
Etude des autres matériaux

Introduction :	199
V.I Etude du SIS-22% :	199
V.I.1 Recherche préliminaire de la température d'étude :.....	200
V.I.2 Etude rhéologique :	202
V.I.3 Etude des mécanismes d'orientation du SIS-22% :	205
V.I.3.1 Faible orientation :	205
V.I.3.2 Orientation marquée :.....	209
V.I.3.3 A plus forte fréquence :.....	212
V.I.4 Conclusions :.....	213
V.2 Etude du SIS-14% :	213
V.2.1 120°C :.....	213
V.2.2 140 °C :.....	215
V.2.3 Influence de la température :.....	222
V.2.4 Comportement de la phase HEX orienté lors d'un refroidissement.....	223
V.3 M52N :	225
V.3.1 Comportement sous cisaillement :	225
V.3.1.1 Comportement du M52N sous STS :	226
V.3.1.2 Comportement du M52N sous LAOS :.....	228
V.3.2 M52N orienté soumis à une montée en température :.....	231
Conclusions :	232

Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'étude du SIS-22%, du SIS-14% et du M52N.

Les deux premiers matériaux sont très proches du SIS-17% : mêmes motifs, même M_n et I_p faible, même morphologie initiale,... seul le ratio S/I diffère. Cependant, cette modification de ratio engendre un changement des températures de transitions. En se basant sur notre expérience du SIS-17%, nous allons étudier le comportement sous cisaillement de ces deux copolymères.

Cependant, comme nous l'avons vu au chapitre II, le SIS-22% possède une orientation à l'état initial. Nous étudierons donc la possibilité de réorientation sous cisaillement.

Concernant le SIS-14%, la température de transition ordre-ordre est relativement faible. Ce copolymère va donc être étudié sous cisaillement à des températures proches de la T_{OOT} .

Enfin le M52N est un copolymère très différent des précédents. Il possède une morphologie initiale *LAM*. Son comportement sous cisaillement va également être analysé.

V.1 Etude du SIS-22% :

Le SIS-22% est un copolymère triblocs PS-*b*-PI-*b*-PS d'architecture similaire au SIS-17%. Il contient une fraction en styrène plus importante mais présente quand même une morphologie initiale *HEX*. La caractérisation de ce matériau a mis en évidence un changement de comportement notable par rapport au SIS-17%. En effet, les températures de transitions apparaissent proches ou supérieures à la température de dégradation du copolymère. Par conséquent, il s'est avéré impossible d'effacer complètement l'histoire thermomécanique du matériau. A la manière du SIS-17%, les échantillons utilisés dans cette étude sont des pastilles mise en forme, à partir de granulés, grâce à une presse à 190 °C. Or, à cette température et sous la contrainte mécanique appliquée par la presse, la structure du SIS-22% est partiellement orientée. Les échantillons ne seront donc pas initialement isotropes.

Dans cette partie nous allons étudier la structuration du matériau par *STS* puis par *LAOS*. La rhéologie, la microscopie optique à lumière polarisée (POM) et le SAXS restent les méthodes privilégiées pour l'étude de la structuration des cylindres.

V.I.1 Recherche préliminaire de la température d'étude :

Lors de la caractérisation du SIS-22%, une certaine modification de l'orientation initiale a été observée sans sollicitations extérieures à partir de 150 °C. La borne supérieure choisie est de 200 °C, température au-delà de laquelle l'isoprène réticule thermiquement.

Le SIS-22% présente une morphologie *HEX* et la structuration correspond à un alignement des cylindres dans la direction du cisaillement S_d . Afin de déterminer une gamme de température pour laquelle le SIS-22% se structure, le couplage rheo-POM est utilisé.

Un cisaillement simple de type short-time-shearing (*STS*) à une vitesse de $1s^{-1}$ est appliqué durant 30 s au SIS-22% à différentes températures. L'intensité transmise en fonction du temps à 160 °C ; 180 °C et 210 °C est tracée sur la Figure V.1.

A une température de 160 °C, l'intensité transmise augmente lors de l'application du *STS*. Cela résulte de l'augmentation de la biréfringence du matériau que l'on interprète comme étant un alignement des cylindres dans la direction du cisaillement. Cependant, à l'arrêt du cisaillement l'intensité tombe brutalement à une valeur inférieure à la valeur avant *STS*. Non seulement la structure formée par le *STS* n'est donc pas conservée, mais l'alignement partiel induit par la mise en forme sous presse à chaud est réduit.

L'évolution de l'intensité à 180 °C est caractéristique du comportement du matériau sur la gamme 170 °C ; 200 °C. Durant le *STS*, l'intensité augmente en trois phases : une première augmentation suivie d'une diminution puis d'une seconde augmentation. A l'arrêt du *STS*, l'intensité va légèrement diminuer puis se stabiliser. Au final l'intensité transmise a augmenté. Nous interprétons ce résultat par un alignement des cylindres suivant S_d . Cependant, à ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas expliquer la variation irrégulière de l'intensité lors du *STS*.

A partir de 210 °C, l'application du *STS* a pour effet de diminuer l'intensité transmise par l'échantillon, et ce de manière permanente. Nous pouvons émettre l'hypothèse que cette chute correspond à une perte de l'orientation donnée lors de la mise en œuvre de l'échantillon sous presse. Il semble donc qu'au-delà de la limite de 200 °C, fixée par la dégradation du copolymère, les hautes températures ne sont pas favorables à un alignement des cylindres suivant S_d .

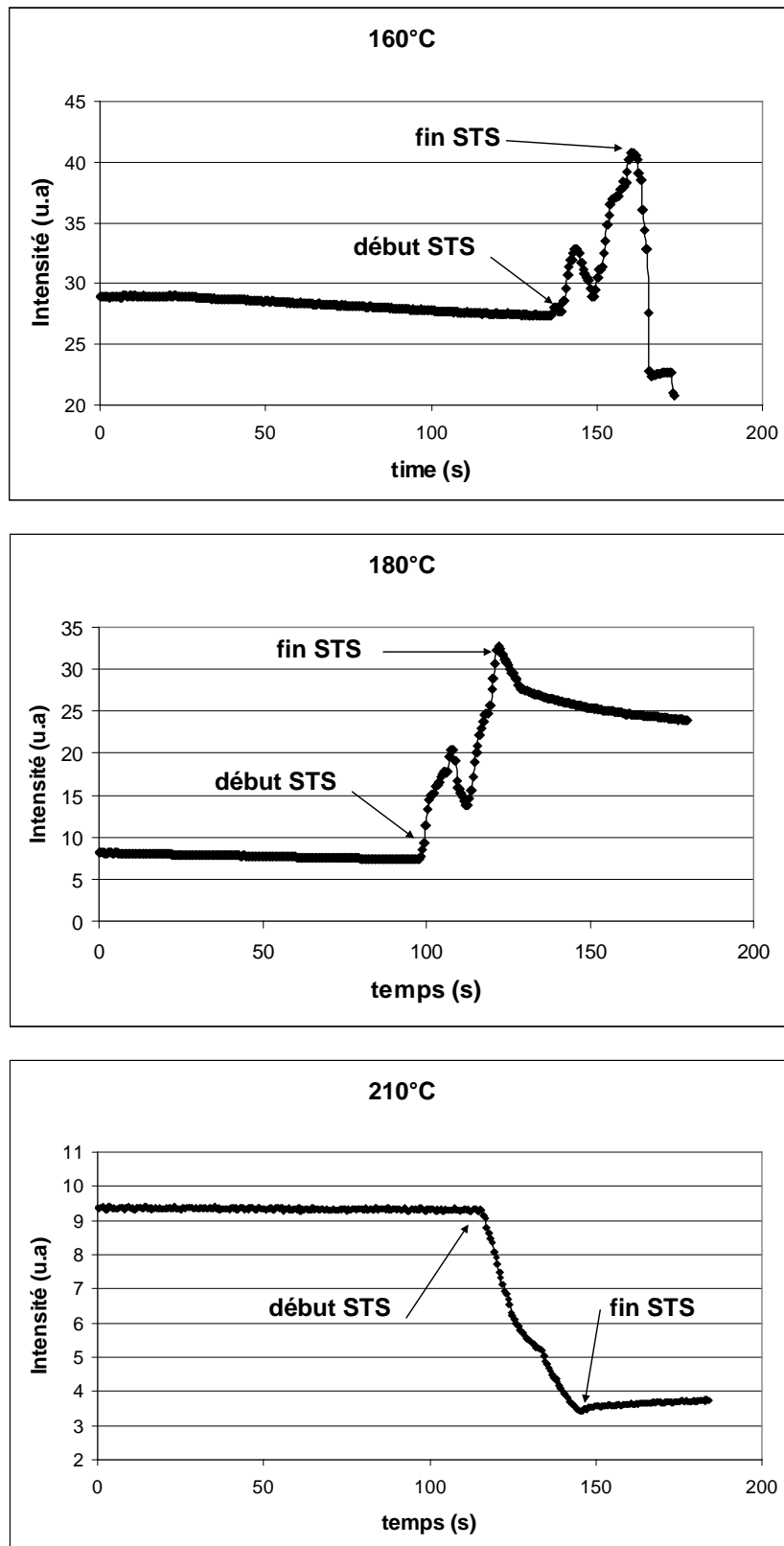


Figure V.1 : Evolution de l'intensité transmise par un échantillon SIS-22%, placé entre polariseur et analyseur croisés, soumis à un STS $1s^{-1}$ durant 30s.

Le matériau s'oriente, dans ces conditions mécaniques, pour des températures comprises entre 170 °C et 200 °C. La Figure V.1 donne les conclusions suivantes : l'orientation des cylindres induite par le *STS* n'est pas conservée pour des températures inférieures à 170 °C. De 170 °C à 200 °C les cylindres peuvent être orientés. Le matériau ne se structure pas au dessus de 200 °C. Nous avons choisi par conséquent de travailler dans la plage 170 °C – 200 °C. Les expériences menées sur le SIS-17% ont montré que l'orientation est meilleure (mais plus lente) à une température la plus haute possible tout en restant en dessous de la *OOT*. Pour le SIS-22%, nous avons donc choisi de travailler à 190 °C.

V.I.2 *Etude rhéologique :*

Lors de cette étude rhéologique, la suite d'expériences effectuée est identique à celle utilisée dans le chapitre III : balayage en fréquence initial ; traitement *LAOS* ; balayage en fréquence post-*LAOS*.

L'influence de l'amplitude de déformation appliquée lors du *LAOS* sur le comportement rhéologique final est examinée. La température est fixée à 190 °C et la fréquence à 1 rad/s. La gamme d'amplitude de déformation va de 50 % à 500 %. La Figure V.2 montre l'évolution des modules durant des balayages en fréquence post-*LAOS*. Du fait d'une morphologie *HEX*, l'analyse des données rhéologiques se base sur le même raisonnement que pour le SIS-17%.

Le comportement rhéologique de la référence montre des événements assez similaires à ceux observés pour le SIS-17%. Il existe deux croisements successifs entre G' et G'' , G' étant plus élevé que G'' à faible fréquence de sollicitation.

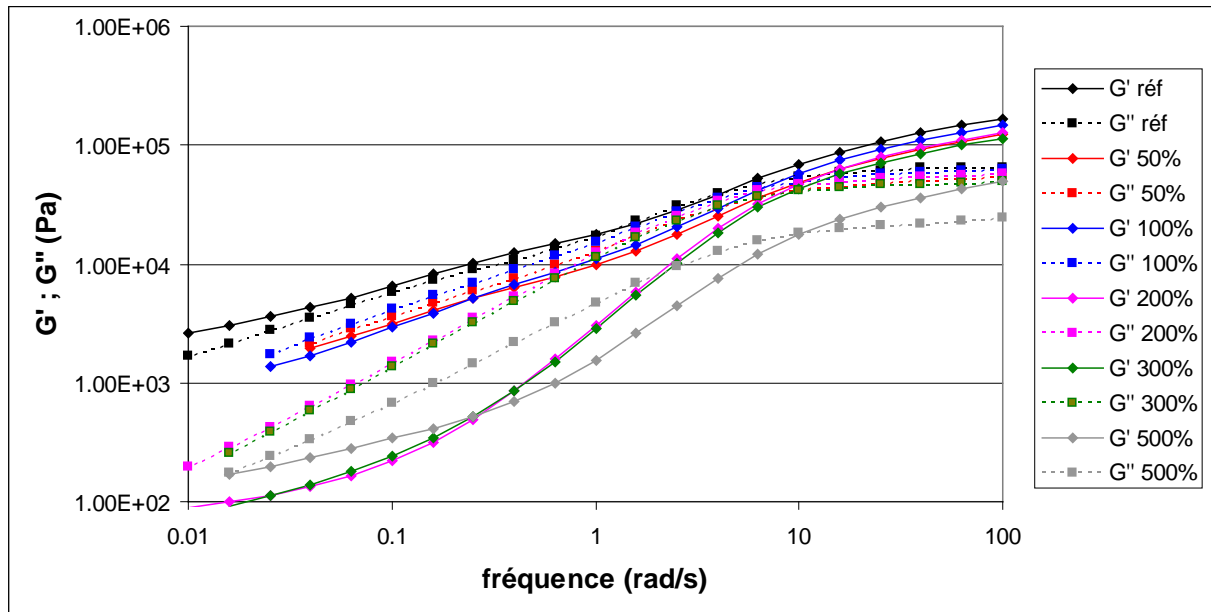


Figure V.2 : Evolutions de G' et G'' lors de balayages en fréquence à 190 °C ; 7 % de déformation, post-LAOS. Les LAOS précédant ces expériences sont effectués à 190 °C ; 1 rad/s ; 900s et différentes déformations.

Suite à un LAOS 50 % ou 100 %, le comportement rhéologique évolue peu : le croisement à environ 1 rad/s disparaît et les valeurs des modules restent comparables à celles de la référence. Cette absence de différence indique que les cylindres ne s'orientent pas de façon notable suivant la direction de cisaillement (S_d) dans ces conditions thermomécaniques.

A 200 % et 300 %, le comportement rhéologique post-LAOS suggère cette fois-ci une orientation des cylindres suivant S_d . En effet le croisement aux alentours de 1 rad/s entre G' et G'' disparaît et les modules diminuent de plus d'une décade à basses fréquences.

A 500 %, le module G' est plus élevé que pour un LAOS de 200 %. Cela signifie que l'alignement des cylindres suivant S_d est moins prononcé. Soit cette déformation est trop importante et n'engendre pas une bonne orientation, soit une application trop longue de ce traitement mécanique engendre une destruction de la structure préalablement formée.

Le tracé de tan-delta en fonction de la fréquence (non montrés ici) nous confirme ces observations.

Donc, comme dans le cas du SIS-17%, il existe une gamme d'amplitude de déformation idéale (entre 200 % et 500 %) à appliquer lors d'un LAOS à 190 °C et 1 rad/s .

L'influence de la fréquence est également étudiée. La Figure V.3 montre les résultats obtenus pour des LAOS à 190 °C ; 100 % et différentes fréquences.

