bien que cela soit l'élasticité élevée du BCP qui soit la cause principale des instabilités de coextrusion, puisque le couple PMMA V920T / MAM53n présente des rapports de viscosité et

d'élasticité relativement proches de 1, similaires à ceux mesurés pour le PMMA VM100/MAM 53 où l'on avait pu obtenir des couches continues (avec une élasticité moins importante pour ce dernier couple).

Le BCP M53n pourrait alors être un bon candidat pour étudier plus en détails l'effet de l'élasticité (avec $G' \sim 10^5$ ou $k \gg 1$) dans la fabrication d'une structure multi(nano)couche par coextrusion.

Une dernière caractérisation au M53n a été réalisée par GPC. La Figure 6:17 permet de comparer les chromatogrammes du M53 et du M53n.

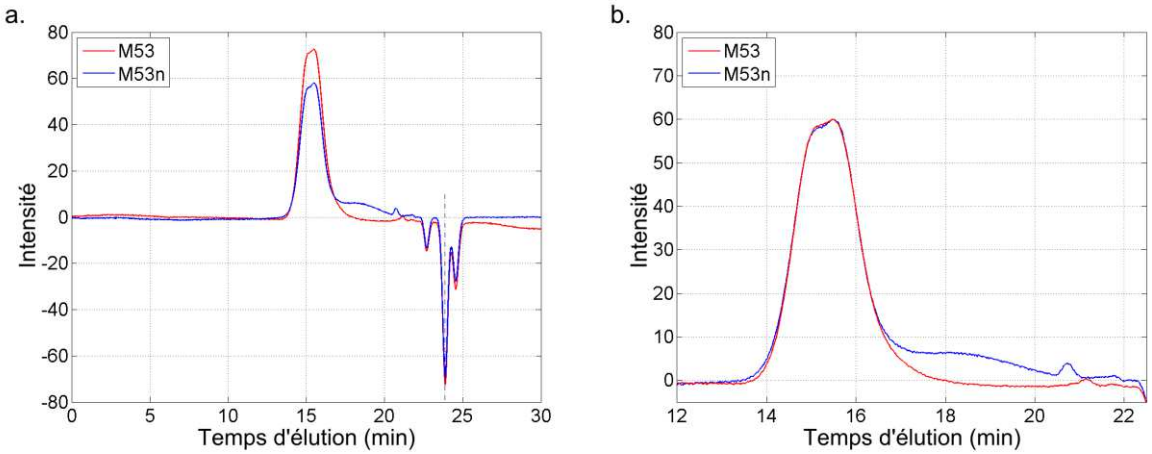


Figure 6:17. Chromatogrammes du M53 et du M53n. (a.) Correction du temps sur tout le spectre et (b) normalisation des pics à une intensité égale à 60, le spectre est montré entre 12 et 22,5 minutes.

Ce résultat permet d'observer qu'un changement dans la formulation dans le M53 original pourrait être la cause de l'augmentation des valeurs de G' dans le M53n. Des tests complémentaires par RMN ^{1}H permettraient d'interpréter de manière plus précise la présence du deuxième pic très élargie dans le cas du M53n et ainsi de mieux d'identifier l'élément responsable d'une élasticité plus importante.

3 Les cas du tribloc MAM M52

La fiche technique du fournisseur donne pour ce tribloc une proportion pour les blocs de 32.5-35-32.5 wt%. Ce BCP a donc un taux de phase élastomère environ 20% moins importante que le tribloc M53 (54 wt% de phase élastomère). Dans un premier temps on effectue une caractérisation rhéologique de ce grade de MAM à la température du procédé, comme illustré sur la Figure 6:18.

