
Etude bibliographique

Introduction :	11
I.1 Généralités sur les copolymères à blocs en masse :	11
I.1.1 Les différents copolymères :	11
I.1.2 La copolymérisation :	13
I.1.3 Morphologie des copolymères à blocs en masse :	14
I.1.4 Propriétés mécaniques des copolymères en masse :	15
I.2 Diagrammes de phases et transitions thermiques caractéristiques des copolymères à blocs AB :	18
I.2.1 Les transitions ordre/désordre, Order-Disorder-Transition/Microphase-Separation-Transition :	18
I.2.2 Le diagramme de phase :	20
I.2.3 La transition ordre-ordre ; OOT :	23
I.2.4 La Lattice-Desordering-Transition (LDT) et Domain-dissolution-Transition (DDT) :	24
I.2.5 Résumé des différentes transitions thermiques caractéristiques des copolymères à blocs :	24
I.2.6 Détection expérimentale des transitions :	25
I.3 Les copolymères triblocs symétriques de type ABA :	27
I.3.1 Influence sur le diagramme de phase :	27
I.3.2 « Loop » et « Bridge » :	28
I.4 Contrôle des structures :	30
I.4.1 Les champs magnétiques :	30
I.4.2 Les champs électriques :	31
I.4.2.1 Orientation des morphologies :	31
I.4.2.2 Transition ordre/ordre :	34
I.4.3 Les champs de force :	35
I.4.3.1 La morphologie lamellaire :	36
I.4.3.2 La morphologie cylindrique hexagonale :	43
I.4.3.3 La morphologie sphérique :	49
I.4.3.4 La morphologie Gyroïde :	53
I.4.3.5 Effet sur les transitions :	56
I.4.4 Autres méthodes :	57
Conclusions :	61

Introduction :

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre et définir les mécanismes entraînant la structuration sous cisaillement simple des copolymères à blocs. Plusieurs morphologies initiales seront utilisées. Ces travaux seront effectués à l'aide de divers moyens rhéologiques et de caractérisation des morphologies et structures. On étudiera l'influence des différents paramètres thermomécaniques impliqués sur la structure finale.

Ce premier chapitre est destiné à synthétiser les travaux, en lien avec notre problématique, présents dans la littérature. Tout d'abord nous nous attacherons à définir ce qu'est un copolymère à bloc et les propriétés générales engendrées par leur composition singulière. Par la suite leurs transitions thermiques caractéristiques seront décrites. Ensuite le cas particulier des copolymères de type ABA sera abordé. Enfin les avancées actuelles concernant le contrôle des morphologies, en lien avec leurs structures chimique, par application de stimuli externes seront étudiées.

I.1 Généralités sur les copolymères à blocs en masse :

*Un copolymère à blocs est défini comme un polymère comprenant des macromolécules dans lesquelles il y a un arrangement linéaire des blocs ; un bloc est défini comme une portion de molécule polymère dans laquelle les motifs constitutifs ont au moins un motif constitutionnel ou une configuration absente des portions adjacentes.*¹

I.1.1 Les différents copolymères :

De façon générale, un mélange de deux homopolymères immiscibles A et B va conduire à une macroséparation de phase aboutissant à un domaine riche en A et un second riche en B.

Dans le cas d'un copolymère dibloc AB, les deux macromolécules sont liées de façon covalente, une macroséparation de phase est donc impossible. A et B restent cependant immiscibles et vont donc se séparer à une échelle liée intimement au volume des blocs. On nomme ce phénomène la microséparation de phase. Celle-ci donnera lieu à une organisation caractérisée par des domaines de taille de l'ordre d'une dizaine à une centaine de nanomètres.

On remarquera que cette organisation est plus petite que les longueurs d'ondes de la lumière, ce qui en fait des matériaux transparents.

De part leur nature séquentielle et à cause de l'immiscibilité thermodynamique des composants, les copolymères à blocs s'organisent à l'échelle du bloc.

Plusieurs séquences sont envisageables suivant le nombre de motifs chimiques mis en jeu. Dans le cas où seraient présents des segments macromoléculaires A et B on peut imaginer les structures linéaires décrites dans la figure I.1. Outre le défi représenté par le contrôle de ces architectures, ces copolymères présentent des propriétés différentes lorsqu'ils sont en masse. T.J Hermel *et al.*² ont montré que les propriétés viscoélastiques et d'allongement à la rupture sont drastiquement modifiées suivant le nombre de blocs A et B du multibloc. Le cas particulier des triblocs ABA sera discuté plus amplement ultérieurement.

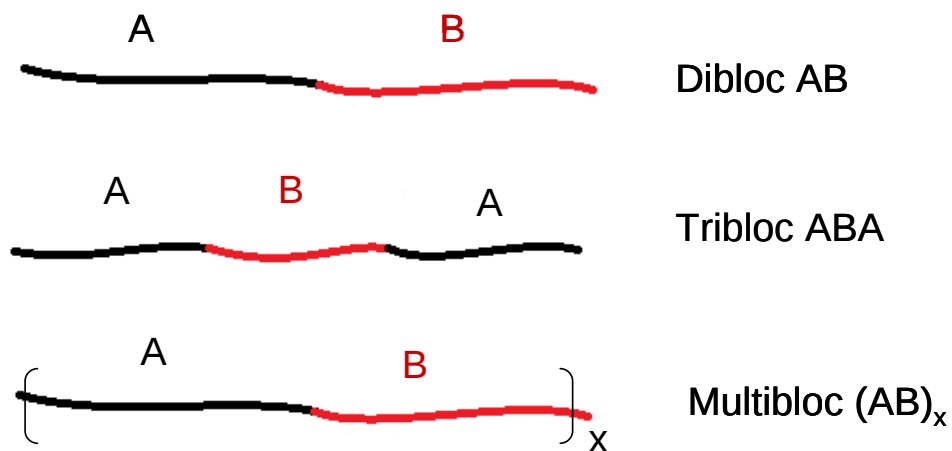


Figure I.1 : Schématisation des différentes architectures macromoléculaires linéaires qu'il est possible de construire grâce des blocs de monomères A et B.

I.1.2 La copolymérisation :

Pour obtenir ces architectures complexes, il faut un très bon contrôle de la polymérisation. Les premiers copolymères dibloc de type AB ont été synthétisés par polyaddition de type anionique par Szwarc *et al.*³ en 1956 avec la copolymérisation d'un poly(styrène)-*bloc*-poly(isoprène) (PS-*b*-PI). Les monomères A sont introduits au mélange réactionnel contenant des précurseurs anioniques. Il en résulte un nombre de chaînes d'homopolymère, ayant toutes le même degré de polymérisation (DP_n), correspondant à la quantité de précurseur initial. Ces chaînes sont dites « vivantes ». On introduit ensuite les monomères B. Ceux-ci polymérisent à la suite des chaînes de polymère A. Lorsque tous les monomères ont réagi, un agent de terminaison est ajouté. On obtient ainsi des copolymères AB tous identiques. On comprend bien qu'avec cette méthode, en introduisant des quantités de monomères adéquates, on pourra contrôler les longueurs de chaînes de chaque monomère. Cette technique, simple dans son mécanisme, nécessite cependant un très bon contrôle des conditions réactionnelles pour éviter toutes réactions de terminaison non désirées. De plus, cette technique ne permet de polymériser qu'un nombre réduit de types de monomères.

Contrôler parfaitement les architectures et concevoir tous types de monomères a toujours fasciné les polyméristes. C'est pourquoi, depuis cette première copolymérisation, plusieurs nouvelles méthodes ont vu le jour, ainsi qu'un perfectionnement des polyadditions (anionique et cationique). On pourra notamment citer différentes polymérisations radicalaires contrôlées telles que la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) ou la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT), ou encore la polymérisation par ouverture de cycle. Il est donc possible aujourd'hui d'obtenir une énorme gamme de copolymères, allant des copolymères linéaires aux copolymères en étoile en passant par les copolymères ramifiés, dont l'imagination est la seule limite. Nous ne rentrerons cependant pas plus en détails sur les diverses possibilités.

Intéressons nous maintenant à une méthode de polymérisation utilisée par exemple par Yoshida *et al.*⁴ pour copolymériser un PS-*b*-PI-*b*-PS. Pour synthétiser des triblocs de type ABA symétrique, par voie anionique ou cationique, on utilise la méthode décrite précédemment pour obtenir des diblocs AB. Cependant au lieu de terminer les chaînes, un agent de couplage est introduit en quantité molaire égale à la moitié des précurseurs de

chaîne, dans le mélange réactionnel. Les chaînes vont ainsi réagir entre elles pour donner les copolymères ABA. Ce mécanisme est repris par la figure I.2.

Précurseur P^+ ; Monomère **A** ; Monomère **B** ; Agent de couplage **C**

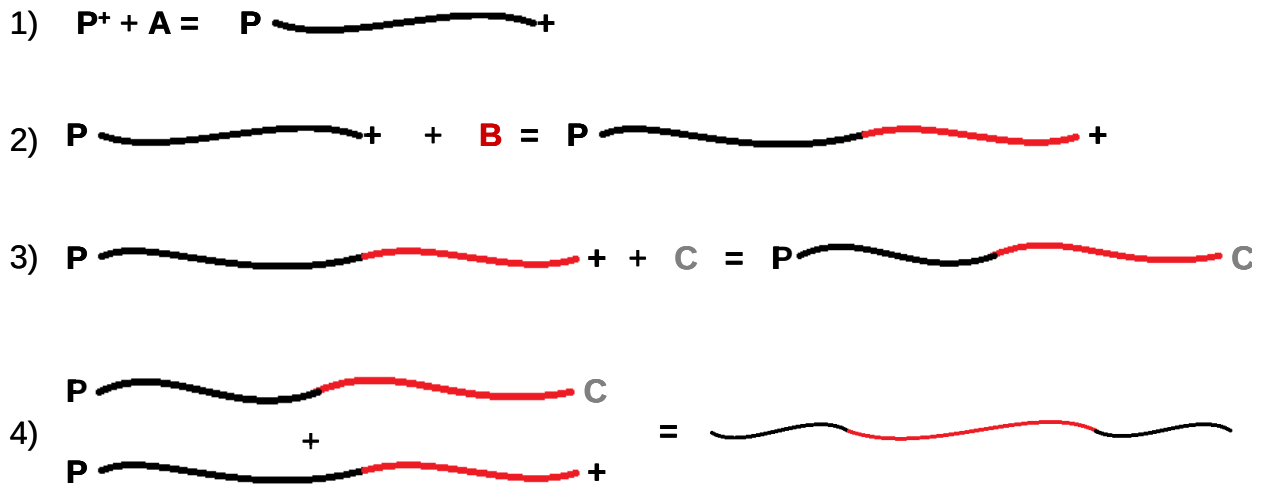


Figure I.2 : étape de polymérisation d'un copolymère tribloc ABA par méthode de couplage.

I.1.3 Morphologie des copolymères à blocs en masse :

La structure mésoscopique des copolymères à blocs en masse est liée à la taille de leurs différents blocs constitutifs.

Nous avons vu que, grâce à une copolymérisation contrôlée, on peut obtenir le DPn souhaité de chaque bloc et contrôler la composition du copolymère à blocs et la taille des blocs.

Dans le cas le plus simple d'un dibloc AB, lorsqu'une microséparation de phase se produit, il existe quatre morphologies principales couramment obtenues, principalement dépendantes de la proportion en A et en B : sphérique cubique centré (*BCC*), cylindrique hexagonale (*HEX*), gyroïde *Ia3d* (*GYR*) et lamellaire (*LAM*). La figure I.3 représente schématiquement ces différentes morphologies. La morphologie *LAM* se retrouve lorsque les blocs A et B sont de volumes proches. Si maintenant on diminue la fraction de B par rapport à celle de A en conservant une masse molaire totale identique, on passera successivement à la morphologie *HEX* puis *BCC*. On obtient des cylindres ou des sphères de B dispersés dans une matrice A.

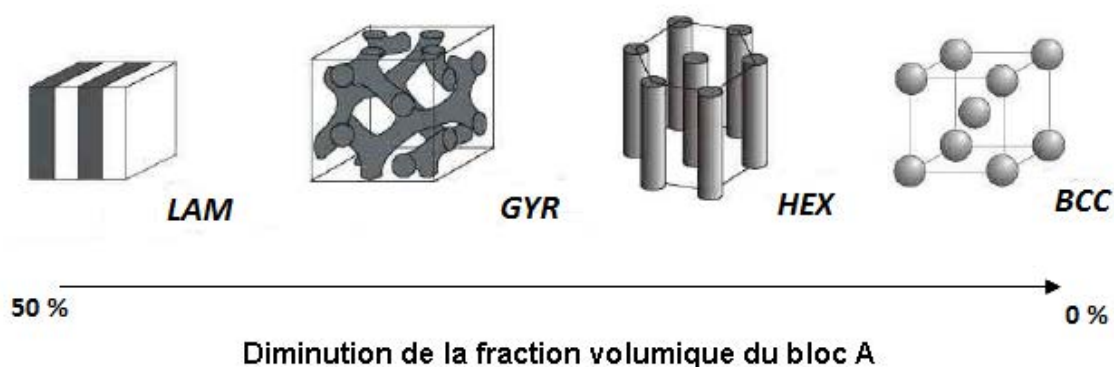


Figure I.3 : Morphologie d'un copolymère AB en fonction de la fraction volumique de A

Outre ces quatre morphologies principales, d'autres peuvent être obtenues hors équilibre sous des conditions spécifiques, telles que les lamelles percées ou les « hexagonally modulated lamellae » comme décrit par Hamley *et al.*⁵. Nous reviendrons sur ces mésophases et notamment sur les conditions de leurs obtentions ultérieurement.

I.1.4 Propriétés mécaniques des copolymères en masse :

Les propriétés mécaniques des copolymères à bloc en masse dépendent de facteurs communs aux homopolymères tels que la nature chimique des blocs ou la masse molaire... Cependant d'autres paramètres sont à prendre en compte pour les copolymères, comme la structure ou le nombre de blocs et la morphologie qui en découle. Cette partie est consacrée à l'influence de des paramètres propres aux copolymères.

Honeker *et al.*⁶ étudient l'influence de la morphologie sur les propriétés en élongation de copolymères poly(styrène)-*block*-poly(isoprène)-*block*-poly(styrène) (PS-*b*-PI-*b*-PS) de masse molaire totale identique. Les résultats sont présentés sur la Figure I.4. On remarque une différence de comportement entre ces trois copolymères. Un renforcement des propriétés est obtenu lorsque le pourcentage massique de styrène augmente, en conséquence de l'augmentation de phase rigide.

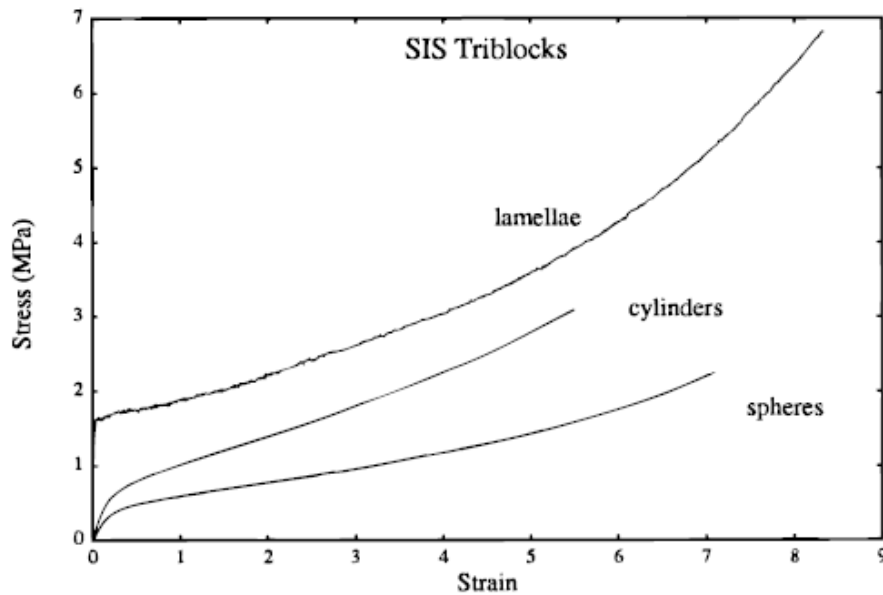


Figure I.4 : Propriétés mécaniques de PS-*b*-PI-*b*-PS présentant une morphologie différente ⁶.
L'échantillon LAM contient 45 % de PS ; l'HEX 30 % et le BCC 18 %.

Comme vu précédemment, les copolymères à blocs ont la particularité de s'organiser à l'échelle nanométrique grâce au phénomène de microséparation de phase. D'un point de vue macroscopique, le matériau se présente sous forme de grains d'une taille de 1-10 μm localement organisés mais aléatoirement orientés, (voir figure I.5). L'absence d'organisation à longue distance aboutit à la création d'un matériau macroscopiquement isotrope.



Figure I.5 : Schéma de plusieurs grains d'un copolymère ABA adoptant une morphologie lamellaire ⁷.

Il est cependant possible de contrôler la morphologie des copolymères à ces deux échelles. La structuration macroscopique est illustrée figure I.6. Le but de cet alignement est d'obtenir des matériaux possédant une anisotropie de propriété. Les différentes méthodes permettant cette structuration seront plus amplement discutées dans la partie I.4.

