
Structuration du SIS-17% et étude

de sa cinétique

Introduction :	101
III.1 Suivi général d'une expérience LAOS :	101
III.1.1 Suivi Rhéologique :	101
III.1.1.1 Etude des balayages en fréquence :	102
III.1.1.2 Détermination du temps de structuration :	105
III.1.2 Suivi par microscopie optique à lumière polarisée (POM) :	108
III.1.3 Méthodologie pour le suivi de la structuration du SIS-17% en SAXS :	111
III.1.3.1 Evolution de la structure vers l'orientation optimale :	111
III.1.3.2 Etude cinétique de la structuration :	115
III.1.4 Etude du passage de la OOT :	119
III.2 Influence de la température appliquée lors d'un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :	124
III.2.1 Influence de la température de traitement sur la cinétique de structuration du SIS-17% :	124
III.2.2 Influence de la température sur la structure finale :	130
III.3 Influence de l'amplitude de déformation appliquée lors d'un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :	132
III.3.1 Influence de la déformation sur la cinétique de structuration :	132
III.3.2 Influence de la déformation sur la structure finale :	141
III.4 Influence de la fréquence appliquée lors d'un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :	145
III.4.1 Influence de la fréquence sur la cinétique de structuration :	145
III.4.2 Influence de la fréquence sur la structure finale :	149
III.5 Autres méthodes thermomécaniques permettant la structuration du SIS-17% :	151
III.5.1 Structuration pas Short-Time-Shear (STS) :	151
III.5.2 Structuration par Impulsion :	154
Conclusions :	157

Introduction :

Cette partie de notre étude va être consacrée au comportement sous cisaillement du SIS-17%. Les changements nano-structuraux induits par l'application de cette contrainte extérieure contrôlée, ainsi que leurs cinétiques associées, vont être étudiés par trois différentes techniques : la rhéologie, la microscopie optique et le rheo-SAXS. Le cisaillement oscillatoire de forte amplitude (Large-Amplitude-oscillatory-Shear « *LAOS* ») sera principalement utilisé. L'influence des trois paramètres thermomécaniques d'un traitement *LAOS* que sont la température, l'amplitude de déformation ainsi que la fréquence de sollicitation, tiendra une place dominante dans cette partie. Le passage de la *OOT* de matériaux structurés sera également abordé. Enfin nous étudierons la structuration par cisaillement de courte durée (Short-Time-Shearing « *STS* ») et discuterons de résultats singuliers obtenus par une méthode que nous nommerons « structuration par impulsion ».

III.1 Suivi général d'une expérience LAOS :

III.1.1 Suivi Rhéologique :

La suite d'expériences généralement menée en rhéologie est constituée de trois étapes :

1. un premier balayage en fréquence afin de caractériser le comportement rhéologique du matériau à l'état initial,
2. un traitement de forte déformation pouvant être un cisaillement oscillatoire de forte amplitude (*LAOS*) ou quelquefois un cisaillement de courte durée (*STS*) afin d'orienter la morphologie par cisaillement simple,
3. un second balayage en fréquence pour déterminer l'effet du traitement mécanique sur la rhéologie du matériau, dans le but d'en tirer des conclusions en termes de modification de nanostructure.

Au vu des résultats obtenus lors de la caractérisation de ce copolymère, la gamme de températures pour laquelle nous espérons pouvoir orienter la morphologie cylindrique

hexagonale initiale est de 90 °C à 160 °C. Pour ce premier exemple, une température de 140 °C est choisie. Deux raisons justifient ce choix : une T_g du polystyrène amplement dépassée pour être certain que les deux domaines soit liquides, et une certaine distance à la T_{OOT} montrant un comportement rhéologique « simple ».

Concernant les conditions de cisaillement, le LAOS est ici utilisé. Une déformation de 100 % est appliquée à une fréquence de 1 rad/s. Ces choix sont basés sur des valeurs classiques vues dans la littérature et bien entendu la fréquence est choisie de sorte que le temps entre chaque cycle soit supérieur au temps de relaxation du copolymère. Le temps d'expérience sera de 900 s. Cette expérience sera donc notée : LAOS-140 °C ; 100 % ; 1 rad/s ; 900 s.

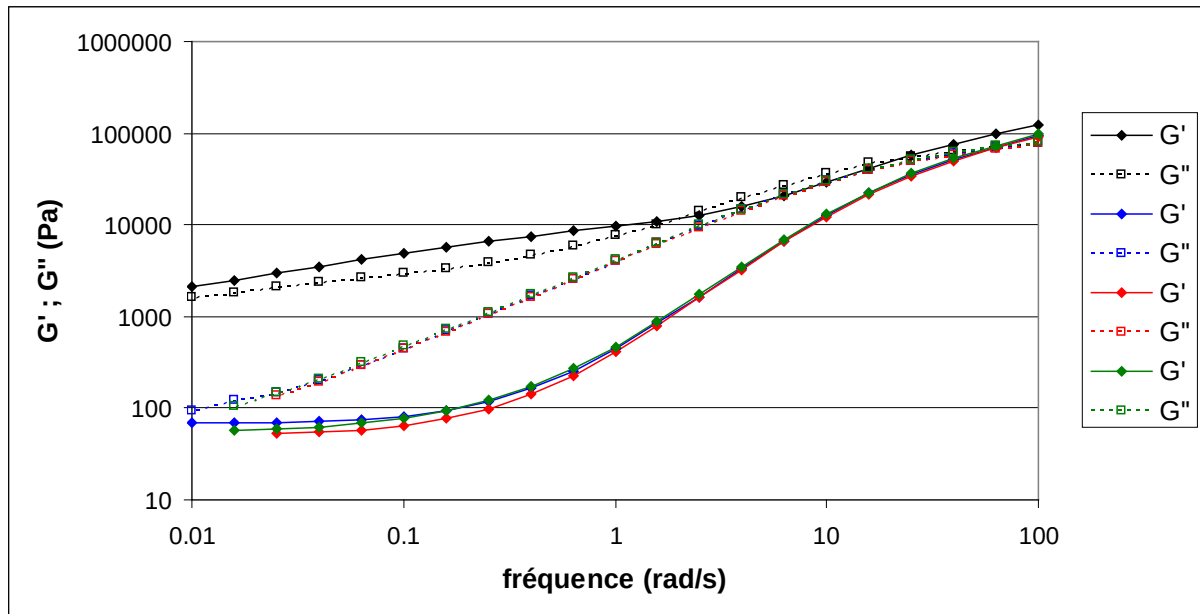
La géométrie cône/plan (Chapitre II) est utilisée tout au long de cette étude.

III.1.1.1 Etude des balayages en fréquence :

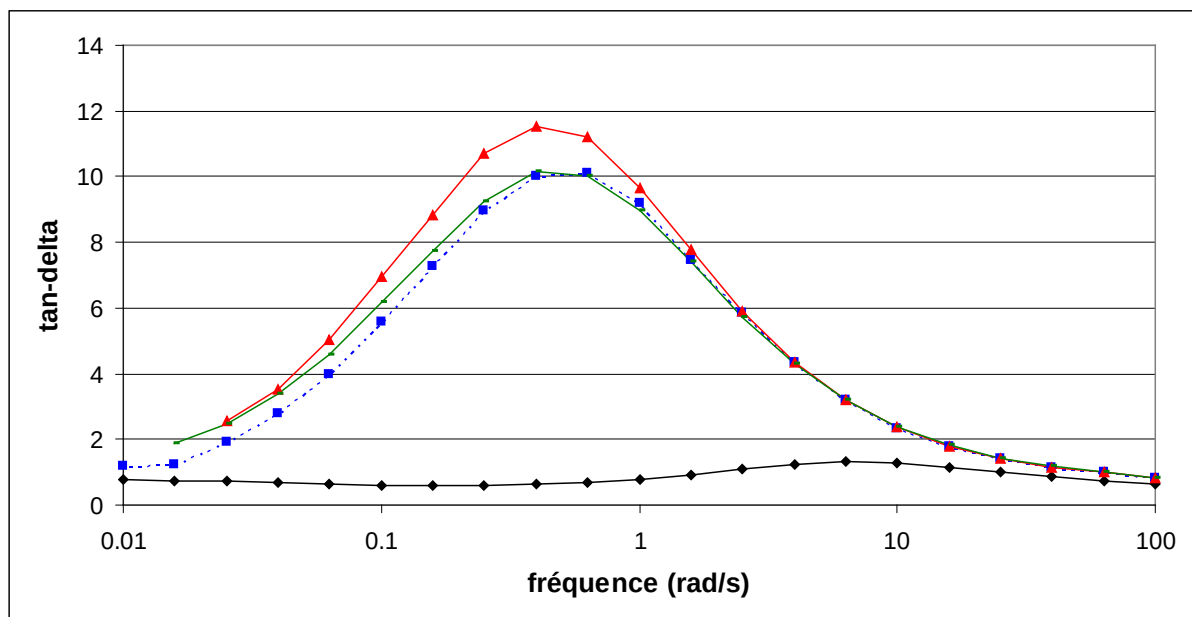
Dans un premier temps regardons l'effet de ce traitement LAOS sur le comportement rhéologique du SIS-17% lors d'un balayage en fréquence, de 100 rad/s à 0.01 rad/s, à 5 % de déformation. La figure III.1 montre les balayages en fréquence obtenus avant et après le LAOS.

Nous pouvons voir que le traitement LAOS modifie le comportement rhéologique du copolymère. Deux grands changements sont visibles : la disparition du croisement entre le module conservation G' et le module de perte G'' aux alentours de 1 rad/s et une chute de plus d'une décade de G' et G'' notamment aux faibles fréquences. Sur les courbes de tan-delta (qui est le rapport G'/G''), cela se traduit par une amplitude de pic très importante. Il est important de noter que les expériences sont répétables. En effet les courbes de G'' correspondantes aux trois expériences post-LAOS sont superposables et on ne remarque qu'une légère différence concernant celles de G' aux basses fréquences.

Le but du LAOS est d'orienter macroscopiquement les cylindres dans la direction de l'écoulement. Bien entendu, ce balayage en fréquence ne permet pas à lui seul de conclure à cet alignement. Cependant cette modification du comportement rhéologique en est une bonne indication.



a)



b)

Figure III.1 : Balayages en fréquence d'un SIS-17% à 140 °C ; 5 % de déformation. En noir à l'état initial. En rouge, bleu et vert après un traitement LAOS ; 100 % ; 1 rad/s ; 900 s.

a) modules ; b) tan-delta

Afin de confirmer que le changement de comportement rhéologique correspond bien à une orientation des cylindres, appuyons nous sur des clichés TEM. Un échantillon a donc été préparé à l'aide du rhéomètre grâce à un traitement thermomécanique similaire. Puis l'échantillon, préalablement coupé à froid, est observé en TEM suivant le plan (S_d ; T_d). La Figure III.2 montre les résultats obtenus.

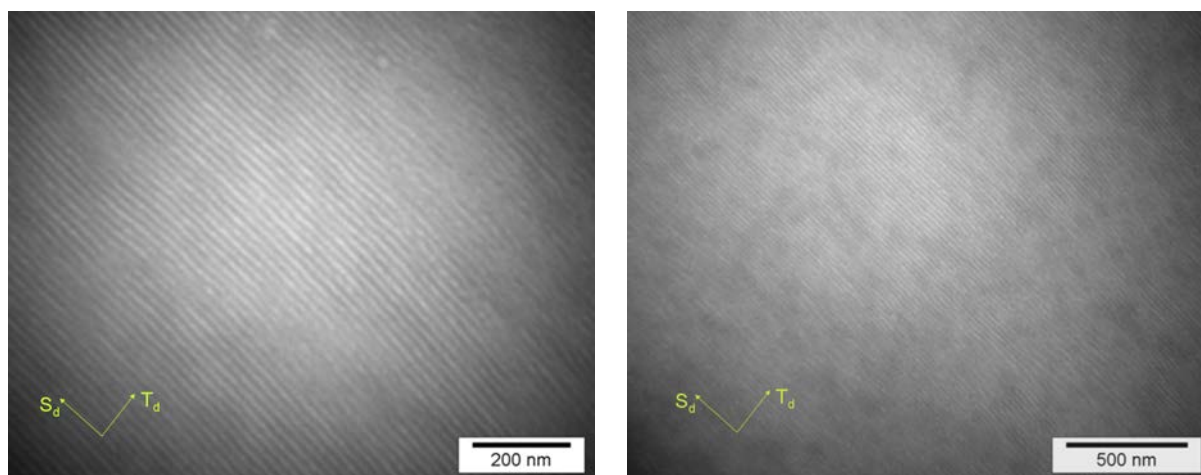


Figure III.2 : Clichés TEM d'un SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 140 °C ; 100 % ; 1 rad/s ; 900 s, observation dans le plan (S_d ; T_d), plan de cisaillement.

Dans le chapitre II, nous avons montré que le SIS-17% à l'état initial présente une morphologie cylindrique hexagonale (*HEX*) localement organisée et aléatoirement orientée. Si l'on regarde maintenant les clichés ci-dessus, on remarque une nette orientation des cylindres dans la direction du cisaillement et ce, sur une échelle de plusieurs μm .

Ce résultat montre que ce traitement LAOS conduit à une orientation que l'on peut qualifier de macroscopique. Il apparaît donc que les modifications de comportement rhéologique sont bien le fait de l'orientation des cylindres.

Pour expliquer les variations de G' et G'' , considérons la Figure III.3 a). Ce schéma représente l'échantillon dans son état initial, localement organisé mais aléatoirement orienté. On peut, dans cette configuration, apparenter la phase styrène à un réseau percolant. A 140 °C, la phase PS se trouve relativement rigide alors que la phase PI est de faible viscosité. Ainsi le comportement est similaire à celui d'un réseau tridimensionnel. Ce réseau, à la manière de charges percolées dans une matrice polymère, entraîne une stabilisation de G' qui reste supérieur à G'' lorsque la fréquence diminue.

Suite à l'orientation des cylindres par le cisaillement, le polymère se retrouve tel que schématisé Figure III.3 b). Le réseau disparaît et le comportement tend plutôt vers celui d'un matériau rigide (PS) dispersé en série avec une phase liquide (PI), c'est-à-dire celui d'un liquide viscoélastique chargé.

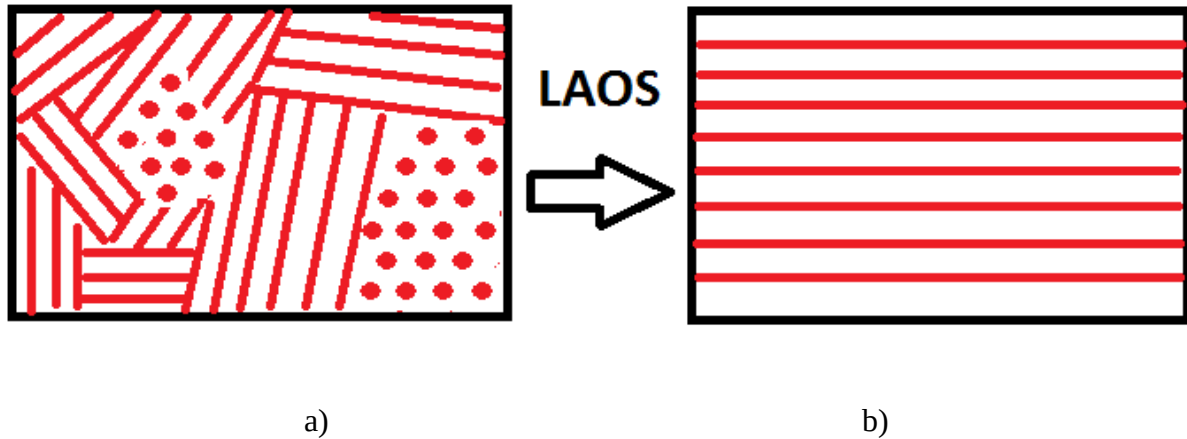


Figure III.3 : Schématisation du copolymère à l'échelle de quelques centaines de nanomètre. En rouge se trouve les domaines riches en styrène et en blanc les domaines riches en isoprène.

a) SIS-17% à l'état initial. b) SIS-17% orienté par un traitement LAOS.

On aboutit ainsi à un comportement proche d'un solide pour le matériau non orienté alors que le matériau orienté adopte un profil rhéologique plus proche d'un liquide qui dans le cas idéal, présenterait un module complexe donné par l'équation III.1.

$$\frac{1}{G^*} = \frac{\varphi_s}{G_s^*} + \frac{1-\varphi_s}{G_I^*} \quad (\text{III.1})$$

Il faut cependant préciser que dans notre cas, ce comportement liquide n'est pas totalement atteint puisque, sur la Figure III.1.a, un sous plateau apparaît nettement aux basses fréquences sur la courbe de G' . Ce sous plateau montre la persistance d'un réseau percolant après le LAOS.

III.1.1.2 Détermination du temps de structuration :

Nous avons vu qu'effectuer un balayage en fréquence après un traitement LAOS nous permet d'observer un changement de comportement rhéologique attestant d'une modification

nanostructurale. Il est également possible d'enregistrer l'évolution du module complexe mesuré durant le LAOS. D'ailleurs, bien que les déformations appliquées soient très importantes, hors du domaine linéaire, les mesures de G^* restent valables car nous utilisons une géométrie cône/plan. La Figure III.4 décrit l'évolution de G' et G'' durant les 900 s de sollicitation à 100 % ; 1 rad/s.

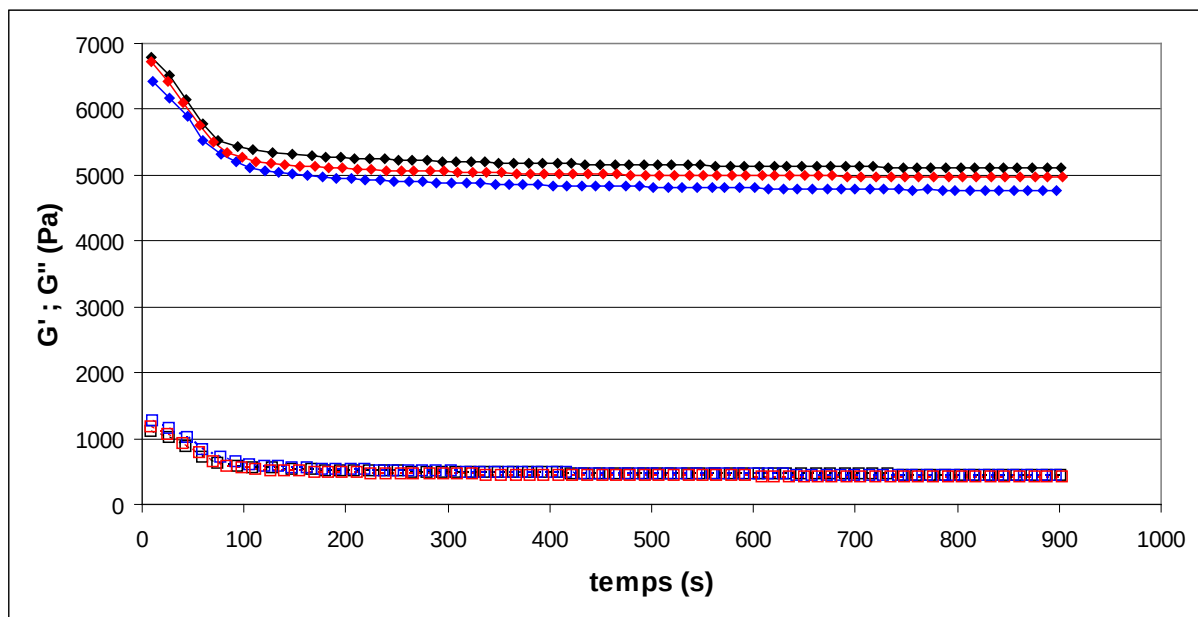


Figure III.4 : Evolution de G' (symboles vides) et G'' (symboles pleins) durant des LAOS à 140 °C ; 100 % de déformation ; 1 rad/s durant 900 s.

Ainsi, on observe une chute de G' et G'' dans les 200 premières secondes, cette chute étant plus importante pour G'' .

Cette baisse des modules est le fait de l'alignement des cylindres dans la direction du cisaillement. Ce résultat est en accord avec les balayages en fréquences effectués durant et après le LAOS (Figure III.1).

On remarque également qu'il est possible d'obtenir un temps de structuration. En raison d'une baisse plus marquée pour G'' , nous nous baserons sur l'évolution ce module dans la suite de notre étude. Le temps de structuration est défini comme le temps nécessaire à l'obtention de la structure finale du matériau. Nous verrons par la suite que cette structure peut être variable suivant les conditions de cisaillement utilisées.

Nous évaluerons le temps de structuration grâce à l'intersection de la tangente de plus grande pente et de la tangente finale. Un exemple est montré sur la Figure III.5. Dans cet exemple, le temps de structuration est d'environ 100 s.

Pour cet exemple on remarque également que le maintien du *LAOS* après la fin de structuration ne semble plus affecter les modules. Nous pouvons en conclure que le temps de cisaillement, dans la limite où le temps de structuration est atteint, ne sera pas un paramètre clef de l'étude rhéologique.

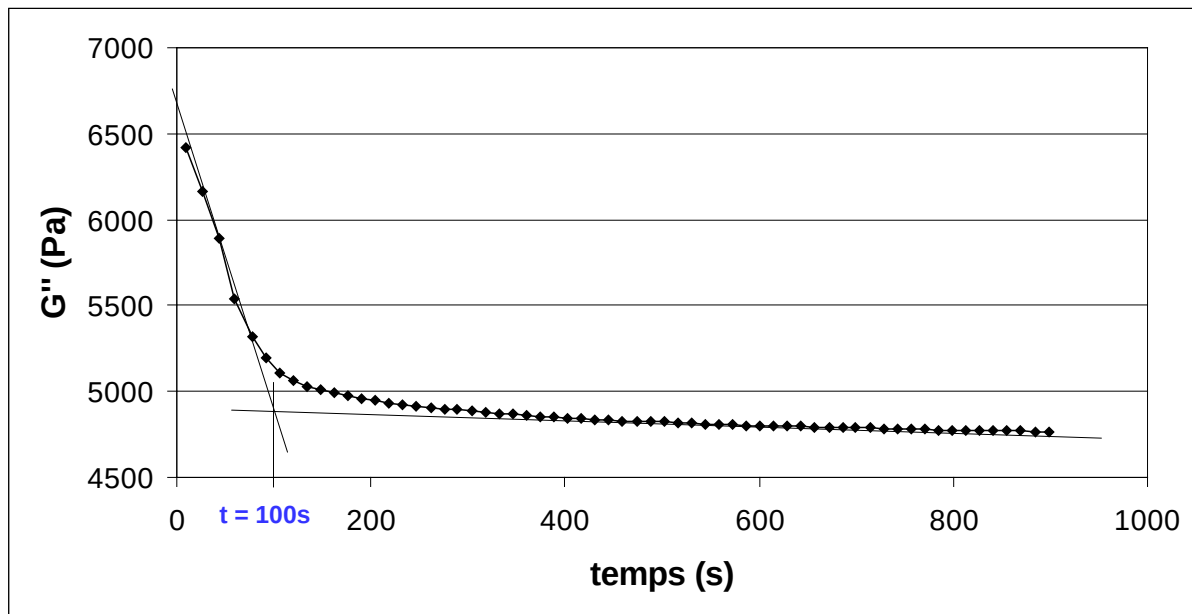


Figure III.5 : Evaluation du temps de structuration du copolymère SIS-17% mesuré en rhéologie.

Par ailleurs, on peut montrer que les structures cylindriques hexagonales orientées macroscopiquement par cisaillement sont stables dans le temps. La Figure III.6 montre des balayages en fréquences obtenus avant traitement *LAOS*, juste après un traitement *LAOS* et enfin, après le *LAOS* suivi d'un maintien à 140 °C pendant 30 minutes. On montre ainsi que les structures cylindriques orientées par le *LAOS* restent stables à 140 °C. On pourra donc facilement conserver cet état dans les échantillons que nous préparerons par la suite en vue d'expériences *post-mortem*.