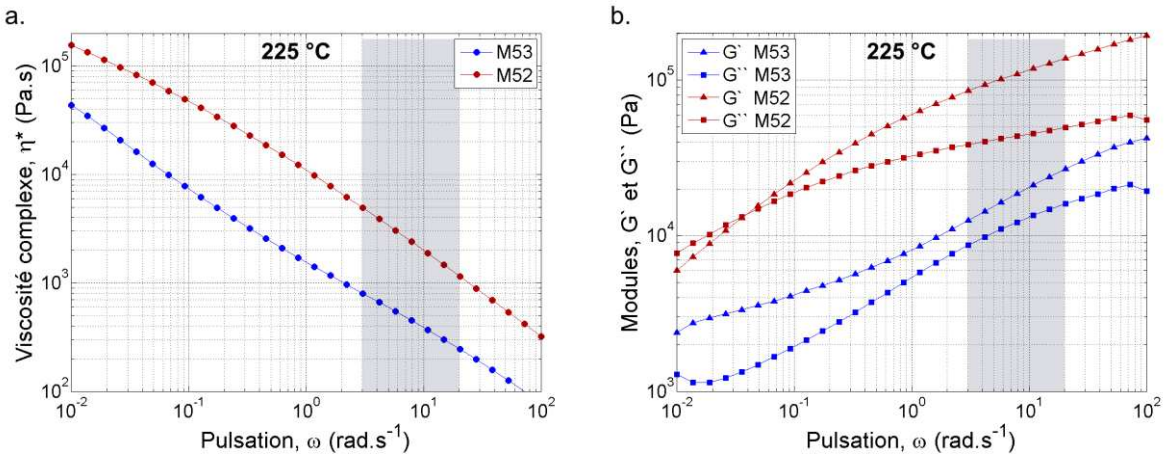


Figure 6:18. Caractérisation rhéologique du M53 et du M52 à $T = 225\ °C$. (a.) Evolution de η^* en fonction de ω et (b.) évolution des modules G' et G'' en fonction de ω. Les zones marquées correspondent aux vitesses de déformation $\dot{\gamma}$ typiques du procédé.

La diminution de la phase molle dans le tribloc conduit à une viscosité et un module de conservation G' beaucoup plus importants que pour le M53 (et même le M53n), rendant a priori ce BCP non coextrudable *via* le procédé multicouches avec les deux matrices en PMMA utilisées précédemment. On a tout de même mesuré des rapports de viscosité p et d'élasticité k entre le M52 et ces deux PMMA et ils sont récapitulés sur le Tableau 6:2.

Tableau 6:2. Mesure des rapports de viscosité et d'élasticité du M52.

Rapports de viscosité ($p = \eta_1/\eta_2$) et d'élasticité ($k = G'_1/G'_2$)				
	1. M52			
2. PMMA VM100	p_{min}	5,17	k_{min}	11,99
	p_{max}	2,40	k_{max}	3,37
2. PMMA V920T	p_{min}	1,55	k_{min}	2,50
	p_{max}	0,93	k_{max}	1,11

On a ensuite réalisé un film par évaporation lente de solvant afin d'identifier la morphologie à l'équilibre thermodynamique de ce BCP. Le film est obtenu à partir d'une solution de BCP dans du chloroforme à une concentration égale à $10\,wt\%$. Apres l'évaporation totale du chloroforme, la caractérisation de la morphologie consiste en la préparation de la surface des échantillons par ultramicrotomie puis en l'observation de celle-ci au microscope AFM. Comme montré sur la Figure 6:19, à l'état massif ce grade de MAM possède une morphologie lamellaire clairement définie à l'équilibre.