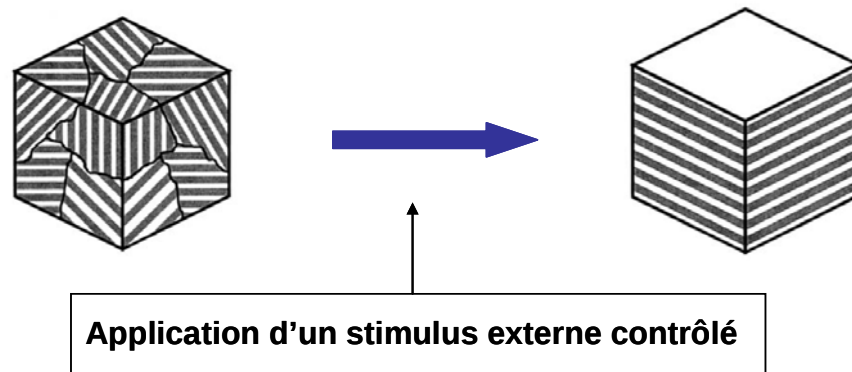


Figure I.6 : phénomène d'orientation macroscopique d'un copolymère à bloc présentant une morphologie lamellaire ⁷.

Stasiak *et al.* ⁸ ont étudié les propriétés mécaniques en élongation de PS-*b*-PI-*b*-PS présentant des morphologies différentes. Deux échantillons possèdent une morphologie *HEX* : un est isotrope tandis que l'autre possède une orientation macroscopique des cylindres. Deux sont en *BCC* : un isotrope et l'autre orienté macroscopiquement. L'échantillon *HEX* orienté est étudié dans deux directions, ce qui n'est pas nécessaire pour les autres échantillons. La Figure I.7 les différences de propriétés mécaniques dues à l'orientation. De manière identique aux résultats de Honeker *et al.* ⁶, le matériau est plus rigide pour l'*HEX* que pour le *BCC*. De plus, le module est plus important pour un *BCC* orienté que pour le matériau isotrope. Un échantillon *HEX* orienté présente une anisotropie de propriétés mécaniques. Il est plus rigide si il est sollicité parallèlement aux cylindres et plus souple si il est sollicité perpendiculairement. L'*HEX* isotrope a des propriétés médianes à ces deux cas.

Yamaoka *et al.* ⁹ ont étudié un poly(styrène)-*bloc*-poly(butadiène)-*block*-poly(styrène) (PS-*b*-PB-*b*-PS) de morphologie *LAM*. Ils prouvent également une anisotropie de propriétés mécaniques suivant l'orientation des lamelles.

Legge *et al.* ¹⁰ montrent une rigidité augmentée pour des copolymères triblocs de type ABA en comparaison aux copolymères diblocs AB pour des blocs A et B de nature chimique identique pour les deux copolymères. Cela peut être expliqué par un phénomène de partage des domaines rigides via la phase souple.

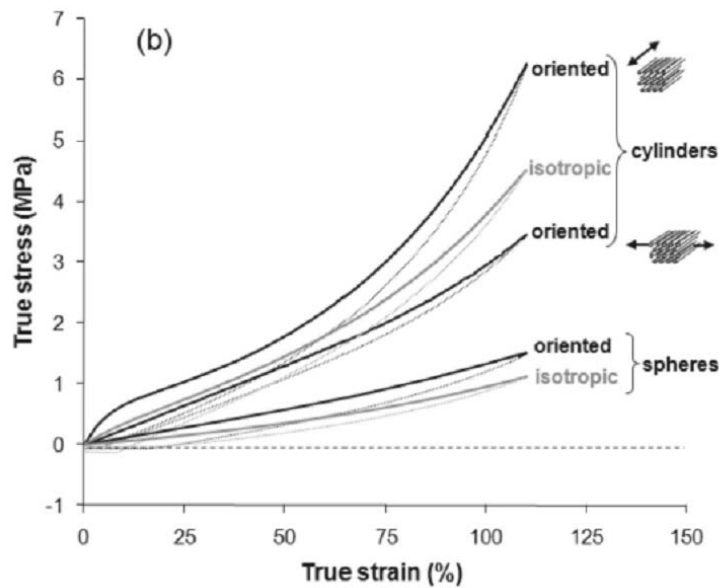


Figure 1.7 : Evolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour des PS-b-PI-b-PS de morphologies et structures différentes ⁸.

I.2 Diagrammes de phases et transitions thermiques caractéristiques des copolymères à blocs AB :

I.2.1 Les transitions ordre/désordre,

Order-Disorder-Transition/Microphase-Separation-Transition :

Dans un état de ségrégation forte, les copolymères à blocs en masse adoptent une morphologie à l'échelle nanométrique. En augmentant la température, la transition ordre-désordre (ODT) pourra être atteinte. Elle se caractérise par le passage d'un état biphasique « ordonné » à un état homogène dit « désordonné ». L'organisation à l'échelle des blocs sera donc perdue.

La température de transition ordre/désordre (T_{ODT}) dépend de la fraction volumique des blocs ϕ , du degré de polymérisation N , et du paramètre d'interaction χ décrit par la théorie de Flory et Huggins. Dans le cas des copolymères à blocs étudiés, les blocs sont incompatibles entre eux (χ est toujours positif).

La T_{ODT} est définie par Meier ¹¹ comme la température à laquelle la variation d'enthalpie libre ΔG_m entre la phase ordonnée et la phase désordonnée est égale à zéro. Si $\Delta G_m < 0$, l'état de microséparation de phase sera stable et si $\Delta G_m > 0$ ce sera l'état homogène. ΔG_m est donné par l'équation I.1 :

$$\Delta G_m = G_{micro} - G_{homo} = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Equation I.1})$$

D'un point de vue enthalpique, la microséparation de phase est toujours favorisée car ΔH_m est toujours négatif. En effet, il représente la différence entre un terme lié à l'épaisseur de l'interface H_{int} qui décroît lors de l'augmentation de χN , et H_{homo} , enthalpie dans le micromélange homogène (Equation I.2).

$$\Delta H_m = H_{int} - H_{homo} \quad (\text{Equation I.2})$$

D'un point de vue entropique, l'équation (3) donne ΔS_m .

$$\Delta S_m = \Delta S_c + \Delta S_p \quad (\text{Equation I.3})$$

Le premier terme, ΔS_c , est dû au confinement des chaînes. Il est sensible au nombre de conformations possibles pour les macromolécules. Il est donc négatif car le nombre de conformation possible est plus élevé à l'état homogène. Le second, ΔS_p , est le reflet des jonctions de blocs présents aux interfaces. De la même manière ce terme est négatif, car à l'état homogène les jonctions ont une position quelconque.

Lorsque la température est faible, le terme entropique ($-T\Delta S_m$) est faible et ΔH_m étant négatif, ΔG_m est aussi négatif. Le copolymère est donc à l'état de microséparation de phase.

Avec l'augmentation de la température ΔH_m varie peu et le terme entropique ($-T\Delta S_m$) devient supérieur à ΔH_m .

Ainsi, il existe une température à partir de laquelle $\Delta G_m > 0$; c'est la T_{ODT} . A cette température le copolymère à blocs va donc perdre son organisation.

Ce phénomène est bien entendu réversible et donnera lieu à microséparation de phase : transition appelé *MST*.

Macroscopiquement, et sans contrainte extérieure, la *MST* donnera lieu à une auto-organisation qui conduit à la création de domaine localement organisés et aléatoirement orientés. Le matériau est donc isotrope.

I.2.2 Le diagramme de phase :

Suite aux observations expérimentales des différentes morphologies adoptables par les copolymères à blocs, les chercheurs ont essayé de prédire ces morphologies en fonction des caractéristiques des différents blocs. Le but étant de pouvoir synthétiser le copolymère aux propriétés désirées.

Les diagrammes de phases sont fonction de trois paramètres :

- N : le degré de polymérisation total du copolymère, qui conditionne l'entropie
- χ : le paramètre d'interaction entre les deux blocs, qui régit l'enthalpie
- ϕ : la fraction volumique d'un des deux blocs

χN est défini comme le pouvoir de ségrégation. Si $\chi N \gg 10$ le système sera en régime fortement ségrégué. Si $\chi N \leq 10$ le régime sera en ségrégation faible.

Les premières théories déterminantes sont celles de Meier¹² et la « Self-Consistent Mean-Field Theory » théorie du champ moyen auto-cohérent, (*SCFT*) de Helfand et Wasserman¹³⁻¹⁸ qui ont permis de calculer quantitativement des énergies libres, des profils de composition et des conformations de chaînes. Cependant, leur hypothèse d'une épaisseur d'interface négligeable ne permet pas d'expliquer les transitions ordre/ordre et ordre/désordre observées expérimentalement lorsque l'on fait varier la température. Leibler¹⁹ a, par la suite, résolu ce problème dans le régime de ségrégation faible. Enfin Masten et Schick²⁰ ont unifié les théories *SCFT* des deux régimes, ce qui permet aujourd'hui de tracer des diagrammes de phase en accord avec les observations expérimentales. Cependant, encore maintenant, les scientifiques cherchent à améliorer la théorie *SCFT*. Zhao *et al.*²¹ introduisent par exemple les couplages non locaux entre segments. Récemment, Matsen²² propose le diagramme présenté Figure I.8.

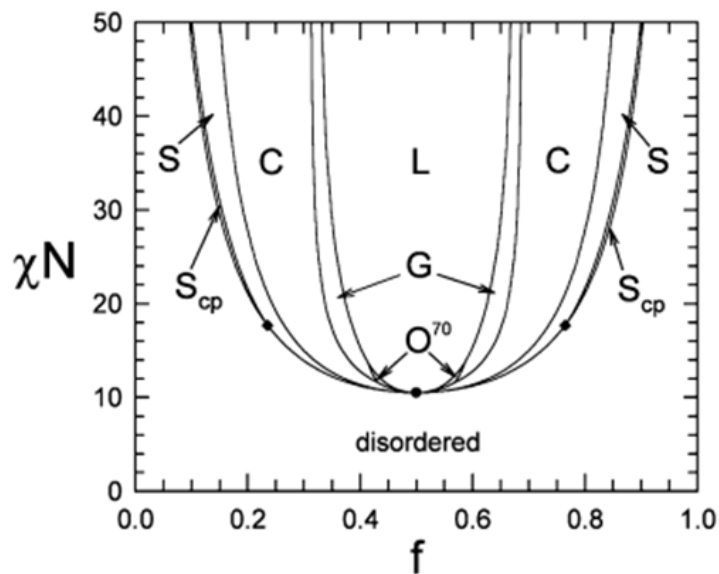


Figure 1.8 : Diagramme de phase théorique prédit par Matsen²² pour un copolymère AB.
 $S = BCC$; $C = HEX$; $G = GYR$; $L = LAM$; $S_{cp} = \text{close pack BCC}$; $O^{70} = fddd$ (structure co-continue particulière).

Deux données supplémentaires sont à prendre en compte lors de la prédiction d'un diagramme de phase. En premier lieu, les diagrammes de phases sont asymétriques. Ce phénomène est dû à l'asymétrie de conformation des copolymères qui brisera la symétrie à $\phi = 0.5$. Il est donc nécessaire de prendre en compte le paramètre d'asymétrie introduit par Helfand *et al.*²³ puis Bates *et al.*²⁴. En deuxième lieu, Fredrickson *et al.*²⁵ mettront en exergue l'influence de la fluctuation de composition qui peut modifier le diagramme de phase par l'intermédiaire du paramètre de Ginzburg.

Déterminer un diagramme de phase expérimentalement est fastidieux. Le problème principal vient du fait que χ varie très lentement avec la température ce qui oblige à synthétiser des copolymères de masses molaires variables ayant des compositions identiques. On peut cependant reproduire la figure 1.9 qui représente un diagramme de phase expérimental pour le copolymère PS-*b*-PI.

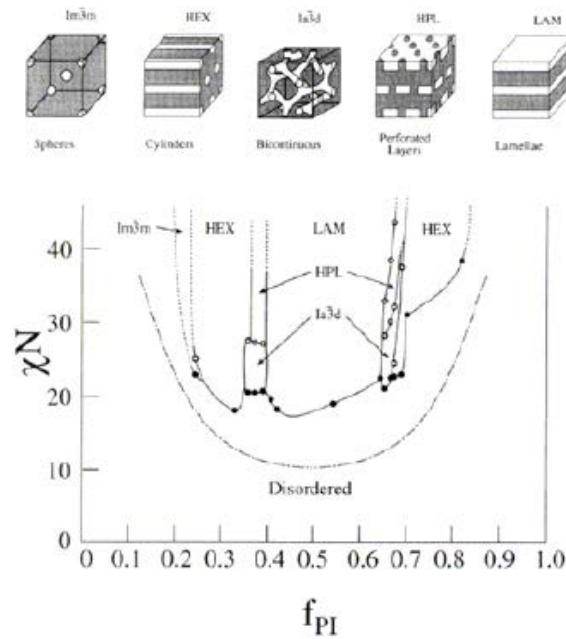


Figure 1.9 : Diagramme de phase expérimental concernant le copolymère SI. La courbe pointillée représente la ODT théorique calculée par la théorie du champ moyen.

La ODT et la MST résultent de phénomènes de fluctuations de compositions, décomposition spinodale. L'approche théorique proposée par Rosedale *et al.*²⁶, et non remise en cause depuis, est représentée schématiquement dans la figure I.10. On observe la fluctuation locale de concentration en fonction du pouvoir de ségrégation.

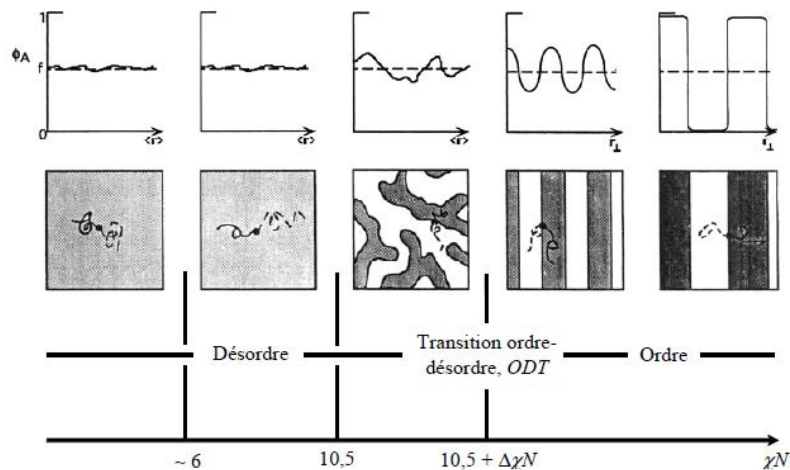


Figure I.10 : Schéma décrivant la séparation de phase d'un copolymère dibloc AB symétrique en fonction de χN .²⁶

La séparation de phase peut également se faire par nucléation croissance si le copolymère se retrouve dans un état métastable. Le phénomène de nucléation croissance est résumé schématiquement sur la figure I.11. Pour les copolymères à blocs, on observera donc des grains structurés en croissance.

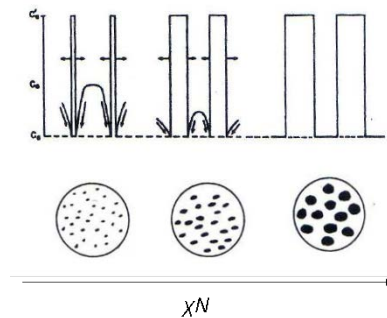


Figure I.11 : décomposition par nucléation croissance. En blanc la zone homogène, en noir les zones ayant subi la microséparation de phase.

I.2.3 La transition ordre-ordre ; OOT :

Les diagrammes de phases permettent de prédire la morphologie d'un copolymère avant sa synthèse. On peut également appréhender la T_{ODT} du matériau. De plus, les diagrammes de phases prédisent un autre phénomène : les transitions ordre-ordre. En effet, en modifiant la température, donc χ , il est possible de se déplacer sur le diagramme et donc de passer une ligne de transition de phase du 1^{er} ordre, pour ainsi changer de morphologie comme étudié par Matsen et Bates ²⁷.

Théoriquement, ces transitions sont étudiées grâce au modèle Time-Dependant-Ginzburg-Landau (*TDGL*). Elles sont également étudiées expérimentalement.

Les transitions les plus courantes sont les transitions : *BCC/HEX* ²⁸ ; *HEX/LAM* ²⁹ ; *HEX/GYR* ³⁰ ; *GYR/LAM* ³¹.

Les transitions ordre/ordre sont des transitions par épitaxie.