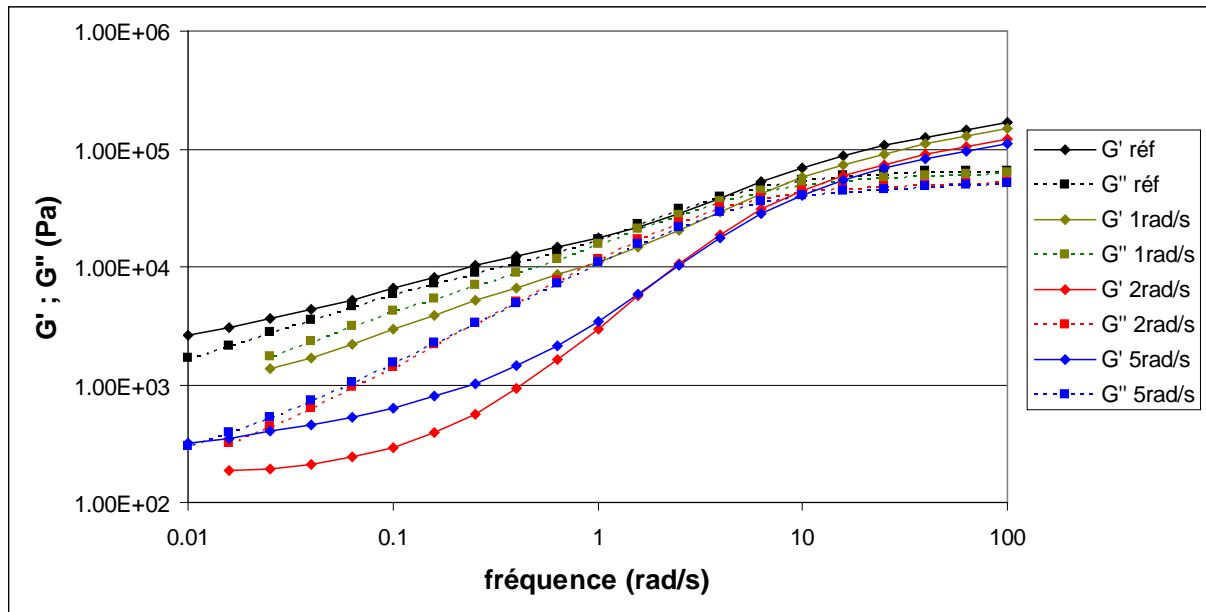


Figure V.3 : Evolution de G' et G'' lors de balayages en fréquence à 190 °C ; 7 % de déformation. Les LAOS précédant ces expériences sont effectués à 190 °C ; 100 % et différentes fréquences.

A 1 rad/s, il n'y a que très peu de différence par rapport à la référence.

A 2 rad/s, la diminution des valeurs de G' et G'' à basse fréquence démontre que la structure *HEX* n'est plus isotrope. Néanmoins, les valeurs des modules sont légèrement plus élevées que lors de LAOS à 1 rad/s et 200 % ou 300 % de déformation (voir Figure V.2).

A 5 rad/s le comportement est proche de celui obtenu pour 500 % de déformation à 1 rad/s.

Comme observé dans le cas du SIS-17%, il existe un lien entre amplitude de déformation et fréquence et une gamme de fréquence optimale existe pour une déformation donnée. L'application une fréquence au dessus ou en dessous de cette gamme n'engendrera pas ou peu d'orientation des cylindres.

V.I.3 Etude des mécanismes d'orientation du SIS-22% :

L'étude de la cinétique d'orientation du SIS-22% a été menée, mais de façon moins exhaustive que pour le SIS-17%. Afin d'obtenir des informations concernant les mécanismes de structurations nous avons utilisé quelques conditions bien choisies :

- celles qui entraînent une faible orientation des cylindres (100 % ; 1 rad/s),
- celles qui entraînent une orientation marquée des cylindres (200 % ou 300 % ; 1 rad/s),
- à plus forte fréquence.

La totalité de l'étude est basé sur des expériences de rheo-POM et de rheo-SAXS.

V.I.3.1 Faible orientation :

Des expériences *LAOS* sont menées par rheo-POM à une température de 190 °C. La figure V.4 montre l'évolution de l'intensité transmise durant l'application d'un *LAOS* à 190 °C ; 100 % ; 1 rad/s pendant 1800s. Comme l'ont montré les courbes de module complexe, l'orientation des cylindres est peu importante dans ces conditions (cf. partie V.I.2).

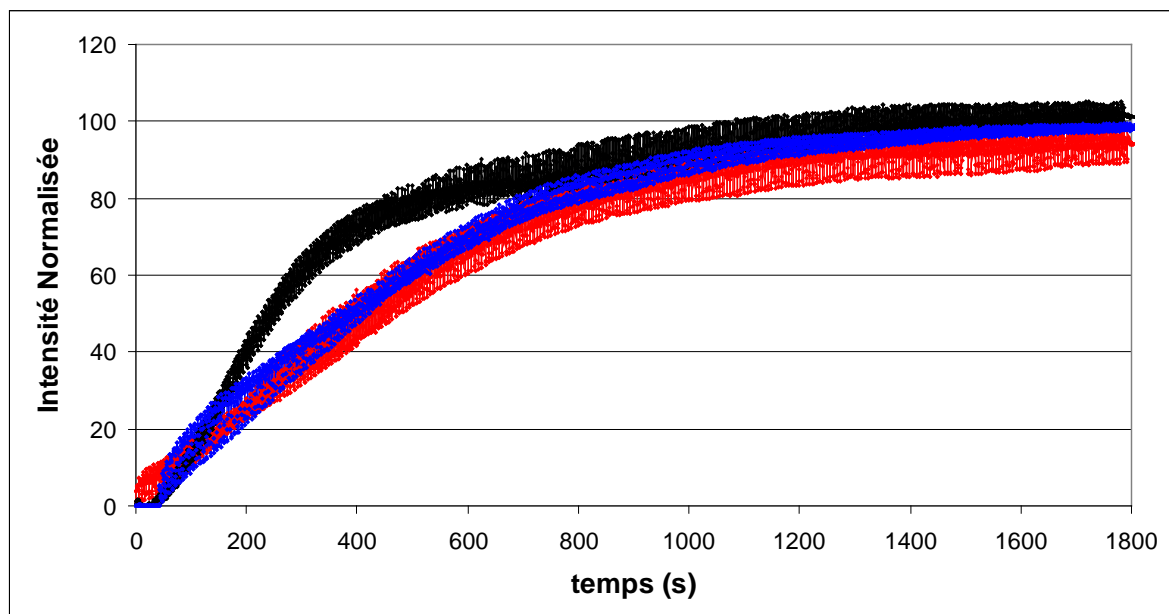


Figure V.4 : Intensité transmise normalisée pour le SIS-22%, durant l'application d'un LAOS ; 190 °C ; 100 % ; 1 rad/s. Les trois courbes correspondent à des expériences identiques.

Pour les trois expériences représentées Figure V.4, l'intensité transmise augmente avec le temps, ce qui signifie que la biréfringence du matériau augmente. On en déduit que les cylindres s'alignent, au moins partiellement, suivant S_d au cours du LAOS.

Une expérience de rheo-SAXS a été menée dans les mêmes conditions thermomécaniques. La Figure V.5 montre des clichés selon le plan (S_d ; T_d) à différents temps d'expériences.

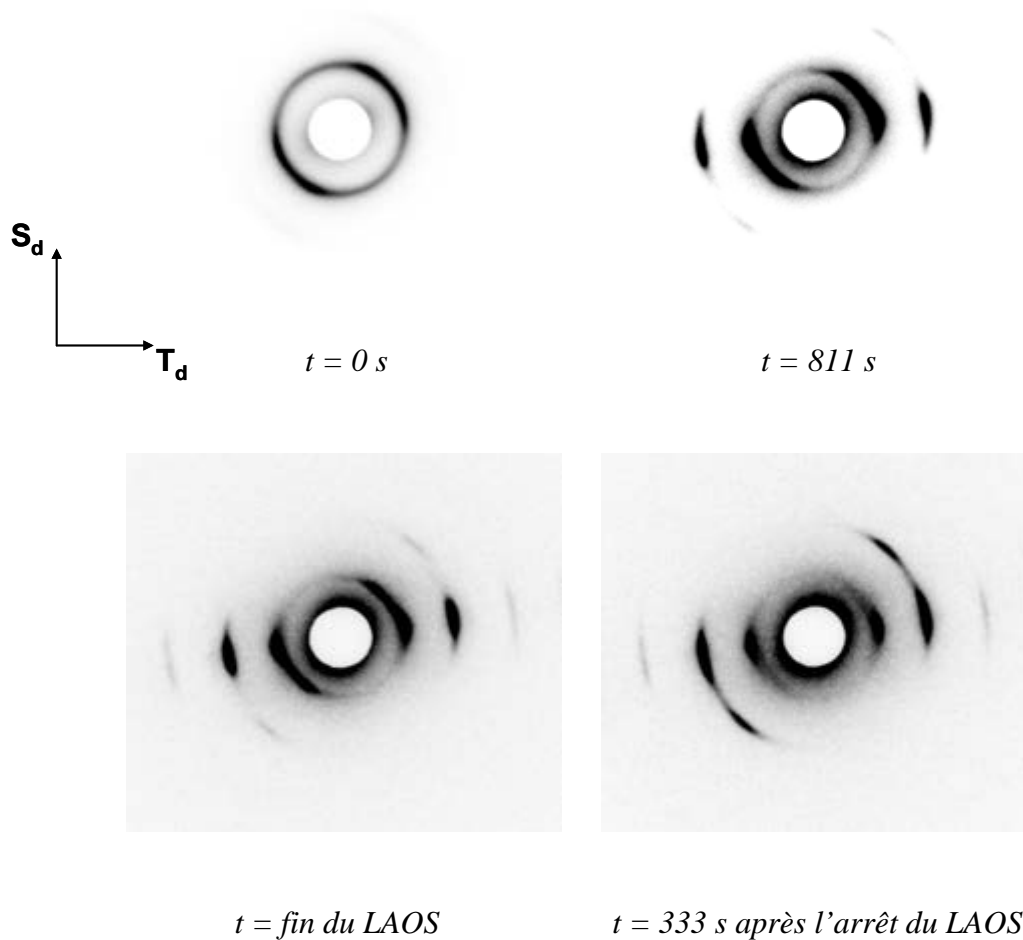


Figure V.5 : Clichés SAXS à différents moment d'une expérience LAOS à 190 °C ; 100 % ; 1 rad/s.

A $t = 0 s$ l'échantillon présente déjà une légère orientation des cylindres qui se traduit par une surintensité à environ $\chi = 45^\circ$. La direction de cette orientation est aléatoire car elle dépend de la manière dont l'échantillon est placé dans la platine de cisaillement.

Pendant l'application du cisaillement, l'orientation initiale est conservée, mais des spots supplémentaires apparaissent à l'équateur. Ceux-ci deviennent de plus en plus intenses au cours de l'expérience.

Cependant, on note que, à l'arrêt du cisaillement, l'organisation des spots à $\text{Chi} = 45^\circ$ continue d'évoluer.

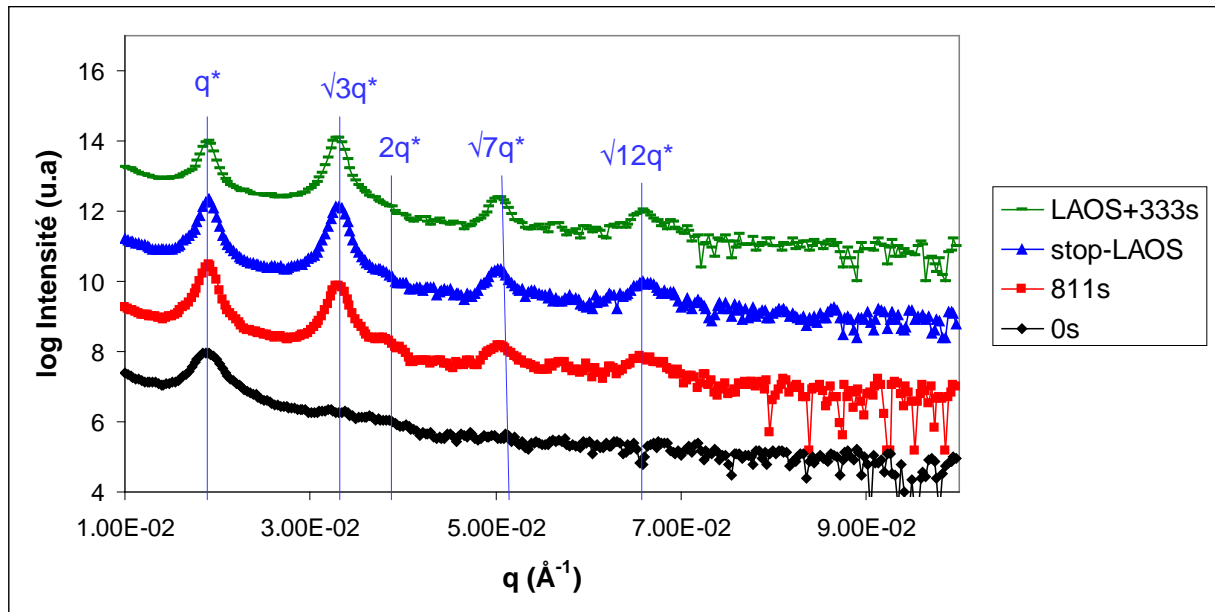
Il existe donc une double orientation en fin d'expérience : l'orientation initiale à 45° qui provient de la mise en œuvre de l'échantillon, et une orientation créée par le LAOS qui aligne les cylindres selon S_d .

Afin de mieux visualiser ces phénomènes, des tracés de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion ($I(q)$), aux deux angles $\text{Chi} = 0^\circ$ et $\text{Chi} = 45^\circ$, sont présentés Figure V.6.