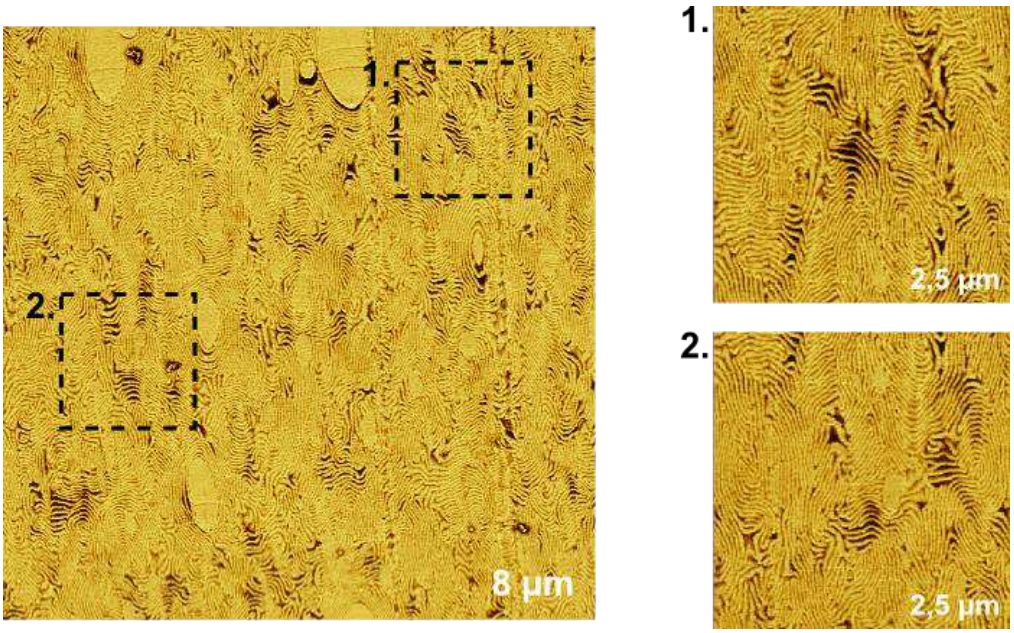


Figure 6:19. Caractérisation de la morphologie lamellaire à l'équilibre thermodynamique du BCP M52 par AFM.

Ce matériau serait donc un bon candidat pour étudier l'effet de la morphologie lamellaire d'un BCP sur les propriétés choc lors d'un mélange « classique » des polymères. Dans le cas d'une structuration multicouches par coextrusion, une matrice ayant des propriétés viscoélastiques semblables au M52 serait nécessaire mais nécessiterait un grand travail d'optimisation des conditions expérimentales, comme évoqué précédemment dans le cas du M53n.

On pourra également envisager l'utilisation du M52 pour des études plus fondamentales, par exemple sur l'effet des interfaces dans l'auto-organisation des morphologies, *via* des échantillons spin-coatés.

4 Conclusion

L'étude de l'influence des interfaces sur la stabilité d'un système multicouche obtenu par coextrusion et sur la structuration d'un BCP tribloc au sein de ces couches a malheureusement suscité quelques difficultés. Notamment la morphologie du tribloc n'a pu être identifiée que sur le système à matrice PMMA (système à « deux phases ») puisque dans les autres deux systèmes (à « trois phases ») le contraste obtenu après marquage n'est suffisamment important entre les blocs du tribloc pour rendre ses domaines observables. L'utilisation d'autres agents contrastants (ou de marquages successifs) permettant un marquage plus sélectif doit être envisagé afin de poursuivre cette étude. L'objectif serait donc d'augmenter la différence entre les densités électroniques au sein du BCP (du bloc PBA par rapport au bloc PMMA, ou vice-versa) tout en conservant la densité électronique de la matrice (PS ou PC) très proche de celle d'un des blocs.

Une deuxième caractérisation par des analyses SAXS a également été réalisée sur ces films (PS et PC) donnant des résultats similaires à ceux obtenus avec les films en PMMA sur les directions LD et TD. L'analyse sur la direction ED est intéressante parce que l'orientation des domaines allongés se fait également dans le sens de l'écoulement mais, à la différence des films en PMMA, ici leur arrangement en configuration hexagonale n'a pas été identifié. Cependant, dans le cas des films en PC la configuration hexagonale est apparue après un recuit thermique indiquant que la morphologie du tribloc au sein des couches semble être également, « à l'équilibre », cylindrique. Toutefois ces résultats ne pouvant pas être confrontés à des micrographies MET, il n'est pas possible à l'heure actuelle, de confirmer cette morphologie cylindrique.

L'étude portant sur l'influence de l'élasticité dans une structure multicouche a permis de mettre en évidence l'importance de l'isoviscosité et de l'isoélasticité entre la matière confinée et la matrice lors du procédé de coextrusion, mais aussi des valeurs absolues d'élasticité. Un tribloc M53 visiblement formulé différemment par rapport aux lots précédents a été utilisé pour fabriquer, sans succès, des structures multicouches par ce procédé. Différentes configurations de la ligne de coextrusion ont été testées afin de comprendre les phénomènes d'instabilités de couches de rupture et d'encapsulation observés. Des analyses par rhéologie et GPC ont permis d'observer des différences entre les M53 d'ancienne et nouvelle formulation.