I.2.4 La Lattice-Desordering-Transition (LDT) et Domain-dissolution-Transition (DDT) :

Cette transition *LDT* est caractéristique des copolymères présentant une morphologie sphérique. Elle est caractérisée par le passage d'un état ordonné à longue distance à un état désordonné à longue distance. On passe d'une morphologie *BCC* à des sphères désordonnées. Elle a été découverte par Hashimoto *et al.* ³² pour un copolymère SI hautement asymétrique. Kim *et al.* ³³ ont également étudié cette transition en la caractérisant par SAXS et rhéologie. Ils introduisent également la notion de Domain-Dissolution-Transition (*DDT*), qui serait le début du micromélange, avant la *ODT*. Ils distinguent cette transition de la *ODT*, qui est la dissolution complète des domaines sphériques, par la différence de propriétés viscoélastiques due aux sphères désordonnées encore présentes malgré le début du mélange intime des deux phases. Ils la distinguent de la *LDT* par la disparition de la contribution des particules en diffusion des rayons X. Cette transition n'est cependant pas encore prise en compte dans toutes les publications parues à ce jour et son existence reste discutable. Elle pourrait n'être que le reflet d'un phénomène cinétique.

I.2.5 Résumé des différentes transitions thermiques caractéristiques des copolymères à blocs :

Un copolymère dibloc AB présentant une morphologie initiale *HEX* est pris comme exemple. On considère ce copolymère comme étant susceptible de franchir une ligne de transition de phase du premier ordre du diagramme de phase par simple augmentation de χ . La figure I.12 représente schématiquement les différentes transitions thermiques classiques caractéristiques de ce copolymère à bloc. On part d'une température où le copolymère est dans un état totalement ségrégué, donc organisé à l'échelle du bloc, puis on augmente la température.

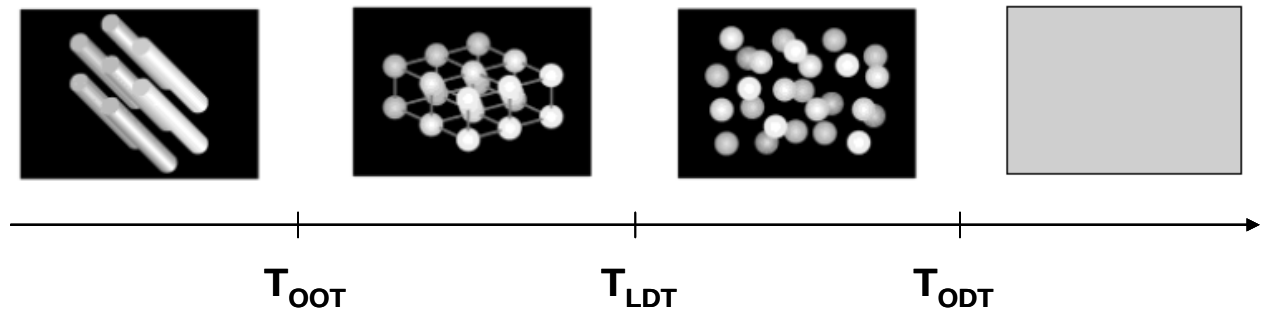


Figure I.12 : Représentation schématique des transitions thermiques d'un copolymère dibloc AB hautement asymétrique présentant une morphologie initiale HEX.

I.2.6 Détection expérimentale des transitions :

Il est possible de déterminer les températures de transition caractéristiques des copolymères expérimentalement. La rhéométrie et la diffusion des rayons-X ou des neutrons aux petits angles (SAXS et SANS) sont les techniques privilégiées.

Gouinlock *et al.*³⁴ puis Chung *et al.*³⁵ et Widmaier *et al.*³⁶ proposent une méthode de détermination de la T_{ODT} par un balayage en température à faible vitesse de chauffe, dans le domaine linéaire. La T_{ODT} est caractérisée par une chute brutale de G' . Cette méthode est encore aujourd'hui utilisée. Cependant, son utilisation pour les copolymères hautement asymétriques n'est pas recommandée. En effet la T_{LDT} des copolymères de morphologie BCC se caractérise elle aussi par une chute de G' comme montré par Han *et al.*^{37,38}.

En raison du problème évoqué ci-dessus, la T_{ODT} est donc préférentiellement déterminée par la méthode Han³⁷. Cette méthode consiste à effectuer des balayages en fréquence à différentes températures et de superposer les résultats obtenus sous la forme $G' = f(G'')$. La T_{ODT} est caractérisée par l'apparition d'un tracé linéaire et indépendant de la température. La Figure I.13 montre ce tracé pour un PS-*b*-PI-*b*-PS.

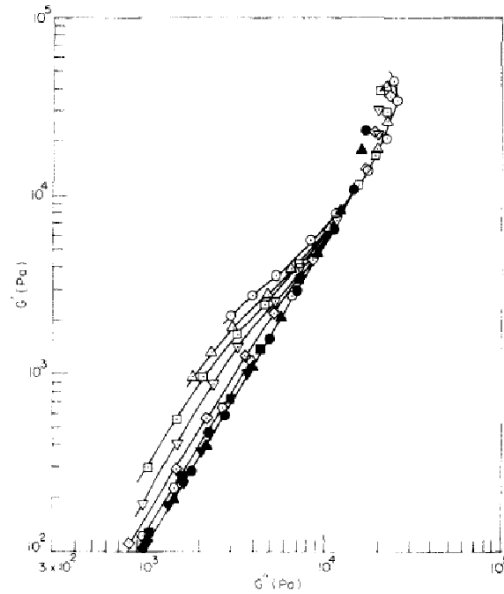


Figure I.13 : tracé de G' en fonction de G'' pour des balayages en fréquence à des températures comprises entre 120 °C et 190 °C. Les courbes en noirs sont à 180 °C et 190 °C et sont linéaires et indépendantes de la température ; la T_{ODT} est donc de 180 °C³⁷.

Le SAXS et le SANS sont également utilisés pour déterminer la T_{ODT} . Hashimoto *et al.*³⁹ et Mori, Hashimoto *et al.*⁴⁰ suggèrent qu'elle peut être déterminée de deux façons. La première basée sur la théorie des champs moyens de type Landau^{19, 41-43} et la seconde sur la théorie de Ornstein-Zernike⁴⁴. Pour ces deux méthodes, le protocole consiste à prendre des clichés à différentes températures.

La première méthode propose de tracer la distance de répétition (d , voir équation I.4) q^* étant le vecteur de diffusion à l'intensité maximale) en fonction de la température afin d'observer un changement de comportement. En effet à l'état ordonné $d \sim T^{1/3}$ tandis qu'à l'état désordonné $d \sim T^0$. La transition entre ces deux comportements caractérise le passage de la T_{ODT} .

$$d = \frac{2\pi}{q^*} \quad \text{Equation I.4}$$

La seconde méthode propose de tracer l'inverse de l'intensité, à n'importe quel q proche ou égale à q^* , en fonction de l'inverse de la température. En effet, l'intensité dépend de χN et χ dépend de la température. Ainsi la théorie des champs moyens de type Landau de Leibler prédit qu'à l'état désordonné $I^{-1}(q) \sim T^{-1}$. La T_{ODT} est caractérisée par une rupture de pente.

Il est possible d'observer d'autres transitions thermiques par des événements graphiques sur ce type de tracé. Cependant il est nécessaire de coupler cette technique avec d'autres afin caractériser une transition.

I.3 Les copolymères triblocs symétriques de type ABA :

Les parties 1 et 2 de ce chapitre ont présenté les copolymères à bloc de façon générale, et ce en s'appuyant principalement sur cas le plus simple : le copolymère dibloc AB. Ici, le copolymère tribloc ABA symétrique va être étudié plus précisément.

I.3.1 Influence sur le diagramme de phase :

Considérons, comme expliqué par Matsen *et al.*⁴⁵ un copolymère dibloc AB dont le degré de polymérisation est N ainsi qu'un copolymère tribloc ABA de degré de polymérisation $2N$. Si ces deux copolymères sont dans le régime de forte ségrégation, alors les chaînes polymères vont s'étirer afin de minimiser la quantité d'interface. Cependant ce phénomène ne s'appliquera pas au centre du domaine B, où le bloc n'est pas soumis à cette contrainte. Par conséquent et comme l'expliquent Helfand et Wasserman¹⁴ l'énergie libre du copolymère ABA dans le fondu ne sera pas différente de celle du AB si on considère tous les blocs B du tribloc dans la conformation énoncée précédemment. Matsen en déduit donc que le comportement global des phases d'un tribloc ABA $2N$ sera identique à celui d'un dibloc AB N .

Expérimentalement, on observe les mêmes phases que pour un dibloc : lamellaire, giroïde, cylindrique et sphérique. Cependant, Gehlsen *et al.*⁴⁶ ou encore Mai *et al.*⁴⁷ observent expérimentalement une augmentation de T_{ODT} des copolymères triblocs.

Cette observation, prédite par Mayes et Olvera de la Cruz⁴⁸, est confirmée par Matsen et Thompson⁴⁹ qui tracent le diagramme de phase d'un tribloc ABA symétrique à l'aide de la *SCFT*. Ce phénomène vient du fait que, dans le régime faiblement ségrégé, pour le bloc B d'un dibloc AB il sera plus facile de pénétrer dans les domaines riches en A, lors du micromélange, que pour celui du tribloc ABA. En effet, sa longueur est deux fois plus importante. La superposition des deux diagrammes de phase est présentée sur la figure I.14 et résume ce qui est dit précédemment.

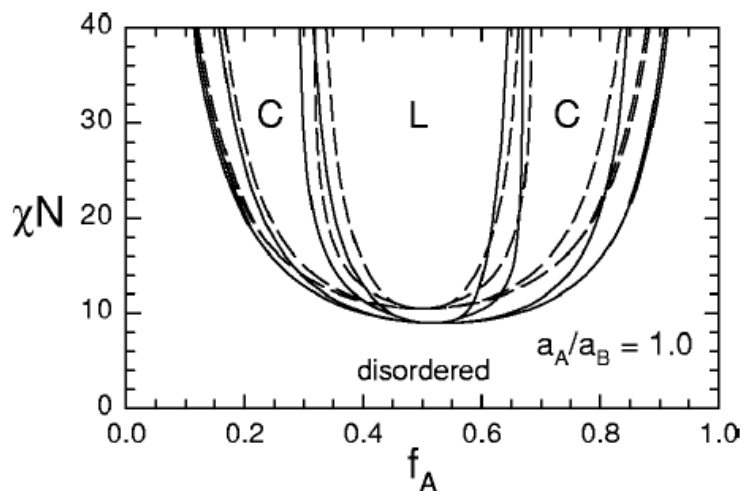


Figure I.14 : Diagramme de phase théorique calculé par la SCFT d'un copolymère à bloc AB en pointillé, et celui d'un tribloc ABA en trait plein ⁴⁹.

D'autres méthodes que la SCFT peuvent être utilisées pour prédire les différentes informations présentes dans le diagramme de phase. Abu-Sharkh *et al.* ⁵⁰ ont obtenu des résultats similaires à ceux de Matsen et Thompson grâce à la méthode Dissipative Particle Dynamics (DPD) ⁵¹. Ou encore la simulation Lattice Monte Carlo de Woloszczuck *et al.* ⁵².

I.3.2 « Loop » et « Bridge » :

Une des conséquences les plus typiques de l'architecture particulière des copolymères ABA est leur capacité à se trouver dans deux conformations différentes ⁴⁹. La figure I.15 montre les deux possibilités. Il existe la conformation pontante dite « bridge » où les deux blocs A d'une même chaîne sont dans deux domaines riches en A différents, et la conformation de boucle dite « loop » où les deux blocs A seront situés dans le même domaine. Ces configurations ne sont bien entendu pas possibles pour les diblocs AB.

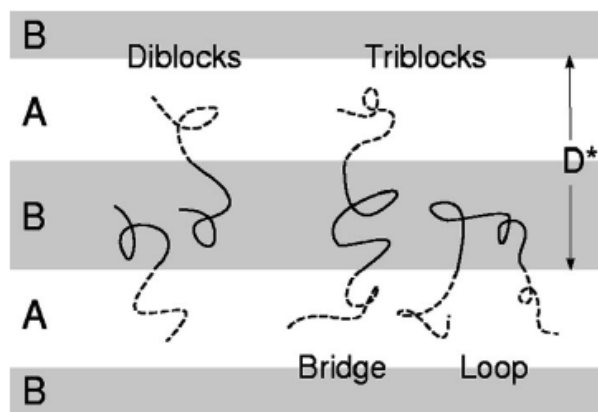


Figure I.15 : différentes conformations possible pour des copolymères dibloc AB et tribloc ABA adoptant une morphologie lamellaire ⁴⁹.

Matsen et Thompson ⁴⁹ ont calculé les ratios de bridge/loop que devrait avoir chaque morphologie. Pour une morphologie lamellaire (0.4 à 0.45) 40 à 45 % des macromolécules seront en conformation bridge ; 0.6 à 0.65 pour une morphologie cylindrique et 0.75 à 0.8 pour une morphologie sphérique. Ces calculs sont corroborés expérimentalement. Par exemple Karatasos *et al.* ⁵³ et Watanabe *et al.* ⁵⁴, par méthode diélectrique, confirment les 40 % de bridge pour une morphologie lamellaire.

Gehlsen *et al.* ⁴⁶ ont montré que le ratio de bridge/loop influence grandement les propriétés viscoélastiques : plus le ratio est élevé plus le temps de relaxation et la viscosité limite augmentent.

Les triblocs ABA possèdent de meilleures propriétés mécaniques à température ambiante que les diblocs : un bon exemple est celui des élastomères thermoplastiques, la plus grande utilisation industrielle des copolymères à blocs. Ce phénomène est également lié au ratio de bridge/loop ⁵⁵ ; les propriétés d'allongement à la rupture s'améliorant quand il s'accroît.

On peut également attribuer au ratio bridge/loop une diminution de l'interface dans les triblocs par rapport à celle des diblocs. Anastasiadis *et al.* ⁵⁶ montrent que l'épaisseur de l'interface dans un tribloc poly(vinyl-2-pyridine)-block-poly(styrène)-block-poly(vinyl-2-pyridine) est 38 % plus fine que pour son homologue dibloc. En effet, ils attribuent ce phénomène à une réduction des fluctuations de concentration due à la présence du bloc central bridge connecté à deux domaines.

I.4 Contrôle des structures :

Cette partie va s'intéresser aux avancées scientifiques concernant le contrôle de la morphologie, et de la structure associée, des copolymères de type AB et ABA. Les divers moyens expérimentaux qui permettent de changer les morphologies ou de les structurer/orienter macroscopiquement vont être décrits. Pour rappel, la structuration macroscopique est illustré figure I.6. Nos propos s'attarderont sur les méthodes utilisant l'application d'un stimulus externe contrôlé comme force motrice des changements morphologiques. Le but de cet alignement est d'obtenir des matériaux possédant une anisotropie de propriétés.

I.4.1 Les champs magnétiques :

Les copolymères à blocs peuvent, sous l'effet d'un champ magnétique contrôlé, s'orienter ou subir des transitions de phases. Cette découverte est assez récente. En 1998, Ferry *et al.*⁵⁷ ont été les premiers à orienter un copolymère dibloc formé de deux blocs de polymère cristaux-liquides (LCP). Par la suite Hamley *et al.*⁵⁸ ont orienté le premier copolymère contenant un bloc non cristal-liquide, un LCP-*b*-PS. Ils ont prouvé qu'il est possible, avec un champ de 1.8 T, d'orienter le copolymère dans le cas de cylindres de LCP dans une matrice PS, alors que l'inverse est impossible. Par la suite Tomikawa *et al.*⁵⁹ ont démontré qu'en réalité un champ de 5 T est nécessaire pour orienter des cylindres de PS dans une matrice LCP. Il est également possible d'aligner des copolymères possédant un bloc semi-cristallin⁶⁰. En effet, la maille cristalline présente une anisotropie dans sa susceptibilité diamagnétique, permettant ainsi une orientation de ce bloc. Malgré sa prédiction, aucun copolymère, en masse et non dopé, possédant deux blocs amorphes, n'a pu être orienté par cette méthode à ce jour. En effet, il est possible de doper un des blocs d'un copolymère amorphe-*b*-amorphe pour lui donner des propriétés magnétiques permettant son orientation macroscopique. Yasui *et al.*⁶¹ rapportent l'orientation d'un poly(styrène)-*bloc*-poly(éthylène butylène)-*bloc*-poly(styrène) (PS-*b*-PEB-*b*-PS), a morphologie *HEX*, chélaté par un composé contenant des atomes de fer. Les cylindres hexagonaux sont orientés parallèlement au champ magnétique. Récemment, Gopinadhan *et al.*⁶² ont étudié l'influence d'un champ magnétique sur la température de transition ordre-désordre d'un copolymère cristaux-liquides poly(oxide

d'éthylène)-*bloc*-poly(méthacrylate) (PEO-*b*-PMA). Sous des champs magnétiques de 6T et plus, aucun changement concernant cette T_{ODT} n'a été observé. Comme prouvé dans des publications précédentes, une orientation des cylindres de PEO, en matrice PMA, parallèle au champ est, quant à elle, observée grâce à des expériences SAXS-*in-situ*, (voir figure I.16).

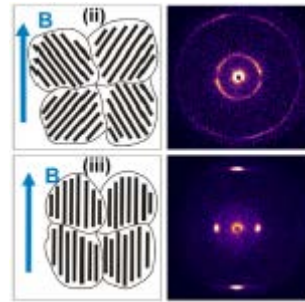


Figure I.16 : clichés SAXS montrant l'orientation d'un PEO-*b*-PMA liquide cristallin durant l'application d'un champ magnétique ⁶².