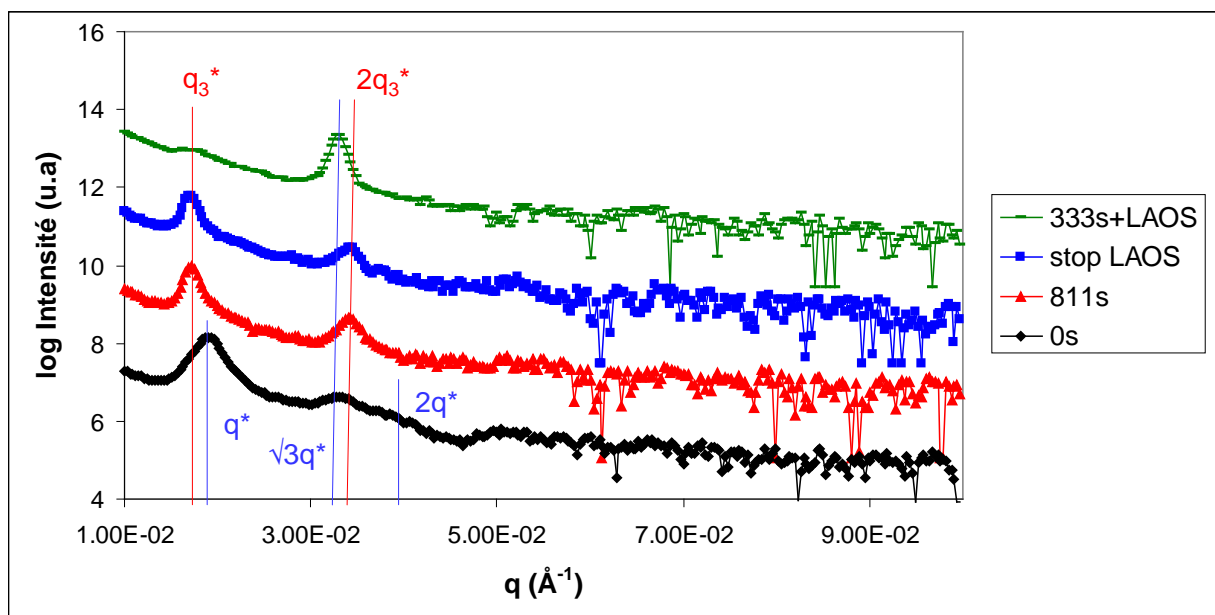
A l'équateur (a), l'intensité à l'état initial est faible et correspond au cercle d'intensité à $q^* = 1.88 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Cela correspond à une distance de répétition de 33 nm. Ensuite nous avons vu que les cylindres s'orientent suivant S_d . On remarque que le pic à $\sqrt{3}q^*$ présente une intensité élevée. En utilisant les résultats des Chapitres III et IV ($\sqrt{3}q^* = q_2^*$), on peut conclure que les plans (100) de l'hexagone ont tendance à s'orienter parallèlement au plan de cisaillement (S_d ; T_d). 333s après l'arrêt du cisaillement, l'intensité du pic à $\sqrt{3}q^*$ ($= q_2^*$) est même plus forte que celle de q^* . De plus, l'intensité à $\sqrt{12}q^*$ ($= 2q_2^*$) est elle aussi élevée, ce qui confirme que les plans de l'hexagone sont fortement orientés.

A $\text{Chi} = 45^\circ$, il existe une orientation des cylindres à l'état initial mais sans orientation des plans de l'hexagone. Pendant le LAOS, q^* se déplace vers les petites valeurs de q , il est noté q_3^* . De $q_3^* = 1.75 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, pour une distance de répétition de 36 nm. De plus, un pic de second ordre est présent à $2q_3^*$. Ce résultat rappelle la création d'une maille rectangulaire. 333s après l'arrêt du cisaillement, seul un pic à $\sqrt{3}q^*$ est présent. Ainsi pour la partie des cylindres qui conservent leur orientation initiale, le cisaillement a pour effet d'orienter les plans (100) de l'hexagone dans le plan de cisaillement (S_d ; T_d).

En conclusion, l'application d'un LAOS de faible déformation crée une orientation des cylindres dans la direction du cisaillement avec une certaine orientation des plans (100). L'orientation initiale donnée par la mise en forme de l'échantillon est conservée.



a)



b)

Figure V.6 : Intensité en fonction du vecteur de diffusion lors d'un traitement LAOS 190 °C ; 100 % ; 1 rad/s, à différents temps d'expérience.
a) à l'équateur ; b) à $\text{Chi} = 45^\circ$.

V.1.3.2 Orientation marquée :

La rhéologie a montré que des amplitudes de déformation de 200 % et 300 %, appliquées pendant un *LAOS* à 190 °C et 1 rad/s, engendre une orientation marquée des cylindres suivant la direction du cisaillement. Une expérience rheo-SAXS est menée à 300 % et la Figure V.7 montre des clichés à différents temps d'expériences.

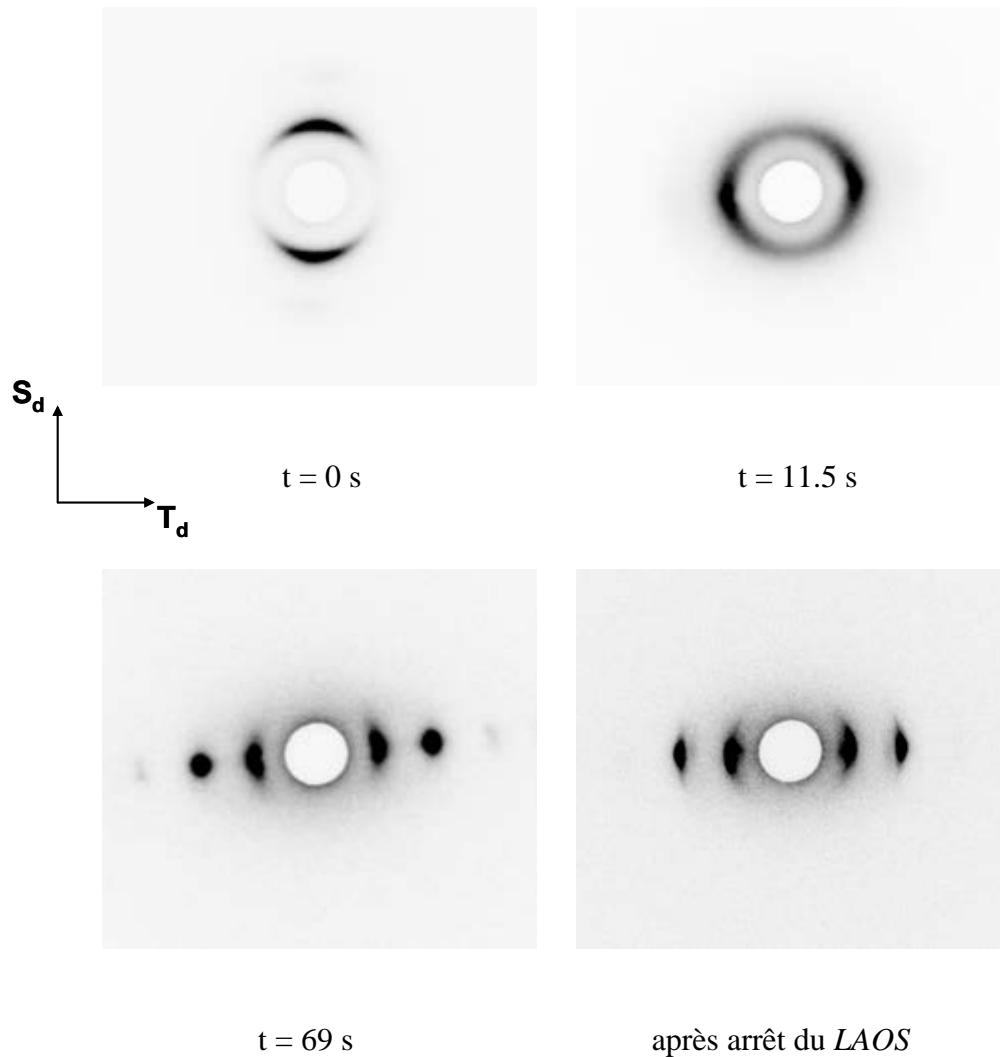


Figure V.7 : Clichés SAXS à différents moment d'une expérience LAOS à 190 °C ; 300 % ; 1 rad/s.

A l'état initial, l'échantillon présente fortuitement une orientation des cylindres à $Chi = 90^\circ$. Les cylindres sont donc perpendiculaires à la direction de cisaillement.

Dès les premières secondes de LAOS, l'orientation des cylindres change de direction et devient parallèle à S_d . En effet, on observe des maximums d'intensité à l'équateur dès 11.5 s d'expérience.

Lorsque le LAOS continue, cette orientation s'intensifie.

Les intensités en fonction de q sont tracées sur la Figure V.8.

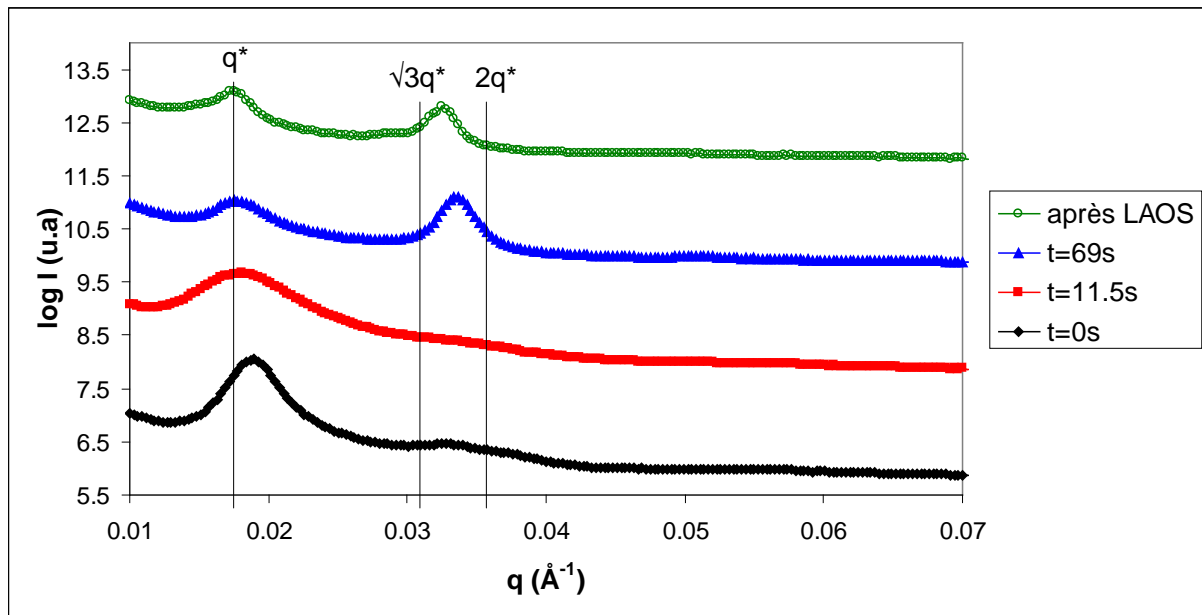


Figure V.8 : Intensité en fonction du vecteur de diffusion lors d'un traitement LAOS 190 °C ; 300 % ; 1 rad/s, à différents temps d'expérience.

Durant le LAOS, q^* va être déplacé progressivement vers les petites valeurs de q , ce qui atteste d'une augmentation de la taille des distances de répétitions. Un second pic de forte intensité est présent entre $\sqrt{3}q^*$ et $2q^*$. Il est plus proche de $\sqrt{3}q^*$ en fin d'expérience. Malgré le décalage, on attribue ce pic aux plans (110) de l'hexagone. Ce décalage peut être le fait d'une déformation de l'hexagone qui « comprimerait » la distance entre deux plans (110).

Au final, l'échantillon présente une orientation des cylindres suivant S_d . Ces cylindres sont organisés selon un hexagone déformé par le fort cisaillement imposé. Une légère orientation préférentielle du plan (100) parallèle au plan de cisaillement est également observée.

Le phénomène de réorientation des grains initialement orientés par la mise en œuvre de l'échantillon est très rapide dans ces conditions thermomécaniques. En rhéologie une

amplitude de déformation de 200 % (i.e. plus faible) permet d'atteindre un état final similaire. Afin d'essayer de discerner de façon plus précise les étapes de réorientation, la rheo-POM est utilisée en appliquant 200 % de déformation.

La Figure V.9 montre l'évolution de l'intensité transmise par le SIS-22% soumis à un LAOS 200 % ; 1 rad/s.

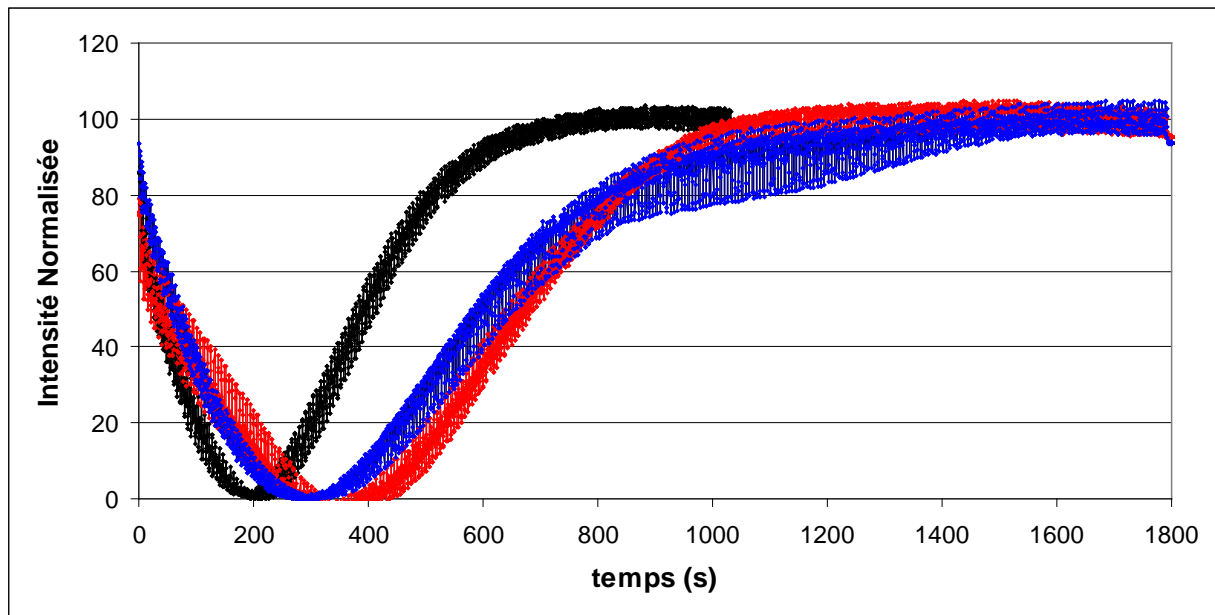


Figure V.9 : Evolution de l'intensité transmise par le SIS-22%, normalisée, durant l'application d'un LAOS ; 190 °C ; 200 % ; 1 rad/s. Les trois courbes correspondent à des expériences identiques.

Dans un premier temps l'intensité diminue, puis elle croît progressivement. Sur la première partie de la courbe, on en déduit une perte de l'orientation des cylindres préalablement orientés par la mise en œuvre. Ensuite les cylindres s'alignent suivant S_d . Ces résultats suggèrent une destruction de l'orientation préalable suivie d'une réorientation. Sur la figure V.9, nous attribuons les différences de temps de déstructuration à des orientations initiales différentes d'un échantillon à l'autre.

Lorsque l'on obtient un matériau dont l'orientation finale est marquée, la structuration se fait en deux étapes : une destruction de l'orientation initiale, puis une orientation des cylindres dans la direction de cisaillement. Ces conditions n'ont pas permis d'obtenir une forte orientation préférentielle des plans de l'hexagone.

V.1.3.3 A plus forte fréquence :

La rhéologie montre que l'application d'un LAOS à fréquence élevée n'entraîne pas d'orientation marquée des cylindres en fin d'expérience. Pour approfondir ces résultats, nous avons suivi par rheo-POM un LAOS à forte fréquence (10 rad/s). La Figure V.10 montre l'évolution de l'intensité transmise par le SIS-22% soumis à un LAOS 100 % ; 10 rad/s à 190 °C.