Finalement, la caractérisation rhéologique et structurale d'un autre grade du MAM contenant une phase élastomère moins importante ont été réalisées. Ce tribloc a une valeur de G' très élevée (de l'ordre de 10^5) ne permettant pas non plus, a priori, de le coextruder en utilisant les homopolymères amorphes de notre étude. La morphologie identifiée pour ce tribloc est plus clairement lamellaire que pour le M53. Sous réserve d'optimiser le procédé multicouche et de trouver un homopolymère possédant les bons niveaux de viscosité et d'élasticité, ce pourrait être un matériau candidat pour étudier plus en détails l'influence de cette morphologie dans la réponse mécanique de films extrudés,

notamment la réponse à des sollicitations de type chocs qui n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de cette thèse. Ce pourrait être également un bon candidat pour pousser plus avant l'étude des effets de l'affinité des polymères aux interfaces sur des systèmes plus modèles (2 ou 3 couches réalisées par spin-coating).

Références

[1] E. Helfand and Y. Tagami, "Theory of the interface between immiscible polymers," *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.*, vol. 9, no. 10, pp. 741–746, Oct. 1971.

[2] F. Saulnier, "Dynamic processes at polymeric interfaces," Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2003.

[3] L. C. Sawyer and D. T. Grubb, "Specimen preparation methods," in *Polymer Microscopy*, Springer, Dordrecht, 1996, pp. 83–173.

[4] A.-V. Ruzette *et al.*, "Molecular Disorder and Mesoscopic Order in Polydisperse Acrylic Block Copolymers Prepared by Controlled Radical Polymerization," *Macromolecules*, vol. 39, no. 17, pp. 5804–5814, Aug. 2006.

[5] A. Bironeau, "Films multinanocouches de polymères amorphes coextrudés : élaboration, caractérisation et stabilité des nanocouches," Paris, ENSAM, 2016.

[6] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, and A. Fortin, "Convective Instabilities in the Coextrusion Process," *IPP*, vol. 16, no. 2, pp. 192–197, May 2001.

[7] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, and J.-F. Agassant, "Convective linear stability analysis of two-layer coextrusion flow for molten polymers," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 121, no. 1, pp. 41–53, Aug. 2004.

[8] R. Ramanathan, W. J. Schrenk, and J. A. Wheatley, "Coextrusion of multilayer articles using protective boundary layers and apparatus therefor," US5269995 A, 14-Dec-1993.

[9] W. J. Schrenk, N. L. Bradley, T. Alfrey, and H. Maack, "Interfacial flow instability in multilayer coextrusion," *Polym Eng Sci*, vol. 18, no. 8, pp. 620–623, Jun. 1978.

[10] C. Dae Han and R. Shetty, "Studies on multilayer film coextrusion II. Interfacial instability in flat film coextrusion," *Polymer Engineering & Science*, vol. 18, pp. 180–186, Feb. 1978.

[11] R. Ramanathan, R. Shanker, T. Rehg, S. Jons, D. L. Headley, and W. J. Schrenk, "Wave Pattern Instability in Multilayer Coextrusion - An Experimental Investigation," *SPE-ANTEC tech. papers.*, vol. 54, p. 224, 1996.

[12] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, and J.-F. Agassant, "Investigation of the interfacial instabilities in the coextrusion flow of PE and PS," *International Polymer Processing*, vol. 18, no. 2, p. Pages 171-178, Jun. 2003.

[13] J. Dooley, "Viscoelastic flow effects in multilayer polymer coextrusion," University of technology, Eindhoven, 2002.

[14] M. A. Multer Arvedson, "Rheological Considerations in Coextrusion," *Journal of Plastic Film & Sheeting*, vol. 1, no. 1, pp. 22–29, Jan. 1985.

Conclusion générale et Perspectives

Un grand nombre de macromolécules aujourd'hui produites classiquement en chimie des polymères font partie de la famille des copolymères à blocs (BCP). Elles présentent la faculté de s'auto-assembler sous certaines conditions pour donner lieu à une grande variété de morphologies nanométriques présentant potentiellement un ordre à grande distance dépendant de leur structure chimique.

