



HAL
open science

Structuration et renforcement du polystyrene par des copolymeres styrene/butadiene a gradient de composition

Stephane Jouenne

► **To cite this version:**

Stephane Jouenne. Structuration et renforcement du polystyrene par des copolymeres styrene/butadiene a gradient de composition. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : . tel-00012106

HAL Id: tel-00012106

<https://theses.hal.science/tel-00012106>

Submitted on 10 Apr 2006

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

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

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Chimie et Physico-chimie des Polymères

par

Stéphane JOUENNE

Ingénieur ENSIC de Nancy

Sujet :

**Structuration et renforcement du polystyrène par
des copolymères styrène/butadiène à gradient
de composition.**

Soutenue le 20 octobre 2005 devant le jury composé de :

Bernadette CHARLEUX

Anne-Valérie RUZETTE

Christian G'SELL

Rapporteur

Sébastien LECOMMANDOUX

Rapporteur

Ludwik LEIBLER

Philippe LODEFIER

Jacques PROST

Sommaire Général

INTRODUCTION GENERALE	7
PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
1 INTRODUCTION SUR LES COPOLYMERES.....	12
2 QUELQUES ASPECTS DE LA THERMODYNAMIQUE DES COPOLYMERES A BLOCS.....	14
2.1 DIAGRAMME DE PHASES DES DIBLOCS.....	14
2.2 STRUCTURATION EN PHASE LAMELLAIRE	17
2.3 DIAGRAMME DE PHASES DES TRIBLOCS ABA.....	19
2.3.1 Triblocs ABA symétriques	19
2.3.2 Triblocs ABA asymétriques	21
2.4 MODIFICATION DE LA SEQUENCE DES MONOMERES DU COPOLYMERE	24
2.4.1 Diagramme de phase.....	25
2.4.2 Profils de composition des microdomaines.....	26
2.5 LES MELANGES COPOLYMERE/HOMOPOLYMERE	30
2.5.1 Structuration à l'équilibre thermodynamique	30
2.5.2 Influence de la mise en œuvre sur les mélanges.....	35
3 RENFORCEMENT ET ENDOMMAGEMENT DU POLYSTYRENE.....	38
3.1 LES POLYMERES AMORPHES AUX GRANDES DEFORMATIONS	38
3.2 LE RENFORCEMENT DU POLYSTYRENE	40
3.3 MECANISMES DE DEFORMATION DES ALLIAGES NANOSTRUCTURES	42
3.3.1 Les copolymères purs	42
3.3.2 Les mélanges homopolymère/copolymère.....	48
4 POSITION DE L'ETUDE.....	50
REFERENCES.....	52
PARTIE II : SYNTHÈSE DE COPOLYMERES SBS A GRADIENT DE COMPOSITION	57
1 INTRODUCTION	58
2 INFLUENCE DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE.....	60
2.1 RAPPELS SUR LA SYNTHÈSE ANIONIQUE	60
2.2 INFLUENCE DU CONTRE-ION	61
2.3 INFLUENCE DU SOLVANT	61

2.4	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	62
2.5	VARIATION DE LA MICROSTRUCTURE DU POLYBUTADIENE	63
3	LE MODELE CINETIQUE	65
3.1	LE MODELE TERMINAL	65
3.2	EVOLUTION DE LA COMPOSITION DU MELANGE DE MONOMERE.....	66
3.3	EVOLUTION DE LA COMPOSITION MOYENNE ET INSTANTANEE DU COPOLYMERE.....	68
3.4	EVOLUTION DE LA FRACTION DE STYRENE STATISTIQUE	69
4	PARTIE EXPERIMENTALE	71
4.1	DESCRIPTION DE LA SYNTHESE.....	72
4.2	EXPLOITATION DES MESURES DE CONVERSION	75
4.3	DETERMINATION DES RAPPORTS DE REACTIVITE R_S ET R_B	81
4.3.1	<i>Modélisation des points expérimentaux</i>	<i>81</i>
4.3.2	<i>Vérification de la fraction en styrène statistique.....</i>	<i>82</i>
4.4	DETERMINATION DE LA TAILLE DU BLOC S2	84
4.5	DETERMINATION DE LA FRACTION DE CHAINES MORTES	86
4.6	EVALUATION DE LA MASSE MOLECULAIRE DU COPOLYMERE ET DISCUSSION SUR LES MESURES DE SEC	88
4.7	RAPPORTS DE REACTIVITE POUR CHAQUE SYNTHESE.....	91
4.7.1	<i>Profils de composition.....</i>	<i>92</i>
4.7.2	<i>Estimation de la taille du bloc S2.....</i>	<i>93</i>
5	CONCLUSION	94
	REFERENCES.....	95
	PARTIE III : PARTIE EXPERIMENTALE	97
1	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	98
5.1	MICROSTRUCTURE ET COMPOSITION DES COPOLYMERES	98
1.1.1	<i>Détermination de la distribution de masse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)...</i>	<i>98</i>
1.1.2	<i>Résonance magnétique nucléaire du proton</i>	<i>98</i>
1.2	PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES	100
1.2.1	<i>Analyse mécanique dynamique (DMA)</i>	<i>100</i>
1.2.2	<i>Mesures de rhéologie</i>	<i>101</i>
1.3	STRUCTURATION DES COPOLYMERES	103
1.3.1	<i>Microscope électronique à transmission.....</i>	<i>103</i>
1.3.2	<i>Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)</i>	<i>103</i>
2	TECHNIQUES DE MISE EN ŒUVRE	104
2.1	EXTRUSION	104
2.2	COMPRESSION	105

2.3	EVAPORATION DE SOLVANT	105
2.4	INJECTION	106
3	MESURE DE TRANSPARENCE	106
4	PROPRIETES MECANIQUES	107
5	SYNTHESES DE POLYSTYRENES MONODISPERSES PAR VOIE RADICALAIRE CONTROLEE	107
5.1	PRINCIPES DE LA RADICALAIRE CONTROLEE.....	107
5.2	PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	109
6	PRODUITS.....	112
6.1	LES COPOLYMERES SBS.....	112
6.2	LES HOMOPOLYSTYRENES.....	113
	REFERENCES.....	114

PARTIE IV : STRUCTURATION ET PROPRIETES MECANIQUES DES COPOLYMERES PURS. 115

1	INTRODUCTION	116
2	STRUCTURATION A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.....	116
2.1	MORPHOLOGIES D'EQUILIBRE	116
2.2	TAILLE DES DOMAINES	118
2.3	ARRANGEMENT DES CHAINES DANS LES MICRODOMAINES.....	123
3	STRUCTURATION APRES EXTRUSION.....	126
4	PROPRIETES THERMOMECAIQUES AUX FAIBLES DEFORMATIONS.....	130
4.1	LES ECHANTILLONS A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	130
4.2	LES ECHANTILLONS EXTRUDES	133
4.3	PROFILS DE COMPOSITION DES MICRODOMAINES	136
4.3.1	<i>Le modèle de Kerner</i>	<i>137</i>
4.3.2	<i>Application de la relation de Kerner aux copolymères extrudés.....</i>	<i>141</i>
5	PROPRIETES MECANIQUES AUX GRANDES DEFORMATIONS.....	144
6	CONCLUSION	148
	REFERENCES.....	150

PARTIE V : STRUCTURATION ET PROPRIETES MECANIQUES DES MELANGES

	COPOLYMERE / POLYSTYRENE.....	153
1	INTRODUCTION	154

2	MISCIBILITE A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.....	154
2.1	LES POLYSTYRENES MONODISPERSES DE FAIBLES MASSES	156
2.1.1	<i>Mélanges avec CGA</i>	156
2.1.2	<i>Mélanges avec CA</i>	159
2.1.3	<i>Mélanges avec CS</i>	162
2.2	$\alpha \gg 1$, LES POLYSTYRENES INDUSTRIELS	164
3	MISCIBILITE SOUS CISAILLEMENT	166
3.1	INFLUENCE DU TEMPS D'EXTRUSION	166
3.2	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE D'EXTRUSION.....	167
3.3	VITESSE DE DISPERSION DU COPOLYMERE.....	168
3.4	INFLUENCE DU POIDS MOLECULAIRE DE L'HOMOPOLYSTYRENE.....	171
3.4.1	<i>Les homopolystyrènes industriels de haut poids moléculaire</i>	171
3.4.2	<i>Les homopolystyrènes de faible poids moléculaire</i>	174
3.5	INFLUENCE DE L'ARCHITECTURE DU COPOLYMERE	175
4	DYNAMIQUE DE SEPARATION DE PHASE DES MELANGES.....	176
5	PROPRIETES MECANIQUES	181
5.1	COMPORTEMENT DES MELANGES EN TRACTION	181
5.2	FRACTIONS FONDUES A 25°C ET PROPRIETES MECANIQUES.....	184
5.3	UNE TENTATIVE D'INTERPRETATION DES PROPRIETES MECANIQUES	187
6	CONCLUSION	190
	REFERENCES.....	192
	CONCLUSION GENERALE	193
	ANNEXE II.A : LE MODELE CINETIQUE.....	197
	ANNEXE II.B : SUIVI DE LA COPOLYMERISATION PAR SEC.....	199
	ANNEXE IV.A : EXTRUSION DU FILM CGA EVAPORE/RECUIT.....	205
	ANNEXE IV.B : APPLICABILITE DU MODELE DE KERNER.....	207
	ANNEXE IV.C : TRACTION DES EPROUVETTES INJECTEES DES COPOLYMERES PURS	209
	ANNEXE V.A : MORPHOLOGIES DES MELANGES CA ET CS/HOMOPOLYSTYRENES EXTRUDES 3 MINUTES A 180°C	211
	ANNEXE V.B : PROPRIETES MECANIQUES DES MELANGES.....	214

Introduction Générale

En se substituant aux matériaux traditionnels tels que les métaux, le bois, le verre ou le textile, la production de plastiques est sans cesse croissante depuis pratiquement un siècle. Les principaux domaines d'application sont l'emballage, le bâtiment, les transports et l'électricité. Les matériaux plastiques sont donc aujourd'hui omniprésents dans notre vie quotidienne. Le marché de ces polymères synthétiques est occupé en majeure partie par quelques polymères de coût peu élevé dit « de commodité ». Parmi les plus connus on trouve : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC)...

Afin de répondre aux exigences du marché qui requiert sans cesse de nouvelles ou de meilleures propriétés, des alliages de polymères sont réalisés. De tels alliages permettent d'élargir le panel des propriétés sans pour autant polymériser de nouveaux monomères. Les polymères sont mélangés à l'état fondu dans des outils industriels appelés extrudeuses. Si les polymères sont miscibles, le mélange est homogène et présente des propriétés intermédiaires entre les deux composés. Cependant, en raison de l'incompatibilité thermodynamique de la plupart des polymères de nature chimique différente, le mélange conduit souvent à une démixtion macroscopique appelée macroséparation de phases. Cette séparation est analogue au phénomène de ségrégation spontanée de l'eau dans l'huile. Les propriétés du mélange sont alors détériorées. Un alliage de qualité nécessite en effet une dispersion fine (taille micronique ou submicronique) et une bonne adhésion entre les phases.

Pour palier ce problème d'incompatibilité entre les chaînes de polymères, il est possible de synthétiser des macromolécules constituées par les deux types de chaînes. Une telle macromolécule est appelée copolymère à blocs. Chaque bloc tend à se séparer mais ne peut le faire à l'échelle macroscopique en raison de la liaison covalente entre les blocs. On obtient alors un mélange structuré à l'échelle dite mésoscopique (quelques dizaines de nanomètres), on parle de microséparation de phase. Les chaînes s'organisent en structures

fort régulières et variées en fonction de l'architecture du copolymère, du type de monomères, de la longueur des chaînes et de la séquence des monomères au sein des chaînes. Les propriétés des copolymères sont directement liées à cette faculté d'autoassemblage. De la maîtrise de cette organisation dépend l'élaboration de nouveaux matériaux et en particulier de nouveaux alliages de polymères.

Notre étude porte sur le renforcement du polystyrène. Ce matériau est peu cher, rigide, de faible densité, transparent et facile à mettre en œuvre. Cependant, à température ambiante, il est fragile et casse à une très faible déformation. Il ne convient donc pas pour des applications où une bonne résistance à l'impact est nécessaire. On cherche donc à le renforcer, le rendre plus tenace. Selon les applications, cela signifie soit augmenter l'énergie dissipée, soit augmenter la force maximale à la rupture.

La stratégie de renforcement la plus courante consiste à disperser des inclusions molles dans la matrice rigide polystyrène. Le premier polystyrène renforcé date des années 40. Il est connu sous le nom de HIPS (High Impact Polystyrene). Il s'obtient en polymérisant en masse un mélange de styrène et de polybutadiène de haut poids moléculaire. Ce procédé conduit à une dispersion de particules molles de taille supérieure au micron contenant des occlusions de polystyrène dans une matrice polystyrène. Ce matériau présente un bon compromis entre rigidité et ténacité mais il n'est pas transparent. En effet, en raison de la différence des indices de réfraction polybutadiène/polystyrène et de la taille des particules supérieure à la longueur d'onde de la lumière blanche, le matériau diffuse la lumière visible et il présente un aspect blanchâtre.

Pour obtenir un matériau transparent, les inclusions molles de polybutadiène doivent être dispersées à une échelle bien plus petite que la longueur d'onde de la lumière visible ($400 < \lambda < 800 \text{nm}$). Ceci est rendu possible grâce à la nanostructuration des copolymères à blocs. Ces matériaux sont parfaitement transparents en raison de la taille des domaines microséparés de l'ordre de 5 à 50nm. En jouant sur la composition, la taille, la structure et l'architecture des chaînes de copolymère, sur la composition du mélange homopolystyrène/copolymère mais aussi sur les conditions de mise en œuvre, on obtient des matériaux ayant des propriétés mécaniques allant de celles d'un élastomère à celles d'un matériau dur et cassant.

Parmi les copolymères de styrène (S) et de butadiène (B), on distingue les copolymères riches en styrène ou en butadiène, linéaires ou branchés, diblocs, triblocs voir multiblocs. La séquence des monomères peut être bloc, statistique ou gradient. Les grandes marques de ces copolymères de styrène et butadiène sont Kresin (Phillips), Styrolux/styroflex (BASF), Finaclear (Total), Asaflex (Asahi), Kraton (Shell).

Notre étude vise à avancer dans la compréhension du renforcement du polystyrène par des copolymères SBS linéaires riches en styrène ($w_S > 0,73$), comportant un gradient de composition dans la chaîne. Leur structure est du type $S1-(B/S)_{grad}-S2$ où $S1$ est un bloc pur de styrène et $(B/S)_{grad}-S2$ est un bloc à gradient de composition initialement riche en butadiène se terminant par un second bloc de styrène pur ($S2$). Ils sont synthétisés par voie anionique en deux étapes. Ils ont des propriétés particulières liées à la présence du bloc gradient et l'asymétrie entre les blocs terminaux de polystyrène $S1$ et $S2$. Ils peuvent être utilisés tels quels ou en mélange avec le polystyrène. Nous cherchons principalement à comprendre leur structuration pour la relier ensuite aux propriétés mécaniques et optiques. Ces copolymères sont utilisés pour des applications où un matériau transparent et rigide est requis (emballages alimentaires, films transparents, pièces médicales, boîtiers CD, jouets...).

Dans les conditions de mise en œuvre industrielles (extrusion/calendrage pour former des feuilles qui seront ensuite thermoformées, extrusion/soufflage, extrusion de films), les paramètres tels que la température, le cisaillement ou le refroidissement influent sur l'état de dispersion du copolymère. En fonction de la composition en copolymère du mélange, on obtient une variation de la transparence du matériau avec un minimum aux alentours de 40% en poids. L'objectif de cette thèse est de dégager les paramètres clés permettant de contrôler la dispersion et de relier l'état de dispersion aux propriétés mécaniques et optiques.

Ce mémoire est organisé en 5 parties.

Dans la première partie, nous présentons une revue bibliographique sur la structuration et les propriétés mécaniques des copolymères blocs purs ou en mélange avec un homopolymère. Quelle est l'influence de la taille et de l'architecture du copolymère, de la séquence des monomères au sein des blocs, des conditions de mise en œuvre ?

Afin de pouvoir étudier l'influence de l'architecture du copolymère et en particulier la présence d'un bloc à gradient de composition sur la structuration, des copolymères modèles sont synthétisés sur un micro-pilote. Un suivi des synthèses par prélèvements du mélange réactionnel au cours du temps combiné avec un modèle cinétique permet de déterminer les rapports de réactivité de la copolymérisation. Ces rapports étant connus, la forme du gradient de composition est décrite en détail et l'asymétrie est évaluée pour chaque copolymère modèle. C'est l'objet de la deuxième partie.

Dans la troisième partie, nous présentons les méthodes expérimentales utilisées pour la suite de l'étude ainsi que la synthèse de polystyrènes modèles de faibles masses par voie radicalaire contrôlée.

Dans une quatrième partie, nous étudions la structuration des copolymères modèles purs à l'équilibre thermodynamique ou après cisaillement. Nous disposons de 4 copolymères modèles permettant de découpler l'influence du bloc à gradient de composition de celle de l'asymétrie. L'évolution des propriétés mécaniques à faible déformation est modélisée par une approche de type Kerner afin de décrire la composition des domaines nanostructurés. Quelle est l'influence de l'architecture du copolymère sur la structuration ? Comment faire le lien entre la structuration et les propriétés mécaniques en traction uniaxiale ?

Cette partie préliminaire est nécessaire à la cinquième et dernière partie dans laquelle nous étudions la structuration et les propriétés mécaniques et optiques des mélanges copolymère/homopolymère. Un montage de suivi de la transparence lors d'un recuit combiné à des observations TEM permet de donner une ébauche d'interprétation sur les propriétés optiques en fonction de la composition des mélanges et des paramètres de mise en œuvre. Enfin, le modèle de Kerner est à nouveau utilisé pour tenter de relier la structuration des mélanges à leurs propriétés mécaniques.

Partie I : Etude bibliographique

1 Introduction sur les copolymères

Les homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un motif élémentaire, le monomère. Leurs propriétés (mécaniques, écoulement à l'état fondu, optiques, barrières...) sont dues à la nature chimique des monomères et à la longueur des chaînes [1-4]. Ainsi, à température ambiante, le polybutadiène est un liquide viscoélastique d'autant plus visqueux que les chaînes sont longues, tandis que le polystyrène est vitreux. Pour élargir le panel des propriétés de ces macromolécules sans pour autant polymériser de nouveaux monomères, des alliages de polymères peuvent être réalisés. Le mélange des polymères constituants est effectué à l'état fondu dans des outils industriels tels que les extrudeuses. Si les polymères sont miscibles, le mélange est homogène et présente des propriétés intermédiaires entre les deux composés. Mais, la plupart du temps, les polymères de haut poids moléculaire ne sont pas miscibles et conduisent à des inclusions plus ou moins grosses d'un des composants dans l'autre, on parle d'alliage hétérogène. Cette dispersion est analogue au phénomène de ségrégation spontanée de l'eau dans l'huile. Les propriétés du mélange sont alors détériorées. Un alliage de bonne qualité requiert une dispersion contrôlée et une bonne adhésion entre les phases.

Deux facteurs contrôlent la miscibilité entre les chaînes : l'agitation thermique qui pousse les macromolécules à diffuser et favorise l'homogénéisation, et les interactions de Van der Waals entre les monomères qui favorisent toujours la séparation de phases. Plonger une chaîne de monomères A dans un bain de B sera d'autant plus défavorable énergétiquement que la chaîne A est longue puisque que l'on multiplie les contacts A/B. Le mélange de deux longues chaînes A et B conduit donc le plus souvent à la séparation en deux phases qui est l'état énergétique le plus stable. On parle de macroséparation de phases. Un tel mélange présente des propriétés altérées par rapport à celles des constituants purs.

Pour palier à ce problème d'incompatibilité entre les chaînes A et B, il est possible de synthétiser des macromolécules constituées par les deux types de monomères. Une telle macromolécule est appelée copolymère. On distingue plusieurs types de copolymères en fonction de l'enchaînement des monomères et de l'architecture de la chaîne [2] comme l'illustre la Figure 1-1.

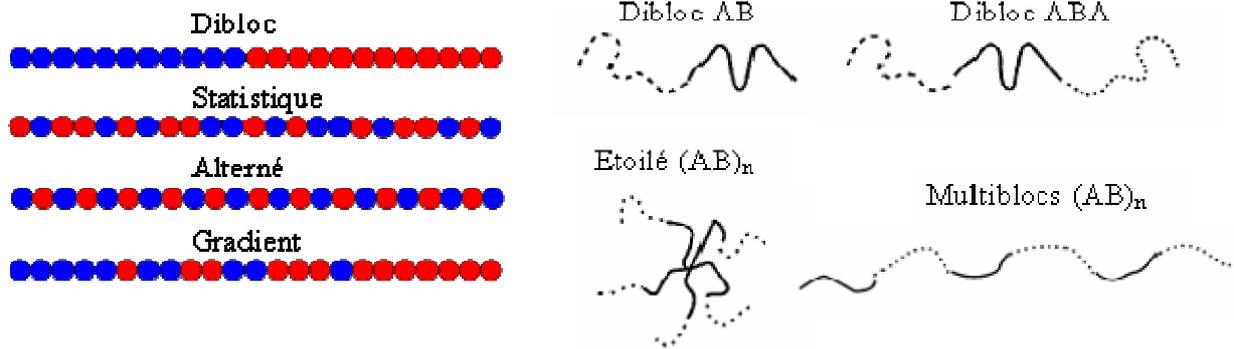


Figure 1-1 : (Gauche) Représentation de la séquence des monomères pour différents types de copolymères. (Droite) Architectures typiques de copolymères à blocs. Si le bloc comporte 2 monomères, l'enchaînement peut être statistique, alterné ou gradient.

On parle de copolymère :

- dibloc AB quand une chaîne A est liée chimiquement à une chaîne B,
- statistique quand les monomères A et B sont répartis de manière statistique sur la chaîne,
- alterné quand les monomères A et B sont placés de manière alternée sur la chaîne,
- à gradient quand la composition en monomère varie de manière continue d'un bout à l'autre de la chaîne.

Dans la catégorie des copolymères à blocs, on distingue les copolymères linéaires diblocs AB, triblocs ABA, multiblocs $(AB)_n$ et les copolymères étoilés $(AB)_n$ qui présentent un même point de jonction pour plusieurs blocs. Le greffage d'un bloc A le long d'un bloc B conduit à un copolymère en peigne.

Comme pour les mélanges de deux homopolymères A et B, pour des chaînes suffisamment longues et une certaine incompatibilité entre A et B, les blocs d'un dibloc AB tendent à se séparer mais ne peuvent le faire à l'échelle macroscopique en raison de la liaison covalente qui les lie. Afin de minimiser les contacts défavorables A/B, les chaînes tendent donc à se déployer perpendiculairement à une interface sur laquelle se localisent les points de jonction entre A et B. L'aire de cette interface est la plus limitée possible. On obtient des domaines de A et de B dont la taille et la morphologie d'équilibre sont fonction de la compétition entre l'agitation thermique qui pousse les chaînes à adopter une conformation en pelote plutôt qu'étirée et l'incompatibilité entre les blocs. Le système

est donc homogène à l'échelle macroscopique mais structuré à l'échelle dite mésoscopique. La période est du même ordre de grandeur que la taille des blocs, c'est-à-dire quelques dizaines de nanomètres. On parle de nano ou microséparation de phase. En fonction de la composition et du degré de ségrégation, le copolymère se structure en différentes morphologies microséparées.

Les propriétés des copolymères sont directement liées à leurs propriétés d'auto-assemblage. En effet, un copolymère structuré ne présente pas du tout les mêmes caractéristiques qu'un mélange homogène au niveau moléculaire. Au niveau industriel, la nanostructuration des copolymères à blocs est mise à profit dans les élastomères thermoplastiques, les adhésifs hot melts ou sensibles à la pression, pour le renforcement des polymères amorphes (par exemple, le polystyrène) ou pour celui des polymères semi-cristallins...

2 Quelques aspects de la thermodynamique des copolymères à blocs

Dans ce chapitre, nous abordons plus en détail la thermodynamique des copolymères afin de pouvoir décrire au mieux la structuration des copolymères que nous étudions. Après un bref survol de la structuration des copolymères diblocs, nous nous intéresserons aux études portant sur les copolymères triblocs, l'influence de l'asymétrie entre les blocs terminaux de ces derniers et les conséquences de l'introduction d'une section à gradient de composition dans un dibloc. Enfin, nous aborderons la structuration des mélanges copolymère/homopolymère.

2.1 Diagramme de phases des diblocs

Un copolymère dibloc est caractérisé par :

- le degré de polymérisation $N = N_A + N_B$ où N_i est le nombre de monomères i dans une chaîne de copolymère,
- la composition volumique en A d'une chaîne, φ_A ,
- le paramètre d'interaction de Flory χ_{AB} qui caractérise le coût énergétique d'un contact entre 2 monomères A et B (par unité d'énergie thermique $k_B T$). On a

$\chi_{AB} = Z / (k_B T) [\varepsilon_{AB} - 1/2(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})]$ où Z est le nombre de monomères voisins les plus proches et ε_{ij} est l'énergie d'interaction entre 2 monomères i et j . La situation la plus courante est $\chi_{AB} > 0$ ce qui indique une énergie d'interaction répulsive qui s'oppose au mélange des monomères A et B. On a la dépendance $\chi_{AB} = A + B/T$ où B est un terme purement enthalpique et A une constante d'origine entropique [5].

- la longueur statistique des monomères A et B, a_A et a_B , respectivement.

Des modèles statistiques permettent de décrire les différentes contributions à l'énergie libre d'un copolymère à bloc auto-assemblé. Il s'agit de : l'énergie due à l'étirement non uniforme des chaînes, les interactions entre A et B et les contributions entropiques liées à la localisation des bouts de chaînes et des jonctions entre les blocs dans les microstructures. Pour des diblocs [6-8], des triblocs [9-10], des multi blocs de différentes architectures [11-13], des diagrammes de phases peuvent être prédits avec pour paramètres spatiaux : le degré d'incompatibilité $\chi_{AB}N$ et la composition volumique de la chaîne φ_A . Le diagramme de phase d'un dibloc pour lequel $a_A = a_B$ est présenté sur la Figure 2-1.

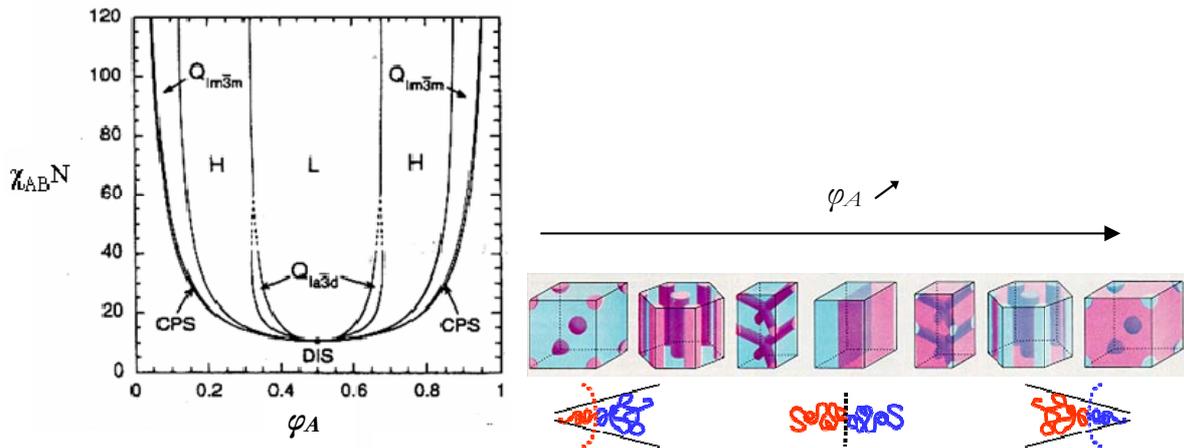


Figure 2-1 : (Gauche) Diagramme de phases théorique d'un copolymère dibloc AB [7]. Morphologies d'équilibre en fonction du degré de ségrégation, $\chi_{AB}N$ et de la fraction volumique en A des chaînes, φ_A . (Droite) Représentation spatiale des morphologies d'équilibre en fonction de la composition φ_A et représentation schématique de la courbure du système en fonction de l'asymétrie entre les blocs A et B [3].

Dans le cas d'un dibloc, l'état est toujours désordonné (noté DIS sur la Figure 2-1) pour $\chi_{AB}N < (\chi_{AB}N)_C = 10,5$, les chaînes sont gaussiennes et ont un rayon de gyration $R_g = aN^{1/2}/6$. Pour des degrés d'incompatibilité plus élevés, plusieurs microstructures ordonnées sont prédites en fonction de la composition comme l'illustre la Figure 2-1. Pour $\phi_A = 0,5$, on a une interface plane et des domaines lamellaires (L). Si la taille du bloc A augmente et devient supérieure à celle du bloc B, le bloc A doit s'étirer davantage pour assurer une densité identique en tout point du mélange. Lorsque l'étirement devient trop important, l'interface A/B se courbe pour permettre aux longs blocs A de diminuer leur étirement et ainsi gagner en entropie. L'adoption de cette configuration se fait au détriment de l'entropie du bloc B le plus court. La courbure et la nature des domaines est fonction de la proportion de A au sein d'une chaîne de copolymère et du degré d'incompatibilité entre les blocs. On passe ainsi par différentes morphologies dont la phase hexagonale cylindrique (H) et sphérique cubique-centrée (QIm3m) puis, pour une très forte asymétrie de composition, il est possible de passer dans un état désordonné où les blocs de A et de B se mélangent de façon homogène. De même, il existe une température pour laquelle on passe d'un état microséparé ordonné à l'état désordonné. C'est la température de transition ordre/désordre (notée T_{ODT}).

Des morphologies plus complexes sont prédites telles que la phase gyroïde (QIa3d) prédite entre la phase lamellaire et cylindrique jusqu'à $\chi_{AB}N \sim 60$. C'est une phase pour laquelle l'état d'énergie minimal ne favorise pas un seul rayon de courbure. Le système adopte une structure dite « frustrée » avec un rayon de courbure favorisant tantôt un bloc et tantôt l'autre. A la transition lamelles/gyroïde, la phase lamelles perforées hexagonale (HPL) qui correspond à une phase lamellaire AB perforée par des canaux A, ou l'inverse, est prédite comme étant métastable. C'est une phase ayant une courbure interfaciale sensiblement plus faible que la gyroïde et donc des chaînes davantage frustrées ^[9].

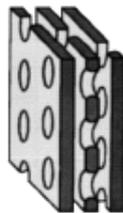


Figure 2-2 : Représentation schématique d'une morphologie lamelles perforées (HPL). La phase minoritaire est dessinée, l'espace restant est occupé par la phase majoritaire ^[9].

On distingue plusieurs régimes de ségrégation : pour $\chi_{AB}N \geq 10,5$, le système est dit faiblement ségrégué, les chaînes conservent une statistique presque gaussienne et le profil de concentration à travers les microdomaines de A et de B est sinusoïdal. Quand $\chi_{AB}N$ augmente, les chaînes s'étirent progressivement et les interfaces entre les domaines A et B sont de plus en plus étroites. Pour $\chi_{AB}N \gg 100$, on atteint le régime de ségrégation forte, les microdomaines sont alors parfaitement définis et possèdent une interface très fine.

2.2 Structuration en phase lamellaire

Les copolymères que nous étudions se structurent en phase lamellaire. De nombreux travaux portent sur l'arrangement des chaînes au sein de cette structure ainsi que l'évolution de la période en fonction de la taille des chaînes.

Pour des blocs A et B de taille et de flexibilité comparables, l'interface minimisant les contacts A/B est plane. L'étirement des chaînes est équivalent de part et d'autre de l'interface. Les blocs adoptent une structure lamellaire, c'est-à-dire une succession de bicouches ABBAABBA comme l'illustre la Figure 2-3.

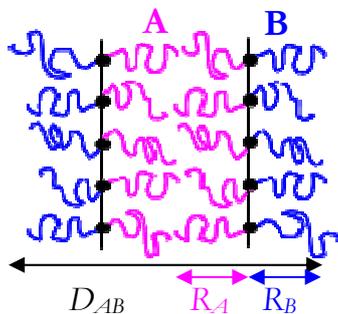


Figure 2-3 : Représentation des chaînes pour un dibloc de structure lamellaire. Le pas des lamelles D_{AB} est la distance centre à centre entre deux domaines de même nature.

En régime de ségrégation forte, les domaines sont pratiquement purs en A et B. Ils sont séparés par une interface beaucoup plus petite que la période des lamelles D_{AB} dont l'épaisseur $\lambda = 2a/(6\chi_{AB})^{1/2}$ est indépendante du poids moléculaire du copolymère [14]. Il est alors possible de considérer les blocs du copolymère comme étant attachés à l'interface, c'est l'approximation de l'interphase étroite [14].

Dans le traitement développé par Semenov [15], la variation d'énergie libre par unité de surface ΔF d'un dibloc ordonné est la somme de 3 contributions : l'augmentation de l'énergie libre conformationnelle de chaque bloc due à leur étirement perpendiculaire à l'interface, ΔF_A et ΔF_B , et l'énergie interfaciale ΔF_{AB} due aux interactions à courte distance entre les monomères A et B à l'interface. On a alors : $\Delta F = \Delta F_{AB} + \Delta F_A + \Delta F_B$ en unité $k_B T$, T est la température et k_B la constante de Boltzmann. Considérons une surface S comprenant n chaînes de N monomères et d'aire interfaciale par jonction $\Sigma = S/n$. Les longueurs des monomères A et B sont prises égales à $a = (\varphi_A a_A^2 + \varphi_B a_B^2)^{1/2}$. En assumant que le volume d'un monomère est a^3 , on obtient : $\Sigma = Na^3 / (D_{AB} / 2)$.

Pour le système global, on a :

$\Delta F_{AB} = S \times \gamma$ où $\gamma = (\chi_{AB} / 6)^{1/2} / a^2$ est la tension interfaciale par unité de surface, et

$\Delta F_A + \Delta F_B = n \times \Delta F_{el}$ où $\Delta F_{el} = \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{a^2}{\Sigma} \right)^2 N$ est l'énergie élastique par chaîne lorsque l'on

prend en compte un étirement non uniforme des blocs et la contribution des bouts de chaînes [15-16].

En divisant par n , on obtient l'énergie libre pour une chaîne :

$\Delta F = \Delta F_{el} + \gamma \Sigma = \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{D_{AB} / 2}{aN} \right)^2 N + \frac{2Na}{D_{AB}} \times \left(\frac{\chi_{AB}}{6} \right)^{1/2}$. La période d'équilibre D_{AB} s'obtient en

minimisant ΔF par rapport à D_{AB} c'est-à-dire $\frac{\partial \Delta F}{\partial D_{AB}} = 0$. On obtient finalement le pas

des lamelles à l'équilibre D_{AB} , indépendant de la composition de la chaîne φ_A :

$$\text{Eq. 2-1} \quad D_{AB} = \frac{4}{\sqrt{6}} \left(\frac{3}{\pi^2} \right)^{1/3} a N^{2/3} \chi_{AB}^{1/6}$$

Une étude expérimentale [17] de copolymères SI de différentes masses a vérifié la dépendance en $N^{2/3}$ de l'Eq. 2-1 en donnant la relation empirique : $D_{SI} = 0,024 M n^{2/3}$.

Les films sont obtenus par évaporation de solvant sans recuit. Le préfacteur 0,024 est donc fonction du degré de ségrégation χ_{SI} à température ambiante.

2.3 Diagramme de phases des triblocs ABA

Les copolymères que nous étudions sont des triblocs S_1BS_2 asymétriques. Le terme asymétrie désigne ici la différence de taille entre les blocs S_1 et S_2 . On parle de tribloc symétrique quand $N_{S_1} = N_{S_2}$. Comparé aux diblocs, quelle est l'influence du bloc et de la liaison covalente supplémentaires sur la structuration du copolymère ? Une première partie porte sur l'étude des triblocs symétriques. Suite à l'étude sur les mélanges bimodaux de diblocs, on peut prévoir que l'asymétrie a elle aussi un effet sur la structuration, c'est l'objet de la deuxième partie.

2.3.1 Triblocs ABA symétriques

La différence majeure entre un dibloc AB et un tribloc ABA réside dans le fait que le bloc B du tribloc a ses deux extrémités localisées à une interface. On distingue deux types de configuration comme l'illustre la Figure 2-4.

Dans la configuration « boucle », les deux extrémités du bloc B résident à la même interface alors que dans la configuration « pont », les deux extrémités appartiennent à deux interfaces différentes.

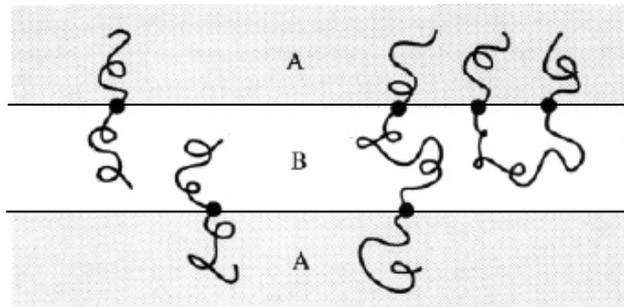


Figure 2-4 : Configurations des chaînes d'un copolymère dibloc AB (gauche) et tribloc ABA (droite) dans une morphologie lamellaire. Les molécules triblocs adoptent la configuration « boucle » ou « pont ».

Très tôt, Helfand et Wasserman [14] ont prédit que le comportement thermodynamique, c'est-à-dire la taille et le type de microdomaine d'un tribloc, est sensiblement le même que celui du dibloc analogue aux fortes ségrégations. Celui-ci est obtenu en coupant le tribloc au milieu de la chaîne de telle sorte que $Mn_{dibloc\ eq.} = Mn_{tribloc}/2$. Par contre, T_{ODT} est plus élevée pour les triblocs que leurs diblocs analogues [18].

Le diagramme de morphologies théorique des triblocs ABA symétriques [9-11] prédit les phases classiques lamellaire, gyroïde, cylindrique, sphérique. Les différences entre un tribloc ABA symétrique et le dibloc analogue AB sont illustrées sur la Figure 2-5.

On voit que la transition ordre/désordre a lieu à un degré de ségrégation $\chi_{AB}N$ plus faible pour le tribloc. En conséquence, les triblocs restent microséparés à de plus hautes températures que leurs diblocs homologues. Ceci s'explique par le fait que le bloc B est davantage étiré puisqu'il a deux points de jonction. Il est donc davantage ségrégué. Ceci a toute son importance en régime de faible ségrégation où les blocs B pénètrent les domaines riches en A. En effet, un bout de chaîne B pénètre plus facilement un domaine riche en A qu'un bloc central B. L'état désordonné est donc plus facilement atteint pour le dibloc. Par contre, pour un dibloc et un tribloc de même masse moléculaire, le dibloc est davantage ségrégué.

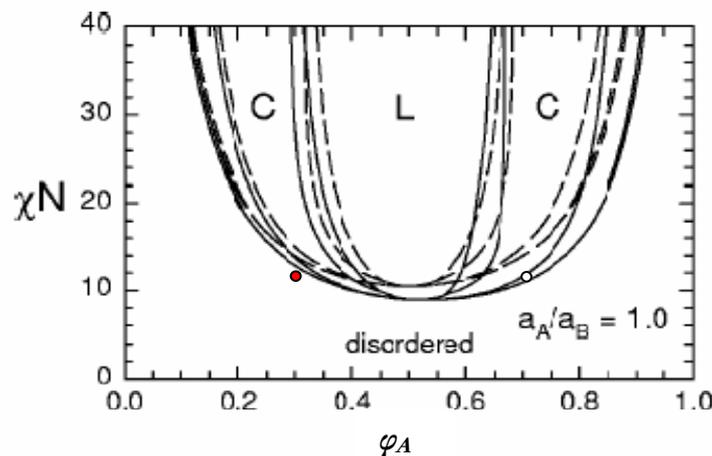


Figure 2-5 : Comparaison du diagramme de morphologies d'un copolymère tribloc ABA (courbe pleine) et de son dibloc homologue AB (courbe en pointillés) [9]. Cercle rouge plein : $\chi_{AB}=12$ et $\phi_A=0,3$, cercle vide: $\chi_{AB}=12$ et $\phi_A=0,7$. Le tribloc a $2N$ monomères et le dibloc N .

Il y a aussi un décalage horizontal du diagramme. Ainsi, à $\chi_{AB}N = 12$, le tribloc symétrique est prédit comme désordonné à $\phi_A = 0,3$ et de morphologie sphérique à $\phi_A = 0,7$ (les points sont dessinés sur la Figure 2-5). Il est en effet plus facile au niveau entropique de confiner un seul bloc B dans un domaine de B plutôt que deux blocs A. C'est-à-dire que le bloc B central doit se déformer davantage pour permettre aux blocs A de se confiner dans un domaine de A et l'état désordonné persiste plus longtemps.

Aux fortes ségrégations, les triblocs se comportent de manière similaire aux diblocs avec des profils interfaciaux comparables mais des tailles de domaines sensiblement plus grandes ($\sim 5\%$). Dans le domaine lamellaire [19], la largeur interfaciale λ est indépendante de la masse et de la composition et on a $\lambda \propto \chi^{-1/2}$. Dans le régime de ségrégation forte, on étire les chaînes et on retrouve une dépendance avec χ avec $D_{AB} \propto \chi_{AB}^{0,19} N^{0,68}$ [19]. Expérimentalement, un étirement supérieur de 10 % a été trouvé [20]. Dans cette même étude, la détermination du paramètre d'interaction χ_{AB} pour les diblocs et les triblocs donne des résultats identiques. En régime de ségrégation faible, les chaînes sont peu perturbées et sont proches de la configuration gaussienne. On a donc $D_{AB} \propto N^{1/2}$.

2.3.2 Triblocs ABA asymétriques

Plusieurs études [9-11] montrent que le diagramme de morphologie d'un tribloc A_1BA_2 asymétrique ($N_{A1} \neq N_{A2}$) présente un décalage par rapport à celui des diblocs en fonction de l'asymétrie τ définie par $\tau = \frac{N_{A1}}{N_{A1} + N_{A2}}$. Pour un tribloc symétrique, on a $\tau = 0,5$ et

pour un dibloc, $\tau = 0$. Quand τ augmente, les domaines de stabilité de chaque morphologie évoluent. La composition à laquelle on passe directement de l'état désordonné à la phase lamellaire est d'autant plus décalée que l'asymétrie du tribloc augmente.

Matsen [10] a calculé des diagrammes de phases de triblocs A_1BA_2 en fonction de l'asymétrie τ pour des valeurs fixes de χN comme l'illustre la Figure 2-6.

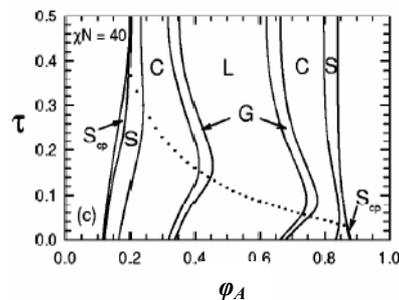


Figure 2-6 : Diagramme de morphologies théorique pour un tribloc ABA d'asymétrie τ variable (dibloc pour $\tau = 0$ et tribloc symétrique pour $\tau = 0,5$) pour un degré de ségrégation $\chi_{AB}N = 40$ et $a_A = a_B$. La ligne en pointillés indique l'asymétrie critique au dessous de laquelle les chaînes courtes A sont expulsées des domaines A [10].

A faible τ , la bidispersité des brosses A réduit l'énergie d'étirement dans les domaines de A. Ceci entraîne une faible augmentation de la taille des domaines et un décalage des limites entre morphologies vers de plus grandes valeurs de φ_A . Quand l'asymétrie augmente encore, des chaînes courtes A_1 sont expulsées de leur domaine pour permettre aux blocs B de relaxer. Le gain entropique est alors supérieur à la perte enthalpique des contacts défavorables du bloc A_1 dans le domaine B. On observe alors une nette augmentation de la taille des domaines et un décalage du diagramme vers les compositions plus riches en B. Le tribloc se comporte alors comme un dibloc équivalent $(A_1-B)-A_2$. A χN fixé, cette asymétrie critique τ_C est fonction de la composition φ_A du copolymère comme l'indique la courbe en pointillés de la Figure 2-6.

Ces diagrammes seront confrontés à nos observations. Pour cela, il est nécessaire de quantifier l'asymétrie réelle des copolymères S_1BS_2 que nous étudions. Ce sera un des objectifs de la partie II.