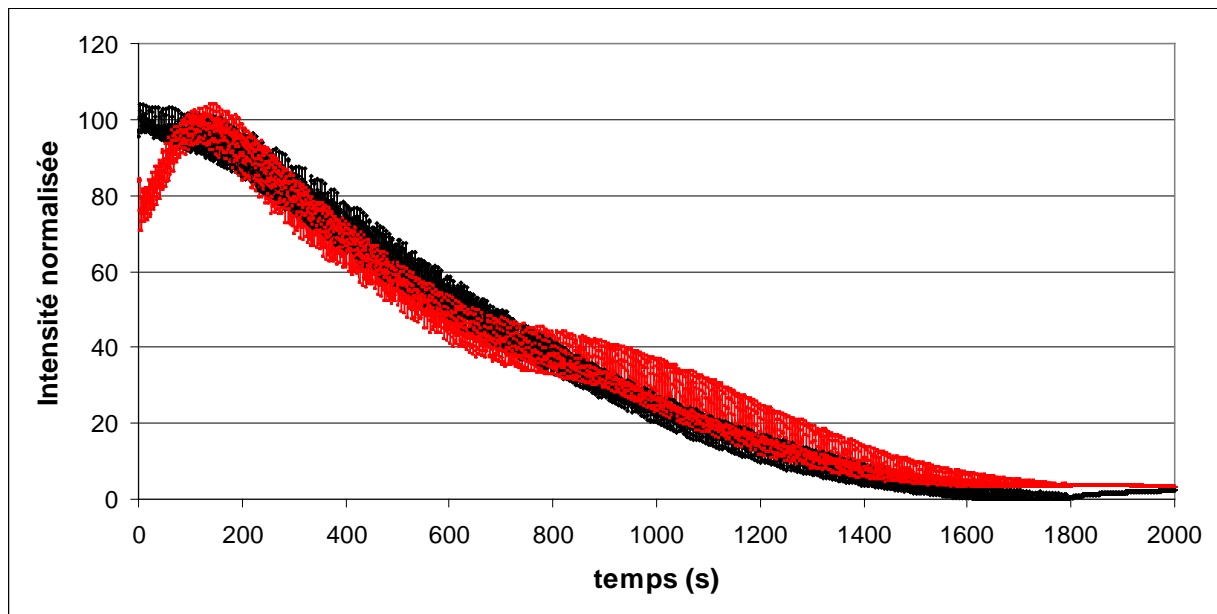


Figure V.10 : Intensité transmise normalisée pour le SIS-22% durant l'application d'un LAOS ; 190 °C ; 100 % ; 10 rad/s. Les deux courbes correspondent à des expériences identiques.

L'intensité diminue progressivement durant l'application du LAOS. Ceci est la signature d'une déstructuration du matériau.

Nous avons vu pour le SIS-17% que l'application d'un cisaillement à fréquence trop élevée n'engendrait pas d'orientation au sein du matériau. Pour le SIS-22% il entraîne de plus une destruction de l'orientation initiale. *A posteriori*, il apparaît donc que nous aurions pu utiliser ce protocole pour rendre le matériau « initialement » isotrope.

V.1.4 Conclusions :

Malgré la présence d'une orientation préalable due à la mise en œuvre, il est possible de contrôler l'orientation du matériau en utilisant des conditions thermomécaniques judicieuses. Nous avons repéré trois domaines de cisaillement qui permettent des structures différentes :

- aux faibles déformations les orientations initiales sont conservées tout en alignant des autres cylindres suivant S_d ,
- aux déformations plus fortes, les orientations préalables sont entièrement détruites puis une orientation marquée selon S_d se crée,
- aux trop forts cisaillements, les orientations initiales sont détruites et le matériau final est isotrope.

V.2 Etude du SIS-14% :

Lors de la caractérisation des copolymères (cf. Chapitre II), nous avons identifié, pour le SIS-14% des transitions thermiques : une LDT vers 185 °C et une ODT vers 230 °C. Un autre phénomène a lieu vers 120 °C que nous avons interprété comme étant une OOT. A température ambiante, ce matériau adopte une morphologie *HEX*, puis en augmentant la température, une transition ordre-ordre se produit à 120 °C pour donner une morphologie *BCC*. Dans cette partie nous allons nous intéresser au comportement de ce copolymère sous cisaillement à des températures proches de la T_{OOT} .

V.2.1 120°C :

Nous utilisons la rheo-POM pour déterminer la présence d'anisotropie dans le matériau. La Figure V.11 monte l'évolution de l'intensité transmise par le SIS-14% durant et après des traitements *LAOS* à 120 °C ; 1 rad/s et pour différentes déformation.

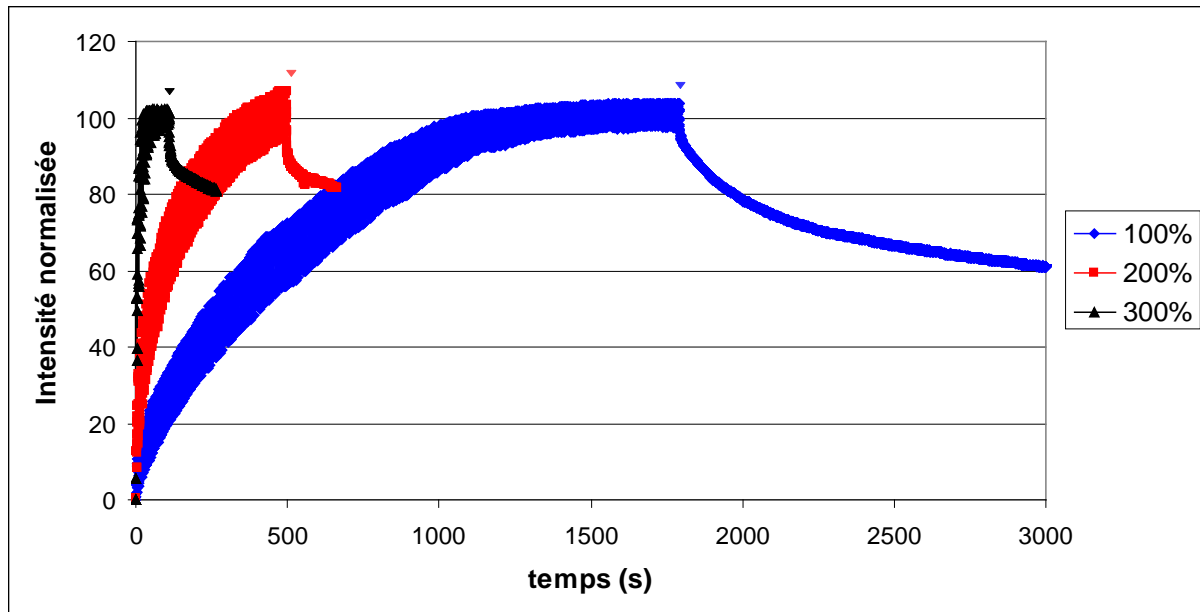


Figure V.11 : Intensité transmise normalisée, en POM, pour le SIS-14% durant et après des traitements LAOS à 120 °C ; 1 rad/s et pour différentes amplitudes de déformation. L'arrêt du LAOS est matérialisé par les triangles.

A 120 °C, la température est proche de la T_{OOT} du matériau. On se trouve donc à la frontière entre les morphologies *HEX* et *BCC*.

Sur la Figure V.11, l'intensité augmente durant le LAOS et ce, quelle que soit l'amplitude de déformation appliquée. Cette augmentation d'intensité est le fait d'une augmentation de l'anisotropie dans le matériau. Or, la morphologie *BCC*, même orientée, ne peut pas créer ce phénomène. On en conclut que le matériau présente donc une morphologie *HEX* dont au moins une partie des cylindres est aligné suivant S_d . De plus, quand la déformation augmente, la structuration devient rapide, ce qui est cohérent avec ce que l'on a pu observer pour le SIS-17%.

Cependant, à l'arrêt du cisaillement l'intensité diminue. Elle semble suivre une exponentielle décroissante qui ne tend pas vers zéro. On en déduit une lente perte d'anisotropie. Deux hypothèses sont possibles : soit les cylindres perdent en partie leur orientation suivant S_d , soit il y a une transition vers la phase *BCC*. Nous ne pouvons répondre à cette question à ce stade de l'étude.

Une expérience en rhéologie, similaire à celle menée pour le SIS-17%, est effectuée pour un LAOS à 120 °C ; 100 % ; 1 rad/s. La Figure V.12 montre le résultat obtenu.

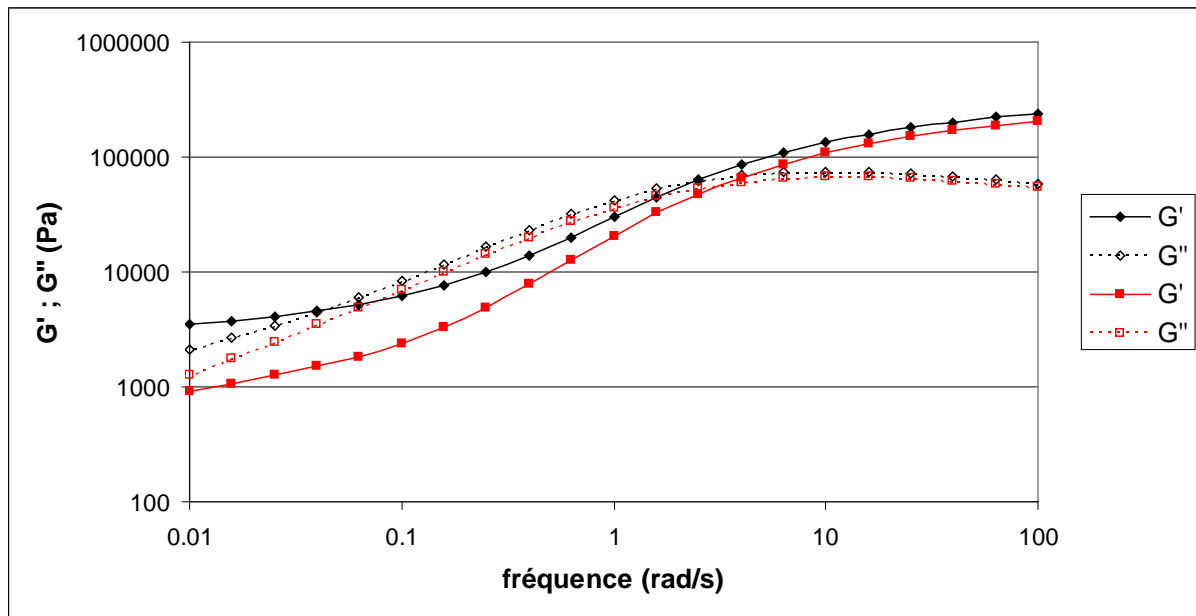


Figure V.12 : Evolution de G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) lors de balayage en fréquence à 120 °C ; 5 % de déformation, d'un SIS-14% :

◆ = état initial ; ■ = après un LAOS 100 % ; 1 rad/s.

Le croisement à environ 0.04 rad/s présent lors de la mesure initiale a disparu après le LAOS. De plus, on observe une diminution des modules à basses fréquences. Ce comportement, bien que moins marqué, rappelle celui du SIS-17%. La baisse des modules est moins importante, certainement du fait de la désorganisation progressive observée en POM. Ce résultat confirme l'orientation partielle de cylindres dans la direction du cisaillement suite à l'application d'un LAOS.

V.2.2 140 °C :

Des expériences en rheo-POM ont aussi été menées à 140 °C. La Figure V.13 montre l'évolution de l'intensité durant et après un LAOS à 200 % ; 1 rad/s.

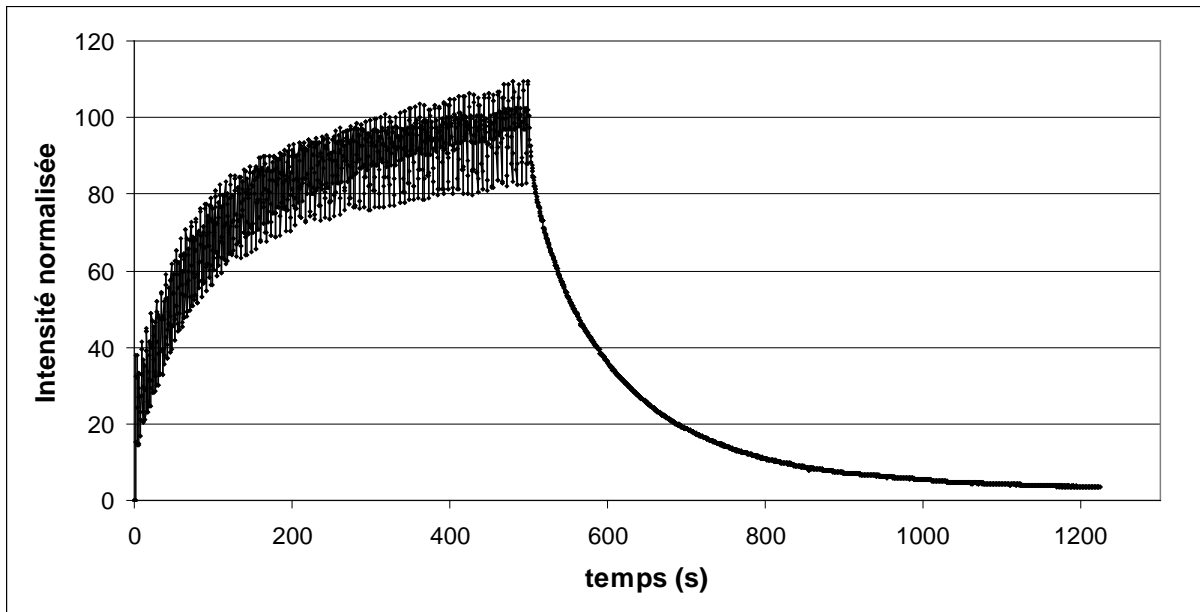


Figure V.13 : Evolution de l'intensité lumineuse transmise normalisée pour le SIS-14% durant l'application d'un LAOS 140°C ; 200 % ; 1 rad/s. Le triangle marque la fin de cisaillement.

A cette température, le copolymère présente clairement une morphologie initiale sphérique. Cependant l'application d'un LAOS à cette température engendre une augmentation de l'anisotropie. En effet l'intensité augmente au cours du LAOS, ce qui suggère une orientation de cylindres. L'intensité baisse progressivement à l'arrêt du cisaillement, jusqu'à s'annuler totalement.

Afin de compléter ces résultats, une expérience de rheo-SAXS a été réalisée dans les mêmes conditions thermomécaniques. La Figure V.14 montre des clichés SAXS à différents moments de l'expérience.

En complément, la Figure V.15 montre l'évolution de l'intensité moyennée sur le cercle azimutal en fonction du vecteur de diffusion pour les 4 clichés SAXS.