Ces travaux de thèse visaient à étudier l'influence de paramètres externes liés aux procédés de mise en forme (rôle des interfaces, du confinement, et des contraintes externes en cisaillement et/ou élongation) sur le phénomène de structuration des BCP, et le lien entre les morphologies obtenues et leur ordre sur les propriétés (notamment mécaniques) du matériau. Pour ce faire, nous avons employé la coextrusion multicouches qui permet non seulement de contrôler le degré de confinement mais aussi la nature des interfaces et d'obtenir ainsi une nanostructuration contrôlée du matériau.

Des triblocs commercialisés pour des applications choc (renfort de matrices thermoplastiques fragiles) ont donc été coextrudés avec différentes matrices amorphes (PMMA, PS et PC) en variant la composition du mélange et les conditions de coextrusion, en faisant varier le nombre de couches finales du matériau ainsi que leur épaisseur théorique. Une caractérisation structurale poussée des matériaux produits a été effectuée en couplant différentes techniques, notamment l'AFM, MET et SAXS. Nous avons ensuite effectué des caractérisations mécaniques pour mieux identifier et comprendre les relations procédé-structure-propriétés de ces matériaux.

Une première étude a consisté en la fabrication de films contenant des couches alternées du tribloc MAM et de l'homopolymère PMMA par le biais de la coextrusion multicouche en faisant varier l'épaisseur de couche confinée entre 30 et $500\,nm$. La morphologie du MAM utilisé, à l'équilibre thermodynamique, à l'état massif et sous forme de film mince a été caractérisée par AFM et identifiée comme étant lamellaire. Étonnamment, la morphologie du MAM obtenue au sein des structures multicouches des films coextrudés a été identifiée cylindrique quelle que soit l'épaisseur de couche. Une dispersité élevée du tribloc, sa masse molaire relativement faible (le situant à proximité de la transition ordre-désordre) ainsi que l'effet du cisaillement et la nature des interfaces pourraient être à l'origine de cette différence de structuration. Le confinement par du PMMA, quant à lui, produit une amélioration dans l'organisation des domaines forçant les cylindres à s'aligner dans le sens de l'extrusion pour adopter une configuration hexagonale. La forte affinité chimique entre la matrice et une fraction de la matière confinée (les blocs externes) pourraient influencer cette organisation. Nous avons également montré que différentes voies de procédé conduisant à des épaisseurs de couches équivalentes modifient légèrement l'arrangement des cylindres en déformant la configuration hexagonale.

Une seconde étude a traité de l'influence de la nano-structuration sur les propriétés mécaniques de matrices de PMMA renforcées par ce même tribloc. Dans cette optique, l'effet du procédé (mélange classique ou multicouches) et de la composition (taux de phase molle) ont été étudiés. Nous nous sommes focalisés sur la composition $70 - 30\ wt\%$ qui donne un taux de bloc PBA au sein des films égal à $16{,}1\ wt\%$, ce qui est une teneur de phase molle adéquate pour améliorer la ductilité du matériau et ainsi la réponse aux chocs de nos films. Des essais en traction uniaxiale ont alors été réalisés sur tous les films. Les résultats montrent principalement que la résistance à la fracture est deux fois plus importante pour les structures multicouches que pour les mélanges standards présentant une morphologie de type « salami ». L'impact du procédé sur le contrôle de la morphologie des triblocs et du matériau renforcé pourrait ainsi augmenter le potentiel applicatif de ces triblocs. Ces résultats devraient être confortés par des analyses à grande vitesse (propriétés de résistance aux chocs).