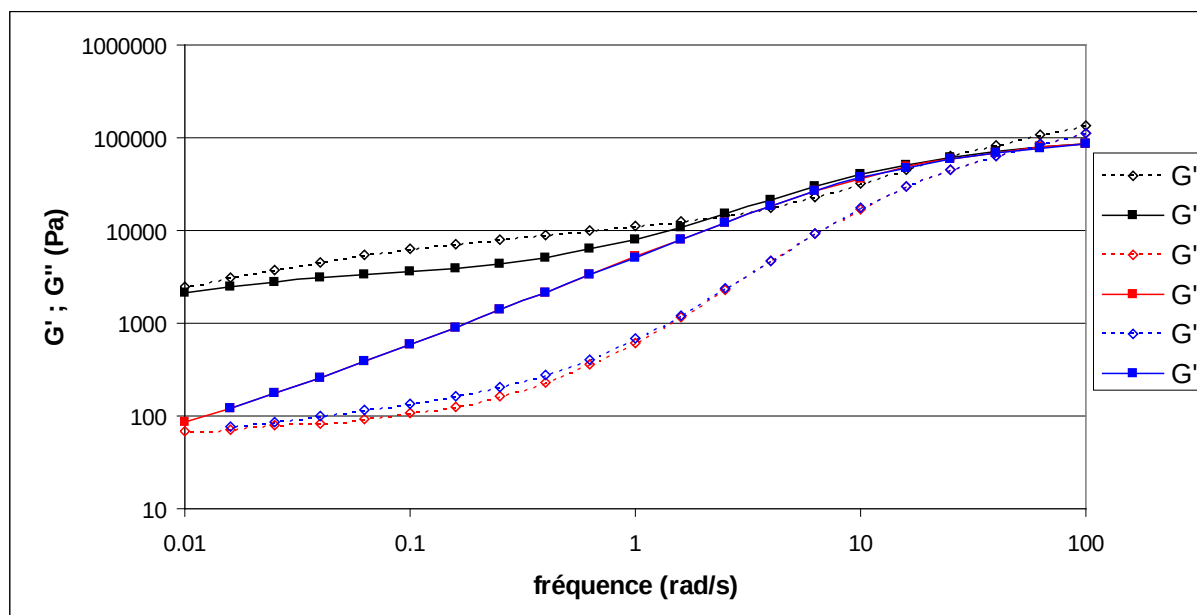


Figure III.6 : Balayage en fréquence à 140 °C ; 5 % de déformation, pour un SIS-17%. En noir : à l'état initial. En rouge : après un LAOS 100 % ; 1 rad/s. En Bleu après 30 min d'isotherme post-LAOS.

On remarque que les courbes bleues et rouges tant pour G' que pour G'' sont superposées. Un maintien à 140 °C ne modifiera pas la structure de notre matériau. On en conclut que le SIS-17% est stable dans le temps et donc ne subira pas de réorganisation structurale.

Ce résultat est de bon augure concernant la récupération des échantillons en vue d'expériences post-mortem.

III.1.2 Suivi par microscopie optique à lumière polarisée (POM) :

Cette partie va décrire l'utilisation d'une deuxième technique pour suivre le comportement sous cisaillement du SIS-17%. Le dispositif expérimental utilisé est basé sur le couplage d'une platine de cisaillement et d'un microscope optique équipé de polariseur et analyseur croisés (POM). Il faut, de plus, noter que les polariseur et analyseur sont orientés à 45 ° par rapport à la direction de cisaillement. La Figure III.7 montre le schéma du montage que l'on nommera par la suite « rheo-POM ».

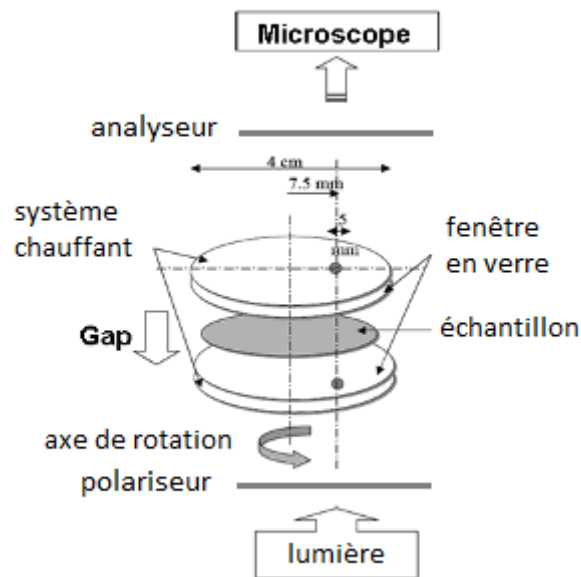
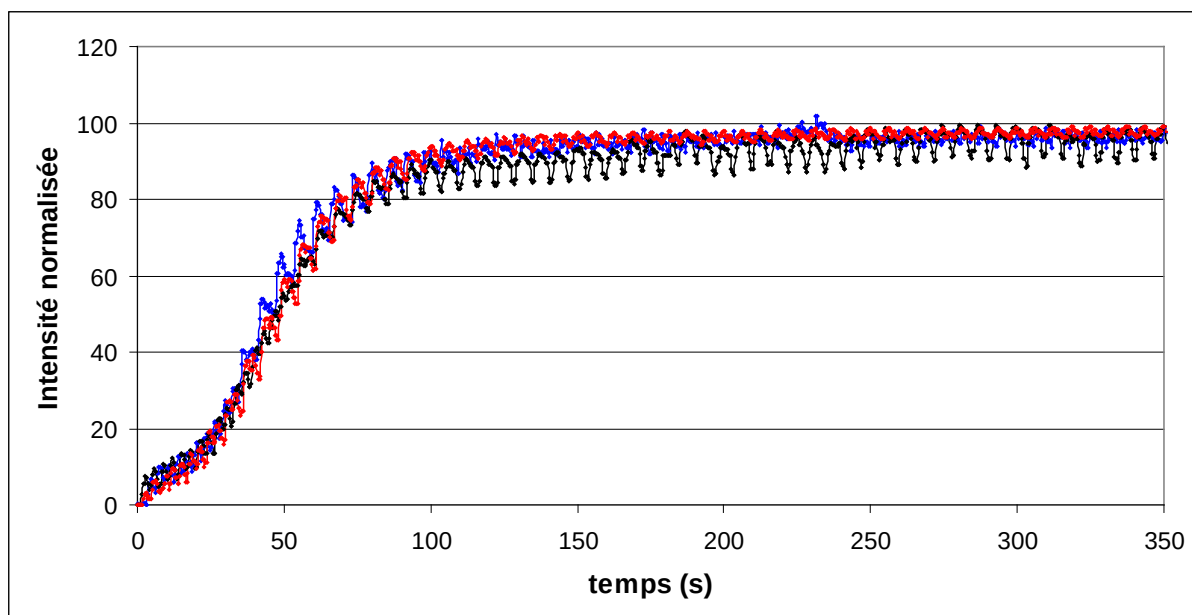


Figure III.7 : Schéma du montage utilisé lors des expériences rheo-POM.

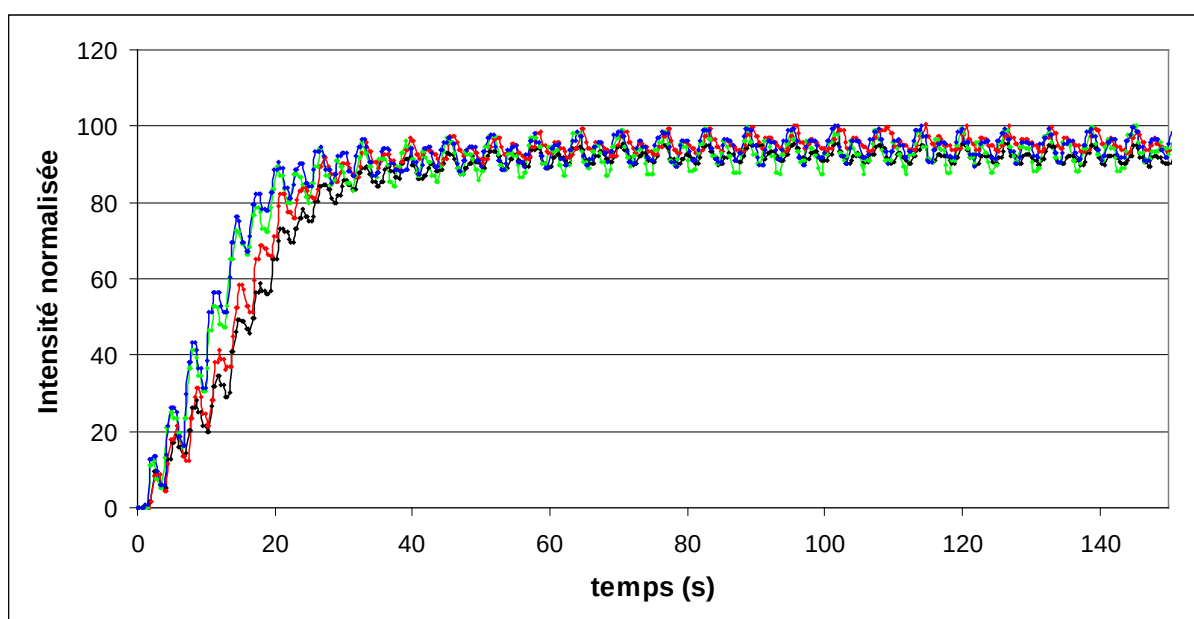
Ce montage permet d'enregistrer l'intensité lumineuse transmise par un échantillon. Cette intensité est liée à la biréfringence du matériau, autrement dit à l'anisotropie qu'il peut présenter. Ainsi l'alignement des cylindres dans la direction du cisaillement est détectable et l'intensité est d'autant plus forte que les cylindres sont bien alignés. Il est donc possible de suivre la cinétique de l'évolution de l'orientation des cylindres, lors d'un traitement thermomécanique appliqué par la platine de cisaillement.

Cette technique permettra de compléter les informations obtenues en rhéologie et en SAXS.

Dans un premier temps, on vérifie la reproductibilité des mesures sur la Figure III.8 qui montre plusieurs essais de LAOS dans deux conditions différentes.



a)



b)

Figure III.8 : Etude de la reproductibilité des expériences de microscopie optique. Suivi de l'intensité transmise normalisée durant des LAOS.

a) 145°C ; 200% ; 1rad/s ; 3 essais b) 140°C ; 300% ; 1rad/s ; 4 essais

On remarque une bonne reproductibilité. Il est intéressant de noter que l'intensité mesurée présente des oscillations qui correspondent à la déformation périodique imposée par la platine. Ainsi, en plus de l'anisotropie due à l'alignement global des cylindres, la variation de biréfringence due à l'orientation moléculaire dans le polymère soumis à une contrainte périodique est détectable.

A partir de ces tracés, on peut tirer un temps caractéristique de la structuration. On se basera sur la moitié de la variation d'intensité ($t_{1/2}$)

III.1.3 Méthodologie pour le suivi de la structuration du SIS-17% en SAXS :

Comme expliqué précédemment, pour nos expériences à l'ESRF, nous pouvons adapter la platine de cisaillement sous le faisceau synchrotron. Par ailleurs, sur la ligne D2AM nous pouvons faire une acquisition toutes les 11.5 secondes. Ceci permet de suivre *in-situ* l'évolution de la structure du matériau pendant les traitements thermomécaniques. Néanmoins, avec ce dispositif, le faisceau incident ne peut être que dans la direction normal (N_d) au plan de cisaillement (S_d ; T_d). On obtient ainsi des informations sur la structure obtenue, mais aussi sur la cinétique de structuration.

III.1.3.1 Evolution de la structure vers l'orientation optimale :

Tout d'abord, nous allons étudier un exemple en nous basant sur les résultats précédents. Un LAOS à 145 °C, 100 % de déformation à 1 rad/s entraîne une structuration du SIS-17%. Ces conditions donnent lieu à une cinétique ni trop lente ni trop rapide pour permettre une bonne acquisition des données. De plus, en ce basant sur la rhéologie, ce traitement est censé aboutir à un alignement des cylindres.

La Figure III.9 montre des clichés SAXS obtenus durant une expérience menée avec les conditions thermomécaniques décrites ci-dessus.

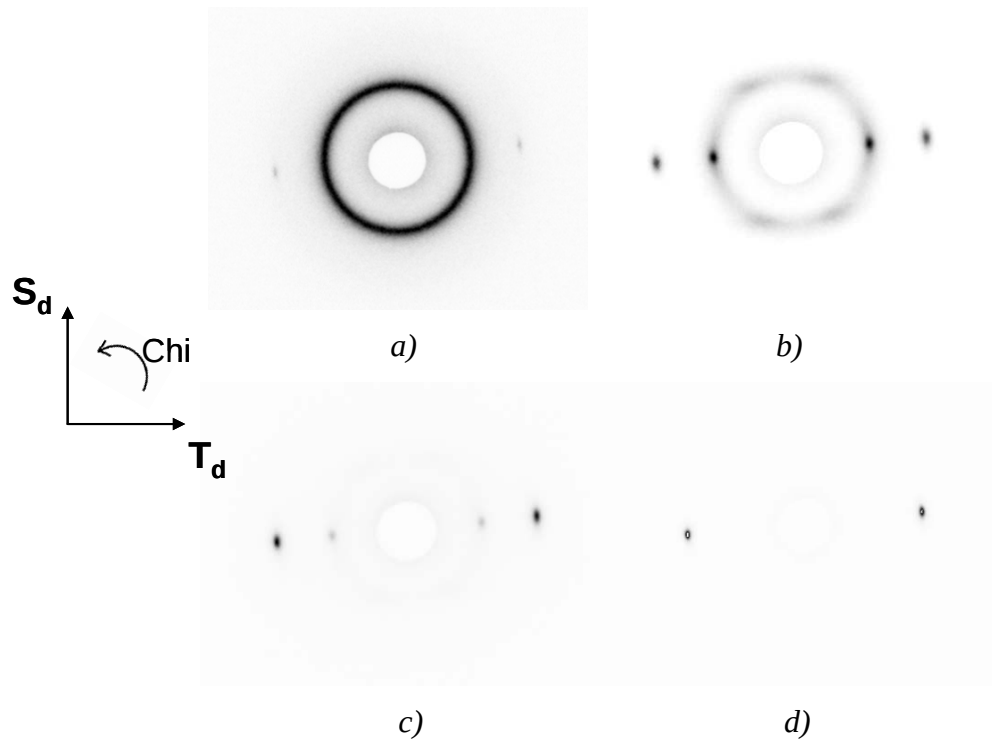


Figure III.9 : Clichés SAXS effectués lors d'un LAOS 145°C ; 100% ; 1rad/s.

a) $t = 0s$; b) $t = 51s$; c) $t = 97s$; d) $t = 269.5s$

A l'état initial (Figure III.9 a), avant le déclenchement du cisaillement, le cliché SAXS nous montre un cercle qui est caractéristique d'un matériau isotrope. L'intensité maximale de ce cercle se trouve à une valeur du vecteur de diffusion $q^* = 2.3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Ce qui correspond à une distance de répétition de 27 nm. On remarque également deux points peu intenses à $Chi = 0^\circ$ et $Chi = 180^\circ$ et $q = \sqrt{3}q^*$. Cette dernière valeur correspond au pic caractéristique de la morphologie *HEX*. Une très légère anisotropie est donc détectée.

Sur le Figure III.9 b) le cliché est pris 51 secondes après le début du LAOS. A $q^* = 2.264 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, on remarque que le cercle s'atténue au profit de deux zones de forte intensité à $Chi = 0^\circ$ et $Chi = 180^\circ$ sur le cercle azimutal. Par la suite, ces zones de fortes intensités seront dénommées « spots ». De plus, 4 spots moins intenses tous les 60° créant ainsi un hexagone (deux points de celui-ci étant confondus avec les deux spots équatoriaux). Les deux spots à $\sqrt{3}q^*$ voient leurs intensités augmenter également. Le développement de l'intensité des spots équatoriaux est caractéristique d'un alignement préférentiel des cylindres dans la direction du cisaillement. La présence d'un hexagone laisse à penser qu'une deuxième petite partie des cylindres est positionnée perpendiculairement au plan de cisaillement et présente un arrangement hexagonal.

A 97 s de LAOS (Figure III.9 c)), le cercle tend à disparaître totalement, toujours au profit des spots équatoriaux. Cependant un autre phénomène prend place : les spots à q^* voient leurs intensités diminuer tandis qu'elle augmente pour les spots à $\sqrt{3}q^*$. Ce phénomène s'amplifie jusqu'à disparition totale du spot à $q = q^*$. Nous interprétons ces évolutions par une orientation de plus en plus marquée du plan (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement ¹¹⁰. La figure III.10 schématise la structure hexagonale et montre les différents plans et distances impliquées.

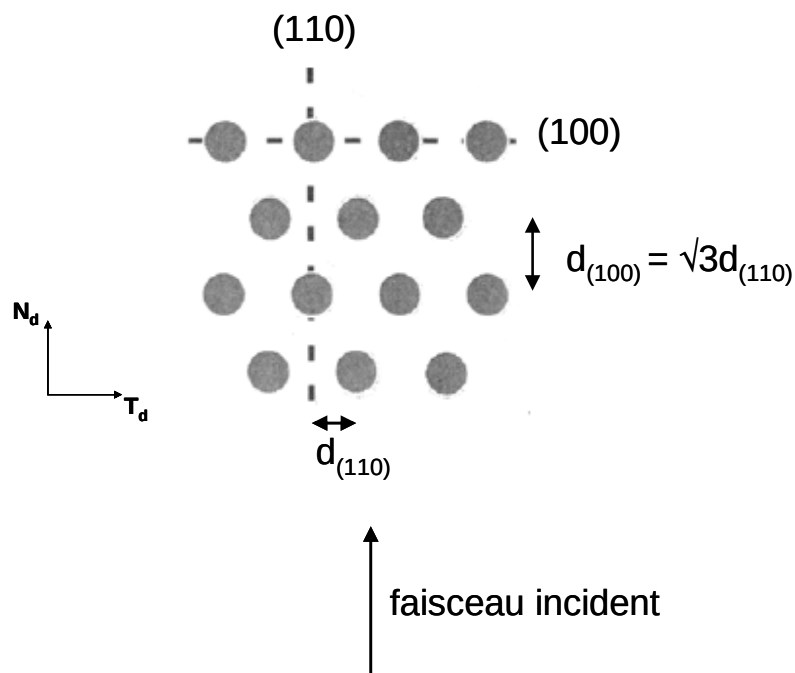


Figure III.10 : Schématisation de la structure hexagonale et présentation des plans et distances caractéristiques.

La distance $d_{(100)}$ est donnée par la relation $d = 2\pi/q^*$. La distance $d_{(100)}$ est égale à $\sqrt{3}d_{(110)}$. Le vecteur de diffusion étant proportionnel à l'inverse d'une distance, on en déduit que $q_{(110)} = \sqrt{3}q_{(100)}$.

Du fait de la forte implication du pic à $q = \sqrt{3}q^*$ dans la compréhension de la structure du copolymère, il sera nommé $q = q_2^*$ dans la suite de notre étude.

Si l'on n'observe qu'un spot à q_2^* cela signifie que seule la distance $d_{(110)}$ est détectée et donc le plan (100) est parallèle au plan de cisaillement. De plus si le LAOS continue, on observe un spot, certes faible mais présent, à une valeur de $q = 2q_2^*$ correspondant au pic de second ordre du plan (110) de l'hexagone. (voir Figure III.11).

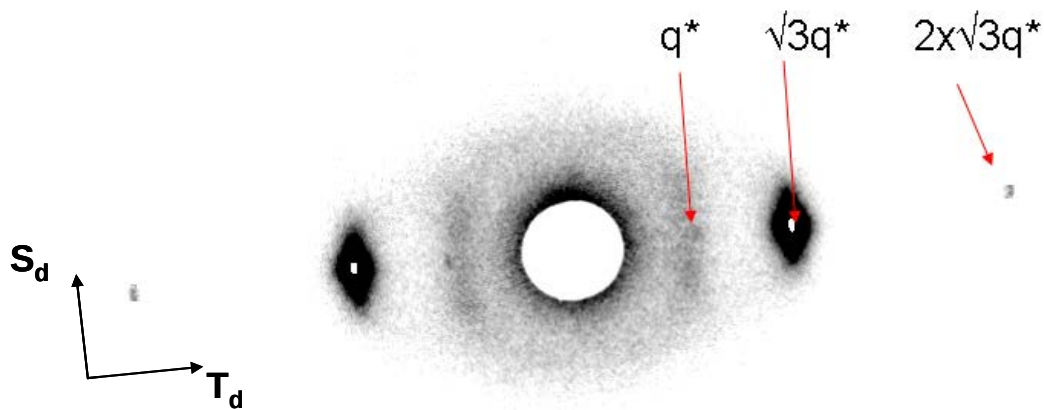


Figure III.11 : Cliché SAXS du SIS-17% sous LAOS 145°C ; 100% ; 1rad/s à $t = 900s$. Les points clairs au centre du spot à q_2^* sont le fait de la saturation du détecteur.

Ainsi, la structuration au cours du LAOS se déroule comme suit :

Le matériau est initialement isotrope. La déformation entraîne un alignement progressif des cylindres dans la direction de cisaillement, tout d'abord sans orientation préférentielle des plans de l'hexagone. Puis l'arrangement se poursuit en orientant progressivement les plans (100) parallèlement au plan de cisaillement. Cette observation d'une orientation en deux temps vient confirmer les prédictions faites par Luo *et al.*¹¹⁶.

En plus de cette orientation principale, une population de cylindres, nettement moins nombreuse, commence par s'orienter perpendiculairement au plan de cisaillement et présente le plan (110) perpendiculaire à la direction de cisaillement. Par la suite, cette petite population de cylindres rejoint l'orientation principale (dans le plan de cisaillement).

On considère que la structuration est optimale lorsque le matériau est macroscopiquement orienté, (ne présentant qu'un « seul » grain) avec les cylindres alignés dans la direction du cisaillement et le plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement.

III.1.3.2 Etude cinétique de la structuration :

En SAXS, la structuration va principalement se caractériser par l'évolution de l'intensité diffusée dans deux zones de vecteur de diffusion. La première zone aux alentours de $2.3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ correspond à q^* . On l'appellera désormais « spot-1 ». La seconde zone, aux alentours de $4.0 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, correspond à q_2^* et on l'appellera « spot-2 ». Pour étudier la cinétique de structuration de ce copolymère nous avons suivi l'évolution de ces deux spots selon la méthode suivante : Pour chaque temps de mesure, l'intensité est moyennée sur une faible plage de q autour de l'un ou l'autre des spots (comme montré Figure III.12). On porte ensuite cette intensité en fonction de l'angle azimutal.

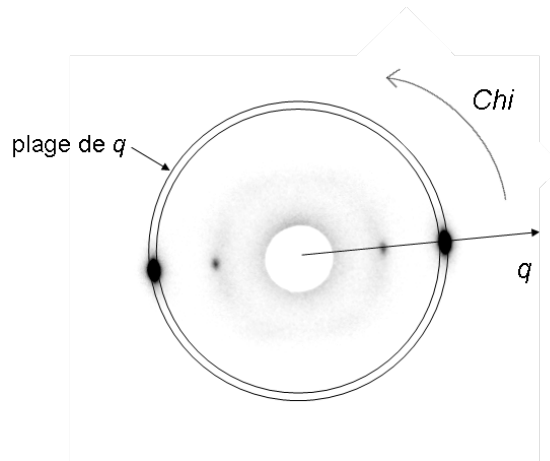
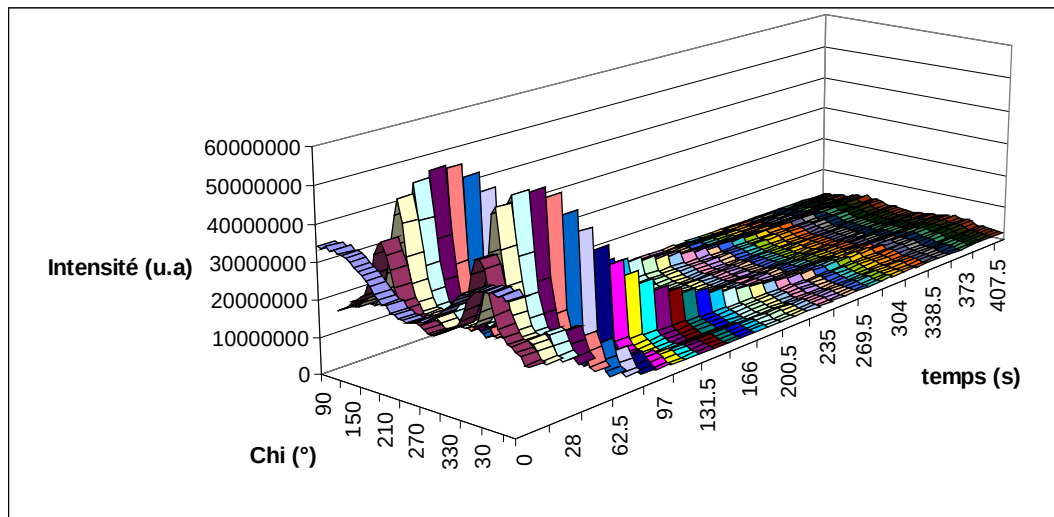


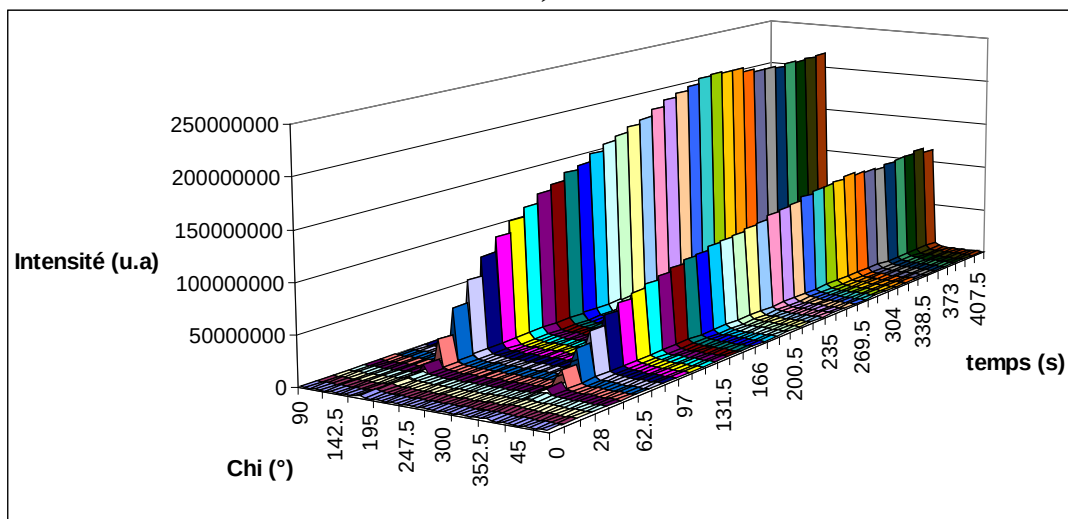
Figure III.12 : traitement du spot-2 des clichés SAXS.