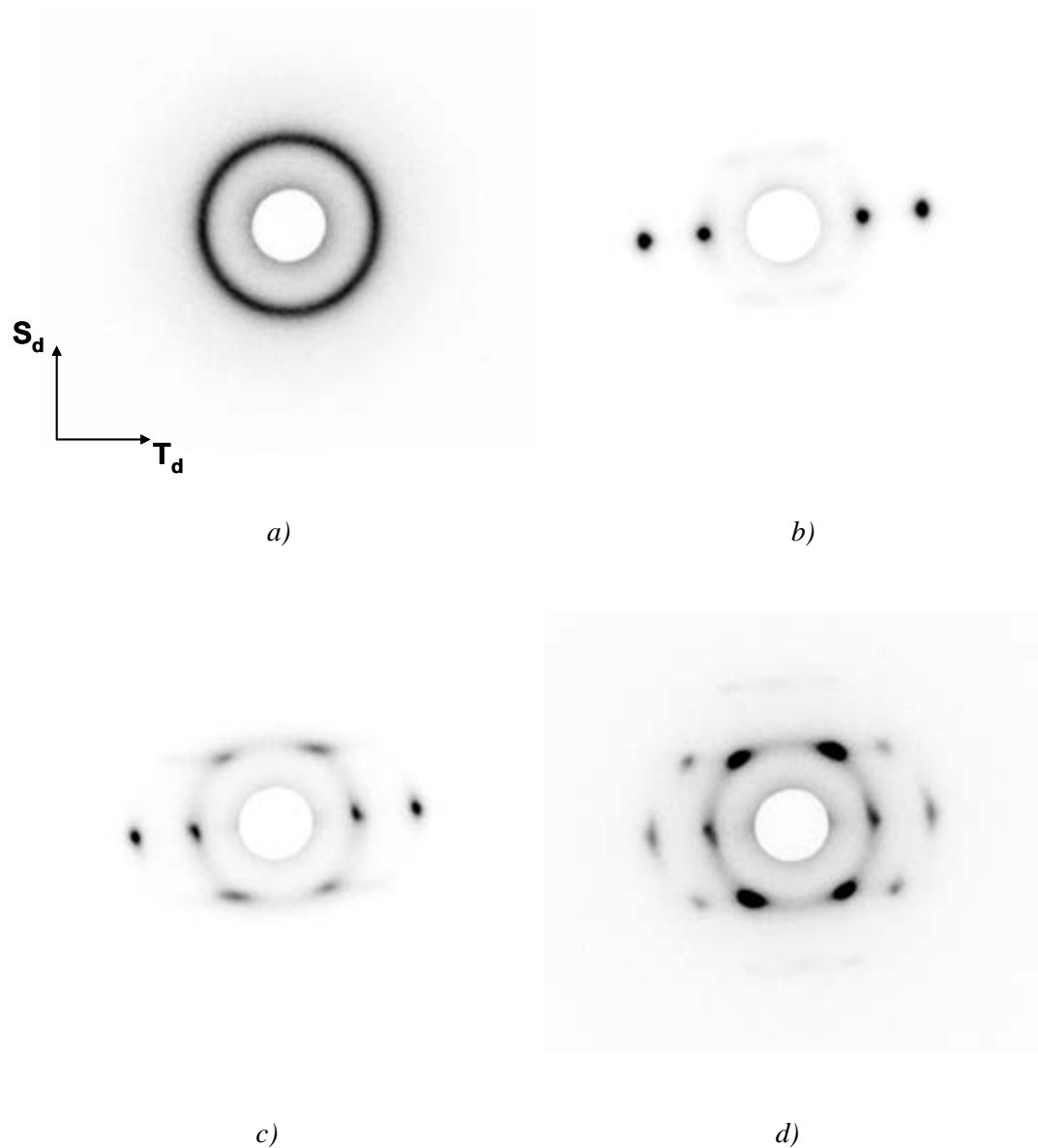


Figure V.14 : Clichés SAXS effectué pour un SIS-14% lors d'un LAOS ; 140 °C ; 200 % ; 1 rad/s.

a) à $t = 0s$; b) durant le LAOS ; c) à l'arrêt du LAOS ; d) 690s après l'arrêt du LAOS.

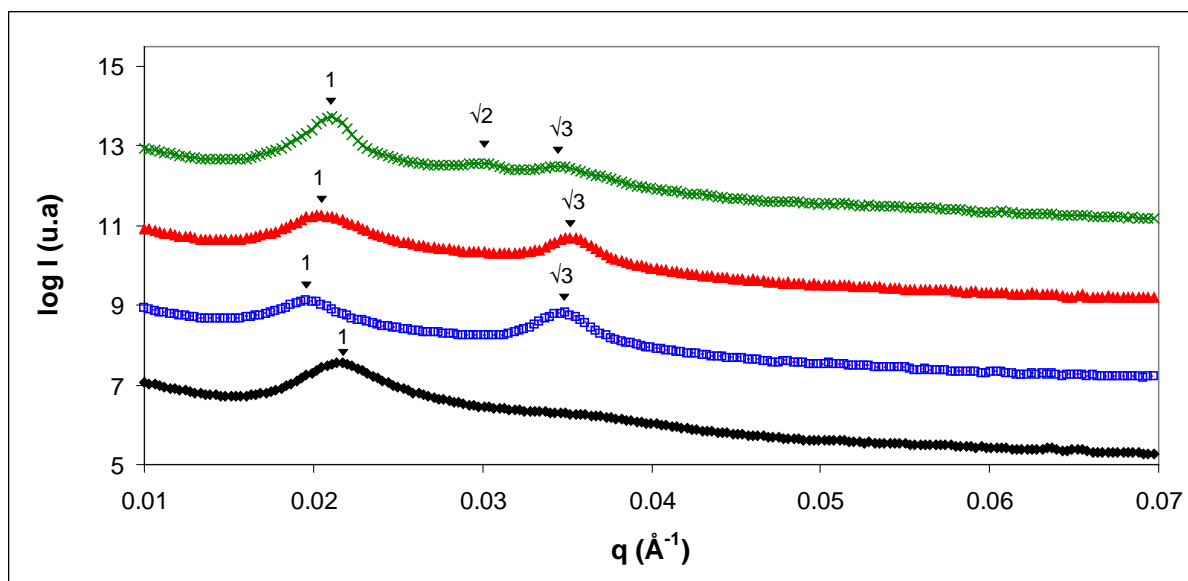


Figure V.15 : Intensité diffusée par le SIS-14% en fonction de q à différents temps d'un LAOS à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$; 200% ; 1 rad/s .

◆ $t = 0\text{ s}$; ■ durant le LAOS ; ▲ à l'arrêt du LAOS ;
 X 690s après l'arrêt du LAOS.

Le numéro au dessus des triangles est le rapport q/q^* .

A l'état initial, on observe sur la Figure V.14 un cercle d'intensité constante quelque soit χ . Le matériau est donc isotrope. Sur la Figure V.15, un seul pic est discerné montrant une faible organisation des sphères.

Durant le LAOS, 4 spots placés sur l'équateur sont observés sur la Figure V.14. Ceux-ci se situent à q^* et $\sqrt{3}q^*$ (Figure V.15). De plus, la valeur de q^* est déplacé vers les petites valeurs de q attestant d'une modification de la distance de répétition. q^* passe de $2.17 \times 10^{-2}\text{ } \text{\AA}^{-1}$ (28 nm) à $1.96 \times 10^{-2}\text{ } \text{\AA}^{-1}$ (32 nm). Le matériau présente donc une morphologie *HEX* orientée suivant S_d . Ces résultats confirment les résultats observés en microscopie optique. Le cisaillement a donc pour effet d'engendrer une transition ordre-ordre inverse de celle observée lors d'une montée en température. De plus ces cylindres nouvellement créés s'orientent suivant S_d . L'intensité du pic à $\sqrt{3}q^*$ augmente tout au long du LAOS (résultat non montré ici) : on en déduit une orientation progressive des plans (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement.

Dès l'arrêt du cisaillement (Figure V.14 d), l'intensité des spots aux équateurs diminue et 4 spots supplémentaires sont visibles à q^* et $\chi = 60, 120, 240$ et 300 ° . De plus, 4 spots à $\sqrt{2}q^*$ apparaissent vers $\chi = 45, 135, 225$ et 315 ° .

Suite à l'arrêt du cisaillement, à $T = 140\text{ °C}$ fixée, l'intensité des spots équatoriaux diminue dans le temps, tandis que celle des 4 nouveaux spots à q^* et des 4 spots à $\sqrt{2}q^*$ augmente. L'enchaînement de fortes intensité à q^* ; $\sqrt{2}q^*$ et $\sqrt{3}q^*$ est caractéristique d'une morphologie *BCC*. A la fin de l'expérience, on observe donc une majorité de *BCC* et quelques grains de *HEX* orientés suivant S_d . La présence des deux phases est montré sur la Figure V.16 où l'intensité, moyennée sur une plage de q autour de q^* , est tracé en fonction de l'angle azimutal. A des temps plus longs, la morphologie *HEX* disparaît (cf. V.11).

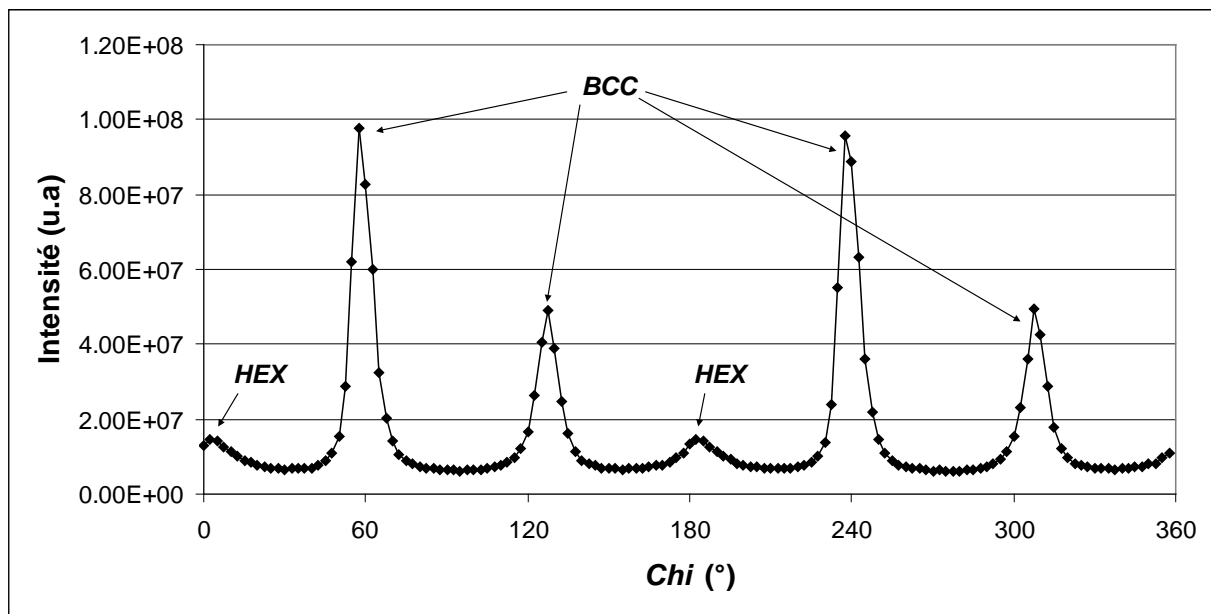
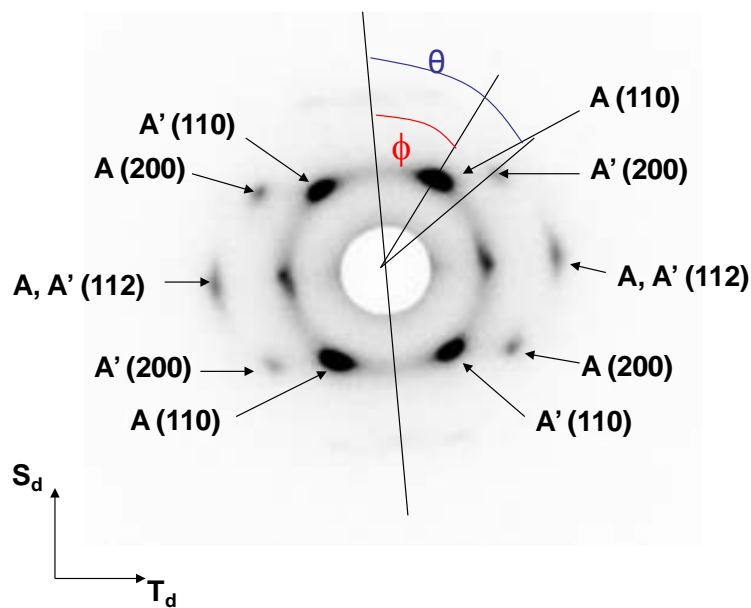
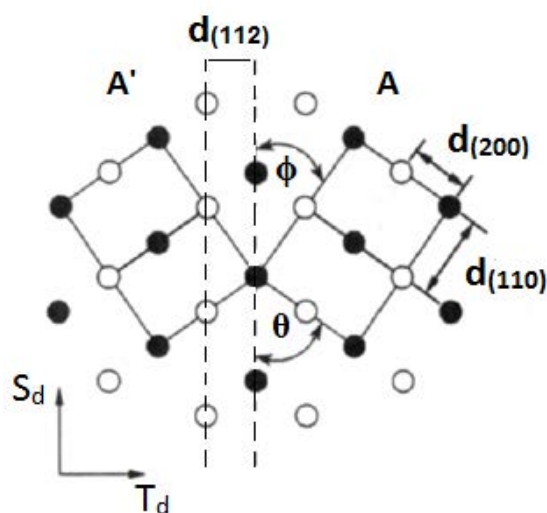


Figure : V.16 : Intensité moyennée de $q = 1.6 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ à $q = 2.6 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, en fonction de l'angle azimutal χ . Ce graphique correspond au cliché d) de la Figure V.12.

On remarque une orientation préférentielle de la morphologie *BCC* du fait de la présence de spots bien définis et non d'un cercle tout le long de χ . Cette structure est identifiée comme étant une *BCC-jumelle* (voir Chapitre I ¹²⁰). La Figure V.17 montre l'identification des spots et la projection cristallographique suivant le plan (S_d ; T_d).



a)



b)

Figure V.17 : a) Identification des spots caractéristique de la structure BCC-jumelle
 b) projection cristallographique de la structure BCC-jumelle vu du plan (S_d ; T_d) adapté de Almdal et al ¹²⁰.

A 140 °C, le SIS-14% présente une morphologie sphérique. A l'état initial, celle-ci ne présente pas d'orientation préférentielle du fait de l'anisotropie vue en SAXS (cf. Figure V.14 a). Au début du LAOS, nous pouvons émettre l'hypothèse que la T_{OOT} va augmenter et devenir supérieure à 140 °C sous l'effet du cisaillement. Ce phénomène entraîne une transition de la morphologie BCC vers la morphologie HEX qui s'oriente suivant S_d . A l'arrêt

du *LAOS*, la T_{OOT} revient à une valeur d'environ 120 °C, ce qui engendre un retour à la morphologie *BCC* qui présente cette fois-ci, des orientations préférentielles.

Ce phénomène de transition ordre-ordre induit par un cisaillement effectué au dessus de la T_{OOT} du matériau a également été observé par Koppi *et al.*¹¹⁰ sans avancer d'explication. Lors de l'étude bibliographique, nous avons vu que le cisaillement augmente la T_{ODT} en diminuant l'influence des fluctuations de composition anisotropes^{137,138}. Or, la transition ordre-ordre, *HEX* → *BCC*, est elle-aussi régie par l'apparition de fluctuations¹⁵⁴. Ainsi, en couplant des données aux résultats obtenus, on peut considérer que le cisaillement induit une augmentation de la valeur de la T_{OOT} .