L'organisation des chaînes dans un tribloc peut être comprise en ramenant le tribloc A_1BA_2 à un mélange équimolaire de diblocs $A_1-B/2$ et $A_2-B/2$. Ces types de mélanges comprenant deux copolymères monodisperses de tailles différentes ont été étudiés théoriquement et expérimentalement [21-28]. En particulier, des mélanges d'un long copolymère asymétrique SI (noté α) de morphologie sphérique (sphères de S dans I) avec plusieurs diblocs symétriques courts SI (notés β) ont été étudiés [27-28] afin de comprendre l'organisation des chaînes aux interfaces. Lors du mélange du dibloc symétrique au dibloc asymétrique, les points de jonction des deux copolymères se localisent à la même interface. La présence des blocs courts induit un changement de la courbure interfaciale et un décalage des domaines de stabilité des morphologies, c'est l'effet co-surfactant. Cet effet est d'autant plus prononcé que la différence de taille entre les diblocs α et β est élevée. Ainsi, la morphologie lamellaire a été observée pour un mélange de composition volumique globale $\varphi_I=0,75$. Le mélange de deux copolymères de tailles et compositions différentes est donc un moyen de séparer la dépendance entre la morphologie et la composition. Cependant, si la différence de taille entre les diblocs est trop élevée, le mélange est macroséparé [24-25]. Le changement de courbure induit par la présence des diblocs courts à l'interface est illustré sur la Figure 2-7. Lorsque l'on ajoute un dibloc

court à un long dibloc cylindrique (A), les chaînes courtes se localisent à l'interface (B) ce qui crée une zone d où la densité est plus faible. Pour relaxer cette structure frustrée, le système adopte une interface plane (C) et se structure en lamelles.

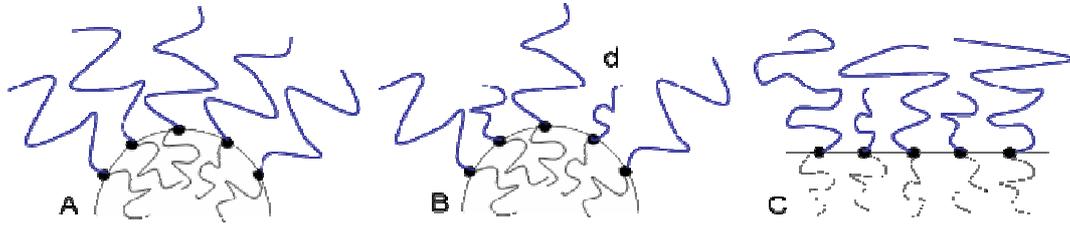


Figure 2-7 : Changement de courbure induit par la présence de chaînes courtes à l'interface = effet cosurfactant. Pour un long dibloc asymétrique α , l'interface se courbe pour permettre aux longs blocs de diminuer leur étirement (A). Si des chaînes courtes β se localisent à cette même interface, une zone de densité plus faible d est formée (B). Pour uniformiser la densité, le système adopte une interface plane (C). Ceci se traduit par une transition cylindres→lamelles.

Un modèle basé sur les travaux de Birshtein, Zhulina et Lyastkaya [16,29] qui décrivent la thermodynamique des diblocs polydisperses dans le régime de ségrégation forte permet de calculer la période lamellaire $D_{\alpha\beta}$ du mélange $(AB)_{\alpha}/(AB)_{\beta}$. La brosse bidisperse doit être vue comme deux brosses monodisperses les unes sur les autres, la première étant constituée de chaînes courtes de taille $N_{A\beta}$, la seconde par des chaînes de taille $N_{A\alpha} - N_{A\beta}$ et une densité de greffage réduite n_{α}/Σ comme schématisé sur la Figure 2-8. $1/\Sigma$ est la densité de greffage de la brosse bidisperse à l'interface et n_{α} est la fraction de chaînes longues.

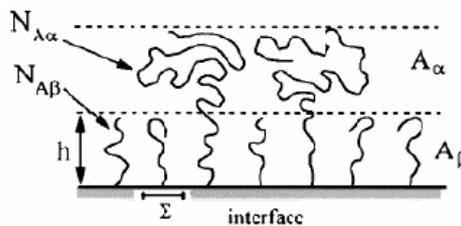


Figure 2-8 : Structure d'une brosse bidisperse avec une densité de greffage à l'interface $1/\Sigma$. $N_{A\alpha}$ et $N_{A\beta}$ sont les degrés de polymérisation des brosses longues A_{α} et courtes A_{β} respectivement.

L'énergie libre du système $(AB)_{\alpha}+(AB)_{\beta}$ est égale à $\Delta F = \Delta F_{AB} + \Delta F_{el,A} + \Delta F_{el,B}$. L'énergie interfaciale par chaîne vaut $\Delta F_{AB} = \gamma\Sigma/\bar{N}$ où \bar{N} est le nombre moyen de monomères par

chaîne du mélange. L'énergie élastique par chaîne ΔF_{el} est la somme de l'énergie élastique de chaque brosse : $\Delta F_{el}(N, \Sigma) = \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{a^2}{\Sigma} \right)^2 \bar{N}$. Chaque brosse est constituée d'une bipopulation de chaînes de longueurs $(N_{\beta,A}, N_{\alpha,A})$ et $(N_{\beta,B}, N_{\alpha,B})$ ce qui donne pour chaque brosse $i=A$ ou B :

$$\Delta F_{el,i} = \Delta F_{el}(N_{\beta,i}, \Sigma) + n_{\alpha} \Delta F_{el}(N_{\alpha,i} - N_{\beta,i}, \Sigma / n_{\alpha}) = \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{a^2}{\Sigma} \right)^2 N_{\beta,i} + n_{\alpha} \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{a^2}{\Sigma} \right)^2 (N_{\alpha,i} - N_{\beta,i}).$$

On peut alors exprimer l'énergie libre par monomère : $\Delta F = \frac{\gamma \Sigma}{\bar{N}} + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{a^2}{\Sigma} \right)^2 f(n_{\alpha})$ où $f(n_{\alpha})$ est une fonction de N_{β}, N_{α} et n_{α} . La période lamellaire $D_{\alpha\beta}$ du mélange α / β s'obtient alors en résolvant $\partial \Delta F / \partial \Sigma = 0$. Ce mélange modèle nous servira pour comprendre comment s'organisent les chaînes de nos copolymères triblocs.

2.4 Modification de la séquence des monomères du copolymère

Les études expérimentales et théoriques présentées précédemment portent sur des copolymères à blocs linéaires. La plupart des copolymères à blocs sont synthétisés de manière séquentielle par voie anionique vivante. On introduit un monomère A qui polymérise et conduit à des chaînes vivantes A^* de taille identique. On ajoute alors une seconde charge de monomère B, ce qui donne un dibloc réactif AB^* . En introduisant une troisième charge de A, on obtient un tribloc ABA^* . Ces étapes peuvent être répétées afin d'obtenir un multibloc $(AB)_n$. Au niveau industriel, on tend à minimiser les étapes. L'introduction d'un agent difonctionnel au mélange réactionnel AB^* permet d'obtenir le tribloc ABA. Cependant, le couplage n'est pas total et la présence de diblocs AB non couplés peut nuire gravement aux propriétés recherchées comme c'est le cas pour certains élastomères thermoplastiques [30]. Les copolymères étoilés sont obtenus avec des agents de couplage multifonctionnels.

Les copolymères à gradient $S_1-(B/S)_{grad}-S_2$ que nous étudions sont synthétisés par voie anionique en seulement deux étapes. Après obtention de chaînes actives S^* , on introduit simultanément un mélange de monomères S et B. Le monomère B réagit préférentiellement mais s'épuise rapidement. On obtient un bloc gradient de plus en plus

riche en S (noté $(B/S)_{\text{grad}}$) puis quand tout le B a réagi, un bloc S. En jouant sur les conditions de synthèse, il est possible d'obtenir un bloc statistique $(B/S)_{\text{stat}}$. Quelle est l'influence de la présence d'un bloc statistique ou gradient sur la structuration des copolymères ?

2.4.1 Diagramme de phase

Au niveau théorique, le comportement des copolymères à gradient a été prédit [12-13] sur la base de la théorie développée par Leibler pour les diblocs [6]. En utilisant les équations de copolymérisation, Kok [12] a montré que le diagramme de morphologies d'un copolymère gradient est asymétrique et décalé vers de plus hautes valeurs de χN . Les copolymères gradients ont donc moins tendance à la microséparation que les diblocs. Le point critique ne se situe pas à $\varphi_A = 0,5$ et varie avec la forme du gradient.

Comme nous le verrons dans le prochain chapitre, dans des conditions de synthèse données, la forme du gradient est fonction des rapports de réactivité et de la composition globale en A du copolymère, φ_A . Le diagramme de phase correspondant à une condition de synthèse pour laquelle les rapports de réactivité sont $r_A = 2$ et $r_B = 0,1$ est présenté sur la Figure 2-9.

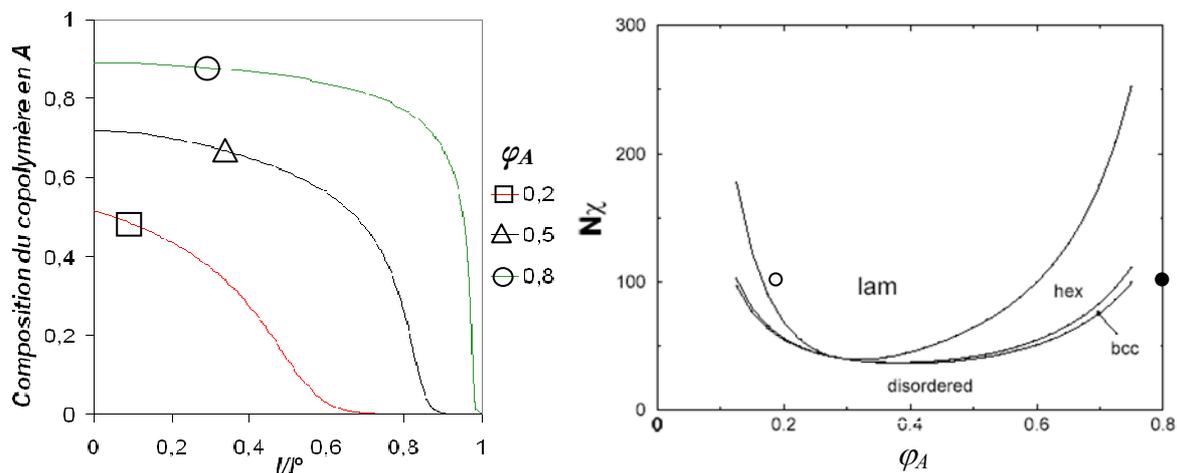


Figure 2-9 : (Gauche) Diagramme de phase d'un copolymère AB à gradient de composition synthétisé dans des conditions telles que $r_A = 2$ et $r_B = 0,1$. (Droite) Pour chaque composition du copolymère φ_A , la forme du gradient varie. $\varphi_A = 0,2$ (courbe rouge avec carré), $\varphi_A = 0,5$ (courbe bleue avec triangle) et $\varphi_A = 0,8$ (courbe verte avec cercle).

Pour quelques compositions globales φ_A en A du copolymère, la composition instantanée φ_A^{inst} en A du copolymère est tracée tout au long de la chaîne. l/l^o est une longueur de chaîne normalisée. Cette composition instantanée représente la probabilité d'avoir un monomère A sur la chaîne à la position l/l^o . D'après la forme des gradients présentés, le copolymère présente un bloc pur en B mais pas de bloc pur en A ce qui diminue la répulsion entre les blocs. On comprend donc que le diagramme de phase soit décalé vers de plus hautes valeurs de χN . La composition φ_A pour laquelle on a la transition état désordonné \rightarrow lamellaire se situe autour de $\varphi_A = 0,3$. Pour $\varphi_A = 0,5$, au vu de la forme du gradient, le copolymère a un bloc pur de B et une transition du bloc A/B vers le bloc pur en B qui représentent chacun environ 15% de la longueur de la chaîne. En augmentant χN , on comprend donc les transitions : état désordonné \rightarrow sphères de B dans matrice A/B \rightarrow cylindres \rightarrow lamelles de B dans matrice A. La stabilité des autres morphologies n'a pas été calculée. A $\chi N = 100$, pour $\varphi_A = 0,2$, la morphologie est lamellaire (cercle vide sur le diagramme de phase) alors que pour $\varphi_A = 0,8$, l'état est désordonné (cercle plein). Ceci est dû à la différence de taille des blocs purs de B. Pour $\varphi_A = 0,2$, le bloc pur de B représente environ 30% de la chaîne. Pour $\varphi_A = 0,8$, le bloc pur de B est très court (à peine 5%), l'état désordonné est donc plus facilement atteint.

Aksimentiev *et al.* [13] ont utilisé des fonctions mathématiques pour modéliser la forme du gradient. Pour une distribution linéaire, on observe uniquement la transition état désordonné \Rightarrow lamellaire quelle que soit la composition. Pour les distributions non linéaires monotones, les morphologies sphériques, cylindriques, lamellaires et gyroïdes sont prédites comme étant stable.

2.4.2 Profils de composition des microdomaines

Par profil de composition d'une structure lamellaire, on entend : évolution de la concentration d'une espèce A quand on se déplace perpendiculairement à l'interface des lamelles. Une étude théorique a été développée par Lefebvre *et al.* [31] qui caractérisent le profil de composition de domaines lamellaires formés par des copolymères gradients.

Plusieurs types de gradients sont étudiés, les gradients de forme linéaire et tangente hyperbolique. Pour une valeur fixe de χN , l'augmentation de la taille du gradient diminue le pas des lamelles. Pour un gradient linéaire, le point critique augmente considérablement avec $(\chi N)_c = 29,25$ (comparé à $(\chi N)_c = 10,5$ pour un dibloc [6]) et le profil de composition des lamelles reste sinusoïdale même aux fortes valeurs de χN .

Au niveau expérimental, Tsukahara et al. [32] ont étudié les propriétés de copolymères à gradient SI (styrène/isoprène). Les clichés TEM sont apparus moins contrastés que pour des copolymères à blocs, indiquant l'existence d'un mélange entre les monomères S et I dans chaque domaine. Cet état de mélange a été confirmé par SAXS dans une étude sur une série de copolymères gradients SI et SB cylindriques et lamellaires [33]. En fonction de l'architecture du copolymère, on observe un élargissement de la région interfaciale entre les domaines et/ou un mélangeage des deux monomères dans un même domaine. En modélisant l'évolution du module élastique des copolymères en fonction de la température par un modèle composite de Takayanagi [33-36], les profils de composition des microdomaines ont pu être tracés comme l'illustre la Figure 2-10.

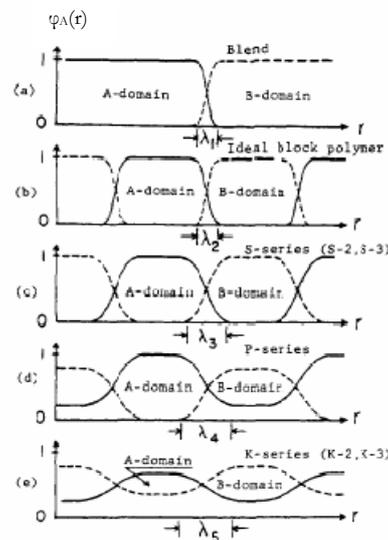


Figure 2-10 : Profils de composition des domaines microséparés de copolymères à gradients. $\phi_A(r)$ est la fraction volumique en espèce A à l'abscisse r . λ_i représente la largeur interfaciale entre deux domaines A et B. Trait plein : profil de A. Trait en pointillés : profil de B. (a) Mélange A/B, (b) Dibloc idéal, (c) A-(A/B)_{grad}-B, (d) A-(A/B)_{grad}, (e) (A/B)_{grad}. [33]

Le modèle de Takayanagi permet de modéliser les propriétés mécaniques d'un matériau composite comprenant une matrice et des inclusions de modules élastiques très différents.

Il consiste à mettre en parallèle des éléments mécaniques correspondants à la phase continue avec des éléments correspondants à la phase continue et aux inclusions. Il permet d'évaluer le module du composite en fonction de la fraction volumique des inclusions. Ce modèle comprend un paramètre ajustable. La Figure 2-10 illustre bien l'influence d'un bloc à gradient de composition $(A/B)_{\text{grad}}$.

(a) Pour un mélange d'homopolymère A et B, les domaines purs en A et en B de taille macroscopique sont séparés par une interface fine de largeur λ_1 . (b) Pour un dibloc AB, les domaines microséparés sont purs en A et en B et séparés par une interface fine $\lambda_2 \approx \lambda_1$. (c) Pour un copolymère de type A- $(A/B)_{\text{grad}}$ -B, l'interface entre les domaines est élargie $\lambda_3 > \lambda_2$. On parle aussi d'interphase. (d) Pour A- $(A/B)_{\text{grad}}$, il n'existe pas de domaine pur en B et l'interface entre le domaine pur en A et le domaine où A et B sont mélangés est élargie $\lambda_4 > \lambda_3$. (e) Pour $(A/B)_{\text{grad}}$, aucun des domaines n'est pur et l'interface est large $\lambda_5 > \lambda_4$. Le profil est sinusoïdal comme le prévoit la théorie [31].

Des modèles ont été développés [37-38] afin de prédire l'évolution de la taille des domaines lamellaires en fonction de la taille du bloc central pour des copolymères du type A- $(A/B)_{\text{grad}}$ -B ou A- $(A/B)_{\text{stat}}$ -B. La présence d'un bloc statistique ou gradient diminue sensiblement la taille des domaines, l'interphase s'élargit et le mélange des monomères dans un même domaine est favorisé. Ces observations ont été confirmées dans des études expérimentales sur des copolymères de type S- $(S/I)_{\text{stat}}$ -I. En augmentant la taille du bloc statistique, l'interphase entre les domaines S et I s'élargit [35-36] et peut même conduire à l'apparition d'une troisième phase de température de transition vitreuse ($T_{g_{\text{int}}}$) intermédiaire entre celle du PS et du PI [35-36,39]. L'augmentation de la largeur interfaciale s'accompagne d'une diminution de T_g du domaine dur en raison d'un phénomène coopératif entre les segments mobiles de l'interphase et ceux du domaine dur. Enfin, l'influence de la séquence des blocs a été étudiée par TEM et SAXS [40] pour des copolymères de type S- $(I/S)_{\text{grad}}$ -I et S- $(S/I)_{\text{grad}}$ -I. L'accroissement du bloc gradient augmente la compatibilité et l'enchaînement des blocs a une grande importance sur la compatibilité. Ainsi, S- $(S/I)_{\text{grad}}$ -I est plus ségrégué que S- $(I/S)_{\text{grad}}$ -I.

Au cours d'études récentes, le groupe de Michler [41-47] a examiné des copolymères SBS (Styrolux, BASF) présentant différentes architectures (linéaires, étoilés, gradient, statistique) décrits sur la Figure 2-11. Ces copolymères contiennent tous une fraction de styrène $w_S=0,74$ sauf LN4 avec $w_S=0,65$. Leur poids moléculaire en nombre est d'environ 100000 g/mol.

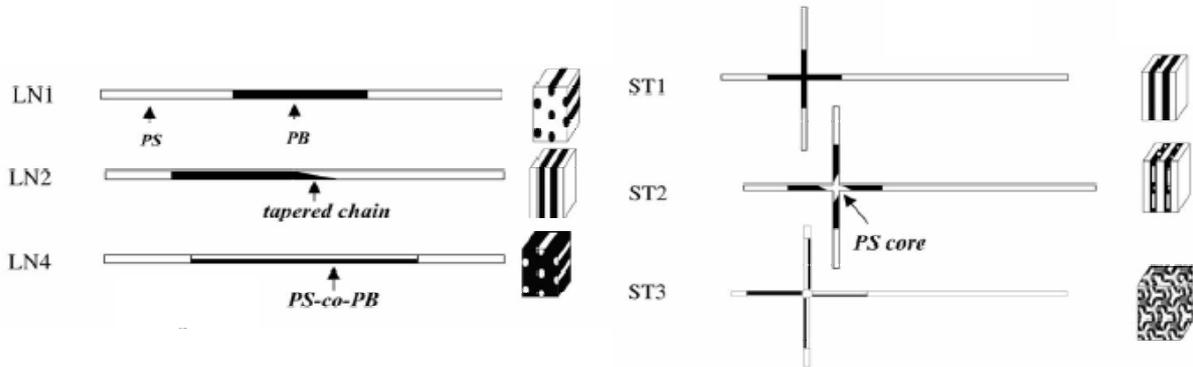


Figure 2-11 : Description des architectures et des morphologies à l'équilibre thermodynamique des copolymères SBS étudiés par le groupe de Michler. LN1=cylindres PB dans PS, LN2=lamelles, LN4=domaines de PS dispersés dans une matrice PB, ST1=lamelles, ST2=lamelles, ST3=morphologie bicontinue [47].

LN1 adopte un arrangement hexagonal de cylindres et se comporte comme le dibloc analogue. La morphologie de LN2 consiste en des lamelles alternées de PS et PB. Les unités styrène présentes dans le bloc gradient contribuent à augmenter le volume effectif de la phase molle et poussent le système vers la symétrie de composition dur/mou. LN4 forme des cylindres de PS dispersés dans la matrice (S-B)_{stat} (noté PS-co-PB sur la Figure 2-11). Les blocs de S pur ayant une fraction volumique $\varphi_S = 0,3$, cette morphologie n'est pas surprenante. ST1 est lamellaire en raison de l'asymétrie (effet co-surfactant qui décale les limites de la phase lamellaire vers des compositions plus riches en S) et de l'incorporation d'une partie des blocs courts S1 dans la phase PB. Il en est de même pour ST2 avec en plus, l'observation de domaines de S pur dans les lamelles molles. Ces inclusions de PS correspondent en fait au cœur de la chaîne (noté PS core) qui est contraint spatialement dans le domaine mou. Enfin, l'incorporation de styrène dans les blocs PS-co-PB de ST3 augmente le volume effectif de la phase molle. La morphologie lamellaire n'est plus stable et la morphologie observée est celle d'un copolymère plus riche en B.

2.5 Les mélanges copolymère/homopolymère

Après avoir brièvement décrit le comportement des copolymères purs, nous nous intéressons maintenant aux mélanges copolymère/homopolymère. Notre étude porte sur les propriétés mécaniques d'un mélange copolymère SBS/homopolystyrène. Nous cherchons à faire le lien entre la structuration de ce système pour des fractions de copolymère variant entre 0 et 100% et les propriétés mécaniques. Pourquoi obtient-on un renforcement de la matrice homopolystyrène quand on ajoute un copolymère SBS ? Quelle est l'influence de la morphologie, du type de copolymère dispersé et de la mise en œuvre ? Pour répondre à ces questions, il est nécessaire de comprendre la structuration des copolymères purs mais aussi des mélanges. La plupart des études portent sur la structuration à l'équilibre thermodynamique. C'est l'objet de la première partie de ce chapitre. Cependant, notre système est plus compliqué puisqu'il est mis en œuvre par extrusion. Le système est amené via le cisaillement en température dans un état hors équilibre. La structuration à l'équilibre thermodynamique nous servira de base pour comprendre l'effet de la mise en œuvre, brièvement exposé en deuxième partie.

2.5.1 Structuration à l'équilibre thermodynamique

Par rapport à un dibloc AB pur, la description du mélange d'un dibloc AB avec un homopolymère A, noté hA, nécessite deux variables indépendantes supplémentaires [2-4,48-50] : la fraction volumique d'homopolymère ϕ_h et le ratio α du poids moléculaire de hA (M_{hA}) par rapport à celui du bloc A dans AB (M_A) : $\alpha = M_{hA}/M_A$. Ces mélanges ont été étudiés selon deux approches : celle où l'on considère la formation, la stabilité et les interactions entre les agrégats d'un copolymère à faible concentration dans une matrice homopolymère hA [51-54], et celle où l'on observe la perturbation et l'évolution de la morphologie d'un copolymère lorsque l'on ajoute un homopolymère [55-61].

Considérons le cas où l'on introduit un copolymère AB dans un homopolymère hA. A très faible concentration, les chaînes de copolymère sont dispersées dans la matrice homopolymère. A une certaine concentration appelée concentration micellaire critique, les chaînes de copolymère s'auto-assemblent pour former des agrégats. Suivant la taille, la composition et la symétrie du copolymère AB d'une part, et la longueur de

l'homopolymère hA d'autre part, les agrégats sont sphériques, cylindriques ou lamellaires. Ils sont constitués d'un cœur riche en blocs B et d'une couronne formée par les blocs A dans lesquels pénètrent des chaînes d'homopolymère hA. La stabilité de la phase micellaire vis-à-vis de l'état homogène résulte d'une compétition entre l'énergie libre des micelles et l'entropie de mélange des micelles, des chaînes libres de copolymère et des chaînes d'homopolymère [51]. La Figure 2-12 représente un agrégat sphérique appelé micelle sphérique de manière schématique ainsi qu'un cliché TEM d'une phase micellaire.

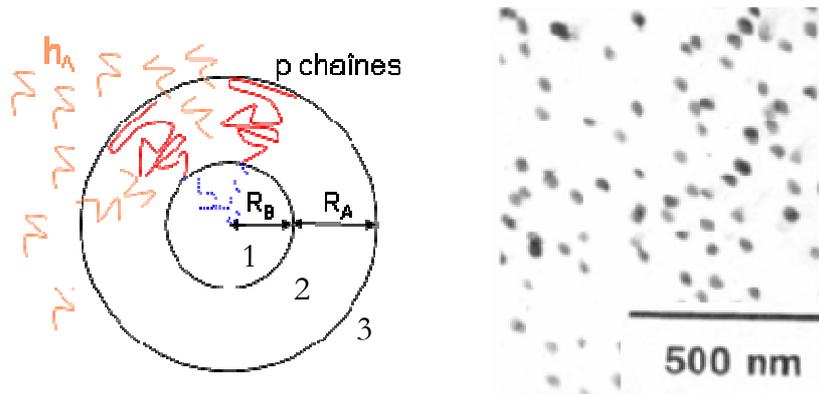


Figure 2-12 : Gauche : Représentation schématique d'une micelle sphérique constituée de p chaînes de copolymère pour un mélange AB/hA. Le cœur comprend p blocs B (région 1) et la couronne p blocs A et des chaînes d'homopolymère hA (région 2). L'extérieur de la micelle est constitué des chaînes d'homopolymère hA mélangées à une très faible proportion de chaînes de copolymère AB (région 3). Droite : Cliché TEM d'un mélange 5/95 en masse d'un copolymère SB symétrique et d'un polystyrène tel que $\alpha=0,4$. Film évaporé d'une solution de toluène, recuit une semaine à 115°C [52].

Le nombre de chaînes par agrégat p et la taille du cœur et de la couronne R_B et R_A résultent d'une compétition entre l'énergie interfaciale A/B qui favorise les gros agrégats et la résistance à l'étirement des blocs qui favorise les petits agrégats [51].

En fonction de la concentration en copolymère, l'asymétrie du copolymère et la longueur des chaînes de l'homopolymère, les séquences de B peuvent se regrouper pour former des structures moins courbées cylindriques ou lamellaires. Les bouts de ces objets courts ont un coût énergétique élevé. Ce sont des zones courbées où les blocs B sont comprimés. Ainsi, les lamelles peuvent se refermer en vésicules. Ces différentes structures sont présentées sur la Figure 2-13.

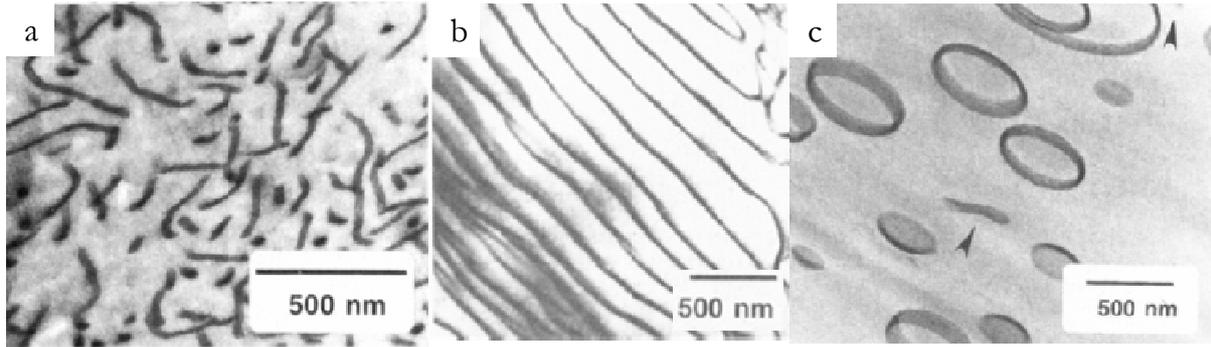


Figure 2-13 : Clichés TEM de mélanges SB/hS. (a) Micelles cylindriques ou vermicelles, mélange 12,5/87,5 d'un copolymère symétrique ($\phi_S=0,47$) tel que $\alpha=0,9$. (b) Agrégats lamellaires, mélange 13/87 d'un copolymère asymétrique ($\phi_S=0,13$) tel que $\alpha=0,2$. (c) Vésicules, mélange 5/95 d'un copolymère asymétrique ($\phi_S=0,13$) tel que $\alpha=0,8$ [52].

Si on continue d'augmenter la concentration du copolymère, en fonction de l'énergie d'interaction entre les agrégats, on obtient une structure ordonnée à longue distance ou une macroséparation de phase. En effet, les interactions à longue distance de Van der Waals attractives entre les cœurs de B favorisent la macroséparation alors que l'entropie de mélange tend à distribuer l'homopolymère de manière uniforme dans le mélange et stabilise les agrégats. On définit une longueur critique N_h^* , fonction du poids moléculaire du copolymère, de sa composition et du paramètre d'interaction χ_{AB} [48].

- Pour les chaînes courtes d'homopolymères telles que $N_{hA} < N_h^*$, l'interaction nette entre les agrégats est répulsive. Les chaînes d'homopolymères hA peuvent pénétrer dans les brosses A du copolymère et augmentent leur étirement, on a alors répulsion entre les agrégats. La structure est ordonnée à longue distance. On parle de régime « brosses mouillées » [62-63]. Lorsque les chaînes d'homopolymère pénètrent vers l'interface du dibloc afin de gagner en entropie de mélange, il y a un gonflement des brosses A du copolymère. Les blocs B doivent se contracter afin de garder une densité constante ce qui réduit la taille des domaines de B. Quand la perte d'entropie conformationnelle liée à la contraction des blocs B est supérieure au coût énergétique nécessaire pour courber l'interface, on observe alors une transition de morphologie comme l'illustre la Figure 2-14 [55,55].

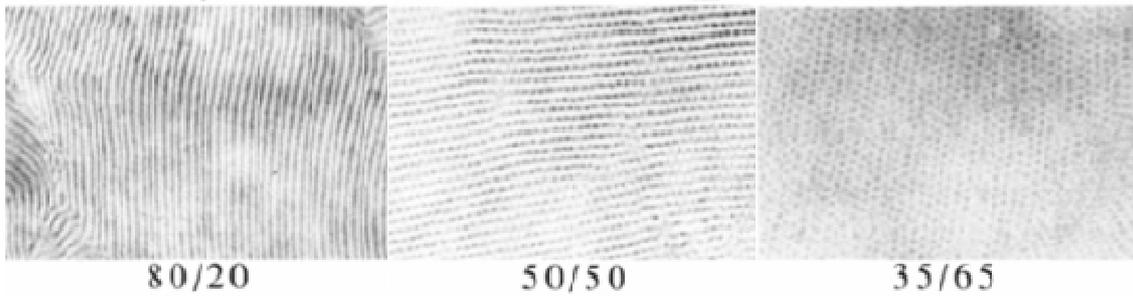


Figure 2-14 : Cliché TEM de mélanges SI/hS 80/20, 50/50 et 35/65. La structure du copolymère symétrique ($\phi_s=0,47$) est gonflée par l'homopolystyrène de faible masse ($\alpha=0,2$). En augmentant la proportion d'homopolystyrène, on observe une transition de morphologie Lamelles→cylindres→sphères. Films obtenus par évaporation d'une solution dans le toluène à 10% en masse ^[57].

- Pour les chaînes longues d'homopolymères telles que $N_{hA} > N_h^*$, l'interaction entre les agrégats est attractive. Les chaînes hA ne peuvent pénétrer les brosses A du copolymère. Elles sont expulsées entre les agrégats de copolymère qui entrent en contact et macroséparent. Deux phases distinctes se forment, l'une presque pure en homopolymère et l'autre en copolymère comme l'illustre la Figure 2-15.

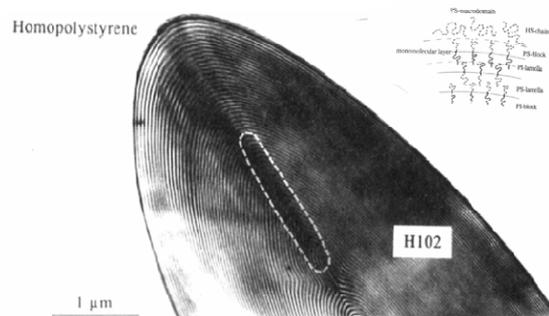


Figure 2-15 : Cliché TEM d'un mélange SI /hS macroséparé. Mélange 40/60 d'un copolymère symétrique ($\phi_s=0,48$) avec un homopolystyrène tel que $\alpha=11,6$. Film obtenu par évaporation d'une solution dans le toluène à 5% en masse ^[59].

- Pour $N_{hA} \approx N_h^*$, on parle de régime « brosses sèches ». Les chaînes d'homopolymère se localisent au centre de la structure microséparée du copolymère ^[55-56]. On a alors gonflement du domaine de A sans modification de la structure de l'interface A/B du copolymère. Pour un copolymère lamellaire, la distance entre les lamelles augmente comme l'illustre la Figure 2-16. L'ordre à longue distance est perdu pour des concentrations en homopolymère élevées.

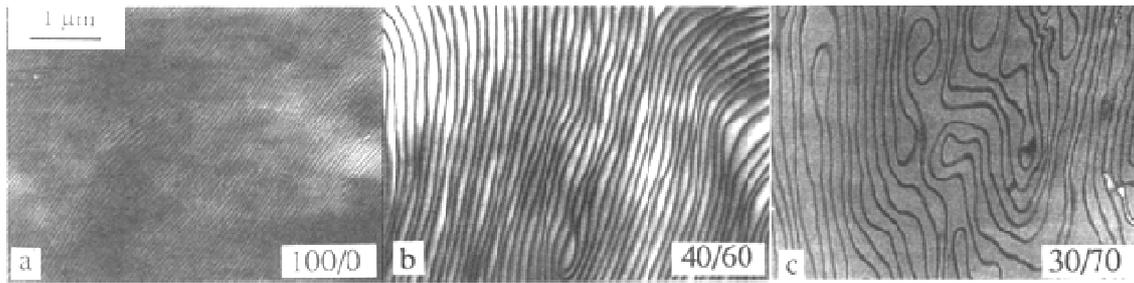


Figure 2-16 : Clichés TEM de mélanges SI/hS 100/0, 40/60 et 30/70. La structure du copolymère symétrique ($\phi_s=0,48$) est gonflée par l'homopolystyrène ($\alpha=1,24$). La structure lamellaire est conservée mais l'ordre à longue distance des lamelles est perdu pour des concentrations élevées en homopolystyrène. Films obtenus par évaporation d'une solution dans le toluène à 5% en masse, recuits 2h à 130°C ^[60].

Concernant les limites de solubilité d'un homopolymère dans la structure microséparée, le Tableau 2-1 résume les observations des principales études sur les copolymères SI ou SB.

Copolymère	Composition copolymère en volume (%S)	χ_N	α	%copolymère dans mélange	Solubilité	Recuit
SI ^A	45	20	0,15-1	50-80	illimitée	Pas de recuit
SI ^B	50	48	1	20-100	illimitée	2h130°C
SB ^C	51	14	1,12-3,5	20-80	<i>Illimitée pour</i> $\alpha=1,12$ $\alpha=1,02$	72h130°C
	49	28	0,6-1,9	20-80		
SI ^D	52	27	0,09-1,37	5-24	Limite non atteinte	7j125°C
SB ^E	13-82	11,5-92	0,09-0,74	5-20	Limite non atteinte	7j115°C

Tableau 2-1 : Solubilités limites de mélanges copolymère/ homopolymère. A ^[55], B ^[60], C ^[61], D ^[56], E ^[53]

Pour un rapport $\alpha \leq 1$, il n'y a pas de limite de solubilité, c'est-à-dire que quelle que soit la composition du mélange, il n'y a pas de macroséparation de phase. Pour $\alpha > 1$, la solubilité limite est d'autant plus faible que le rapport α est élevé.

Enfin, nous ne citerons que deux études concernant les mélanges d'un copolymère comportant un bloc gradient ou statistique avec un homopolymère. Des copolymères de type S-(I/S)_{grad-I} et S-(S/I)_{grad-I} ont permis d'étudier l'influence de la séquence et du type de bloc sur le comportement micellaire ^[64]. Dans les deux cas, en comparaison avec un

dibloc de même taille, le nombre de chaînes p par agrégat et la taille des micelles sont plus faibles.

Laurer et al. [65] ont étudié l'influence d'une interface variable sur des copolymères S-(S/I)_{stat}-I lamellaires en mélange avec un homopolystyrène de faible poids moléculaire ($\alpha=0,4$). Ils ont observé une diminution de la période des lamelles quand la fraction du bloc central statistique augmente. Ceci indique que le système est moins ségrégué et que le bloc statistique permet d'écranter les interactions répulsives entre l'homopolymère et les bouts de chaînes isoprène. Un deuxième effet est l'élargissement et la rigidification de l'interface. Celle-ci est en effet plus difficile à courber en présence du bloc gradient puisqu'il faut davantage d'homopolystyrène pour induire une transition de morphologie.

2.5.2 Influence de la mise en œuvre sur les mélanges

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, il existe un très grand nombre d'études visant à comprendre la structuration des mélanges copolymère/homopolymère à l'équilibre thermodynamique. Cependant, au niveau industriel, les procédés typiques de mise en œuvre, tels que l'extrusion ou l'injection, piègent le système dans un état thermodynamiquement instable [66-67]. En effet, le cisaillement en température d'un mélange fondu permet de disperser un copolymère dans une matrice avec laquelle il n'est pas miscible.

Prenons l'exemple des copolymères possédant un bloc gradient, LN2 ($w_S=0,74$, $M_n=0,82 \cdot 10^5$ g/mol, $I_p=1,15$) et ST2 (ST2, $w_S=0,74$, $M_n=1,1 \cdot 10^5$ g/mol, $I_p=1,69$), étudiés par le groupe de Michler et décrits au §2.4.2. Le mélange de 40% de ces copolymères avec un homopolystyrène de haut poids moléculaire ($M_n=82$ kg/mol, $I_p=2,03$) conduit à une macroséparation de phase à l'équilibre thermodynamique [66-67]. Après extrusion, ST2 est dispersé sous la forme de vermicelles irréguliers dans la matrice polystyrène [68]. Après injection [66-67,69-70], on observe des lamelles alternées copolymère/homopolystyrène orientées dans la direction d'injection (Figure 2-17). Il existe cependant de larges domaines d'homopolystyrène (~400nm de large) ce qui est une indication de la macroséparation du mélange à l'équilibre thermodynamique. Plus le mélange est pauvre en copolymère et plus les domaines de polystyrène sont larges. Ultiment, les lamelles

de copolymère deviennent discontinues et on retrouve une morphologie de vermicelles orientés dans la direction d'injection (mélange 20/80, Figure 2-17 C).

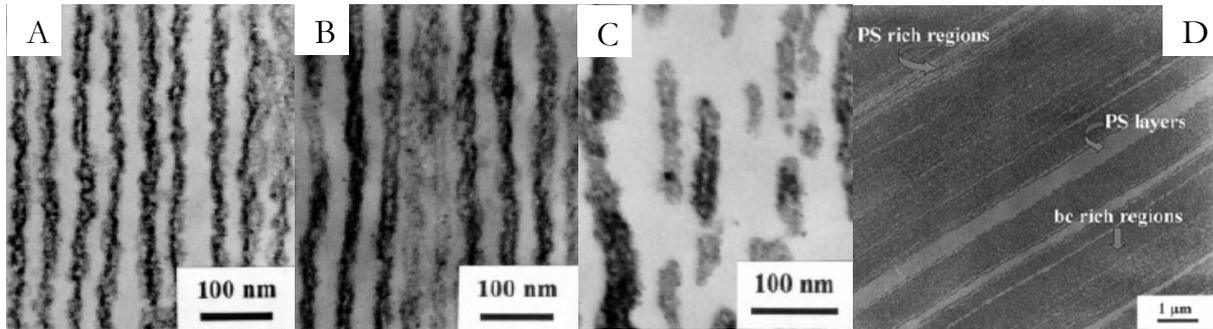


Figure 2-17 : Clichés TEM des mélanges ST2/hS injectés : A(20/80) , B(40/60), C(20/80) en poids ^[69]. D : Cliché TEM à plus faible grossissement du mélange B(40/60). De larges lamelles de hS pur révèlent l'inhomogénéité du mélange ^[70].

Ces observations mettent en évidence la miscibilité induite par le cisaillement. A haute teneur en copolymère, l'homopolystyrène gonfle la structure microséparée du copolymère. Pour des teneurs moins élevées, la structure du copolymère est détruite et se disperse dans la matrice homopolystyrène sous forme d'agrégats de taille et de forme variables.

De nombreuses études concernent l'influence du cisaillement sur le développement de la morphologie de mélanges de polymères immiscibles mais très peu s'intéressent à la destruction de la structure microséparée d'un copolymère en présence d'un homopolymère. Dans le cas de deux polymères immiscibles, la forme et la taille de la phase dispersée est fonction des caractéristiques des matériaux (tension interfaciale, viscosité, élasticité, poids moléculaire), des conditions de mise en œuvre (temps de mélangeage, température, cisaillement, type de mélangeur...) et de la composition du mélange. Par exemple, pour un mélange 50/50, l'état de dispersion est déterminé par le rapport des viscosités ^[71]. La phase la moins visqueuse forme la phase continue et la plus visqueuse, la phase dispersée ce qui minimise l'énergie dissipée. La rupture des gouttes est favorisée par les matrices visqueuses qui transfèrent efficacement la contrainte à la phase dispersée alors que les matrices peu visqueuses se comportent comme un lubrifiant. La morphologie du mélange est gouvernée par la compétition entre deux mécanismes : la rupture des gouttelettes de la phase dispersée et la coalescence de ces mêmes gouttelettes ^[71-79].

La rupture des gouttelettes a été étudiée par Taylor [80] pour une goutte d'un liquide newtonien sous cisaillement simple. Ce modèle basé sur l'équation de Navier-Stokes à faible nombre de Reynolds considère qu'il y a rupture de goutte tant que les forces de cisaillement sont supérieures aux forces interfaciales. Le diamètre minimum des gouttes D est exprimé par :

Eq. 2-2

$$D = \frac{4\Gamma(\eta_r + 1)}{\dot{\gamma}\eta_m(19/4\eta_r + 4)}$$

où Γ est la tension interfaciale, $\dot{\gamma}$ est le cisaillement, η_m est la viscosité de la matrice et η_r est le rapport de la viscosité de la phase dispersée sur celle de la matrice ($\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_m}$). Ce

modèle, en accord avec les expériences pour $0 < \eta_r < 1$, prédit qu'il n'y a pas de rupture de goutte pour $\eta_r > 2,5$. Cependant, il n'est valable qu'à faible concentration de la phase dispersée puisqu'il ne prend pas en compte les interactions entre les gouttelettes de la phase minoritaire, c'est-à-dire qu'il néglige le phénomène de coalescence lors de la collision des gouttelettes. Ce phénomène survient très tôt pour des concentrations aussi faibles que 1% en poids [73]. De plus, il ne prend pas en compte les effets viscoélastiques et tend à sous estimer la taille limite des gouttes. Enfin, l'écoulement dans une extrudeuse possède une composante de cisaillement simple et une composante élongationnelle. Un écoulement élongationnel déforme davantage les particules.

Le mélange de polymères immiscibles conduit donc à une dispersion grossière sans adhésion entre les phases ce qui altère les propriétés mécaniques. De plus, le mélange n'est pas stable thermiquement. Les interactions de Van der Waals attractives entre les agrégats favorisent la macroséparation. Le contrôle et la stabilisation de la morphologie nécessitent l'emploi d'agents compatibilisants [75]. En général, ces compatibilisants sont des copolymères ayant un bloc miscible avec chacun des polymères. Ils peuvent être ajoutés lors du mélange ou générés in-situ par réaction aux interfaces. On parle d'extrusion réactive [77]. Ce type de mélange permet de diminuer la taille de la phase dispersée, d'augmenter l'adhésion particules/matrice et de stabiliser la morphologie du mélange. La formation de gouttelettes plus petites est favorisée par une diminution de la tension interfaciale et la suppression de la coalescence grâce au copolymère ségrégué à l'interface entre les deux homopolymères [74,78]. Plusieurs mécanismes ont été proposés

pour expliquer la suppression de la coalescence. Le premier considère la répulsion stérique entre les brosses du copolymère qui sont comprimées à l'approche de deux gouttelettes [72,79]. Dans le second mécanisme, l'approche de deux gouttelettes engendre un gradient de concentration du copolymère aux interfaces. Ce gradient crée un potentiel de répulsion dérivé de la force de Marangoni, qui s'oppose à la collision des gouttes [74].