I.4.2 Les champs électriques :

I.4.2.1 Orientation des morphologies :

L'utilisation de champs électriques dans le but d'orienter de larges domaines de copolymères à blocs nanostructurés remonte au début des années 1990. Amundson et Helfand ⁶³ sont les premiers à reporter ce phénomène en orientant un poly(styrène)-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-PMMA) présentant une morphologie lamellaire. Pour cela, ils refroidissent le copolymère préalablement chauffé au dessus de sa T_{ODT} tout en appliquant un champ électrique. Les lamelles s'orientent ainsi parallèlement au champ. Il en résulte un matériau dont la microstructure est macroscopiquement alignée. Il est important de noter que si les deux blocs du copolymère présentent un contraste diélectrique, ils s'orientent d'autant plus facilement sous champ électrique. Cette orientation abaisse l'énergie libre du système et est donc favorable.

Par la suite, ils modélisent leurs observations ⁶⁴ par une loi de superposition temps-température-champ et mettent en avant l'importance de l'histoire thermique du matériau.

Amundson et Helfand ^{63,64} émettent ainsi deux hypothèses pour cette orientation préférentielle. L'une prédit une légère différence de T_{ODT} entre les deux grains orientés différemment, favorisant ainsi, lors d'un refroidissement, la nucléation de celui possédant la

T_{ODT} la plus haute. L'autre serait l'orientation des centres de nucléation entraînant une croissance des grains dans une direction préférentielle. La première est prédite théoriquement tandis que la seconde est observée expérimentalement.

Thurn-Albrecht *et al.* ^{65,66} ont aligné des copolymères PS-*b*-PMMA dans le fondu présentant une morphologie cylindrique. Les cylindres de PMMA s'orientent, cette fois-ci encore, parallèlement au champ électrique. Pour arriver à ce résultat les grains se morcellent en plus petits grains qui sont capables d'entrer en rotation sous l'effet du champ.

Böker *et al.* ⁶⁷ étudient l'orientation par SAXS d'un copolymère PS-*b*-PI présentant une morphologie lamellaire, en solution. Le solvant utilisé est le toluène qui est, pour ce copolymère, non sélectif. Le mécanisme d'orientation est différent suivant les conditions. A faible concentration en polymère (30 %), à proximité de la ODT, le mécanisme observé sera la migration de grains, tandis qu'à forte concentration (80 % ; proche du copolymère en masse) et à température plus basse, la rotation de grain est mise en évidence. Ils relient cette observation à la viscosité. De plus, plus la température sera faible et la concentration élevée, plus la présence des joints de grains est défavorable thermodynamiquement. Ceci favorise de fait leur mise en mouvement sous l'effet du champ électrique. Les deux phénomènes sont schématisés figure I.17.

Cependant Schmidt, Böker *et al.* ⁶⁸ ont montré par la suite que le phénomène de rotation concernant les solutions concentrées est valable pour des cylindres initialement orientés en biais par rapport au champ électrique. Si les cylindres sont perpendiculaires au champ, le mécanisme de réorientation se fera par la nucléation croissance.

Enfin Liedel *et al.* ⁶⁹ se basant sur les travaux précédents, ont proposé, grâce à des expériences *in-situ* de microscopie à force atomique (AFM), un mécanisme de réorientation basé sur la rupture/reformation des cylindres couplée à la rotation du réseau hexagonal menant à une étape intermédiaire de lamelles perforées.

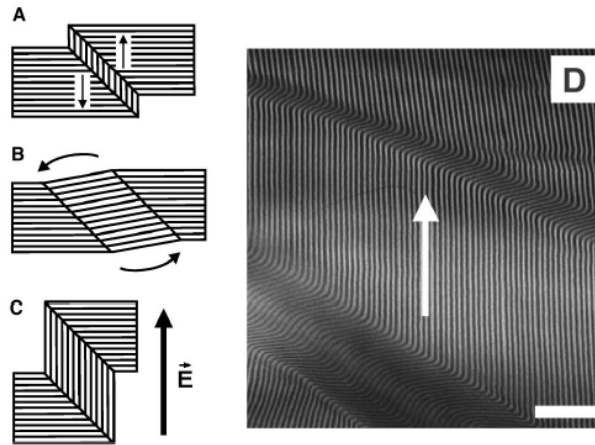


Figure I.17 : Schématisation de l'orientation d'un copolymère soumis à un champ électrique. A : par migration de grain ; B : par rotation de grain. Ces mouvements menant à la figure C. En D est observé un cliché TEM (échelle 400nm) d'un SI ayant subi un champ électrique (direction représentée par la flèche) ⁶⁹.

Concernant les films minces de copolymère, l'orientation par un champ électrique est une méthode privilégiée. Morkved *et al.* ⁷⁰ puis Mansky *et al.* ⁷¹ reportent les premiers l'orientation macroscopique (sur plusieurs cm²) de cylindres. Ensuite Olszowka *et al.* ⁷² proposent une technique permettant d'orienter un polystyrène-*block*-poly(2vinyl pyridine) adoptant une morphologie lamellaire. De plus, leur méthode présente la possibilité d'orienter les lamelles parallèlement ou perpendiculairement à la surface du substrat selon l'épaisseur de l'échantillon (voir figure I.18).

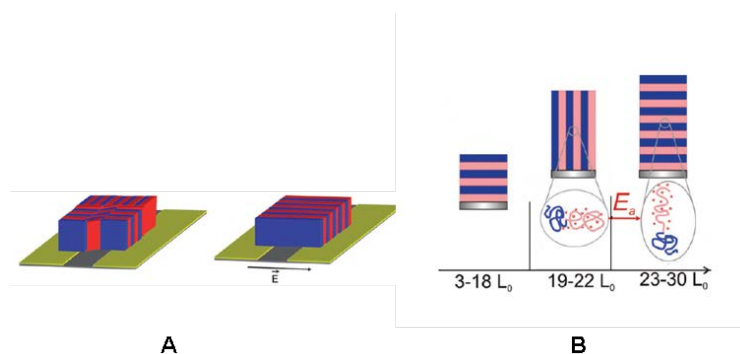


Figure I.18 : A : orientation du copolymère sous l'application d'un champ électrique. B : orientation des lamelles suivant l'épaisseur du film exprimée en nombre de lamelle L_0 . E_a représente l'énergie nécessaire pour passer de l'une à l'autre ⁷².

I.4.2.2 Transition ordre/ordre

L'utilisation de champ électrique est une méthode privilégiée pour orienter macroscopiquement des nanostructures et pour essayer de modéliser le phénomène de réorientation. Nous allons maintenant voir qu'il est possible de changer les morphologies des copolymères à blocs grâce à des champs électriques contrôlés.

Une transition sphère/cylindre a été observée expérimentalement par Xu *et al.*⁷³. Des clichés TEM ont permis de mettre en évidence la déformation des sphères en ellipsoïdes sous l'effet du champ. Ensuite, celles-ci s'interconnectent pour former des cylindres alignés parallèlement au champ. La figure I.19 schématise ce phénomène. Lyakovah *et al.*⁷⁴ ont confirmé théoriquement ce résultat.

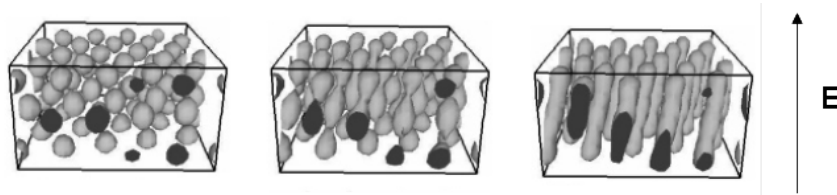


Figure I.19 : transition Sphère/Cylindre induite par l'application d'un champ électrique E ⁷⁴.

La transition gyroïde/cylindre est reportée théoriquement dans la littérature par Zvelindovsky *et al.*^{75,76}. Une valeur seuil du champ électrique est requise pour que cette transition ait lieu. La figure I.20 schématise les étapes. Les clichés SAXS devant correspondre aux morphologies transitoires sont également prédits.

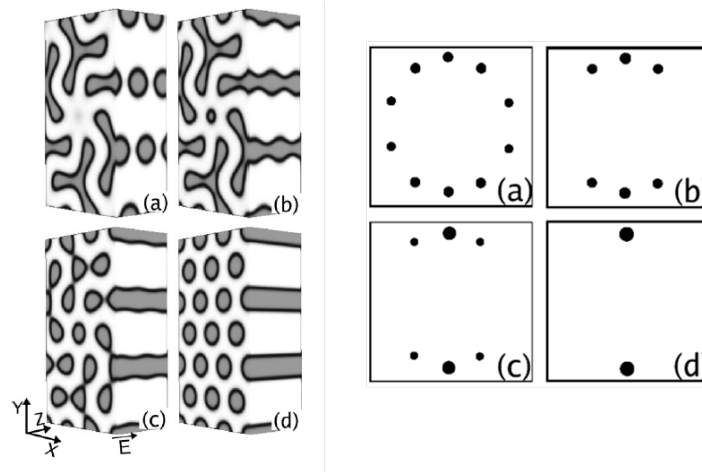


Figure I.20 : Schématisation et clichés SAXS calculés des étapes d'une transition GYR/HEX induite par un champ électrique parallèle à l'axe z ⁷⁵.

I.4.3 Les champs de force :

Le contrôle de la structure des copolymères à blocs en masse à l'aide de forces mécaniques appliquées dans le fondu est la méthode la plus ancienne. En effet dès 1970, Keller *et al.* ⁷⁷ découvrent, en étudiant par SAXS un PS-*b*-PB-*b*-PS extrudé, une orientation préférentielle des cylindres de styrène dans le sens de l'écoulement. Le contrôle des contraintes mécaniques reste cependant aujourd'hui encore la méthode la plus étudiée. La figure 1.21 schématise l'orientation de cylindres.

Depuis cette découverte, un grand nombre de publications sont parues concernant l'orientation/organisation des différentes morphologies et des transitions ordre/ordre induites par champ de cisaillement, certaines morphologies ayant été plus étudiées que d'autres.

Nous allons dans cette partie référencer les avancées majeures en nous focalisant principalement sur des déformations de type cisaillement simple, qui permet l'étude la plus fondamentale possible. Les deux types de cisaillement simple principalement utilisés sont : le cisaillement continu que nous nommerons « Short-Time-Shearing » (*STS*) et qui se caractérise par une vitesse de cisaillement et un temps de cisaillement, ainsi que le « Large Amplitude Oscillatory Shear » (*LAOS*) qui est un cisaillement périodique caractérisé par une amplitude de déformation, une fréquence et un temps de sollicitation. Nous nous focaliserons dans cette partie à l'étude de copolymères dont les blocs sont amorphes.

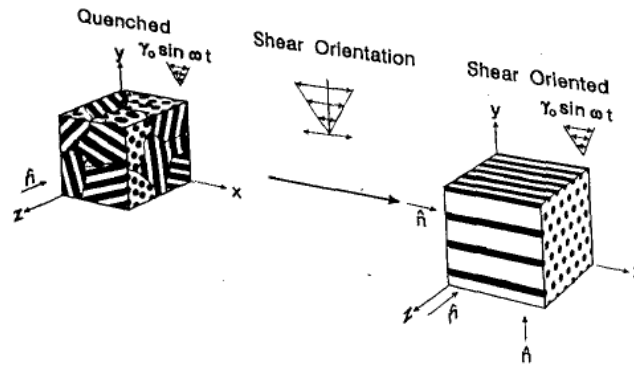


Figure I.21 : schématisation de l'orientation d'un copolymère à bloc A-B-A présentant une morphologie cylindrique hexagonale sous l'influence d'une contrainte de cisaillement.

I.4.3.1 La morphologie lamellaire :

La morphologie lamellaire est sans conteste celle qui a reçu la plus grande attention de la part des chercheurs. Encore une fois, Folkes, Keller *et al.*^{78,79} ont été pionniers dans l'orientation de morphologie lamellaire en utilisant l'extrusion. Les lamelles s'orientent parallèlement au plan de cisaillement. Cependant, ces travaux ne donnent pas lieu à un engouement particulier pour l'orientation de lamelles et seule l'orientation de cylindres dans le sens de l'écoulement a été étudiée du fait des propriétés mécaniques des élastomères thermoplastiques. Il faut attendre 1992 et la découverte de Koppi *et al.*⁸⁰ pour que l'étude du contrôle de la morphologie sous déformation mécanique des copolymères à blocs connaisse un regain d'intérêt. Le LAOS s'est ainsi imposé comme la technique privilégiée pour orienter cette morphologie. Les copolymères présentant une morphologie lamellaire sont généralement symétriques : 50/50 en volume de chaque bloc du copolymère.

Koppi *et al.*⁸⁰ ont étudié un poly(éthylène-propylène)-*bloc*-poly(éthyléthylène) (PEP-*b*-PEE) de faible masse molaire, présentant une morphologie initiale lamellaire. Ils appliquent une déformation de 100 % dans le fondu et prennent comme variable la fréquence. Les échantillons sont analysés par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et rhéologie. A fréquence élevée et à température proche de la T_{ODT} , $T/T_{ODT} = 0.94$, les lamelles s'orientent parallèlement au plan (S_d ; N_d) (voir la schématisation sur la figure I.20). Pour des fréquences plus faibles proches de la T_{ODT} les lamelles sont orientées parallèlement au plan de cisaillement (S_d ; T_d). Afin de mieux visualiser ces morphologies, celles-ci sont schématisées figure I.22. Cependant, pour des températures plus faibles, $T/T_{ODT} = 0.75$, l'orientation reste

parallèle à $(S_d ; T_d)$ quelle que soit la fréquence. Ce changement d'orientation advient pour des fréquences de l'ordre de l'inverse du temps de relaxation du polymère. L'orientation parallèle à $(S_d ; T_d)$ est attribuée à des relaxations de contrainte en présence de défauts que sont les joints de grains. L'orientation parallèle à $(S_d ; N_d)$ résulterait de la succession de deux événements, le passage à l'état désordonné par effet de cisaillement (nous reviendrons sur ce phénomène dans la suite de notre exposé) puis d'un réalignement par effet de vorticité. Ils ont observé également la morphologie parallèle à $(N_d ; T_d)$ qu'ils analyseront comme un état transitoire hors équilibre. Ils notent également le fait que soumettre un échantillon orienté parallèle à $(S_d ; T_d)$   un LAOS de haute fréquence, engendre un changement d'orientation vers la morphologie parallèle à $(S_d ; N_d)$. Cette transition a été prédite théoriquement par Fredrikson ⁸¹.

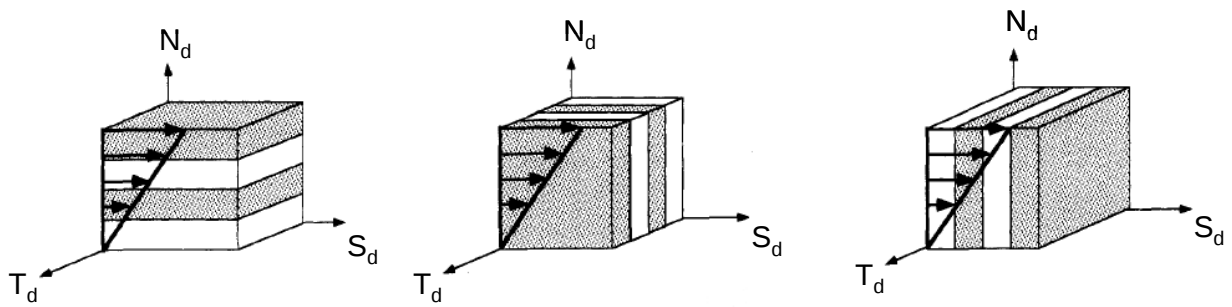


Figure I.22 : Schématisation des différentes orientations possible pour un copolymère AB ou ABA présentant une morphologie LAM.

S_d = Shear direction ; N_d = Normal direction ; T_d = transverse direction.

Dans les mêmes temps, Zhang *et al.* ⁸², Riise *et al.* ⁸³ et Gupta *et al.* ⁸⁴ ont étudié le PS-*b*-PI de faible masse molaire en s'attachant à l'influence de la fréquence et de l'amplitude de déformation, sur la morphologie observée à proximité de la T_{ODT} .

Le graphique proposé par Maring et Wiesner⁸⁵, présenté sur la figure I.23, permet de résumer les transitions d'orientation observées par les auteurs précédents. On remarque la présence de trois régimes :

- I. à très faible fréquence on obtient une orientation parallèle due à la réorientation des interfaces,
- II. à fréquence intermédiaire on passe à une orientation perpendiculaire due à une destruction des interfaces suivie d'une réorganisation,
- III. à très haute fréquence on observe le retour à une orientation parallèle qui viendrait d'un très fort contraste mécanique entre les blocs styrène et les blocs isoprène. Ce contraste est dû à la proximité entre la T_{ODT} du copolymère et la T_g du PS.