Une question ouverte est l'impact du procédé sur le copolymère. En effet, les fortes températures, les taux de cisaillement et les temps de séjour importants mis en jeu pourraient impacter la structure chimique de celui-ci (coupures de chaînes et/ou réticulation) et ainsi modifier les capacités d'auto-assemblage. L'impact de la thermo-oxydation sur l'auto-assemblage n'a que peu été étudié dans la littérature. Un troisième travail a ainsi consisté en étudier, à l'échelle macromoléculaire, les conséquences d'une dégradation par thermo-oxydation sur la structuration du SBM, en comparaison à ceux intervenant dans le cas largement étudié du poly(butadiène élastomère) (BR, pour « Butadiene Rubber »), et celui du dibloc modèle PS-*b*-PMMA. Ainsi, il a été montré que la dégradation du SBM peut induire des scissions de chaînes accélérant sa cinétique d'auto-assemblage, mais aussi que pour des degrés de conversion plus élevés, la combinaison de scission de chaînes et de réticulation conduit à une macro-séparation de phases inhibant la génération d'une morphologie structurée à l'échelle nanométrique.

D'autres travaux portent sur l'identification formelle de la morphologie du BCP confiné par une autre matrice amorphe (PS ou PC). Plus délicats à réaliser, ils confirment la nécessité de mieux comprendre le rôle des interfaces « molles » dans l'auto-assemblage. Des études de différents MAM ont été initiées et s'avèrent également prometteuses notamment pour mieux comprendre le rôle de l'élasticité dans la stabilité du procédé de coextrusion multicouches.

En outre, ces travaux ont permis de faire émerger de nouvelles perspectives de recherche.

Tout d'abord, la compréhension du **rôle des interfaces sur la structuration** du MAM doit être approfondie en poursuivant cette étude par des expériences plus modèles, celles utilisant le procédé de coextrusion multicouches s'avérant complexes du point de vue de la caractérisation des échantillons. Pour découpler les effets induits par le cisaillement, une possibilité serait d'obtenir un système constitué de quelques couches nanométriques en les superposant, une à une, et en alternant un film relativement épais (matrice d'un homopolymère) et un film mince de BCP (les épaisseurs de chaque couche allant de la dizaine de nanomètres pour le BCP au micron pour la « matrice » peuvent être facilement atteintes par spin-coating). Ces expériences permettraient de donner une explication plus précise au changement d'une morphologie lamellaire à l'équilibre vers une morphologie cylindrique au sein des couches dans le système PMMA/MAM. D'autres homopolymères différents pourraient aussi être utilisés plus facilement afin de poursuivre cette étude. Cependant, la difficulté réside dans la caractérisation de la morphologie du BCP confiné qui pourrait être réalisée par exemple en couplant de l'AFM à des techniques de diffraction de rayons X du type GISAXS, mieux adaptées aux films (ultra)minces.

Enfin, proposer des matériaux pour des applications haute performance rend nécessaire une **caractérisation plus complète du comportement mécanique** des films. D'autres essais que la traction uni-axiale quasi-statique (ici réalisée à une vitesse de $5\,mm.min^{-1}$) permettraient d'étudier l'effet des structures multicouches obtenues par coextrusion ainsi que celui de l'architecturation du BCP sur la résilience (par exemple en réalisant des essaies à plus grande vitesse) et la ténacité, dont on sait qu'elle est délicate à mesurer pour des matériaux fins.

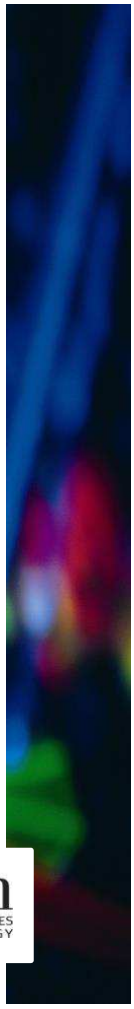
En conclusion, cette étude aura permis de mieux comprendre la structuration des BCP sous forme de films minces et au sein de systèmes multicouche obtenue *via* le procédé de coextrusion, et montré leur (grand) intérêt potentiel pour améliorer le comportement mécanique de polymères amorphes. Nous espérons ainsi avoir apporté des éléments méthodologiques qui permettront par la suite d'aborder le cas d'autres systèmes polymères pour concevoir de nouveaux matériaux industriels, et également avoir convaincu le lecteur de l'intérêt scientifique de l'étude des effets de confinement induits par le procédé sur des matériaux multiphasés.