Tous ces travaux portent sur des mélanges ternaires de type A/B/AB où la concentration en compatibilisant AB n'excède pas 5% en poids. Dans notre étude, nous mélangeons un copolymère SBS avec un homopolystyrène hS dans les proportions 0-100%. La situation est donc complètement différente. Le copolymère est microséparé ce qui perturbe les propriétés d'écoulement. On ne peut donc s'appuyer sur les travaux mentionnés ci-dessus que de manière qualitative. On peut retenir qu'à l'équilibre thermodynamique, la miscibilité d'un copolymère vis-à-vis d'un homopolymère est contrôlée par la taille, la composition et l'architecture du copolymère d'une part et par la taille de l'homopolymère d'autre part. Lors de la mise en œuvre, les paramètres d'écoulement (viscosité, élasticité...) et de mise en œuvre (température, cisaillement...) modifient la thermodynamique et la cinétique du système. Enfin, lors du refroidissement, le mélange est piégé dans un état hors équilibre. La morphologie du mélange est donc fonction de la miscibilité du système et de la mise en œuvre. La morphologie, la fraction volumique et la composition des hétérogénéités molles vont avoir toute leur importance sur les propriétés mécaniques de l'alliage. C'est le sujet du prochain paragraphe.

3 Renforcement et endommagement du Polystyrène

Dans ce chapitre, nous décrivons d'abord brièvement le comportement d'un polymère amorphe aux grandes déformations. Après avoir eu un aperçu des mécanismes de déformation du polystyrène, nous présentons ensuite les stratégies de renforcement. Enfin, nous abordons le renforcement du polystyrène par des copolymères à blocs de type SBS.

3.1 Les polymères amorphes aux grandes déformations

Les propriétés mécaniques aux grandes déformations d'un polymère amorphe sont dépendantes de la température et de la vitesse de déformation. A basse température

($T < T_g$), le polymère est vitreux et cassant. A haute température ($T > T_g$), il s'écoule comme un liquide viscoélastique. On parle de polymère thermoplastique.

L'essai de traction uniaxiale est un test très répandu pour évaluer les propriétés mécaniques d'un matériau. Il consiste à déformer à vitesse constante une éprouvette. On mesure la contrainte appliquée σ en fonction de la déformation ε . Le matériau sera d'autant plus ductile que l'élongation à la rupture est grande. La contrainte est une force par unité de surface (MPa), la déformation un rapport de longueur (%). La Figure 3-1 décrit les courbes contrainte/élongation d'un polymère amorphe en fonction de la température.

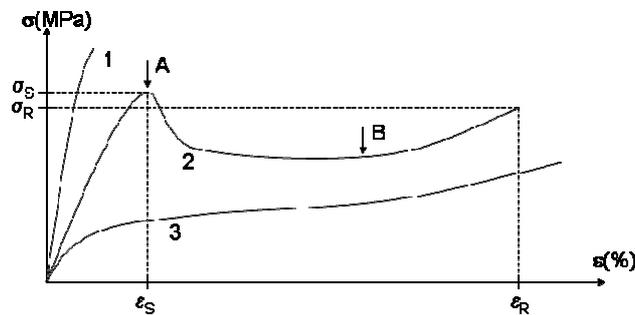


Figure 3-1 : Evolution de la courbe contrainte/déformation pour un polymère en fonction de la température. σ est la contrainte en MPa et ε , la déformation en %. Les indices S et R désignent le seuil de plasticité et la rupture, respectivement.

Le premier type de comportement (courbe 1) est en général obtenu au dessous de la température de transition vitreuse. Le matériau casse à faible déformation, on parle de comportement fragile. Pour $T \cong T_g$ (courbe 2), la contrainte passe par un maximum σ_S correspondant au seuil de plasticité, elle suit un plateau puis augmente jusqu'à la rupture. On parle de comportement ductile. Pour $T > T_g$ (courbe 3), le comportement est de type caoutchoutique.

La pente initiale de chaque courbe permet de déterminer le module d'Young E qui caractérise la rigidité du matériau. En effet, la première partie de la courbe est une région élastique qui obéit à la loi de Hooke $\sigma = E \cdot \varepsilon$. On appelle adoucissement et durcissement les phénomènes apparaissant en A et B sur la courbe 2. Au seuil d'écoulement, le matériau commence à se déformer plastiquement, c'est-à-dire se déforme de manière irréversible. L'adoucissement, en rapport avec les interactions entre les chaînes, est d'autant plus fort que le vieillissement du matériau est prononcé [81]. Il entraîne qu'une région déformée va

pouvoir se déformer à une contrainte plus faible qu'une région non déformée. Il tend donc à localiser la contrainte. Il en résulte la formation d'une striction dont les cols se propagent le long de l'éprouvette à contrainte constante. C'est le plateau d'écoulement plastique. Finalement, à haute déformation, l'orientation des chaînes induit une augmentation de la contrainte appelée durcissement. Ce durcissement est fonction de la densité d'enchevêtrement du polymère.

Lors d'une expérience de traction, l'énergie e par unité de volume fournie à l'échantillon

est donnée par l'aire sous la courbe contrainte/déformation : $e = \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\varepsilon_R} \sigma.d\varepsilon$.

Quand on parle de renforcement d'un polymère, on cherche à maximiser cette énergie absorbée. Le matériau est d'autant plus tenace (ou ductile) que la rupture est retardée. La stratégie consiste à augmenter le volume de matériau participant à la déformation plastique.

3.2 Le renforcement du polystyrène

A température ambiante, le polystyrène a un comportement fragile (courbe 1 de la Figure 3-1). En tension, avant le seuil de plasticité, des microvides apparaissent. Ils donnent naissance à des craquelures microscopiques qui se développent perpendiculairement à la direction de la contrainte principale dans les zones où la concentration de contrainte est maximale (impuretés, fluctuations de densité ou d'épaisseur, rayures, défauts...) [82].

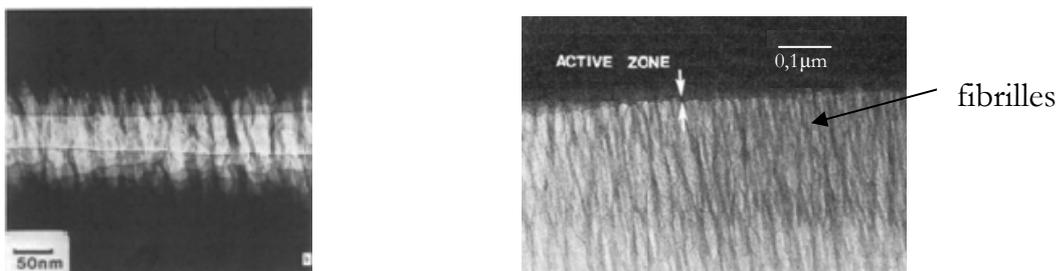


Figure 3-2 : (Gauche) Cliché TEM d'une craquelure dans le polystyrène. La matrice polystyrène est noire et les zones de vides sont blanches [82]. (Droite) Cliché TEM de la structure interne d'une craquelure montrant les fibrilles fortement orientées [83].

Comme le montre la Figure 3-2, ces craquelures, appelées « crazes », sont constituées de fibrilles de 5 à 30 nm de diamètre, fortement étirées et orientées, séparées par du vide. Les

cavités représentent entre 50 et 90 % du volume des crazes et ont une dimension de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière (400-760nm). L'apparition des craquelures se traduit donc par un blanchiment du matériau. 8385

En augmentant la déformation, les craquelures s'ouvrent et s'allongent jusqu'à ce qu'une quantité importante de fibrilles se rompent. Ceci conduit à la rupture macroscopique du matériau pour une déformation de quelques %. La stabilité des fibrilles est d'autant plus grande que le poids moléculaire est élevé [84-85].

En traction uniaxiale à faible vitesse, la courbe contrainte/déformation d'un polymère ductile, comme par exemple, le polycarbonate, est similaire à la courbe 2 de la Figure 3-1. Le matériau se déforme en formant des bandes de cisaillement. Ce sont des régions planes de faible épaisseur mais de grande surface dans lesquelles le matériau subit de fortes déformations par écoulement des chaînes. Comparé au polystyrène, l'adoucissement est plus faible ce qui limite la localisation de la contrainte. De plus, le durcissement est plus élevé. Ainsi, les zones déformées sont stabilisées et la contrainte de formation de microvides n'est pas atteinte. Pour le polystyrène, il serait donc possible de retarder la rupture en diminuant l'adoucissement ou en augmentant le durcissement. Ceci permettrait d'avoir une transition entre le mécanisme de déformation par craquelures et la déformation plastique homogène. La diminution de l'adoucissement revient à abaisser le seuil d'écoulement. Ceci peut être réalisé en augmentant la température [86], par addition de plastifiant [87-88], ou de manière temporaire, par traitement thermique ou mécanique [89-90]. Le durcissement peut être augmenté en réticulant faiblement le polystyrène [91]. Dans toutes ces situations, on cherche donc à éviter la localisation de la contrainte. Cependant, le renforcement est réalisé au détriment d'autres propriétés. Ainsi, la rigidité est fortement abaissée par l'ajout de plastifiant, le polymère n'est pas facilement mis en œuvre s'il est réticulé.

Une deuxième alternative consiste à créer volontairement un grand nombre de crazes. La stratégie est de disperser des inclusions molles dans la matrice rigide. Ces hétérogénéités permettent de créer des concentrations de contrainte qui vont amorcer un grand nombre de crazes (craquelures multiples) ou de bandes de cisaillement et augmenter ainsi le volume de matériau participant à la déformation plastique. La première voie de

renforcement du PS consiste à polymériser en masse un mélange de styrène et de polybutadiène de haut poids moléculaire. Ce procédé conduit à la dispersion de particules molles contenant des inclusions de PS dans une matrice d'homopolystyrène. Ces particules jouent le rôle d'initiateurs de crazes, en créant des concentrations de contraintes à leur équateur, mais aussi terminateurs de crazes quand leur taille est suffisamment élevée [92-95]. Ce composite appelé HIPS (High Impact Polystyrene) présente ainsi un bon compromis entre rigidité et ténacité mais il n'est pas transparent. En effet, en raison de la différence des indices de réfraction polybutadiène/polystyrène ($n_D^{25}(PB_{13})=1,515$ et $n_D^{20}(PS)=1,591$ [96]) et de la taille des particules supérieure à la longueur d'onde de la lumière blanche, le matériau diffracte la lumière visible et il est opaque et blanc. Il serait possible de remédier à ce problème en remplaçant le polybutadiène par un élastomère ayant le même indice optique que le polystyrène mais un tel matériau n'existe pas.

Pour palier ce problème, les inclusions molles de polybutadiène doivent être dispersées à une échelle de taille plus petite. Ceci est rendu possible grâce à la nanostructuration des copolymères à blocs. Ces matériaux sont parfaitement transparents en raison de la taille des domaines microséparés de l'ordre de 5 à 50nm. En jouant sur la composition, la taille, la structure et l'architecture des chaînes de copolymère, sur la composition du mélange homopolystyrène/copolymère mais aussi sur les conditions de mise en œuvre, on obtient des matériaux ayant des propriétés mécaniques allant de celles d'un élastomère à celles d'un matériau dur et cassant. La partie qui suit vise à décrire les mécanismes de déformation des copolymères styrène/butadiène purs et en mélange avec le polystyrène.

3.3 Mécanismes de déformation des alliages nanostructurés

3.3.1 Les copolymères purs

Influence de la morphologie

Koltisko et al. [97] ont étudié les mécanismes de déformation de copolymères SBS symétriques de morphologie sphérique. Comparés à des diblocs sphériques ou cylindriques où la cavitation a lieu dans les domaines mous [98], l'initiation des craquelures

aurait lieu dans la matrice polystyrène. Ceci en raison de la densité plus élevée de bouts de chaînes PS qui diminue la contrainte de cavitation. Il est en effet d'autant plus difficile de créer un vide que le rapport surface/volume est élevé, la cavitation des sphères de PB de 40nm requerrait davantage d'énergie.

Des études sur des morphologies lamellaires présentant une orientation isotrope ont montré que, passé le seuil d'écoulement, les lamelles adoptent une morphologie « chevron » [99-100]. Une fois orientées, les lamelles se déforment plastiquement sans changer d'axe. A de plus grandes déformations, les domaines de PS se fragmentent et on observe une morphologie plus chaotique constituée de domaines de PS rompus dispersés dans la matrice molle. Les domaines de PS se comportent alors comme des charges et le matériau présente une élasticité caoutchoutique. Cette rupture des domaines est en effet réversible puisqu'on retrouve la structure initiale par chauffage. On parle de transition « plastic-to-rubber ».

Ces mécanismes ont été confirmés par Cohen et al. [101] sur des échantillons presque monograins. Les courbes de traction sont présentées sur la Figure 3-3.

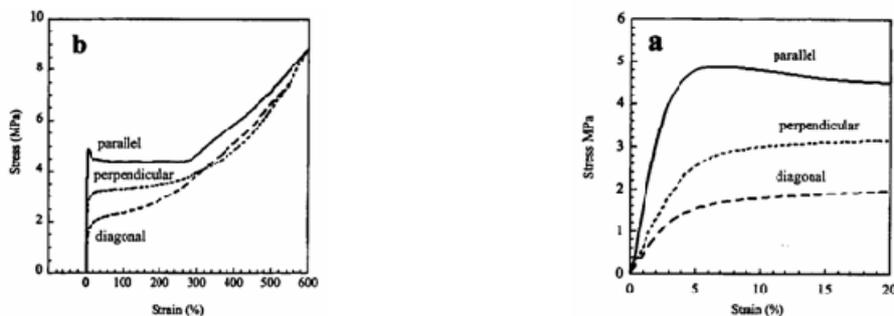


Figure 3-3 : Courbes de traction contrainte/déformation de copolymères SBS ayant une morphologie lamellaire orientée. Etirement parallèle, perpendiculaire et à 45° (=diagonal) de l'axe des lamelles. [101]

Le mécanisme de déformation et le module d'Young dépendent de l'orientation des lamelles par rapport à la direction d'étirement. Pour les modules d'Young, on a $E_{diag} < E_{perp} < E_{para}$. Un étirement parallèle aux lamelles conduit à la formation d'une striction au seuil de plasticité. Les cols de cette striction se propagent alors à contrainte constante tout le long de l'éprouvette. Une déformation perpendiculaire conduit à une striction dans une seule dimension. Ce phénomène est lié aux défauts dans la structure

lamellaire. En effet, après recuit, les lamelles ne présentent plus de défauts et le matériau se déforme de manière homogène [102]. Les lamelles orientées en diagonal se déforment aussi de manière homogène.

Lors d'un étirement parallèle, les lamelles de PS se rompent comme le schématise la Figure 3-4 gauche.

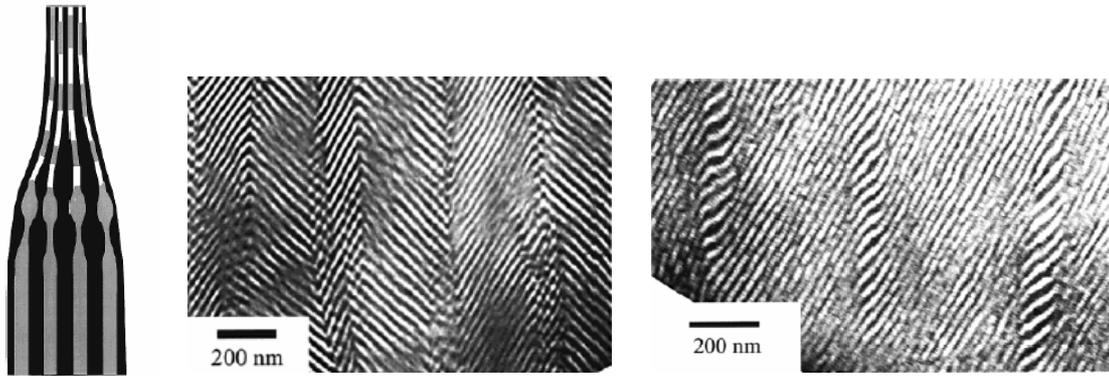


Figure 3-4 : (Gauche) Fragmentation des lamelles de PS lors d'un étirement parallèle aux lamelles. Noir : PB, gris : PS, blanc : vide. Cette déformation microscopique se traduit par l'apparition d'une striction au niveau macroscopique. (Milieu) Morphologie chevron qui se développe lors d'un étirement perpendiculaire aux lamelles. A plus grande déformation, les lamelles se rompent au niveau des joints. Les fragments s'orientent alors dans la direction d'étirement (Droite) Apparition de bandes de kink lors de l'étirement diagonal des lamelles. A plus grande déformation, des vides apparaissent au niveau des lamelles orientées perpendiculairement à la direction d'étirement. Les renforts de PS dispersés sont au début de grande taille et vont subir de nouvelles fragmentations à plus grande déformation [101].

Un étirement perpendiculaire conduit à la formation d'une morphologie chevron sans modification de la période lamellaire. A 45°C, des bandes de kink se forment. Pour ces deux types d'orientation, des vides se forment aux grandes déformations comme l'illustre la Figure 3-5.

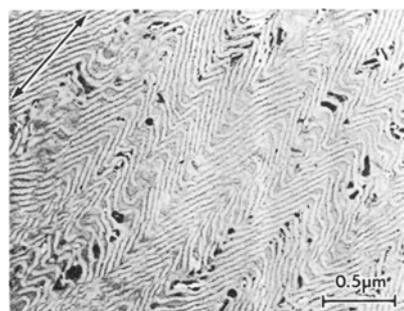


Figure 3-5 : Structure chevron avec cavitation dans la phase PB d'un copolymère SBS (K-resin) obtenu par compression/refroidissement rapide. La direction d'étirement est perpendiculaire à l'orientation initiale des lamelles. [103]

Quelle que soit l'orientation, à très grande déformation ($\sim 600\%$), les morphologies sont similaires. On a une matrice de polybutadiène très étirée dans laquelle sont dispersés des renforts vitreux orientés dans la direction d'étirement. Les courbes de tractions se confondent alors comme l'indique la Figure 3-3.

3.3.1.1 Influence de l'architecture du copolymère

Des études sur des copolymères multiblocs ont mis en évidence l'importance des configurations ponts sur les propriétés mécaniques. Plus le copolymère comporte de blocs et plus les domaines sont pontés. Pour des longueurs de chaînes constantes, un multibloc $(AB)_n$ lamellaire voit son module, son seuil de plasticité et son élongation à la rupture augmenter avec n [104]. Ceci en raison de la diminution des bouts de chaînes dans chaque domaine et la présence de ponts entre les domaines. De même, lors de la comparaison d'un tribloc avec un pentabloc de même morphologie, le pentabloc est plus ductile [105-106]. Le tribloc se déforme par craquelures alors que le pentabloc se déforme par craquelures et bandes de cisaillement. Les ponts s'opposeraient à la formation de trous et donc à la formation de craquelures.

L'utilisation de copolymères de type $S-(S/I)_{\text{stat}}-I$ où la fraction du bloc central statistique varie a permis d'étudier l'influence de la largeur interfaciale sur des morphologies sphériques [107]. La transition progressive entre les particules molles et la matrice rigide aurait pour effet de diminuer la concentration de contrainte ce qui réduirait la formation des crazes et induirait davantage d'écoulement plastique. Ainsi, le blanchiment des échantillons en tension qui indique l'apparition de crazes, apparaît à de plus grandes déformations quand la fraction du bloc central augmente. De même, l'élongation à la rupture en tension augmente indiquant une plus grande ténacité et de meilleures propriétés d'impact. Ce même argument, à savoir que l'interphase permet de transférer de manière plus douce la contrainte entre les domaines durs et mous est évoqué dans une étude sur des copolymères $S-(I/S)_{\text{gradient}}-S$ [108].

Michler et al. [41-47] ont étudiés les propriétés mécaniques des copolymères SBS (Styrolux, BASF) dont les architectures et les morphologies d'équilibre sont présentées au §2.4.2, Figure 2-11. Ces copolymères présentent en traction un comportement très variable. Les courbes de traction correspondantes sont présentées sur la Figure 3-6.

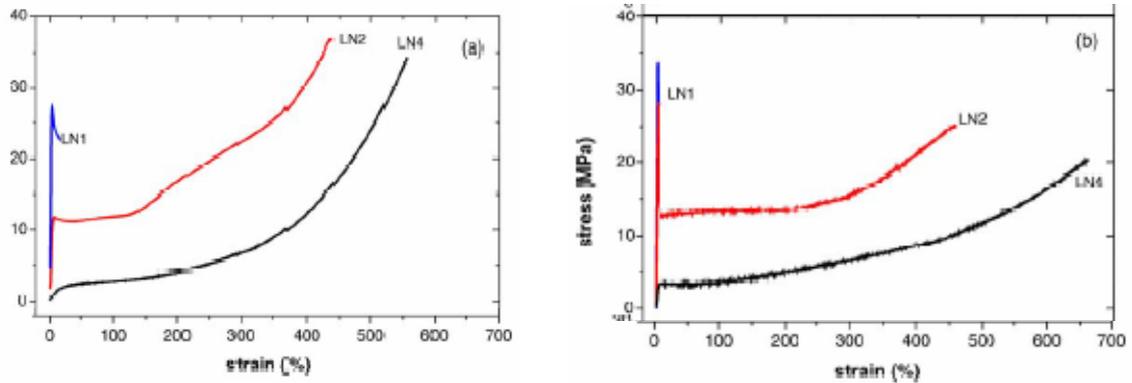


Figure 3-6 : Courbes de traction contrainte/déformation des copolymères linéaires SBS préparés par évaporation de solvant (a), ou injectés (b) [47].

En comparaison avec les évaporations de solvant, les échantillons préparés par injection présentent un seuil d'écoulement plus élevé dû à l'orientation des microstructures dans la direction d'injection et un adoucissement beaucoup plus élevé.

- Le copolymère linéaire symétrique LN1 casse prématurément ($\varepsilon_R < 20\%$) quelle que soit la mise en œuvre. Il correspond à une morphologie cylindrique. L'échantillon injecté présente une morphologie de cylindres orientés dans la direction d'étirement. Le module de Young est donc plus élevé comparé à l'échantillon obtenu par évaporation de solvant. Cet échantillon blanchit en se déformant ce qui indique la formation de microvides et un mécanisme de déformation par crazing.
- Le copolymère gradient asymétrique LN2 de morphologie lamellaire est beaucoup plus ductile. Des clichés TEM des structures déformées sont présentés sur la Figure 3-7. Il présente un seuil d'écoulement après lequel une striction se forme.

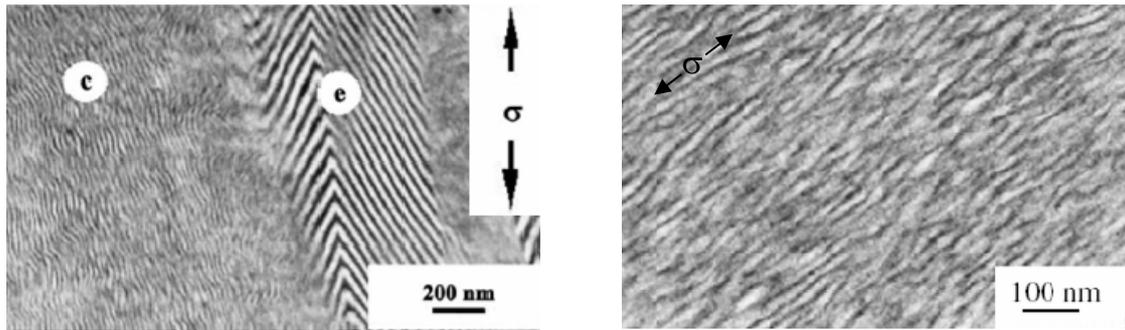


Figure 3-7 : Clichés TEM du copolymère gradient asymétrique LN2 déformé. (Gauche) Déformation de l'échantillon obtenu par évaporation de solvant. Les grains orientés perpendiculairement à la direction d'étirement présentent une morphologie chevron. Ceux orientés parallèlement présentent une dispersion de fragments de PS dans la matrice PB. (Droite) Structure déformée de l'échantillon injecté. On retrouve la dispersion des fragments de PS dans la matrice PB. ^[47]

Pour l'échantillon obtenu par évaporation de solvant, on a des mécanismes de déformation similaires à ceux décrits par Argon et al. ^[101]. Les grains orientés perpendiculairement à la direction d'étirement présentent une morphologie chevron sans modification de la période lamellaire. Les grains parallèles sont déformés plastiquement ce qui s'accompagne d'une diminution de la période. Les chaînes de PS s'orientent pour $\varepsilon_R > 100\%$ ce qui correspond au début du durcissement. L'orientation des chaînes commence donc après la fragmentation des lamelles de PS. Le plateau d'écoulement plastique de l'échantillon injecté s'étend à une plus grande déformation ($\varepsilon_R \cong 250\%$). Cet échantillon présente une morphologie lamellaire orientée dans la direction d'injection. On retrouve bien le comportement d'un matériau lamellaire déformé parallèlement à l'orientation des lamelles ^[101]. La morphologie est complètement détruite après déformation. On observe des fragments de PS étirés et dispersés dans la matrice PB.

- Le copolymère symétrique comprenant un bloc central statistique LN4 a un comportement similaire à un élastomère thermoplastique. Il n'a pas de seuil d'écoulement bien défini. C'est majoritairement la phase molle PB-co-PS qui s'oriente en raison de son module plus faible et de son rôle de matrice. A grande déformation, les domaines de PS sont fragmentés et dispersés dans la matrice molle.

- Les copolymères étoilés ST2 et ST3 présentent un comportement similaire à LN2. ST1 qui ne comporte ni bloc gradient ni bloc statistique casse à 110% lorsqu'il est injecté. L'observation de clichés TEM de l'échantillon déformé montre que les lamelles ne sont pas déformées plastiquement comme c'est le cas pour LN2. De larges craquelures traversent les domaines. La présence d'un bloc statistique ou gradient a donc une grande influence sur la capacité des lamelles à se déformer plastiquement. Un copolymère LN3 linéaire et asymétrique comportant un bloc central statistique présente à l'équilibre une morphologie bicontinue similaire à celle de ST3. La structure déformée est la même que celle de LN2.

3.3.2 Les mélanges homopolymère/copolymère

Le comportement mécanique des copolymères SBS décrits ci-dessus a été étudié en mélange avec un polystyrène ($M_n=82600$ g/mol, $I_p=2,3$) [41,47,66-70]. Les morphologies des mélanges injectés avec ST2 sont présentées au §2.5.2, Figure 2-17. Elles correspondent à des lamelles alternées copolymère/homopolystyrène orientées dans la direction d'injection pour les mélanges riches en copolymère et à des vermicelles distribués dans la matrice polystyrène pour les mélanges pauvres.

Les courbes de traction contrainte/déformation de ces mélanges sont présentées sur la Figure 3-8 gauche. Le seuil d'écoulement et le module d'Young augmentent d'autant plus que la fraction de PS est élevée. L'ajout de 20% en poids de PS diminue de manière spectaculaire l'élongation à la rupture puisqu'on passe de 257 à 34%. Jusqu'à 40% de PS, les échantillons blanchissent de manière homogène indiquant l'apparition de craquelures. Pour des fractions plus élevées de PS, la déformation est très localisée et l'échantillon ne blanchit que sur une faible portion de l'éprouvette.

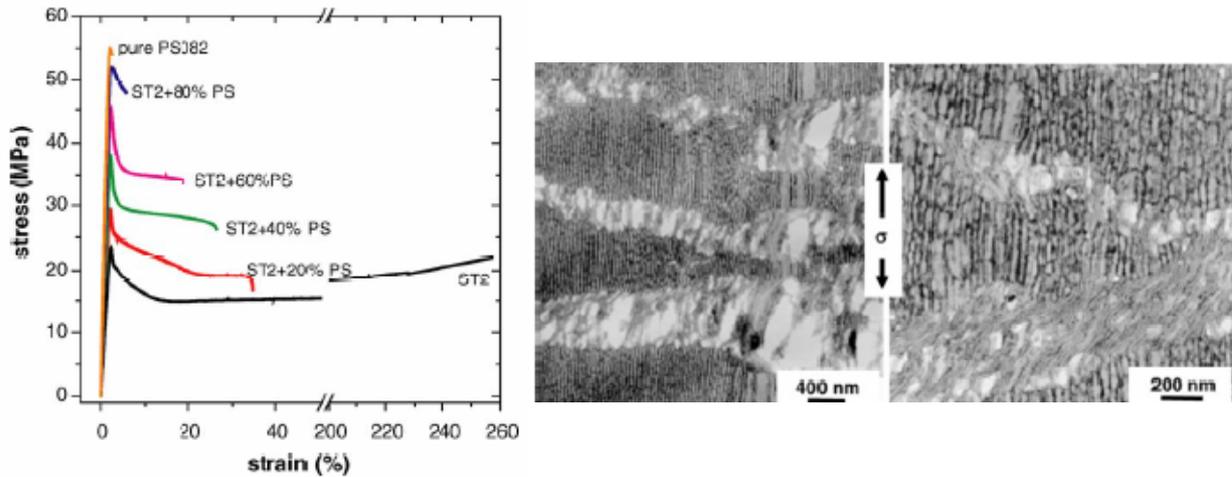


Figure 3-8 : (Gauche) Courbes de traction contrainte/déformation ($v=50\text{mm/min}$) des mélanges injectés ST2/PS. (Droite) Cliché TEM d'une zone déformée par crazing du mélange ST2/PS 80/20. ^[47]

La chute d'élongation à la rupture lorsque l'on ajoute 20% de PS est interprétée en terme de changement de mécanisme de déformation. On passerait d'une déformation plastique homogène des lamelles de PS à la formation de crazes comme l'illustre la Figure 3-8 droite. Cette transition aurait lieu pour une épaisseur des lamelles de polystyrène d'environ 30nm ^[67] comme illustré sur la Figure 3-9.

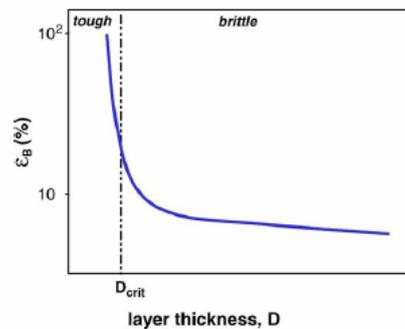


Figure 3-9 : Evolution de l'élongation à la rupture en fonction de l'épaisseur des ligaments de PS. Mélanges injectés du copolymère étoilé à gradient ST2 avec un homopolystyrène. Les mélanges présentent une morphologie de lamelles alternées copolymère/homopolystyrène orientées dans la direction d'injection pour les mélanges riches en copolymère et des vermicelles distribués dans la matrice polystyrène pour les mélanges pauvres ^[67].

Cette notion d'épaisseur critique de ligament au dessous de laquelle le PS devient ductile est à mettre en relation avec la grande déformation des fibrilles à l'intérieur des crazes. Ainsi, pour des feuillets PS/PE obtenus par coextrusion ^[109], une transition de mécanisme

a été observée lorsque l'épaisseur des lamelles de PS est inférieure au micromètre. De même, Lin et Yang [110] ont observé une superplasticité de films de polystyrène (d'épaisseur $\sim 100\text{nm}$) quand ceux-ci sont en sandwich entre deux films ductiles de PPO. Cette superplasticité est fonction de l'épaisseur des films de PPO. Par ailleurs, en dispersant des particules caoutchoutiques n'adhérant pas à la matrice PS, une transition fragile/ductile a lieu pour une épaisseur critique de ligaments de 50nm [111]. Cette épaisseur critique de ligaments est fonction de la densité d'enchevêtrement du matériau [112]. Les particules n'adhérant pas à la matrice, elles sont analogues à des vides dispersés dans la matrice. Enfin, van Melick et al. [113] ont trouvé par simulation une transition fragile/ductile pour le polystyrène pour une épaisseur critique de ligaments de 15nm entre des vides.

Toutes ces études convergent vers l'existence d'une épaisseur de ligament critique pour laquelle le polystyrène devient ductile.

4 Position de l'étude

Nous avons vu que la structuration d'un copolymère est fonction de sa taille, de sa composition, de l'architecture de ses blocs et de la mise en œuvre. En mélange, la taille de l'homopolymère et la composition du mélange sont deux paramètres supplémentaires. La nanostructuration du copolymère conduit, en pur ou en mélange, à un alliage hétérogène. Les propriétés mécaniques sont étroitement liées à la morphologie de cet alliage mais aussi à la composition des domaines. En effet, des copolymères d'architecture variable peuvent conduire au même type de morphologie sans pour autant présenter le même comportement lors d'un test de traction.

Les copolymères que nous étudions ont des propriétés particulières liées à la présence du bloc gradient et à l'asymétrie entre les blocs terminaux de polystyrène. D'après l'étude bibliographique, on peut retenir que pour un tribloc ABA, l'asymétrie modifie la courbure spontanée du copolymère et décale les limites de stabilité des morphologies vers de plus grandes fractions en A. La présence d'un bloc gradient ou statistique diminue la ségrégation entre les blocs et tend à favoriser le mélange des monomères A et B à

l'interface ou au sein même des domaines microséparés. Le diagramme de phase est alors décalé.

Dans notre étude, des triblocs linéaires modèles sont synthétisés afin de pouvoir étudier l'influence de l'architecture sur la structuration. Le suivi cinétique des synthèses permet de décrire le profil de composition et de quantifier l'asymétrie de chaque copolymère. Quatre copolymères modèles sont utilisés : deux copolymères asymétriques à gradient de composition, l'un riche et l'autre pauvre en styrène statistique, un copolymère bloc asymétrique et un copolymère bloc symétrique. L'étude de leur structuration permet de découpler l'influence de la présence du bloc à gradient de composition de celle de l'asymétrie. Après avoir compris comment s'arrangent les chaînes au sein de la structure microséparée, le profil de composition des microdomaines est évalué par une modélisation des propriétés mécaniques aux faibles déformations.

Ces copolymères sont ensuite étudiés en mélange avec des homopolystyrènes de masses moléculaires variables. Les mélanges avec des homopolystyrènes de faibles masses, synthétisés par voie radicalaire contrôlée, permettent de compléter l'étude sur la structuration des copolymères. Avec les homopolystyrènes industriels de poids moléculaire élevé, les mélanges sont macroséparés à l'équilibre thermodynamique. Le cisaillement permet d'obtenir une dispersion fine. Les propriétés mécaniques et optiques sont alors reliées à cet état de dispersion lui-même fonction des conditions de mise en œuvre.

Références

1. Ajdari, A., Leibler, L., 1991, *La Recherche*, 22, 732.
2. Hamley, I.W., 1998, *The Physics of Block Copolymers*, OXFORD U. P., Oxford, England.
3. Bates, F. S., Fredrickson, G. H., 1999, *Physics today*, 52, 32.
4. Ruzette, A.V., Leibler, L., 2005, *Nature materials*, 4, 19.
5. Russell, T.P., Hjelm, R.P., Seeger, P.A., 1990, *Macromolecules*, 23, 890.
6. Leibler, L., 1980, *Macromolecules*, 13, 1602.
7. Matsen, M.W., Bates, F.S., 1996, *Macromolecules*, 29, 1091.
8. Fredrickson, G.H., Helfand, E., 1987, *J. Chem. Phys.*, 87, 697.
9. Matsen, M.W., Thompson, R.B., 1999, *J. Chem. Phys.*, 111, 15, 7139.
10. Matsen, M.W., 2000, *J. Chem. Phys.*, 113, 13, 5539.
11. Mayes, A.M., Olvera de la cruz, M., 1989, *J. Chem. Phys.*, 91, 11, 7228.
12. Kok, C., 2002, *On the phase behavior of polydisperse copolymers*, Rijksuniversiteit Groningen, Section 2, 43.
13. Aksimentiev, A., Holyst, R., 1999, *J. Chem. Phys.*, 111,5, 2329.
14. Helfand, E., Wasserman, Z.R., 1976, *Macromolecules*, 9, 879.
15. Semenov, A.N., 1985, *Sov. Phys. JETP*, 61, 733.
16. Zhulina, E.B., Birshtein, T.M., 1991, *Polymer*, 32, 1299.
17. Hashimoto, T. Shibayama, M., Kawai, H., 1980, *Macromolecules*, 13, 1237.
18. Gehlsen, M.D., Almdal, K.C., Bates, F., 1992, *Macromolecules*, 25, 939.
19. Matsen, M.W., Schick, M., 1994, *Macromolecules*, 27,187.
20. Mai, S.-M., Mingvanish, W., Turner, S.C., Chaibundit, C., Fairclough, J.P.A., Heatley, F., Matsen, M.W., Ryan, A.J., Booth, C., 2000, *Macromolecules*, 33, 5124.
21. Shi, A.-C., Noolandi, J., 1994, *Macromolecules*, 27, 2936.
22. Matsen, M.W., 1995, *J. Chem. Phys.*, 103, 3268.
23. Kane, L., Satkowski, M.M., Smith, S.D., Spontak, R.J., 1996, *Macromolecules*, 29, 8862.
24. Hashimoto, T., Yamasaki, S., Koizumi, S., Hasegawa, H., 1993, *Macromolecules*, 26, 2895.

25. Yamaguchi, D., Hashimoto, T., 2001, *Macromolecules*, 34, 6495.
26. Hashimoto, T., Yamauchi, K., Yamaguchi, D., Hasegawa, H., 2003, *Macromol. Symp.*, 201, 65.
27. Court, F., Hashimoto, T., 2001, *Macromolecules*, 34, 2536.
28. Court, F., Hashimoto, T., 2002, *Macromolecules*, 35, 2566.
29. Birshstein, T.M., Liatskaya, Y.V., Zhulina, E.B., 1990, *Polymer*, 31, 2185.
30. Lovisi, H.R., Nicolni, L.F., Martins, M.L.S., de Macedo, C.M.B., Ferreira, A.A., 1996, *Abstracts of papers of the ACS*, 212, 692.
31. Lefebvre, M.D., Olvera de la Cruz, M., Shull, K.R., 2004, *Macromolecules*, 37, 1118.
32. Tsukahara, Y., Nakamura, N., Hashimoto, T., Kawai, H., 1980, *Polymer Journal*, 12,455.
33. Hashimoto, T., Tsukahara, Y., Tachi, K., Kawai, H., 1983, *Macromolecules*, 16, 648.
34. Kraus, G., Rollmann, K.W., 1976, *J. of Polym. Sc., Part B*, 14, 1133.
35. Annighöfer, F., Gronski, W., 1983, *Colloid and Polymer Sci.*, 1983, 261, 15.
36. Gronski, W., Annighöfer, F., Stadler, R., 1984, *Makromolekul. Chem.*, 6, 141.
37. Zielinski, J.M., Spontak, R. J., 1992, *Macromolecules*, 25, 5957.
38. Kane, L., Spontak, R. J., 1994, *Macromolecules*, 27, 1267.
39. Samseth, J., Spontak, R.J., Smith, S.D., Ashraf, A., Mortensen, K., 1993, *Journal de Physique I*, 3, 59.
40. Hodrokoukes, P., Floudas, G., Pispas, S., Hadjichristidis, N., 2001, *Macromolecules*, 34, 650.
41. Adhikari, R., 2001, *phD Thesis*, University of Halle-Wittenberg.
42. Huy, T.A., Hai, L.H., Adhikari, R., Weidish, R., Michler, G.H., Knoll, K., 2003, *Polymer*, 44, 1237.
43. Huy, T.A., Adhikari, R., Michler, G.H., 2003, *Polymer*, 44, 1247.
44. Adhikari, R., Michler, G.H., R., Huy, T.A., Ivankova, E.M., Godehardt, R., Lebek, W., Knoll, K., 2003, *Macromol. Chem. Phys.*, 204, 488.
45. Adhikari, R., Godehardt, R., Lebek, W., Goerlitz, S., Michler, G.H., Knoll, K., 2004, *Macromol. Symp.*, 214, 173.
46. Adhikari, R., Huy, T.A., Buschnakowski, M., Michler, G.H., Knoll, K., 2004, *New Journal of Physics*, 6, 28.
47. Adhikari, R., Michler, G.H., 2004, *Prog. Polym. Sci.*, 29, 949.

48. Semenov, A.N., 1993, *Macromolecules*, 26, 2273.
49. Matsen, M.W., 1995, *Macromolecules*, 28, 5765.
50. Janert, P.K., Schick, M., 1998, *Macromolecules*, 31, 1109.
51. Leibler, L., Orland, H., Wheeler, J.C., 1983, *J. Chem. Phys.*, 79, 3550.
52. Kinning, D.J., Winey, K. I., Thomas, E.L., 1988, *Macromolecules*, 21, 3502.
53. Kinning, D.J., Thomas, E.L., 1989, *J. Chem. Phys.*, 90, 5806.
54. Kinning, D.J., Thomas, E.L., Fetters, L.J., 1991, *Macromolecules*, 24, 3893.
55. Hashimoto, T., Tanaka, H., Hasegawa, H., 1990, *Macromolecules*, 23, 4378.
56. Winey, K. I., Thomas, E.L., Fetters, L.J., 1991, *Macromolecules*, 24, 6182.
57. Tanaka, H., Hasegawa, H., Hashimoto, T., 1991, *Macromolecules*, 24, 240.
58. Mayes, A.M., Russell, T.P., Satija, S.K., Majkrzak, C.F., 1992, *Macromolecules*, 25, 6523.
59. Koizumi, S., Hasegawa, H., Hashimoto, T., 1994, *Macromolecules*, 27, 6532.
60. Koizumi, S., Hasegawa, H., Hashimoto, T., 1994, *Macromolecules*, 27, 7893.
61. Jeon, K.-J., Roe, R.J., 1994, *Macromolecules*, 27, 2439.
62. Gennes, P.G., 1980, *Macromolecules*, 13, 1069.
63. Leibler, L., 1988, *Macromol. Symp.*, 16, 1.
64. Hadjichristidis, P., Pispas, S., Hadjichristidis, N., 2002, *Macromolecules*, 354, 834.
65. Laurer, J.H., Smith, S.D., Samseth, J., Mortensen, K., Spontak, R.J., 1998, *Macromolecules*, 31, 4975.
66. Huy, T.A., Adhikari, R., Lüpke, TH., Michler, G.H., Knoll, K., 2004, *Polym. Eng. Sc.*, 44, 1534.
67. Michler, G.H., Adikari, R., Lebek, W., Goerlitz, S., Weidish, R., Knoll, K., 2002, *J. Appl. Pol. Sci.* 85, 683.
68. Knoll, K., Niessner, N., 1998, *Macromol. Symp.*, 132, 231.
69. Ivankova, E.M., Adhikari, R., Michler, G.H., Weidish, R., Knoll, K., 2003, *J. of Polym. Sc., Polym.Phys. Ed.*, 41, 1157.
70. Adhikari, R., Michler, G.H., Goerlitz, S., Knoll, K., 2004, *J. Appl. Pol. Sci.*, 92, 1208.
71. Barlow, J.W., Paul, D.R., 1981, *Polym. Eng. Sci.*, 21, 985.
72. Sundararaj, U., Macosko, C. W., *Macromolecules*, 1995, 28, 2647.
73. Beck Tan, N.C., Tai, S.-K., Briber, R.M., 1996, *Polymer*, 37, 3509.
74. Milner, S.T., Xi, H., 1996, *J. Rheology*, 40, 663.

75. Koning, C., van Duin, M., Pagnoulle, C., Jerome, R., 1998, *Prog. Polym. Sci.*, 23, 707.
76. Everaert, V., Aerts, L., Groeninckx, G., *Polymer*, 1999, 40, 6627.
77. Macosko, C.W., 2000, *Macromol. Symp.*, 149, 171.
78. van Puyvelde, P., Velankar, S., Moldenaers, P., 2001, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 6, 457.
79. Lyu, S., Jones, T.D., Bates, F.S., Macosko, C.W., 2002, *Macromolecules*, 35, 7845.
80. Taylor, G.I., 1934, *Proc. R. Soc.*, 146, 501.
81. Meijer, E.H., Govaert, L.E., 2003, *Macromol. Chem. Phys.*, 204, 274.
82. Kramer, E.J., *Adv. Polym. Sci.*, 1983, 52/53, 1.
83. Berger, L.L., Kramer, E.J., 1987, *Macromolecules*, 20, 1980.
84. Yang, A.C.-M., Kramer, E.J., Kuo, C.C., Phoenix, S.L., 1986, *Macromolecules*, 19, 2020.
85. Argon, A.S., Salama, M.M., 1977, *Phil. Mag.*, 36, 1217.
86. Donald, A.M., *J. of Mater. Sc.*, 1985, 20, 2630.
87. Donald, A.M., Kramer, E.J., 1982, *Polymer*, 23, 461.
88. Creton, C., Halary, J.-L., Monnerie, L., 1998, *Polymer*, 40, 199.
89. van Melick, H.G.H., 2002, *phD Thesis*, Technische Universiteit Eindhoven.
90. Govaert, L.E., van Melick, H.G.H., Meijer, H.E.H., 2001, *Polymer*, 42, 1271.
91. Henkee, C.S., Kramer, E.J., 1984, *J. of Polym. Sc., Part B*, 22, 721.
92. Donald, A.M., Kramer, E.J., 1982, *J. of Mat. Sci.*, 17, 2351.
93. Donald, A.M., Kramer, E.J., 1982, *J. of Mat. Sci.*, 17, 3729.
94. Piorkowska, E., Argon, A.S., Cohen, R.E., 1990, *Macromolecules*, 23, 3838.
95. Okamoto, Y., Miyagi, H., Kakugo, M., Takahashi, K., 1991, *Macromolecules*, 24, 5639.
96. Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., *Polymer Handbook*, 4th ed., Wiley, New York, 1999.
97. Koltisko, B., Hiltner, A., Baer, E., 1986, *J. of Polym. Sc., Part B*, 24, 2167.
98. Schwier, C.E., Argon, A.S., Cohen, R.E., 1985, *Polymer*, 26, 1985.
99. Fujimura, M., Hashimoto, T., Kawai, H., 1978, *Rubber Chem. Technol.*, 51, 215.
100. Séguéla, R., Prud'homme, J., 1981, *Macromolecules*, 14, 197.
101. Cohen, Y., Albalak, R.J., Dair, B.J., Capel, M.S., Thomas, E.L., 2000, *Macromolecules*, 33, 6502.