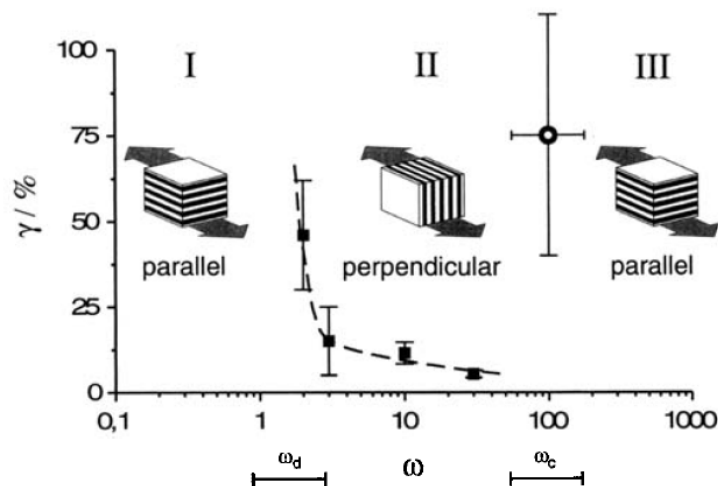


Figure I.23 : Diagramme résumant les différentes orientations possibles pour un copolymère dibloc S-b-I dans des conditions de température de 136 °C proche de la T_{ODT} . ω_c et ω_d sont les gammes de fréquences séparant les trois régimes⁸⁵.

Kannan et Kornfield⁸⁶ ont étudié le PEP-*b*-PEE utilisé par Koppi *et al.*⁸⁰. Des expériences de biréfringence *in-situ* ont permis d'étudier en direct les effets de déformation menant aux deux orientations mises en évidence. Pour un alignement parallèle à (S_d ; T_d), une déformation inhomogène conduit à l'orientation indépendante des différents grains dans la direction de

l'écoulement et ce, de manière irréversible. Au contraire, l'orientation parallèle à (S_d ; N_d) est le fruit d'une déformation homogène dans l'échantillon.

Gupta *et al.*⁸⁷ ont utilisé la même technique pour étudier un PS-b-PI. Pour des régimes de fréquence comparable avec l'expérience précédente, les résultats sont eux différents. A haute fréquence l'orientation parallèle à (S_d ; T_d) se met en place et à basse fréquence elle est parallèle à (S_d ; N_d). Ce phénomène est également observé par Patel *et al.*⁸⁸. L'orientation semble se faire en deux étapes : La première, rapide, est la réorientation des lamelles orientées parallèlement à (N_d ; T_d), position la moins favorable, dans le cas d'une orientation finale parallèle à (S_d ; N_d) (ou la réorientation des lamelles parallèle à (S_d ; N_d) dans le cas d'une orientation finale parallèle à (S_d ; T_d)). Rapidement, le matériau présente donc une orientation bi-axiale. La seconde étape, plus lente, correspond à la rotation des lamelles qui ne sont pas encore dans l'orientation finale.

Cette coexistence de deux orientations suite au processus rapide va être étudiée par Polis *et al.*⁸⁹ qui vont analyser par microscope électronique à transmission (TEM) un PS-*b*-PEP ayant subi un traitement LAOS devant conduire à une orientation parallèle à (S_d ; T_d). Une coexistence de lamelles parallèles à (S_d ; T_d) et parallèle à (N_d ; T_d) est attendue. En effet l'existence des « *kink band* » est alors prouvée. Une schématisation couplée à un cliché TEM est montré sur la figure I.24. Le processus de formation de ces *kink band* viendrait de ruptures des lamelles. C'est ce phénomène qui serait à l'origine des lamelles transverses.

Polis et Winey^{90,91}, suite à leur découverte, ont étudié par TEM et SAXS le même copolymère et arrivent à la conclusion que les *kink band* se forment bien sur des défauts préexistants dans le matériau, par rotation des lamelles.

Enfin Qiao *et al.*⁹² ont mis en évidence le lien existant entre l'amplitude de déformation et l'angle fait par les *kink band* (compris entre 0 ° et 90 °). Dans leur cas, l'angle diminue avec l'augmentation de la déformation, expliquant l'orientation parallèle à (S_d ; N_d) à basse déformation et parallèle à (S_d ; T_d) à grande déformation. Ils mettent ainsi en lien le mécanisme d'orientation et les différentes orientations observées suivant les conditions de sollicitation du matériau.

Concernant l'orientation des lamelles parallèlement à (N_d ; T_d), son étude est plus complexe. En effet, elle est décrite comme étant l'orientation « interdite ». Cependant quelques rapports, utilisant des copolymères pentablocs, mentionnent son obtention^{93,94} mais elle semble ne pas être à l'équilibre.

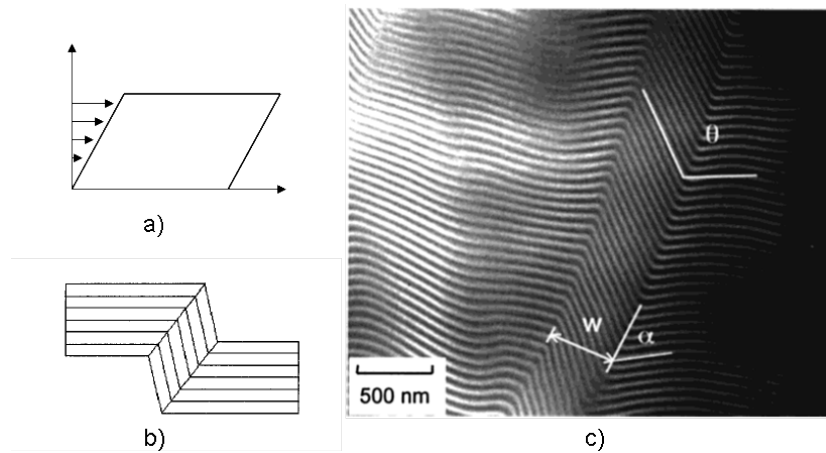


Figure I.24 : Schématisation (b) et cliché TEM ((c) réalisé par Qiao et Winey⁹² obtenu suite à un STS) montrant une kink band. En a) est visible le sens de la déformation imposée.

Wang *et al.*^{95,96} ont étudié la réorientation d'un échantillon orienté parallèlement à $(S_d ; N_d)$ vers l'orientation parallèle à $(S_d ; T_d)$. En utilisant le SANS *in-situ*, ils mettent en évidence une réorganisation en deux temps, une instabilité ondulatoire des lamelles suivie de l'orientation par rotation de grains. Le temps de structuration est plus long que pour l'orientation d'un échantillon proche de la ODT. Cependant l'alignement final est meilleur. Hermel *et al.*⁹⁷ ont également étudié l'orientation en fonction de l'histoire thermomécanique du matériau et de l'amplitude de déformation. Le matériau étudié est le poly(cyclohexyl-éthylène)-*bloc*-polystyrène-*bloc*-poly(cyclohexyl-éthylène). Proche de la T_{ODT} et à faible déformation, l'orientation est parallèles à $(S_d ; T_d)$. L'orientation deviendra bi-axiale avec une augmentation progressive du taux de lamelles parallèle à $(S_d ; N_d)$ lorsque la déformation augmente. A une température plus faible, dans un état de forte ségrégation, l'orientation à faible déformation est également parallèles à $(S_d ; T_d)$. Cependant en augmentant la déformation, l'orientation devient rapidement totalement parallèle à $(S_d ; N_d)$. Puis, en continuant d'augmenter la déformation, on obtient progressivement une orientation parallèle à $(S_d ; T_d)$ par diminution du nombre de lamelles parallèles à $(S_d ; N_d)$.

Ces résultats suggèrent l'importance de l'état initial dans lequel se trouve l'échantillon qui pourra influencer la température, la fréquence et l'amplitude de déformation à appliquer pour obtenir l'alignement désiré et possédant le moins de défauts. Cela explique les différences de comportement observées précédemment par les différents groupes de recherches. Aujourd'hui, pour observer le comportement fondamental des copolymères il est préférable de travailler avec des échantillons dont l'état initial est le même.

Langela *et al.*⁹⁸ ont utilisé la FT rhéologie (Fourier Transform) couplée au SAXS pour étudier la cinétique de réorientation sous LAOS d'un PI-*b*-PS parallèle à (S_d ; N_d) en parallèle à (S_d ; T_d). La FT rhéologie permet de quantifier la réponse non linéaire du LAOS par l'étude de la plus grande harmonique de la transformée de Fourier de la contrainte périodique mesurée. Ils mettent ainsi en relation le lien entre orientation des lamelles et réponse mécanique non linéaire du matériau. Ils montrent ainsi la possibilité de suivre l'orientation sous LAOS par FT rhéologie. La figure I.25 montre un exemple de cinétique de réorientation.

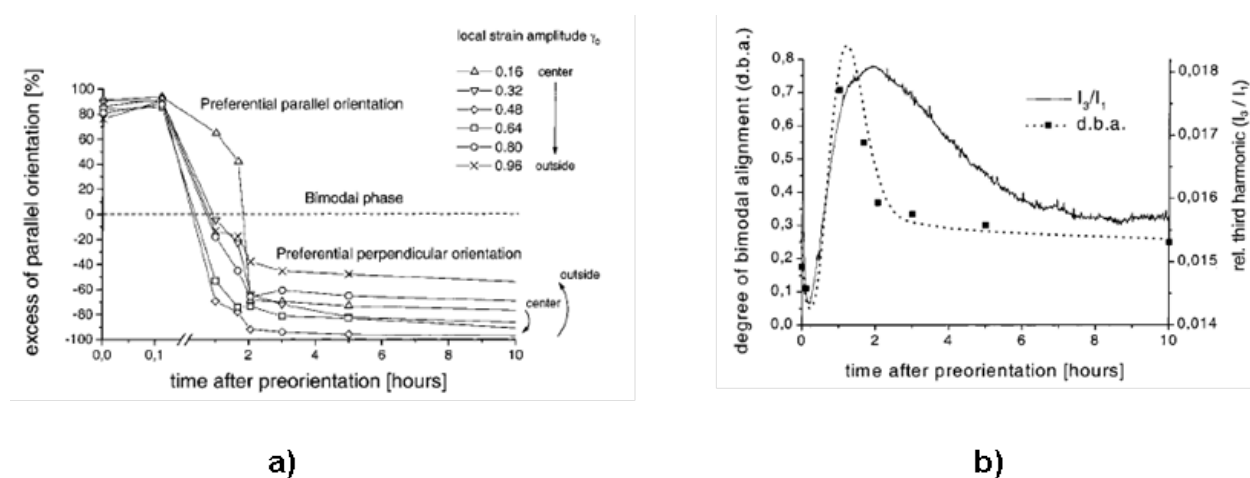
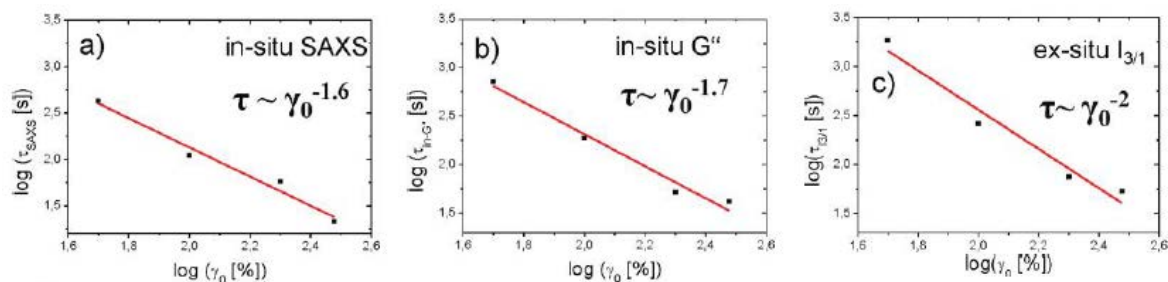


Figure I.25 : a) évolution de l'orientation observée en SAXS en fonction du temps b) superposition des résultats obtenus en SAXS en ligne continue (correspond au graphique a)) et du résultat obtenu par rhéologie (troisième harmonique de la réponse non linéaire du matériau)⁹⁸.

Oelschlaeger *et al.*⁹⁹ ont également utilisé la FT rhéologie pour comparer le comportement d'un dibloc PS-*b*-PB et d'un tribloc PS-*b*-PB-*b*-PS. L'évolution du temps de structuration τ en fonction de l'amplitude de déformation γ , à température ($20\text{ °C} < T - T_{ODT} < 30\text{ °C}$) et fréquence constantes, est différente pour ces deux copolymères. Pour le dibloc l'évolution suit la relation $\tau \propto \gamma_0^{-4}$ tandis que le tribloc suis $\tau \propto \gamma_0^{-2.85}$. On remarque que l'exposant est bien inférieur à -1, valeur qui correspond à un processus physique uniquement lié à la déformation totale appliquée. Cet exposant plus important peut être le fait des mouvements coopératifs mis en jeu dans le cas de copolymères. La réorientation depuis les lamelles parallèles à (S_d ; T_d) vers des lamelles parallèles à (S_d ; N_d) n'est possible que dans le cas du dibloc. Le tribloc se

retrouve en configuration bimodale. Aucune explication à ce phénomène n'a aujourd'hui été avancée.

L'association de la rhéologie et du SAXS est un outil puissant pour la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'orientation de lamelles. Meins *et al.*¹⁰⁰ ont couplé ces deux techniques pour suivre *in-situ*, avec une résolution de 10s, l'orientation macroscopique des lamelles parallèles à $(S_d ; N_d)$ d'un PS-*b*-PI sous LAOS. La température d'étude est de 150°C pour une T_{ODT} de 205°C, soit bien en-dessous. Comme dans les publications précédentes ils étudient l'évolution du temps de structuration en fonction de l'amplitude de déformation et retrouvent une proportionnalité en $\tau \propto \gamma_0^{-x}$ en bon accord suivant les techniques utilisées. La figure I.26 montre cette évolution en fonction des techniques utilisées. Ils ont également mis en évidence une amplitude limite au delà de laquelle l'organisation ne se fait plus et laisse place à un processus menant au désordre. Ils proposent également, grâce à la combinaison des méthodes, un mécanisme de réorganisation basé sur la réorientation des microdomaines. En premier lieu le matériau est isotrope. Rapidement, et comme déjà proposé par différents groupes, les grains en position parallèle à $(N_d ; T_d)$ (position la moins favorable énergétiquement) se réorientent en position parallèle à $(S_d ; N_d)$. Puis, plus lentement, les autres microdomaines font de même. Ils notent également une augmentation de la taille des grains induite par disparition d'interfaces. Les grains orientés originellement parallèlement à $(S_d ; N_d)$ sont alors considérés comme « points de nucléation ». La fin de structuration est une élimination des derniers défauts. La figure I.27 résume ce modèle.



I.26 : Evolution du temps de structuration en fonction de l'amplitude de déformation appliquée durant un LAOS suivant trois techniques¹⁰⁰.
a) SAXS b) rhéologie c) FT rhéologie

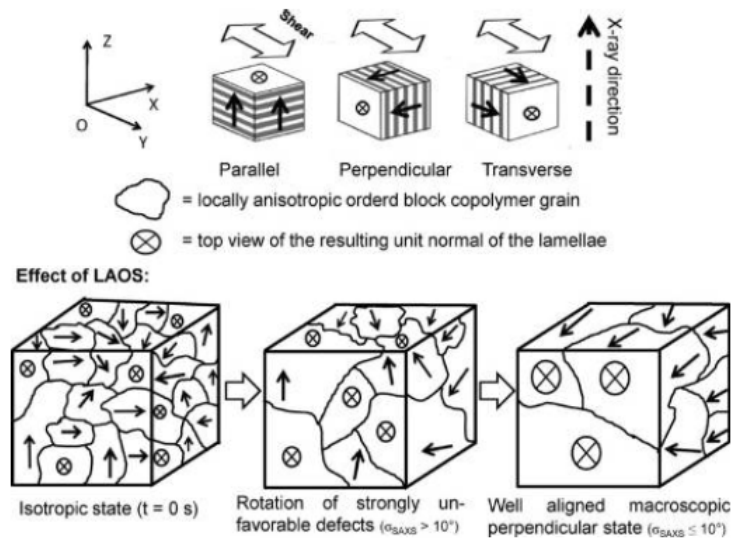


Figure I.27 : modèle de l'orientation perpendiculaire de Meins *et al.*¹⁰⁰

Le même groupe de recherche a montré qu'il est également possible de suivre l'orientation par méthode diélectrique¹⁰¹ en étudiant l'évolution de ϵ'' .