La figure III.13 montre l'évolution de l'intensité (en unité arbitraire) des spots 1 et 2 en fonction de l'angle azimutal durant le traitement LAOS 145 °C ; 100 % ; 1 rad/s.

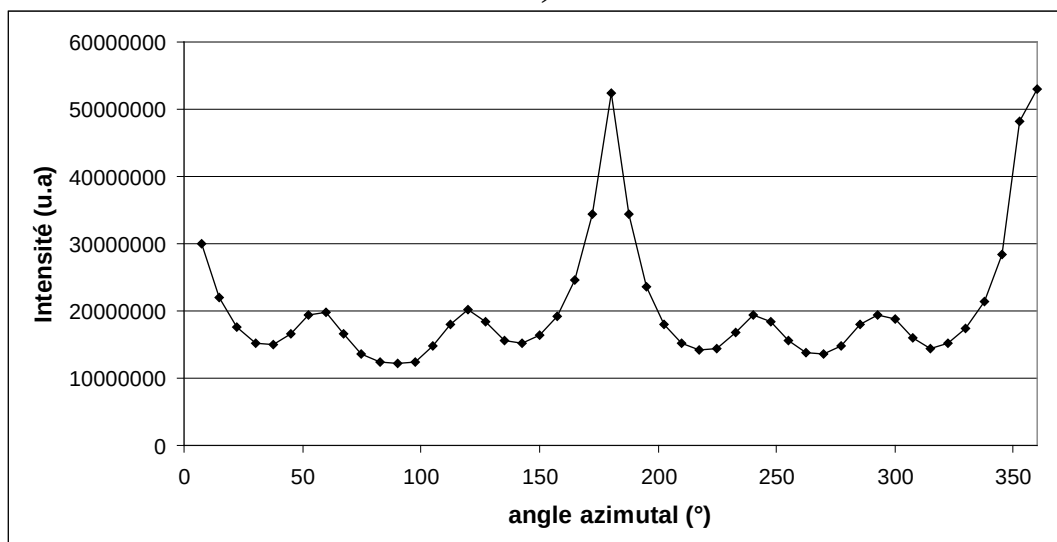
Les deux graphiques permettent d'avoir une vue d'ensemble de ce qui se déroule lors de l'expérience. La Figure III.40 c) met bien en évidence les maximums locaux pour des angles azimutaux de 60 ° ; 120 ° ; 240 ° et 300 °, confirmant l'orientation d'une petite partie des cylindres perpendiculaires au plan de cisaillement (avec les plans (110) de l'hexagone perpendiculaire à la direction de cisaillement). Cependant, par la suite, pour analyser la cinétique il sera plus commode de porter l'évolution de l'intensité des spots pour un angle azimutal de 180 ° (là où l'intensité est maximale) en fonction du temps. Ce type de tracé est montré sur la Figure III.14.



a)



b)



c)

Figure III.13 : Evolution de l'intensité en fonction de l'angle azimutal durant et après le traitement LAOS 145°C ; 100% ; 1rad/s ; 900s : a) spot-1 ; b) spot-2 ; c) spot-1 à $t = 39.5s$ de LAOS.

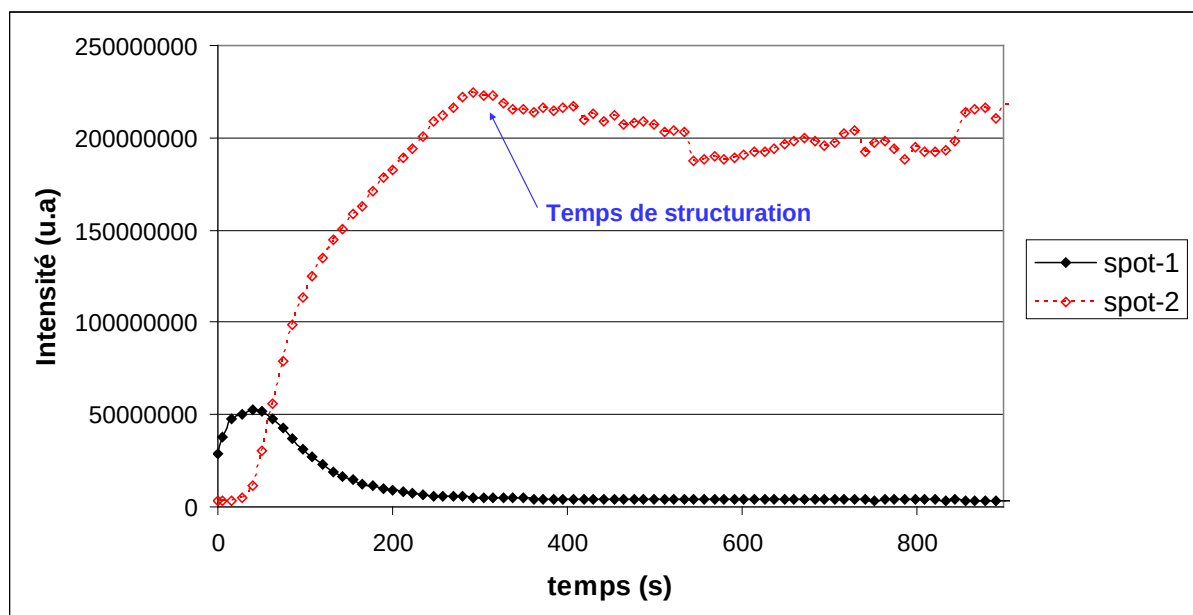


Figure III.14 : Evolution de l'intensité maximale prise sur le cercle azimuthal, aux spots 1 et 2, durant un traitement LAOS 145 °C ; 100 % ; 1 rad/s.

Sur cette Figure, on constate à nouveau l'augmentation de l'intensité du spot-1 en début d'expérience puis une diminution de celle-ci au profit de l'intensité du spot-2. On peut évaluer un temps caractéristique à partir de ces expériences, même si en pratique cela s'avérera plus difficile qu'en rhéologie ou microscopie. Ici on considère le temps de structuration comme celui où les signaux (spots-1 et/ou spots-2) n'évoluent plus.

Le Tableau III.1 présente les trois temps de structuration déterminés par les trois techniques utilisées que sont la rhéologie, la microscopie et le rheo-SAXS, pour toutes les expériences présentées dans ce chapitre. Ces résultats vont être discutés dans les parties suivantes.

Température (°C)	Déformation (%)	Fréquence (rad/s)	Temps de structuration Rhéologie (s)	Temps de structuration rheo-POM	Temps de structuration rheo-SAXS (s)
130	100	1	53	/	/
135	100	1	82	60	108.5
138	100	1	94	68	142
140	25	1	822	1507	/
140	50	1	292	428	511
140	75	1	/	127	/
140	100	0.1		/	362
140	100	0.5	225	/	/
140	100	1	100	109	216
140	100	2	/	/	165
140	100	5	25	/	189
140	100	10	20	/	143
140	150	1	/	56	163
140	200	1	43	38	131
140	300	1	28	14	97
140	400	1	24	11	85.5
140	500	1	21	/	62.5
142	100	0.5	/	546	/
142	100	0.75	/	144	/
142	100	1	135	153	256
142	100	5	/	27	/
142	100	10	/	25	/
145	25	1	700	/	/
145	50	1	322	/	/
145	75	1	221	436	/
145	100	1	175	252	315
145	150	1	123	/	/
145	200	1	68	48	235
145	300	1	46	32	131
145	400	1	31	13	/
145	500	1	18	/	120
147	100	1	437	625	350
150	100	1	/	4950	545
152	100	1	/	/	568

Tableau III.1 : Temps de structurations obtenus pour différentes conditions expérimentales.

III.1.4 Etude du passage de la OOT :

Nous avons vu lors de la caractérisation du SIS-17%, que ce matériau possède une température de transition ordre-ordre à environ 160 °C. Cette transition correspond au passage d'une morphologie *HEX* à une morphologie *BCC*. L'expérience suivante est menée afin de déterminer l'impact, sur le comportement rhéologique, du passage de cette température par un échantillon préalablement orienté :

- un balayage en fréquence à 140 °C et 5 % de déformation,
- un traitement *LAOS* à 140 °C ; 100 % de déformation ; 1 rad/s durant 900 s,
- un balayage en fréquence (post-*LAOS*) à 140 °C et 5 % de déformation,
- un chauffage jusqu'à 165 °C (3 C°/min), un maintien de 900 s puis un refroidissement à 140 °C (3 C°/min),
- un balayage en fréquence (post-*T*) à 140 °C et 5 % de déformation,

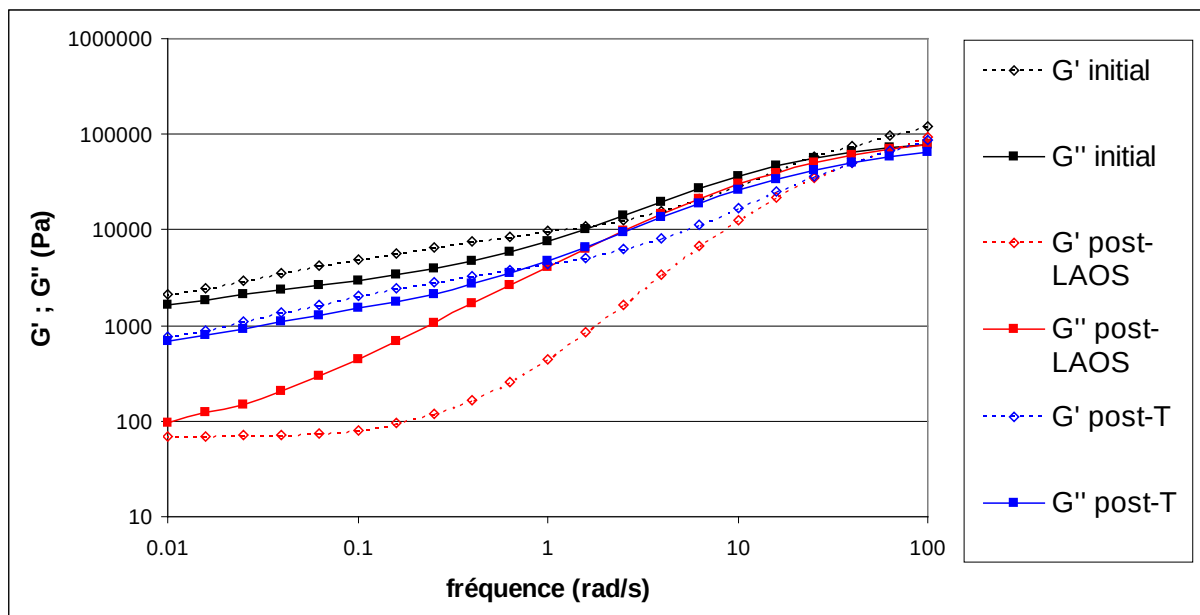


Figure III.15 : Effet d'un recuit à 165 °C sur la rhéologie (balayage en fréquence à 140 °C ; 5 % de déformation) d'un SIS-17% préalablement orienté par un traitement *LAOS*.

La figure III.15 montre les trois balayages en fréquence obtenus lors de cette expérience. On observe que, après le maintien à 165 °C qui a suivi le traitement *LAOS*, le comportement rhéologique redevient sensiblement similaire au comportement initial. En effet

les modules raugmentent et G' redevient supérieur à G'' aux basses fréquences. On peut donc en conclure que l'orientation de cylindres obtenue par cisaillement est réversible par un traitement thermique à température supérieure à la T_{OOT} du matériau. Ainsi les cylindres se divisent en nodules sphériques. En revenant à une température inférieure à la température de transition, les cylindres nouvellement formés ne sont plus orientés. Notons également qu'il est possible de réorienter le matériau par cisaillement à la suite de cette expérience.

Pour information, le fait de monter à une température de l'ordre de la T_{LDT} lors du traitement thermique post-LAOS ne change rien au résultat. Ceci atteste que, d'un point de vue rhéologique, le fait de dépasser la T_{OOT} suffit à effacer l'histoire thermomécanique du matériau. Bien entendu l'idéal serait de pouvoir passer le matériau à l'état totalement désordonné, cependant la T_{ODT} étant supérieure à la température de dégradation, ceci ne sera pas possible.

Il est également possible d'étudier la OOT du SIS-17% par microscopie optique. Pour rappel, cette transition voit le passage de la morphologie cylindrique hexagonale à la morphologie sphérique BCC . Pour la mettre en évidence par POM, nous avons préalablement orienté le SIS-17% grâce à un LAOS à 145 °C ; 200 % ; 1 rad/s. Puis, après l'arrêt du cisaillement, une montée en température à 5 °C/min jusqu'à 170 °C a été effectuée. L'intensité lumineuse transmise normalisée est suivie tout au long de l'expérience. La Figure III.16 montre le résultat obtenu.

Le LAOS provoque comme attendu une orientation des cylindres dans la direction du cisaillement, augmentant ainsi l'intensité lumineuse transmise. Lors du chauffage qui suit le LAOS, on observe une baisse de l'intensité, d'abord lente puis brutale jusqu'à revenir à l'intensité initiale.

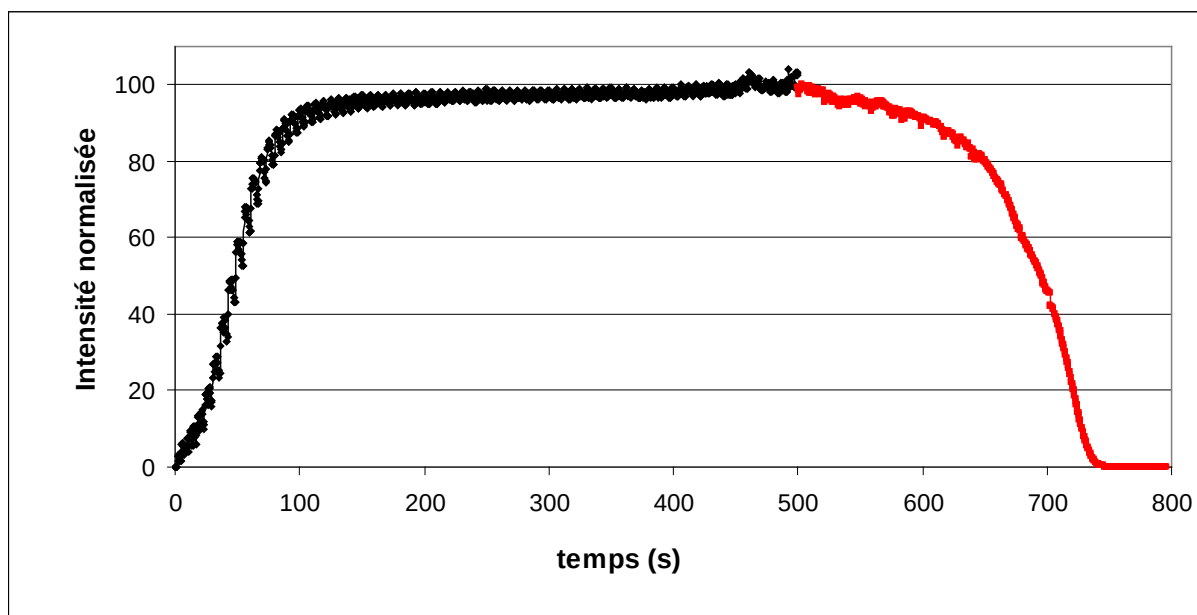


Figure III.16 : Evolution de l'intensité transmise par le SIS-17%, normalisée, durant :
En noir un LAOS 145°C ; 200% ; 1rad/s
En rouge un balayage en température à 5°C/min ; post-LAOS

La Figure III.16 montre cette baisse d'intensité en fonction de la température. On remarque que la diminution brutale d'intensité se produit aux alentours de 160°C ce qui correspond très bien à ce qui a été déterminé dans le chapitre II grâce aux expériences SAXS. La disparition des cylindres au profit de sphères annule la biréfringence du matériau.

Nous avons vu lors des études par rhéologie et microscopie optique qu'une montée en température en dépassant la T_{OOT} , engendre une perte de l'orientation préalablement conférée par le traitement thermomécanique. Ce phénomène a aussi été analysé par SAXS.

Suite à un LAOS 200 % ; 1 rad/s à 140 °C, une montée en température à 10 °C/min sans cisaillement a été effectuée en prenant un cliché tous les deux degrés. Les figures III.17 et III.18 montrent les clichés et l'évolution de l'intensité moyennée sur le cercle azimutal en fonction de q , pour certaines températures remarquables.

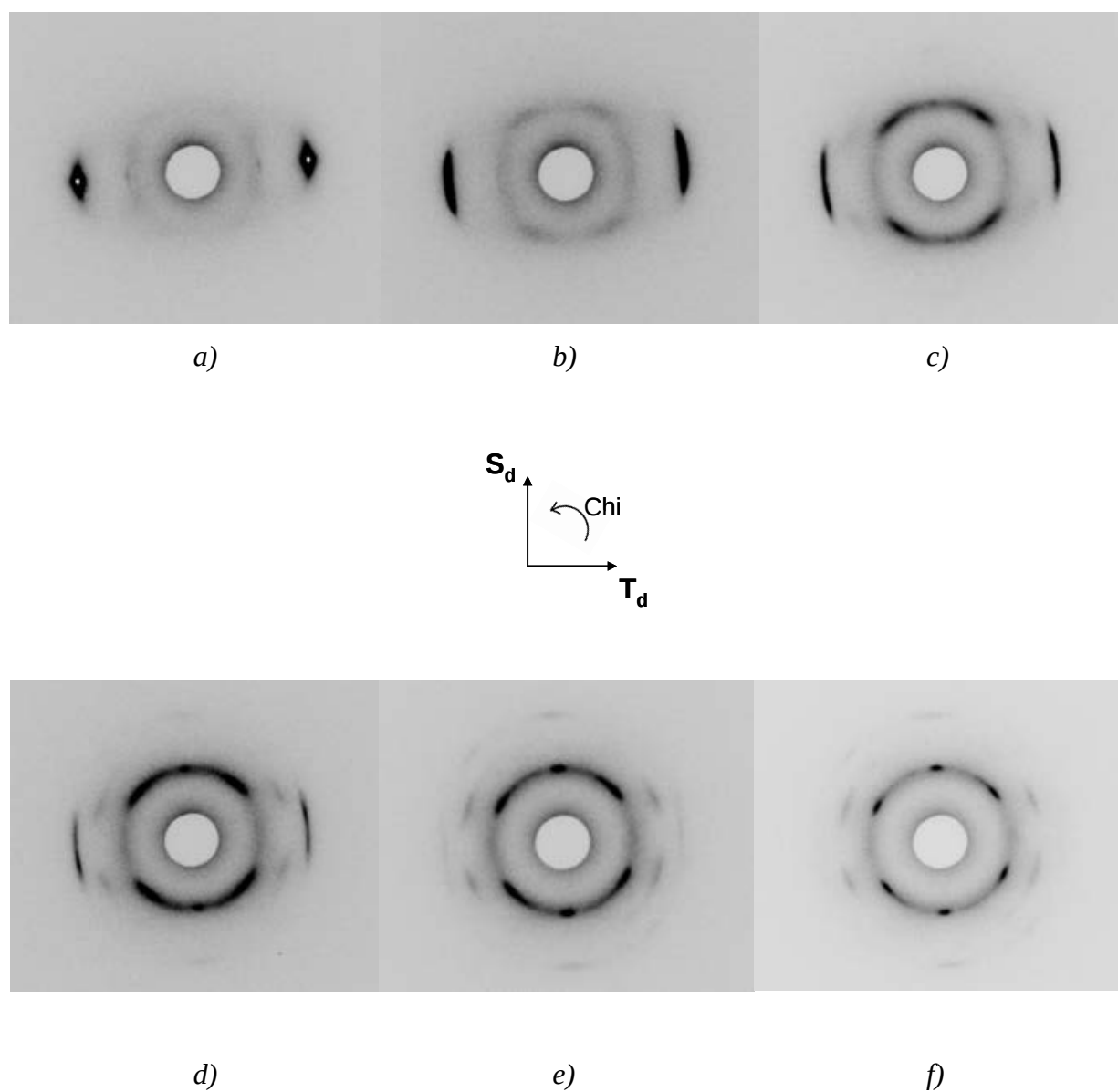


Figure III.17 : Clichés SAXS effectués lors d'une montée en température à 10 °C/min, de 140 °C à 180 °C, sur un échantillon préalablement orienté par un LAOS ; 140 °C ; 200 % ; 1 rad/s.

a) 140 °C ; b) 156 °C ; c) 162 °C ; d) 164 °C ; e) 172 °C ; f) 180 °C.

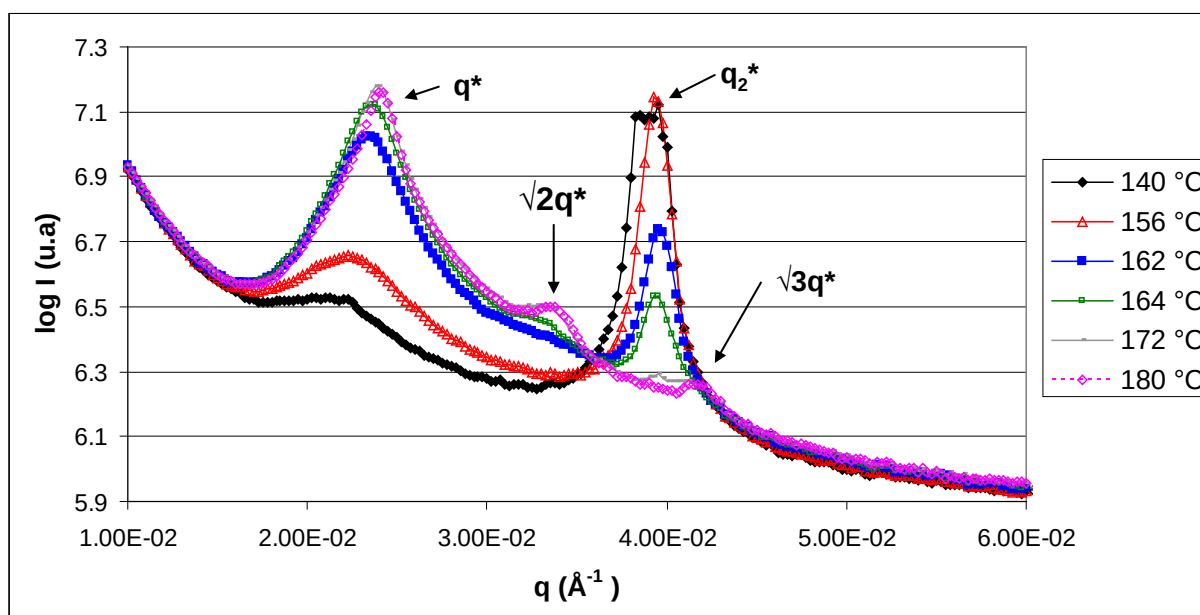


Figure III.18 : Evolution du logarithme de l'intensité en fonction de q à différentes températures lors de la montée en température à 10 °C/min, de 140 °C à 180 °C, sur un échantillon préalablement orienté par un LAOS ; 140 °C ; 200 % ; 1 rad/s.