De plus Kimishima *et al.*¹⁵⁵ ont étudié la transition de la morphologie *HEX* préalablement orienté vers la morphologie *BCC* par variation de température. Il en résulte la même structure *BCC-jumelle*. Ils proposent un mécanisme de transition par scission des cylindres en sphères en passant par un état de cylindres déformés.

Il est intéressant de noter qu'à cette même température, l'application d'un *STS* à $1s^{-1}$ durant 90 s engendre l'observation des mêmes phénomènes en rheo-SAXS. Des conclusions identiques sont donc tirées. La Figure V.18 montre le cliché SAXS 1000 s après l'arrêt du *STS*. Les spots à q^* à $\chi = 0^\circ$ et 180° ne sont plus présents. Ce temps est donc suffisant pour voir la disparation totale de la morphologie *HEX* comme présumé pour l'expérience en *LAOS*.

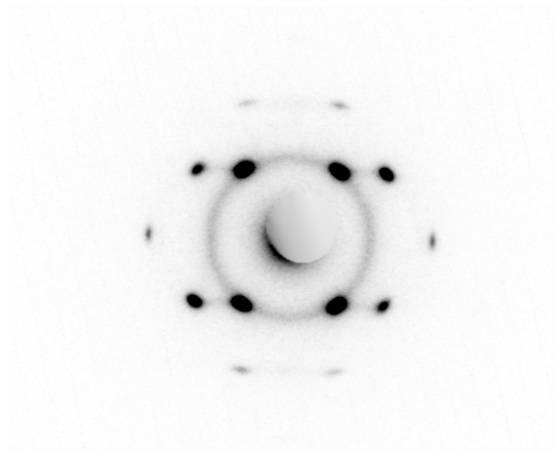


Figure V.18 : Cliché SAXS effectué 1000 s après l'arrêt l'application d'un *STS* à 140 °C ; $1s^{-1}$ durant 90s, observé selon $(S_d ; T_d)$.

V.2.3 Influence de la température :

L'influence de la température a été analysée entre 120 °C et 150 °C. En effet à 110 °C, il est impossible d'effectuer des expériences en rheo-POM à cause de trop forte viscosité du copolymère.

La figure V.19 montre l'évolution de l'intensité transmise obtenue pendant et après l'application d'un LAOS 200% ; 1 rad/s à différentes températures. Il faut préciser qu'à 150 °C cette intensité n'a pas été normalisée car sa variation était très faible. Nous l'avons portée selon l'échelle en unité arbitraire du logiciel d'acquisition du microscope.

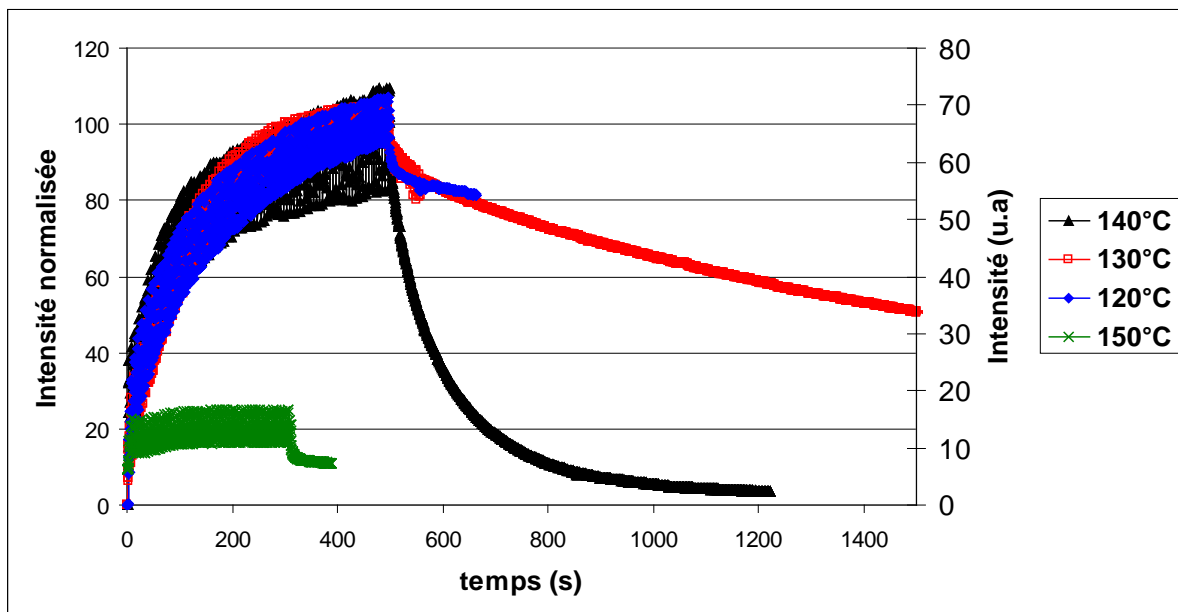


Figure V.19 : Evolution de l'intensité transmise durant et après l'application d'un LAOS 200 % ; 1 rad/s à différentes températures. Le LAOS est stoppé à 500 s. De 120 °C à 140 °C les intensités sont normalisées (échelle de gauche) ; à 150 °C l'intensité est en u.a (échelle de droite).

De 120 °C à 140 °C, l'application d'un LAOS entraîne la formation de cylindres puis leur orientation suivant S_d . De plus, la Figure V.16 montre que le temps de structuration ne semble pas dépendre de la température. Ce résultat est en désaccord avec ce que nous avons obtenu pour le SIS-17%. Cependant, dans ce dernier cas l'orientation était effectuée dans une gamme de température sensiblement inférieure à la T_{OOT} , contrairement à ce qui a été fait ici.

A l'arrêt du cisaillement, le matériau adopte de nouveau la morphologie *BCC*. Ce phénomène est mis en évidence par la diminution de l'intensité à l'arrêt du cisaillement. On remarque que la cinétique de transition est différente suivant la température à laquelle le *LAOS* est appliqué. En effet cette transition *HEX* → *BCC* est d'autant plus rapide que la température est élevée. Les raisons vraisemblables de ce comportement sont d'une part la mobilité moléculaire plus grande à haute température et, d'autre part, un écart plus important vis-à-vis de la T_{OOT} .

A 150 °C, l'intensité transmise n'augmente que très peu durant l'application du *LAOS*. Les fluctuations dues à l'orientation moléculaire sont plus importantes que la variation globale. Ainsi, il semble que dans ces conditions mécaniques, la valeur de la T_{OOT} soit augmenté d'environ 20 °C : écart entre 140 °C, température à laquelle l'orientation se produit encore et 120 °C, température de la OOT sans cisaillement. Cette augmentation de 20 °C est en bon accord avec l'observation de Koppi *et al.*¹¹⁰.

V.2.4 *Comportement de la phase HEX orienté lors d'un refroidissement.*

La Figure V.20 montre l'évolution de l'intensité transmise en rheo-POM durant et après un traitement *LAOS* à 140 °C ; 200 % ; 1 rad/s. A l'arrêt du cisaillement le matériau peut être maintenu à 140 °C (comme précédemment dans le chapitre) ou refroidi à une vitesse de 30 °C/min à partir de différents instants après l'arrêt du cisaillement.

A l'arrêt du cisaillement, si la température est maintenue à 140 °C, le SIS-14% va subir une transition ordre/ordre *HEX* → *BCC*. En revanche, lorsque l'échantillon est refroidi, la morphologie *HEX* peut être conservée. En effet l'intensité transmise se stabilise, voire augmente légèrement dès le moment où l'échantillon est refroidi. Ainsi, on peut conserver une morphologie de type *HEX* en figeant la phase polystyrène si on refroidit suffisamment vite en dessous de la T_g de cette phase.

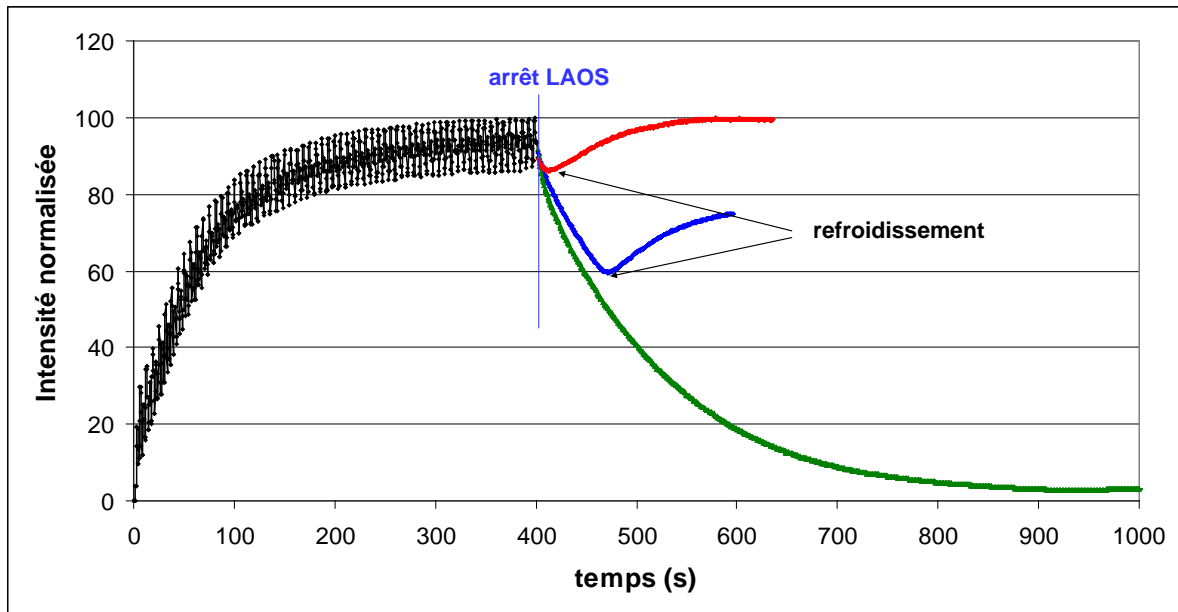


Figure V.20 : Evolution de l'intensité transmise par le SIS-14%, durant et après un LAOS 140 °C ; 200 % ; 1 rad/s. En vert la température est maintenue à 140 °C ; en rouge l'échantillon est refroidi dès l'arrêt du LAOS ; en bleu l'échantillon est refroidi 70 s après l'arrêt du LAOS.

A ce propos, des analyses TEM ont été effectuées d'une part, sur un échantillon référence ayant été maintenu à 140 °C pendant 2 heures sans cisaillement et d'autre part, sur un échantillon ayant subi un LAOS à 140 °C ; 100 % ; 1 rad/s un refroidissement immédiat. Les clichés sont portés sur la Figure V.21.

Il apparaît clairement que pour l'échantillon ayant subi le LAOS, une certaine orientation subsiste alors que des grains désordonnés apparaissent sur le cliché de la référence (a). Par ailleurs, on constate sur ces clichés que les cylindres présentent plutôt une allure de « chapelets » de sphères alignées, comme une signature du passage à l'état de sphères au dessus de la T_{OOT} .

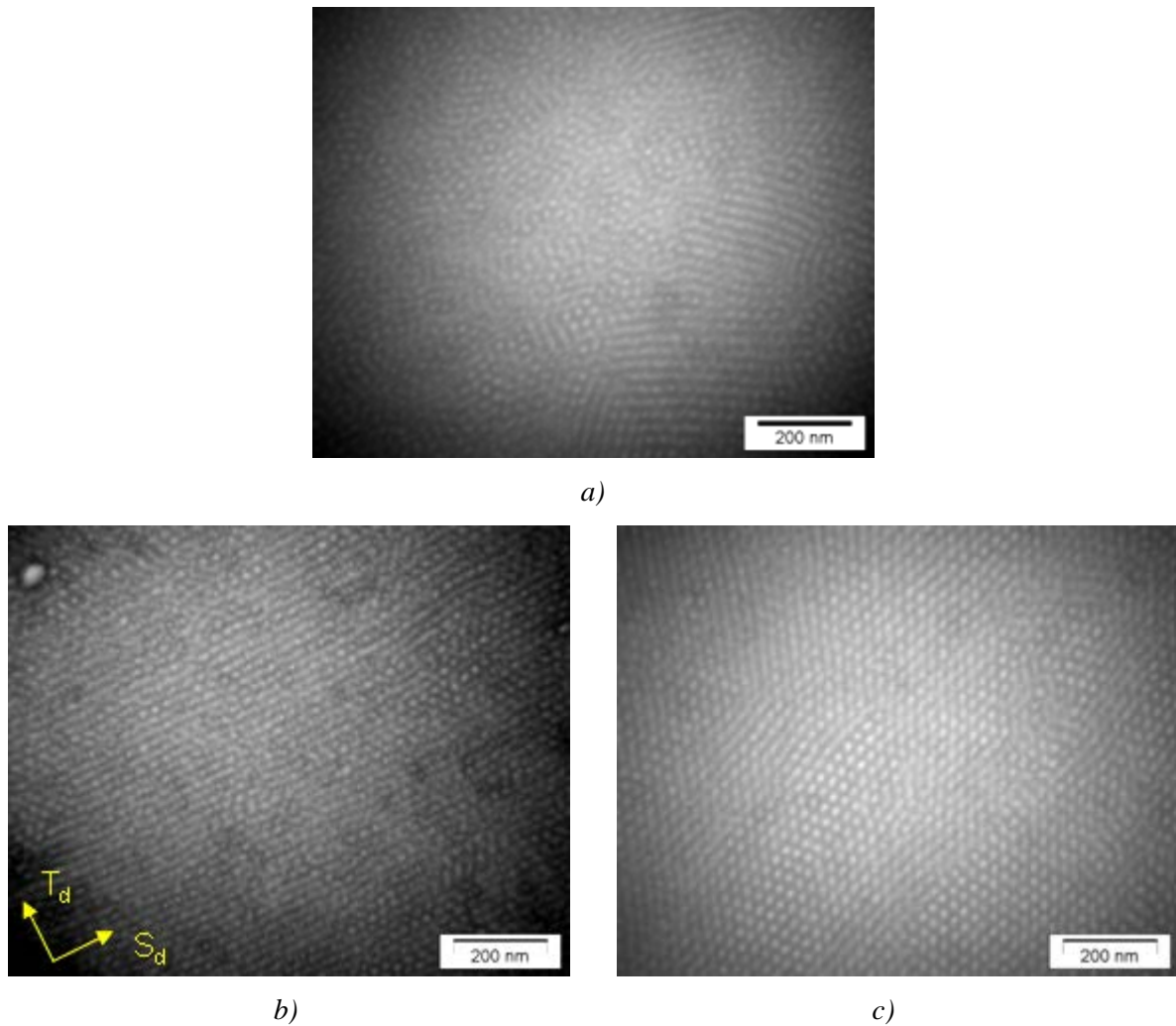


Figure V.21 : Clichés TEM du SIS-14%

- a) suite à un maintien à 140 °C durant 2h et refroidissement rapide.
- b) suite à un LAOS à 140 °C ; 100 % ; 1 rad/s et refroidissement rapide.
- c) identique à b) mais vu selon le plan (N_d ; T_d).