I.4.3.2 La morphologie cylindrique hexagonale :

Comme dit précédemment, les premières études concernant le contrôle de la morphologie étudient l'orientation d'un copolymère à blocs présentant la morphologie cylindrique dans la direction de l'écoulement⁷⁷. Puis Terrisse¹⁰² en 1973 et Hadziioannou *et al.*¹⁰³ en 1979 ont montré des résultats similaires avec respectivement un montage couette et un système de deux plaques parallèles appliquant un cisaillement simple, toujours pour des élastomères thermoplastiques. Les copolymères utilisés sont asymétriques afin d'obtenir une phase cylindrique dispersée dans une matrice. On parle à cette époque de « texture monocristalline ». La figure I.28 montre les clichés SAXS obtenus par Hadziioannou *et al.*

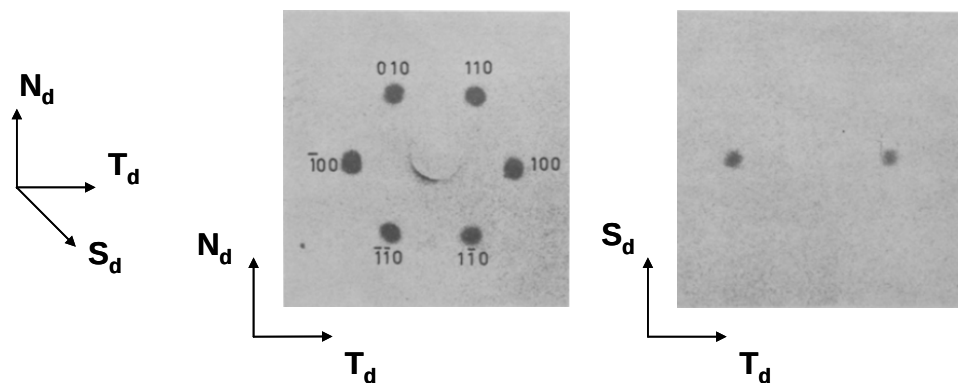


Figure I.28 : Cliché SAXS obtenu pour un PS-*b*-PI-*b*-PS orienté dans le sens du cisaillement. A gauche le cliché montre la structure hexagonale, à droite les deux spots sont caractéristiques de l'orientation des cylindres¹⁰³.
Plan de cisaillement = (S_d ; T_d)

Morrison *et al.*^{104,105} ont étudié un PS-*b*-PB-*b*-PS possédant 26 % de PS, sous cisaillement simple en regardant l'influence de la déformation appliquée sur la morphologie. Plus elle est élevée, plus l'orientation est marquée jusqu'à arriver à une contrainte totale seuil au-delà de laquelle l'orientation stagnera. Cette évolution est suivie par rhéologie, SAXS et biréfringence.

L'utilisation du LAOS pour orienter des cylindres est introduite par Almdal *et al.*¹⁰⁶. Pour cela ils effectuent des clichés SANS sur des échantillons PEP-*b*-PEE ayant subi le traitement LAOS. Concernant l'étude de ce copolymère, il est possible de l'orienter facilement lorsque le PEP est la phase majoritaire, tandis que l'inverse est beaucoup plus difficile¹⁰⁷. Ce phénomène est dû au fait que, dans ce copolymère, le PEP est la phase « souple » et le PEE la phase « rigide ». Cela est vérifié pour la majorité des copolymères à blocs à l'état fondu, il est toujours plus facile d'orienter des cylindres ou des nodules rigides dans une phase continue souple.

Nakatani *et al.*¹⁰⁸ sur le PS-*b*-PB-*b*-PS et Winter *et al.*¹⁰⁹ sur le PS-*b*-PI-*b*-PS, étudient également l'orientation par LAOS de cylindre de styrène dans une matrice diène. Ils proposent des mécanismes de réorientation de grains. Les cylindres orientés parallèlement au plan de cisaillement (plan (S_d ; T_d), (1 ; 3) sur le schéma) étant plus stables thermodynamiquement, les grains orientés différemment entrent en rotation. Ils mettent en évidence que le plan (100) de l'hexagone est parallèle au plan de cisaillement, voir figure I.29.

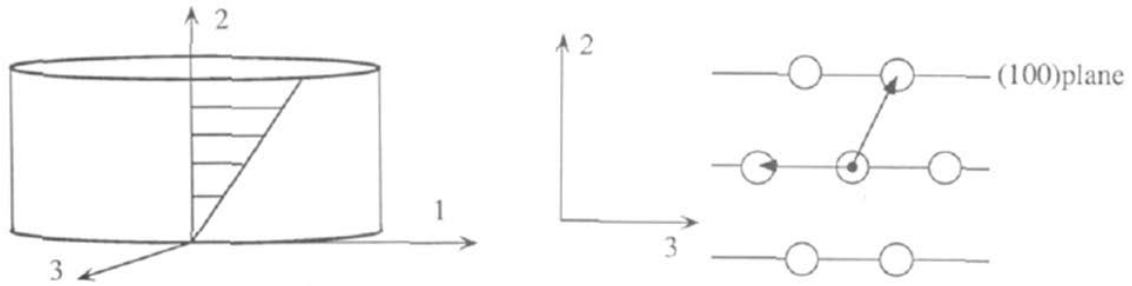


Figure I.29 : Schématisation de cylindres hexagonaux dont le plan (100) est parallèle au plan de cisaillement $(1 ; 3) = (S_d ; T_d)$ ¹⁰⁹.

On peut en effet, par SANS ou SAXS, distinguer l'orientation des plans de l'hexagone par rapport au plan de cisaillement. Koppi *et al.* ¹¹⁰ présentent le schéma de la figure I.30. Si le plan (100) est parfaitement parallèle au plan de cisaillement, on obtiendra un pic de diffusion à q^* en observant suivant $(S_d ; N_d)$. En observant selon $(S_d ; T_d)$ on devrait obtenir un pic à $q_z = \sqrt{3}q^*$. L'intensité $I(q)$ étant proportionnelle à la probabilité de trouver la distance $d = 2\pi/q$ dans le matériau, ce résultat est tout simplement lié aux propriétés géométriques de l'hexagone $d_{110} = d_{100} / \sqrt{3}$.

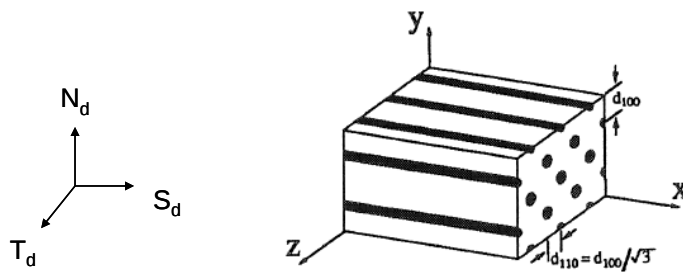


Figure I.30 : mise en évidence schématique des distances visibles en SAXS et SANS sur un échantillon de copolymère à bloc présentant une morphologie cylindrique hexagonale orienté dans le sens de l'écoulement et dont le plan 100 est parallèle au plan de cisaillement $(x ; z) = (S_d ; T_d)$ ¹¹⁰.

Tepe *et al.* ¹¹¹ ont mis en évidence la possibilité d'aligner des cylindres d'un poly(éthylène)-*block*-poly(éthylène propylène) (PE-*b*-PEP) possédant 37 % de PE dans deux orientations différentes, (voir figure I.31). Ils utilisent un cisaillement continu de $0.35s^{-1}$. En effet l'orientation pour laquelle le plan (100) est parallèle au plan de cisaillement est retrouvée (les plans (100) et (010) sont équivalents). Cependant, en sollicitant l'échantillon à une

température proche de sa T_{ODT} il est possible d'orienter le plan (100) perpendiculairement au plan de cisaillement. Ils associent cette observation à des effets de fluctuations qui entraineraient la rotation de l'hexagone de 30° .

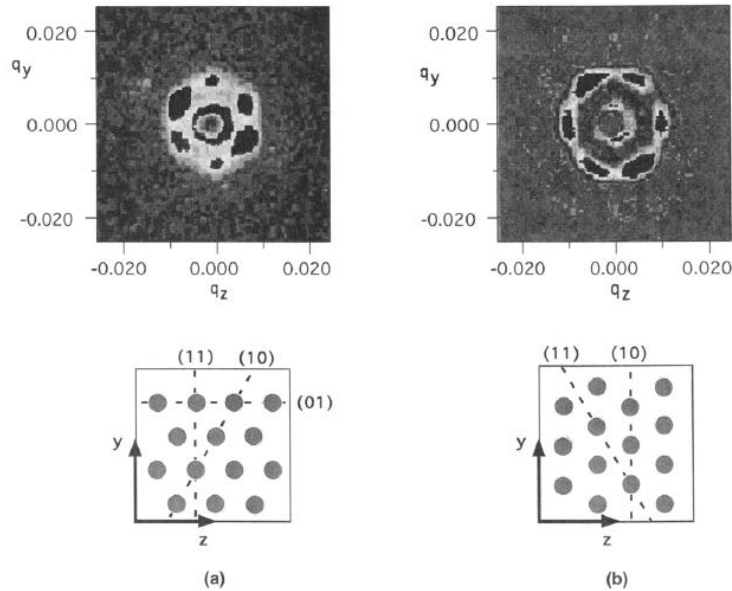


Figure I.31 : Mise en évidence par SANS (en haut) de la possibilité d'orienter les plans de l'hexagone différemment suivant la température de sollicitation du copolymère présentant une morphologie cylindrique. En bas : schématisation tirée des clichés SANS ¹¹¹.

Encore aujourd'hui, les mécanismes liés à l'orientation de cylindres sont étudiés. Très récemment, Sota *et al.* ¹¹² ont étudié l'orientation d'un PS-*b*-PI-*b*-PS contenant 18 % de styrène sous LAOS. En sollicitant le copolymère à une température proche de sa T_{ODT} , ils orientent les cylindres avec le plan (110) parallèle au plan de cisaillement, comme observé par Tepe *et al.* ¹¹¹. La figure I.32 montre la caractérisation du copolymère orienté. Pour expliquer le phénomène d'orientations différentes des plans de l'hexagone, ils émettent l'hypothèse suivante, moins liée à la T_{ODT} qu'à la température d'expérimentation :

Dans l'hypothèse d'une déformation affine, la perte d'entropie de conformation des chaînes PI à l'interface des cylindres styrènes est la même que l'on oriente le plan (100) ou le plan (110) parallèlement au plan de cisaillement. Donc l'énergie libre liée à l'orientation de ces deux conformations devrait être identique. Cependant la perte d'entropie élastique des chaînes de PI à la surface de la cellule de cisaillement est plus importante dans le cas d'une orientation (110), car elle est plus étirée, que dans celui d'une orientation (100). Donc l'énergie élastique d'interface aurait tendance à favoriser l'orientation (100).

Cependant à haute température, si les interactions PI/cellule deviennent faibles, les glissements, qui conduisent à une relaxation des contraintes, se produiront plus régulièrement pour une orientation (110) que pour une (100). Ce phénomène pourrait éventuellement expliquer l'orientation privilégiée (110) parallèle au plan de cisaillement aux fortes températures.

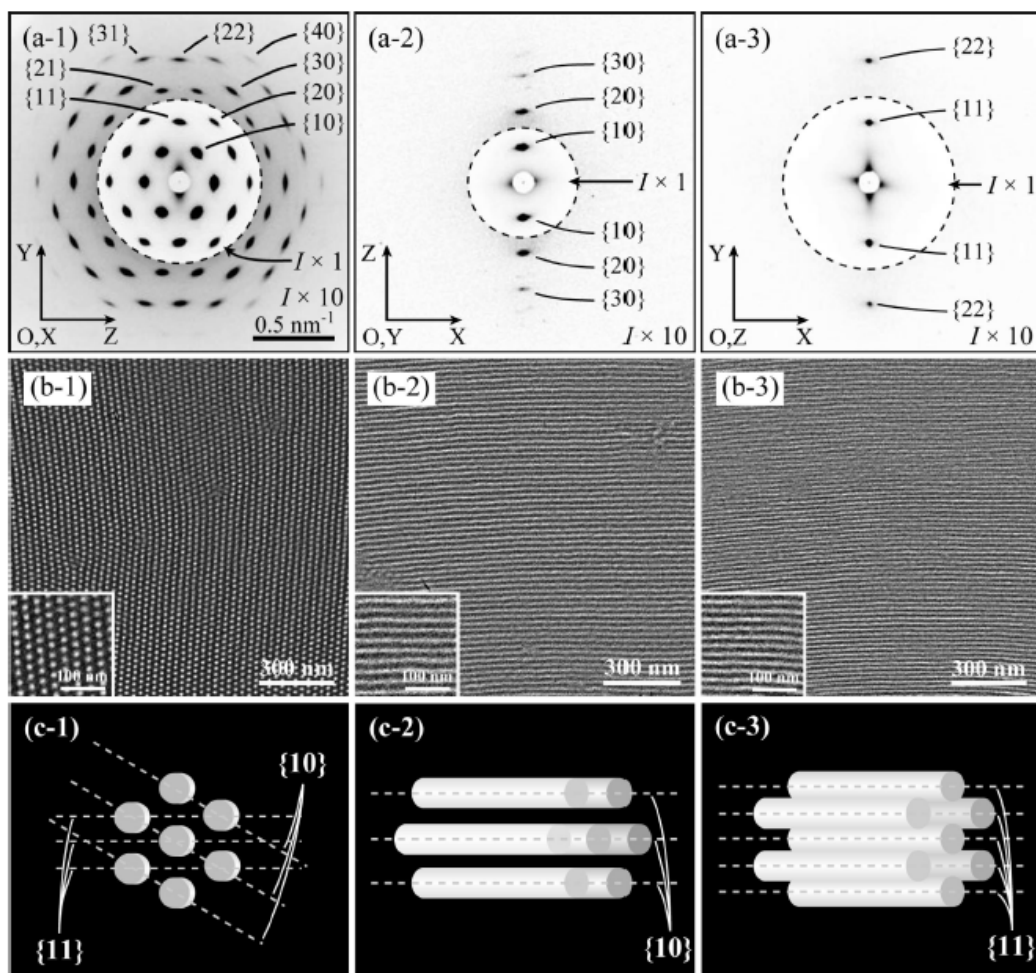


Figure I.32 : Caractérisation d'un copolymère PS-b-PI-b-PS cylindrique orienté dans le sens de l'écoulement (direction X) dont le plan (110) de l'hexagone est parallèle au plan de cisaillement OXZ (équivalent à $(S_d; T_d)$ ¹¹².

Il est intéressant de noter qu'à une époque, la possibilité d'une transition de type martensitique sous cisaillement continu fut envisagée pour les copolymères à morphologie cylindrique hexagonale. Morrison *et al.* ¹¹³ puis Jackson *et al.* ¹¹⁴ ont proposé cette hypothèse suite à l'observation, respectivement en SAXS et SANS, de la coexistence de pics à q^* et $\sqrt{3}q^*$ dans le même plan sur des échantillons orientés. La présence de pic à plus grand q

suggère l'existence de grains ou les cylindres seraient plus fins et la maille plus compacte entraînant ainsi une distance de répétition plus faible. Le second groupe a même étayé son propos de photos TEM. Cependant et comme expliqué précédemment, cette observation est le fait de la coexistence de grains dont les plans sont orientés différemment, le cliché TEM pouvant résulter d'un artefact dû à la coupe.

Morozov *et al.*¹¹⁵ ont étudié théoriquement l'orientation des cylindres d'un copolymère dibloc dans le fondu sous cisaillement. Les résultats montrent que l'orientation du plan (100) parallèle au plan de cisaillement est plus stable à faible cisaillement, tandis qu'à fort cisaillement ce sera l'orientation perpendiculaire. Leur théorie montre également une différence d'énergie libre très faible entre ces deux orientations.

Luo *et al.*¹¹⁶ ont confirmé ces résultats par modélisation en 3D en se basant sur la théorie *TDLG*. De plus, ils proposent une orientation en deux étapes : la première rapide voit les cylindres s'orienter dans le sens de l'écoulement avec une perte de la structure hexagonale, la seconde sera l'organisation des cylindres en structure *HEX*. L'orientation du plan (100) dépend du cisaillement. Ce dernier résultat théorique est en accord avec l'expérience de Tepe *et al.*¹¹¹.

Solliciter un copolymère à bloc n'engendre pas toujours une orientation des cylindres. En effet, Stasiak *et al.*¹¹⁷ ont étudié un PS-*b*-PB-*b*-PS contenant 74 % de styrène en rheo-SAXS sous cisaillement dans un capillaire et ont observé des résultats assez différents des autres groupes de recherche. Le matériau de départ est déjà orienté au début de la sollicitation. L'augmentation de la vitesse de cisaillement va entraîner une perte de l'orientation des cylindres. Pour des cisaillements faibles inférieurs à $1s^{-1}$, l'orientation est maintenue voire améliorée durant l'expérience et sera conservée après son arrêt. L'orientation sera cependant perdue durant l'application d'un cisaillement plus important ; un désordre étant même observé pour les sollicitations les plus importantes. Après l'arrêt du cisaillement, une réorientation des cylindres dans le sens de l'écoulement a lieu. Peu d'explications sont cependant données concernant les mécanismes menant à cette observation. On pourra mettre en exergue le fait que la phase majoritaire est également la phase « rigide », ce qui ne favoriserait pas un bon alignement, et que la déformation à l'entrée du capillaire est plus complexe qu'un cisaillement simple.

I.4.3.3 La morphologie sphérique :

C'est encore une fois au début des années 1990 que les chercheurs se sont intéressés à la possibilité d'aligner macroscopiquement des copolymères à blocs présentant une morphologie sphérique, dans le fondu, sous cisaillement.

La littérature propose de nombreux travaux concernant l'orientation sous cisaillement de copolymères à blocs de morphologie sphérique en solution, cependant les études dans le fondu sont très rares.

Ces copolymères sont hautement asymétriques. Ils sont généralement composés de moins de 15 % en volume d'un des blocs, organisé en sphère dans la phase continue majoritairement composée de l'autre bloc du copolymère. L'organisation la plus courante est cubique centrée *BCC*. Il est important de noter que pour les copolymères présentant la structure *BCC*, on observe la *LDT*.