ARCHITECTURE MULTI-ÉCHELLE DE MATÉRIAUX POLYMÈRES : DE L'AUTO-ASSEMBLAGE À L'ASSEMBLAGE FORCÉ

RÉSUMÉ : Les copolymères à blocs (BCP) sont des macromolécules capables de s'auto-assembler produisant des morphologies bien définies à l'échelle nanométrique. Un certain nombre de leurs propriétés macroscopiques peuvent être largement modifiées par des effets de confinement à l'échelle moléculaire, mais aussi par des effets de cisaillement (l'orientation des structures et donc un comportement mécanique fortement anisotrope). L'une des technologies permettant d'étudier ces effets sur la structuration des BCP est la coextrusion multinanocouches, qui permet de produire à grande échelle des matériaux sous forme de films possédant deux ou plusieurs constituants organisés en milliers de couches alternées ayant chacune une épaisseur nanométrique. À l'aide de ce procédé, des films constitués du tribloc poly(méthacrylate de méthyle-*b*-butyle acrylate-*b*-méthacrylate de méthyle) et des homopolymères polyméthacrylate de méthyle, polystyrène et polycarbonate (ayant donc différentes interfaces) ont été fabriqués en variant la composition du mélange et les conditions de coextrusion afin d'obtenir différentes épaisseurs du film (et donc différentes épaisseurs de couche). Une caractérisation multi-échelle a été effectuée en couplant différentes techniques, notamment AFM, MET (après une étape préalable de marquage) et SAXS. Elle a permis d'identifier les structures locales au sein des couches et de mieux comprendre la relation procédé-structure-propriétés suite à des essais en traction uni-axiale montrant de meilleures propriétés dans le cas de structures multicouches. Une faible stabilité thermique, à de temps comparables à ceux du procédé, a montré une influence sur la structuration de ce type de BCP. Nous avons mis en évidence un changement dans la morphologie du tribloc à partir d'une structure lamellaire, lorsque le matériau se trouve dans un état proche de l'équilibre thermodynamique, vers une structure cylindrique au sein du système multicouche et maintenue, quelle que soit l'épaisseur de couche, à grande distance. La maîtrise des procédés de transformation de matériaux à base de polymère à l'échelle micro ou nanométrique prend ainsi toute son importance afin de mieux contrôler, dans le cas des BCP, la structuration lors d'une production à grande échelle de matériaux hiérarchisés constitués de ces polymères, ce qui influence fortement leurs propriétés macroscopiques.

Mots clés : Nanostructuration, Auto-assemblage, Polymères multiphasés, Multinanocouches

MULTI-SCALE ARCHITECTURE OF POLYMERIC MATERIALS: FROM SELF-ASSEMBLY TO FORCED ASSEMBLY

ABSTRACT: Block copolymers (BCP) have proven to be of great interest, especially for their ability to spontaneously self-assemble in ordered and well-defined nanostructures. Some of their macroscopic properties can be altered by physical effects such as confinement (constraining domains at molecular scale) or shear (predominant orientation of domains with anisotropic mechanical response). Here, the study of these effects over the BCP structuration is achieved by using an industrially scalable technique, nanolayer coextrusion, which allows the fabrication of macroscopic films made of thousands of alternating layers with individual thickness tuned down to a few tens of nanometers. Films are then coextruded using the triblock: poly(methyl methacrylate-*b*-butyl acrylate-*b*-methyl methacrylate) and the polymers : polymethyl methacrylate, polystyrene and polycarbonate (having different interfaces) by varying weight proportions and process parameters to target different layer thicknesses. A multi-scale characterization by coupling different technics as AFM, TEM (after samples staining) and SAXS allowed the local identification of nano-domains and the better understanding of process-structures-properties relation as a result of tensile tests showing improved mechanical behavior for these films. A low thermic stability for comparable process times showed a clear influence over structuration of this kind of BCP. We have observed a change in the triblock morphology from lamellar structures, when it is a close to thermodynamic equilibrium state, to cylindrical structures within the multilayer system which is maintained over long distances indistinct of layer thickness. The well understanding of the process parameters to create polymer-based materials at micro- or nanoscale scale is therefore an important factor in order to control nano-structures during a large-scale production of hierarchized materials consisting of BCP, which could strongly influence their macroscopic properties.

Keywords : Nanostructuration, Direct self-assembly, Multi-phased polymers, Nanolayer coextrusion