V.3 M52N :

V.3.1 Comportement sous cisaillement :

Le comportement du M52N sous cisaillement est étudié à deux températures. Une proche de la T_{ODT} ; 150 °C, et une médiane entre nos deux bornes : 120 °C.

Nous avons vu lors de l'étude bibliographique (I.4.3.1) qu'il est possible d'orienter les lamelles de différentes manières. Nous allons utiliser différents types de sollicitation afin de voir leurs influences sur la structure finale obtenue.

Le rheo-SAXS est la technique privilégiée pour cette étude. Nous aurons donc uniquement des informations contenues dans le plan (S_d ; T_d) ce qui rend impossible la détection des lamelles parallèles à ce plan (exception faite d'une absence totale de signal pouvant résulter d'une orientation macroscopique des lamelles suivant ce plan).

Encore une fois, deux types de cisaillement sont utilisés : le *STS* et le *LAOS*.

V.3.1.1 Comportement du M52N sous STS :

La Figure V.22 montre des clichés SAXS effectués avant, durant et après une expérience *STS* à une vitesse de cisaillement de 1 s^{-1} durant 90 s.

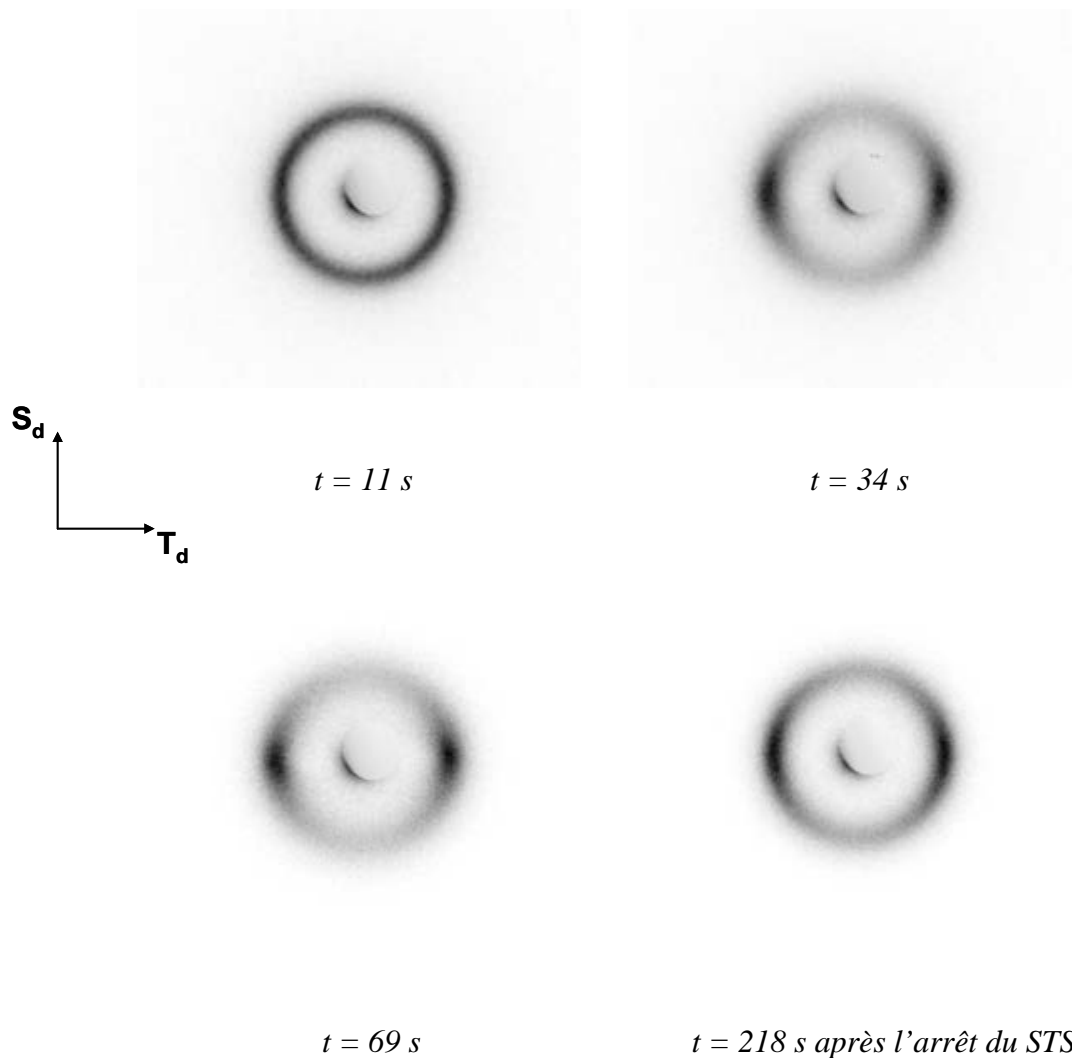


Figure V.22 : Clichés SAXS du M52N à différents temps d'une expérience *STS* ; 1 s^{-1} pendant 90 s ; à $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

A $t = 0$ s, le cliché, non montré ici, présente un cercle d'intensité à q^* , le matériau est isotrope.

Dès l'application du STS, les clichés de la Figure V.22 montrent une anisotropie par la présence de 2 maximums d'intensité présents à l'équateur. Cette configuration correspond à une orientation des lamelles parallèlement au plan (S_d ; N_d). Cette orientation est observée tout au long de l'application du cisaillement et elle est conservée à l'arrêt de celui-ci.

Dans le but de mieux observer l'évolution de l'intensité à q^* , la Figure V.23 montre l'intensité moyennée sur une faible plage de q autour de q^* en fonction de l'angle azimutal.

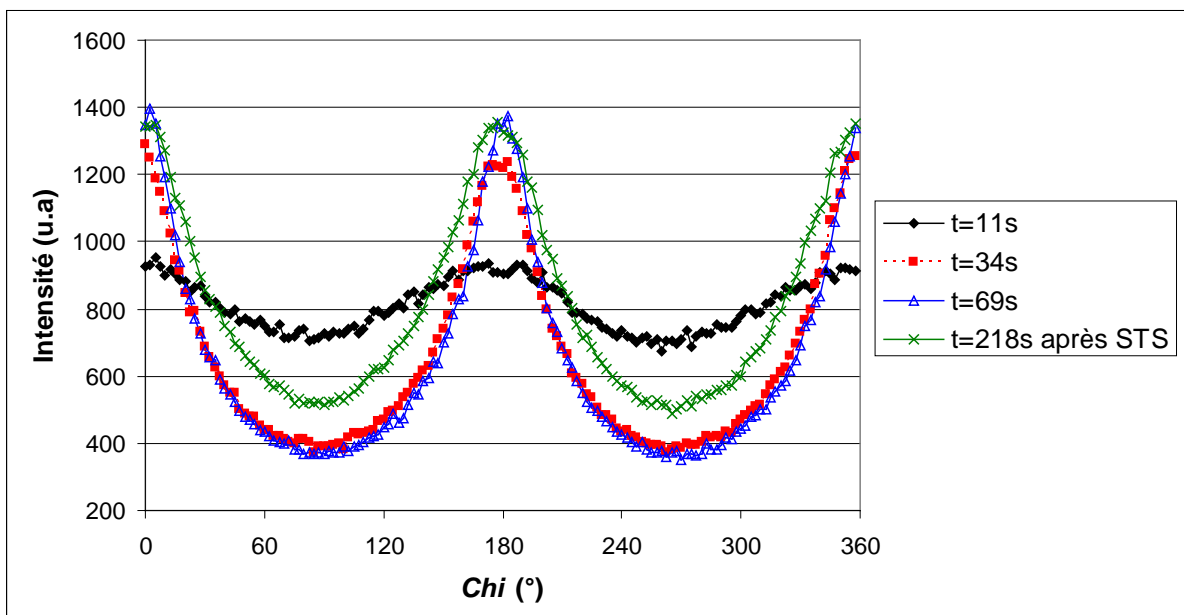


Figure V.23 : Intensité moyennée sur une plage de q aux alentours de q^* en fonction de l'angle azimutal au cours d'un STS 1 s^{-1} ; 90s ; 120°C

L'intensité des spots à l'équateur augmente jusqu'à 69 s, temps pour lequel un équilibre est atteint. A l'arrêt du cisaillement cette orientation est conservée.

Des expériences similaires ont été menées pour des vitesses de déformation de 0.5 s^{-1} et 10 s^{-1} et des résultats identiques ont été obtenus.

Une expérience de STS 1 s^{-1} ; 90s a été effectuée à 150 °C . On retrouve une orientation des lamelles parallèles à $(S_d ; N_d)$ au cours du cisaillement. Cependant, le matériau va relaxer et redevenir isotrope très rapidement après l'arrêt du STS . Manifestement, cette température est trop proche de la T_{ODT} du matériau.

L'application d'un STS , à des vitesses relativement faibles, va engendrer une orientation des lamelles parallèlement à $(S_d ; N_d)$. On ne peut cependant pas savoir si cette orientation est la seule présente dans le matériau ou si ces lamelles coexistent avec des lamelles orientées parallèlement à $(S_d ; T_d)$. Si on se réfère à la l'étude bibliographique, nous pouvons nous attendre à un mélange des deux orientations. En effet, les faibles vitesses de déformations semblent entraîner une orientation des lamelles parallèlement au plan $(S_d ; T_d)$.

V.3.1.2 Comportement du M52N sous LAOS :

La Figure V.24 montre des clichés SAXS obtenus à différents moments d'une expérience $LAOS$; 50 % ; 40 rad/s ; 120 °C durant 760 s.

L'échantillon est isotrope au départ de l'expérience comme montré par le cliché sur la Figure V.24 à $t = 0 \text{ s}$.

L'application du $LAOS$ va engendrer la disparition progressive du cercle d'intensité à q^* au profit de deux spots situés à $Chi = 90 \text{ °}$ et $Chi = 270 \text{ °}$. (Figure V.24 $t = 115 \text{ s}$ et $t = 748 \text{ s}$). Cette configuration est conservée après l'arrêt du cisaillement. Nous analysons ces deux spots comme une orientation des lamelles parallèlement au plan $(N_d ; T_d)$.

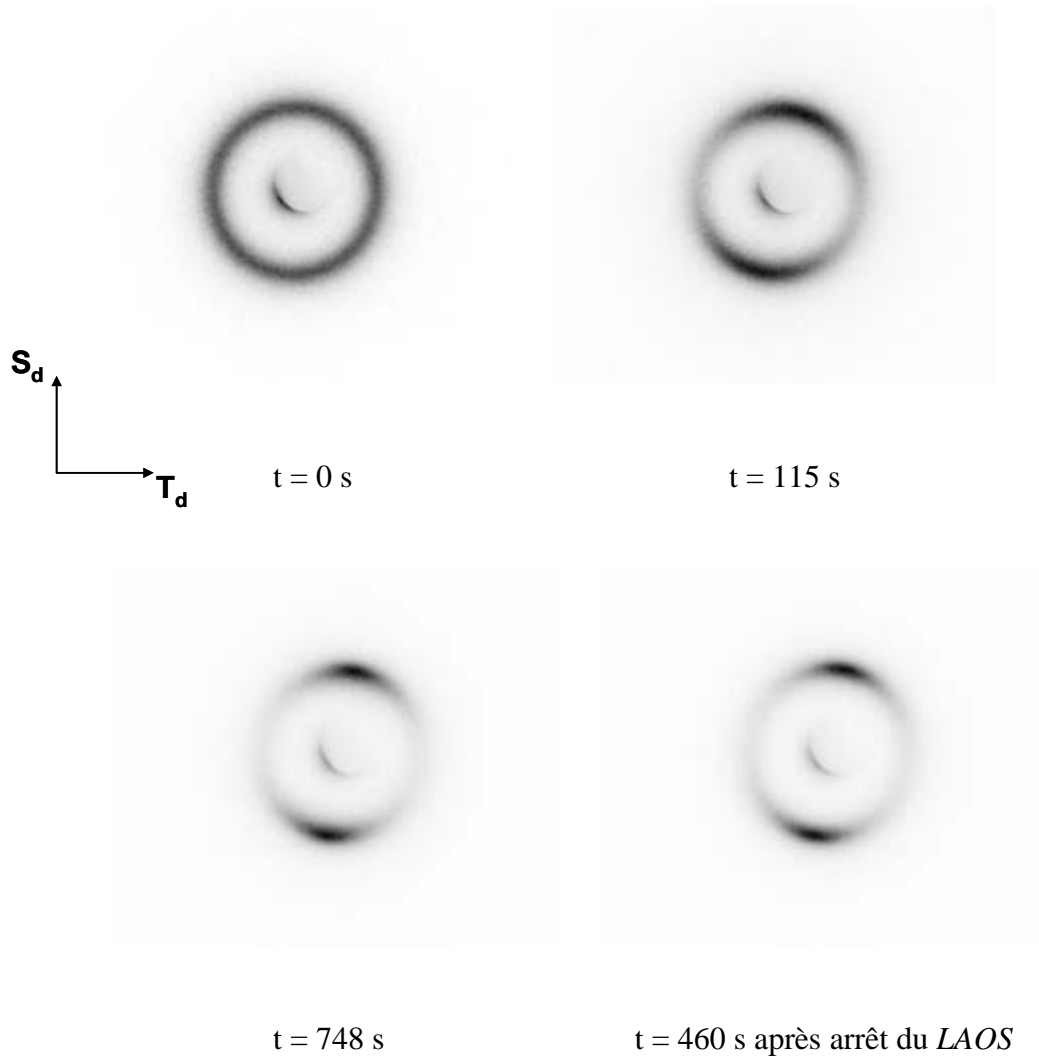


Figure V.24 : Clichés SAXS du M52N à différents temps d'une expérience LAOS ; 50 % ; 40 rad/s ; à 120 °C.

Dans le but de mieux observer l'évolution de l'intensité à q^* , la même méthode que précédemment est utilisée. La Figure V.25 montre le résultat obtenu.