Notons également la différence entre les domaines sphériques et les autres morphologies liés à la mobilité moléculaire. En effet, une lamelle offre deux directions de mouvement possibles à la molécule sans quitter cette lamelle. Dans le cas des cylindres une seule direction est possible. Dans la structure *BCC* il n'y a pas cette possibilité, la mobilité est réduite et une déformation causera une pénalité en termes d'énergie libre. En conséquence, des propriétés rhéologiques singulières sont observées^{118,119}.

Pour une meilleure compréhension de la suite de cette partie il est important de noter les différents plans d'un cube : figure I.33

Le premier groupe à étudier ce phénomène a été Almdal *et al.*¹²⁰. Des expériences SANS sur un copolymère PEP-*b*-PEE, initialement des sphères de PEE en *BCC* dans une matrice PEP, ayant préalablement subi un traitement *LAOS* à l'état fondu, montrent un alignement macroscopique d'une structure *BCC-jumelle*. Une schématisation de cette structure dans les trois directions est montrée figure I.34. Le plan de glissement, qui coïncide avec le plan de cisaillement, est le plan (110). La direction de glissement est $[\bar{1}11]$ et coïncide avec la direction de cisaillement. Pour expliquer la préférence de ce plan, ils avancent le fait que les plans (110) sont les plus espacés. Bien entendu cette orientation est conservée après refroidissement ; les expériences SANS étant menées sur des échantillons *post-mortem*.

On peut noter que l'orientation privilégiée dans ce plan est également obtenue par la déformation plastique dans les métaux. Elle est aussi présente dans les suspensions colloïdales cisillées¹²¹ et est démontrée pour des solutions de copolymère¹²².

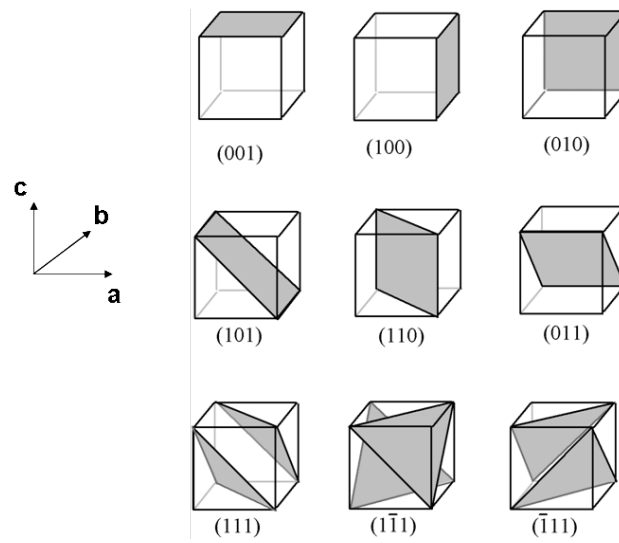


Figure 1.33 : les différents plans cristallographiques d'un cube.

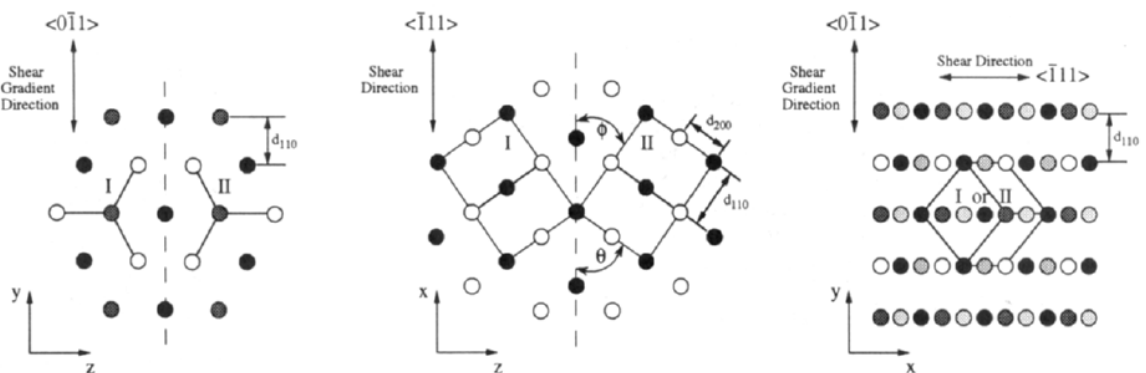
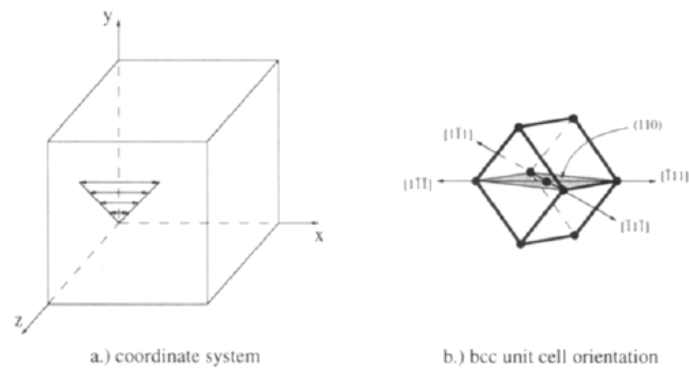


Figure I.34 : schématisation de l'orientation d'un PEP-b-PEE sous LAOS dans les trois directions.

Ces résultats sont tirés d'expériences SANS ¹²⁰.

Okamoto *et al.*¹²³ ont étudié un copolymère PS-*b*-PEP à la phase minoritaire styrénique, toujours sous déformation LAOS. Les sphères de styrène sont en configuration BCC. Cette fois-ci les expérimentateurs travaillent à température ambiante. Le système est donc en état de forte ségrégation et se présente sous forme de sphère vitrifiées dispersées dans une matrice PEP « souple ». L'étude se fait en rheo-SAXS *in-situ*. Encore une fois, le traitement LAOS aboutit à l'obtention d'un matériau macroscopiquement orienté avec le plan (110) parallèle au plan de cisaillement. Ils démontrent une baisse de l'amplitude de contrainte avec l'augmentation du nombre de cycles de LAOS (déformation et fréquence constante) subis par le matériau. La contrainte est recouvrable à l'arrêt du cisaillement. Ces résultats suggèrent qu'il existe un déphasage entre la déformation à l'échelle de la maille et la déformation macroscopique appliquée.

Enfin, l'orientation obtenue durant le LAOS est totalement relaxée à l'arrêt du cisaillement contrairement aux expériences d'Almdal *et al.*¹²⁰ où l'orientation est conservée. Cette observation est attribuée à la température d'expérimentation. Cela est confirmé par Soenen *et al.*¹²⁴ sur un PS-*b*-PEB-*b*-PS gonflé où l'étude du taux d'orientation démontrera un meilleur alignement pour des températures comprise entre la T_g du PS et la T_{LDT} .

Suite à ces résultats, Shin *et al.*¹²⁵ étudient par rheo-SAXS le copolymère PS-*b*-PEP mais cette fois-ci avec une phase continue PS. Les mesures sont faites sous LAOS à une température comprise entre la T_g du styrène et la T_{LDT} du matériau. Une compression préalable engendre une orientation de la phase BCC dont le plan (110) est parallèle au plan de cisaillement. Le comportement sous LAOS du matériau déjà orienté est étudié. Les auteurs mettent en avant une déformation affine, c'est-à-dire que la déformation subie à l'échelle de la maille correspond à la déformation macroscopique. Le SAXS met en évidence la déformabilité des sphères en ellipsoïde. Leur déformation se produit en phase avec la déformation totale appliquée au matériau et ce même pour des faibles valeurs (50 %). L'influence du nombre de cycle de LAOS est également étudiée. Plus celui-ci augmente, plus la viscosité devient non linéaire, ces résultats sont obtenus grâce aux figures de Lissajous présentées figure I.35. Cependant, cette déformation LAOS ne modifiant pas l'orientation de la maille, celle-ci se recouvre à la fin de chaque cycle. Pour chaque cycle la maille se déforme avec l'augmentation de la déformation mais relaxe lorsque la déformation diminue.

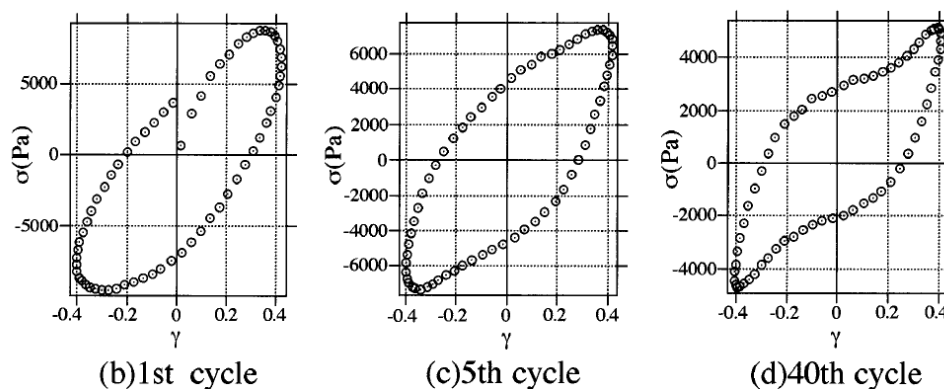


Figure I.35 : Figures Lissajous pour un PS-*b*-PEP, préalablement orienté, sous LAOS (50 % de déformation ; 0.0944 rad/s ; 158 °C) à différents nombres de cycles appliqués ¹²⁵.

Suite à cette étude, il aura fallu attendre treize ans avant que l'orientation de copolymère en masse présentant une morphologie sphérique *BCC* ne soit retraitée. Saijo *et al.* ¹²⁶ se penche sur l'orientation d'un PS-*b*-PI-*b*-PS 16% styrène sous cisaillement *LAOS* à 210 °C, soit 27 °C en dessous de la T_{ODT} . Ils mettent en évidence une orientation progressive en fonction du nombre de cycles de *LAOS* subis par le matériau. La formation d'une morphologie *BCC-jumelle* est encore mise en évidence. Quatre types d'orientations permettant la formation de cette structure sont identifiés. Les Figures I.36 et I.37 montrent les différentes orientations du *BCC* et une schématisation de la structure *BCC-jumelle*.

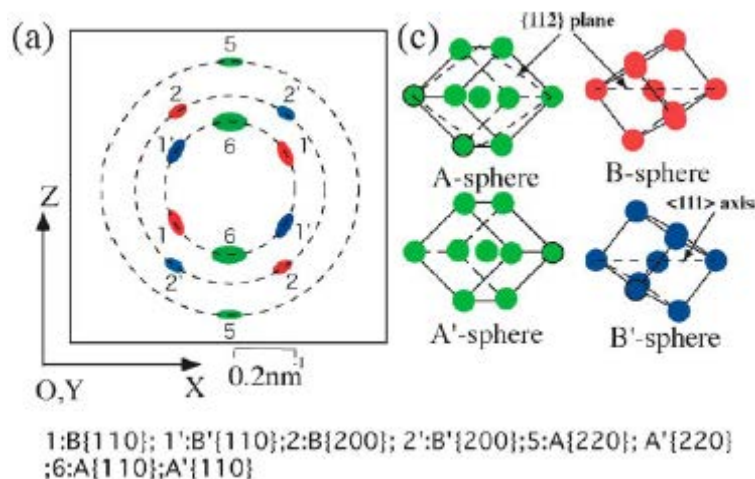


Figure I.36 : Cliché SAXS mettant en évidence les 4 orientations possibles A ; A' ; B et B'. Le plan (Z ; X) est le plan de cisaillement (T_d ; S_d) ¹²⁶.

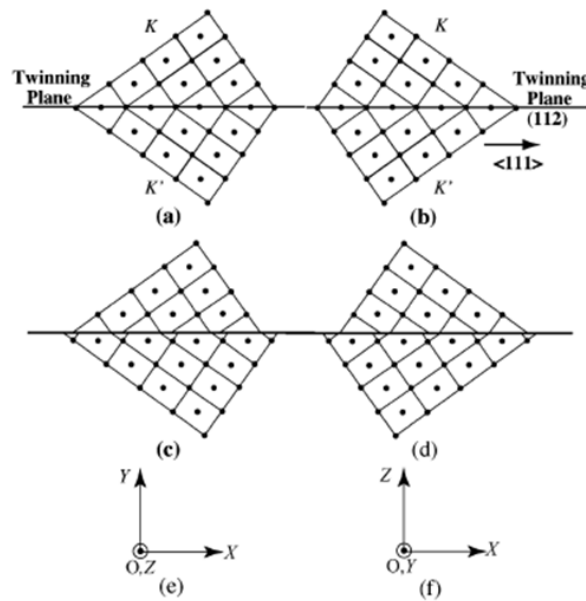


Figure I.37 : Schématisation de sphère A ; A' jumelle (dans le référentiel (e)) et B ; B' jumelle (dans le référentiel (f)), avec (a et b) ou sans (c et d) correspondance de réseau ¹²⁶.

I.4.3.4 La morphologie Gyroïde :

La morphologie gyroïde de groupe d'espace cubique Ia3d est une phase en équilibre située entre les morphologies lamellaire et cylindrique hexagonale proche de la *ODT* ^{127,128}. Le comportement de cette phase sous cisaillement a été peu étudié et les résultats obtenus sont souvent surprenants. Contrairement aux autres morphologies et du fait de la singularité de la phase gyroïde (aussi appelé double gyroïde), nous aborderons l'effet d'un cisaillement, en nous appuyant sur les transitions de phases et en introduisant la phase métastable lamellaire percée de façon hexagonale. Nous développerons en premier lieu l'obtention de phase gyroïde orientée par transition de phase, puis son comportement direct sous cisaillement.

La phase cocontinue gyroïde des copolymères à bloc en masse a été découverte expérimentalement par Hajduk *et al.* ¹²⁷ et Schulz *et al.* ¹²⁸ la même année. Des expériences SANS sont menées sur un polystyrène-*b*-poly(2-vinylpyridine) contenant 37 % de styrène présentant une morphologie initiale cylindrique, préalablement orientée sous cisaillement. L'échantillon est chauffé et une transition de phase par épitaxie entre la morphologie

cylindrique et la morphologie gyroïde orientée est mise en évidence. La figure I.38 montre les clichés SANS attestant de la transition.

Vigild *et al.*¹²⁹ ont également par la suite produit la morphologie gyroïde pour un poly(éthylène propylène)-*b*-poly(diméthylesiloxane) de morphologie initiale cylindre hexagonale. L'échantillon est préalablement orienté puis trempé. Le suivi par SANS de l'évolution de la morphologie, sous condition isotherme, montre que le temps de transition vers la morphologie gyroïde est très long, environ 10 heures. Les auteurs observent également une morphologie gyroïde obtenue par une transition par épitaxie, depuis la morphologie métastable lamelles perforées de façon hexagonale^{130,131} (HPL) visible figure I.39, préalablement créée puis orientée. Cette transition depuis une phase métastable a lieu en condition isotherme et est, comme l'expérience précédente, très lente. Les morphologies gyroïdes orientées ainsi obtenues présentent une orientation de la direction [111] parallèle à la direction du cisaillement utilisée pour orienter les cylindres et les lamelles perforées. Cette direction correspond à un axe du plan de glissement du « cristal » gyroïde.

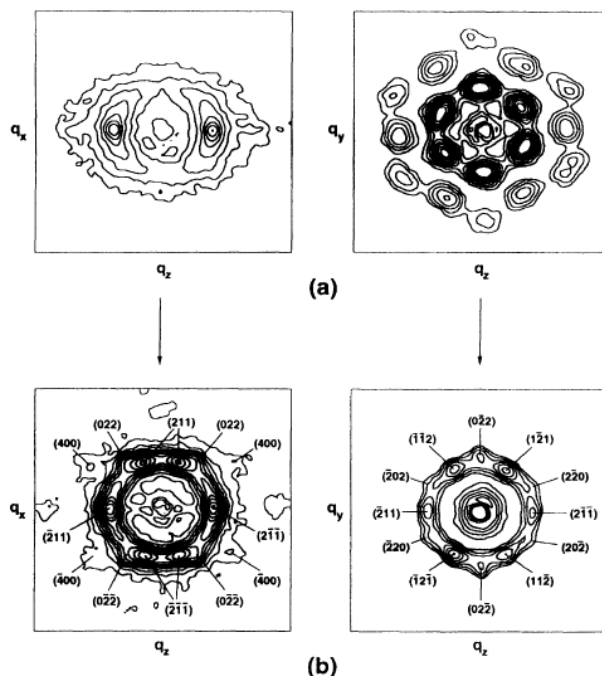


Figure I.38 : Cliché SANS d'un PS-*b*-PVP présentant une transition ordre/ordre par élévation de température. En a) cylindrique hexagonale dont le plan 100 est parallèle au plan de cisaillement (*xz*) (équivalent à (*S_d* ; *T_d*)) à 140°C. En b) gyroïde à 175°C¹²⁸.

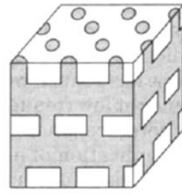


Figure I.39 : représentation schématique de la morphologie lamelles perforées de façon hexagonale¹³⁰.