Les clichés SAXS montrent une évolution de la nanostructure lors de cette montée en température. A 140 °C, on reconnaît l'orientation macroscopique des cylindres dans la direction du cisaillement avec le plan (100) des hexagones parallèles au plan de cisaillement. A mesure que la température augmente, on remarque un élargissement du pic à q_2^* en fonction de l'angle azimutal, puis une chute de son intensité au profit d'une réapparition progressive du pic à q^* . Cela correspond à une désorientation progressive. De plus une légère augmentation de q^* est observée, ce qui signifie une diminution des distances de répétition présentes dans le matériau. A partir de 162 °C un pic à $\sqrt{2}q^*$ apparaît. Ce pic est caractéristique d'une phase BCC. A partir de 172 °C le profil est celui d'une morphologie purement BCC, avec un pic à q^* correspondant au plan (110) puis un pic à $\sqrt{2}q^*$ pour les plans (200) et $\sqrt{3}q^*$ pour les plans (112). De plus, cette morphologie est orientée. En effet, le maximum d'intensité à q^* ne se présente pas sous la forme de cercle mais donne lieu à 6 spots décalés de 60 ° (Figure III.17 e,f).

Ces résultats sont en accord avec ceux de la rhéologie et la microscopie optique. Le matériau subit une transition ordre/ordre aux alentours de 160 °C. La morphologie BCC résultant de ce phénomène thermodynamique est de plus orientée.

III.2 Influence de la température appliquée lors d'un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :

III.2.1 Influence de la température de traitement sur la cinétique de structuration du SIS-17% :

Comme il a été montré précédemment, il est possible de déterminer le temps nécessaire à la structuration du copolymère, durant le LAOS par le suivi du module complexe.

Nous allons étudier l'influence de la température sur le temps nécessaire à la structuration du SIS-17%. Les paramètres du LAOS sont fixés à 100 % de déformation et 1rad/s. La figure III.19 montre l'évolution de G'' durant le LAOS à différentes températures allant de 130 °C à 147 °C.

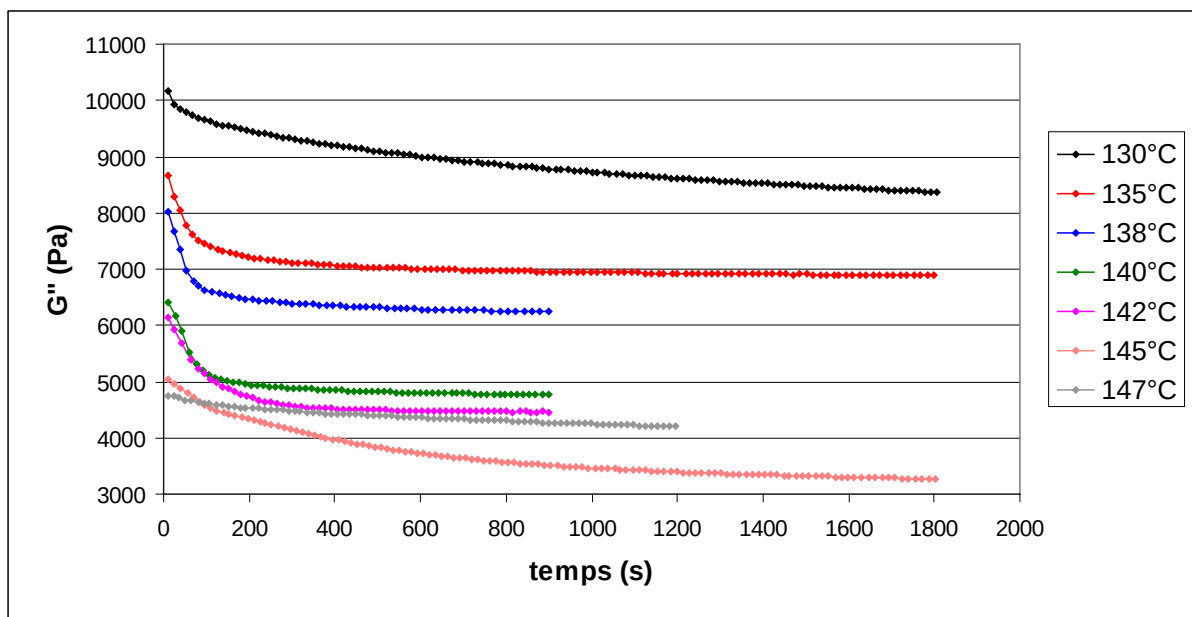


Figure III.19 : Evolution de G'' durant des traitements LAOS ; 100 % ; 1 rad/s à plusieurs températures.

Tout d'abord, comme attendu, nous observons une baisse du module initial lorsque la température augmente. De plus, comme cela a été exposé en partie II.1.1.2, on observe au cours du temps une chute du module G'' suivi d'une stabilisation ; comportement que nous

avons identifié comme caractéristique de l'alignement des cylindres. Il est à noter qu'à 130 °C le module diminue tout au long de l'expérience tandis que pour 147 °C il ne chute que très peu, du moins dans la durée de l'expérience (1200 s).

Nous avons, à partir de ces expériences, évalué les temps de structuration qui sont portés sur la Figure III.20 en fonction de la température.

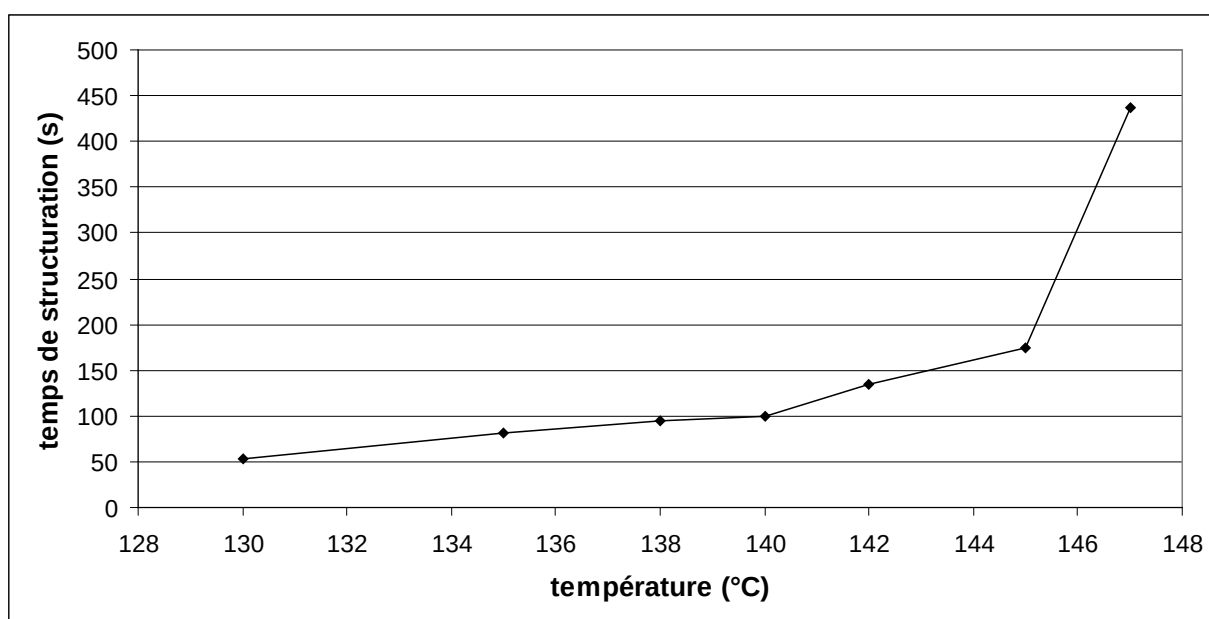
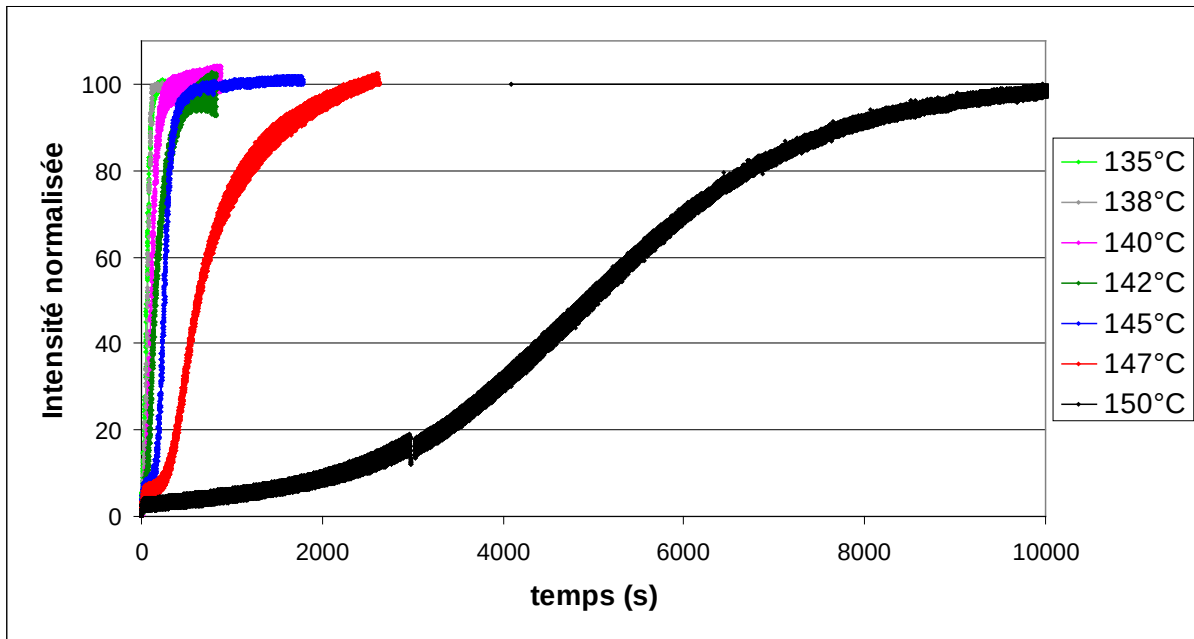


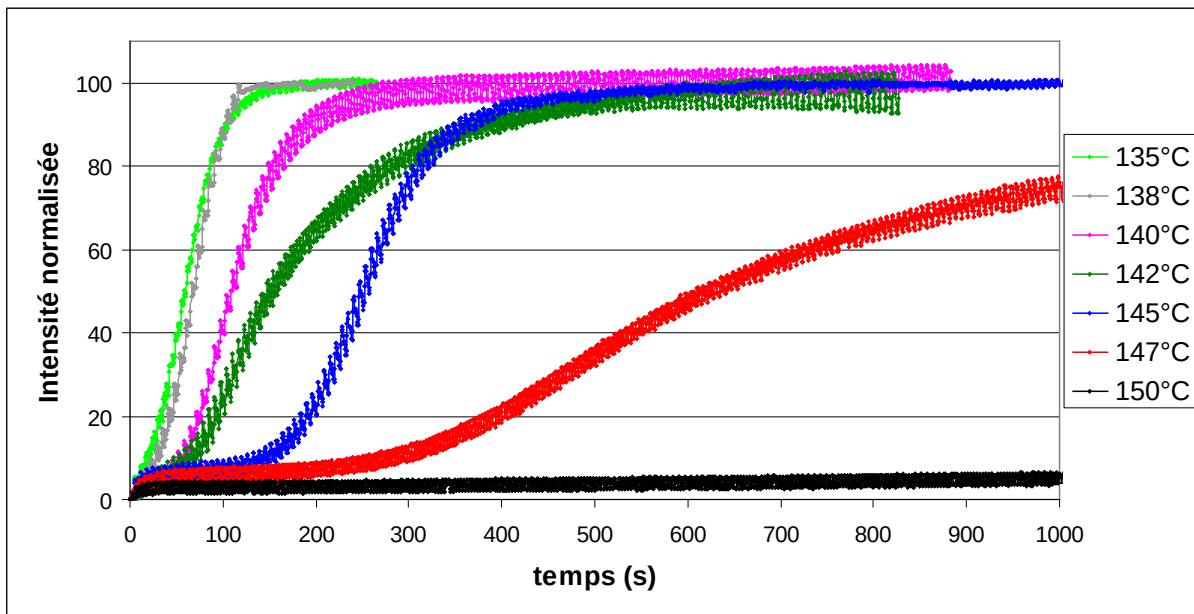
Figure III.20 : Evolution du temps de structuration du SIS-17% sous LAOS 100% ; 1 rad/s en fonction de la température.

Nous remarquons une augmentation du temps de structuration lorsque la température augmente. Cette augmentation devient plus nette à 145 °C. Cependant, comme on le verra par la suite, l'orientation se produit bien à ces températures, même si cela se fait plus lentement qu'aux températures plus faibles.

L'effet de la température sur la cinétique d'orientation par LAOS a aussi été suivi POM. La figure III.21 montre l'évolution de l'intensité en fonction du temps mesurée durant le traitement LAOS ; 100 % ; 1 rad/s. Les intensités transmises ont été normalisées afin de clarifier les résultats. L'instant $t = 0$ s correspond au démarrage du LAOS. Il est à noter que lorsque le LAOS est arrêté, l'intensité lumineuse reste stable (non montrée ici).



a)



b)

Figure III.21 : Evolution de l'intensité transmise, par l'échantillon SIS-17%, normalisée, en fonction du temps, durant un traitement thermomécanique LAOS à 100 % ; 1 rad/s à température variable.

a) vue d'ensemble ; b) zoom sur l'intervalle 0 s-1000 s.

On constate une augmentation de l'intensité transmise par le SIS-17% durant le traitement *LAOS* pour toutes les températures étudiées. Ce résultat est en bon accord avec un alignement des cylindres induit par le *LAOS*. Nous voyons qu'il est possible d'accéder à un temps de structuration et que celui-ci augmente lorsque l'on augmente la température. Il faut cependant rappeler que les courbes ont été normalisées. L'amplitude de la variation d'intensité qui rend compte de la qualité de l'alignement final n'est pas montrée ici. A partir de ces courbes sigmoïdales, on peut identifier le temps de demi-structuration $t_{1/2}$.

L'évolution de ces temps en fonction de la température est montrée Figure III.22. L'allure de cette courbe est en accord avec celle obtenue par rhéologie.

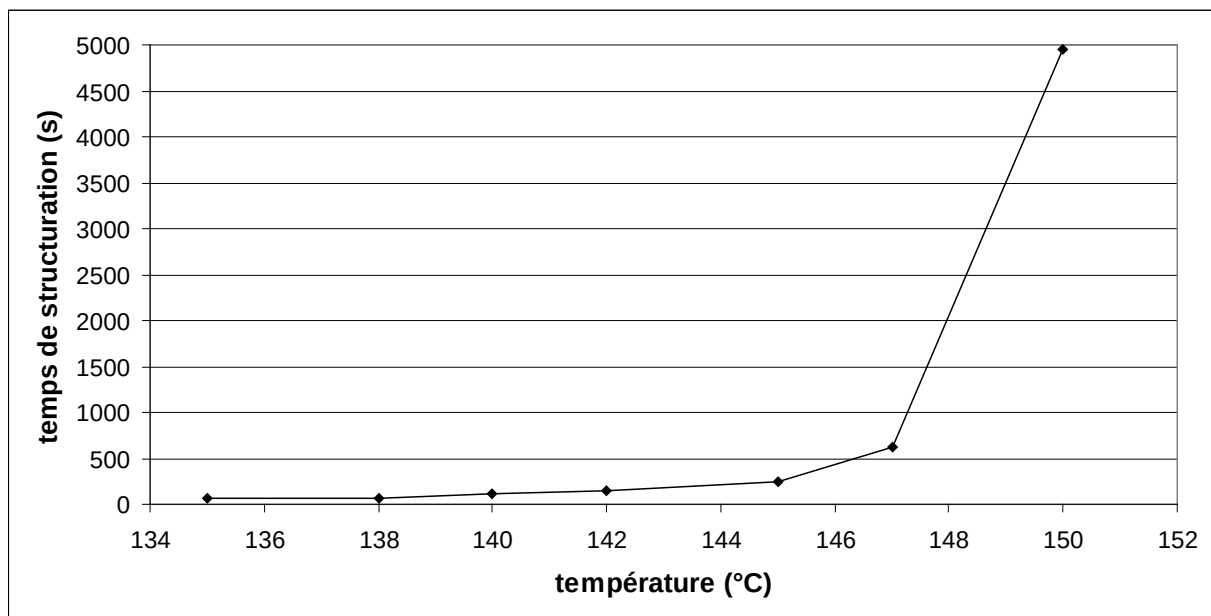


Figure III.22 : Evolution du temps de demi-structuration $t_{1/2}$ en fonction de la température à laquelle se déroule un *LAOS* 100% ; 1rad/s.

L'effet de la température a aussi été étudié par rheo-SAXS. La Figure III.23 montre l'évolution de l'intensité à 180 ° des spots 1 (q^*) et 2 (q_2^*) durant et après le traitement *LAOS* à différentes températures.

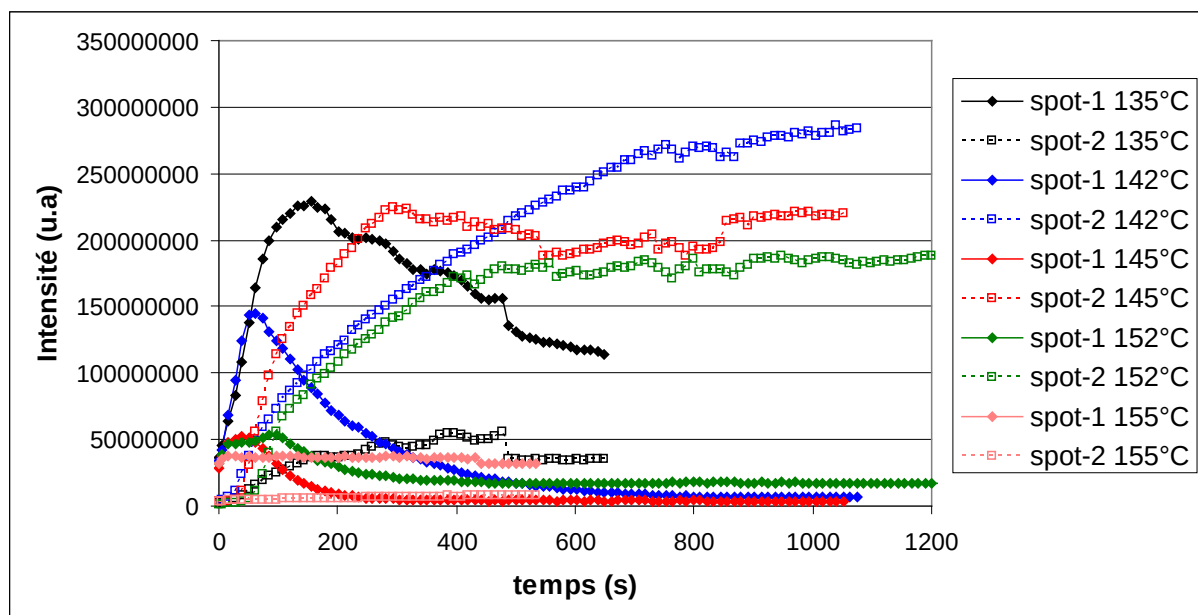


Figure III.23 : Evolution de l'intensité du spot-1 durant un LAOS ; 100 % ; 1 rad/s à différentes températures. Les temps de LAOS à chaque température sont : **135 °C** = 500 s ; **142 °C** = 900 s ; **145 °C** = 900 s ; **152 °C** = 900 s ; **155 °C** = 450 s.

De 135 °C à 152 °C le comportement global des deux spots sous cisaillement est identique à celui décrit dans la partie précédente, à savoir que l'intensité diffusée à q^* passe par un maximum au cours du temps alors que celle diffusée à q_2^* ne fait qu'augmenter jusqu'à la fin de la structuration.

L'intensité au maximum du spot-1, très importante à 135 °C, diminue de 135 °C à 142 °C, tandis que l'intensité du spot-2 devient de plus en plus importante. Elle se stabilise à une valeur environ 5 fois plus élevée à 142 °C comparativement à 135 °C.

Entre 145 °C et 152 °C, l'intensité au maximum du spot-1 devient indépendante de la température alors que celle du spot-2 continue à légèrement augmenter (sauf à 152 °C). Ainsi, entre 135 °C et 152 °C le LAOS conduit à l'orientation des cylindres, allant jusqu'à une orientation des plans (100) de l'hexagone dans le plan de cisaillement. Cependant, entre 135 °C et 142 °C cette orientation dans le plan (100) ne se fait pas immédiatement et le temps nécessaire diminue lorsque la température augmente. Au dessus de 142 °C l'orientation dans le plan (100) est pratiquement immédiate.

A 155 °C les intensités des spots restent faibles et constantes durant le *LAOS*, indiquant que l'orientation ne se produit pas ; cette température étant sans doute trop proche de la T_{OOT} .

Par ailleurs, la figure III.24 montre l'évolution du temps défini dans la partie III.1.3.2 en fonction de la température à laquelle est appliqué le traitement *LAOS*.

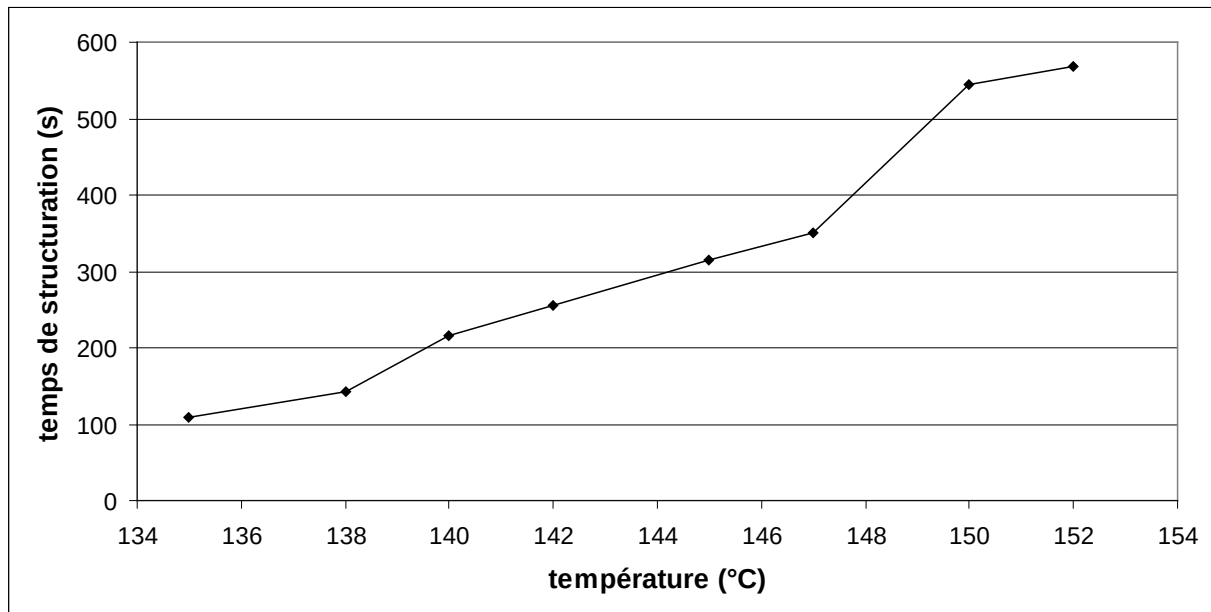


Figure III.24 : Evolution des différents temps de structuration en fonction de la température du traitement *LAOS* ; 100 % ; 1 rad/s.

Les résultats obtenus ici diffèrent de ceux issus de la microscopie et la rhéologie, notamment au dessus de 147 °C. Il faut cependant remarquer que l'identification d'un temps caractéristique à partir des résultats SAXS n'est pas aisée. Néanmoins, on retrouve la tendance à l'augmentation du temps de structuration lorsque la température à laquelle l'échantillon est sollicité augmente.