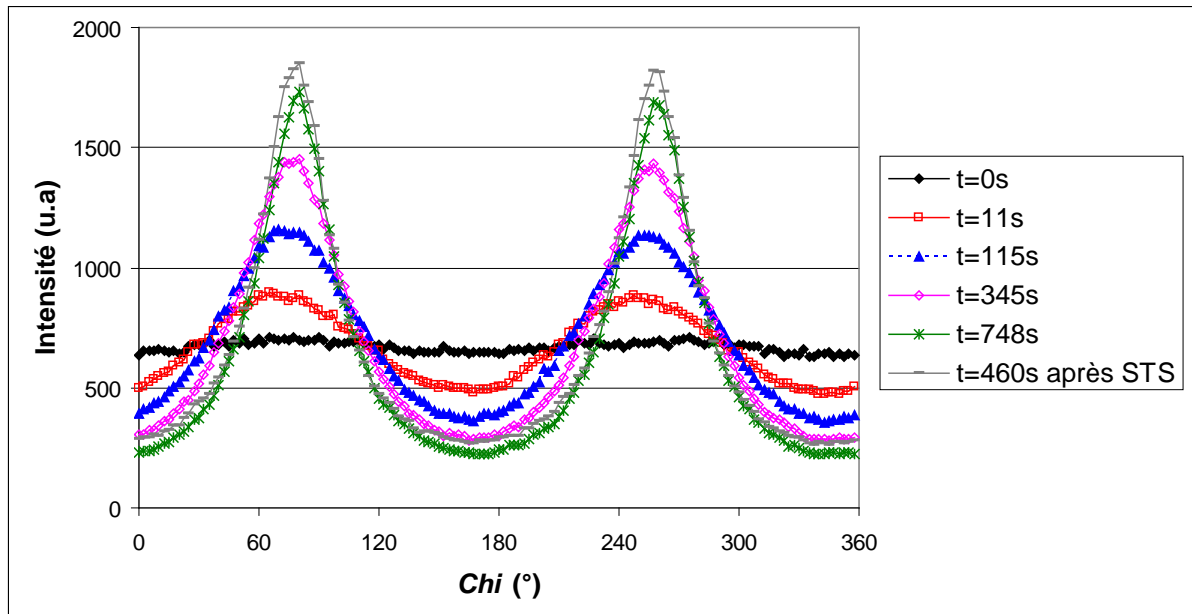


Figure V.25 : Intensité moyennée sur une plage de q aux alentours de q^* en fonction de l'angle azimutal au cours d'une expérience LAOS ; 50 % ; 40 rad/s ; 120 °C.

L'intensité à $\text{Chi} = 90^\circ$ et $\text{Chi} = 270^\circ$ augmente tout au long de l'expérience et reste stable, voire augmente légèrement, après l'arrêt du LAOS. Ces résultats confirment une orientation progressive des lamelles parallèlement au plan (N_d ; T_d).

Encore une fois il est impossible de savoir si une orientation suivant (S_d ; T_d) est aussi générée par l'application du LAOS.

Un mélange des deux orientations citées est envisageable. En effet Gupta *et al.*⁸⁷ montre que le mécanisme d'obtention d'une orientation parallèle à (S_d ; T_d) voit une disparition rapide des lamelles orientées suivant (S_d ; N_d), ce qui donne un matériau à deux directions préférentielles ((S_d ; T_d) et (N_d ; T_d)). Dans notre cas, nous obtenons effectivement une orientation selon (N_d ; T_d) qui se renforce au cours du temps. De plus, à partir d'environ 600 s de LAOS, le maximum d'intensité se stabilise.

Notre résultat peut-être expliqué par le phénomène de *kink band*. Qiao *et al.*⁹² émettent l'hypothèse de l'existence de plusieurs régimes dépendant de la déformation pour l'alignement des lamelles suivant (S_d ; T_d). Un de ces régimes voit une coexistence de cet alignement avec celui suivant (N_d ; T_d) grâce à la présence de ces *kink band*.

Des expériences similaires ont été menées à 100 % et 150 % de déformation (non montrés ici). Elles montrent également un alignement des lamelles suivant (N_d ; T_d).

D'autres expériences ont été menées à 150 °C. L'alignement obtenu est identique mais, de la même manière que pour le STS, la structure n'est pas conservée à l'arrêt du cisaillement.

V.3.2 M52N orienté soumis à une montée en température :

Suite à l'orientation du M52N par un LAOS ; 50 % ; 40 rad/s ; 120 °C, conduisant à un alignement visible des lamelles suivant (N_d ; T_d), l'échantillon est chauffé à une vitesse de 10 °C/min et est observé en SAXS.

Afin de voir l'influence de la température sur la structure du M52N, l'intensité moyennée sur une plage aux alentours de q^* en fonction de l'angle azimutal est montré pour différentes températures sur la Figure V.26.

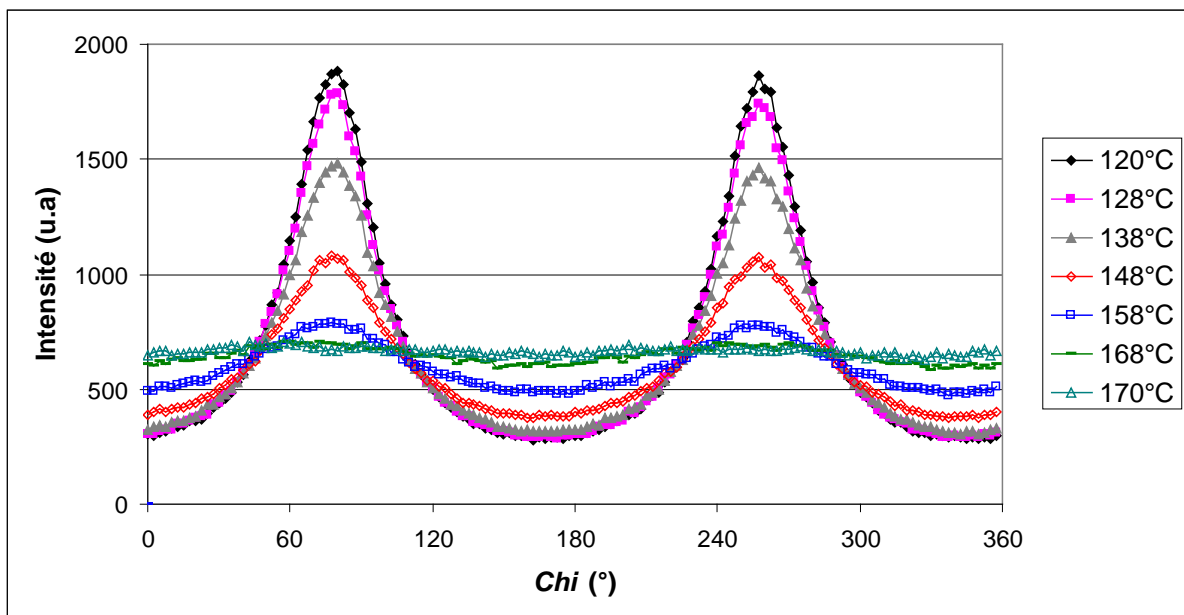


Figure V.26 : Intensité moyennée sur une plage de q aux alentours de q^* en fonction de l'angle azimutal, à différentes températures durant une chauffe à 10 °C/min après un traitement LAOS à 120 °C ; 50% ; 40 rad/s.

L'intensité des spots à $Chi = 90^\circ$ et $Chi = 270^\circ$ diminue durant la chauffe au profit de l'apparition d'un cercle d'intensité à q^* . La disparition totale des pics a lieu entre 158 °C et 168 °C. On en déduit qu'à 168 °C la température est supérieure à la T_{ODT} du matériau. Ce

résultat est cohérent avec la T_{ODT} évaluée dans le chapitre II en rhéologie (aux alentours de 160 °C).

Cependant, on constate sur la Figure V.26 que la désorientation débute entre 138 °C et 148 °C. La ODT n'est donc absolument pas franche pour ce polymère. Néanmoins, il faut rappeler que ce matériau est moins bien défini que les autres étudiés : $I_p = 1.25$. A cela on peut rajouter que sa composition peut être quelque peu fluctuante. Ainsi, il n'est pas possible de conserver après le cisaillement, une orientation lorsqu'elle a été effectuée à 150 °C.

Conclusions :

Dans ce chapitre, trois morphologies ont pu être étudiées par le biais de divers copolymères.

En accord avec la $SCFT$, nous avons montré que la T_{OOT} de copolymères SIS, de morphologie initiale et M_n identique, va croître avec l'augmentation du ratio S/I. Dans le cas de nos SIS, cette transition ordre-ordre voit le passage d'une morphologie HEX à une morphologie BCC .

Pour une morphologie HEX , l'application d'un cisaillement contrôlé à une température inférieure à la T_{OOT} du matériau peut engendrer l'orientation des cylindres suivant la direction du cisaillement. Dans ce chapitre, cette observation a été faite sur le SIS-14% et le SIS-22%. Cette orientation peut-être détruite par chauffage jusqu'à une température supérieure à la T_{OOT} .

L'étude du SIS-14% a permis d'observer le comportement sous cisaillement d'un copolymère de morphologie initiale HEX au dessus de sa T_{OOT} initiale car l'application d'un cisaillement engendre une augmentation de cette température de transition. Ainsi, des cylindres s'orientent suivant la direction du cisaillement s'il est sollicité à une température au dessus mais proche de sa T_{OOT} car, pour des conditions de $LAOS$ de 200 % et 1 rad/s, la valeur de la T_{OOT} augmente d'environ 20 °C. A l'arrêt du cisaillement, la T_{OOT} reprend sa valeur initiale ce qui engendre une transition vers une morphologie BCC orientée de type BCC -jumelles. La cinétique de cette transition est d'autant plus rapide que la température d'expérience est éloignée de la T_{OOT} initiale du matériau.

Chapitre V : Etude des autres matériaux.

L'étude du SIS-22% nous a permis quant à elle de mettre en évidence plusieurs comportements possibles d'un échantillon présentant une morphologie *HEX* pré-orientée sous cisaillement. La possibilité de créer une structure bi-orientée a notamment été observée.

Concernant le M52N, son étude a permis de mettre en avant la possibilité d'obtenir divers orientations des lamelles suivant les conditions mécaniques appliquées au matériau. Ce matériau ne présentant pas de T_{OOT} , la température limite pour laquelle il est orientable est matérialisée par la T_{ODT} .

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude s'est attachée à décrire la structuration sous cisaillement contrôlé de copolymère triblocs de type ABA. La cinétique de structuration, la structure finale et les mécanismes y menant en sont les points clefs.

En premier lieu, une caractérisation précise des copolymères a été conduite, en particulier pour connaître les températures de transitions caractéristiques de chaque matériau, ce qui est primordial pour espérer modifier leur structure.

Dans le cas d'un matériau présentant uniquement une transition ordre-désordre, il est nécessaire de travailler entre la T_g et la T_{ODT} . C'est le cas du M52N. Appliquer un cisaillement dans cette plage de température peut, s'il est bien contrôlé, engendrer une orientation de la morphologie initiale. La direction d'orientation des lamelles de ce matériau c'est révélée dépendante du type de sollicitation. Nous avons mis en évidence la possibilité d'orienter les lamelles selon deux plans. L'orientation selon le plan (N_d ; T_d) est notamment observée. Or, d'après la littérature, cette orientation est « interdite ». Il pourrait être intéressant dans le futur d'étudier ce matériau dans les trois directions afin de déterminer la présence ou non d'une orientation supplémentaire selon (S_d ; T_d), menant ainsi à un matériau bi-orienté.

Pour un matériau dont l'évolution structurale avec l'augmentation de la température est plus complexe, la plage de température dépend du phénomène que l'on souhaite étudier. Dans le cas d'un copolymère de morphologie initiale *HEX* présentant une *OOT* vers le *BCC*, puis une *LDT* et enfin une *ODT*, si l'on veut étudier l'orientation de cylindres, il faut se placer entre la T_g et la T_{OOT} . Il est également possible d'étudier l'évolution sous cisaillement d'une morphologie *BCC* si l'on se place entre la T_{OOT} et la T_{LDT} .

Ainsi, pour les trois copolymères SIS, appliquer un cisaillement contrôlé en dessous de leurs T_{OOT} respectives engendre une orientation préférentielle des cylindres selon la direction du cisaillement. Cependant, cette orientation des cylindres n'est pas identique en fonction des différents paramètres thermomécaniques. L'orientation des cylindres selon la direction du cisaillement (S_d) reste la plus présente, mais une orientation minoritaire suivant T_d a également été mise en évidence dans certaines conditions. Une orientation privilégiée des plans de l'hexagone est également possible et lors de cette étude, seule l'orientation du plan (100) parallèle au plan de cisaillement a été obtenue. L'orientation macroscopique des cylindres suivant S_d et du plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement est l'orientation de loin la plus marquée.

Conclusion générale

Trois paramètres se sont révélés importants pour générer la structure finale dans le cas de l'application d'un *LAOS* : la température, l'amplitude de déformation et la fréquence de sollicitation. L'étude de l'influence de chaque paramètre de façon indépendante a révélé une certaine continuité dans l'évolution jusqu'à la structure finale. Ainsi, l'orientation se produit en deux temps : alignement des cylindres selon la direction de cisaillement puis orientation du plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement.

Un phénomène de glissement de plans peut engendrer une phase quasi-rectangulaire. Ce phénomène est observé pour des déformations ou fréquences de sollicitation moins importantes que celles conduisant à l'orientation optimale. Ceci nous permet d'émettre l'hypothèse que ce phénomène intervient dans le mécanisme d'orientation des plans de l'hexagone.

La cinétique de cette orientation est également dépendante des paramètres thermodynamiques. Ainsi, on observe les tendances suivantes : le temps de structuration décroît en suivant une loi puissance avec l'augmentation de la déformation ou de la fréquence, alors que l'augmentation de la température rallonge le temps de structuration.

Le comportement aux alentours de la transition ordre-ordre a également été étudié. Nous avons démontré que l'application d'un cisaillement aboutit à l'augmentation de la T_{OOT} d'un matériau dont la morphologie transite de la morphologie *HEX* vers la morphologie *BCC*. Par exemple, cette augmentation est de l'ordre de 20 °C pour un *LAOS* de 200 % ; 1 rad/s. En conséquence, un cisaillement appliqué légèrement au dessus de la T_{OOT} du matériau engendre une transition vers la morphologie *HEX* qu'il est même possible d'orienter. A l'arrêt du cisaillement, la T_{OOT} reprend sa valeur initiale et la morphologie redevient sphérique. Si les cylindres ont été orientés, ces sphères vont s'organiser suivant un double réseau *BCC* « *BCC-jumelle* ».

Par ailleurs, un phénomène de « structuration par impulsion » a été mis en évidence. En effet, le suivi de l'évolution de la structure suite à l'application d'un cisaillement ne menant pas à une orientation complète de la morphologie, montre que le matériau peut continuer de se structurer par simple maintien de la température. Nous proposons un mécanisme de type *kink-band* pour expliquer cette observation. Nous n'avons cependant pas exploré cet aspect en profondeur et son étude pourrait être intéressante.

Conclusion générale

En termes de perspectives, quelques essais mécaniques sur des échantillons *post-mortem* ont été réalisés à l'aide d'une DMA (Dynamic Mechanical Analysis) afin de détecter une anisotropie de propriétés mécaniques. Cependant nous n'avons pas pu tirer des conclusions probantes de ces résultats. Il est en effet difficile d'obtenir des échantillons de taille suffisante et d'une géométrie bien contrôlée pour effectuer des mesures thermomécaniques fiables dans les trois directions. Il serait cependant intéressant de poursuivre le développement d'une méthodologie permettant cette étude.

Des essais de mesures diélectriques et couplages rhéologie/diélectrique ont également été effectués sur le SIS-17%. Malgré une légère anisotropie de propriétés détectée, la différence de conductivité entre les deux phases s'est avérée trop réduite pour conclure efficacement. Le dopage de la phase polyisoprène à l'iode après l'orientation a été tenté mais cela n'a pas suffi pour accroître cette différence.

Le dopage de la phase dispersée polystyrène à l'aide de charges conductrices ou d'un liquide ionique permettrait sans doute l'obtention de résultats plus probants et pourrait faire l'objet de futures études.