102. Cohen Y, Thomas, E.L., 2003, *Macromolecules*, 36, 5265.
103. Yamaoka, I., Kimura, M., 1993, *Polymer*, 34, 4399.
104. Spontak, R.J., Smith, S.D., 2001, *J. of Polym. Sc., Part B*, 39, 947.
105. Ryu, C.Y., Ruokolainen, J., Fredrickson, G.H., Kramer, E.J., Hahn, S.F., 2002, *Macromolecules*, 35, 2157.
106. Hermel, T.J., Hahn, S.F., Chaffin, K.A., Gerberich, W.W., Bates, F.S., 2003, *Macromolecules*, 36, 2190.
107. Bühler, F., Gronski, W., 1988, *Makromolekul. Chem.*, 189, 1087.
108. Asai, S., 1996, *Polymer preprints*, 37, 706.
109. Van der Sanden, 1997, *Materials Science and Technology*, 18, 579.
110. Lin, C.H., Yang, A. C.-M., 2001, *Macromolecules*, 34, 4835.
111. Van der Sanden, H.E.H., Buijs, L.G.C., de Bie, F.O., M.C.M., Meijer, 1994, *Polymer*, 35, 2783.
112. Van der Sanden, M.C.M., Meijer, H.E.H., Tervoort, T.A., 1993, *Polymer*, 34, 2961.
113. Van Melick, H.G.H., Govaert, L.E., Meijer, H.E.H., 2003, *Polymer*, 44, 457.

Partie II : Synthèse de copolymères SBS à gradient de composition

1 Introduction

Notre étude porte sur des copolymères linéaires à gradient de composition de type S1-(B/S)_{gradient}-S2 synthétisés en réacteur fermé par une copolymérisation anionique séquencée en deux étapes. L'emploi de butyllithium (nBuLi) comme amorceur, de monomères exempts d'impuretés et du cyclohexane comme solvant principal limite les réactions de terminaisons et transferts avec les centres actifs carbanioniques. Ces conditions confèrent un caractère vivant aux chaînes en croissance. La propagation se déroule alors avec consommation complète des monomères et les chaînes restant actives, elles peuvent réagir à nouveau si l'on recharge le réacteur. De plus, l'étape d'amorçage est courte par rapport à la propagation. Ainsi, toutes les chaînes naissent et croissent simultanément ce qui conduit à une distribution de masse des chaînes étroite.

La première étape de la synthèse correspond à la formation d'un bloc polystyrène (S1) par homopolymérisation d'une première charge de styrène. Les chaînes étant toujours actives, elles jouent le rôle d'amorceur lors de l'ajout d'une seconde charge styrène/butadiène (S/B). On a alors une copolymérisation simultanée des monomères S et B. La différence de réactivité des deux monomères affecte leur distribution le long des chaînes de copolymère formées. En effet, le butadiène s'incorpore plus rapidement dans les chaînes en croissance, il est donc consommé plus rapidement. On a alors une compétition entre les vitesses d'incorporation des monomères S et B et l'évolution de la composition du mélange de monomères. Cette étape de copolymérisation conduit à des chaînes présentant une hétérogénéité de composition le long de la chaîne (hétérogénéité intramoléculaire). Dans les conditions de synthèse industrielles, après le bloc S1, la distribution des séquences de monomères obtenue est comme suit : un bloc initialement riche en butadiène présentant un changement graduel en composition (appelé bloc gradient) vers les teneurs plus élevées en polystyrène. Ce bloc gradient se poursuit par un bloc terminal polystyrène (S2) lorsque tout le butadiène a réagi. La longueur de ce bloc est conditionnée par le rapport S/B de la seconde charge et la quantité de modifiant polaire ajoutée au solvant.

Ces copolymères peuvent être caractérisés de manière assez sommaire. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) permet d'évaluer la taille du copolymère final et celle du bloc court S1 par prélèvement en cours de synthèse ou après analyse par ozonolyse. La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) donne deux mesures supplémentaires : la composition globale des chaînes qui est sensiblement égale à celle des monomères introduits dans le réacteur et la fraction en styrène statistique (séquences BSB). Il en résulte un manque d'informations. En effet, la répartition des monomères de styrène statistique n'est pas connue le long des chaînes. Il n'est alors pas possible de déterminer la longueur du bloc S2. La forme du bloc à gradient de composition et l'asymétrie sont donc inconnues. Nous cherchons à étudier l'influence de ces deux caractéristiques sur la structuration du copolymère. Il est nécessaire de décrire plus finement la séquence des monomères le long des chaînes, c'est ce que nous tentons de faire dans cette partie.

La connaissance des rapports de réactivité permettrait de remonter au profil de composition des chaînes. Cependant, dans les conditions industrielles, ces rapports n'ont jamais été déterminés. C'est pourquoi, des synthèses de copolymères modèles ont été réalisées sur un micropilote dans des conditions proches du procédé industriel. Des échantillons ont été prélevés pendant la synthèse afin de suivre la croissance des chaînes de copolymère. En se basant sur un modèle cinétique, les rapports de réactivité ont été déterminés. De plus, les copolymères synthétisés serviront à la suite de notre étude.

Les vitesses de réaction sont fonction de plusieurs paramètres (solvant, modifiants polaires, nature du contre-ion, température...). Dans quelles mesures les conditions de synthèse influent sur le contrôle de la taille, la distribution de masse, la forme du gradient et la stéréochimie des copolymères ? C'est l'objet de la première partie. Dans une deuxième section, nous présentons le modèle cinétique de Markov permettant de décrire la copolymérisation simultanée de S et B. Enfin, dans la dernière section, nous décrivons les synthèses modèles effectuées sur le micropilote et l'exploitation des mesures de conversion qui, combinée au modèle cinétique, permettent de déterminer les rapports de réactivité. La forme du gradient peut alors être caractérisée et l'asymétrie est évaluée.

2 Influence des conditions de synthèse

Dans ce chapitre, nous recensons les facteurs affectant les rapports de réactivité et évaluons dans quelle mesure il est possible de contrôler la forme du gradient lors de la copolymérisation simultanée du styrène et du butadiène.

2.1 Rappels sur la synthèse anionique

La synthèse anionique est une réaction en chaîne qui peut être schématisée par : $\sim\sim M_n^-, \text{Mét}^+ + M \rightarrow \sim\sim M_{n+1}^-, \text{Mét}^+$ dans laquelle $\sim\sim M_n^-$ représente une espèce chargée ou polarisée négativement portée par la chaîne en croissance, et Mét^+ figure un contre-ion positif, généralement métallique. Cette polymérisation se déroule par addition nucléophile sur une espèce possédant un groupe électro-attracteur tel que les nitriles, les carboxyles, les phényles et les vinyles. Pour éviter les réactions parallèles, on emploie des monomères ne possédant pas de site électrophile. Aucune des espèces ne doit présenter un caractère acide pour éviter les réactions de terminaison. Pour cette raison, on choisit des solvants aprotiques. Ainsi, sous atmosphère inerte, en présence d'un solvant aprotique et de monomères exempts d'impuretés, il n'y a pas de réactions de transfert et terminaison, le polymère est vivant. Si l'étape d'amorçage est très courte devant la propagation, toutes les chaînes croissent en même temps et la distribution des masses moléculaires est étroite. En solution, suivant la nature du monomère, du contre-ion et du solvant, l'amorçage donne lieu à plusieurs espèces comme l'illustre la Figure 2-1.

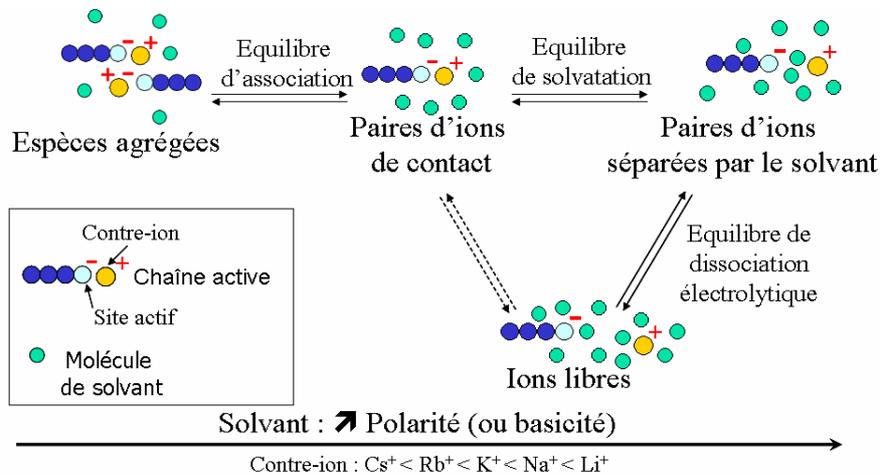


Figure 2-1 : Espèces présentes en polymérisation anionique.

Les espèces sont d'autant plus réactives que les charges sont séparées. Cette séparation est fonction de la nature du contre-ion, du monomère, du solvant et de la température. On trouvera de nombreuses références dans les publications de Van Beylen et al. [1] et Young et al. [2].

2.2 Influence du contre-ion

La grande majorité des polymérisations sont réalisées avec des cations alcalins ou alcalino-terreux. En milieu apolaire, la solvataion est faible, les centres actifs sont sous la forme de paires d'ions de contact agrégés. La séparation des charges et donc, les constantes de réaction, augmentent avec la taille du contre-ion ($K^+ > Na^+ > Li$). En milieu polaire, l'effet opposé est observé puisque ce sont les cations les plus petits qui sont les plus solvatés. Ainsi, les plus gros cations comme ceux issus du césium (Cs^+) ne sont pas solvatés.

Les composés organolithiens (RLi) sont solubles dans les solvants non polaires mais ont tendance à s'agréger selon l'équilibre : $(RLi)_n \leftrightarrow nRLi$ avec $n=6$ pour $EtLi$ et $nBuLi$ et $n=4$ pour $tertBuli$, $secBuLi$ et $isoPrLi$. En milieu polaire, les espèces sont ionisées. L'initiation est alors plus rapide en raison de la plus grande réactivité des espèces ioniques.

2.3 Influence du solvant

Pour ce qui est du solvant, il joue le rôle de diluant en facilitant l'homogénéisation du mélange et l'élimination de la chaleur de réaction, d'agent solvatant et d'agent dissociant.

En milieu apolaire, l'état d'agrégation des centres actifs dépend de la nature du carbanion.

Ainsi, les polystyryllithium ($\sim\sim S^-, Li^+$) sont agrégés en dimères alors que les butyllithium ($\sim\sim B^-, Li^+$) forment des tétramères. Seules les espèces non agrégées sont réactives.

L'équilibre de dissociation entre espèces agrégées et libres dépend fortement du solvant et les rapports de réactivité s'en trouvent alors modifiés comme l'illustre le Tableau 2-1.

Lorsque $r_b > r_s$, le styrène est incorporé de manière préférentielle dans les chaînes de copolymère.

<i>Solvant</i>	<i>Amorceur</i>	<i>T (°C)</i>	<i>r_S</i>	<i>r_B</i>
Cyclohexane	BLi	40	0,04	26
Benzène	BLi, SLi	29	0,04-0,09	2,6-3,9
Toluène	BLi, SLi	20	0,004	12,9
Tétrahydrofurane	SLi	25	4	0,3

Tableau 2-1 : Rapports de réactivité r_S et r_B pour une copolymérisation anionique de S et de B initiée par le nBuLi dans différents solvants ^[3]. Les amorceurs sont des chaînes vivantes de polystyryllithium (notées SLi) ou de butyllithium (notées BLi). Seul le tétrahydrofurane (THF) est un solvant polaire.

En solvant apolaire, on a $r_B > r_S$. C'est l'inverse pour les solvants polaires. Ainsi, l'ajout de modifiants polaires ^[4-9] à un solvant hydrocarboné modifie l'état d'agrégation des espèces actives et les rapports de réactivité. En effet, les éthers cycliques et les amines tertiaires ont la propension à casser les agrégats pour former des complexes plus réactifs comme par exemple : $2 \text{ Ether} + (\sim\sim S^-, Li^+)_2 \rightarrow 2 (\sim\sim S^-, Li^+, \text{Ether})$. La propagation s'en trouve accélérée et pour le polybutadiène, la stéréochimie est fortement modifiée. Dans le cyclohexane, l'ajout de THF conduit à une augmentation de la fraction de styrène statistique car r_B diminue et r_S augmente. Nous y reviendrons dans le chapitre suivant.

2.4 Influence de la température

Dans la copolymérisation de S et de B en solvant hydrocarboné, l'addition de modifiant polaire provoque une élévation de la vitesse d'incorporation du styrène ce qui se traduit par l'obtention d'un copolymère davantage statistique. Dans une étude sur la tétraméthylethylenediamine (TMEDA) et le diglyme ($C_6H_{14}O_3$), Antkowiak et al. ^[10] ont montré qu'à faible concentration en modifiant polaire ($[\text{modifiant}]/[\text{amorceur}] < 1$), une augmentation de température tend à diminuer cet effet. Pour de plus hautes concentrations ($([\text{modifiant}]/[\text{amorceur}] > 2)$, la température n'a plus d'influence.

Pour une copolymérisation dans le n-hexane initiée par le secBuLi, on a : $r_S = 0,03$, $r_B = 13,3$ à 0°C et $r_S = 0,04$, $r_B = 11,8$ à 50°C. En milieu apolaire, le caractère statistique du copolymère est donc peu affecté mais la vitesse de copolymérisation globale augmente avec la température.

A la différence, pour une copolymérisation dans le THF, $r_S = 11$ et $r_B = 0,04$ à -78°C et $r_S = 4$, $r_B = 0,3$ à 25°C [11]. L'effet de la température est donc beaucoup plus marqué en milieu polaire.

En l'absence de solvation, les chaînes actives et les contre-ions sont complexés de manière préférentielle par le butadiène, ce qui favorise l'incorporation du butadiène par rapport au styrène ($r_B > r_S$). En milieu polaire, la solvation est maximale à basse température et le styrène s'incorpore plus rapidement ($r_S > r_B$). En augmentant la température, le pouvoir solvant du THF diminue et le butadiène participe au processus de solvation. On favorise alors l'incorporation du butadiène ($r_S \searrow$ et $r_B \nearrow$).

2.5 Variation de la microstructure du polybutadiène

Le caractère libre ou lié de la paire d'ion $\sim\sim\sim B^-, Li^+$ influence fortement le type d'addition rencontré lors de la polymérisation du 1,3-butadiène. Suivant que l'addition nucléophile ait lieu sur le carbone situé en première ou seconde position sur la chaîne du 1,3-butadiène, trois types d'isomères peuvent être obtenus.

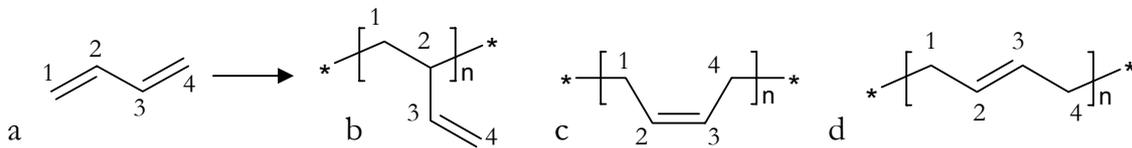


Figure 2-2 : Structure de l'unité de répétition du 1,3-butadiène (a) en fonction des trois modes d'addition : (b) 1,2 (c) 1,4 cis, (d) 1,4 trans.

La polymérisation dans les solvants polaires via les carbanions libres ou séparés favorise l'addition 1,2 sur l'addition 1,4. C'est le contraire dans les solvants apolaires.

Pour les solvants hydrocarbonés, Hsieh [12] a observé que la microstructure du polybutadiène est sensible à la concentration en amorceur, au type de solvant et à la température mais est indépendante de la quantité de monomère, la conversion et la structure de l'amorceur. En présence de THF [2], l'addition 1,2 est favorisée pour des températures faibles avec une sensibilité plus élevée quand le ratio $[\text{modifiant}]/[\text{amorceur}]$ diminue (cf. Tableau 2-2).

T (°C)	[THF]/[Li]	
	5	85
30	44	73
50	25	49
70	20	46

Tableau 2-2 : Dépendance de la concentration des unités butadiène 1,2 en fonction de la température et de la concentration en THF ^[2] pour une polymérisation en solvant hydrocarboné.

Dans son étude sur l'influence des modifiants polaires, Antkowiak ^[10] a observé un effet combiné entre la concentration en THF et la température comme l'illustre la Figure 2-3.

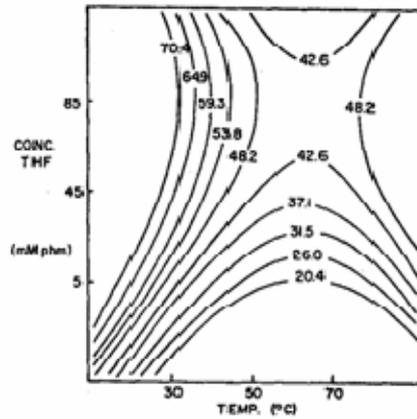


Figure 2-3 : Fraction de butadiène 1,2 pour différentes concentrations en THF et températures ^[10].

En général, une augmentation de la température diminue la fraction de butadiène 1,2. Cette baisse dépend de la concentration et de la structure du modifiant. L'explication repose sur un phénomène de complexation entre la paire d'ion polymère/lithium ($\sim\sim R^-, Li^+$) et le modifiant $O(R^*)_2$.

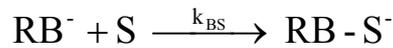
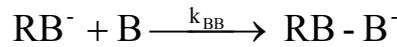
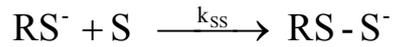
$$\begin{array}{c} \delta^- \quad \delta^+ \\ R-Li \leftarrow O \begin{array}{l} R^* \\ R^* \end{array} \end{array}$$

Le modifiant a un effet donneur qui tend à augmenter le caractère ionique de la paire d'ion $\sim\sim R^-, Li^+$. Une augmentation du caractère ionique dans la polymérisation du butadiène favorise l'addition 1,2. Cependant, quand on augmente la température, l'influence du modifiant est réduite car le complexe $\sim\sim R^-, Li^+ / THF$ est dissocié. En accord avec cette interprétation, la sensibilité à la température est d'autant plus grande que le rapport [modifiant]/[amorceur] est petit. Cependant, récemment, Hesterwerth et al. ^[13] ont montré que la microstructure du polybutadiène peut être prédite en fonction de la polarité du solvant et n'est donc pas fonction du rapport [modifiant]/[amorceur]. Par contre, la microstructure évoluerait en fonction de la conversion ^[14].

3 Le modèle cinétique

3.1 Le modèle terminal

La copolymérisation des deux monomères S et B implique deux types d'espèces actives, $\sim\sim\sim S^-$ et $\sim\sim\sim B^-$ (notées RS^- et RB^-). Ces deux centres actifs se propagent soit par l'addition d'un monomère S, soit par celle d'un B. Quatre réactions de propagation sont alors possibles, chacune ayant sa propre constante de réaction :



On désigne par homopropagation, la propagation d'un centre actif par addition du même monomère, et par propagation croisée, celle par addition de l'autre monomère.

La copolymérisation du styrène (S) et du butadiène (B) initiée par le butyllithium dans les solvants hydrocarbonés illustre bien l'importance des réactions croisées pour la détermination de la composition du copolymère formé.

L'effet des réactions croisées a été étudié par Ohlinger et al.^[15] dans le toluène à 20°C. Ils ont déterminés la valeur de chaque constante de réaction (mol/L/min) :

$$\begin{array}{ccccccc} k_{SB} & >> & k_{SS} & > & k_{BB} & > & k_{BS} \\ 1.1 \cdot 10^2 & >> & 4.5 \cdot 10^{-1} & > & 8.4 \cdot 10^{-2} & > & 6.6 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

Les bouts de chaînes avec le monomère le plus réactif en homopolymérisation (S) réagissent très rapidement avec le monomère le moins réactif (B). L'explication la plus vraisemblable pour interpréter la valeur élevée de k_{SB} a été donnée par O'Driscoll et Kuntz ^[16]. La formation préférentielle d'un complexe entre le centre actif et le butadiène diminuerait la concentration en centres actifs disponibles pour la réaction avec le styrène, et ralentirait ainsi son addition.

Ceci revient à dire que dans un intervalle de temps donné, ce qui est incorporé dans le copolymère diffère de la composition du mélange de monomères. La connaissance des vitesses d'homopolymérisation ne permet donc pas de déterminer l'évolution de la composition de la chaîne de copolymère.

Le modèle le plus simple prenant en compte les réactions croisées est le modèle Markovien du premier ordre (appelé modèle terminal) [11,17-18]. Dans ce modèle, la réactivité de la chaîne en croissance n'est fonction que de l'unité monomère la terminant (S ou B dans notre cas), c'est le principe de Flory. Toutes les réactions de propagation sont considérées comme irréversibles.

Les vitesses de disparition des deux monomères (ou d'incorporation dans le copolymère) sont données par :

$$\text{Eq. 3-1} \quad \frac{-d[S]}{dt} = k_{SS}[RS^-][S] + k_{BS}[RB^-][S]$$

$$\text{Eq. 3-2} \quad \frac{-d[B]}{dt} = k_{BB}[RB^-][B] + k_{SB}[RS^-][B]$$

L'affinité de chaque centre actif vers chaque monomère est caractérisée par les rapports de réactivité r_S et r_B définis par :

$$r_S = \frac{k_{SS}}{k_{SB}} \qquad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BS}}$$

3.2 Evolution de la composition du mélange de monomère

Puisque les monomères ne s'incorporent pas dans les chaînes de copolymère à la même vitesse (à moins que $r_S = r_B$), la composition du mélange de monomères évolue avec le temps. A chaque instant, on définit les fractions molaires des monomères S et B par :

$$x_S = \frac{[S]}{[S]+[B]} \qquad x_B = 1 - x_S = \frac{[B]}{[S]+[B]}$$

A l'instant t , la conversion globale p de la réaction est définie par :

$$\text{Eq. 3-3} \quad p = 1 - \frac{[M]}{[M]^0}$$

où $[M]$ est la concentration totale en monomères ($[M]=[S]+[B]$) et $[M]^0$, la concentration initiale (en mol/L). Si l'étape d'amorçage est très rapide devant l'étape de propagation (condition remplie par un amorçage rapide et total ou si les chaînes ont une haute masse moléculaire) et si les chaînes sont vivantes (transferts et terminaisons absents), les concentrations peuvent être converties en nombre de monomères. La

conversion p peut alors être considérée comme une longueur de chaîne normalisée : $p = l/N$ où l et N sont les nombres totaux de monomères incorporés dans une chaîne de copolymère à la conversion p et à conversion totale, respectivement. En considérant les chaînes de copolymère comme monodisperses, on a $N = [M]^0 / [R]^0$ où $[R]^0$ est la concentration stationnaire en chaînes actives.

L'intégration d'un bilan de matière pour chaque monomère permet de relier l'évolution de la composition du mélange de monomères à la conversion p [11] :

$$\text{Eq. 3-4} \quad p = 1 - \frac{[M]}{[M]^0} = 1 - \left[\frac{x_B}{x_B^0} \right]^\alpha \left[\frac{x_S}{x_S^0} \right]^\beta \left[\frac{x_B^0 - x^*}{x_B - x^*} \right]^\gamma$$

où α , β , γ et x^* sont fonction de r_S et r_B et x_S^0 et x_B^0 sont les fractions initiales.

$$\alpha = \frac{r_S}{(1-r_S)}, \beta = \frac{r_B}{(1-r_B)}, \gamma = \frac{(1-r_S r_B)}{(1-r_S)(1-r_B)}, x^* = \frac{(1-r_S)}{(2-r_S-r_B)}$$

La Figure 3-1 représente la variation de la composition du mélange de monomères pour une copolymérisation d'un mélange équimolaire S et B amorcé par le nBuLi dans le cyclohexane à 40°C. Dans ces conditions, on a $r_S \approx 0,04$ et $r_B = 26$ [19].

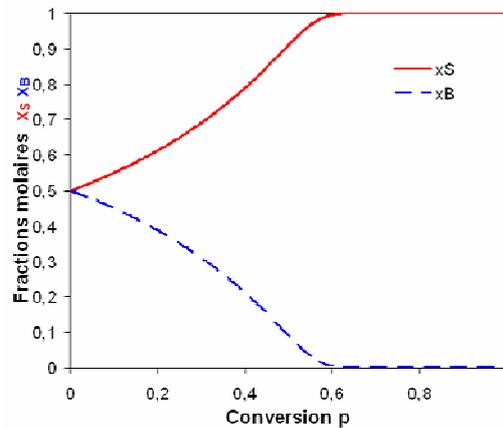


Figure 3-1 : Evolution de la composition du mélange de monomères S (x_S) et B (x_B) pour une synthèse dans le cyclohexane initiée par le nBuLi. $x_B^0=0,5$, $r_B=26$ et $r_S=0,04$ [19].

On voit que le mélange est de plus en plus riche en monomère styrène. Pour une conversion $p = 0,6$, il n'y a d'ailleurs plus de butadiène dans le mélange de monomères. On a alors une homopolymérisation du styrène restant.

3.3 Evolution de la composition moyenne et instantanée du copolymère

Dans le cas idéal d'une initiation instantanée et d'une copolymérisation sans transfert et terminaison, la composition moyenne de toutes les chaînes de copolymère est la même que celle d'une seule chaîne (pas d'hétérogénéité interchaîne). Lorsque la polydispersité est faible, ce qui est le cas pour ces copolymères industriels, cette condition est satisfaite.

Durant la copolymérisation simultanée de S et de B, les chaînes en croissance peuvent être décrites par deux quantités illustrées par la Figure 3-2. Ces quantités sont fonction des rapports de réactivité r_S et r_B et de la composition initiale du mélange de monomères x_S^0 .

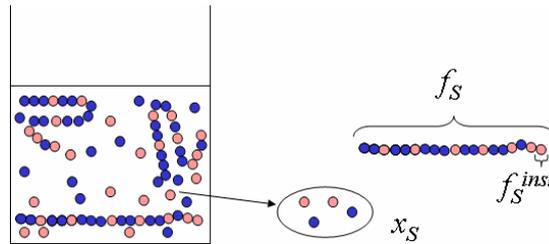


Figure 3-2 : Description de la copolymérisation simultanée en réacteur fermé. f_S est la fraction molaire moyenne de styrène sur toute la chaîne, f_S^{inst} est la composition molaire instantanée (fraction des bouts de chaînes se terminant par S) et x_S est la fraction molaire de monomères styrène en solution.

- La composition molaire moyenne du copolymère f_S ($f_B = 1 - f_S$) représente le nombre de monomères S (N_S) incorporés dans la chaîne en croissance à la conversion p divisé par le nombre total de monomères S et B ($N_S + N_B$) que comporte la chaîne.

Eq. 3-5

$$f_S = \frac{N_S}{N_S + N_B} = \frac{[S]^0 - [S]}{[S]^0 - [S] + [B]^0 - [B]} = \frac{x_S^0 - (1-p) \cdot x_S}{p}$$

- La composition molaire instantanée du copolymère f_S^{inst} ($f_B^{inst} = 1 - f_S^{inst}$) représente la probabilité pour qu'une des chaînes prise au hasard se termine par un monomère S à la conversion p . Il s'agit d'une composition locale.

Eq. 3-6

$$f_S^{inst} = \frac{d[S]}{d[S] + d[B]} = f_S + p \cdot \frac{\partial f_S}{\partial p} = \frac{x_S(r_S x_S + x_B)}{r_S x_S^2 + 2x_S x_B + r_B x_B^2}$$

La dérivation des expressions pour exprimer f_s^{inst} de manière analytique à partir de l'Eq. 3-4 est présentée à l'appendice II.A. On obtient alors les profils présentés Figure 3-3 qui mettent en évidence la dérive de composition le long de la chaîne de copolymère.

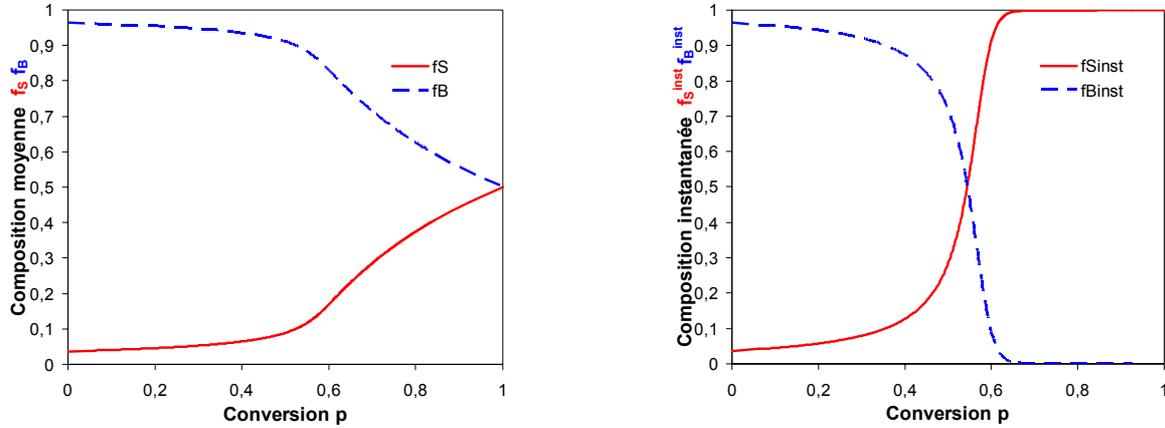


Figure 3-3 : Evolution de la composition molaire moyenne (f) et instantanée (f^{inst}) du copolymère en S et en B pour une synthèse dans le cyclohexane initiée par le nBuLi. $x_B^0=0,5$, $r_B=26$ et $r_S=0,04$.

Cette copolymérisation a été étudiée par simulation de Monte-Carlo [20]. Avec cette méthode, on n'obtient plus un profil de composition moyen pour toutes les chaînes mais une description détaillée de l'enchaînement des monomères sur chaque chaîne.

3.4 Evolution de la fraction de styrène statistique

On voit Figure 3-3 que dès le début de la copolymérisation, 4% de styrène est incorporé dans les chaînes de copolymère ($f_s^{inst,0} = 0,4$). Ce styrène peut être incorporé sous forme de triades différentes : BSB, BSS ou SSB. Par une approche statistique, il est possible de calculer la nature des séquences de monomères le long de la chaîne (triades BBB, BSS, BSB, SBS, SBB...). Le taux de styrène statistique est défini par la proportion de triades BSB.

La probabilité conditionnelle p_{SS} de former une dyade SS dans la chaîne de copolymère est donnée par le rapport entre la vitesse d'addition d'un RS^- avec un monomère S sur la somme des vitesses d'addition d'un RS^- avec un S et un B ce qui donne :

$$\text{Eq. 3-7} \quad p_{SS} = \frac{k_{SS}[S]}{k_{SS}[S] + k_{SB}[B]} = \frac{r_S[S]}{r_S[S] + [B]}$$

De la même manière, les probabilités conditionnelles de former les dyades SB, BS et BB sont définies par :

$$\text{Eq. 3-8} \quad p_{SB} = \frac{[B]}{r_S[S] + [B]}$$

$$\text{Eq. 3-9} \quad p_{BS} = \frac{[S]}{r_B[B] + [S]}$$

$$\text{Eq. 3-10} \quad p_{BB} = \frac{r_B[B]}{r_B[B] + [S]}$$

La probabilité de former une triade BSB est : $p_{BS} \times p_{SB}$.

Ainsi, la fraction molaire moyenne de styrène statistique $f_{S,r}$ incorporée dans la chaîne de copolymère est donnée par :

$$\text{Eq. 3-11} \quad f_{S,r} = \frac{1}{P} \int_{p=0}^P (p_{BS} \times p_{SB}) dp$$

La fraction en poids $w_{S,r}$ s'exprime par :

$$\text{Eq. 3-12} \quad w_{S,r} = \frac{f_{S,r} \times M_S}{f_S \times M_S + f_B \times M_B}$$

où M_S et M_B sont les masses molaires respectives du styrène et du butadiène, soit 104 et 54 kg/mol, respectivement.

La fraction massique moyenne de styrène bloc (triades SSB, BSS et SSS) $w_{S,b}$ est :

$$\text{Eq. 3-13} \quad w_{S,b} = w_{S,tot} - w_{S,r}$$

où $w_{S,tot}$ est la fraction massique totale en styrène : $w_{S,tot} = \frac{f_S \times M_S}{f_S \times M_S + f_B \times M_B}$.

Ces quantités sont tracées sur la Figure 3-4 ainsi que le profil de composition molaire instantanée f_s^{inst} . De même, pour une masse de réactifs donnée, on peut prévoir l'évolution des masses de monomères ayant réagi.

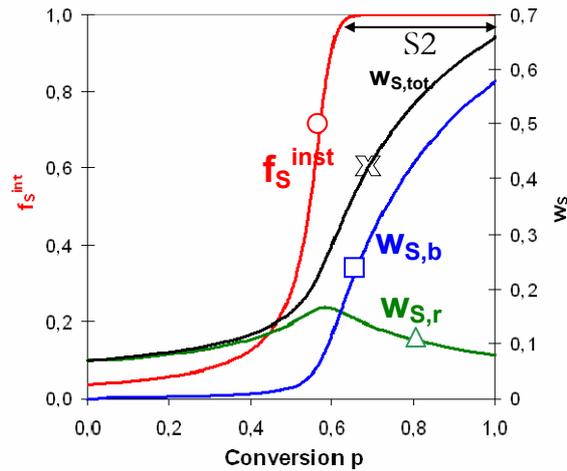


Figure 3-4 : Evolution de f_s^{inst} , $w_{S,tot}$, $w_{S,b}$ et $w_{S,r}$ pour une synthèse dans le cyclohexane initiée par le nBuLi. $x_B^0=0,5$, $r_B=26$ et $r_S=0,04$.

Jusqu'à une conversion $p=0,4$, tout le styrène incorporé dans le copolymère est statistique. Cette remarque est très importante et sera utilisée pour faire une hypothèse au §4.2.

Pour une conversion $p=0,6$, il n'y a plus de butadiène dans le réacteur, on obtient alors un bloc polystyrène (S2) dont la longueur peut être définie.

4 Partie expérimentale

A travers l'étude bibliographique du §2, nous avons vu qu'il est impossible de prévoir les rapports de réactivité r_S et r_B pour des conditions de synthèse données. De plus, pour un solvant donné, les études cinétiques sont isothermes. Nos copolymères sont synthétisés dans un solvant constitué majoritairement de cyclohexane auquel on ajoute une faible quantité d'agent polaire dans des conditions adiabatiques. La chaleur de réaction échauffe le système. Ainsi, lors de l'étape de copolymérisation, la température peut atteindre plus de 90°C. Le seul moyen pour pouvoir décrire le profil de composition d'un tel copolymère est d'effectuer des mesures de conversion sur le système réel. Ce chapitre porte sur l'étude cinétique que nous avons réalisée lors de la synthèse de molécules modèles sur un micro-pilote industriel. Nous présentons avant tout la méthode adoptée pour mesurer la conversion. Certaines données ne sont pas présentées pour des raisons de confidentialité du procédé de synthèse.

Ces synthèses ont été réalisées avec deux objectifs :

- Par prélèvement d'échantillons tout au long de la synthèse, nous cherchons à déterminer les rapports de réactivité globaux r_s et r_b permettant de rendre compte de l'évolution de la composition du copolymère. Nous allons utiliser le modèle cinétique présenté au §3.
- Les molécules synthétisées sont des molécules modèles qui nous serviront pour la suite de notre étude, à savoir : avancer dans la compréhension de la structuration et des propriétés mécaniques de copolymères triblocs comportant une section à gradient de composition, purs ou en mélange. La connaissance des rapports r_s et r_b permet de localiser le styrène statistique dans la chaîne, déterminer la taille du bloc S2 et donc, calculer l'asymétrie. Un copolymère asymétrique ne comportant pas de gradient de composition nous permettra d'étudier l'influence de l'asymétrie.

4.1 Description de la synthèse

Le réacteur utilisé a une capacité de 20L. Le système d'agitation double pales est réglé sur 100 tours/minute. Le réacteur est d'abord rempli de cyclohexane purifié auquel on ajoute la quantité désirée d'agent polaire. Une première charge de styrène, notée S1, est injectée après avoir purgé la ligne avec de l'azote. Le nBuLi est alors injecté à l'aide d'une seringue propre et sèche. Pendant l'homopolymérisation, la température s'élève en raison de l'exothermie de la réaction. Après polymérisation complète du styrène, la température est abaissée. La seconde charge de monomères notée B/S est alors introduite. Le butadiène ou la coupe C4 sont injectés après purification sur colonne. Nous avons réalisé différentes synthèses dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau 4-1.

	Charges	% S en poids	[Agent Polaire]	Styrene S1 % en poids	Styrene B/S % en poids	Butadiene B/S % en poids
CGA	S1-B/S	72	faible	16	56	28
CGA2	S1-B/S	72	faible	16	56	28
CGA3	S1-B/S	72	faible	16	56	28
CGA+	S1-B/S	72	élevée	16	56	28
CA	S1-B-S	72	faible	16	56	28

Tableau 4-1 : Description des synthèses effectuées sur le micro-pilote industriel.

Ces synthèses correspondent à :

- ☑ CGA, CGA2 : CGA comme « *Copolymère Gradient Asymétrique* ». Copolymères de structure $S1-(B/S)_{grad}-S2$ présentant un faible taux de styrène statistique. CGA2 est un essai de reproductibilité. La charge en butadiène est une coupe C4.
- ☑ CGA3 : Copolymère de structure $S1-(B/S)_{grad}-S2$. Synthèse servant à évaluer l'influence des impuretés présentes dans la coupe C4 sur la copolymérisation B/S. La charge en butadiène est une charge de butadiène pure.
- ☑ CGA+ : CGA+ comme « *Copolymère Gradient Asymétrique à haut taux de styrène statistique* ». Copolymère de structure $S1-(B/S)_{grad}-S2$ présentant un taux de styrène statistique plus élevé que CGA car on augmente la proportion d'agent polaire.
- ☑ CA : CA comme « *Copolymère Asymétrique* ». Copolymère de structure $S1-B-S2$. Synthèse séquencée en trois étapes pour éviter d'avoir un bloc gradient. Le taux de styrène global ainsi que la composition du solvant restent inchangés.

L'évolution de la température et de la pression du réacteur pour la synthèse CGA sont tracées sur la Figure 4-1.

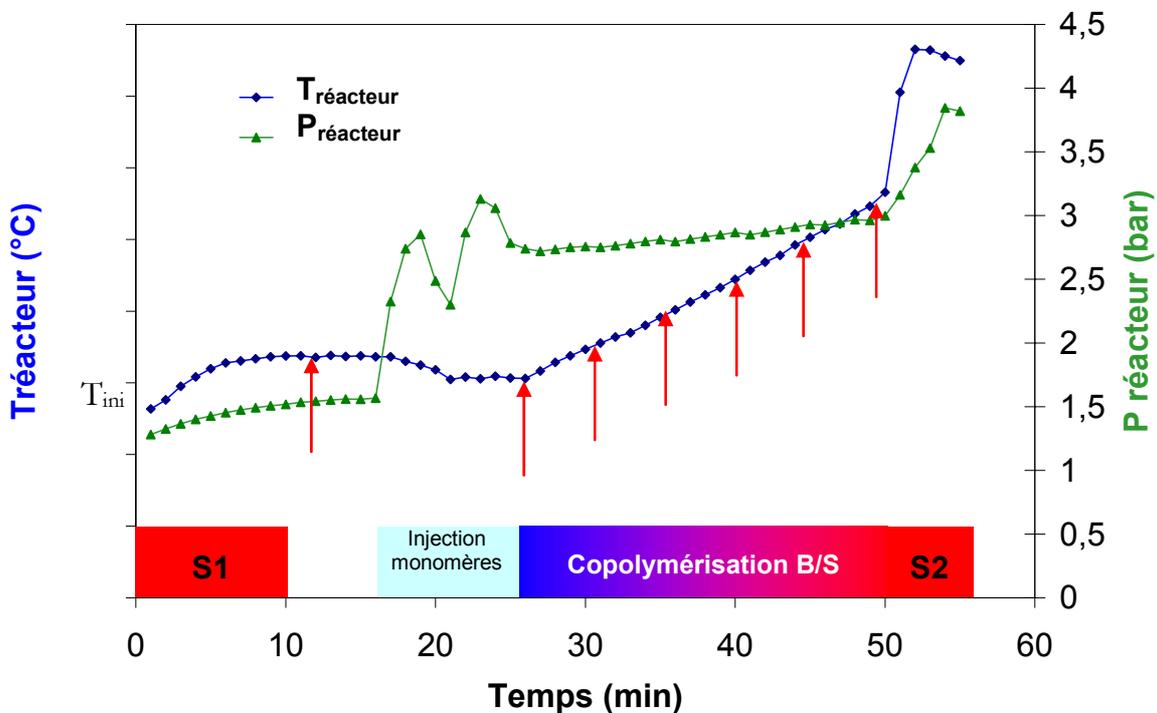


Figure 4-1 : Graphique représentant l'évolution de la température et de la pression dans le réacteur pour la synthèse CGA. Les flèches rouges indiquent les instants auxquels un prélèvement a été effectué. Chaque rectangle en abscisse indique l'étape de la synthèse.

A la température initiale (T_{ini}), l'amorceur est injecté dans le réacteur et la réaction démarre. L'homopolymérisation du bloc court S1 dure une dizaine de minutes. La réaction provoque un échauffement du milieu réactionnel et la température atteint un plateau lorsque tout le styrène a réagi. A cet instant (flèche à 12 minutes sur la Figure 4-1), un premier échantillon est prélevé pour caractériser la taille du bloc S1. La température est alors stabilisée et la seconde charge de monomères est introduite. Le réacteur n'étant pas équipé d'un injecteur double qui permettrait l'injection simultanée des monomères provenant de la ligne styrène et de la ligne butadiène, la seconde charge de monomères est introduite en 4 temps : butadiène, styrène, butadiène, styrène. Si le butadiène était d'abord introduit en une seule fois, on aurait une homopolymérisation. Pour cette raison, on introduit alternativement des demi-charges de butadiène et de styrène. L'injection de la coupe C4 (stockée au dessous de son point d'ébullition entre 0 et 5°C) provoque une augmentation de la pression du réacteur due à la vaporisation des gaz liquéfiés. Au contraire, l'introduction de styrène provoque une diminution de la pression car il refroidit le mélange réactionnel. Il est en effet stocké à -16°C. Durant cette phase d'injection, la température reste constante alors que l'on introduit des monomères froids. On peut donc en déduire que la réaction commence avant la fin de l'injection et que la chaleur de réaction chauffe le milieu réactionnel. L'élévation linéaire de température qui suit l'introduction complète des monomères correspond à l'étape de copolymérisation simultanée des monomères S et B.

Des échantillons sont prélevés à différents temps après l'injection complète de la charge B/S : 1, 5, 10, 15, 20 et 23,5 minutes (cf. flèches sur la Figure 4-1). Finalement, quand tout le butadiène a été consommé, on observe une augmentation brutale de la température qui correspond à l'homopolymérisation du bloc terminal polystyrène S2. On a $k_{SB} \gg k_{SS} > k_{BB} > k_{BS}$. Tant qu'il y a du butadiène dans le réacteur, la vitesse globale de réaction est contrôlée par k_{BB} et k_{BS} (réactions limitantes). Après épuisement du butadiène, la vitesse de consommation des monomères est contrôlée par k_{SS} , il y a donc une accélération.

Les prélèvements sont effectués avec des cartouches en acier inoxydable vissées en sortie du réacteur. Les échantillons sont terminés par addition d'une solution diluée de BHT

(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol). Nous suivons l'évolution de la masse des chaînes de copolymères par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et celle de la composition moyenne en styrène par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H). Les solutions sont analysées telles quelles en SEC avec du THF comme éluant. Pour la RMN, le mélange réactionnel est précipité dans du méthanol, séché et dissout dans du chloroforme deutéré (CDCl_3). Le copolymère final est précipité puis séché. Il est ensuite analysé en SEC et RMN.

4.2 Exploitation des mesures de conversion

A la fin de l'homopolymérisation du bloc S1, toutes les chaînes restent actives. Cependant, des impuretés sont introduites dans le réacteur lors de l'addition de la seconde charge de styrène et butadiène. Des chaînes seront donc terminées durant la copolymérisation. En divisant les chaînes de copolymère en deux parties, le bloc S1 et la portion B/S correspondant à la copolymérisation, le mélange réactionnel peut être représenté comme l'illustre la Figure 4-2.