Par la synthèse de ces résultats, visible sur la Figure III.25, on montre que le temps de structuration augmente lorsque la température augmente. A cet égard, on peut considérer que la différence entre la T_{OOT} et la température de sollicitation ; $\Delta T = T_{OOT} - T$; constitue la force

motrice (de façon analogue à la surfusion dans le cas de la cristallisation ¹⁵²). Ainsi, la cinétique de structuration est plus rapide lorsque la température diminue.

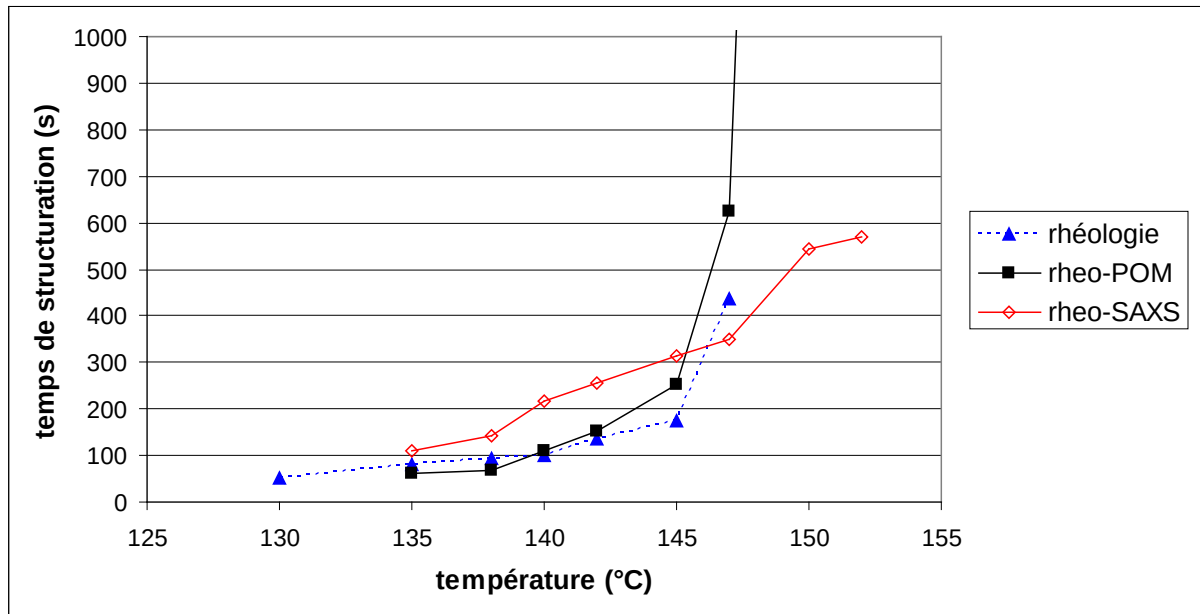
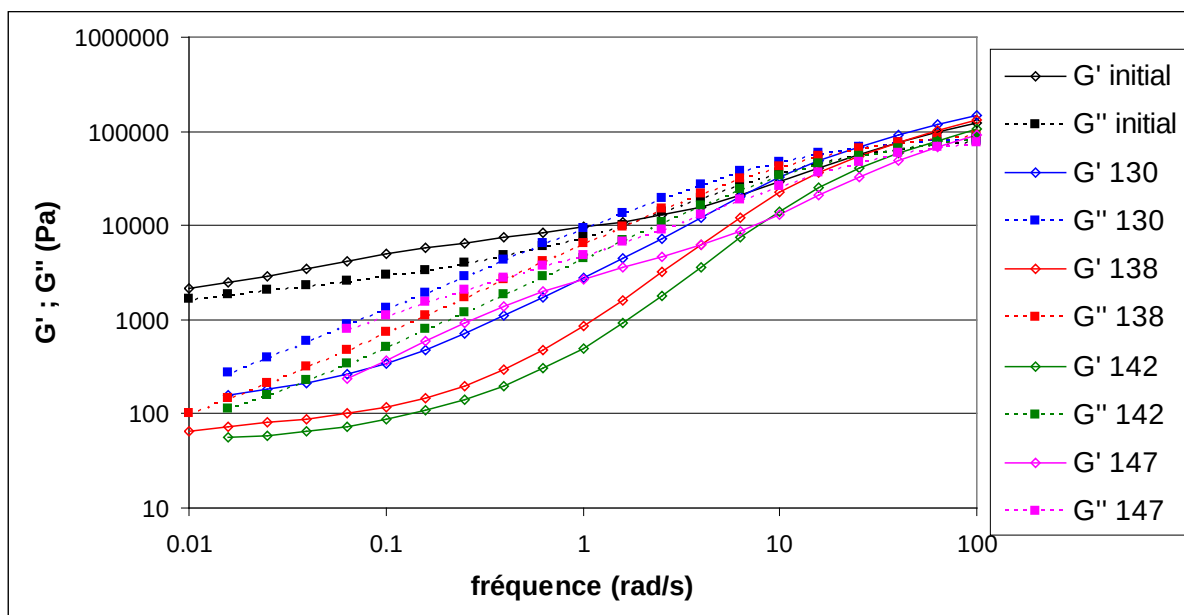


Figure III.25 : Superposition de l'évolution du temps de structuration en fonction de la température à laquelle est appliqué le LAOS, déterminé par les trois techniques expérimentales.

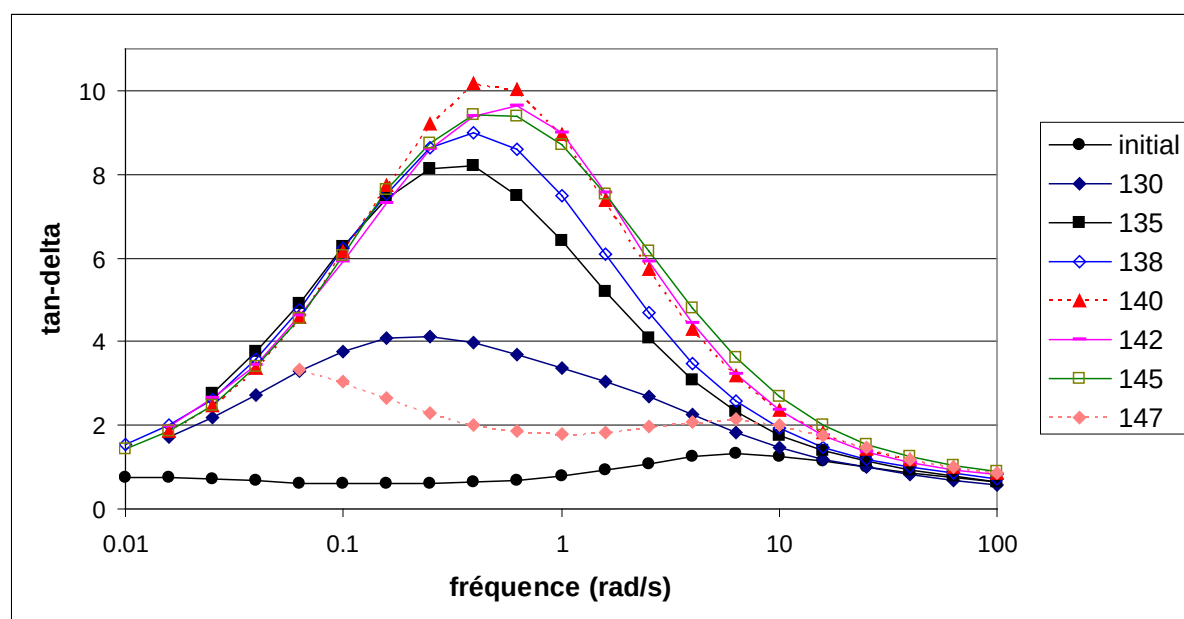
III.2.2 Influence de la température sur la structure finale :

Nous allons dans un premier temps nous intéresser à l'influence de la température sur le comportement rhéologique final à la suite d'un LAOS. Lors du LAOS, la déformation sera fixée à 100 % et la fréquence à 1 rad/s. La plage de températures étudiée va de 130 °C à 147 °C. Les résultats sont portés sur la Figure III.26.

Au vu des résultats montrés en III.1.1.1, l'alignement des cylindres fait diminuer G' et G'' dans la partie basses fréquences, G' devenant alors très inférieur à G'' et cette différence rend compte de la qualité de l'alignement.



a)



b)

Figure III.26 : Evolution de G' et G'' (a) et $\tan\delta$ (b) lors de balayages en fréquence suite à des LAOS 100 % ; 1 rad/s à différentes températures ($^{\circ}\text{C}$). Les balayages en fréquence sont effectués à 5 % de déformation et à la même température que le LAOS.

Pour les températures de 135 °C à 145 °C les comportements rhéologiques sont pratiquement identiques. Les variations de G' et G'' ainsi que le décalage de la fréquence de croisement sont attribués au fait que les balayages sont effectués à des températures différentes. Cela a pour effet de déplacer les courbes vers les hautes fréquences lorsque la température augmente selon le principe de superposition temps-température.

Pour 130 °C l'allure du comportement global est similaire aux précédentes, mais la baisse de G' et G'' est nettement moins prononcée.

A 147 °C le comportement rhéologique diffère moins par rapport à l'état initial.

On déduit de ces résultats que la gamme de températures pour laquelle le matériau s'oriente de façon macroscopique s'étend de 135 °C à 145 °C. Pour 130 °C et 147 °C, l'orientation finale apparaît moins marquée.

De la même manière, une valeur élevée de $\tan\delta$ signifie un meilleur alignement. Les températures de 140 °C à 145 °C semblent donc être les plus judicieuses pour obtenir une bonne qualité d'alignement.

Par ailleurs, en SAXS, on a montré pour les mêmes températures que l'on obtenait une orientation macroscopique des cylindres dans la direction du cisaillement avec une orientation du plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement. Dans cette gamme les expériences s'accordent.

Pour des températures inférieures, entre 130 °C et 140 °C les résultats de rhéologie et de SAXS semblent s'accorder pour montrer que la structuration s'améliore lorsque la température augmente.

Enfin, pour des températures plus élevées, au-delà de 152 °C, le matériau n'est plus orientable.

III.3 Influence de l'amplitude de déformation appliquée lors d'un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :

III.3.1 Influence de la déformation sur la cinétique de structuration :

Intéressons nous dans un premier temps à l'influence de la déformation maximale appliquée lors du LAOS sur le temps de structuration. Pour ce faire, nous fixons la

température à 140 °C et la fréquence à 0.1rad/s puis nous enregistrons l'évolution de G'' durant le cisaillement oscillatoire pour différentes déformations. La figure III.27 montre les résultats obtenus pour la gamme 25 % ; 1000 %.

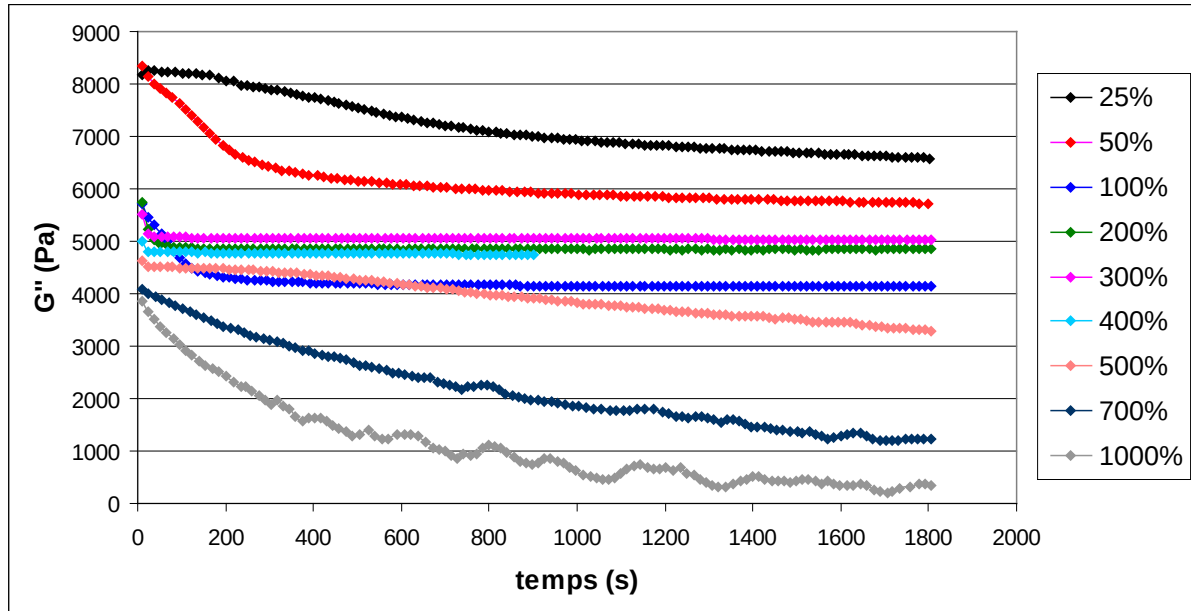


Figure III.27 : Evolution de G'' durant des traitements LAOS à 140 °C ; 1 rad/s et différentes déformations.

Nous observons en premier lieu une chute du module initial lorsque la déformation augmente.

De 50 % à 400 % l'évolution de G'' en fonction du temps est similaire, une baisse du module de perte est observée au début de l'expérience puis il se stabilise.

Pour 700 % et 1000 % on observe une chute plus progressive de G'' sans stabilisation, ces déformations, si l'on se réfère aux balayages en fréquences n'engendrent pas un alignement macroscopique des cylindres.

La courbe à 500 % présente un comportement intermédiaire. Le début de la courbe correspond à ce qui est attendu pour un alignement, mais à partir de 200 s, on observe une chute du module. On peut émettre l'hypothèse qu'un alignement des cylindres se produit au début de l'expérience puis que l'exposition trop longue à une forte déformation entraîne la destruction de cette structure.

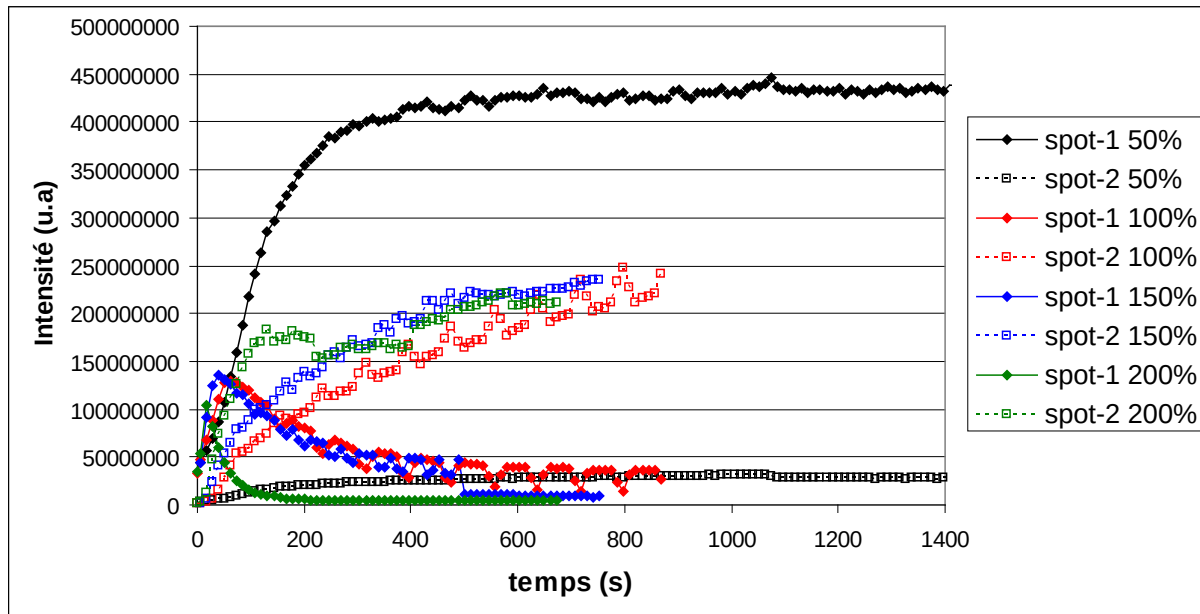
L'effet de la déformation sur la cinétique de structuration a aussi été analysé par rheo-POM. A partir des évolutions de l'intensité transmise (non montrées ici) les temps de demi-structuration ont été déterminés comme décrit auparavant.

Le rheo-SAXS a également été utilisé afin de déterminer l'effet de la déformation sur la structuration. La Figure III.28 montre l'évolution de l'intensité des spot-1 et spot-2 durant et après un traitement *LAOS* à 140 °C ; 1 rad/s à différentes déformations imposées.

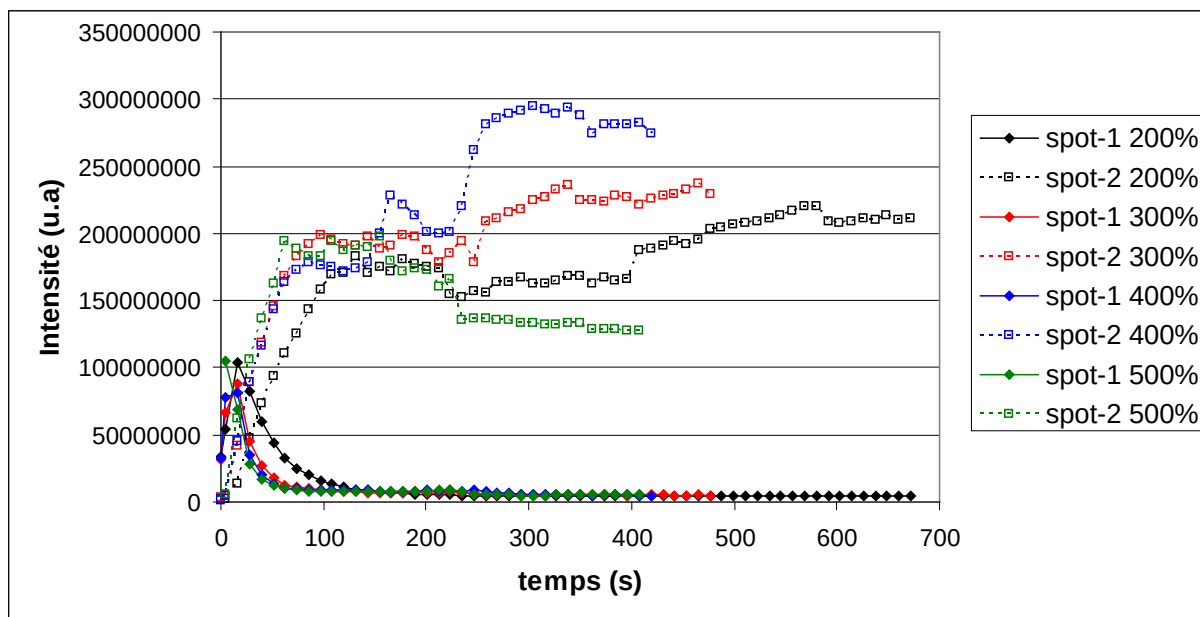
A 50 % de déformation on remarque une très forte augmentation du spot-1 jusqu'à un palier, le spot-2 fait de même dans une moindre mesure. Dans ces conditions le matériau voit donc ses cylindres s'orienter dans la direction du cisaillement mais sans orientation privilégiée des plans de l'hexagone

Entre 50 % et 200 %, l'orientation des cylindres ne s'accompagne pas directement de l'orientation des plans (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement. Le temps nécessaire à cette orientation diminue lorsque la déformation augmente.

De 200 % à 500 % on retrouve une évolution qui aboutit à la création de cylindres orientés dans la direction de cisaillement avec le plan (100) parallèle au plan de cisaillement. Concernant les intensités à la fin du *LAOS* du spot-2, on remarque une augmentation pour les déformations allant de 200 % à 400 %, mais une diminution à 500 %. Cette chute est interprétée comme une baisse de qualité de l'alignement.



a)



b)

Figure III.28 : Evolution de l'intensité des spot-1 et spot-2 durant des traitements LAOS à 140 °C ; 1rad/s et différentes déformations. Les temps de LAOS à chaque déformation sont : 50 % = 1100 s ; 100 % = 900 s ; 150 % = 400 s ; 200 % = 250 s ; 300 % = 250 s ; 400 % = 250 s ; 500 % = 250 s.

La Figure III.29 montre l'évolution du temps de structuration en fonction de la déformation appliquée lors du LAOS obtenus par rhéologie, rheo-POM et rheo-SAXS.

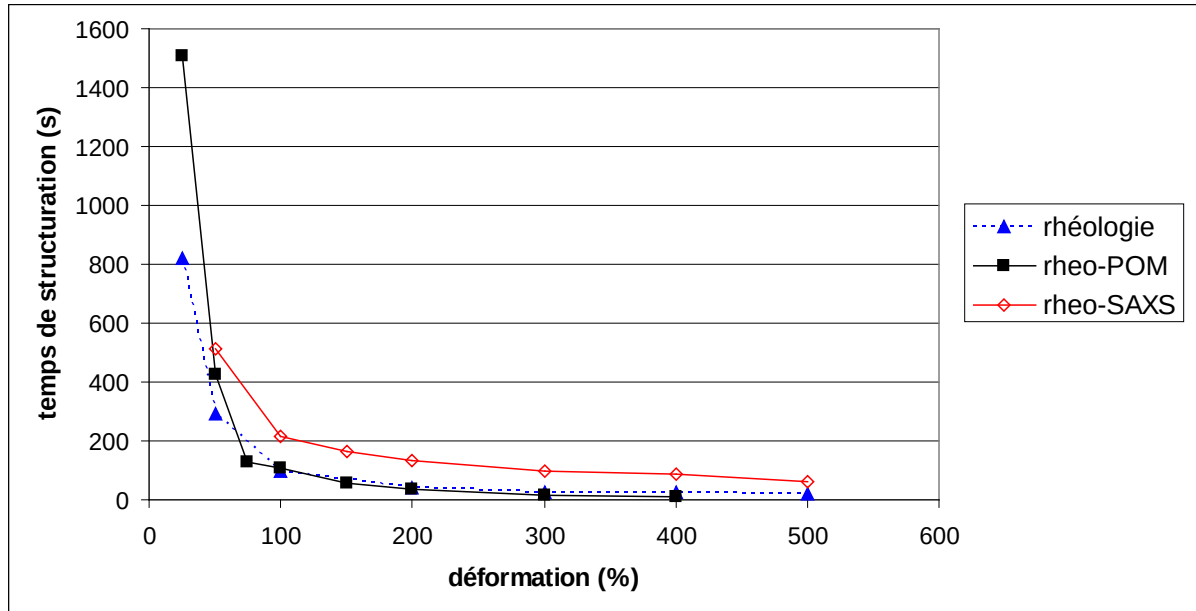


Figure III.29 : Evolution du temps de structuration du SIS-17% sous LAOS à 140 °C ; 1 rad/s en fonction de la déformation appliquée.

On remarque une diminution du temps de structuration lorsque la déformation appliquée lors du LAOS augmente. Cette diminution est importante jusqu'à 200 % de déformation. Au-delà le temps de structuration varie peu.

La même étude est menée pour un LAOS à une autre température, 145 °C, et une fréquence de 1 rad/s. La Figure III.30 montre l'évolution de G'' durant les différents LAOS et l'évolution du temps de structuration en fonction de la déformation maximale appliquée lors du LAOS.

Ces mesures ont aussi été effectuées par rheo-POM. Les courbes d'évolution ne sont pas montrées ici mais les temps de demi-structuration ont été déterminés.