Cependant Hamley *et al.*¹³² ont remis en doute la transition par épitaxie de la morphologie *HPL* vers la morphologie gyroïde. En effet ils observent par SAXS, sur un copolymère polyoxyéthylène-*b*-polyoxybutylène, la croissance des grains de phase gyroïde sans orientation privilégiée, à la manière d'un poly cristal. Le matériau ne présente donc pas d'orientation macroscopique.

Intéressons-nous maintenant au comportement d'une morphologie gyroïde sous cisaillement. Sakurai *et al.*¹³³ ont étudié le comportement sous cisaillement simple d'un copolymère PS-*b*-PB-*b*-PS présentant une morphologie double gyroïde. Le but premier de ces expériences était d'orienter la morphologie, cependant il ne fut pas atteint. Le fait d'appliquer ce cisaillement a engendré une transition de phase vers une morphologie *HEX* alignée suivant le sens de l'écoulement.

Vigild *et al.*¹³⁴ ont, en parallèle, publié des résultats montrant l'alignement de la morphologie gyroïde d'un PS-*b*-PI sous *LAOS*, bien qu'aucun détail expérimental ne soit fourni. Cependant, l'année suivante, le même groupe¹³⁵ publie une étude similaire montrant l'instabilité de la phase gyroïde d'un PS-*b*-PI sous *LAOS*. Ils mettront en évidence une transition vers le cylindre hexagonal, en accord avec Sakurai *et al.*¹³³.

Au vu des avancées actuelles, la phase gyroïde ne semble pas être orientable par simple cisaillement. Les méthodes par transitions de phase amènent à de meilleurs résultats.

I.4.3.5 Effet sur les transitions :

Cette partie va s'intéresser à l'effet d'un cisaillement simple sur les transitions des copolymères à blocs en masse.

Koppi *et al.*¹³⁶ ont étudié l'effet d'un cisaillement simple sur la T_{ODT} d'un PEP-*b*-PEE présentant une morphologie lamellaire. En cisillant le copolymère à différentes vitesses, à une température proche de la transition ordre/désordre ($T = T_{ODT} - 3$), ils observent une augmentation de la T_{ODT} du copolymère (voir figure I.40). De plus, les lamelles s'orientent parallèlement à $(S_d; N_d)$, venant corroborer les résultats montrés dans le paragraphe concernant la morphologie lamellaire.

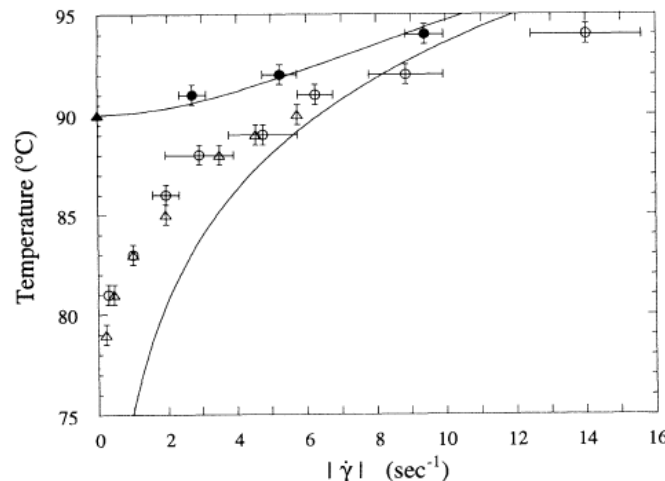


Figure I.40 : Evolution de la T_{ODT} d'un PEP-*b*-PEE en fonction de vitesse de cisaillement appliquée. Les symboles pleins correspondent à la transition ordre/désordre et les symboles vides représentent la limite de stabilité du désordre¹³⁶. Les traits pleins représentent la théorie^{137,138}.

Ces résultats viennent confirmer les prédictions faites un peu plus tôt par Cates et Milner¹³⁷ et Marques et Cates¹³⁸. Cette augmentation est expliquée de la façon suivante : lorsque l'on prend en compte les fluctuations de composition anisotropes dans la description de la transition, la température de celle-ci est abaissée comparativement à une approche de type « champ moyen ». Or, le cisaillement diminue l'influence de ces fluctuations et la température de transition s'en trouve rehaussée.

Almdal *et al.*^{139,140} montrent des résultats similaires à ceux de Koppi *et al.* mais concernant un PEP-*b*-PEE présentant une morphologie cylindrique. Balsara *et al.*¹⁴¹ font également le même constat.

Concernant les copolymères triblocs, Nakatani *et al.*¹⁰⁸ montrent une augmentation de la T_{ODT} pour un PS-*b*-PB-*b*-PS cylindrique, tandis que Tepe *et al.*¹⁴² font état d'une diminution de la T_{ODT} sous LAOS d'un PEP-*b*-PEE-*b*-PEP lamellaire.

Depuis ces quelques publications, le sujet ne semble pas avoir été ré-abordé. Une majorité des résultats montrent une augmentation de la T_{ODT} en corrélation avec la théorie. La question reste ouverte concernant les résultats contradictoires de Tepe *et al.*

Koppi *et al.*¹¹⁰ étudient un PEP-*b*-PEE présentant une morphologie initiale *HEX* et une T_{OOT} changeant la morphologie en *BCC*. Ils montrent que l'application d'un cisaillement 20 °C au dessus de la T_{OOT} va engendrer la création d'une morphologie *HEX* orientée. A l'arrêt du cisaillement la morphologie redevient *BCC*.

Le même groupe de recherche¹⁴³ a étudié le même type de copolymère mais dont la transition par augmentation de la température voit le passage de la morphologie *HEX* à une morphologie sphérique désordonnée. L'application d'un cisaillement induit encore une fois une augmentation de la température de transition. De plus à l'arrêt du cisaillement le copolymère passera par une morphologie *BCC-jumelle* avant de trouver un état désordonné.

I.4.4 Autres méthodes :

Nous allons dans cette partie répertorier diverses méthodes permettant un changement de structure des copolymères à blocs. Ces méthodes peuvent se baser sur l'application de différents stimuli (contrainte, température, évaporation de solvant...). Cette partie ne se veut pas exhaustive et référence quelques publications intéressantes montrant la diversité des structures possibles ou de leurs orientations dans les copolymères à blocs.

La technique de l'évaporation de solvant permet d'obtenir des films minces orientés comme l'ont prouvé Kim *et al.*¹⁴⁴. Knoll *et al.*¹⁴⁵ quant à eux, ont étudié la structuration d'un copolymère PS-*b*-PB-*b*-PS en film mince, préparé par évaporation de solvant, en fonction de son épaisseur. Cette épaisseur va d'une couche de cylindre à deux. Le résultat est intéressant et montre des changements de phases ainsi que d'orientations de celles-ci alors que l'épaisseur varie très peu. La figure I.41 montre les différentes morphologies observées.

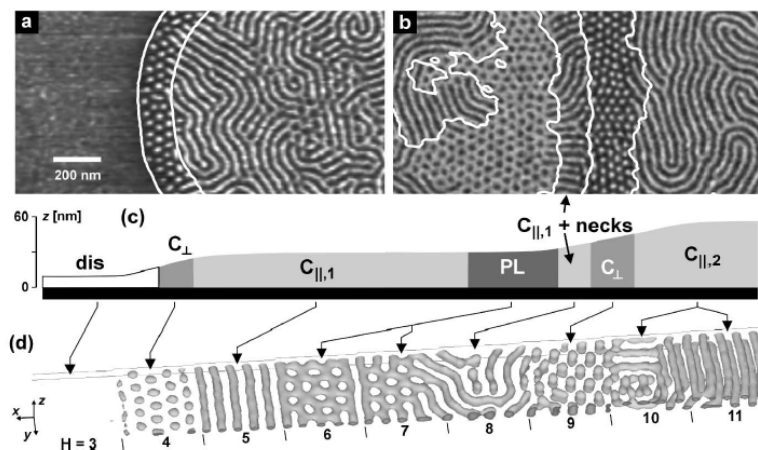


Figure I.41 : évolution de la morphologie d'un SBS en fonction de l'épaisseur du film mince.
dis = disordered ; C = cylinder ; PL = perforated lamellae¹⁴⁵.

Hajduk *et al.*¹⁴⁶ ont étudié par SAXS l'évolution de la T_{ODT} en fonction de la pression appliquée sur deux copolymères PS-*b*-PI, l'un présentant une morphologie initiale cylindrique hexagonale l'autre lamellaire. La figure I.42 montre les résultats obtenus : une augmentation linéaire de la T_{ODT} en augmentant la pression et ce pour les deux morphologies. Une légère déviation est visible à haute pression. Notons cependant que l'augmentation due à la pression, théoriquement prédite, est deux fois supérieure à celle obtenue expérimentalement¹⁴⁷. Cela pourrait venir d'un changement de volume de l'échantillon lors du passage de la ODT ou du fait que χ évolue de façon discontinue à l'approche de la ODT.

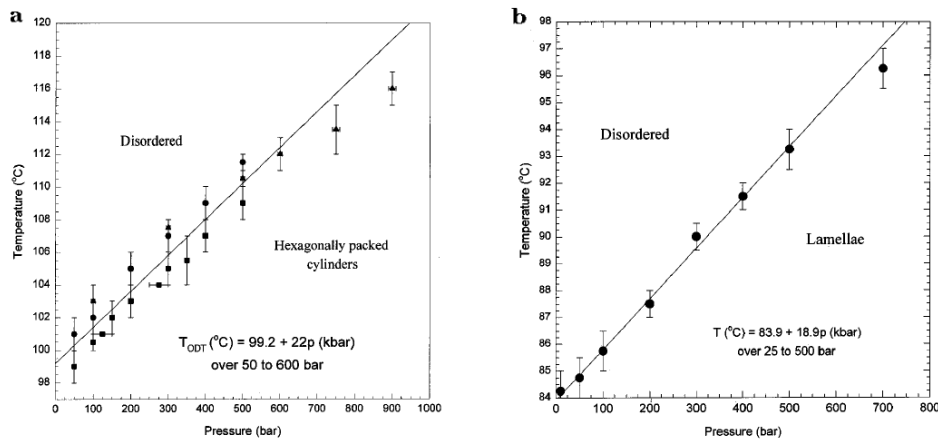


Figure I.42 : Evolution de la T_{ODT} en fonction de la pression appliquée sur un échantillon PS-*b*-PI présentant en a) une morphologie lamellaire et en b) une morphologie cylindrique ¹⁴⁶.

Lee *et al.* ¹⁴⁸ ont montré que l'histoire thermomécanique d'un copolymère à blocs est importante à prendre en compte. Un PS-*b*-PI-*b*-PS présentant une morphologie initiale *HEX*, pouvant subir une *OOT* vers le *BCC* par élévation de température, est préalablement macroscopiquement orienté dans le sens de l'écoulement, avec le plan (100) parallèle au plan de cisaillement, grâce à un traitement *LAOS*. Il subira par la suite de nombreux cycles chauffe/refroidissement induisant des transitions ordre/ordre. Grâce à des expériences en SAXS et biréfringence ils montreront une multitude d'orientations privilégiées possibles du copolymère que se soit en *HEX* ou en *BCC*, la figure I.43 résume ces évolutions. Nous n'entrerons pas plus dans le détail de cette étude complexe.

Wang *et al.* ¹⁴⁹, grâce aux simulations Monte-Carlo, ont étudié l'organisation, dans des nanopores, de copolymère tri-bloc A_2 - B_{20} - A_2 et B_{10} - A_4 - B_{10} , devant présenter en masse une morphologie *HEX*. A cause du confinement dans les nanopores, il apparaît différentes morphologies singulières comme le montre la figure I.44.

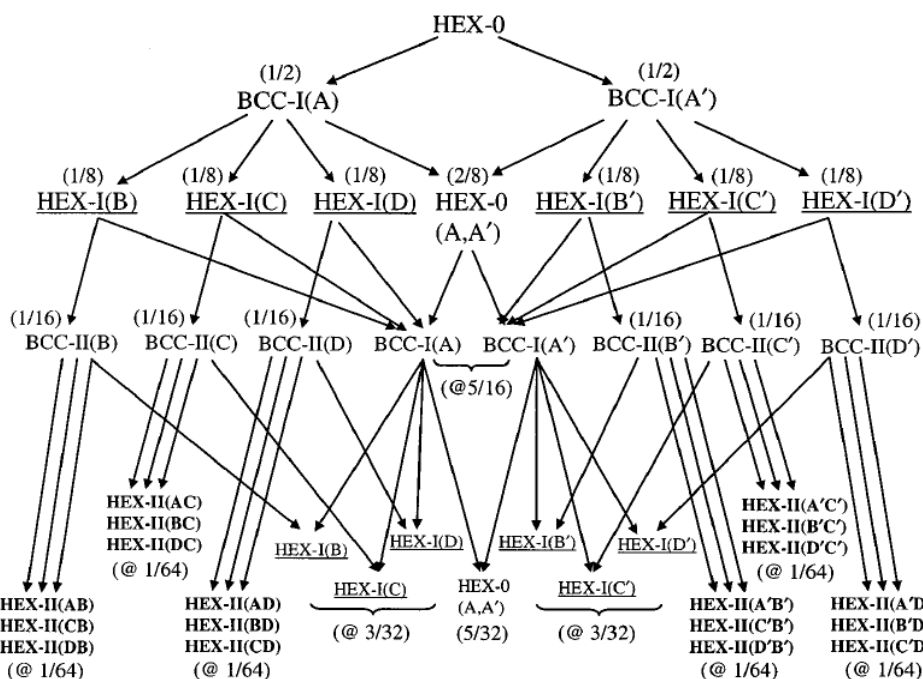


Figure I.43 : schéma montrant les différentes orientations possible pour un PS-b-PI-b-PS orienté subissant des cycles chauffe/refroidissement induisant des transitions ordre/ordre. Chaque flèche correspond à une montée ou descente en température, la première est une montée ¹⁴⁸.

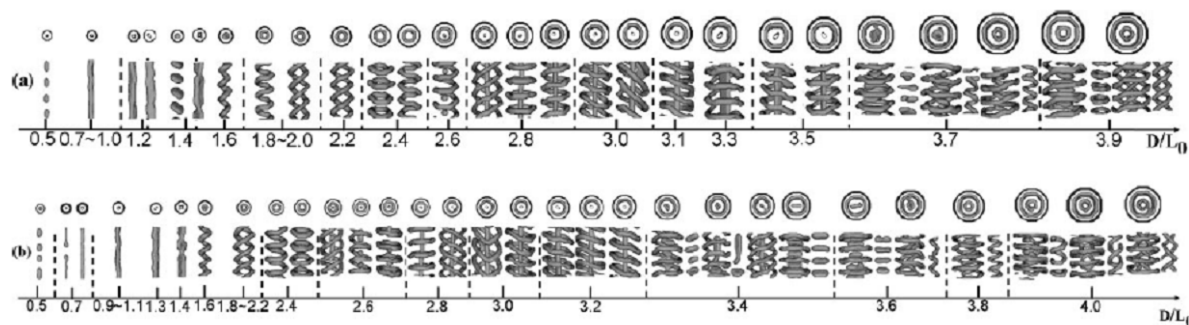


Figure I.44 : Morphologies des copolymères $A_2-B_{20}-A_2$ en a) et $B_{10}-A_4-B_{10}$ en b) en fonction du rapport diamètre sur longueur du nanopore ¹⁴⁹.

Conclusions :

Ce chapitre nous apporte des informations essentielles pour la compréhension de notre problématique.

La thermodynamique des copolymères à blocs est complexe et conduit à différentes transitions caractéristiques. Dans notre étude, la détermination de ces transitions constituera un travail préliminaire indispensable.

Par ailleurs il reste des questions en suspens à propos de la structuration des copolymères par cisaillement simple.

De nombreuses études portent sur la morphologie *LAM*. Les conditions d'obtention des différentes orientations possibles sont liées aux paramètres thermodynamiques et aux conditions de cisaillements. Le mécanisme de structuration par réorientation des grains est commun à de nombreuses études lors de déformations *LAOS*. Cette réorientation semble couplée à un phénomène de croissance de grain par élimination des interfaces. Quelques études sur les cinétiques de structurations ont été menées, notamment en fonction de l'amplitude de déformation appliquée lors d'un *LAOS* amenant à une évolution en loi puissance.

La morphologie *HEX* est moins étudiée. Le mécanisme de structuration par réorientation des grains est là aussi invoqué. Cependant, les raisons et mécanismes liés à l'orientation préférentielle des plans de l'hexagone sont encore sujets à discussion. Il en est de même pour l'étude des cinétiques de structuration.

L'existence d'une structure *BCC-jumelle* est commune à plusieurs études pour la structuration de la morphologie *BCC*.

L'étude de la morphologie *GYR* est plus difficile. La possibilité même d'orienter la morphologie sous cisaillement n'est pas certaine. Des moyens détournés par transitions de phases sont utilisés.

On voit donc que les mécanismes fondamentaux liés à l'alignement macroscopique des morphologies ne sont pas totalement compris.

Dans la suite de notre travail, nous nous efforcerons donc d'étudier ces mécanismes de façon systématique en s'appuyant sur des méthodologies expérimentales similaires à celles décrites dans ce chapitre.