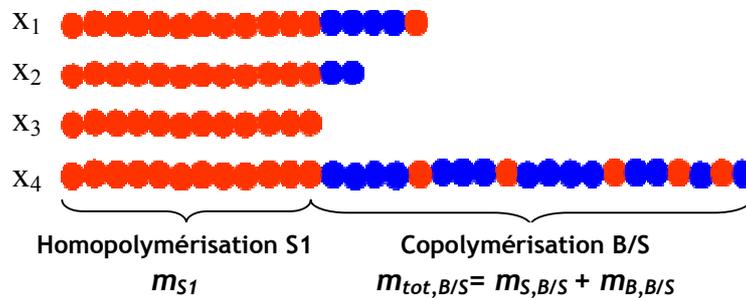


Figure 4-2 : Vue schématique du mélange de chaînes durant la synthèse des copolymères. La solution contient des chaînes actives (fraction x_4) et des chaînes terminées à différentes conversions (fractions x_1 , x_2 , x_3). A la fin de l'homopolymérisation de S1, une masse total de styrène m_{S1} a réagi. Durant l'étape de copolymérisation, au temps t , des masses totales $m_{S,tot} = m_{S1} + m_{S,B/S}$ et $m_{B,tot} = m_{B,B/S}$ de styrène et butadiène, respectivement, ont réagi.

Nous avons vu au §3.2 que le suivi de la composition du mélange de monomère aurait été suffisant pour déterminer les rapports de réactivité car on a $p = f(x_s)$. Cette composition ne peut être mesurée par RMN puisque les pics des monomères et du copolymère se chevauchent. Il aurait fallu utiliser de la chromatographie gazeuse ou suivre le mélange réactionnel par spectroscopie in-situ (NIR ou Raman) [21]. Cependant, si l'on connaît ce

qui a été incorporé dans le copolymère, on en déduit ce qui a été consommé dans le mélange réactionnel. Nous avons donc suivi la composition et la masse du copolymère afin de connaître la masse de monomères ayant réagi à chaque prélèvement.

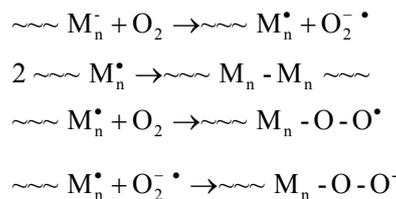
L'exploitation des spectres RMN ^1H permet d'obtenir la fraction totale de styrène ($w_{S,tot}$), de styrène statistique ($w_{S,r}$), de styrène bloc ($w_{S,b}$) et la microstructure du polybutadiène 1,2 ($w_{B,12}$) et 1,4 ($w_{B,14}$).

$$w_{S,tot} = \frac{m_{S,tot}}{m_{tot}} ; w_{S,r} = \frac{m_{S,r}}{m_{tot}} ; w_{S,b} = \frac{m_{S,b}}{m_{tot}} ; w_{B,12} = \frac{m_{B,12}}{m_{tot}} ; w_{B,14} = \frac{m_{B,14}}{m_{tot}}$$

où $m_{S,tot}$, $m_{S,r}$, $m_{S,b}$, $m_{B,12}$ and $m_{B,14}$ sont les masses respectives de styrène, styrène statistique, styrène bloc, polybutadiène 1,2 et 1,4 qui ont réagi depuis le début de la synthèse.

On a : $m_{tot} = m_{S,tot} + m_{B,tot}$, $m_{S,tot} = m_{S,r} + m_{S,b}$ et $m_{B,tot} = m_{B,12} + m_{B,14}$.

La calibration de la SEC utilisée pour extraire les masses moléculaires universelles des prélèvements est basée sur une étude de copolymères SB 25/75 de différentes masses [22]. Cette calibration permet de déterminer la masse moléculaire d'un copolymère SB en solution sans en connaître la concentration. La mesure de SEC du copolymère final est réalisée sur le copolymère précipité, la méthode n'est donc pas la même. Comme il est expliqué dans l'annexe II.B, les chromatogrammes présentent 3 pics. Le pic de bas poids moléculaire correspond aux chaînes qui sont terminées lors de l'ajout de la charge B/S. Le pic fin est celui des chaînes de copolymère en croissance jusqu'à la terminaison au BHT. Enfin, le pic à haut poids moléculaire, est un artefact lié à la terminaison en présence d'air. On observe en effet un doublement des masses par le mécanisme suivant [23] :



Les mesures de RMN ^1H et SEC sont listées dans le Tableau 4-2 pour la synthèse CGA.

CGA	1min	5min	10min	15 min	20 min	23,5 min	final
wS,tot	0,805	0,705	0,613	0,552	0,525	0,529	0,733
wS,r	0,046	0,083	0,117	0,150	0,196	0,232	0,139
wS,b	0,759	0,622	0,496	0,402	0,329	0,297	0,594
wB,tot	0,195	0,295	0,387	0,448	0,475	0,471	0,267
wB,12	0,024	0,036	0,047	0,054	0,057	0,056	0,034
wB,14	0,171	0,259	0,340	0,394	0,418	0,415	0,233
Mp(SEC) universelle	24790	32410	38600	48780	59680	67090	125020
Polydispersité	1,09	1,09	1,06	1,06	1,07	1,08	1,04

Tableau 4-2 : Caractérisations des prélèvements de la synthèse CGA. Les fractions massiques sont obtenues par RMN ^1H , les masses moléculaires sont les valeurs universelles au pic de SEC (M_p).

Les fractions massiques obtenues par RMN sont des valeurs moyennes relatives à toutes les chaînes présentes dans le mélange (mortes et vivantes). Pour les mesures de SEC, il est difficile de choisir une valeur de masse moléculaire représentative du système. En général, les valeurs de masse moyenne en nombre M_n sont combinées avec les mesures RMN pour obtenir la conversion d'une polymérisation. Cependant, dans notre cas, à basse conversion, les pics des chaînes mortes S1 et du copolymère se chevauchent. Si nous avons pu déterminer la proportion de chaînes mortes, nous aurions pu utiliser ces valeurs de masse en nombre (M_n). Cependant, dans nos conditions de SEC, la mesure n'est pas assez précise. Les valeurs de masse au pic (M_p) semblent alors les mieux adaptées. Il reste que les valeurs universelles données par SEC sont basées sur une calibration qui peut ne pas être adaptée à nos copolymères riches en styrène. Pour ces raisons, nous avons décidé de ne pas utiliser les mesures de SEC pour calculer la composition du copolymère au cours du temps.

S'affranchir des mesures de SEC est rendu possible par la mesure complémentaire de la fraction en styrène statistique fournie par RMN. En effet, si on assume que tout le styrène incorporé à basse conversion est sous la forme statistique (triades BSB), il est possible de calculer l'évolution de la composition moyenne des chaînes de copolymère sans utiliser les masses moléculaires de la SEC.

Cette hypothèse, appelée hypothèse S, devrait être valide au vu du profil de composition obtenu dans le cyclohexane pur qui est tracé au §3.4. Jusqu'à une conversion $p=0,4$, tout le styrène incorporé dans le copolymère est sous la forme statistique. Dans nos conditions de synthèse, l'ajout de modifiant polaire devrait tendre à augmenter cette fraction de

styrène statistique à faible conversion et l'apparition du bloc S2 devrait être encore plus tardive. Comme première approximation, nous considérons donc qu'aucun monomère de styrène bloc n'est incorporé dans le copolymère jusqu'à une conversion $p \approx 0,5$. Dans ce cas, $m_{S,tot} = m_{S1} + m_{S,r}$.

Pour remonter au profil de composition moyenne de l'étape de copolymérisation (appelée portion B/S), nous définissons pour chaque prélèvement à l'instant t :

- $m_{S,B/S}$, la masse de styrène incorporée dans toutes les chaînes de copolymère durant la seconde étape de la synthèse,
- $m_{B,B/S}$, la masse de butadiène incorporée dans toutes les chaînes de copolymère.

Nous connaissons :

- m_{S1} , la masse totale de styrène qui a réagi durant la première étape de la synthèse,
- $m_{S,tot,final}$ et $m_{B,tot,final}$, les masses totales de styrène et de butadiène qui ont réagi à la fin de la copolymérisation,
- $w_{S,tot}$ et $w_{S,r}$, les fractions massiques en styrène total et statistique pour toutes les chaînes de copolymère (mortes et vivantes) à chaque prélèvement.

On a :

$$\text{Eq. 4-1} \quad w_{S,tot} = \frac{m_{S,B/S} + m_{S1}}{m_{tot}} = \frac{m_{S,B/S} + m_{S1}}{m_{S,tot} + m_{B,tot}}$$

Si on considère que sur la portion B/S du copolymère, tout le styrène incorporé est statistique (hypothèseS), on obtient :

$$\text{Eq. 4-2} \quad w_{S,r} = \frac{m_{S,r}}{m_{S,tot} + m_{B,tot}} = \frac{m_{S,B/S}}{m_{S,tot} + m_{B,tot}}$$

En divisant Eq. 4-1 par Eq. 4-2, on a :

$$\text{Eq. 4-3} \quad \frac{w_{S,tot}}{w_{S,r}} = \frac{m_{S,B/S} + m_{S1}}{m_{S,B/S}} = 1 + \frac{m_{S1}}{m_{S,B/S}}$$

Ce qui donne :

Eq. 4-4

$$m_{S,B/S} = \frac{m_{S1}}{\frac{w_{S,tot}}{w_{S,r}} - 1}$$

Pour le calcul de $m_{B,B/S}$, on utilise :

Eq. 4-5

$$\frac{w_{B,tot}}{w_{S,tot}} = \frac{m_{B,B/S}}{m_{S,B/S} + m_{S1}}$$

Donc :

Eq. 4-6

$$m_{B,B/S} = \frac{w_{B,tot}}{w_{S,tot}} \times (m_{S,B/S} + m_{S1})$$

A partir de là, la composition moyenne des chaînes de copolymère sur la portion B/S peut être exprimée (on ne prend pas en compte le bloc court S1) :

Eq. 4-7

$$f_{S,B/S} = \frac{m_{S,B/S} / M_S}{m_{S,B/S} / M_S + m_{B,B/S} / M_B} = 1 - f_{B,B/S}$$

La composition du mélange de monomères est :

Eq. 4-8

$$x_S = \frac{[S]}{[S] + [B]} = \frac{(m_{S,B/S,final} - m_{S,B/S}) / M_S}{(m_{S,B/S,final} - m_{S,B/S}) / M_S + (m_{B,B/S,final} - m_{B,B/S}) / M_B} = 1 - x_B$$

On peut alors définir la conversion $p_{B/S}$ relative à l'étape de copolymérisation (portion B/S sur la Figure 4-2, ceci revient à remettre à zéro la conversion à la fin de l'homopolymérisation de S1) :

Eq. 4-9

$$p_{B/S} = 1 - \frac{[M]}{[M]^0} = \frac{m_{S,B/S} / M_S + m_{B,B/S} / M_B}{m_{S,B/S,final} / M_S + m_{B,B/S,final} / M_B}$$

Pour chaque synthèse, nous considérons que tout le styrène introduit dans le réacteur a réagi et nous calculons la fraction massique de butadiène qui a effectivement réagi $w_{B,B/S,final}$ à partir de la composition final du copolymère (cf. Eq. 4-6).

Par exemple, pour la synthèse CGA, on obtient :

$$w_{B,B/S,final} = \frac{w_{B,tot,final}}{w_{S,tot,final}} \times \frac{(m_{S,B/S,final} + m_{S1})}{m_{B,B/S}} = 0,944$$

Seulement 94,4 % de la charge de butadiène introduite dans le réacteur a réagi. Le butadiène est un gaz à température ambiante. Même si le réacteur est sous pression, tout le butadiène n'est pas solubilisé dans le mélange réactionnel et il n'est pas surprenant que la consommation du butadiène pendant la copolymérisation soit incomplète.

Tous les calculs sont listés dans le Tableau 4-3. Ils sont tous basés sur l'hypothèse que tout le styrène incorporé dans les chaînes de copolymère est statistique (Hypothèse S). Nous avons donc fait les calculs pour tous les prélèvements correspondant à $p_{B/S} \leq 0,514$ ($t=1, 5, 10, 15$ et 20 minutes) et déterminé les valeurs de r_S et r_B correspondantes (la méthode est expliquée au paragraphe suivant). Nous traçons alors le profil de composition et déterminons la conversion p_{bloc} , à partir de laquelle le styrène bloc apparaît dans le copolymère. Nous vérifions que la condition nécessaire à la validité de l'hypothèse S est satisfaite, soit $p_{B/S,20} < p_{bloc}$. Pour la synthèse CGA, seul le point à $t=23,5$ min ne remplit pas cette condition.

t	wStot	wSr	fS B/S	xS	pB/S
$t_0 = PS1$	1,000	0,000	X	0,525	0,000
$t_1 = 1 \text{ min}$	0,805	0,046	0,108	0,563	0,084
$t_2 = 5 \text{ min}$	0,705	0,083	0,127	0,600	0,159
$t_3 = 10 \text{ min}$	0,613	0,117	0,135	0,665	0,265
$t_4 = 15 \text{ min}$	0,552	0,150	0,148	0,759	0,384
$t_5 = 20 \text{ min}$	0,525	0,196	0,176	0,893	0,514
$t_6 = 23 \text{ min}30$	0,529	0,232	0,204	0,973	0,583
$t_7 = final$	0,733	0,139	0,525	1,000	1,000

Tableau 4-3 : Valeurs calculées à partir des mesures RMN seules pour la synthèse CGA. Les valeurs en gris ne sont pas utilisées pour la détermination des rapports de réactivité r_S et r_B . A cette conversion, l'hypothèse S « tout le styrène incorporé dans le copolymère est statistique » n'est pas satisfaite, les valeurs calculées $f_{S,B/S}$, x_S et $p_{B/S}$ ne sont donc pas correctes.

Les évolutions de $f_{S,B/S}$ et x_S pour les points vérifiant l'hypothèse S sont tracées sur la Figure 4-3.

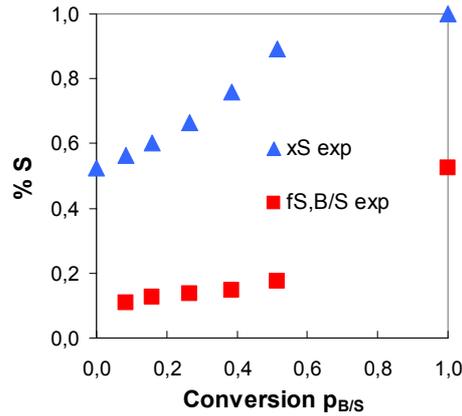


Figure 4-3 : Evolution de la composition moyenne du copolymère $f_{S,B/S}$ (carrés rouges) et de la fraction en styrène du mélange de monomères x_S (triangles bleus) en fonction de la conversion $p_{B/S}$ correspondant à l'étape de copolymérisation pour la synthèse CGA.

4.3 Détermination des rapports de réactivité r_S et r_B

Les rapports de réactivité peuvent varier lors de notre synthèse puisque la température évolue. Nous cherchons les rapports de réactivité moyens qui permettent de décrire l'évolution globale de la composition du copolymère. Ils ne seront valables que pour une composition initiale en monomères donnée et une condition de synthèse particulière.

4.3.1 Modélisation des points expérimentaux

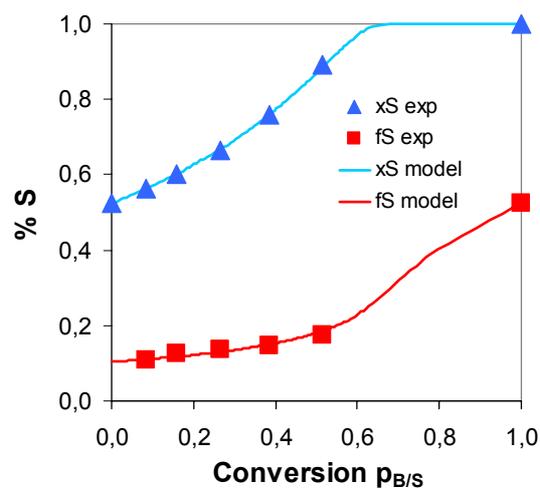


Figure 4-4 : Modélisation des points expérimentaux avec le modèle cinétique pour la synthèse CGA. Carrés rouges : composition molaire moyenne en styrène du copolymère $f_{S,B/S}$ (mesure directe), triangles bleus : fraction molaire en styrène du mélange de monomères x_S (mesure indirecte).

Les rapports de réactivité r_S et r_B sont ajustés de telle sorte que le profil de composition moyenne du copolymère $f_{S,B/S}(p)$ et celui du mélange de monomère $x_S(p)$ obtenus avec le modèle cinétique (Eq. 3-4 et Eq. 3-5) soient les plus proches des points expérimentaux. La modélisation de la synthèse CGA est présentée sur la Figure 4-4.

Une minimisation de la somme des moindres carrés entre les points expérimentaux ($f_{S,B/S} \text{ exp}$) et les prédictions du modèle ($f_S \text{ mod}$) donne :

$$\min\left(\sum (f_{S,B/S} \text{ exp} - f_S \text{ mod}(r_S, r_B))^2\right)$$

$$r_S = 0.04 \text{ and } r_B = 8.88$$

Le système étant non linéaire entre f_S , r_S et r_B , la méthode des moindres carrés n'est pas appropriée. Pour cette raison, une solution simple consiste à fixer $r_S = 0,04$ et à déterminer r_B . Cette minimisation n'est pas très rigoureuse mais elle donne de bons résultats au vu de la régression de la Figure 4-4. Une minimisation rigoureuse pour ce système aurait été fastidieuse et sans intérêt puisque nous disposons de peu de points expérimentaux.

Dans le cyclohexane pur, on a $r_S = 0,04$ et $r_B = 26$. L'ajout d'agent polaire tend à augmenter la vitesse d'incorporation du styrène, ce qui revient à diminuer le rapport r_B/r_S . En milieu apolaire, les rapports de réactivité sont peu influencés par la température. Pour savoir si l'ajout d'une faible quantité d'agent polaire augmente la sensibilité, il aurait fallu réaliser une synthèse supplémentaire dans les mêmes conditions de solvant mais avec une composition initiale des monomères différente.

4.3.2 Vérification de la fraction en styrène statistique

Avec le modèle, la fraction massique en styrène statistique est calculée comme décrit au §3.4. Pour les points expérimentaux, cette fraction doit être exprimée en relation avec la portion B/S du copolymère ($w_{S,r,B/S}$). En effet, les valeurs expérimentales obtenues par RMN ($w_{S,r}$) sont les fractions massiques de styrène statistique rapportées au poids total de monomères ayant réagi (le bloc S1 est pris en compte) :

Eq. 4-10

$$w_{S,r} = \frac{m_{S,r}}{m_{S,1} + m_{S,B/S} + m_{B,B/S}}$$

La masse de styrène statistique ($m_{S,r}$) peut alors être exprimée et on obtient :

Eq. 4-11

$$w_{S,r,B/S} = \frac{m_{S,r}}{m_{S,B/S} + m_{B,B/S}} = \frac{w_{S,r} \times (m_{S,1} + m_{S,B/S} + m_{B,B/S})}{m_{S,B/S} + m_{B,B/S}}$$

Les valeurs expérimentales et prédites sont tracées sur la Figure 4-5. Le point expérimental à $t=23,5$ minutes ($p \approx 0,6$) correspond au carré bleu vide. Il n'est pas valide.

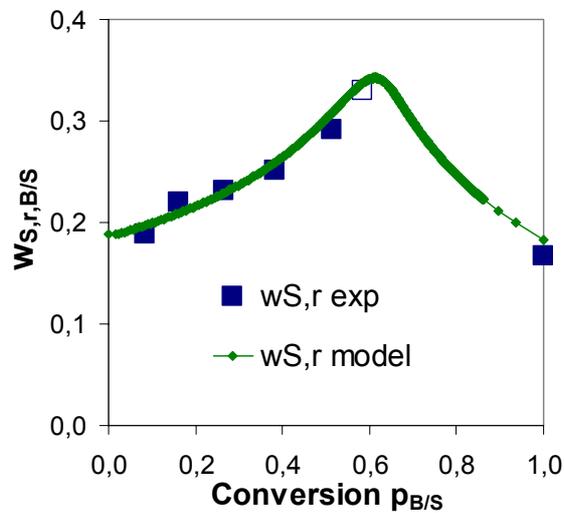


Figure 4-5 : Fractions massiques prédites (courbe verte) et expérimentales en styrène statistique pour CGA.

On remarque un bon accord entre les valeurs expérimentales et prédites. Ceci est normal puisque les valeurs expérimentales $w_{S,r,B/S}$ déterminées par RMN ont été utilisées pour déterminer les rapports de réactivité.

La Figure 4-6 compare les prédictions des différentes fractions massiques avec le profil de composition molaire instantanée en styrène.

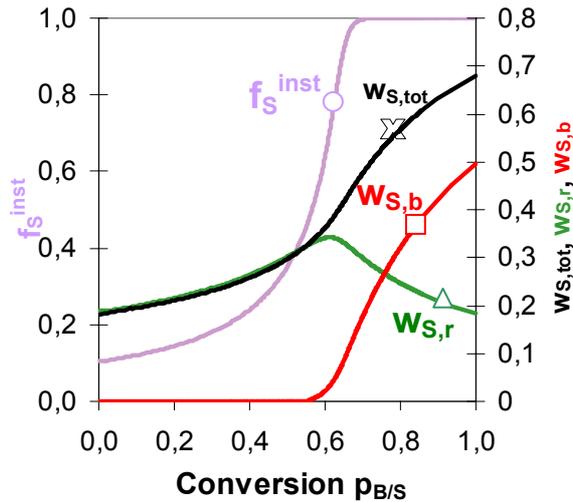


Figure 4-6 : Profils de composition molaire instantanée (f_S^{inst} =courbe violette avec cercle), fraction massique moyenne en styrène ($w_{S,tot}$ =courbe noire avec croix), fraction massique moyenne en styrène statistique ($w_{S,r}$ =courbe verte avec triangle), fraction massique moyenne en styrène bloc ($w_{S,b}$ =courbe rouge avec carré) de la portion B/S pour la synthèse CGA.

On trouve que l'incorporation du styrène bloc commence à $p_{bloc}=0,547$. La détermination du couple (r_s, r_b) avec les points à $t=1, 5, 10, 15$ et 20 minutes ($p_{B/S} \leq 0,514$) est donc valide. Par contre, la valeur $w_{S,r,B/S}$ à $t=23,5$ minutes est surestimée puisqu'elle correspond à une conversion $p_{B/S}=0,58$. L'hypothèse S et l'Eq. 4-2

ne sont donc plus valides. Nous devrions écrire : $w_{S,r} = \frac{m_{S,r}}{m_{S,tot} + m_{B,tot}} = \frac{m_{S,B/S} - m_{S,b}}{m_{S,tot} + m_{B,tot}}$

puisque $m_{S,S/B} = m_{S,r} + m_{S,b}$. De même, l'expression Eq. 4-9 n'est plus correcte pour le calcul de la conversion sur la portion B/S. Nous ne pouvons donc pas utiliser ce point !

4.4 Détermination de la taille du bloc S2

Afin de mieux comprendre comment se répartit le styrène statistique le long de la chaîne de copolymère, les masses totales de styrène et butadiène (m_{tot}), de styrène statistique ($m_{S,r}$) et de styrène bloc ($m_{S,b}$) ayant réagi durant l'étape de copolymérisation sont tracées sur la Figure 4-7. On a utilisé les Eq. 3-12 et Eq. 3-13.

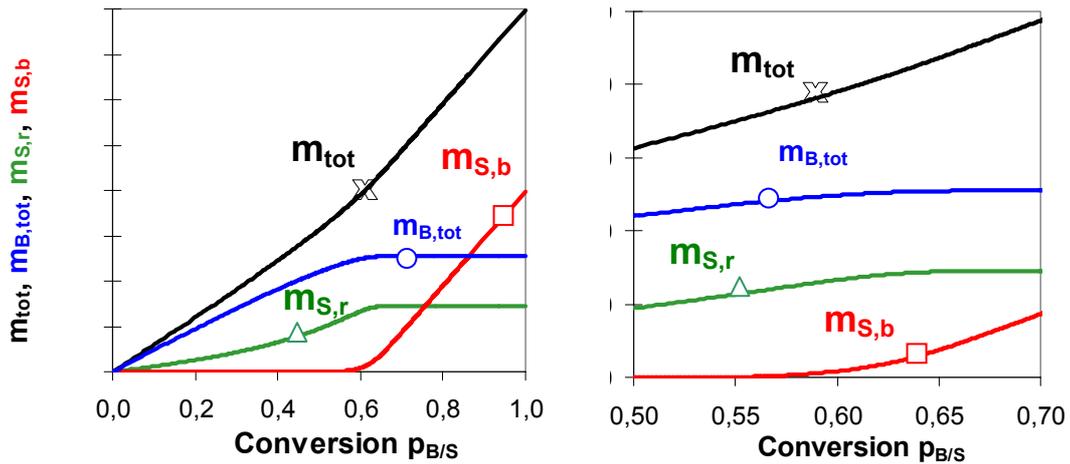


Figure 4-7 : Evolution des masses de monomères ayant réagi durant la seconde étape de la synthèse de CGA. Masse totale de styrène et butadiène : m_{tot} (courbe noire avec croix), masse totale de butadiène : $m_{B,tot}$ (courbe bleue avec cercle), masse de styrène statistique : $m_{S,r}$ (courbe verte avec triangle), masse de styrène bloc : $m_{S,b}$ (courbe rouge avec carré) obtenues avec le modèle cinétique et le couple (r_S, r_B) déterminé.

Deux commentaires peuvent être faits :

- La masse de styrène bloc commence à augmenter à partir de $p_{bloc} = 0,547$.
- A la conversion $p_{B/S} = 0,666$, 99,9% du butadiène et 99,7% du styrène statistique ont été incorporés dans la chaîne. On pose que le bloc S2 commence quand 99,9% du butadiène a été consommé (la progression est asymptotique). Cette conversion est appelée p_{S2} .

Il y a donc une faible portion de la chaîne dans laquelle sont mélangés les styrènes statistiques et blocs. Cette portion correspond à la transition abrupte dans le profil de f_S^{inst} . La connaissance du pourcentage de styrène statistique donnée par RMN n'est donc pas suffisante pour évaluer la taille du bloc S2, il est nécessaire de connaître le profil de composition du copolymère pour connaître la proportion de styrène blocs n'appartenant pas au bloc S2.

Faisons un calcul simple afin de déterminer la fraction massique du bloc S2.

En utilisant le modèle et l'Eq. 4-9, à la conversion p_{S2} , on a :

$$\text{Eq. 4-12} \quad p_{S2} = \frac{m_{S,B/S(p_{S2})} / M_S + 0,999m_{B,final} / M_B}{m_{S,B/S,final} / M_S + m_{B,final} / M_B}$$

Le modèle permet de déterminer p_{S2} , on en déduit la masse de styrène $m_{S,B/S(p_{S2})}$ ayant réagi à la conversion p_{S2} :

$$\text{Eq. 4-13} \quad m_{S,B/S(p_{S2})} = (p_{S2} \times (m_{S,B/S,final} / M_S + m_{B,final} / M_B) - 0,999m_{B,final} / M_B) \times M_S$$

La fraction massique w_{S2} du bloc S2 par rapport à la portion B/S s'exprime alors par :

$$\text{Eq. 4-14} \quad w_{S2} = \frac{m_{S,B/S,final} - m_{S,B/S(p_{S2})}}{m_{S,B/S,final} + m_{B,final}}$$

$$w_{S2} = 0,43$$

Si on ne connaît pas le profil de composition, on peut en première approximation considérer un bloc gradient où tout le styrène statistique est mélangé avec le butadiène, suivi d'un bloc de styrène pur. On peut alors écrire : $w_{S2} = w_{S,B/S,final} - w_{S,r,B/S} = 0,51$.

Avec cette approximation, la taille du bloc S2 est surestimée de 19%.

4.5 Détermination de la fraction de chaînes mortes

Au temps t de chaque prélèvement, les masses de styrène ($m_{S,tot} = m_{S1} + m_{S,B/S}$) et de butadiène ($m_{B,B/S}$) ayant réagi sont connues. Bien que les chaînes mortes soient visibles sur les chromatogrammes, leur quantification n'est pas aisée. On trouvera une tentative d'interprétation des chromatogrammes de CGA en Annexe II.B.

Afin d'avoir une idée sur la proportion de chaînes mortes et du poids moléculaire du copolymère au cours du temps, nous devons faire deux hypothèses :

- La masse moléculaire du copolymère final (Mp_{final}) obtenue par SEC est correcte,
- Toutes les terminaisons ont lieu lors de l'addition de la seconde charge de monomères. Toutes les chaînes mortes sont donc des blocs courts S1 de masse Mp_{S1} .

Ainsi, le mélange réactionnel peut être vue comme un mélange contenant un nombre n_D de chaînes courtes S1 mortes et n_A chaînes en croissance de masse moléculaire Mp . Il est alors possible de déterminer le nombre de chaînes vivantes n_A .

A la fin de l'homopolymérisation S1, le nombre de chaînes actives n_0 s'exprime par :

$$\text{Eq. 4-15} \quad n_0 = \frac{m_{S1}}{Mp_{S1}} = 2.14 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

où m_{S1} est la masse de la première charge de styrène introduite dans le réacteur.

A la fin de la synthèse, le mélange ne contient que des chaînes mortes S1 et des longues chaînes de copolymère. Le nombre de chaînes actives n_A est :

$$\text{Eq. 4-16} \quad n_A = \frac{m_{S,B/S} + m_{B,B/S}}{Mp_{final} - Mp_{S1}} = 1.45 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

On en déduit le nombre de chaînes mortes n_D :

$$\text{Eq. 4-17} \quad n_D = n_0 - n_A = (2.14 - 1.45) \times 10^{-2} = 6.97 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ce qui représente, en fraction molaire, un pourcentage de chaînes mortes (S1 mortes) :

$$\text{Eq. 4-18} \quad \text{S1 mortes} = \frac{n_D}{n_0} \times 100 = \frac{6.97 \cdot 10^{-3}}{2.14 \cdot 10^{-2}} \times 100 = 32.5 \text{ mol\%}$$

En fraction massique :

$$\text{Eq. 4-19} \quad \text{S1 mortes} = \frac{n_D \times Mp_{S1}}{m_{tot}} \times 100 = \frac{6.97 \cdot 10^{-3} \times 14700}{315 + 540 + 1085} \times 100 = 5.36 \text{ wt\%}$$

Par l'analyse des chromatogrammes de l'annexe IIB, on distingue plusieurs pics correspondant à des chaînes de faible poids moléculaire. Il est possible d'évaluer la fraction massique du premier pic (chaînes ayant sensiblement la même masse que les chaînes S1), on trouve un pourcentage en masse de 1,1%. Les autres pics correspondent à des chaînes plus grandes que le bloc S1, c'est-à-dire des chaînes ayant été terminées durant la copolymérisation. En considérant que ces chaînes ont la même composition que le copolymère final, leur fraction massique est évaluée à 11,6%. Ces pics peuvent être interprétés car dans la réalité, toutes les terminaisons n'ont pas lieu en simultané. On distingue les impuretés lentes des impuretés rapides. Les impuretés rapides vont terminer les chaînes courtes S1 lors de l'introduction de la seconde charge de monomères alors que les impuretés lentes vont terminer les chaînes de copolymère tout au long de la réaction.

4.6 Evaluation de la masse moléculaire du copolymère et discussion sur les mesures de SEC

Pour chaque prélèvement, nous avons calculé les masses de styrène $m_{S,B/S}$ et de butadiène $m_{B,B/S}$ ayant réagi dans la portion B/S à partir des mesures RMN. En considérant que le nombre de chaînes actives n_A calculé au paragraphe précédent est valide, la masse moléculaire des chaînes de copolymère en croissance Mp_{calc} peut être estimée avec l'Eq. 4-16 :

$$\text{Eq. 4-20} \quad Mp_{calc} = \frac{m_{S,B/S} + m_{B,B/S} + n_A Mp_{S1}}{n_A} = \frac{m_{tot,B/S} + n_A Mp_{S1}}{n_A}$$

On assume donc que toutes les chaînes sont terminées lors de l'ajout de la seconde charge de monomères et que la masse finale du copolymère Mp_{final} mesurée par SEC est valide.

Pour chaque prélèvement, nous comparons ces valeurs calculées avec les valeurs de SEC :

t	Mp calc	Mp (SEC universelle)
t0 = PS1	X	X
t1 = 1 min	21597	24790
t2 = 5 min	27932	32410
t3 = 10 min	36805	38600
t4 = 15 min	47100	48780
t5 = 20 min	59067	59680
t6 = 23 min30	66129	67090
t7 = final	X	125020

Tableau 4-4 : Estimation de la masse moléculaire du copolymère (Mp calc) à chaque prélèvement. Les valeurs dans la colonne Mp calc correspondent aux valeurs calculées avec l'Eq. 4-20, celles dans la colonne Mp(SEC universelle) sont les valeurs Mp données par la SEC.

A faibles conversions, les valeurs de Mp obtenues par la SEC sont légèrement supérieures à celles calculées. A partir de t=10 minutes, les différences s'estompent.

Avec la mesure de la masse moléculaire du bloc S1 donnée par SEC, pour pouvoir prédire $Mp_{1min}=24790\text{g/mol}$, il faudrait $Mp_{final}=175652\text{g/mol}$. Il y a donc un réel problème sur les masses déterminées par SEC.

A ce stade, il est intéressant de regarder ce que nous aurions obtenu comme valeurs de composition moyenne ($f_{S,B/S}$) si nous avions utilisé les valeurs de SEC et de RMN sans

aucune hypothèse sur la nature des monomères styrène incorporés dans les chaînes de copolymère (hypothèse S non utilisée).

Avec les valeurs de SEC, toutes les masses de monomères ayant réagi sont directement calculables :

$$\text{Eq. 4-21} \quad m_{tot} = n_A(Mp - M_{S1}) + m_{S1}$$

$$\text{Eq. 4-22} \quad m_{tot,B/S} = n_A(Mp - M_{S1})$$

$$\text{Eq. 4-23} \quad m_{S,B/S} = w_{S,tot} \times m_{tot} - m_{S1}$$

$$\text{Eq. 4-24} \quad m_{B,B/S} = w_{B,tot} \times m_{tot}$$

$$\text{Eq. 4-25} \quad p_{B/S} = \frac{m_{S,B/S} / M_S + m_{B,B/S} / M_B}{m_{S,B/S,final} / M_S + m_{B,B/S,final} / M_B}$$

$$\text{Eq. 4-26} \quad f_{S,B/S} = \frac{m_{S,B/S} / M_S}{m_{S,B/S} / M_S + m_{B,B/S} / M_B}$$

En utilisant la valeur de styrène statistique fourni par RMN, on obtient :

$$\text{Eq. 4-27} \quad w_{S,r,B/S} = \frac{m_{S,r}}{m_{tot,B/S}} = \frac{w_{S,r} \times m_{tot}}{m_{tot,B/S}}$$

Tous ces calculs (obtenus par la méthode dite « SEC ») sont listés dans le Tableau 4-5 et comparés avec ceux obtenus avec l'hypothèse S et les valeurs RMN seules (méthode RMN). L'évolution de $f_{S,B/S}$, calculée avec les deux méthodes, est tracée sur la Figure 4-8.

t	p B/S RMN	pB/S SEC	w _{S,r} ,B/S RMN	w _{S,r} ,B/S SEC	f _S ,B/S RMN	f _S ,B/S SEC
t0 = PS1	0,000	0,000	X	X	X	X
t1 = 1 min	0,084	0,111	0,189	0,144	0,108	0,245
t2 = 5 min	0,159	0,199	0,219	0,185	0,127	0,213
t3 = 10 min	0,265	0,282	0,232	0,223	0,135	0,154
t4 = 15 min	0,384	0,400	0,251	0,246	0,148	0,158
t5 = 20 min	0,514	0,520	0,292	0,291	0,176	0,178
t6 = 23 min30	0,583	0,592	0,330	0,328	0,204	0,206
t7 = final	1,000	1,000	0,167	0,167	0,525	0,525

Tableau 4-5 : Valeurs relatives à la synthèse CGA calculées par deux méthodes différentes. Les quantités suivies de RMN sont les quantités calculées avec les mesures RMN de $w_{S,tot}$ et $w_{S,r}$ et l'hypothèse S (méthode RMN). Celles suivies de SEC sont calculées avec les mesures RMN de $w_{S,tot}$ et les mesures SEC de Mp (méthode SEC).

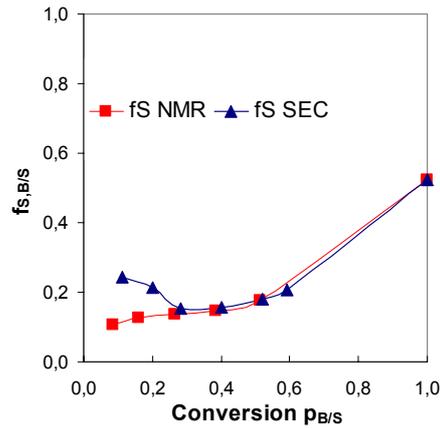


Figure 4-8 : Evolution de la composition molaire moyenne en styrène du copolymère $f_{S,B/S}$ obtenue par deux méthodes de calcul. Méthode RMN : carrés rouges, méthode SEC : triangles bleus.

La Figure 4-8 met en évidence le problème des valeurs de Mp données par la SEC à faible conversion. En effet, on observe une décroissance de $f_{S,B/S}$ SEC à faible conversion, ce qui n'est pas réaliste. Par contre, à partir de $t=10$ minutes ($p_{B/S} \approx 0,26$), les deux méthodes donnent une évolution comparable.

Ainsi pour le point à $t=23,5$ minutes, inexploitable par la méthode RMN, nous pouvons utiliser la méthode SEC (c'est-à-dire utiliser la valeur de Mp) pour déterminer la fraction en styrène statistique $w_{S,r,B/S}$ ainsi que la conversion $p_{B/S}$ correspondante. A la conversion $p_{B/S}=0,592$ (méthode SEC, cf. Tableau 4-5), le modèle prédit $w_{S,r,B/S} = 0,34$, valeur qui est proche de la valeur expérimentale obtenue avec l'Eq. 4-27 $w_{S,r,B/S} = 0,328$. Pour le point à $t=23,5$ minutes, nous arrivons donc à prédire la valeur $w_{S,r,B/S}$ ce qui permet de valider le couple (r_S, r_B) trouvé.

Si maintenant, nous considérons que le nombre de chaînes actives n_A est un paramètre variable afin d'avoir la même évolution de $f_{S,B/S}$ par la méthode RMN et la méthode SEC, le système n'est pas physique.

En effet, en utilisant les valeurs de Mp données par SEC, nous pouvons considérer un mélange de chaînes bipopulées (mortes et vivantes) comprenant n_D chaînes courtes de masse Mp_{s1} et n_A chaînes en croissance de poids moléculaire $Mp = Mp_{SEC}$.

En utilisant l'Eq. 4-16, on peut écrire pour chaque prélèvement :

$$n_A = \frac{(m_{S,B/S} + m_{B,B/S})_{NMR}}{Mp_{copo} - Mp_{S1}} = \frac{(m_{tot,B/S})_{NMR}}{Mp_{copo} - Mp_{S1}}$$

Le nombre initial de chaînes actives n_0 est toujours exprimé par l'Eq. 4-15.

Le Tableau 4-6 présente l'évolution du nombre de chaînes actives et le pourcentage de chaînes mortes calculé avec l'Eq. 4-19 pour chaque prélèvement de la synthèse CGA.

t	Mp (SEC universelle)	mtot B/S RMN	nA	S1 mortes (molaire)
t1 = 1 min	24790	100	0,00989	0,539
t2 = 5 min	32410	191	0,01081	0,496
t3 = 10 min	38600	320	0,01338	0,376
t4 = 15 min	48780	469	0,01375	0,358
t5 = 20 min	59680	642	0,01427	0,334
t6 = 23 min30	67090	744	0,01420	0,337
t7 = final	125020	1595	0,01446	0,325

Tableau 4-6 : Nombre de chaînes actives et pourcentage de chaînes mortes correspondant pour chaque prélèvement de la synthèse CGA.

L'évolution du nombre de chaînes actives n_A ne peut pas s'interpréter physiquement. On aurait un mélange présentant un nombre croissant de chaînes actives avec la conversion. Au vu de toute cette analyse sur les résultats SEC, nous comprenons pourquoi il n'a pas été possible d'utiliser les valeurs de Mp fournies par la SEC. Nous ne disposions alors que des valeurs de composition de la RMN et il était nécessaire de faire l'hypothèse S pour les exploiter. Pour éviter ce problème, il aurait été idéal d'avoir une mesure complémentaire de l'évolution de la concentration du mélange de monomères.

4.7 Rapports de réactivité pour chaque synthèse

Cette analyse des données de conversion avec le modèle cinétique a été appliquée à chaque synthèse modèle listées au §4.1 afin d'en extraire un couple de rapports de réactivité (r_S, r_B). La synthèse CA n'apparaît pas dans ce tableau puisqu'elle ne présente pas d'étape de copolymérisation simultanée de styrène et butadiène.

	[Agent polaire]	Charge Butadiène	r_S	r_B
CGA	Faible	Coupe C4	0.04	8.88
CGA2	Faible	Coupe C4	0.04	9.11
CGA3	Faible	Butadiène pur	0.04	9.29
CGA+	Elevée	Coupe C4	0.04	6.93

Tableau 4-7 : Rapports de réactivité déterminés pour chaque condition de synthèse.

Pour toutes les synthèses, on a r_B très inférieur à celui dans le cyclohexane pur ($r_B=26$). Pour la détermination du couple (r_S, r_B), nous avons imposé une condition sur r_S à savoir $r_S=0,04$. Le couple (r_S, r_B) que nous avons déterminé est un couple moyen permettant de rendre compte de l'évolution de la synthèse dans son ensemble. Compte tenu d'une montée en température pendant la synthèse, r_S et r_B devraient évoluer avec la conversion. Une augmentation de température tend à inhiber l'influence des modifiants polaires (cf. §2.4).

La comparaison de CGA et CGA3 semble indiquer que les impuretés présentes dans la coupe C4 ont très peu d'effet sur la réactivité puisque les rapports r_B déterminés sont assez proche. Enfin, pour CGA+, synthèse pour laquelle la quantité d'agent polaire est maximum, on observe effectivement un r_B minimum par rapport à toutes les autres synthèses.

4.7.1 Profils de composition

A la Figure 4-9, les profils de composition molaire instantanée et de styrène statistique sont comparés pour chaque synthèse et pour une synthèse dans le cyclohexane pur (valeurs de la littérature $r_S=0,04$ et $r_B=26$).

On remarque que pour la synthèse CGA+, le bloc gradient est plus long, ce qui conduit à un bloc terminal polystyrène (bloc S2) plus court.

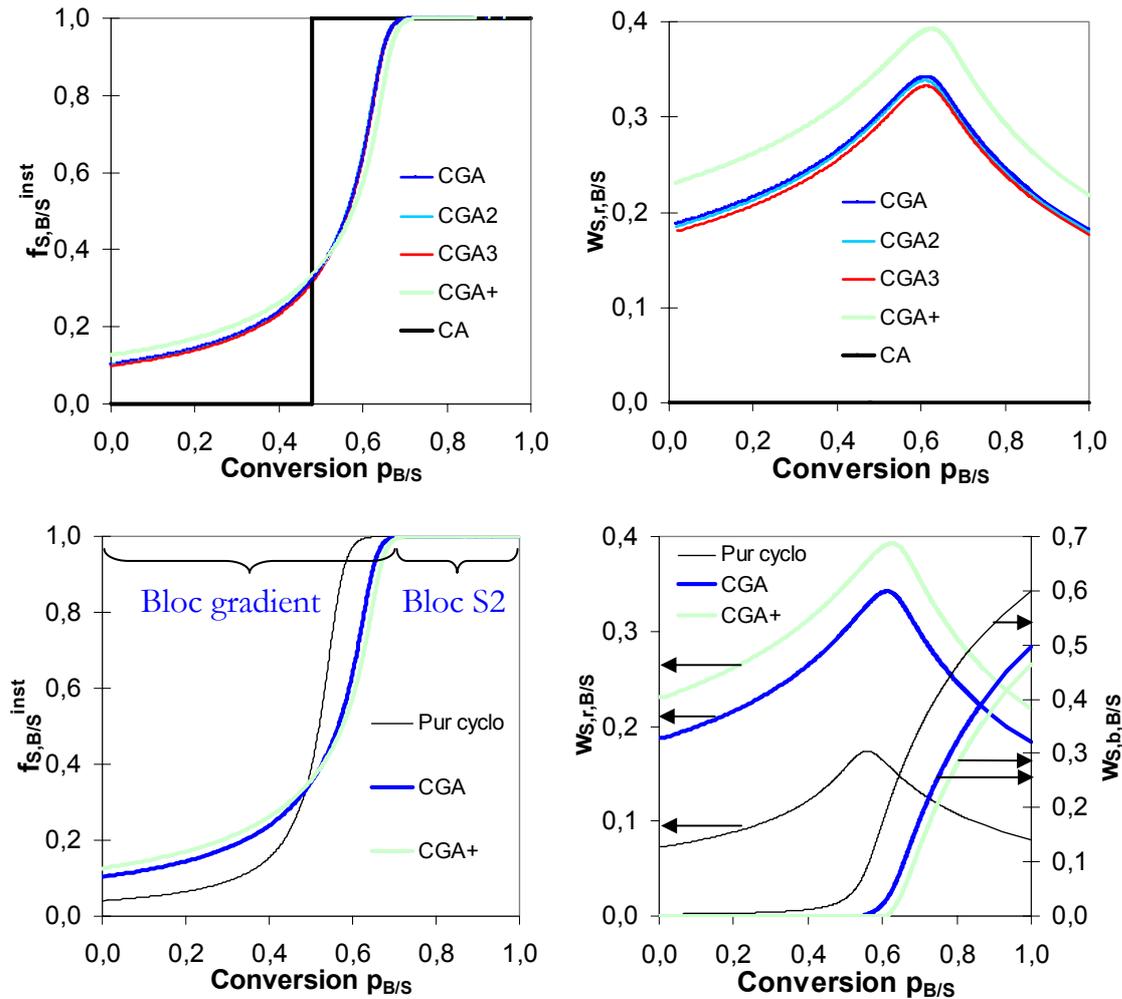


Figure 4-9 : Profils de composition instantanée (Haut, gauche) et fraction de styrène statistique (Haut, droite) prédits par le modèle cinétique pour la portion B/S à partir des rapports (r_S , r_B) déterminés pour les différentes synthèses. Profils de composition instantanée (Bas, gauche) et fraction de styrène statistique (Bas, droite) prédits par le modèle cinétique pour CGA, CGA+ et une synthèse dans le cyclohexane pur.