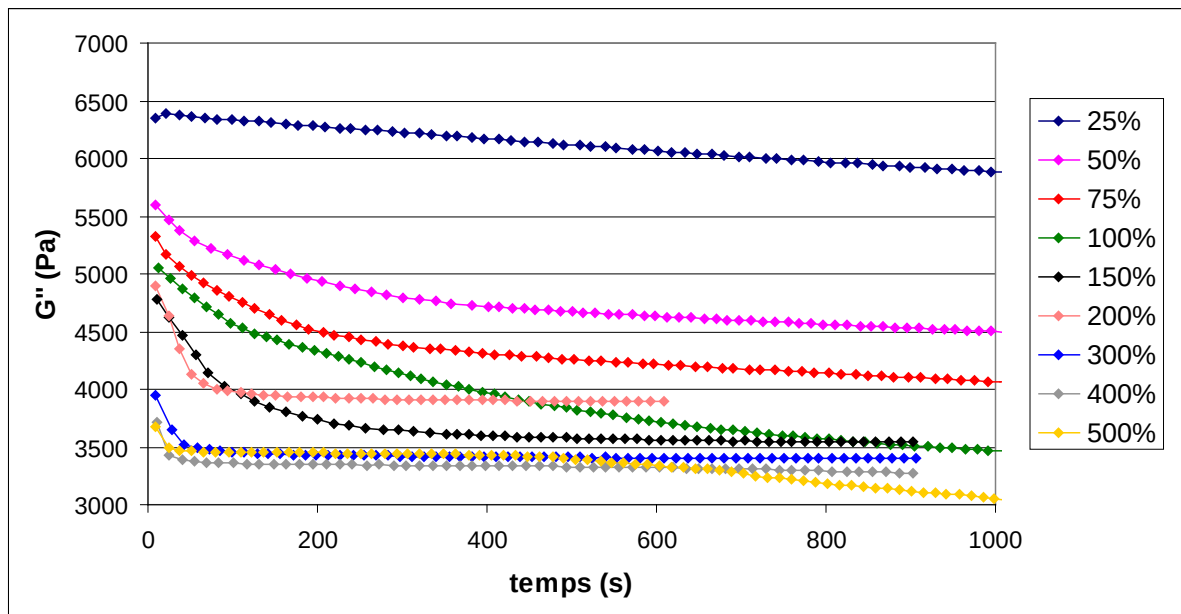


Figure III.30 : Evolution de G'' durant des traitements LAOS à 145 °C ; 1 rad/s et différentes déformations.

Une étude similaire est menée pour une température de 145 °C en SAXS. La Figure III.31 montre les résultats obtenus.

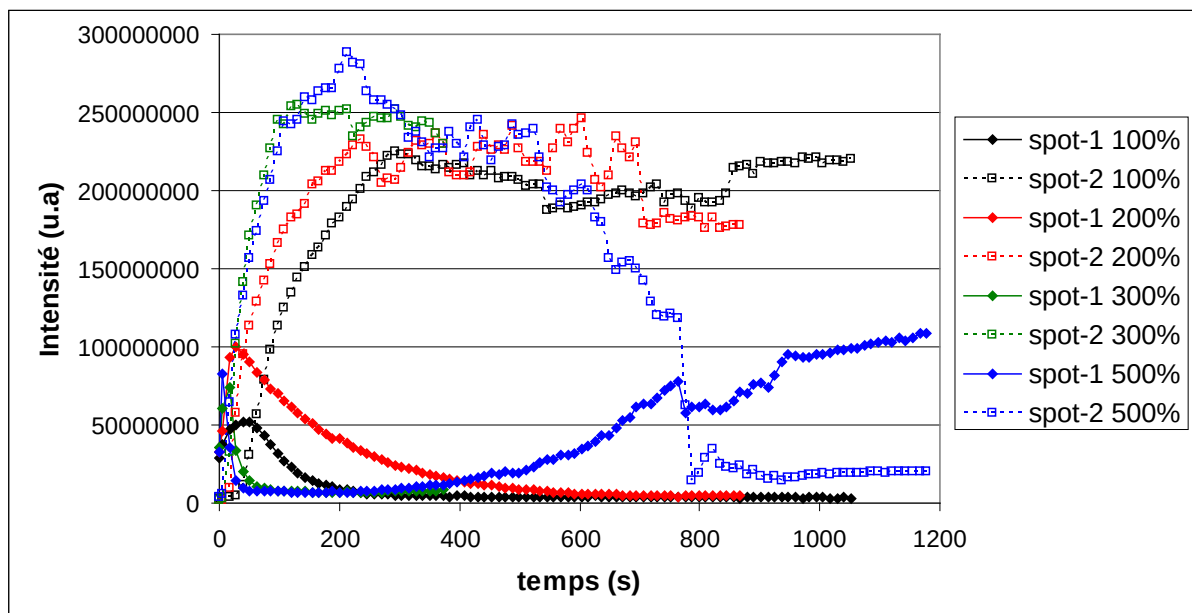


Figure III.31 : Evolution de l'intensité des spot-1 et spot-2 durant des traitements LAOS à 145 °C ; 1 rad/s et différentes déformations. Les temps de LAOS à chaque déformation sont : **100 %** = 900 s ; **200 %** = 720 s ; **300 %** = 400 s ; **500 %** = 1000 s.

Pour toutes ces déformations on retrouve le comportement des spot-1 et spot-2 amenant à l'orientation des cylindres dans la direction du cisaillement avec le plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement. Cependant, là encore, le temps nécessaire à l'orientation des plans (100) diminue lorsque la déformation augmente jusqu'à être pratiquement immédiate avec l'orientation des cylindres à partir de 300 %. L'intensité maximale au plateau (spot-2) durant le *LAOS* n'augmente que légèrement lorsque l'on augmente la déformation. Ces différentes déformations semblent entraîner l'obtention de la même structure.

Cependant, à 500%, après le maximum, l'intensité du spot-2 diminue progressivement au profit de celle du spot-1. Il semble donc que, suite à une bonne orientation, le prolongement du *LAOS* conduise à la désorientation. On émet l'hypothèse d'une rupture de grains suivie d'une réorientation aléatoire des plans hexagonaux. A environ 800s on obtient une chute du spot-2. De plus, sur le cliché, non montré ici, on observe l'apparition à q^* de différents spots répartis tous les 60° . Ainsi un cisaillement trop important entraîne une structuration rapide suivie d'une désorganisation du fait d'instabilités créées par ce fort cisaillement. Il faut rappeler ici qu'à 140°C , une interprétation similaire a été faite concernant la mesure rhéologique du *LAOS* à 500 % (Figure III.27).

L'évolution du temps de structuration en fonction de la déformation appliquée lors du *LAOS*, obtenue à 145°C par les trois méthodes est portée sur la Figure III.32. Là encore, la diminution du temps de structuration lorsque la déformation augmente est clairement mise en évidence.

Dans la partie III.2.1, nous avons montré qu'augmenter la température à laquelle est appliqué le *LAOS* ralentit la structuration du matériau et que cela pourrait s'expliquer en considérant que la force motrice de la structuration est la différence de température $T_{\text{OOT}} - T$. Or nous avons vu lors l'étude bibliographique que la déformation a pour effet d'augmenter la T_{ODT} ¹³⁶. De la même manière, la T_{OOT} pourrait être augmentée par l'application d'un cisaillement. On peut donc conclure qu'augmenter la déformation lors d'un *LAOS* engendre une augmentation de la différence $T_{\text{OOT}} - T$ et donc accélère la structuration.

L'augmentation de la T_{OOT} par l'application d'un cisaillement sera discutée plus en détails lors du Chapitre V partie 2.

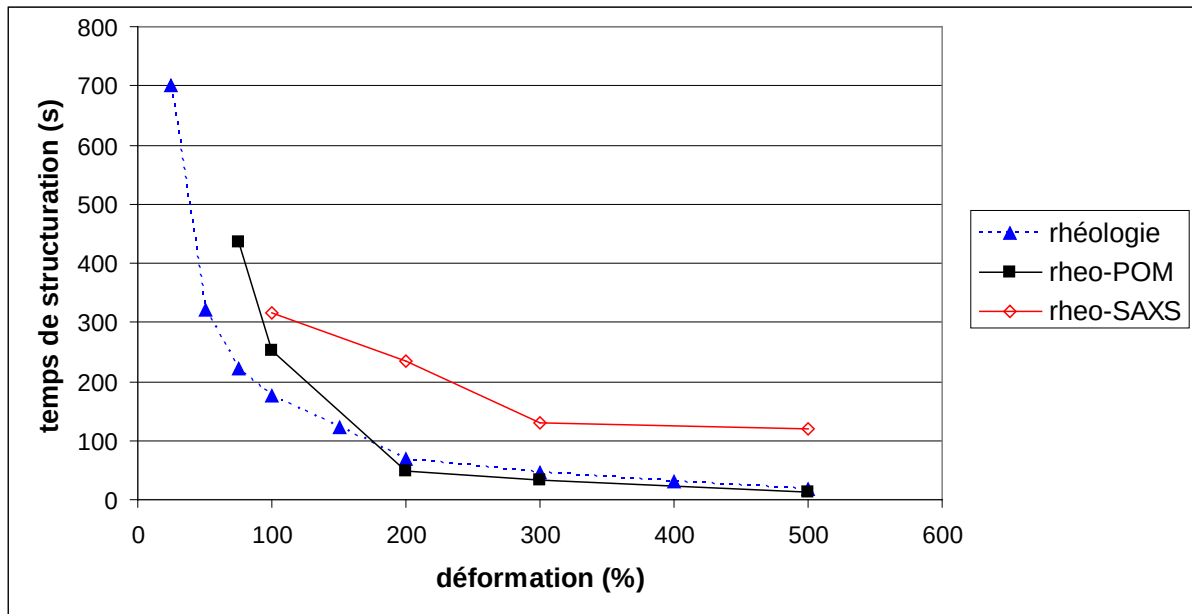


Figure III.32 : Evolution du temps de structuration du SIS-17% sous LAOS à 145 °C ; 1 rad/s en fonction de la déformation appliquée.

Selon Oelschlaeger *et al.*⁹⁹, il convient de porter le temps de structuration en fonction de la déformation sur une échelle bi-logarithmique. Les Figures III.33 et III.34 montrent ce type de tracé respectivement pour les températures de 140 °C et 145 °C.

On constate sur les Figures III.33 et III.34 que le temps de structuration en fonction de la déformation est bien décrit par une loi puissance, $\tau \propto \gamma^{-x}$. Cependant, les exposants diffèrent légèrement selon la méthode de mesure. On obtient respectivement pour 140 °C et 145 °C ; en rhéologie -1.24 et -1.17 ; en microscopie -1.77 et -1.87 ; en rheo-SAXS -0.85 et -0.70.

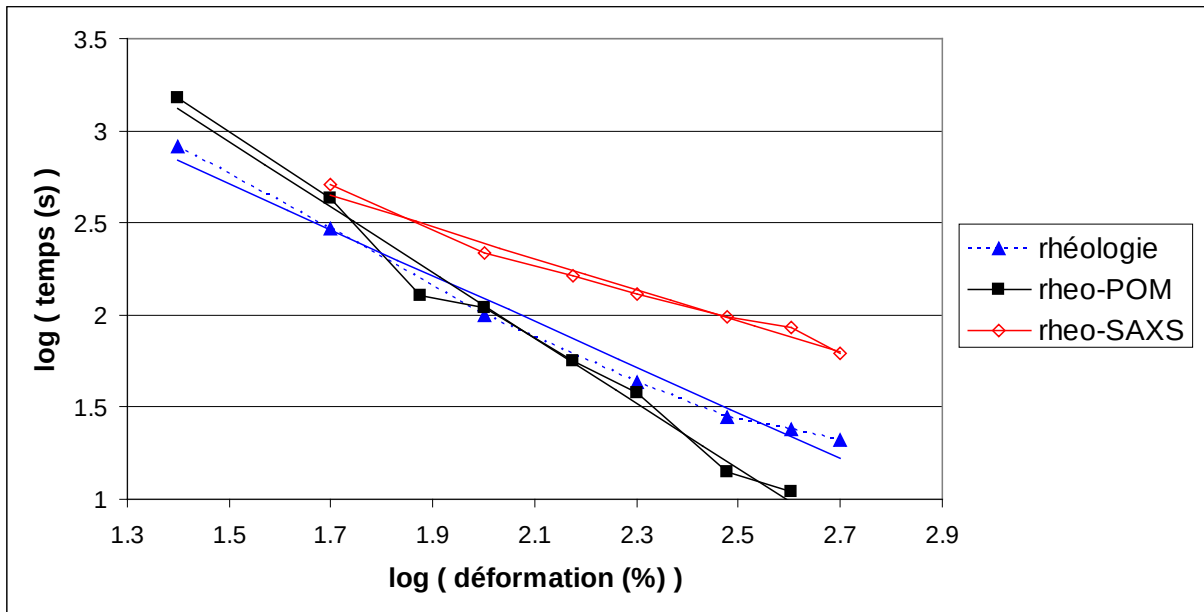


Figure III.33 : Evolution, en échelle bi-logarithmique, du temps de structuration en fonction de la déformation lors d'un LAOS à 140 °C ; 1 rad/s.

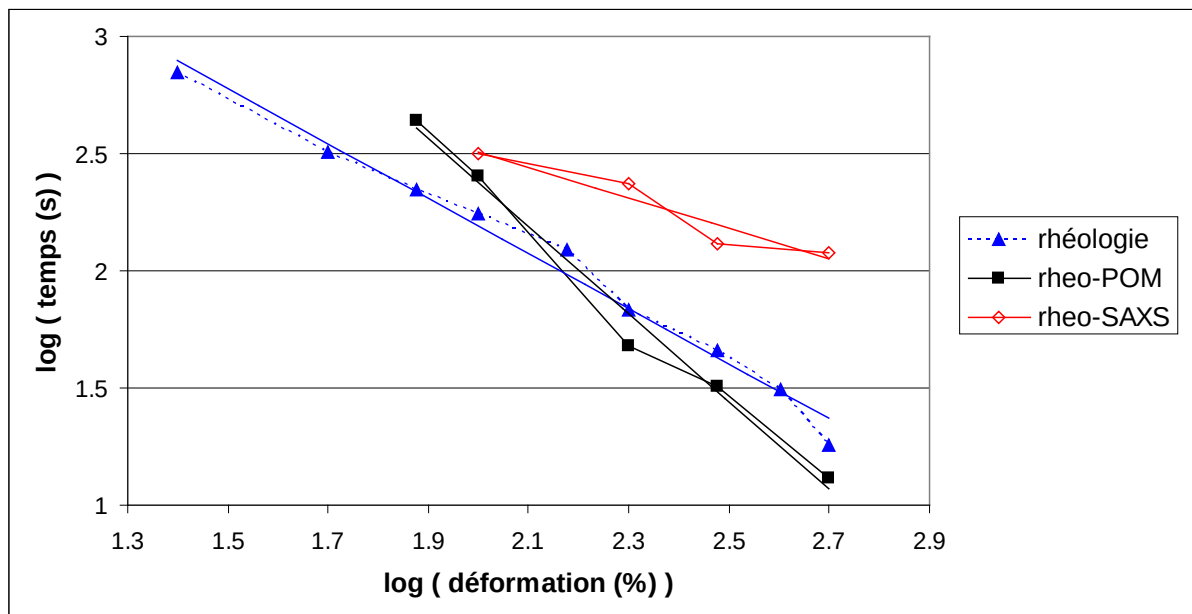


Figure III.34 : Evolution, en échelle bi-logarithmique, du temps de structuration en fonction de la déformation lors d'un LAOS à 145 °C ; 1 rad/s.

III.3.2 Influence de la déformation sur la structure finale :

La Figure III.35 montre les balayages en fréquence obtenus à la suite de LAOS effectués à 140 °C et différentes déformations.

On remarque tout d'abord que, dès 25 % de déformation, le traitement LAOS modifie le comportement rhéologique du matériau. On note une diminution progressive des modules et une augmentation du pic de tan-delta entre 25 % et 100 % de déformation que l'on assimile à un perfectionnement de l'orientation de la structure lorsque l'on augmente la déformation. Pour les déformations de 100 % à 400 % les courbes sont assez similaires. La nanostructure obtenue semble être la même dans cette plage de déformation.

A partir de 500 % de déformation. Les modules G' et G'' diminuent à hautes fréquences et leur écart s'affaiblit progressivement à basses fréquences, avec l'augmentation de la déformation. Cela revient à dire que les courbes de tan-delta diminuent. Nous pouvons interpréter ces résultats comme étant une diminution de la qualité de l'alignement des cylindres à trop forte déformation.

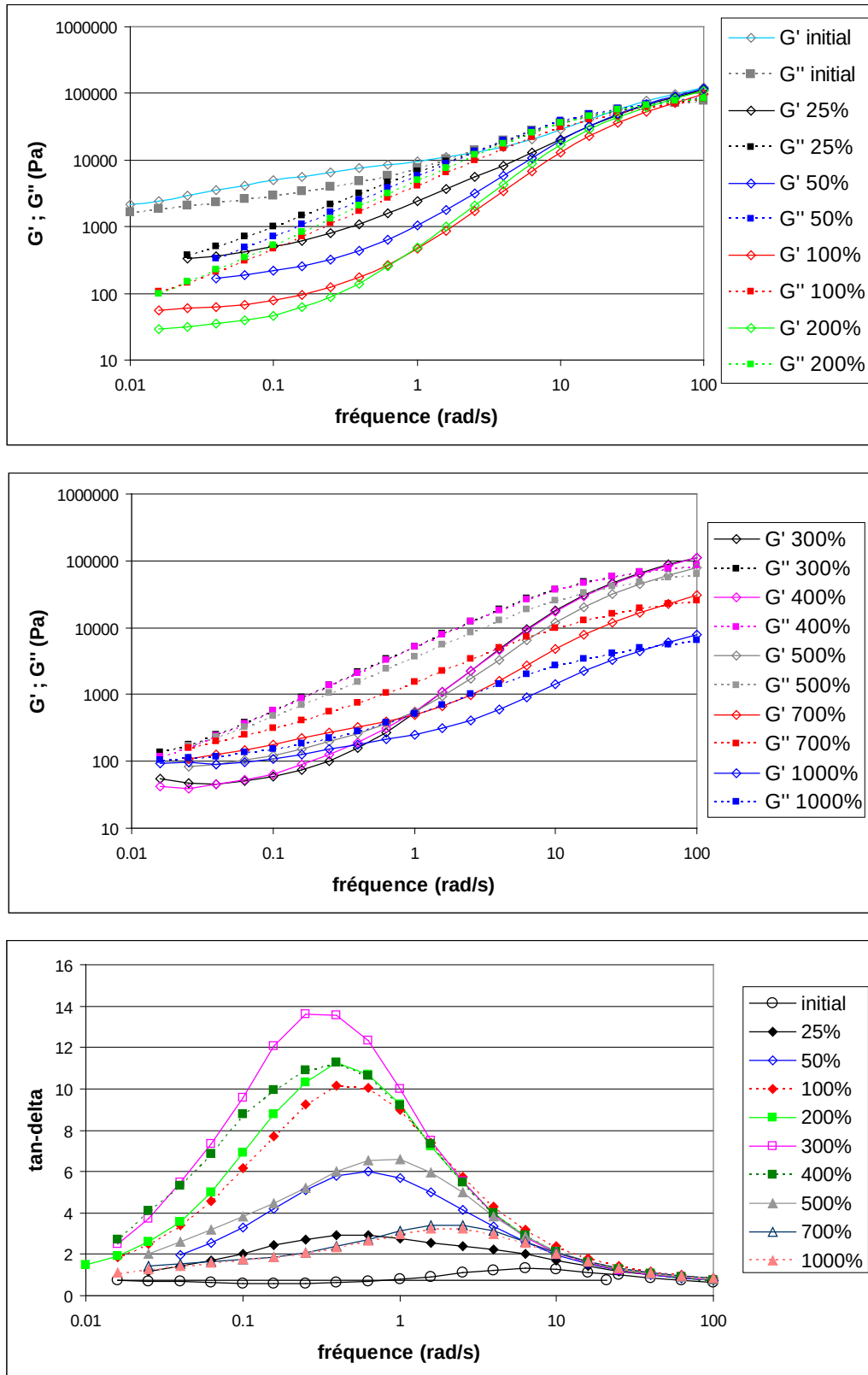


Figure III.35 : Evolution de G' et G'' (a) et $\tan\delta$ (b) ; lors de balayages en fréquence à 140 °C ; 5 % de déformation, post-LAOS. Les LAOS précédant l'expérience sont effectués à 140 °C ; 1 rad/s et différentes déformations.

Le même type d'expériences a été effectué pour une température de 145 °C. Les balayages en fréquence à 145 °C ; 5 % de déformation, post-LAOS sont présentés Figure III.36.

Là aussi, une déformation de 25 % appliquée durant le LAOS suffit à modifier le comportement rhéologique du matériau. Le croisement de G' et G'' aux basses fréquences disparaît et les modules commencent à diminuer.

Entre 25 % et 100 % on observe également une diminution progressive des modules et une augmentation du pic tan-delta.

Pour des déformations de 100 % à 300 % le profil rhéologique reste sensiblement le même et le pic de tan-delta est élevé.

Pour 400 % et 500 % on observe un changement de comportement avec un rapprochement des valeurs de G' et G'' à basse fréquence (en dessous de 1 rad/s), voire une remontée des modules pour 500 %.

En conclusion, pour les deux températures, il existe une plage optimale de déformation entre 100 % et 300 % permettant une bonne orientation des cylindres dans la direction du cisaillement. La plage de déformation optimale semble un peu plus large pour une température de 140 °C. Si la déformation est trop faible, seule une partie des cylindres s'oriente. Pour une déformation trop importante le comportement rhéologique indique une moins bonne orientation finale. Le résultat corrobore ceux obtenus en SAXS qui montraient qu'à 500 % de déformation, les cylindres commencent à s'aligner puis se désorientent si le LAOS est prolongé.

Ainsi, pour une fréquence de 1 rad/s, les résultats des expériences rhéologiques et ceux des expériences SAXS conduisent à définir une plage de déformation optimale entre 100 % et 300 % dans laquelle les cylindres sont orientés dans la direction du cisaillement avec le plan (100) de l'hexagone très rapidement orienté dans le plan de cisaillement.

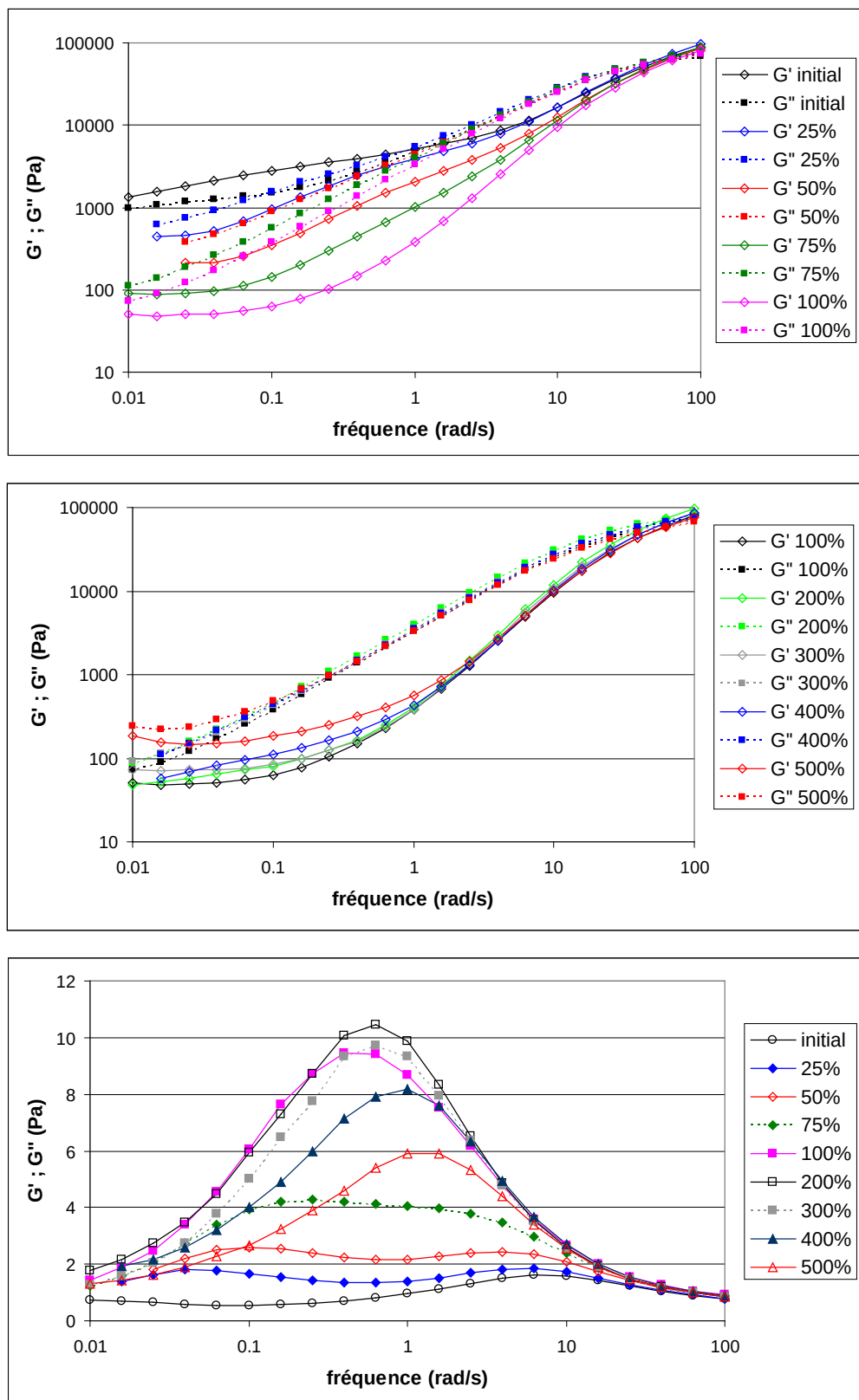


Figure III.36 : Evolution de G' et G'' (a) et $\tan\delta$ (b) ; lors de balayages en fréquence à 145 °C ; 5 % de déformation, post-LAOS. Les LAOS précédant ces expériences sont effectués à 145 °C ; 1 rad/s et différentes déformations

III.4 Influence de la fréquence appliquée lors d'un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :

III.4.1 Influence de la fréquence sur la cinétique de structuration :

La figure III.37 montre l'évolution de G'' durant des LAOS à différentes fréquences comprises entre 0.5 rad/s et 15 rad/s pour une température de 140 °C et une déformation de 100 %.