4.7.2 Estimation de la taille du bloc S2

La détermination de ces profils de composition permet d'évaluer la taille du bloc S2 pour chaque copolymère. On considère que le bloc gradient se termine quand 99% de la masse de butadiène a réagi ce qui correspond à la conversion p_{S2} . Pour chaque synthèse, le profil de composition permet de déterminer p_{S2} , on exprime alors la fraction massique du bloc S2, w_{S2} , avec l'Eq. 4-14.

Les copolymères finaux sont séchés puis redissous dans le THF. La concentration en copolymère est alors connue, l'utilisation de la calibration des copolymères SB 25/75 n'est

pas nécessaire. On peut donc considérer les mesures de SEC des copolymères finaux comme valides et utiliser les masses moléculaires moyennes en nombre Mn .

La taille de la chaîne correspondant à la copolymérisation simultanée $Mn_{B/S}$ est donnée par : $Mn_{B/S} = Mn_{final} - Mn_{S1}$. La taille du bloc S2 est égale à : $Mn_{S2} = Mn_{B/S} \times w_{S2}$.

On définit l'asymétrie τ du copolymère par :

$$\text{Eq. 4-28} \quad \tau = \frac{Mn_{S1}}{Mn_{S1} + Mn_{S2}}$$

Les différentes valeurs nécessaires au calcul de la taille du bloc S2 sont listées pour chaque synthèse dans le Tableau 4-8.

	$w_{S,tot}$	p_{S2}	w_{S2}	$Mn_{copo,final}$	Mn_{S2}	Asymétrie
CGA	0,733	0,666	0,432	121	46	0,25
CGA2	0,734	0,662	0,437	112	43	0,24
CGA3	0,731	0,664	0,436	124	48	0,24
CGA+	0,735	0,681	0,412	116	42	0,25
CA	0,729	X	X	112	70	0,15

Tableau 4-8 : Calcul de la taille du bloc S2 pour chaque synthèse. $w_{S,tot}$: fraction massique moyenne en styrène mesurée par RMN, p_{S2} : conversion dans la portion B/S à partir de laquelle commence le bloc S2, w_{S2} : fraction massique du bloc S2 par rapport à la portion B/S de la chaîne, $Mn_{copo,final}$: masse moléculaire moyenne en nombre du copolymère final (kg/mol), Mn_{S2} : masse moléculaire estimée du bloc S2 (kg/mol), asymétrie : $Mn_{S1} / (Mn_{S1} + Mn_{S2})$.

On remarque que la synthèse CGA+ n'est pas parfaite. Nous aurions voulu avoir une asymétrie plus faible en raison de la taille du bloc S2 plus courte. Le bloc S1 étant lui aussi plus court, on obtient une asymétrie comparable à celle de CGA.

5 Conclusion

Des échantillons ont été prélevés pendant chaque synthèse modèle afin de suivre la croissance des chaînes de copolymère. En se basant sur le modèle cinétique de Markov, le suivi de la copolymérisation par les mesures de RMN 1H a permis de déterminer les rapports de réactivité. Les mesures de SEC n'ont pas été utilisées. Il a été vérifié que l'ajout de modifiant polaire diminue le rapport r_b . Les impuretés de la coupe C4 semblent avoir très peu d'influence sur les rapports de réactivité. Le profil de composition moyen des chaînes est connu et l'asymétrie de chaque copolymère est quantifiée.

References

1. Van Beylen, M., Bywater, S., Smets, G., Szwarc, M., Worsfold, D.J., 1988, *Adv. In Polym. Sc*, 86, 87.
2. Young, R.N., Quirk, R.P., Fetters, L.J., 1984, *Adv. In Polym. Sc*, 56, 1.
3. Ohlinger, R., Bandermann, F., 1980, *Makromol Chem.*, 18, 1935.
4. Bywater, S., Worsfold, D.J., 1962, *Can. J. Chem.*, 40, 1564.
5. Cheng, T.C., 1981, *Macromolecules*, 14, 664.
6. Ying, S., 1994, *Macromol. Symp.*, 85, 251.
7. Huang, D.-C., Tsiang, R. C.-C., 1996, *J. of App. Polym. Sc*, 61, 333.
8. Lin, Y.-C., Tsiang, R. C.-C., 1997, *J. of App. Polym. Sc.*, 64, 2543.
9. Hofmans, J., Maesele, L., Wang, G., Janssens, K., Van Beylen, M., 2003, *Macromolecules*, 44, 4109.
10. Antkowiak, T.A., Oberster, A.E., Halasa, A.F., Tate, D.P., 1972, *J. of Polym. Sc., Part A*, 10, 1319.
11. Odian, G., 1991, *Principles of polymerization, 3th Edition*, Wiley Interscience.
12. Hsieh, H.L., 1965, *J. of Polym. Sc., Part A*, 3, 181.
13. Hesterwerth, D., Beckelmann, D., Bandermann, F., 1999, *J. of App. Polym. Sc.*, 73, 1521.
14. Iovu, M.-C., Mapolie, S., Britchi, A.G., 2001, *Macromol. Symp*, 165, 55.
15. Ohlinger, R., Bandermann, F., 1980, *Makromol Chem.*, 18, 1935.
16. O'Driscoll, K.F., Kuntz, J., 1962, *J. of Polym. Sc.*, 61, 19.
17. Young, R.J., Lovell, P.A., 2000, *Introduction to polymers, 2nd Edition*, Stanley Thornes.
18. Kuchanov, S., Kok, C., Ten Brinke, G., 2002, *Macromolecules*, 35, 7804.
19. Johnson, A.F., Worsfold, D.J., 1965, *Die Makromolec. Chem.*, 85, 273.
20. Wittmer, P., Schmitt, B.J., *Makromol. Chem*, 1987, 188, 2467.
21. Auguste, S., Edwards, H. G. M., Johnson, A.F., Meszena, Z.G., Nicol, P., *Polymer*, 1996, 37, 3665.
22. Kraus, G., Stacy, C.J., *J. of Polym. Sc., A2*, 1972, 10, 657.
23. Fontanille, M., Gnanou, Y., 2002, *Chimie et Physico-chimie des polymères*, Dunod.

Partie III : Partie expérimentale

1 Techniques de caractérisation

5.1 Microstructure et composition des copolymères

1.1.1 Détermination de la distribution de masse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les masses moléculaires des copolymères et homopolymères étudiés sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) en utilisant des polystyrènes standards pour la calibration et du tétrahydrofurane (THF) comme éluant. L'appareil est un modèle Waters 590 (Millipore) connecté à un spectromètre UV Shimadzu SPD-6A et un réfractomètre différentiel Waters 410. Les solutions sont préparées en dissolvant 10 mg de polymère dans 15g de THF anhydre. Les masses molaires des homopolystyrènes sont déterminées en équivalent polystyrène, celles des copolymères sont les masses universelles. Lors du suivi cinétique des synthèses modèles, les solutions ont été analysées telles quelles. Afin d'éliminer le butadiène dissout, les prélèvements du mélange réactionnel ont été dégazés en faisant buller la solution avec un flux d'azote. Les solutions ont ensuite été diluées dans du THF anhydre puis analysées. Seul le copolymère final a été précipité, séché puis analysé.

1.1.2 Résonance magnétique nucléaire du proton

Les fractions en styrène total et styrène statistique ainsi que la fraction de polybutadiène 1,2 sont déterminées par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) sur un appareil Bruker 300MHz. La préparation de l'échantillon consiste à dissoudre 10 à 30mg de copolymère solide dans 1,5g de chloroforme deutéré (CDCl_3).

Un exemple de spectre RMN ^1H d'un copolymère SBS focalisé sur la zone aromatique et vinylique est présenté sur la Figure 1-1. Les domaines d'intégration pour chaque pic sont mentionnés en légende.

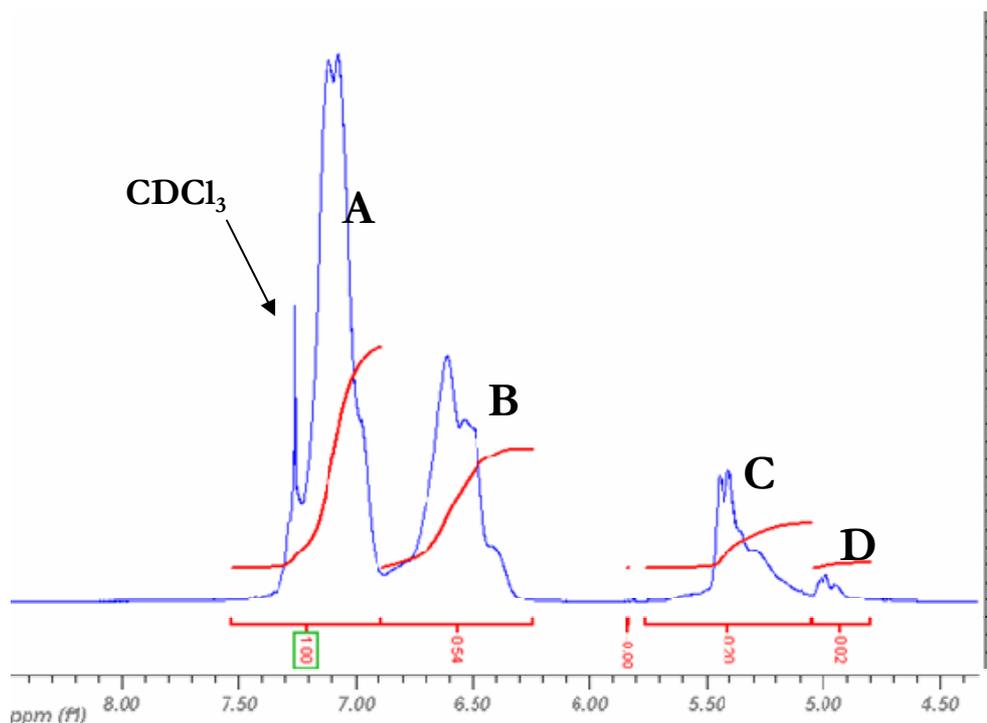


Figure 1-1 : Spectre RMN ^1H d'un copolymère SBS à gradient de composition. $7,52 < A < 6,86$; $6,86 < B < 6,13$; $5,74 < C < 5,06$; $5,06 < D < 4,81$.

La teneur en polystyrène est calculée à partir des signaux des 5 protons aromatiques entre 6,13 et 7,52 ppm. Pour un homopolystyrène, les protons ortho (notés Ho sur la Figure 1-2) n'ont pas le même déplacement chimique δ que les protons para et méta (Hp+Hm). On a $\delta_{\text{Ho}} = 6,13 - 6,86$ ppm et $\delta_{\text{Hm}} = \delta_{\text{Hp}} = 6,86 - 7,52$ ppm. Le déplacement chimique des protons ortho vers les champs forts s'explique par un effet de courant de cycle dû aux noyaux benzéniques des unités styrène voisines. Dans un copolymère SB présentant des unités styrène statistique (triades BSB), ce déplacement chimique n'est pas observé et les 5 protons aromatiques sont équivalents. On a alors $\delta_{\text{Ho}} = \delta_{\text{Hm}} = \delta_{\text{Hp}} = 6,86 - 7,52$ ppm. Les unités de type BSS ou SSB sont comparables à celles d'un homopolystyrène, on les appelle styrène bloc.

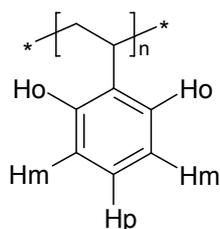


Figure 1-2 : Identification des protons du noyau benzénique d'une unité styrène.

Ainsi, pour estimer quantitativement la staticité du copolymère, on utilise le déplacement du signal des protons ortho des unités blocs [1].

La teneur en butadiène 1,2 est évaluée à partir des protons vinyliques entre 4,81 et 5,74 ppm. Les fractions de butadiène 1,4 trans et 1,4 cis peuvent être déterminées par l'analyse des pics de la région aliphatique mais elle est pour nous sans intérêt puisque ces deux isomères ont sensiblement la même température de transition vitreuse [2].

On note $H_{S,r}$, $H_{S,b}$, $H_{B,12}$ et $H_{B,14}$ les protons respectifs du styrène statistique, bloc, du butadiène 1,2 et 1,4. Pour chaque pic, les intégrations sont les suivantes :

$$A = 3 H_{S,b} + 5 H_{S,r}$$

$$B = 2 H_{S,b}$$

$$C = 2 H_{B,14} + H_{B,12}$$

$$D = 2 H_{B,12}$$

Ce système permet d'exprimer les différentes fractions massiques $w_{S,tot}$, $w_{S,r}$, $w_{B,tot}$, $w_{B,12}$ et $w_{B,14}$.

1.2 Propriétés viscoélastiques

1.2.1 Analyse mécanique dynamique (DMA)

Ce type d'analyse sur un échantillon solide permet de localiser les températures de transition vitreuse (T_g) et de suivre l'évolution de la rigidité du matériau en fonction de la température. On parle d'essai dynamique car l'échantillon est sollicité de manière périodique.

Tous nos tests sont réalisés en tension film. Cette méthode consiste à imposer une déformation élongationnelle sinusoïdale ε de faible amplitude ε_0 et de fréquence fixe ω à l'échantillon. On a $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$ où t est le temps. La contrainte appliquée σ est mesurée en fonction du temps t et de la température T . Tant que la déformation est en dessous de la limite élastique du matériau, un comportement viscoélastique linéaire est observé. La réponse du matériau est alors la combinaison d'une réponse élastique et visqueuse. La contrainte comprend deux termes : le premier est en phase, le second est en opposition de phase avec la déformation. Elle peut s'écrire $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ où σ_0 est l'amplitude de la

contrainte et δ est l'angle de déphasage. En divisant la contrainte par la déformation, on définit le module complexe de l'échantillon $E^* = \sigma_0 / \varepsilon_0 (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE''$. A chaque température, trois grandeurs sont alors accessibles :

- le module de conservation E' , correspondant à l'énergie élastique emmagasinée par le matériau,
- le module de perte E'' , associé au caractère visqueux et correspondant à l'énergie dissipée,
- l'angle de perte $\tan \delta = E''/E'$ proportionnel au rapport de l'énergie dissipée par cycle à l'énergie totale stockée pendant le cycle, qui traduit l'écart par rapport au solide élastique idéal.

Les mesures sont réalisées sur un appareil TA Instrument modèle 2980 en mode tension film. La déformation sinusoïdale a une fréquence de 1 Hz et une faible amplitude de 0,1% afin de rester à toutes les températures dans le domaine linéaire du matériau. La rampe en température débute à -130°C et monte de 2°C par minute jusqu'à 150°C. Des petits films rectangulaires de dimension 0,3x5x40 mm ont été étudiés. Ils sont obtenus par pressage à 170°C dans une presse CARVER. Un bout de jonc obtenu par extrusion est placé entre deux plaques en métal recouvertes de papier siliconé. Des cales en aluminium (épaisseur = 0,3mm) intercalées entre les plaques en métal permettent de contrôler l'épaisseur du film qui sera obtenu après pressage. Les plaques sont disposées entre les presses à 170°C. Une pression de 0,2 tonne est appliquée afin de chauffer les plaques et l'échantillon. Après 30 secondes, on augmente la pression très rapidement jusqu'à 5 tonnes. On relâche tout de suite la pression et on sort les plaques en métal que l'on refroidit très rapidement. Le film est découpé avec un emporte pièce rectangulaire de largeur 5 mm. L'échantillon rectangulaire est positionné entre les mors de l'appareil et on ajuste la longueur entre 15 et 20 mm en fonction de la rigidité du film.

1.2.2 Mesures de rhéologie

Comme en DMA, on impose une déformation et on mesure la contrainte nécessaire. Cette mesure est complémentaire. Les forces appliquées sont en effet beaucoup plus faibles car l'échantillon est à l'état fondu.

A l'état désordonné, le comportement viscoélastique des copolymères devrait être similaire à celui d'un homopolymère fondu puisque les chaînes sont mélangées de manière homogène. Par contre, à l'état ordonné, on peut s'attendre à un comportement différent. La température de transition ordre/désordre (T_{ODT}) peut être détectée par des mesures dynamiques mécaniques en fondu. Dans un rhéomètre type plan/plan ou cône/plan, le suivi de l'évolution de G' et G'' en fonction de la fréquence et de la température lors de l'application d'une déformation sinusoïdale de faible amplitude permet de déterminer T_{ODT} [3-4]. En effet, à l'état désordonné, un copolymère a un comportement similaire à un homopolymère avec la dépendance : $G' \propto \omega^2$ et $G'' \propto \omega$. A l'état ordonné lamellaire, on a $G' \propto G'' \propto \omega^{1/2}$. A condition que le matériau ne subisse pas de transition ordre/désordre dans l'intervalle de température balayé, le principe de superposition temps/température est applicable.

Afin de déterminer la transition ordre/désordre du copolymère à gradient de composition CGA, des mesures en fondu ont été effectuées sur un Ares (Rheometric Scientific) en géométrie plan/plan et déformation imposée. Des disques (20mm de diamètre et 1,7mm d'épaisseur) moulés à 160°C à la presse à partir des granulés tels quels sont placés entre les mors du rhéomètre à 160°C. L'échantillon est pressé de sorte qu'il occupe toute la surface des mors (25mm de diamètre) et on le laisse relaxer jusqu'à l'obtention d'une force normale inférieure à 50 g/cm². L'expérience consiste à mesurer la contrainte nécessaire à la déformation de l'échantillon.

L'échantillon est alors balayé en température et fréquence ($150 < T < 250^\circ\text{C}$, $0,1 < \omega < 100$ rad/s) avec des sauts de température de 10°C et un délai entre chaque changement de température de 100 secondes. La déformation est fixée à 1% après avoir vérifié que nous sommes toujours dans le domaine linéaire (G' et G'' indépendants de la déformation). Le mode « autotension » est appliqué. Ce mode consiste à varier la distance entre les mors pendant l'expérience afin d'avoir une force normale constante. Dans ces conditions, le délai nécessaire pour équilibrer le système entre les sauts de température est réduit puisque le matériau n'a pas besoin de relaxer les contraintes dues à la dilatation thermique.

1.3 Structuration des copolymères

1.3.1 Microscope électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission est un outil clé pour la compréhension de la structuration des copolymères en raison de sa puissance de résolution. En effet, des objets de taille nanométrique peuvent être observés.

L'observation des domaines nanostructurés d'un copolymère nécessite deux conditions :

- l'échantillon à observer doit être très fin (<100nm) puisque par principe, le faisceau d'électron du microscope est transmis à travers l'échantillon,
- les microdomaines du copolymère doivent être contrastés c'est-à-dire avoir une différence de densité importante si l'on veut observer une morphologie.

En général, la différence de densité entre les blocs d'un copolymère est faible ce qui conduit à l'absence de contraste. Le contraste est alors créé de manière artificielle en marquant sélectivement un des blocs. On emploie par exemple des molécules comprenant des métaux lourds tels que le tétraoxyde d'osmium OsO₄ ou de ruthénium RuO₄. Ces espèces réagissent spécifiquement avec les liaisons vinyliques. Les domaines marqués absorbent le faisceau d'électron alors que les autres domaines sont transparents.

Pour nos matériaux, les morphologies des microdomaines des copolymères purs et en mélange avec le polystyrène sont observées sur un microscope électronique à transmission JEOL CX100 (100keV). Pour les copolymères purs, des sections ultra-fines (réglage de l'épaisseur de la coupe à 50 nm) sont coupées entre -80 et -100°C avec un ultracryomicrotome Leica. Si le matériau est assez rigide, on utilise un microtome classique. Les coupes sont disposées sur des grilles en cuivre et marquées pendant 45 minutes aux vapeurs d'osmium OsO₄ (6 gouttes d'une solution à 4% pour marquer 8 grilles). Cette méthode marque sélectivement le polybutadiène.

1.3.2 Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)

Les mesures de diffraction des rayons X donnent donc des informations sur la distribution de densité électronique d'un matériau. Elles sont sensibles à la périodicité des structures (facteur de structure) et à la nature des unités structurales (facteur de forme). Les rayons X sont diffusés par les électrons. Le principe d'une expérience consiste

à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur un échantillon et de mesurer la répartition spatiale de la diffusion produite par l'échantillon. Le vecteur de diffusion \vec{q} est défini par la différence entre le vecteur d'onde diffracté \vec{k}_d et le vecteur d'onde incident \vec{k}_i , $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$. Le module de \vec{q} s'exprime comme $|\vec{q}| = q = 4\pi / \lambda \sin \theta$ où θ est la moitié de l'angle de diffusion. Il est inversement proportionnel à la période d de la structure étudiée. On a : $q = 2\pi / d$. Pour avoir un ordre d'idée, pour $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, une structure ordonnée avec une période $d = 50 \text{ nm}$ correspond à une valeur de l'angle de diffusion $2\theta = 1,8^\circ$. Dans ces conditions, l'angle doit être petit, on parle donc de diffractions des rayons X aux petits angles.

Le générateur de rayons X est un tube en cuivre qui fonctionne sous une tension de 32kV et une intensité de 32mA. Une optique permet de sélectionner la longueur d'onde K_α du cuivre $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Le faisceau collimaté traverse l'échantillon (film d'épaisseur 0,3mm) et il est recueilli par un détecteur linéaire LPS5 INEL placé à une distance de 130cm de l'échantillon. Le vecteur d'onde varie entre $3,05 \cdot 10^{-3}$ et $9 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ avec une incrémentation de $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$.

2 Techniques de mise en œuvre

Tels quels, les copolymères modèles synthétisés se présentent sous forme de crumbs (granulés expansés). Les polystyrènes industriels sont sous forme de granulés. En fonction de l'utilisation, les échantillons sont préparés par l'une des techniques suivantes :

2.1 Extrusion

Afin de reproduire les conditions de mise en œuvre industrielle, deux micro-extrudeuses de laboratoire bi-vis co-rotatives sont utilisées :

- une extrudeuse DACA de capacité 5 cm^3 qui permet d'obtenir environ 1,7 gramme de produit sous la forme d'un jonc de 2 mm de diamètre,
- une extrudeuse DSM de capacité 15 cm^3 qui permet d'obtenir environ 8 grammes de produits sous la forme d'un jonc de 5 mm de diamètre.

La température, le cisaillement via la vitesse de rotation des vis et le temps de séjour grâce à la recirculation sont variables. Un flux d'azote évite la dégradation du produit pendant le mélange. Une photo de l'extrudeuse DACA est présentée sur la Figure 2-1 afin de comprendre le principe de la recirculation.

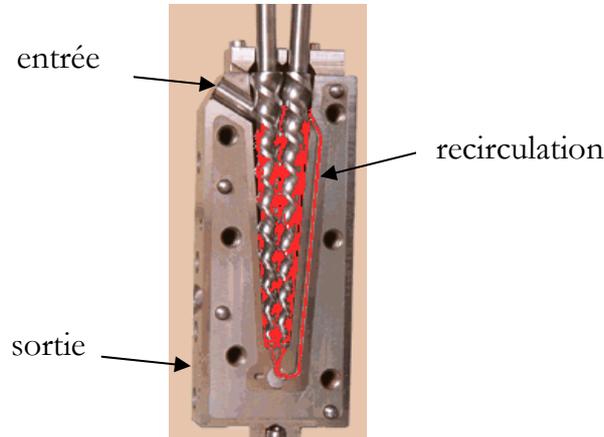


Figure 2-1 : Photo du fourreau et des vis co-rotative de la mini extrudeuse de laboratoire DACA. Le trajet du polymère est indiqué en rouge.

2.2 Compression

Les joncs ou les granulés tels quels sont disposés entre 2 plaques métalliques dans une presse Carver à la température T . On met les plaques en contact ce qui correspond à une pression de 0,2 tonne pendant un temps t_C puis on applique une pression de 5 tonnes pendant un temps t_P .

- Pour les disques de rhéologie : $t_C = 3\text{min}$, $t_P = 1\text{min}$, $T = 160^\circ\text{C}$.
- Pour les films de DMA. Cales aluminium 0,35mm : $t_C = 20\text{s}$, $t_P = 5\text{s}$, $T = 170^\circ\text{C}$.
- Pour les films servant à faire les éprouvettes de traction et les films pour les expériences de transparence. Cales aluminium 0,7mm : $t_C = 30\text{s}$, $t_P = 5\text{s}$, $T = 170^\circ\text{C}$.

2.3 Evaporation de solvant

Des films ($\sim 0,3\text{mm}$) sont préparés par évaporation d'une solution polymère/toluène dilué à 5% en poids. Les granulés ou crumbs sont directement dissous dans le toluène, puis la solution est mise à évaporer à température ambiante pendant 2 semaines minimum afin d'approcher l'équilibre thermodynamique. Les films sont ensuite séchés sous vide à 40°C

pendant 24 heures puis recuits sous vide à 180°C pendant 48h. Les films sont ensuite refroidis lentement.

2.4 Injection

Des éprouvettes de traction sont injectées sur un injecteur DSM. Le polymère est fondu dans un barillet à 250°C et injecté dans un moule à 90°C. Le cycle de pression est le suivant (Pression en bar ; durée en secondes) : (8 ; 10) (16 ; 25).

3 Mesure de transparence

Afin d'évaluer la transparence des mélanges copolymère/homopolymère, des films dont la préparation est décrite au § 2.2 sont placés sur la trajectoire du faisceau lumineux d'un microscope Leitz Orthoplan équipé d'une lampe halogène 12V et d'une platine chauffante Mettler FP82. L'intensité lumineuse transmise est mesurée à l'aide d'une photodiode BPW 34 (Siemens) sous une polarisation de -9V. Le courant inverse traversant une résistance en série de 3kΩ est enregistré sur un multimètre sur la gamme 200mV. Les données sont enregistrées en fonction du temps à différentes températures (180, 200, 220, 240°C). La transmission Tr est déterminée par la relation : $Tr(t) = \frac{V(t) - V_D}{V_0 - V_D}$, où V_0 est le courant mesuré à $t=0$ et V_D , le courant caractéristique d'obscurité de la photodiode. Le film est placé sur un porte-échantillon en aluminium entre deux lames de verres. Un flux d'azote parcourt la platine chauffante afin d'éviter la dégradation du polymère. Le montage est schématisé sur la Figure 3-1.

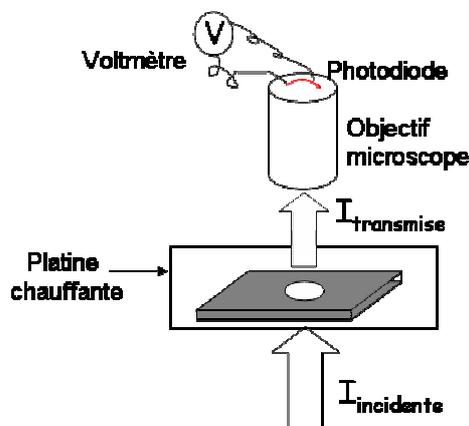


Figure 3-1 : Schéma du montage de mesure de la transparence d'un film de polymère.

4 Propriétés mécaniques

La ténacité des matériaux est évaluée par le test de traction uniaxiale à faible vitesse. L'expérience a lieu à température ambiante sur une machine de traction Instron 5564 équipée d'un capteur de force de 500N. Pour chaque échantillon, 5 éprouvettes sont testées. Des joncs obtenus après 3 minutes d'extrusion à 180°C sont pressés 30 secondes à 170°C avec des cales en aluminium d'épaisseur $e_0=0,7\text{mm}$. On obtient un film duquel on découpe une éprouvette altère à l'emporte pièce ($H=12,5\text{mm}$, $h_0=4\text{mm}$, $L_0=75\text{mm}$, $l_0=25\text{mm}$).

Les éprouvettes sont sollicitées en traction à une vitesse de 10mm/min.

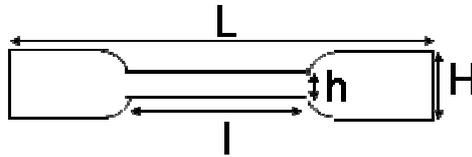


Figure 4-1 : Schéma des dimensions d'une éprouvette altère.

Lors d'un test, la contrainte mesurée est une contrainte nominale relative à la surface initiale de l'éprouvette $S_0 = h_0 \times e_0$ telle que $\sigma = F/S_0$ où F est la force mesurée par le capteur. La déformation est un allongement relatif défini par $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$ où l et l_0 sont la longueur de la partie rectiligne et initiale, respectivement.

5 Synthèses de polystyrènes monodisperses par voie radicalaire contrôlée

5.1 Principes de la radicalaire contrôlée

Les grades industriels de polystyrène (GPPS) ont des masses molaires ($M_w > 200000$ g/mol) et une polymolécularité ($I_p > 2$) élevées. La miscibilité de nos copolymères S_1BS_2 est fonction du rapport entre la taille de l'homopolystyrène et celle des blocs S_1 et S_2 . Avec un GPPS, on aura des rapports très supérieurs à 1. On peut déjà prévoir que les mélanges seront macroséparés à l'équilibre thermodynamique. De plus, les GPPS sont polydisperses et ne constituent donc pas des polystyrènes modèles. Pour ces deux raisons,

nous avons synthétisé au laboratoire des polystyrènes de plus faibles masses et davantage monodisperses par voie radicalaire contrôlée.

La synthèse radicalaire permet de polymériser de nombreux monomères mais présente certains inconvénients. En raison des réactions de terminaison et de transfert, les radicaux $R\bullet$ ont une courte durée de vie et une distribution de longueur de chaînes très large est obtenue. Il est de plus impossible de synthétiser des copolymères blocs en raison de la dérive en composition. Le contrôle de la masse moléculaire nécessite un amorçage rapide devant la propagation et la réduction des réactions de terminaison. Pour cela, il faut diminuer la concentration en radicaux car la vitesse de terminaison est proportionnelle au carré de cette concentration alors que pour la propagation, la vitesse est linéaire. Pour éviter les transferts, il vaut mieux travailler en masse avec des monomères ne donnant pas lieu à des réactions de transfert. Il faut donc générer dans les premiers instants toutes les chaînes et maintenir une faible concentration de ces chaînes actives pour éviter les recombinaisons irréversibles (terminaisons).

La polymérisation radicalaire contrôlée répond à ces exigences en piégeant de manière réversible les chaînes radicalaires en croissance avec une constante de vitesse comparable à celle des terminaisons. Elle est basée sur un équilibre entre espèces actives et espèces dormantes comme l'illustre la Figure 5-1.

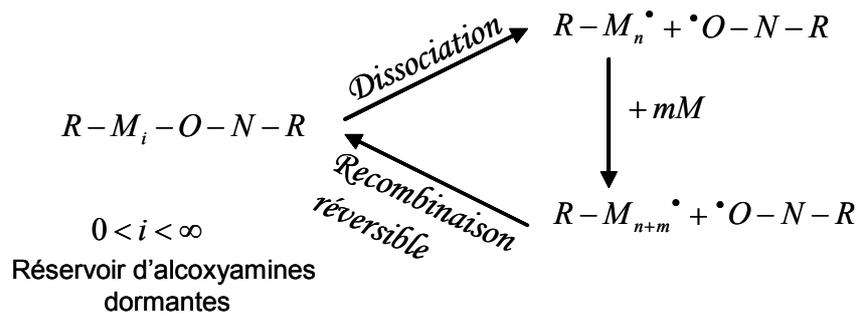


Figure 5-1 : Mécanisme de croissance des chaînes dans une polymérisation radicalaire contrôlée par les radicaux nitroxyde. ($i=n$ ou $n+m$)

L'utilisation des alcoxyamines permet de former des radicaux nitroxydes stables ($R-N-O\bullet$) qui vont piéger les radicaux ($R-M_{n+m}\bullet$) de manière réversible (recombinaison réversible pour donner $R-M_i-O-N-R$). Ces radicaux nitroxydes ne

réagissent pas avec les insaturations ni entre eux. Sous l'influence de la température, la dissociation de l'alcoxyamine dormante par rupture homolytique de la liaison $C-O$ permet de réamorcer la polymérisation. Lorsque la concentration en nitroxyde est bien supérieure à celle des radicaux polymères, l'équilibre est fortement déplacé vers l'espèce dite « dormante », la polymérisation revêt alors un caractère contrôlé. La croissance des chaînes se fait par cycles de propagation-désactivation-activation maintes fois répétés.

Il faut toutefois ne pas travailler à trop haute température. En effet, les monomères styréniques ont tendance à auto-amorcer thermiquement la polymérisation, ce qui augmente la polymolécularité et diminue le contrôle de la réaction.

La polymérisation radicalaire contrôlée par les radicaux nitroxydes permet la formation et le contrôle de copolymères à blocs par addition séquentielle de monomères. Les monomères qui se combinent de façon réversible avec les radicaux nitroxydes sont peu nombreux, on peut citer les familles des styréniques et les acrylates d'alkyle.

5.2 Protocole expérimental

Le montage est illustré sur la Figure 5-2. Un réacteur fermé double enveloppe de capacité 400mL relié à un bain thermostaté est utilisé. Deux vannes permettent d'alimenter le réacteur en azote ou de faire le vide. Une sonde NIR (proche infrarouge) est immergée dans le mélange réactionnel afin de pouvoir suivre l'avancement de la réaction. Plusieurs synthèses ont été réalisées. L'alcoxyamine utilisée est l'acide 2-méthyl-propanoïque-2-SG1 (désigné par MAMA). Avec cet initiateur, la température optimale de polymérisation du styrène est de 110°C.

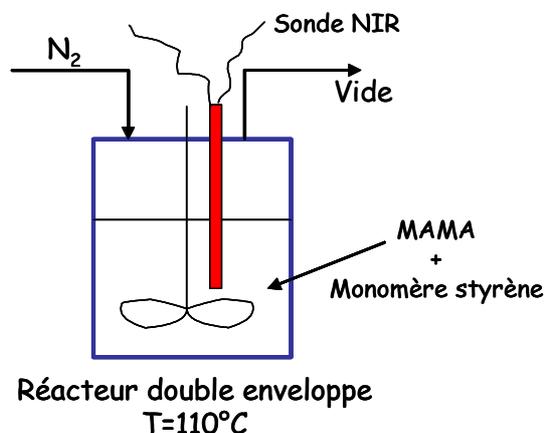


Figure 5-2 : Montage expérimental pour la synthèse radicalaire contrôlée.

Le réacteur est lavé avec du THF puis séché. Dans un bécher, la MAMA en poudre et le monomère styrène liquide sont agités pendant une dizaine de minutes puis introduits dans le réacteur sous agitation. Le monomère est dégazé en introduisant successivement de l'azote puis en faisant le vide. Cette opération est répétée trois fois. On démarre la montée en température, elle doit être rapide (~ 10 minutes dans notre cas) et la régulation très précise ($110^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$). La synthèse a lieu en masse, la viscosité du milieu réactionnel augmente donc beaucoup et ceci d'autant plus que les polymères synthétisés ont de hauts poids moléculaires. A moins de synthétiser des polymères de très faible masse, la réaction est stoppée à faible conversion pour éviter d'avoir un milieu trop visqueux.

L'évolution du pic à 6140 cm^{-1} en NIR (première harmonique des vibrations de la liaison C-H de la liaison vinylique du styrène) permet de suivre la variation de la concentration en monomère styrène. L'intensité du pic est proportionnelle à la concentration en styrène. Ainsi, l'avancement de la réaction est suivi par la hauteur du pic à 6140 cm^{-1} (représentative de l'aire du pic si le pic est gaussien, ce qui est le cas). La Figure 5-3 représente le spectre NIR en début et en fin de réaction. La ligne de base est tracée à la main. Quand la hauteur désirée est atteinte la réaction est stoppée en abaissant la température du réacteur. A 60°C , du THF est ajouté pour diluer le mélange.

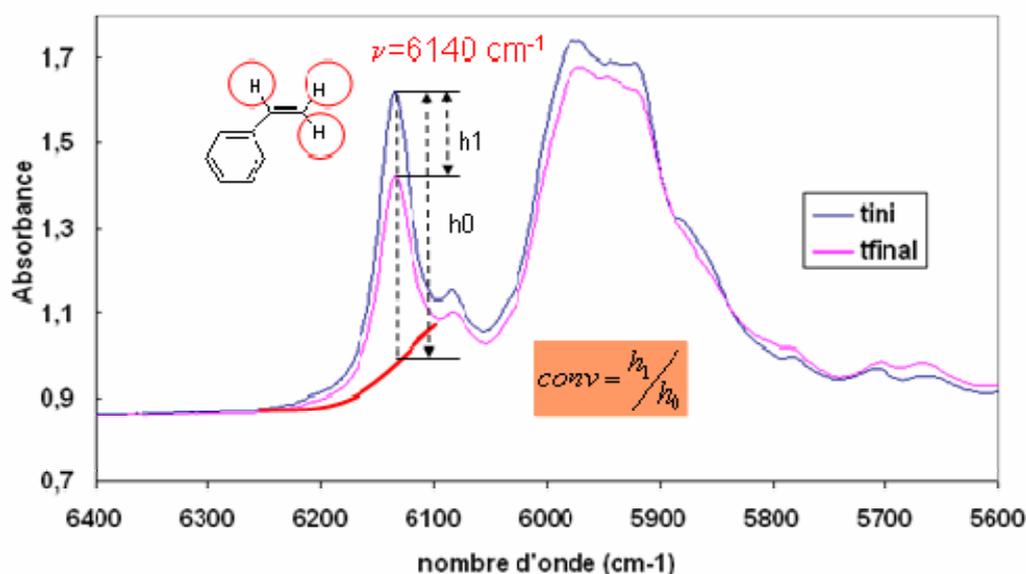


Figure 5-3 : Suivi de la conversion d'une synthèse radicalaire contrôlée par proche infrarouge NIR. La ligne de base du pic à 6140 cm^{-1} est tracée en rouge. La courbe bleue correspond au spectre du mélange réactionnel au début de la réaction (t_0), la courbe rose au spectre en fin de réaction (t_{final}). On a $h_1=1,1\text{ cm}$ et $h_0=3,5\text{ cm}$ ce qui correspond à une conversion de $1,1/3,5 \times 100 = 31,4\%$.

Le mélange réactionnel (polystyrène/styrène/THF) est précipité dans le méthanol. On recommence l'opération deux fois. La poudre obtenue est enfin séchée à 40°C sous vide puis deux jours à l'étuve à 40°C.

Le Tableau 5-1 résume les masses de réactifs utilisés, les temps de réaction et les caractéristiques du polystyrène obtenu pour chaque synthèse.

Pour la synthèse N°1, 100g de styrène et 400mg de MAMA donnent à 40% de conversion, 40g d'un polystyrène de $M_n=40\text{kg/mol}$. La viscosité en fin de réaction est assez élevée bien qu'on ait 60g de monomère styrène en excès.

N°	m_S (g)	m_{MAMA} (mg)	Conversion visée (en %)	Temps de réaction	M_n (kg/mol)	I_p
1	100	400	40	5h50min	43	1,21
2	200	800	20	2h40min	22	1,24
3	150	280	30	5h50min	65	1,27
4	150	200	33	14h20min	116	1,37

Tableau 5-1 : Récapitulatif des masses d'amorceur, de styrène, des temps de réaction et des polystyrènes obtenus pour les différentes synthèses.

A partir de là, pour synthétiser 20g de polystyrène de 20kg/mol, il faudrait s'arrêter à 20% de conversion. Pour obtenir une quantité plus grande de 40g, la masse d'initiateur est doublée ($m_{MAMA}=800\text{mg}$). On double aussi celle de styrène pour diminuer la viscosité. La quantité d'initiateur (~2 fois plus de chaînes actives) et de styrène ayant doublé, il faut s'arrêter à 20% de conversion.

Pour la synthèse N°3, avec les quantités de la synthèse N°1, il faudrait s'arrêter à 65% de conversion ce qui donnerait 65g de polystyrène. Si on met 70g de styrène et 280mg de MAMA, à 65% de conversion, on aura $0,65 \times 70 = 45,5\text{g}$ de polystyrène. On dilue avec 80g de styrène pour diminuer la viscosité. Il faudra donc viser une conversion égale à : $(0,65 \times 70) / (70 + 80) \times 100 = 30,3\%$.

Pour la synthèse N°4, en divisant par deux les quantités de la synthèse N°1, il faudrait s'arrêter à 100% de conversion ce qui donnerait 50g de polystyrène. En diluant avec 100g

de styrène, il faudra s'arrêter à une conversion de $(1 \times 50) / (50 + 100) \times 100 = 33,3\%$ et on obtiendra 50g de produit.

6 Produits

6.1 Les copolymères SBS

Nous disposons pour notre étude des copolymères synthétisés sur le micro-pilote ainsi qu'un copolymère symétrique de structure S-B-S (noté CS comme « Copolymère Symétrique »). Les caractéristiques de chaque copolymère sont décrites dans le Tableau 6-1. Les copolymères CA et CS ont des blocs butadiène pur de masse Mn_{Bpur} . Les copolymères CGA et CGA+ comportent un bloc S1 de masse Mn_{S1} , suivi du bloc gradient de masse Mn_G et du bloc terminal S2 de masse Mn_{S2} (en kg/mol).

	$w_{S,tot}^a$	$w_{B,12}^a$	$w_{S,r}^a$	Mp^b	Mw^b	Mn^b	Ip^b	Mn_{Bpur}	Mn_G	Mn_{S2}	Asymétrie
CGA	0,73	0,13	0,19	125	125	121	1,04	0	60	46	0,25
CGA+	0,74	0,14	0,22	119	120	116	1,04	0	60	42	0,25
CA	0,73	0,12	0,03	109	121	112	1,08	30	0	70	0,15
CS	0,76	0,14	0,02	170	175	130	1,34	31	0	50	0,50

Tableau 6-1 : Descriptif des caractéristiques des copolymères modèles. Exposant a : valeurs mesurées par RMN 1H , exposant b : valeurs mesurées par SEC. Asymétrie = $Mn_{S1} / (Mn_{S1} + Mn_{S2})$

Ces copolymères sont représentés de manière schématique sur la Figure 6-1.



Figure 6-1 : Représentation simplifiée des copolymères modèles.

6.2 Les homopolystyrènes

Nous disposons de plusieurs grades industriels de polystyrènes radicalaires ainsi que ceux synthétisés par voie radicalaire contrôlée. Les grades industriels contiennent parfois de l'huile minérale ce qui diminue la viscosité et facilite la mise en œuvre.

Leurs caractéristiques sont listées dans le Tableau 6-2.

	Mp	Mw	Mn	Ip	% Huile
<i>PS100H0</i>	175	210	100	2,11	0,0
<i>PS100H45</i>	190	220	98	2,26	4,5
<i>PS130H0</i>	235	262	135	1,94	0,0
<i>PS130H25</i>	240	278	128	2,18	2,5
<i>PS150H0</i>	300	346	150	2,28	0,0
<i>PSRC22</i>	27	27	22	1,24	0,0
<i>PSRC43</i>	55	53	43	1,21	0,0
<i>PSRC64</i>	87	82	64	1,29	0,0
<i>PSRC116</i>	181	160	116	1,37	0,0

Tableau 6-2 : Caractéristiques des homopolystyrènes employés dans cette étude. Masses molaires en kg/mol.

La nomenclature est la suivante :

- ☑ PS pour les polystyrènes synthétisés par voie radicalaire classique suivi de la masse molaire en nombre M_n et du pourcentage en huile (exemple PS100H45 = GPPS de masse moléculaire $M_n=100$ kg/mol contenant 4,5 % massique d'huile).
- ☑ PSRC pour les polystyrènes synthétisés par voie radicalaire contrôlée suivi de la masse molaire en nombre M_n . Ces polystyrènes ne contiennent pas d'huile.

References

1. Mochel, V., D., *Macromolecules*, 1969, 2, 537.
2. Sardelis, K., Michels, H.J., Allen, F.R.S., *Polymer*, 1984, 25, 1011.
3. Han, C.D., Kim, J., 1987, *J. of Polym. Sc., Part B*, 25, 1741.
4. Rosedale, J.H., Bates, F.S., 1990, *Macromolecules*, 23, 232.

Partie IV : Structuration et propriétés mécaniques des copolymères purs

1 Introduction

On a vu que les propriétés mécaniques d'un copolymère nanostructuré sont étroitement liées à la morphologie mais aussi à la nature des microdomaines. En effet, en fonction de la longueur et de l'architecture des chaînes, du type de bloc et de la composition des domaines, le comportement mécanique diffère. Suite à l'étude cinétique, les longueurs et les compositions de chaque bloc des copolymères modèles CGA, CGA+, CA et CS sont connues. Dans ce chapitre, nous cherchons à comprendre leur structuration à l'équilibre thermodynamique. La comparaison de CGA et CA met en évidence l'influence de la présence d'un bloc à gradient de composition. La comparaison de CA et CS permet d'étudier le rôle de l'asymétrie. Une extrudeuse de laboratoire est ensuite utilisée pour reproduire les conditions industrielles de mise en œuvre. La structuration s'en trouve perturbée. Une modélisation du comportement mécanique aux faibles déformations permet de remonter au profil de composition des microdomaines. Enfin, les propriétés mécaniques sont évaluées sur la base de tests de traction uniaxiale à faible vitesse.

2 Structuration à l'équilibre thermodynamique

2.1 Morphologies d'équilibre

L'évaporation lente d'une solution à 5% en poids de copolymère dans le toluène suivie d'un recuit sous vide à 180°C pendant 48 heures permet d'approcher l'équilibre thermodynamique du système. Pour désigner ce type de préparation, on parlera de film évaporé/recuit. La Figure 2-1 présente les clichés TEM des films de CGA, CA et CS coupés à -80°C à l'ultracryomicrotome. Les coupes sont marquées au tétraoxyde d'osmium (OsO_4), le polybutadiène apparaît en noir et le polystyrène en blanc.

Pour CGA et CA, la morphologie est clairement lamellaire (enchaînement blanc/noir/blanc...). CGA+ présente une morphologie lamellaire similaire à CGA. D'après les profils de composition obtenus avec le modèle cinétique, on sait que CGA et CGA+ ne comportent pas de bloc de polybutadiène pur. Il n'y a donc pas de domaine pur en B dans la structure microséparée. Dorénavant, nous emploierons donc les termes

phase molle et phase dure pour désigner les domaines riches en polybutadiène et polystyrène, respectivement.

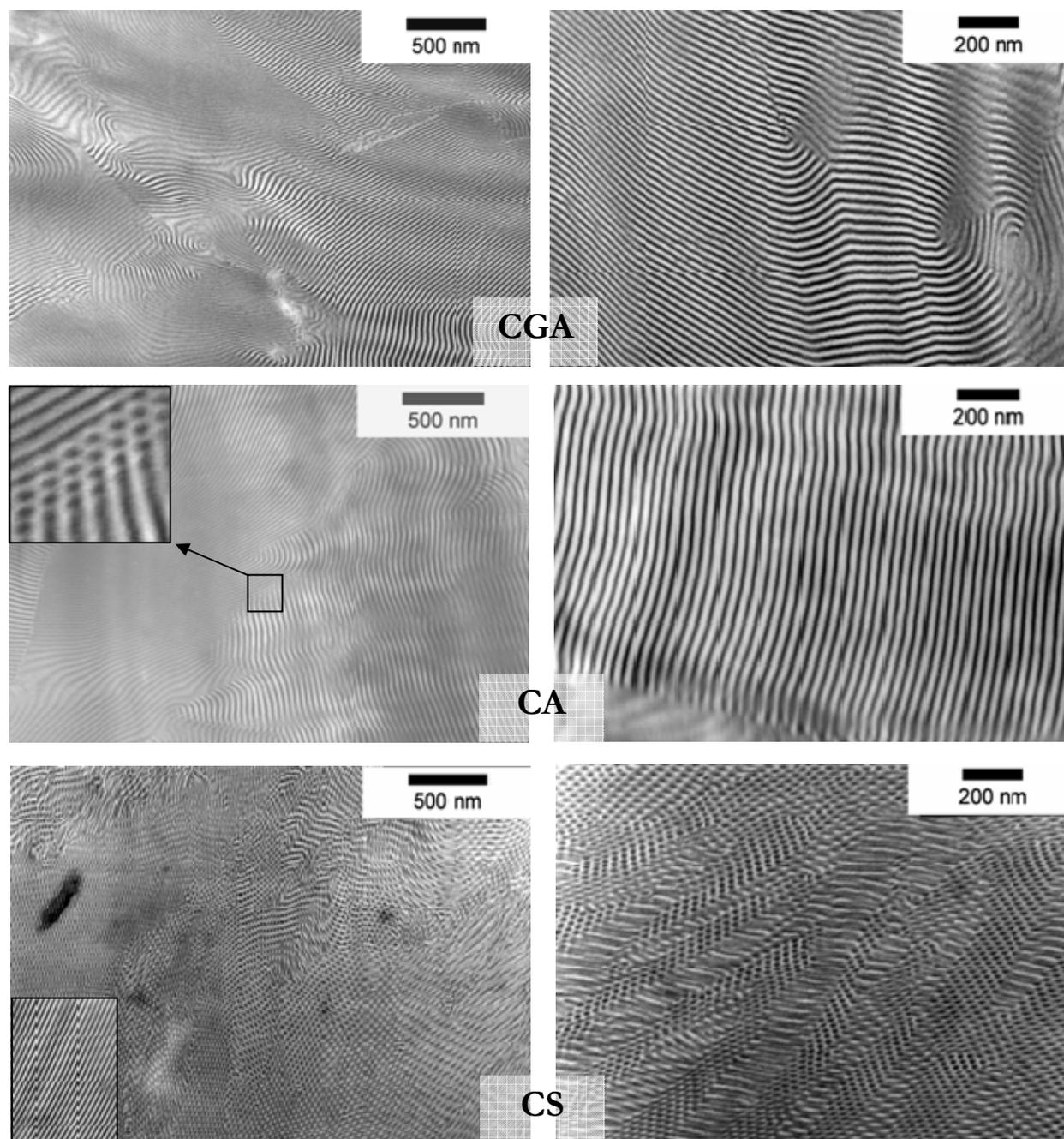


Figure 2-1 : Clichés TEM des morphologies d'équilibre des copolymères modèles CGA, CA et CS. Chaque film est obtenu par évaporation d'une solution de copolymère dans le toluène à 5% en masse puis recuit 48 heures à 180°C sous vide. Pour CA, l'encart représente un zoom sur un joint de grain qui présente une morphologie cylindrique. Pour CS, l'encart représente un grain observé dans une autre zone présentant des cylindres couchés polybutadiène/polystyrène.

Le pas des lamelles varie en raison de l'orientation des différents grains, l'inclinaison de la coupe par rapport au faisceau d'électrons et la compression lors de la coupe au microtome. La période des lamelles peut être estimée en mesurant le pas le plus petit des lamelles les plus contrastées sur les clichés TEM. En effet, s'il n'y a pas de compression et si la grille n'est pas inclinée par rapport au faisceau, un grain présentera la période vraie des lamelles si la coupe est normale à l'orientation des lamelles. Dans le cas contraire, quel que soit l'angle de coupe, on observera une période plus grande que le pas réel des lamelles à moins que la coupe ne soit inclinée par rapport au faisceau. Le contraste est alors plus faible. Pour CGA et CGA+, on mesure $D \cong 26\text{nm}$ et pour CA, $D \cong 29\text{nm}$.

Un joint de grain de CA est présenté en encart. On observe des sphères molles dans une matrice dure. C'est ce qu'on observe pour une coupe normale à l'axe de cylindres. Le joint de grain doit donc correspondre à une morphologie cylindrique. Ceci pourrait indiquer que CA est à la limite de stabilité de la phase lamellaire.

Le copolymère CS présente une morphologie cylindrique. On observe des grains ayant différentes orientations. Quand la coupe est dans le même plan que la direction des cylindres, on observe des cylindres couchés. La période centre à centre de deux cylindres de polybutadiène est $D \cong 28\text{nm}$.

2.2 Taille des domaines

Des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles ont été effectuées à température ambiante afin de mesurer la taille et la périodicité des domaines nanostructurés et de vérifier que les morphologies sont bien celles que nous avons déduites à partir de l'observation des clichés TEM. Les échantillons sont les films évaporés/recuits (épaisseur $\sim 0,3\text{mm}$).

Les spectres tracés dans le système de coordonnées $(q, \log I(q))$ sont présentés sur la Figure 2-2. Ces spectres confirment la structuration lamellaire des échantillons CGA, CGA+ et CA car les pics de diffraction sont des multiples entiers du pic de premier ordre. ($q=q^*$, $q=2q^*$...). Pour ces films, les spectres de diffraction sont des spectres de poudre car le nombre de grains possédant des orientations différentes est grand.

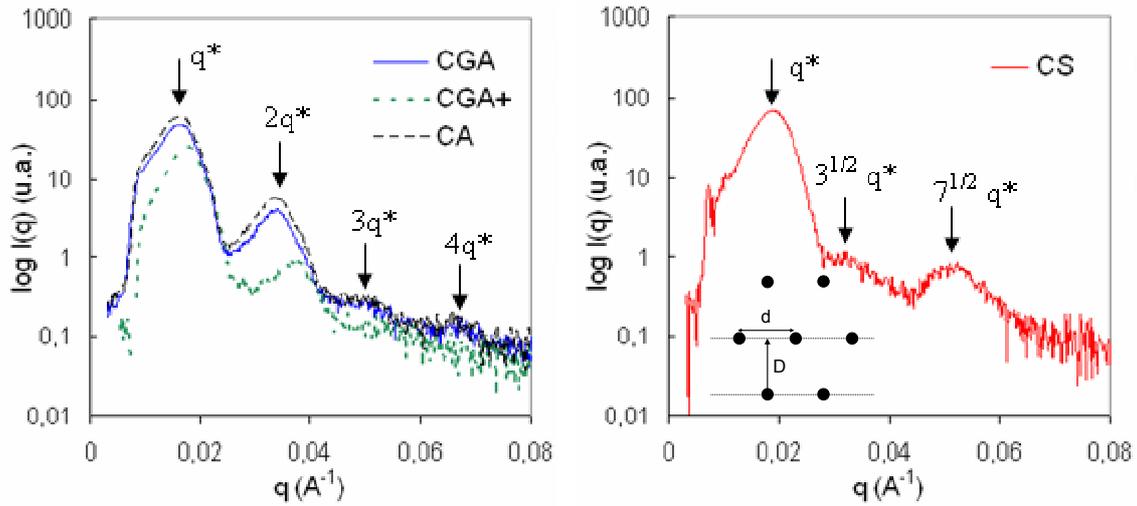


Figure 2-2 : Spectres de diffraction des rayons X aux petits angles pour les copolymères modèles évaporés/recuits. Gauche : CGA, CGA+, CA. Droite : Spectre de CS et paramètres d'un réseau cylindrique hexagonal.

La période des lamelles est obtenue en corrigeant la décroissance en $1/q^2$ (facteur de Lorentz) provenant de l'intégration sur les différentes orientations. Dans la représentation $q^2 I = f(q)$, la valeur du pic de premier ordre q^* permet de calculer le pas lamellaire $D = 2\pi/q^*$ en angström.

Pour CS, les pics d'ordres supérieurs apparaissent pour $q \approx \sqrt{3} q^*$ et $q \approx \sqrt{7} q^*$. Ce type de spectre est compatible avec une structure cylindrique sur un réseau hexagonal pour laquelle des pics à $q \approx \sqrt{3} q^*$, $q \approx 2q^*$, $q \approx \sqrt{7} q^*$ et $q \approx 3q^*$ apparaissent. La distance $D = 2\pi/q^*/10 = 31,9 \text{ nm}$ déduite du pic de premier ordre dans le système de coordonnées $(q, \log I(q))$ correspond à la distance entre les couches de cylindres. La distance d entre les cylindres vaut $d = 2/\sqrt{3} D = 36,8 \text{ nm}$ comme illustré sur la Figure 2-2.

	CGA	CGA+	CA	CS
q^* (\AA^{-1})	0,0175	0,0198	0,0173	0,0197
D (nm)	35,9	31,7	36,3	31,9

Tableau 2-1 : (Gauche) Position du pic du premier ordre des spectres RX et période des domaines $D(\text{nm}) = 2\pi/q^*/10$ des copolymères modèles.

On remarque que la période de CA est plus élevée que celle des copolymères CGA et CGA+ comportant un bloc gradient alors que le poids moléculaire est plus faible (cf. PartieII §6.1).

Les profils de composition des copolymères et la taille des blocs S2 étant connus (cf. partie II), il est possible de calculer les fractions volumiques totales en styrène pour chaque copolymère $\varphi_{S,tot}$ ainsi que les fractions volumiques occupées par les blocs de S pur dans les chaînes, φ_{Spur} . Le Tableau 2-2 résume les fractions volumiques calculées avec l'expression :

$$\text{Eq. 2-1} \quad \varphi_{S,tot} = \frac{w_{S,tot} / \rho_{PS}}{w_{S,tot} / \rho_{PS} + (1 - w_{S,tot}) / \rho_{PB}}$$

où ρ_{PS} et ρ_{PB} sont les masses volumiques du polystyrène et du polybutadiène à 25°C, respectivement. On prend $\rho_{PS} = 1,05 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{PB} = 0,95 \text{ g/cm}^3$ [1].

	$w_{S,tot}$	τ	$\varphi_{S,tot}$	φ_{Spur}
CGA	0,73	0,25	0,71	0,49
CGA+	0,74	0,25	0,72	0,47
CA	0,73	0,15	0,71	0,71
CS	0,76	0,50	0,74	0,74

Tableau 2-2 : $w_{S,tot}$: fraction massique totale en styrène des copolymères modèles CGA, CGA+, CA et CS. $\tau = Mn_{S1} / (Mn_{S1} + Mn_{S2})$: asymétrie entre les blocs terminaux de polystyrène. $\varphi_{S,tot}$: fraction volumique totale en styrène. φ_{Spur} : fraction volumique des blocs de styrène pur.

Avec une composition $\varphi_{S,tot} = 0,74$, le copolymère symétrique sans gradient CS se comporte sensiblement comme le dibloc équivalent [6] en présentant une morphologie cylindrique. Au niveau théorique, la morphologie d'un tribloc symétrique avec $\varphi_{S,tot} = 0,74$ est prédite comme étant cylindrique aux fortes ségrégations [9] (cf. Figure 2-7 Partie I).

Au premier abord, avec une composition $\varphi_{S,tot} = 0,71$, il peut paraître surprenant d'avoir une morphologie lamellaire pour CGA, CGA+ et CA. Pour pouvoir se référer aux diagrammes de phase théoriques, il est nécessaire de connaître le degré de ségrégation de chaque copolymère.

Le calcul rigoureux n'est possible que pour CA qui possède des blocs purs en S et en B. Pour CGA et CGA+, une approximation est nécessaire. Le bloc gradient est considéré comme un bloc statistique, c'est-à-dire que les monomères S du bloc gradient sont répartis de manière uniforme dans tout le bloc. Leur fraction molaire est alors $f_{S,stat}$. Le paramètre d'interaction effectif χ_{SB}^{eff} entre deux blocs statistiques de S et de B contenant une fraction de S, $f_{S,stat1}$ et $f_{S,stat2}$, respectivement, est donné par la relation [4] :

$$\text{Eq. 2-2} \quad \chi_{SB}^{eff} = (f_{S,stat1} - f_{S,stat2})^2 \chi_{SB}$$

Dans notre cas, on a un bloc statistique et un bloc pur en S ce qui donne :

$$\chi_{SB}^{eff} = (1 - f_{S,stat})^2 \chi_{SB}$$

Le paramètre d'interaction entre les monomères S et B est donné par la relation [5] :

$$\text{Eq. 2-3} \quad \chi_{SB} = 6,59 \cdot 10^{-3} + 13,6/T$$

où T est la température absolue (en Kelvin).

Les films étudiés ont été refroidis lentement, nous prenons donc la Tg du polystyrène (Tg_{PS}=110°C) pour le calcul de χ_{SB} . Les calculs sont présentés dans le Tableau 2-3.

	τ	N	$f_{S,stat}$	χ_{SB}^{eff}	$\chi_{SB}^{eff} \cdot N$	$\varphi_{S,tot}$
CGA	0,25	1447	0,31	2,02E-02	29	0,71
CGA+	0,25	1388	0,33	1,88E-02	26	0,72
CA	0,15	1350	0,00	4,21E-02	57	0,71

Tableau 2-3 : Calcul du degré de ségrégation $\chi_{SB}^{eff} \cdot N$ pour les copolymères modèles CGA, CGA+ et CA.

Matsen [6] a prédit la morphologie d'un copolymère asymétrique S1BS2 en fonction de l'asymétrie τ et de la composition φ_S comme l'illustrent les diagrammes de phase de la Figure 2-3. Les courbes en pointillés représentent l'asymétrie critique τ_c pour laquelle les blocs courts S1 commencent à être expulsés des domaines de S.

Pour CA, on a $\varphi_{S,tot} = 0,71$, $\tau = 0,15$ et $\chi_{SB}^{eff} \cdot N = 57$. On peut se référer au diagramme de phase calculé pour $\chi N = 40$. Pour une asymétrie $\tau = 0,15$ et $\chi N = 40$, la morphologie lamellaire est stable jusqu'à une fraction volumique d'environ $\varphi_S = 0,72$. Comparé à un

dibloc SB ($\tau = 0$) ou un tribloc symétrique SBS ($\tau = 0,5$), les limites de stabilité de la phase lamellaire sont décalées vers les plus hautes compositions en S. La fenêtre de stabilité de la phase lamellaire est d'autant plus décalée vers les fractions élevées en S que le taux de ségrégation χN est élevé. On a $\chi N \approx 60$ alors que le diagramme est calculé pour $\chi N = 40$. L'asymétrie est donc responsable de la structuration lamellaire. L'asymétrie critique $\tau_c \approx 0,06$ n'est pas atteinte, les blocs courts S1 ne sont donc pas expulsés des domaines de S.

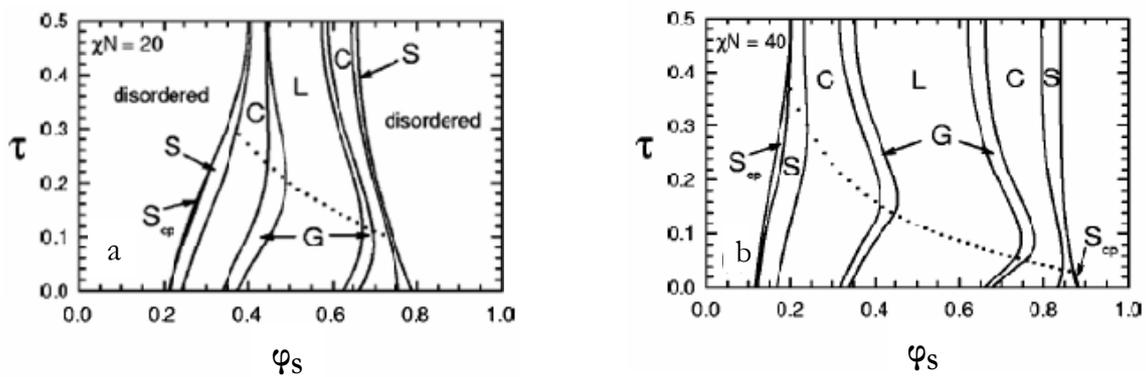


Figure 2-3 : Diagrammes de phases pour des triblocs asymétriques ABA pour deux paramètres de ségrégation : (a) $\chi N = 20$, (b) $\chi N = 40$ ^[6]. Sur chaque diagramme, les courbes en pointillés représentent l'asymétrie critique τ_c .

Pour CGA et CGA+, avec $\chi_{SB}^{eff} \cdot N = 29$ et 26 , on peut se référer en première approximation au diagramme de phase à $\chi N = 20$. Pour $\phi_{S,tot} = 0,71$, l'état désordonné est prédit. En effet, pour une asymétrie $\tau = 0,25$, la morphologie lamellaire n'est stable que jusqu'à $\phi_S = 0,63$. Cependant, la fraction volumique des bloc S purs est de $\phi_{Spur} = 0,49$ et $\phi_{Spur} = 0,47$ pour CGA et CGA+, respectivement. Si les blocs S purs constituent la phase dure, on est au milieu de la fenêtre de stabilité de la structuration lamellaire. L'influence du bloc à gradient peut être comprise en se référant au diagramme de phase calculé par Kok^[6] pour un copolymère à gradient de composition (SB)_{grad} synthétisé dans des conditions telles que $r_B = 2$ et $r_S = 0,1$. Ces valeurs sont les plus proches de celles déterminées pour nos copolymères et permettent une comparaison qualitative du comportement de nos copolymères avec les prédictions de Kok.

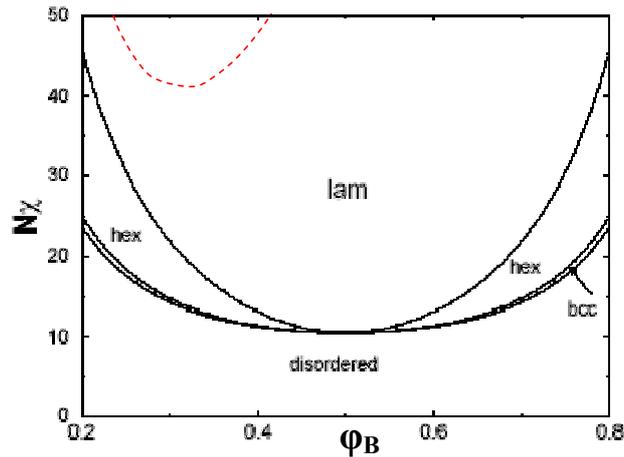


Figure 2-4 : Diagramme de phase d'un dibloc idéal (trait plein noir) en fonction du degré de ségrégation χN et de la composition en B, ϕ_B . Le trait en pointillé rouge indique le domaine de stabilité de la phase lamellaire d'un copolymère à gradient SB synthétisé dans des conditions telles que $r_s=0,1$ et $r_B=2$ [7].

D'après la Figure 2-4, comparé au dibloc, le domaine de stabilité de la phase lamellaire du copolymère à gradient est décalé vers des fractions plus faibles en B. Ainsi, pour CGA et CGA+, la présence du bloc gradient augmente le volume effectif de la phase molle ce qui décale les fenêtres de stabilité du domaine lamellaire. L'asymétrie renforce cet effet.

Pour chacun des copolymères, le taux d'asymétrie critique τ_{crit} pour lequel les blocs S1 sont expulsés des domaines de S n'est pas atteint. Cette expulsion crée des interactions défavorables S/B mais permet au bloc B de relaxer. A priori, les blocs courts S1 ne sont donc pas localisés dans les domaines de B mais aux interfaces. Dans la partie qui suit, nous cherchons justement à comprendre l'organisation des chaînes au sein de la structure microséparée.

2.3 Arrangement des chaînes dans les microdomaines

Dans l'arrangement classique d'un tribloc, les chaînes forment des boucles et des ponts comme illustré sur la Figure 2-5.

Dans notre cas, on peut traiter la brosse styrénique de nos copolymères asymétriques comme celle des mélanges étudiés par Court et Hashimoto [8] pour évaluer le pas des lamelles. Ce modèle est présenté dans la Partie I, §2.3.2.

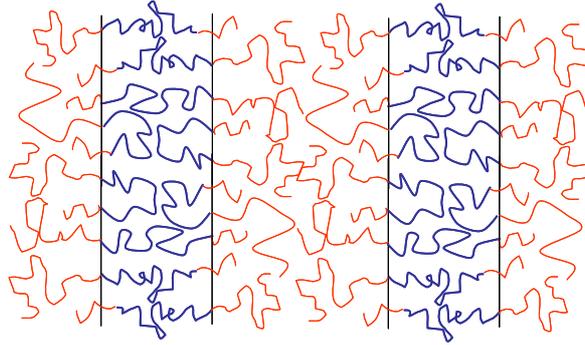


Figure 2-5 : Représentation schématique de l'arrangement des chaînes dans la structure lamellaire.

Si les blocs S1 et S2 sont localisés aux mêmes interfaces, on peut, en première approximation, considérer le copolymère tribloc comme un mélange équimolaire de diblocs courts β (S_β - B_β) et longs α (S_α - B_α) obtenus en coupant le copolymère au milieu du bloc gradient ou butadiène pur.

La période des lamelles du mélange de diblocs α / β est donnée par la relation [8]:

$$\text{Eq. 2-4} \quad D_{\alpha\beta} = \frac{4}{\sqrt{6}} \left(\frac{3}{\pi^2} \right)^{1/3} a \bar{N}^{2/3} \chi_{SB}^{eff 1/6} f(n_\alpha)^{-1/3}$$

avec
$$f(n_\alpha) = \left(1 + n_\alpha^3 (N_\alpha / N_\beta - 1) \right) \left(1 + n_\alpha (N_\alpha / N_\beta - 1) \right)^{-1}$$

Dans notre cas, il y a autant de chaînes longues que courtes ce qui donne $n_\alpha = 0,5$ et $\bar{N} = (N_\alpha + N_\beta) / 2$. Pour a , on prend $a = (\varphi_S a_S^2 + \varphi_B a_B^2)^{1/2}$ avec $a_S = 0,67$ et $a_B = 0,63$ [1]. Pour chaque copolymère modèle lamellaire, les calculs sont présentés dans le

	χ_{SB}^{eff}	$\varphi_{S,tot}$	a	N_β	N_α	$f(n_\alpha)$	Nmoy	$D_{\alpha\beta}$
CGA	2,02E-02	0,71	0,66	578	869	0,849	723	32,1
CGA+	1,88E-02	0,72	0,66	558	830	0,853	694	30,8
CA	4,21E-02	0,71	0,66	400	950	0,694	675	37,1

Tableau 2-4 : Calcul de la période lamellaire d'un mélange équimolaire de diblocs de la forme S_β - B_β (symétrique) et S_α - B_α (asymétrique) obtenus en coupant chaque copolymère au centre de masse du bloc gradient ou butadiène pur. Pour CGA et CGA+, le bloc gradient est considéré comme statistique. On remplace alors χ_{SB} par χ_{SB}^{eff} dans l'Eq. 2-4.

On trouve des périodes lamellaires en accord avec celles mesurées par diffraction des rayons X. La tendance est la même, avec $D_{CGA+} < D_{CGA} < D_{CA}$. D'après ce modèle, ce sont les brosses courtes S1 qui contrôlent la densité des chaînes à l'interface et la taille des domaines est d'autant plus grande que l'asymétrie est élevée. Un arrangement des chaînes tel que celui présenté sur la Figure 2-5 semble donc correct. L'asymétrie de CA entraîne l'effet cosurfactant [8] qui décale la limite de stabilité de la morphologie lamellaire. Pour CGA et CGA+, le mélange des monomères de S dans le bloc gradient augmente la fraction volumique du bloc « mou » et diminue la taille du bloc S2. Ces deux phénomènes ont un effet similaire en décalant la stabilité de la morphologie lamellaire vers des fractions en S plus élevées.

Si les blocs courts S1 étaient mélangés au sein des domaines mous, on aurait l'organisation de la Figure 2-6 avec expulsion des blocs courts S1 dans le domaine mou.

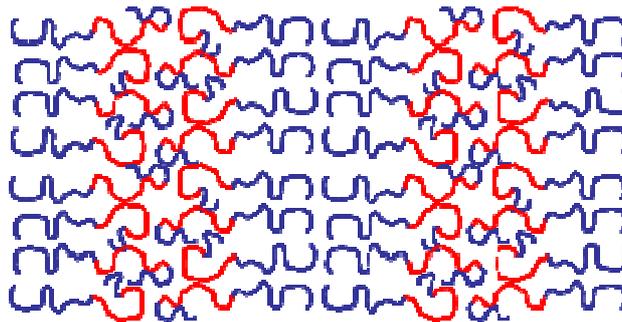


Figure 2-6 : Représentation schématique de la configuration des chaînes de copolymère pour laquelle les blocs S1 sont mélangés au sein des lamelles molles.

Faisons un petit calcul afin de montrer que cette organisation est impossible. Nous savons déjà que cette configuration n'est pas possible puisque l'asymétrie critique n'est pas atteinte. On regarde le tribloc comme un dibloc (S1-B)-S2 ou (S1-G)-S2 en considérant le bloc (S1-B) ou (S1-G) comme un bloc statistique de S et de B. Le bloc (S1-B) contient une fraction de styrène, $f_{S,stat}$. On peut alors calculer le paramètre d'interaction entre le bloc (S1-B) ou (S1-G) et le bloc S2. On utilise l'Eq. 2-4 avec $f(n_\alpha) = 1$ et $\bar{N} = N$ pour le calcul de la période D (Traitement de Semenov [9]).

Les calculs sont présentés dans le Tableau 2-5. Quelle que soit la relation utilisée, le pas des lamelles est nettement supérieur à celui mesuré par diffraction des rayons X, cet arrangement des chaînes n'est donc pas réaliste.

	$f_{S,stat}$	a	N	X_{SB}^{eff}	$D(nm)$
CGA	0,41	0,66	1447	1,47E-02	45,8
CGA+	0,42	0,66	1388	1,41E-02	44,2
CA	0,17	0,66	1350	2,87E-02	48,9

Tableau 2-5 : Calcul de la période lamellaire d'un dibloc de la forme (S1-G)_{stat}-S2 pour CGA et CGA+ ou (S1-B)_{stat}-S2 pour CA. D est calculé avec l'Eq. 2-4.

L'étude de la structuration des copolymères à l'équilibre thermodynamique nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'asymétrie. Le domaine de stabilité de la phase lamellaire est décalé vers des compositions plus élevées en S par rapport à un tribloc symétrique. Le bloc gradient participe à cet effet puisqu'il tend à augmenter la fraction volumique de la phase molle.

Nous allons maintenant étudier l'influence de la mise en œuvre, c'est-à-dire du cisaillement en température, sur la structuration.

3 Structuration après extrusion

Les copolymères en granulés sont extrudés pendant 3 minutes à 180°C à une vitesse de vis $v=60$ tr/min dans une micro extrudeuse bi-vis corotative de laboratoire. Un flux d'azote permet d'éviter la dégradation du matériau.

Le jonc récupéré en sortie d'extrudeuse est coupé dans deux directions : la direction « tangentielle » T qui est la direction de sortie du jonc et la direction « perpendiculaire » P comme l'illustre la Figure 3-1.



Figure 3-1 : Coupes P (gauche) et T (droite) du jonc en sortie d'extrudeuse.

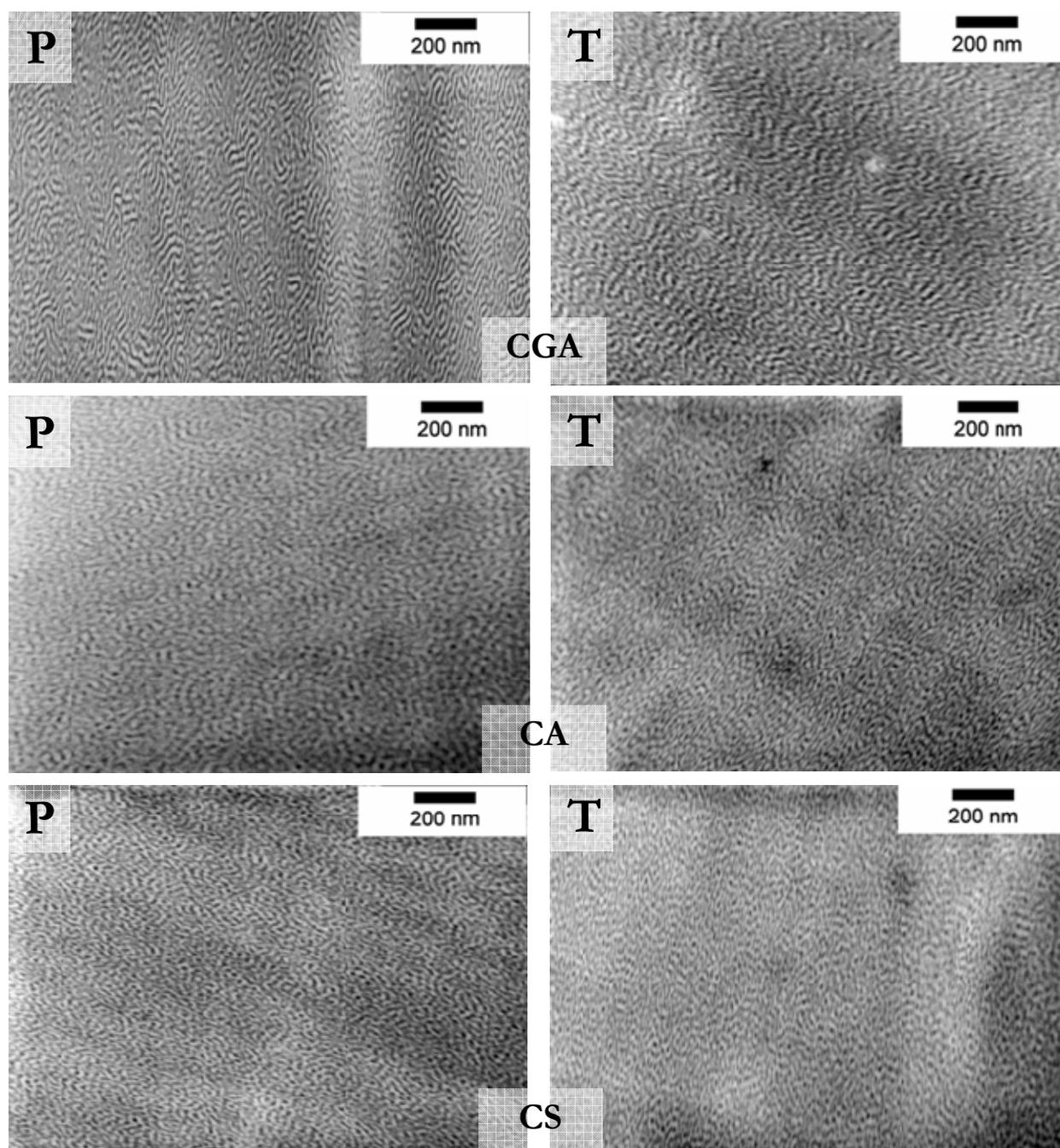


Figure 3-2 : Clichés TEM. Morphologies des copolymères CGA, CA et CS après 3 minutes d'extrusion à 180°C, $v=60\text{tr/min}$. (Gauche) Coupe P, (Droite) Coupe T. Marquage OsO_4 .

Après extrusion, les morphologies des copolymères présentent davantage de similitudes et elles ont toutes perdu l'ordre à longue distance caractéristique des films évaporés. Un recuit sous vide à 180°C de ces joncs permet de retrouver la structuration d'équilibre. Pour CGA et CGA+, on retrouve l'ébauche de petits grains de lamelles interconnectés. Une morphologie similaire a été observée après 10 minutes d'extrusion ce qui indique un

état stationnaire sous cisaillement. Il est difficile d'interpréter les morphologies de CA et CS. Ce sont des morphologies bicontinues mais il est difficile de les différencier. La structure de CS semble être plus fine. Ces morphologies ressemblent à celles observées lors du refroidissement rapide d'un copolymère chauffé au dessus de sa température de transition ordre/désordre.

De nombreuses études concernent l'orientation d'une structure microséparée sous cisaillement simple (LAOS [10], capillaire [11-12]) mais aucune ne s'intéresse à la destruction de la structure sous le cisaillement complexe des procédés d'extrusion (comportant une composante de cisaillement simple et une composante élongationnelle). Pour des triblocs [13-14] ou des pentablocs [15], la température de transition ordre/désordre T_{ODT} diminue quand le cisaillement augmente. On peut donc se demander si le cisaillement en température dans l'extrudeuse ne conduit pas les copolymères à l'état désordonné.

De plus, la présence du bloc gradient tend à diminuer T_{ODT} [16]. Il se pourrait qu'à 180°C, le copolymère soit à l'état désordonné en sortie d'extrudeuse. Dans un premier temps, nous avons donc tenté de déterminer la température de transition ordre/désordre de CGA aux faibles cisaillements en rhéologie linéaire [17].

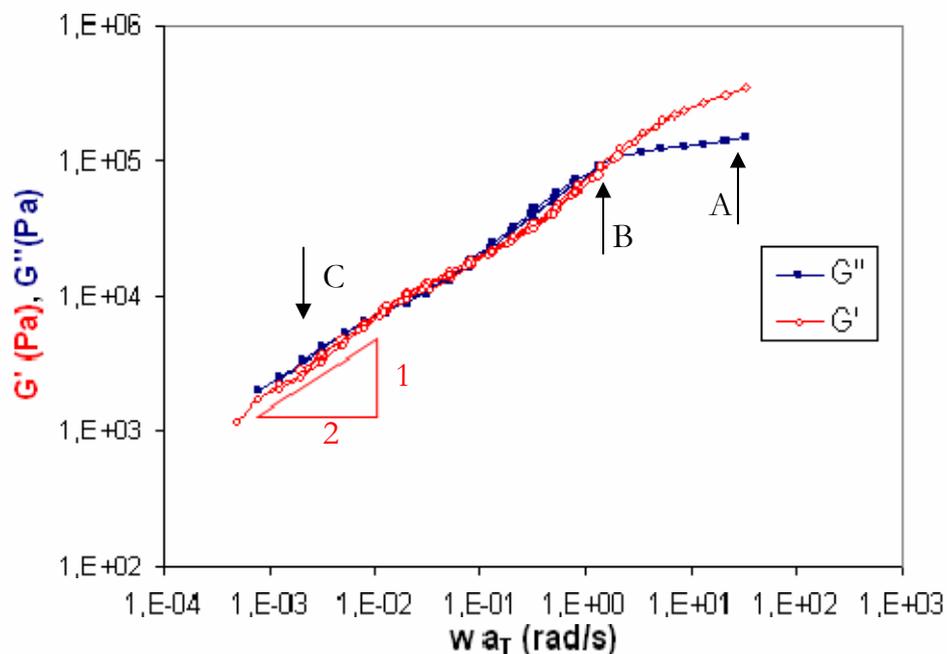


Figure 3-3 : Courbe maitresse des mesures isothermes et isochrones en rhéologie plan-plan pour CGA. Gamme de température 150-250°C. Température de référence $T=150^{\circ}\text{C}$.

Aux basses fréquences, on a $G'(\omega) \propto \omega^{0.51}$ et $G''(\omega) \propto \omega^{0.52}$ ce qui indique une structuration lamellaire. A 250°C, l'ODT n'est donc pas atteinte. Cette technique permet de mesurer la température de transition ordre/désordre en déformant faiblement l'échantillon et en appliquant un cisaillement oscillatoire. Dans l'extrudeuse, les déformations sont très grandes et le cisaillement est de l'ordre de 50 à 100 s⁻¹ [18], ce qui peut abaisser T_{ODT} [13-15]. Cet état ordonné jusqu'à 250°C déterminé par rhéologie n'est donc qu'un point de départ. Des mesures de diffraction des rayons X sur le matériau pendant l'extrusion seraient idéales pour déterminer ce qu'il advient sous cisaillement fort. Si on considère qu'à la sortie de l'extrudeuse, le jonc subit une trempe thermique qui le fige instantanément, le jonc est représentatif du matériau à l'intérieur de l'extrudeuse. En toute rigueur, pour tremper, il aurait été préférable de plonger le jonc dans de la glace carbonique en sortie d'extrudeuse.

Les spectres des échantillons évaporés/recuits et extrudés sont comparés pour chaque copolymère sur la Figure 3-4.

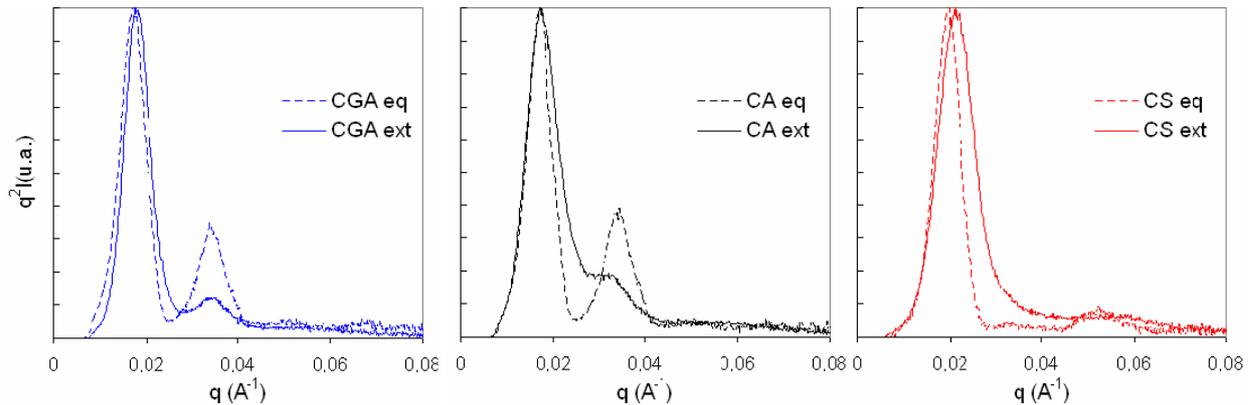


Figure 3-4 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X des échantillons évaporés/recuits (eq) et extrudés (ext). Les spectres sont normés par rapport au pic de premier ordre.

Les spectres sont tracés dans le système de coordonnées (q, q^2I) pour faire ressortir les pics. Afin de pouvoir comparer la largeur du pic de premier ordre, les spectres sont normés par rapport à la valeur maximum q^2I du pic de premier ordre.

Pour CGA, l'échantillon extrudé présente un pic de second ordre bien défini pour $q \approx 2q^*$, caractéristique de la structuration lamellaire. CA présente un pic de second ordre dont le maximum semble être déplacé vers une valeur $q < 2q^*$. Pour CS, un épaulement est visible pour $q \approx \sqrt{7} q^*$.

Concernant la largeur des pics de premier ordre à mi-hauteur, elle est inchangée pour CGA et augmente pour CA et CS. Cette largeur de pic est une image du degré d'ordre d'une structure microséparée [19]. Les échantillons CA et surtout CS sont donc davantage perturbés que CGA après extrusion. Ceci est surprenant car on aurait pu penser que CGA serait plus facilement désordonné du fait de la présence du bloc gradient qui augmente la compatibilité entre les blocs. La structure de CGA est donc une structure de lamelles désordonnées, c'est-à-dire de petits grains lamellaires. CA et CS seraient plus proches d'une structure bicontinue.

Un deuxième moyen de vérifier que ces morphologies sont bien des structures microséparées et non des fluctuations de composition à l'état désordonné est l'analyse mécanique dynamique (DMA). Cette technique permet de localiser les températures de transition vitreuse (T_g) des différents microdomaines et de suivre l'évolution de la rigidité des copolymères en fonction de la température. Dans la partie qui suit, nous allons comparer les propriétés thermomécaniques aux faibles déformations des copolymères à l'équilibre thermodynamique et après extrusion. Cette comparaison permet aussi de renseigner sur l'influence du cisaillement en température sur l'arrangement des chaînes.

4 Propriétés thermomécaniques aux faibles déformations

4.1 Les échantillons à l'équilibre thermodynamique

Les copolymères CGA et CA se structurent en phase lamellaire mais on peut prévoir que les domaines n'ont pas la même composition, surtout la phase molle.

La Figure 4-1 montre les évolutions du module de conservation E' et de l'angle de perte $\tan \delta$ en fonction de la température pour des films évaporés/recuits. Les mesures de DMA sont en tension film. Les courbes $\tan \delta$ présentent deux pics ce qui est caractéristique des systèmes microséparés. On assimile les maxima de ces pics à des températures de transition vitreuse. Pour chaque copolymère, le module de conservation E' chute brutalement pour deux températures correspondant aux maxima de $\tan \delta$. On appelle ces températures $T_{g_{mou}}$ et $T_{g_{dur}}$. La chute du module E' à $T_{g_{mou}}$ ainsi que son évolution entre ces deux températures est spécifique à chaque grade.