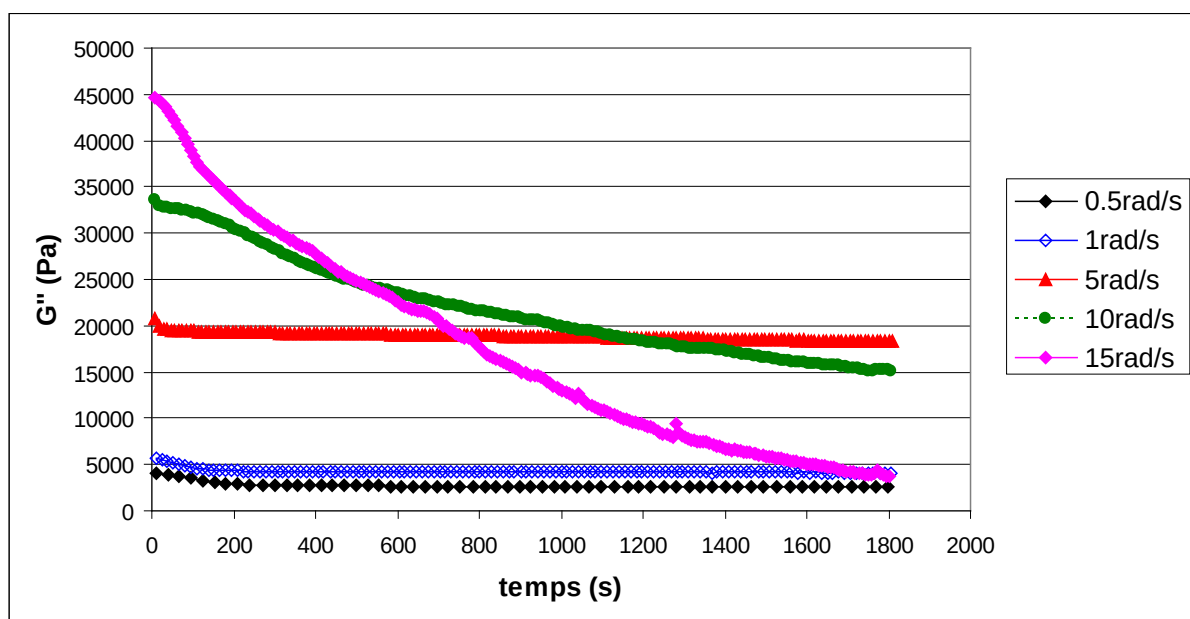


Figure III.37 : Evolution de G'' durant des traitements LAOS à 140°C ; 100% de déformation ; à différentes fréquences.

Tout d'abord, comme attendu, nous pouvons remarquer que le module à $t = 0$ s augmente avec la fréquence.

Le comportement de G'' pour les fréquences de 0.5 rad/s ; 1 rad/s et 5 rad/s indique que la structuration se fait dans de bonnes conditions : diminution de G'' puis stabilisation.

A 10 rad/s on observe une chute de G'' très rapide puis une stabilisation jusqu'à 100 s, suivie d'une diminution pour la suite de l'expérience. On peut donc admettre qu'il se produit un alignement très rapide suivi d'une disparition graduelle de cette structure.

A 15 rad/s on observe une diminution progressive de G'' tout au long de l'expérience.

Il est donc possible de déterminer un temps de structuration pour les fréquences de 0.5 rad/s à 10 rad/s. Pour déterminer le temps de structuration à 10 rad/s nous avons considéré les 100 premières secondes d'expérience comme étant la structuration.

L'effet de la fréquence sur la cinétique de structuration a aussi été analysé par rheo-POM pour une température fixée à 142 °C et une déformation de 100 %. A partir des évolutions de l'intensité transmise (non montrées ici) les temps de demi-structuration ont été déterminés comme décrit dans la partie III.1.2.

L'effet de la fréquence a aussi été suivi en rheo-SAXS, à 140 °C pour une déformation de 100 %. La Figure III.38 montre l'évolution de l'intensité au spot-1 et spot-2 durant et après des traitements LAOS sur la gamme de fréquence ; 0.1 rad/s à 10 rad/s.

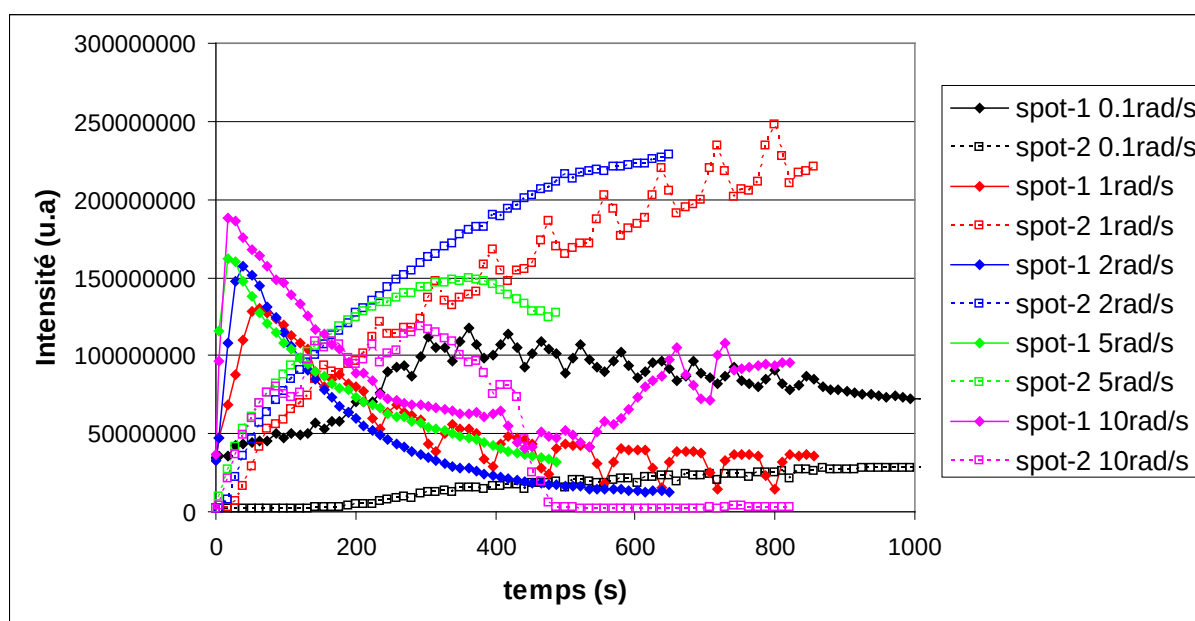


Figure III.38 : Evolution de l'intensité des spot-1 et spot-2 durant des traitements LAOS à 140 °C ; 100 % de déformation et fréquence variable. Les temps de LAOS à chaque déformation sont :
0.1 rad/s = 900 s ; **1 rad/s** = 900 s ; **2 rad/s** = 500 s ; **5 rad/s** = 500 s ; **10 rad/s** = 753 s.

Comme on peut le constater une fréquence de 0.1 rad/s, dans les conditions fixées, n'est pas suffisante pour induire une grande modification de la structure de ce copolymère. L'intensité des spot-1 et spot-2 n'évolue que très peu. De plus, on ne peut pas réellement parler de spot-1, à q^* car l'intensité reste répartie sur tout le cercle avec une légère tendance à se concentrer

aux équateurs comme montré sur la Figure III.39. En revanche des spot-2 se distinguent plus clairement. On en déduit que les cylindres ne s'orientent que très peu. Seule une quantité relativement faible s'oriente dans la direction de cisaillement.



Figure III.39 : Cliché SAXS du SIS-17% suite à un LAOS ; 140 °C ; 100 % ; 0.1 rad/s.

De 1 rad/s à 10 rad/s le comportement en début de sollicitation est celui, déjà décrit précédemment, qui aboutit à une orientation privilégiée des cylindres dans la direction de cisaillement et des plans (100) de l'hexagone dans le plan de cisaillement.

De plus, on constate que pour 2 rad/s, la structure hautement orientée est conservée à l'arrêt du cisaillement et l'intensité du spot-2 continue même d'augmenter. Ce phénomène montre que la structuration continue après l'arrêt du LAOS. Cet aspect sera rediscuté plus loin.

Pendant toute la durée du LAOS à 5 rad/s, le comportement est classique avec une légère chute d'intensité du spot-2 en fin de sollicitation.

Pour une fréquence de sollicitation de 10 rad/s, on observe encore un profil initial classique : montée du spot-1 suivi d'une chute de celui-ci avec une augmentation de l'intensité du spot-2. Cependant à partir d'environ 300s de LAOS ce comportement change. Le spot-2 disparaît progressivement après s'être scindé et réparti sur plusieurs angles azimutaux. Ce résultat est tout à fait cohérent avec ceux de rhéologie qui, pour la même fréquence, montraient une destruction à partir d'une centaine de secondes de LAOS.

Encore une fois, la présence d'une gamme optimale est mise en évidence. Une fréquence trop faible n'entraînant pas d'orientation tandis qu'une fréquence trop importante aura tendance à rapidement détruire ce qu'elle aura créé.

La Figure III.40 montre les temps caractéristiques de la structuration obtenus avec les trois méthodes. Ceux obtenus en SAXS ont été portés malgré la difficulté pour les déterminer.

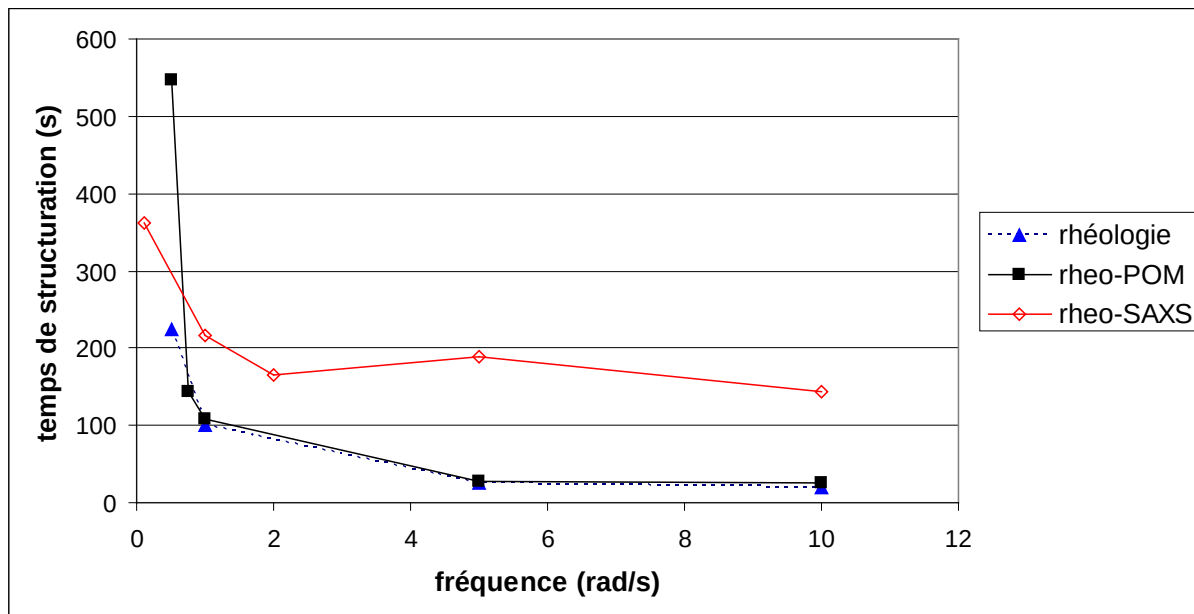


Figure III.40 : Evolution du temps de structuration du SIS-17% sous LAOS 100% ; 140°C en rhéologie et rheo-SAXS ; 142 °C en microscopie ; en fonction de la fréquence de sollicitation obtenu par les trois techniques expérimentales.

Le temps de structuration décroît nettement lorsque la fréquence de sollicitation augmente.

La Figure III.41. reprend la Figure III.40 en échelle bi-logarithmique.

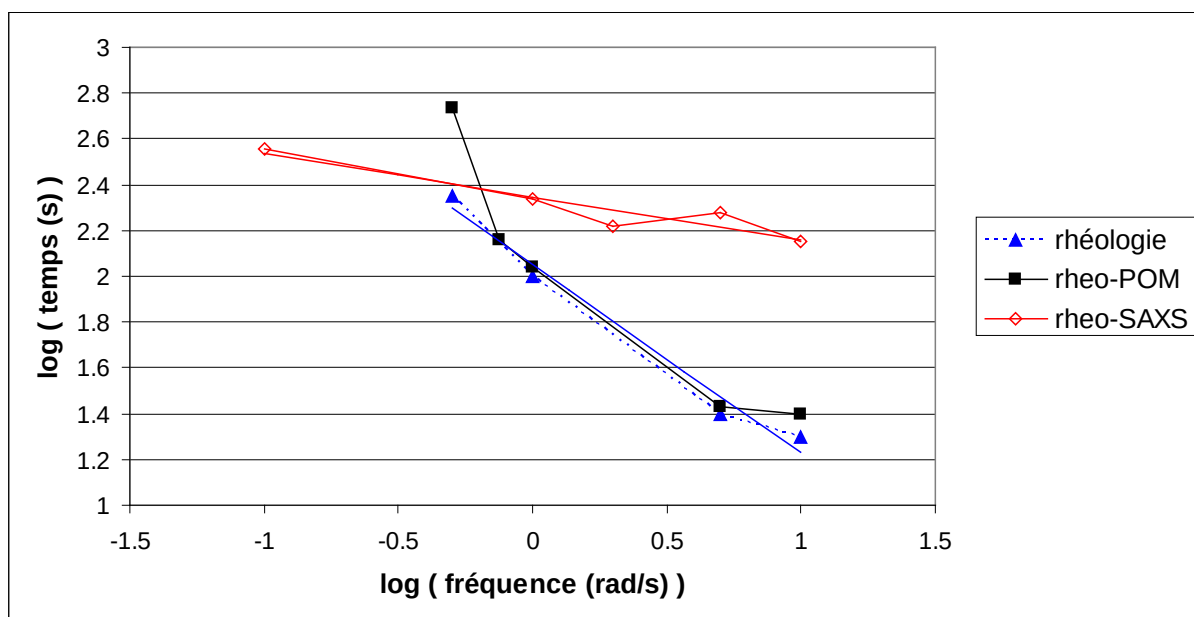


Figure III.41 : Evolution, en échelle bi-logarithmique, du temps de structuration en fonction de la fréquence de sollicitation appliquée lors d'un LAOS à 140 °C ; 100 % de déformation.

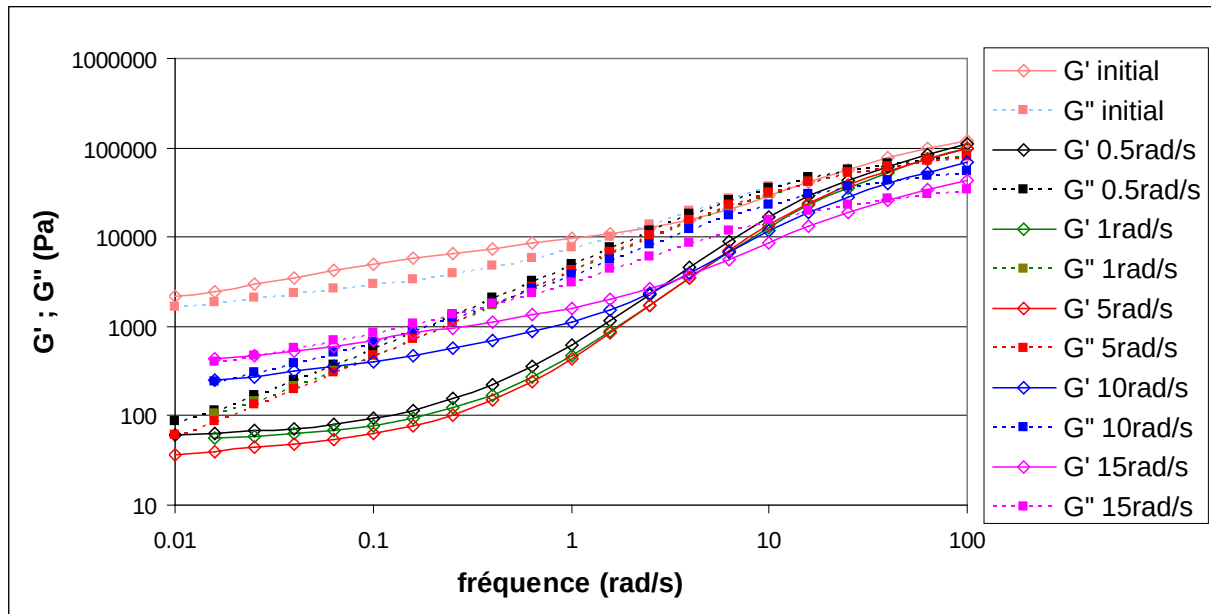
Une loi puissance entre le temps de structuration et la fréquence est obtenue pour la rhéologie, l'exposant est de -0.81. Le SAXS montre également ce comportement avec un exposant de - 0.20. Cependant au vu de la difficulté à déterminer les temps de structurations, ce résultat est à prendre avec précaution. Les résultats obtenus ici par rheo-POM ne suivent pas une loi puissance.

III.4.2 *Influence de la fréquence sur la structure finale :*

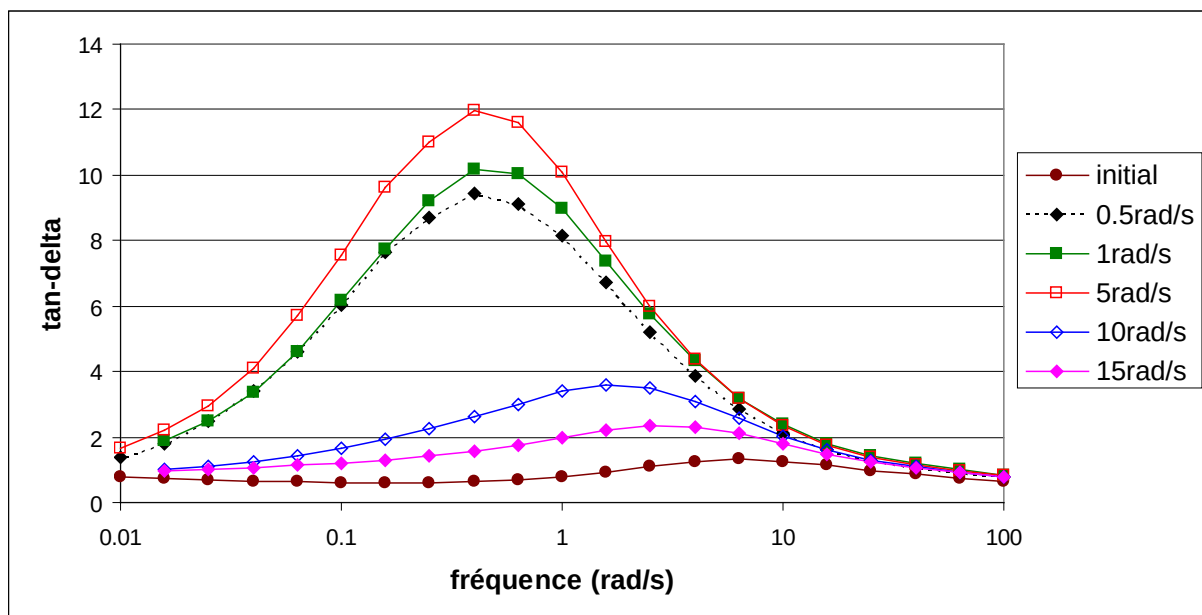
La figure III.42 montre les balayages en fréquence obtenus après des LAOS à 140 °C ; 100% de déformation et différentes fréquences.

Pour des fréquences de 0.5 rad/s, 1 rad/s et 5 rad/s, le matériau apparaît orienté ; écart important entre G' et G'' . On remarque cependant une légère chute des modules quand la fréquence augmente dans cette gamme.

En revanche pour 10 rad/s et 15 rad/s le comportement rhéologique est différent. Il est modifié par rapport au profil initial. Cependant, les modules sont plus importants à basses fréquences mais plus faibles à hautes fréquences comparativement à un profil rhéologique « optimal ». On ne peut donc pas considérer qu'il y a une orientation macroscopique des cylindres. De plus, on observe un croisement de G' et G'' à environ 0.02 rad/s durant le balayage en fréquence. Ainsi, de manière analogue à la déformation, une trop haute fréquence ne permet pas l'orientation macroscopique du matériau.



a)



b)

Figure III.42 : Evolution de G' et G'' (a) et $\tan\delta$ (b) lors de balayages en fréquence à 140 °C ; 5 % de déformation, post-LAOS. Les LAOS précédant ces expériences sont effectués à 140 °C ; 100 % de déformation et différentes fréquences.

Ainsi, la rhéologie indique que pour la gamme de fréquence 0.5 rad/s à 5 rad/s, le copolymère voit ses cylindres s'orienter dans la direction du cisaillement. De plus, comme indiqué dans la partie précédente, le SAXS confirme ces résultats en précisant une orientation préférentielle des plans (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement.

A une fréquence de 10 rad/s le SAXS montre une orientation des cylindres et des plans en début d'expérience puis une « destruction » de l'alignement des plans tout en conservant l'alignement des cylindres. La rhéologie montre également un changement de comportement à partir de cette fréquence.

III.5 Autres méthodes thermomécaniques permettant la structuration du SIS-17% :

III.5.1 Structuration pas Short-Time-Shear (STS) :

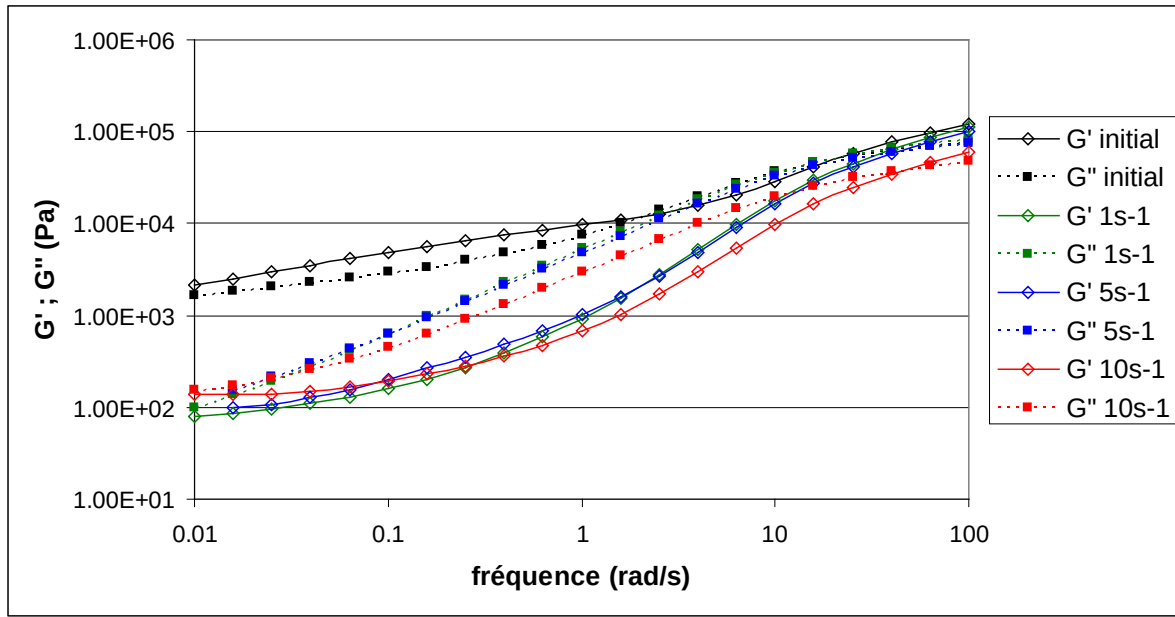
Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet d'un cisaillement simple continu sur le comportement rhéologique du SIS-17% afin de conclure sur d'éventuelles modifications de la nanostructure du matériau. Cette étude se veut moins exhaustive que celle concernant le LAOS. En rhéologie, les expériences ont été faites en géométrie cône/plan. Le STS se caractérise par la température, la vitesse de cisaillement (s^{-1}) et la durée de cisaillement. Pour ces expériences, la température a été fixée à 140 °C et la durée de STS à 90 s.

L'effet de la vitesse de cisaillement lors du STS sur le comportement rhéologique post-STS est montré sur la Figure III.43.

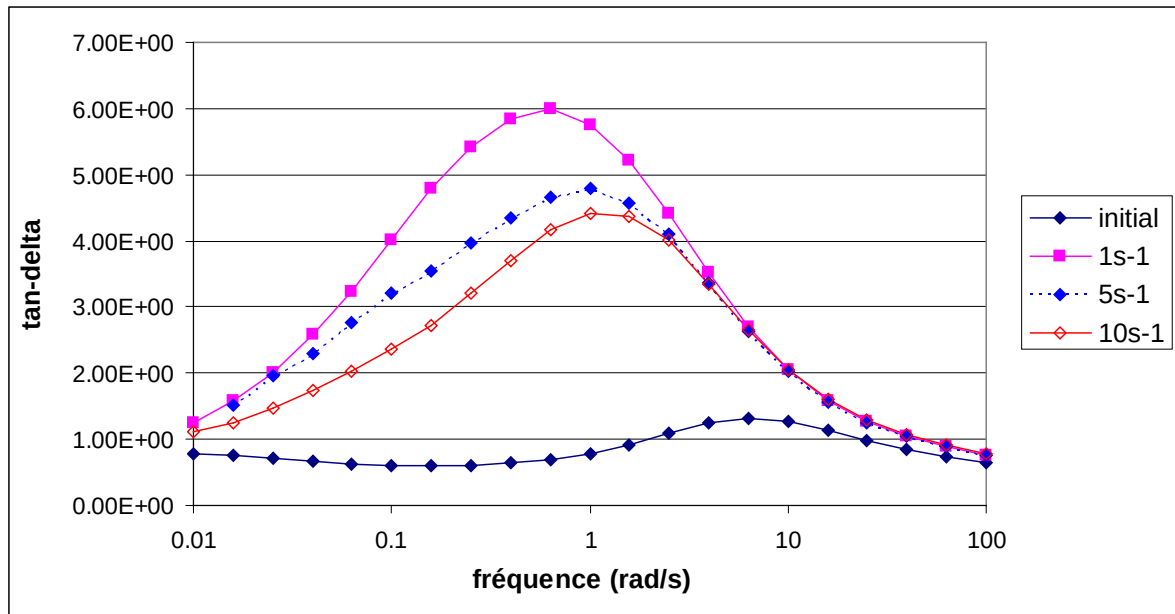
On remarque un changement de comportement de G' ; G'' et $\tan\delta$ à la suite d'un STS et ce, quelque soit la vitesse de cisaillement imposée.

Pour $1 s^{-1}$ et $5 s^{-1}$ on constate une chute de G' et G'' et une disparition du croisement vers 1 rad/s. On peut en conclure un alignement des cylindres dans la direction du cisaillement.

Pour $10 s^{-1}$ les mêmes phénomènes sont observés mais dans une moindre mesure. De plus les modules à haute fréquence sont également plus faibles. Manifestement, cette vitesse de cisaillement est trop importante et n'engendre pas une structuration optimale, de façon analogue à une fréquence et/ou une déformation trop importante en LAOS.



a)



b)

Figure III.43 : Evolution de G' et G'' (a) et $\tan\delta$ (b) lors de balayages en fréquence à 140 °C ; 5 % de déformation, post-STs. Les STs précédant l'expérience sont effectués à 140 °C durant 90 s à différentes vitesses de cisaillement.

Si l'on compare le comportement rhéologique pour les vitesses de cisaillement les plus faibles à celui post-LAOS en conditions optimales, on remarque que la diminution des modules est moins prononcées pour les STS. Il semble donc, en se basant sur les résultats rhéologiques, que ce type de traitement thermomécanique engendre un moins bon alignement des cylindres.

Pour approfondir cette étude, des expériences en rheo-POM ont été effectuées. La Figure III.44 montre l'évolution de l'intensité transmise avant, durant et après le STS à 140 °C ; 5 s⁻¹ ; 90 s.

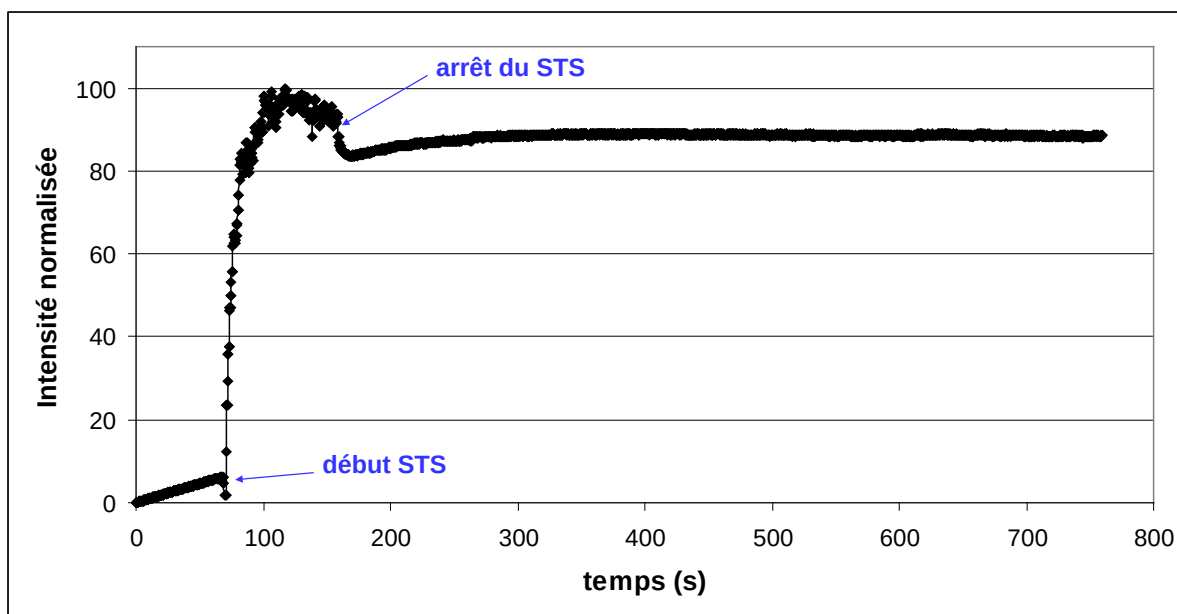


Figure III.44 : Evolution de l'intensité normalisée transmise par le SIS-17%, durant un STS à 140°C à une vitesse de 5 s⁻¹ durant 90 s.

Tout d'abord, le STS a pour effet d'accroître l'intensité transmise, donc d'augmenter l'anisotropie du matériau, donc d'orienter les cylindres. Durant les 50 premières secondes l'intensité augmente fortement puis va stagner, voire légèrement baisser, durant les 40 secondes suivantes. On peut donc tirer de cette expérience un temps de structuration pour des conditions thermomécaniques particulières, ici $t = 50$ s. A l'arrêt du STS, l'intensité décroît légèrement puis augmente plus progressivement jusqu'à atteindre un palier. La légère décroissance à l'arrêt du STS peut être attribuée à la relaxation moléculaire (ce phénomène se

produirait avec un homopolymère). On peut rappeler à cet égard que lors des expériences LAOS, l'intensité présentait une variation périodique qui se superposait à l'évolution globale, et seule cette dernière est due à l'orientation des cylindres. Après cette relaxation moléculaire, il apparaît donc que l'alignement des cylindres se poursuit.

III.5.2 Structuration par Impulsion :

Cette possible réorganisation post-STC a soulevé la question suivante : que se passe-t-il si l'on stoppe le cisaillement avant la fin de la structuration ?

Nous avons fixé des conditions conduisant *a priori* à un temps de structuration relativement long : haute température ; 145 °C et faible vitesse de cisaillement ; 0.1 s⁻¹ durant 60 s. La figure III.45 montre l'évolution de l'intensité normalisée, transmise par le matériau durant et après ce STC en rheo-POM.

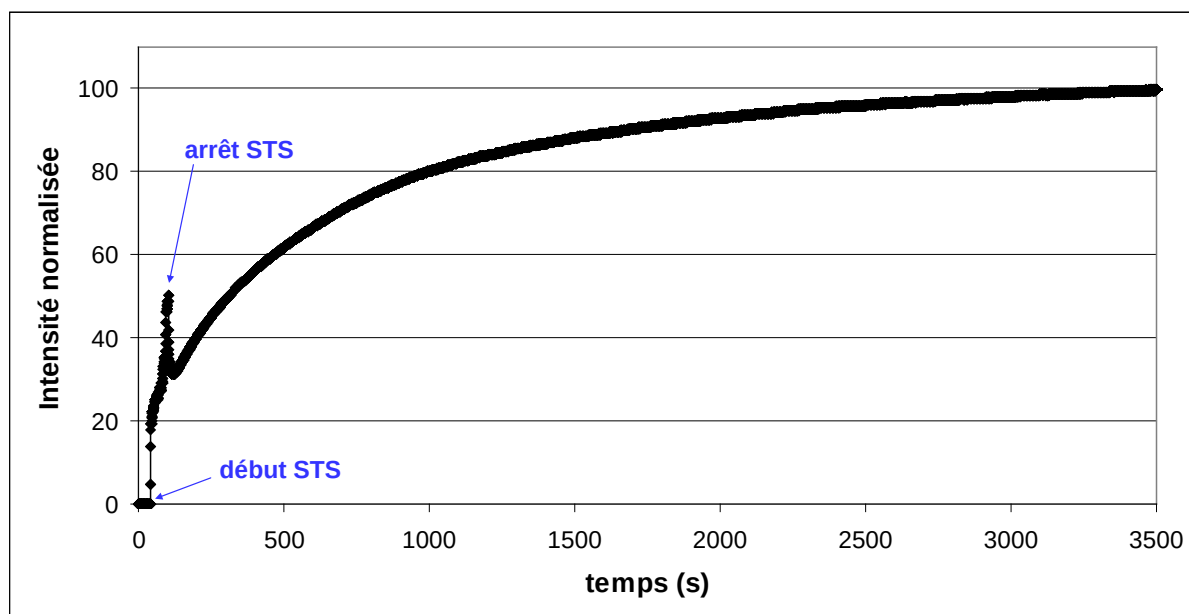


Figure III.45 : Evolution de l'intensité normalisée, transmise par le SIS-17%, durant et après un STC ; 0.1 s⁻¹ ; 60 s à 145 °C

Comme attendu, l'intensité augmente durant le traitement STC, attestant le début de l'orientation des cylindres. Le cisaillement est stoppé avant d'atteindre le palier et l'intensité chute brutalement. L'échantillon est ensuite maintenu à 145 °C. L'intensité transmise

continue d'augmenter d'abord rapidement puis plus lentement. Cette augmentation de l'intensité est interprétée comme un prolongement de la structuration post-STS.

Néanmoins, comparativement à une expérience sans arrêt prématuré du cisaillement, le temps de structuration est ici plus important.

Ce phénomène n'est pas sans rappeler la nucléation/croissance. Cependant, comme expliqué dans le chapitre bibliographique le mécanisme d'alignement des structures qui aujourd'hui fait foi, est la rotation des grains qui engendre un positionnement des cylindres parallèles au plan de cisaillement. On imagine donc que lors du STS ce mécanisme se produit de façon incomplète du fait de l'arrêt prématuré du cisaillement. Toutefois, après l'arrêt du cisaillement, ce mécanisme de rotation des grains apparaît moins réaliste. Par conséquent, la poursuite de l'alignement se fait manifestement selon un autre mécanisme qui pourrait être basé les « kink band » (Cf. partie bibliographique). On aurait alors des portions de grains qui s'orienteraient pendant le cisaillement. Les parties ainsi pré orientées (points de nucléation) pourraient croître après la fin du cisaillement comme schématisé sur la Figure III.46. Il est difficile, de par ces simples résultats en microscopie, de confirmer cette hypothèse.

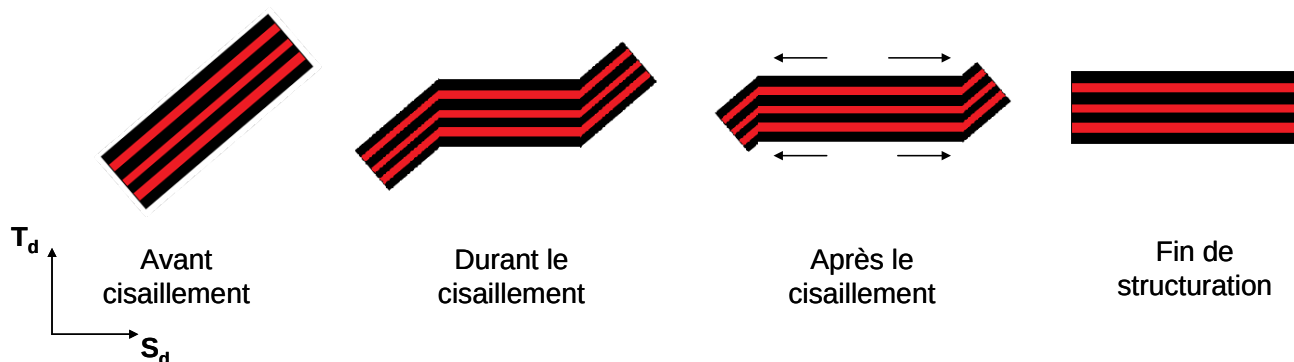


Figure III.46 : Schématisation de l'orientation par croissance des « kink band ».

Il est par ailleurs intéressant de noter que ce phénomène peut-être observé dans le cadre d'un LAOS.

En se basant sur les résultats obtenus précédemment sur les cinétiques de structuration, nous avons effectué des LAOS ; 200 % ; 1 rad/s que l'on a stoppés soit un peu avant le temps de demi-structuration ($t_{1/2}$), soit après $t_{1/2}$. Le matériau est ensuite laissé en condition isotherme. La Figure III.47 montre les résultats obtenus.

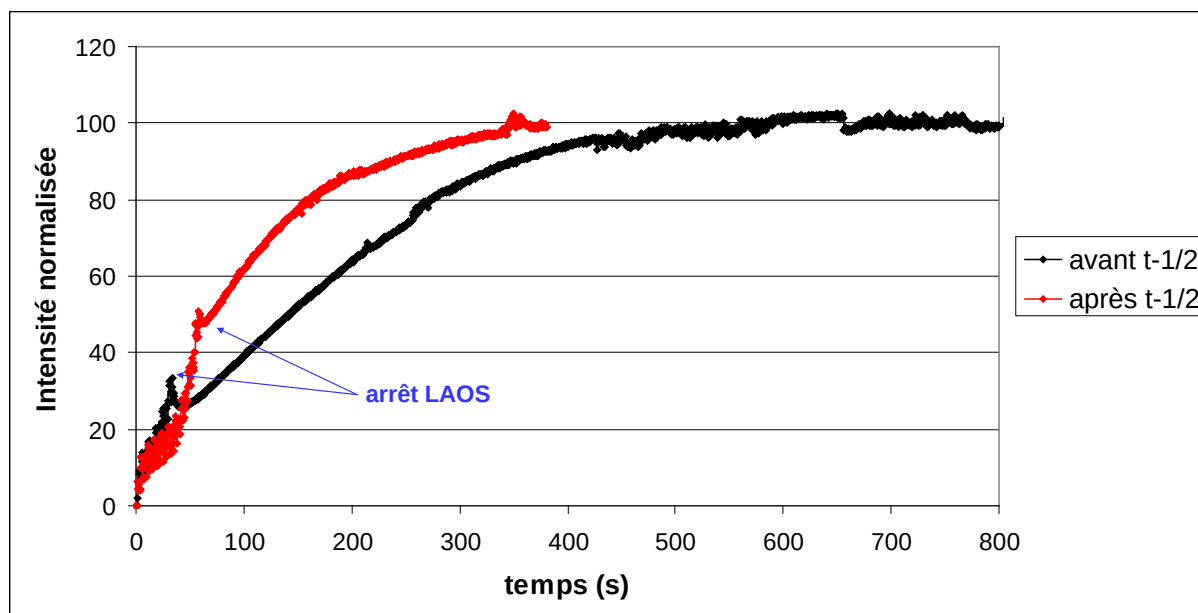


Figure III.47 : Evolution de l'intensité, transmise par le SIS-17%, normalisée, durant et après un LAOS à 145 °C ; 200 % ; 1 rad/s ; interrompu prématurément avant et après $t_{1/2}$.

On remarque que dans les deux cas l'intensité continue d'augmenter après l'arrêt du LAOS. Ce phénomène met encore une fois en évidence une structuration post-cisaillement. On peut remarquer que cette structuration est plus rapide lorsque l'on stoppe le LAOS plus tardivement. On peut imaginer une création de points de nucléation plus nombreux.

Des expériences similaires ont été menées en rheo-SAXS. La Figure III.48 montre l'évolution de l'intensité des spot-1 et spot-2 durant et après un STS à 140 °C ; à une vitesse de cisaillement de 1 s^{-1} durant 18 s.

Durant le cisaillement l'intensité du spot-1 augmente puis chute dès son arrêt jusqu'à « disparaître ». En revanche l'intensité du spot-2 augmente tout au long de l'expérience. Le SIS-17 % s'oriente donc dans la direction du cisaillement avec une orientation du plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement et ce, par simple maintien de la température. Ce résultat confirme ce qui a été observé en microscopie optique.

Cela est en accord avec notre hypothèse de création de « germes » sous la forme de parties de grains orientées qui croitraient par la suite, à la manière de germes cristallins lors de la cristallisation dans les polymères.

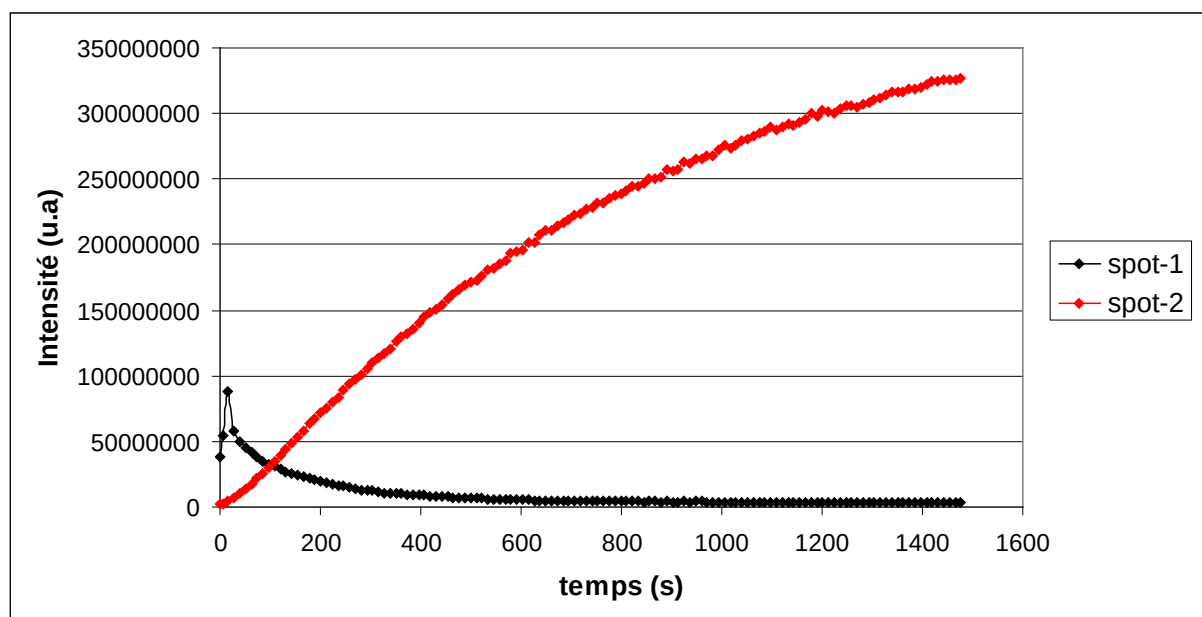


Figure III.48 : Evolution de l'intensité des spot-1 et -2 durant et après un STS à 140 °C ; une vitesse de cisaillement de 1 s^{-1} ; durant 18 s.

Conclusions :

Le SIS-17% est un copolymère présentant une morphologie initiale *HEX*, composée de grains orientés de façon isotrope, qu'il est possible d'aligner sous l'application d'un cisaillement contrôlé. La rhéologie, la rheo-POM et le rheo-SAXS s'avèrent être des outils intéressants et complémentaires pour étudier les modifications structurales induites par des contraintes thermomécaniques ainsi que leurs cinétiques.

La présence d'une transition ordre-ordre à environ 160 °C a été confirmée lors de cette étude. Les trois techniques utilisées se sont révélées sensibles et complémentaires pour analyser les différents phénomènes possibles pour un copolymère à blocs.

Une structure *HEX* optimale a été identifiée, c'est un alignement macroscopique des cylindres suivant la direction du cisaillement avec les plans (100) de l'hexagone orientés parallèlement au plan de cisaillement. L'influence des paramètres de *LAOS* que sont la température, l'amplitude de déformation et la fréquence de sollicitation a été étudiée.

Pour une déformation et une fréquence fixes, augmenter la température à laquelle est appliqué le *LAOS* va augmenter le temps de structuration. La structure finale obtenue dépend

également de la température, la plage de 140 °C à 145 °C semble être la plus judicieuse pour avoir un bon alignement des cylindres.

Les températures de 140 °C et 145 °C ont été retenues et l'influence de la déformation du *LAOS* a été étudiée à fréquence de sollicitation fixe. Le temps de structuration diminue lorsque la déformation augmente. Cette évolution est décrite par une loi puissance. L'exposant varie d'une technique à l'autre mais reste cohérent entre les deux températures. Les effets de la déformation, de la fréquence ou de la température sur la cinétique de structuration peuvent être rassemblés dans un même paramètre qui est la différence entre la T_{OOT} moins la température d'expérience ($\Delta T = T_{OOT} - T$). Ainsi ΔT peut être augmentée soit en abaissant la température de structuration (T), soit en augmentant la T_{OOT} grâce à la déformation et/ou la fréquence.

L'existence d'une plage de déformation permettant l'obtention de la structure optimale a été identifiée. En dessous de 100 %, l'orientation n'est que partielle. Elle s'améliore cependant avec l'augmentation de la déformation. Au dessus de 500 % le matériau ne s'oriente pas ou alors la structure s'oriente très rapidement mais est détruite par une exposition prolongée au cisaillement.

De façon similaire, des plages de fréquences de sollicitation optimales sont identifiées. Lorsque la fréquence augmente, les temps de structurations diminuent. Une loi puissance décrit ce comportement, du moins pour les résultats obtenus en rhéologie et en *rheo-SAXS*.

Il est donc possible de trouver des conditions thermomécaniques permettant l'obtention d'une structure macroscopiquement orientée.

Concernant les mécanismes, une orientation préliminaire des cylindres suivie d'une orientation des plans est détectée à relativement faibles déformations ou fréquence, tandis que lorsque ces paramètres augmentent, la première étape tend à disparaître au profit d'une orientation directe des cylindres avec les plans (100) orientés parallèlement au plan de cisaillement.

Il est également possible d'aligner les cylindres par application d'un *STS*. De la même manière qu'une *LAOS*, on a pu montrer qu'il existe une plage de vitesse de cisaillement optimale pour obtenir une structuration marquée.

Dans les deux cas (*LAOS* et *STS*), lorsque le cisaillement est arrêté au cours de l'orientation du matériau, une structuration post-cisaillement est observée. Cette observation laisse penser à un mécanisme de nucléation-croissance à partir de domaines orientés par le cisaillement de type *kink band*.