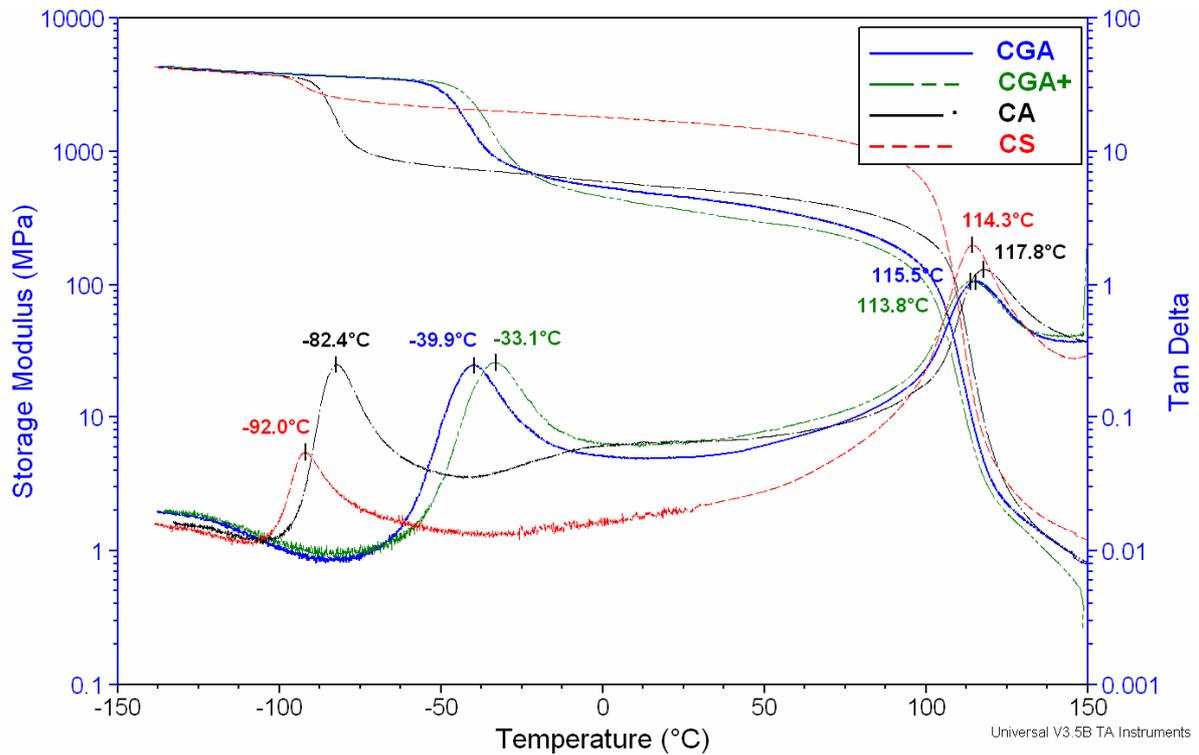


Figure 4-1 : Spectres thermomécaniques des copolymères modèles évaporés/recuits : CGA (ligne pleine bleue), CGA+ (ligne tirets doubles verte), CA (ligne point noire) et CS (pointillés rouges).

Pour CGA, CGA+ et CA, le module chute brutalement à Tg_{mou} et la pente entre Tg_{mou} et Tg_{dur} semble plus forte pour CGA et CGA+. Cette pente entre Tg_{mou} et Tg_{dur} est caractéristique des matériaux possédant une interphase large [20-22]. On parle de continuum de composition entre un domaine riche en B qui fond à Tg_{mou} et un domaine riche en S qui fond à Tg_{dur} .

Pour CS, la phase rigide est continue ce qui explique la chute de module plus faible à Tg_{mou} .

Afin de comprendre de quoi est constituée la phase molle de ces matériaux, on commence par calculer la température de transition vitreuse qu'aurait un domaine pur de PB ayant la microstructure du copolymère (%PB₁₂, %PB₁₄). La relation de Gordon-Taylor est appliquée pour la microstructure typique de chaque copolymère [23] :

$$\text{Eq. 4-1} \quad Tg(^{\circ}C) = \frac{\sum \Delta\beta_i w_i Tg_i}{\sum \Delta\beta_i w_i}$$

où Tg_i est la température de transition vitreuse de l'homopolymère i , w_i est la fraction massique du constituant i , et $\Delta\beta_i$ est la différence des coefficients d'expansion volumique entre l'état vitreux et liquide de l'homopolymère i . Les valeurs et les températures de transitions vitreuses calculées sont résumées dans le Tableau 4-1.

	Tg (°C)	$\Delta\beta \times 10^4$ (K ⁻¹)		W_{cis14}	$W_{trans14}$	$W_{vinyl12}$	Tg_{PB} (°C)
1,4 cis	-106	4,9	CGA	53,3	33,8	12,9	-92,4
1,4 trans	-107	2,9	CGA+	47,4	38,4	14,2	-90,8
1,2 vinyl	-4	4,3	CA	53,6	34,0	12,4	-93,0
PS	100	1,7	CS	47,9	39,3	12,8	-92,2

Tableau 4-1 : (Gauche) Températures de transition vitreuse et coefficients d'expansion volumique pour chaque isomère du polybutadiène et le polystyrène [1,20]. (Droite) Températures de transition vitreuse d'une phase polybutadiène pure calculées avec la relation de Gordon Taylor.

A l'exception de CS, les copolymères ont une température de transition vitreuse Tg_{mou} plus élevée que celle calculée avec la relation de Gordon-Taylor. La structure microséparée ne comporte donc pas de domaine pur en polybutadiène pour CGA, CGA+ et CA. Du polystyrène est donc incorporé dans la phase molle ce qui augmente Tg_{mou} .

Pour ce qui est de la température de transition vitreuse de la phase dure Tg_{dur} , seuls les copolymères asymétriques sont comparables (puisqu'ils ont la même morphologie et une bipopulation de blocs S). On a $Tg_{dur}CA > CGA > CGA+$ ce qui suit la même évolution que la taille des blocs S2. Plus le bloc S2 est long et plus la température de transition vitreuse du polystyrène est élevée [20].

En fonction de l'architecture du copolymère, les domaines microséparés n'ont pas les mêmes températures de transition vitreuse ni le même comportement mécanique. CGA, CGA+ et CA ont une structure lamellaire mais les microdomaines n'ont pas la même composition. Nous allons répéter cette analyse sur les copolymères en sortie d'extrudeuse afin d'avoir des informations sur la structuration et la perturbation de l'arrangement des chaînes par le cisaillement en température.

4.2 Les échantillons extrudés

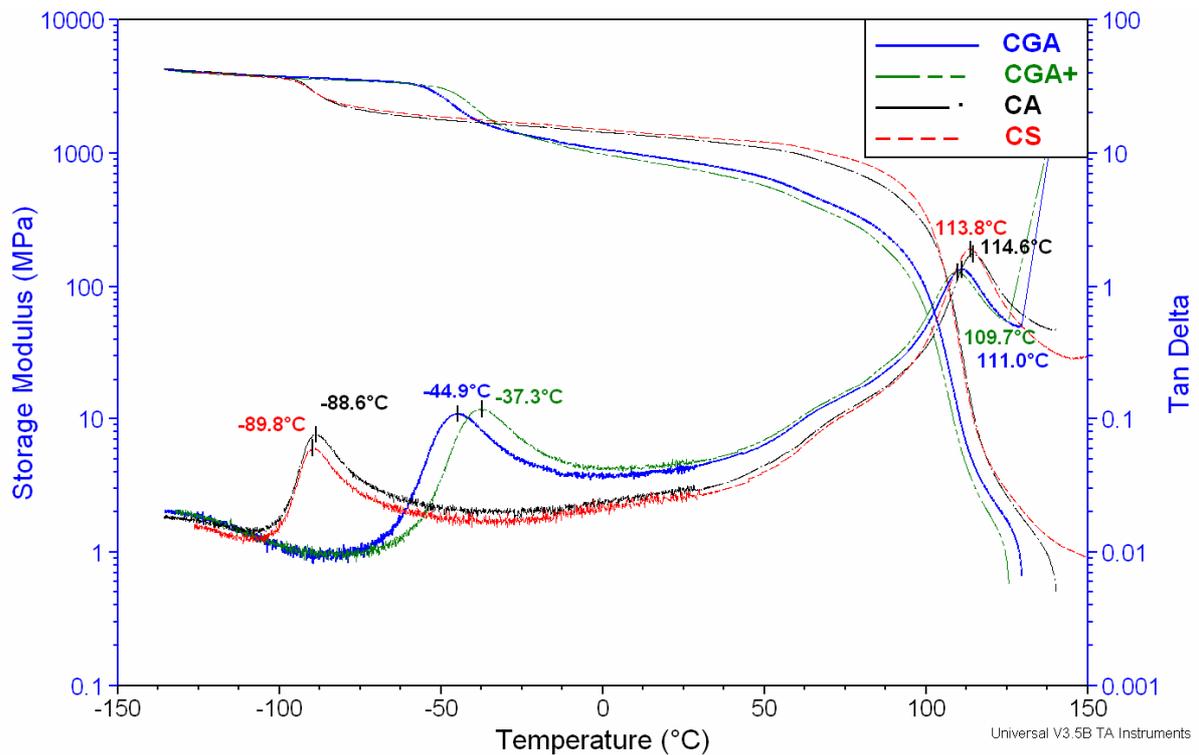


Figure 4-2 : Spectres thermomécaniques des copolymères modèles après extrusion 3 minutes 180°C : CGA (ligne pleine bleue), CGA+ (ligne tirets doubles verte), CA (ligne point noire) et CS (pointillés rouges).

Les spectres de DMA en tension film des joncs pressés ($e=0,27\text{mm}$) sont présentés sur la Figure 4-2. Le module de conservation présente la même évolution pour CGA et CGA+ ainsi que pour CA et CS. Les courbes $\tan \delta$ présentent encore deux pics indiquant l'existence d'une phase molle et d'une phase dure microséparées. Les morphologies présentées sur la Figure 3-2 correspondent donc bien à des structures microséparées. Entre les deux températures de transition vitreuse, la pente du module de conservation est plus forte pour CGA et CGA+, indiquant une interphase plus large. CA et CS ont la même évolution pour E' , ceci est très différent des films évaporés/recuits.

Le Tableau 4-2 compare les températures de transition vitreuse de la phase molle et dure pour chaque échantillon en fonction de la mise en œuvre.

	Evaporation		Extrusion	
	$T_{g_{mou}}$	$T_{g_{dur}}$	$T_{g_{mou}}$	$T_{g_{dur}}$
CGA	-39,9	115,5	-44,9	111,0
CGA+	-33,1	113,8	-37,3	109,7
CA	-82,4	117,8	-88,6	114,6
CS	-92,0	114,3	-89,8	113,8

Tableau 4-2 : Températures de transition vitreuse (maximum de $\tan \delta$) des spectres thermomécaniques des copolymères modèles après évaporation/recuit et extrusion.

CGA, CGA+ et CA présentent la même tendance. Comparés aux films évaporés/recuits, on remarque pour les extrudés un déplacement de $T_{g_{mou}}$ et $T_{g_{dur}}$ vers les plus basses températures.

Une dégradation du polybutadiène lors du recuit 48h à 180°C pourrait être à l'origine de l'augmentation de $T_{g_{mou}}$ pour l'échantillon évaporé/recuit. Après dissolution dans le toluène, aucun gel en suspension n'est visible à l'œil nu ce qui indique l'absence de dégradation par réticulation. Pour confirmer cette observation, le film évaporé/recuit CGA est extrudé 3 minutes à 180°C. La morphologie est la même que celle des granulés extrudés. De plus, les spectres de DMA sont pratiquement superposables. Cette analyse présentée en annexe IV.A prouve que le recuit 48h à 180°C n'entraîne pas de dégradation du matériau.

Les variations de T_g entre les échantillons évaporés/recuits et les extrudés semblent indiquer que le cisaillement en température perturbe l'arrangement des chaînes. La baisse de $T_{g_{dur}}$ pour les extrudés peut s'expliquer de deux manières : le volume interfaciale augmente ce qui, par phénomène coopératif, diminue $T_{g_{dur}}$ ^[22] ou bien, les blocs courts S1 chevauchent davantage l'interface entre le domaine mou et celui de S pur ce qui diminue $T_{g_{dur}}$ et $T_{g_{mou}}$. Pour cette dernière interprétation, nous allons utiliser les profils de composition obtenus avec le modèle cinétique à la Partie II. On considère en première approximation que les chaînes sont agencées dans les microdomaines comme l'illustre la Figure 4-3 gauche.

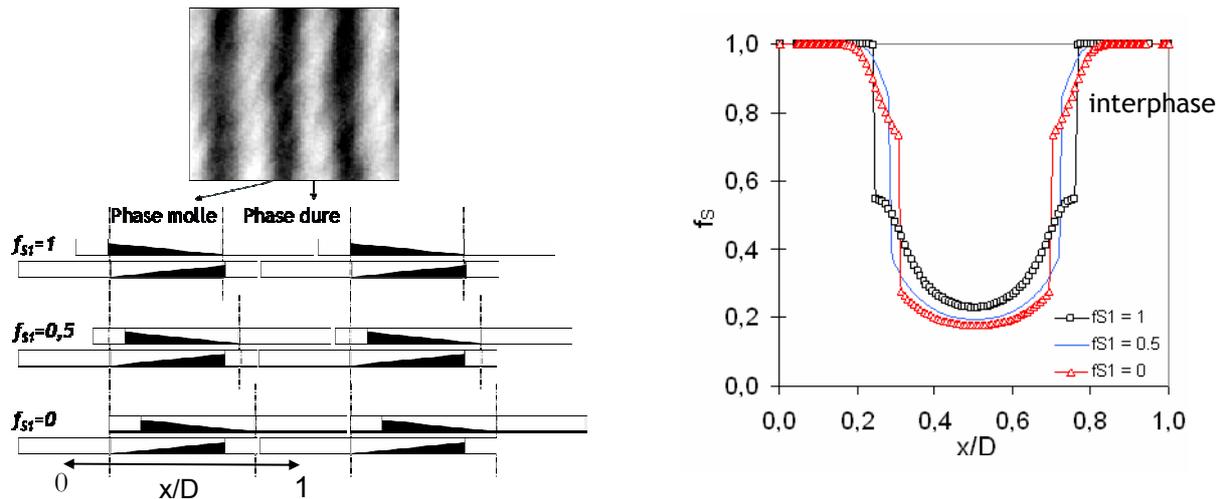


Figure 4-3 : (Gauche) Représentation schématique des chaînes dans les domaines durs et mous. (Droite) Profils de composition volumique croisés de CGA pour différentes configurations des chaînes en fonction de la distance centre-à-centre (x/D) entre deux domaines de S. Le profil est celui obtenu avec le modèle cinétique. f_{S1} caractérise l'insertion du bloc S1 dans le domaine de S pur.

Cette représentation des chaînes dans les domaines est très simplifiée et qualitative mais elle permet de se rendre compte de ce qui se passe lorsque les blocs S1 se déplacent à l'interface. On considère trois cas de figure où les chaînes se croisent comme sur la Figure 4-3 gauche :

- $f_{S1}=1$: les blocs S1 sont à la même interface que les blocs S2 c'est-à-dire appartiennent au domaine de S pur,
- $f_{S1}=0,5$: les blocs S1 chevauchent à moitié l'interface,
- $f_{S1}=0$: les blocs S1 sont expulsés des domaines de S pur, ils sont mélangés avec les blocs gradients.

Pour chaque configuration, on croise alors les profils obtenus avec le modèle cinétique. On obtient les profils moyens sur une période lamellaire D de la Figure 4-3 droite. Comparons les profils correspondant à $f_{S1}=1$ et $f_{S1}=0$ sur la Figure 4-3 droite. Pour $f_{S1}=0$, la taille des domaines de S pur diminue, le volume d'interphase augmente et la fraction de S dans le domaine mou diminue. Ceci se traduirait par une diminution de $T_{g_{mou}}$ puisque la fraction de S dans le domaine mou est plus faible, un volume de matériau fondant à $T_{g_{mou}}$ plus faible et un domaine dur qui commence à fondre plus tôt en raison de l'interphase riche en S. C'est effectivement la tendance que nous observons en comparant le spectre de DMA d'un échantillon extrudé à celui d'un évaporé/recuit comme l'indique la Figure 4-4. Les domaines mous et durs de l'échantillon CGA extrudé commencent à fondre plus

tôt (flèche ① et ②). L'argument selon lequel le volume de mou fondant à $T_{g_{mou}}$ est plus faible ne peut être vérifié puisque les structures n'ont pas la même continuité au niveau de la phase dure. En effet, le mélange extrudé est davantage continu puisque les grains lamellaires sont plus petits. Pour un même volume de mou fondu, la chute de module sera plus importante pour l'échantillon évaporé/recuit. Enfin, la phase dure de l'échantillon extrudé commence à fondre plus tôt puisque la chute de module est plus importante (flèche ③). C'est sur la base de ces observations qui lient l'évolution du module E' au profil de composition des microdomaines qu'un modèle mécanique est développé au chapitre suivant.

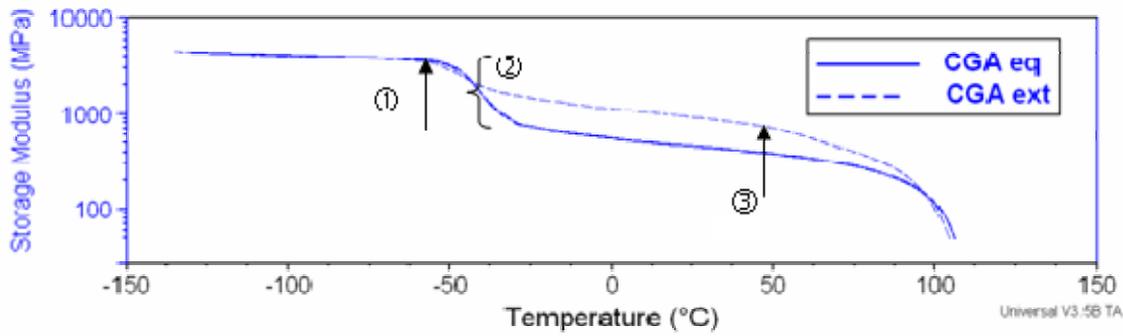


Figure 4-4 : Comparaison des spectres de DMA d'un échantillon de CGA obtenu par évaporation/recuit (eq) et extrudé (ext).

4.3 Profils de composition des microdomaines

Les analyses de DMA ont montré que les domaines mous et durs des différents copolymères ne sont pas les mêmes puisque les températures de transition vitreuse diffèrent. De plus, l'évolution du module de conservation E' est spécifique à chaque copolymère entre $T_{g_{mou}}$ et $T_{g_{dur}}$. Les copolymères n'ont donc pas les mêmes interphases. En poussant un peu plus loin ces observations, il est possible de sonder les domaines microséparés et de déterminer leur profil de composition. Pour cela, nous allons utiliser un modèle mécanique donnant le module complexe d'un composite comprenant des inclusions molles dans une matrice rigide. En assimilant le polystyrène PS100H0 à la matrice rigide du copolymère, il est possible de calculer le volume d'interphase fondant pour chaque incrément de température ΔT . La composition de cet incrément d'interphase

est évaluée avec la relation de Gordon-Taylor (Eq. 4-1). Le principe de cette analyse est illustré sur la Figure 4-5.

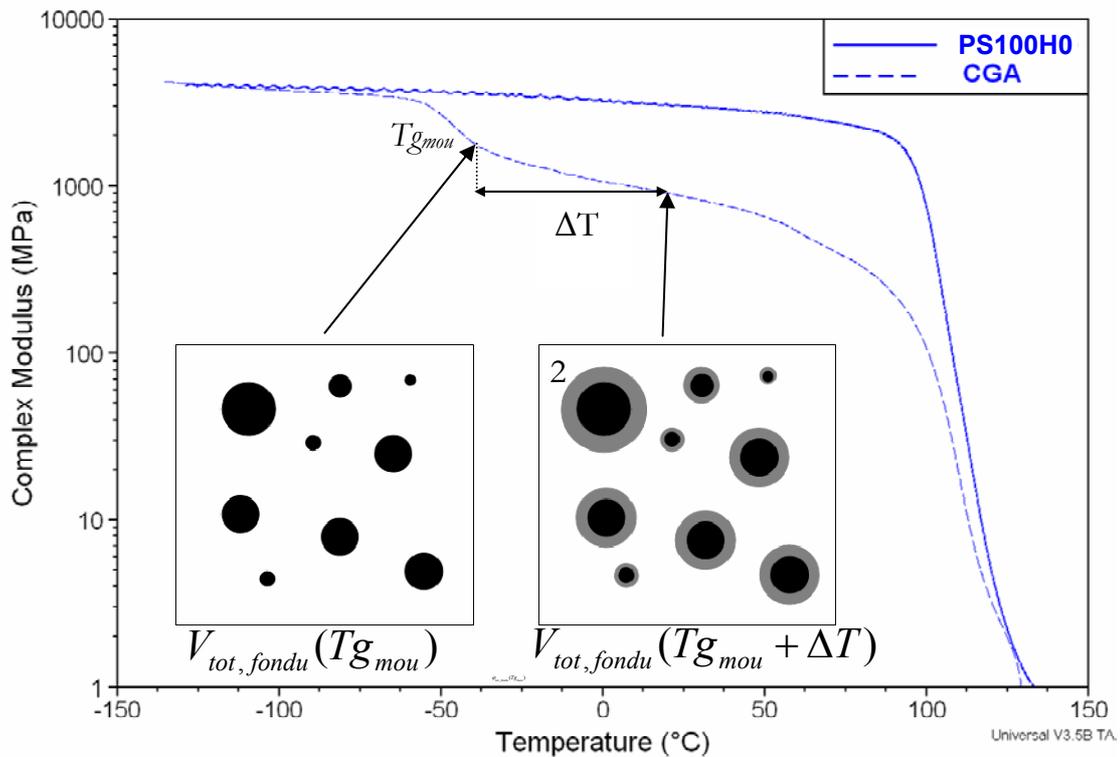


Figure 4-5 : Evolution du module complexe E^* en fonction de la température pour PS100H0 et CGA après 3 minutes d'extrusion à 180°C. En assimilant la dispersion du copolymère à une dispersion de sphères molles dans la matrice polystyrène, un volume représenté dans l'encadré 1, $V_{tot,fondu}(Tg_{mou})$, fond à Tg_{mou} . Pour un incrément de température ΔT , un volume d'interphase $V_{int} = V_{tot,fondu}(Tg_{mou} + \Delta T) - V_{tot,fondu}(Tg_{mou})$ représenté par les couronnes grises dans l'encadré 2 fond. La composition de cette interphase est évaluée par la relation de Gordon-Taylor.

4.3.1 Le modèle de Kerner

La relation de Kerner [24], analogue à la relation de Takayanagi [25] sans paramètre ajustable, permet d'évaluer le module d'un composite constitué d'inclusions molles dans une matrice rigide. Ce modèle auto-cohérent considère que le composite se comporte comme une sphère de rayon r_1 ayant les propriétés de la phase dispersée, entourée d'une couronne de rayon r_2 , ayant les propriétés de la matrice. Le tout baigne dans un milieu continu ayant les propriétés du composite.

Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses : les inclusions sphériques sont de tailles différentes et distribuées de façon aléatoire, il y a une bonne adhésion entre les phases, il n'y a pas d'interaction entre les inclusions, les propriétés mécaniques des composants de chaque phase sont les mêmes que celles de ces matériaux en masse et enfin, le coefficient de poisson du composite est celui de la matrice.

On obtient alors l'expression pour le module de cisaillement du composite G' :

$$\text{Eq. 4-2} \quad \frac{G'}{G'_m} = \frac{(1-\Phi)G'_m + (\alpha + \Phi)G'_d}{(1 + \alpha.\Phi)G'_m + \alpha(1-\Phi)G'_d}$$

$$\text{Eq. 4-3} \quad \alpha = \frac{2(4 - 5\nu_m)}{(7 - 5\nu_m)}$$

où G'_m est le module de cisaillement de la matrice du composite, G'_d le module de cisaillement du composé constituant les inclusions et Φ est la fraction volumique des inclusions molles. ν_m est les coefficient de Poisson de la matrice.

Lors d'une déformation en tension, la grandeur mesurée est le module complexe E^* .

On a : $E^* = 2(1 + \nu^*)G^*$. On peut supposer que $\nu^* = \nu$ [26], ce qui donne $E^* = 2(1 + \nu)G^*$. L'Eq. 4-2 devient :

$$\text{Eq. 4-4} \quad \frac{E^*}{E^*_m} = \gamma \frac{(1-\Phi)E^*_m + \beta(\alpha + \Phi)E^*_d}{(1 + \alpha.\Phi)E^*_m + \alpha\beta(1-\Phi)E^*_d}$$

$$\text{où} \quad \beta = \frac{(1 + \nu_m)}{(1 + \nu_d)} \text{ et } \gamma = \frac{(1 + \nu)}{(1 + \nu_m)}$$

En considérant que le composite a le même coefficient de Poisson (ν) que la matrice (ν_m), on a $\gamma = 1$. ν_d est celui des inclusions fondues soit $\nu_d = 0,5$.

On considère que $(1-\Phi)E^*_m \gg \beta(\alpha + \Phi)E^*_d$ si $(1-\Phi)E^*_m > 10\beta(\alpha + \Phi)E^*_d$,

condition réalisée pour $\Phi < \frac{E^*_m / E^*_d - 10\alpha\beta}{E^*_m / E^*_d + 10\beta}$. On a $E^*_m / E^*_d \approx 1000/10 \approx 100$ et en

prenant $\nu_m = 0,33$ et $\nu_i = 0,5$, on a $\alpha = 0,879$ et $\beta = 0,887$ ce qui donne $\Phi < 0,847$. On verra que cette condition est toujours réalisée.

De la même manière, on aura $(1 + \alpha \cdot \Phi)E_m^* \gg \alpha\beta(1 - \Phi)E_d^*$ pour

$$\Phi > \frac{10\alpha\beta - E_m^* / E_d^*}{\alpha(E_m^* / E_d^* + 10\beta)} = -0,964 \text{ ce qui est toujours vérifié.}$$

Ces deux conditions sur Φ étant réalisées, on peut simplifier l'Eq. 4-4 par :

$$\text{Eq. 4-5} \quad \frac{E^*}{E_m^*} = \frac{(1 - \Phi)}{(1 + \alpha \cdot \Phi)}$$

On exprime alors la fraction volumique des inclusions molles Φ_K :

$$\text{Eq. 4-6} \quad \Phi_K = \frac{E_m^* - E^*}{E_m^* + \alpha E^*}$$

Le système que nous étudions est formé d'un cœur mou (qui fond à $T_{g_{mou}}$), d'une interphase de plus en plus riche en S lorsque l'on s'éloigne du cœur (qui fond à $T_{g_{mou}} < T_{g_{int}} < T_{g_{dur}}$) et d'une phase dure ($T_{g_{dur}}$). A chaque température T entre $T_{g_{mou}}$ et $T_{g_{dur}}$, le système doit être vu comme un cœur fondu, une interphase qui fond progressivement et une phase dure rigide. En faisant les deux hypothèses suivantes :

- l'interphase et le cœur fondus ont le même module élastique (quasiment nul),
- l'interphase dure (qui n'a pas encore fondu) a le module de la matrice dure,

il est possible de calculer à chaque température la fraction volumique d'inclusions ayant fondu.

A chaque température T fond une partie de l'interphase constituée d'un mélange de S et de B et dont la T_g est donnée par la relation de Gordon-Taylor :

$$\text{Eq. 4-7} \quad T_{g_{SB}} = \frac{\Delta\beta_S w_S T_{g_S} + \Delta\beta_B w_B T_{g_B}}{\Delta\beta_S w_S + \Delta\beta_B w_B} = T$$

En inversant l'Eq. 4-7, on obtient :

$$\text{Eq. 4-8} \quad w_S = \frac{T - T_{g_B}}{K(T - T_{g_B}) + (T - T_{g_B})}$$

avec $K = \Delta\beta_S / \Delta\beta_B$.

Cette relation nous donne donc la fraction de S incluse dans la portion d'interphase qui fond à la température T.

La fraction volumique φ_S est reliée à la fraction massique w_S par :

$$\text{Eq. 4-9} \quad \varphi_S = \frac{w_S / \rho_S + w_B / \rho_B}{w_S / \rho_S + w_B / \rho_B}$$

Pour chaque intervalle de température $\Delta T = T_2 - T_1$, on peut estimer la fraction Φ_K d'interphase qui fond à une température de transition vitreuse $Tg = T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{2}$ et la fraction volumique de styrène φ_S qui lui est associée.

Pour n intervalles de températures, on a :

$$\text{Eq. 4-10} \quad \sum_{i=1}^n (\Phi_{K,i} - \Phi_{K,i-1}) \varphi_{S,i} = \sum_{i=1}^n V_{K,S,i} = V_{K,S,tot}$$

$$\text{Eq. 4-11} \quad \sum_{i=1}^n (\Phi_{K,i} - \Phi_{K,i-1}) \varphi_{B,i} = \sum_{i=1}^n V_{K,B,i} = V_{K,B,tot}$$

où $V_{K,S,i}$ et $V_{K,B,i}$ sont les volumes de styrène et de butadiène qui fondent sur l'intervalle de température i . On pose $\Phi_{K,0} = 0$.

Lorsque la température s'approche de la température de transition vitreuse du PS, l'équation de Kerner (Eq. 4-6) ne s'applique plus car on obtient des fractions fondues négatives $\Phi_K < 0$ (Le module de la matrice assimilée au polystyrène PS100H0 a une pente plus grande que celle du module du copolymère). On considère alors qu'à cette température T^* , tout le butadiène a fondu et le volume de styrène restant n'ayant pas fondu $V_{S,pur}$ peut être déterminé car on connaît la fraction volumique totale en styrène du copolymère $\varphi_{S,copo}$:

$$\text{Eq. 4-12} \quad \varphi_{S,copo} = \frac{V_{K,S,tot} + V_{S,pur}}{V_{K,S,tot} + V_{K,B,tot} + V_{S,pur}}$$

ce qui donne

$$\text{Eq. 4-13} \quad V_{S,pur} = \frac{(V_{K,S,tot} + V_{K,B,tot}) \varphi_{S,copo} - V_{K,S,tot}}{1 - \varphi_{S,copo}}$$

On a : $V_{S,tot} = V_{S,pur} + V_{K,S,tot}$ et $V_{B,tot} = V_{K,B,tot}$ avec $(\Phi_{K,i} - \Phi_{K,i-1}) = V_{K,S,i} + V_{K,B,i} = V_{K,i}$

On peut alors tracer le profil de composition concentrique des particules molles. Dans notre cas, les domaines peuvent être assimilés à de petits grains lamellaires, on exprime

donc le profil par rapport à une demi-période lamellaire $D/2$. Pour n intervalles de températures, on a :

$$\text{Eq. 4-14} \quad d_i = \frac{D}{2} \cdot \frac{\Phi_{K,i}}{V_{S,tot} + V_{B,tot}}$$

où d_i est la distance par rapport au cœur mou contenant une fraction de styrène, $\varphi_{S,i}$.

A la température T qui correspond à l'intervalle $n+1$ à laquelle l'Eq. 4-6 ne s'applique plus, on a une discontinuité, et on pose $\varphi_S = 1$ sur l'intervalle $[d_{n+1} - D/2]$. On obtient donc un profil de composition $\varphi_S = f(d)$ sur une demi-période lamellaire.

Il est alors possible de calculer la fraction de styrène, de butadiène et la fraction totale du copolymère qui a fondu à température ambiante ($T_{amb}=25^\circ\text{C}$) en intégrant le profil de composition entre 0 et d , distance à laquelle la température de transition vitreuse du mélange SB est égale à T_{amb} .

On a $V_{S,fondu}(T_{amb}) = \int_0^d \varphi_S dx$ et $V_{B,fondu}(T_{amb}) = \int_0^d (1 - \varphi_S) dx$, ce qui donne :

$$\text{Eq. 4-15} \quad \varphi_{S,fondu} = \frac{V_{S,fondu}(T_{amb})}{V_{S,tot}}$$

$$\text{Eq. 4-16} \quad \varphi_{B,fondu} = \frac{V_{B,fondu}(T_{amb})}{V_{B,tot}}$$

$$\text{Eq. 4-17} \quad \varphi_{tot,fondu} = \frac{V_{S,fondu}(T_{amb}) + V_{B,fondu}(T_{amb})}{V_{S,tot} + V_{B,tot}}$$

4.3.2 Application de la relation de Kerner aux copolymères extrudés

Une analyse est présentée en annexe IV.B afin de déterminer si le modèle de Kerner est applicable aux morphologies des copolymères obtenus par évaporation/recuit ou par extrusion. Le modèle s'applique uniquement sur les échantillons présentant une morphologie dans laquelle la phase dure est continue. Ainsi, seul l'échantillon CS évaporé/recuit et les grades extrudés suivent la relation de Kerner. Nous allons donc appliquer l'analyse décrite au paragraphe précédent sur les spectres thermomécaniques des

copolymères extrudés. Nous utilisons le spectre thermomécanique du polystyrène PS100H0 pour décrire l'évolution du module de la matrice polystyrène en fonction de la température. Dans notre analyse, à chaque température, on a donc $E^*(T) = E_{copo}^*(T)$ et $E_m^*(T) = E_{PS100H0}^*(T)$.

Les profils obtenus à partir de la comparaison des spectres thermomécaniques (DMA) des copolymères modèles extrudés et du polystyrène PS100H0 sont tracés sur la Figure 4-6. L'axe des abscisses x/D varie entre 0 et 1, nous avons fait un changement de coordonnées $d' = (d + D/2)/D$ et tracé le profil symétrique par rapport à l'axe $d = 0,5$ afin d'avoir le profil sur une période complète.

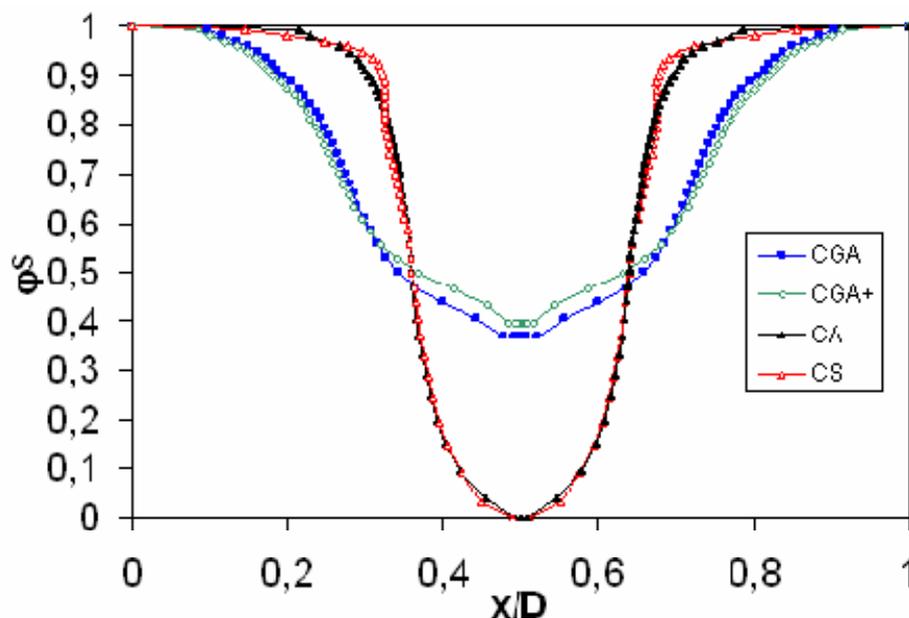


Figure 4-6 : Profils de composition obtenus avec le modèle de Kerner à partir des spectres thermomécaniques des copolymères modèles extrudés et du polystyrène PS100H0.

Plusieurs commentaires peuvent être faits :

Les copolymères possédant un gradient de composition n'ont pas de domaine pur en B.

Une fraction croissante de styrène statistique se traduit par :

- une fraction de styrène incorporée dans le domaine mou plus importante,
- une interphase plus large,
- un domaine pur en S plus étroit.

Ceci se traduit par une élévation de la T_g de la phase molle, une chute plus rapide du module entre $T_{g_{mou}}$ et $T_{g_{dur}}$, et une diminution de $T_{g_{dur}}$. C'est ce que nous avons conclu en croisant les profils de composition obtenus avec le modèle cinétique.

Les copolymères sans bloc gradient ont sensiblement le même profil de composition. A l'équilibre thermodynamique (films évaporés/recuits), les spectres thermomécaniques sont très différents en raison de la différence de morphologies lamelles/cylindres. Après extrusion, les spectres sont presque superposables.

Ces différences entre les copolymères avec et sans bloc gradient sont visibles sur les clichés TEM de la Figure 4-7. Le contraste entre les domaines durs et mous est plus faible pour la morphologie lamellaire de CGA. On observe une transition progressive (zone diffuse) quand on passe d'un domaine à un autre, ce qui correspond à l'interphase [32].

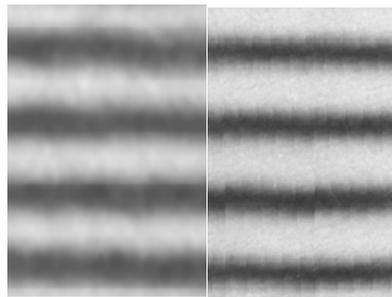


Figure 4-7 : Clichés TEM des films évaporés/recuits CGA (gauche) et CA (droite) mettant en évidence l'interphase de CGA.

Les fractions fondues à température ambiante sont calculées dans le Tableau 4-3 pour chaque copolymère en utilisant les Eq. 4-15, Eq. 4-16 et Eq. 4-17.

T=25°C	CGA	CGA+	CA	CS
Fraction S fondue	0,34	0,37	0,10	0,11
Fraction B fondue	0,91	0,90	0,94	0,95
Fraction Totale fondue	0,49	0,51	0,33	0,33

Tableau 4-3 : Fractions de styrène (par rapport au styrène total), butadiène (par rapport au butadiène total) et fraction totale de styrène et butadiène (par rapport au styrène et butadiène totaux) fondues à 25°C dans la microstructure de chaque copolymère modèle.

Comparés à CA et CS, les copolymères comportant un bloc gradient ont une fraction totale fondue à 25°C plus élevée. L'incorporation de styrène dans le bloc gradient permet donc d'augmenter la fraction volumique de la phase molle à 25°C. Cette augmentation a pour origine l'incorporation de styrène dans la phase molle et l'élargissement de l'interphase.

Quelles sont les répercussions de ces domaines dur/mou de composition variable sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations ?

5 Propriétés mécaniques aux grandes déformations

Nous connaissons maintenant la structuration d'équilibre de chacun des copolymères et l'influence de l'extrusion. CGA, CGA+ et CA ont une morphologie lamellaire qui est détruite pendant l'extrusion. La modélisation de Kerner a permis de caractériser la composition des microdomaines et surtout d'évaluer la fraction du copolymère fondue à température ambiante. Un test permettant de caractériser leur ténacité est la traction uniaxiale.

Des éprouvettes altères découpées dans des films d'épaisseur $e_0=0,7\text{mm}$, obtenus après 3 minutes d'extrusion à 180°C puis pressage, sont sollicitées en traction à une vitesse de 10mm/min.

Les valeurs moyennes ainsi que les écarts à la moyenne des grandeurs caractéristiques des courbes de traction sont résumés dans le Tableau 5-1 :

σ_S et ϵ_S : contrainte et déformation au seuil d'écoulement plastique,

σ_P : contrainte du plateau de déformation plastique,

σ_R et ϵ_R : contrainte et déformation à la rupture,

E : module d'Young obtenu en calculant la pente $E = d\sigma / d\epsilon$ de la courbe de traction entre 0,5 et 1,5% (zone élastique).

	Déformation plastique						Rupture				Module d'Young	
	σ_S (Mpa)	\pm	ϵ_S (%)	\pm	σ_P (Mpa)	\pm	σ_R (Mpa)	\pm	ϵ_R (%)	\pm	E (Mpa)	\pm
CGA	13,4	0,2	6,1	0,3	8,8	0,1	20,4	0,3	691	10	337	10
CA	19,8	0,1	4,4	0,1	13,5	0,5	14,2	0,5	346	60	576	10
CS	22,6	0,5	4,3	0,1	14,2	0,1	15,6	2,0	49	20	661	20
PS100H45	X	X	X	X	X	X	29,8	5,0	3	0,1	1459	40

Tableau 5-1 : Grandeurs caractéristiques des courbes de traction sur les éprouvettes altères extrudées/pressées des copolymères purs et du polystyrène PS100H45. $v=10\text{mm/min}$.

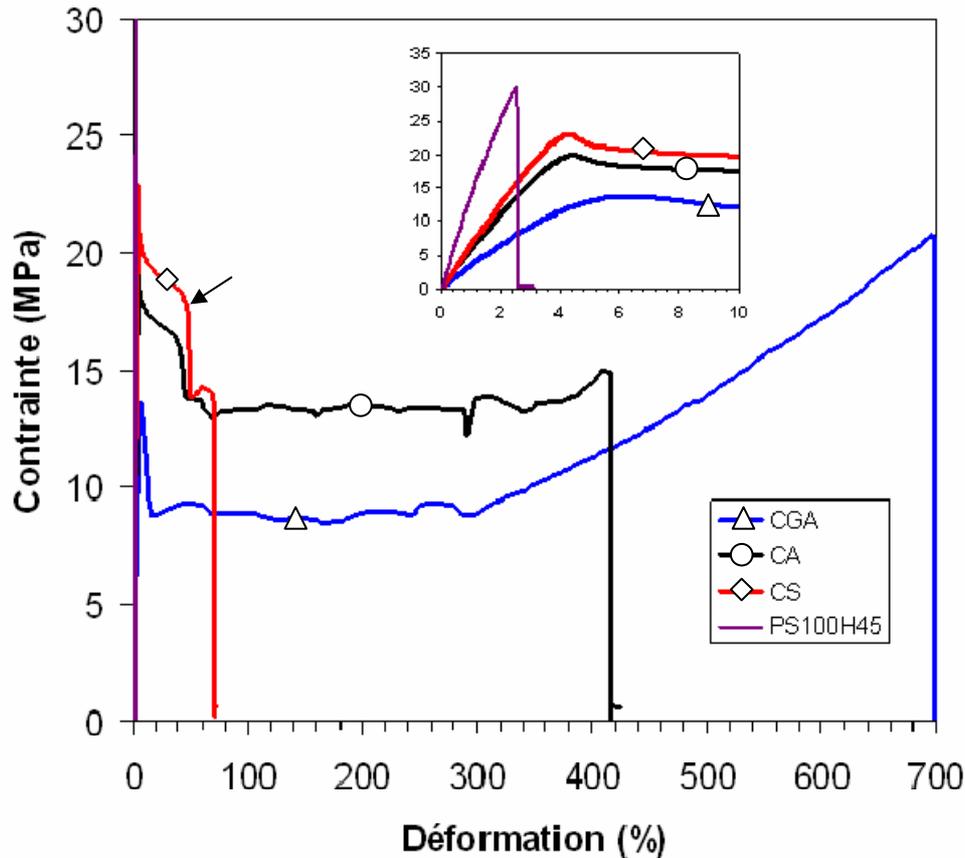


Figure 5-1 : Courbes contrainte/déformation des éprouvettes découpées sur des films d'épaisseur 0,7mm obtenus par extrusion/pressage des copolymères purs et du polystyrène PS100H45. Mesures à température ambiante et $v=10\text{mm/min}$.

La courbe correspondant à l'éprouvette ayant l'élongation maximale est tracée sur la Figure 5-1 pour chaque échantillon. L'allure des courbes de traction peut être comparée avec d'autres études [101-47]. CS se comporte comme un copolymère symétrique formant des cylindres de B dans une matrice de S. CGA et CA ont des courbes de traction typiques d'un échantillon lamellaire. Les comportements sont très différents lors de l'étirement des échantillons :

- ☑ CGA et CA : Apparition d'une striction au seuil d'écoulement qui se propage le long de la partie rectiligne. Cette striction s'accompagne d'un blanchiment qui est plus précoce et beaucoup plus intense pour CA. Le plateau de déformation plastique correspond à la propagation de la striction. Lorsque toute la partie rectiligne est étirée, la contrainte augmente ce qui correspond au durcissement sous contrainte. Le blanchiment s'intensifie. La rupture de l'échantillon est très

rapide. Après rupture, l'échantillon redevient transparent au bout d'un temps suffisamment long pour CGA et il reste beaucoup plus opaque pour CA.

- ☑ CS : Apparition d'une striction après le seuil d'écoulement. La formation de la striction est accompagnée d'une chute brutale de la contrainte indiquée en C sur la Figure 5-1. Toutes les éprouvettes cassent avant le phénomène de durcissement sous contrainte. La rupture est très rapide. Dans la zone de striction, l'échantillon reste blanc. Hors de cette zone déformée plastiquement, des craquelures traversant toute la largeur de l'éprouvette sont visibles à l'œil nu.
- ☑ PS100H45 : Apparition de crazes qui se propagent très rapidement et conduisent à la rupture de l'éprouvette à une très faible déformation.

L'apparition d'une striction est un phénomène d'écoulement non homogène où une condition de contrainte maximale est suivie d'une déformation localisée ou non uniforme. Le seuil d'écoulement est maximum pour CA et CS. La contrainte est davantage localisée ce qui explique le blanchiment plus intense des échantillons. Ce blanchiment correspond en effet à l'apparition de microvides. Au vu des profils de composition des microdomaines, la discontinuité de composition entre les domaines durs et mous est beaucoup plus marquée pour CA et CS. La concentration de contrainte est donc plus grande à l'interface des domaines de ces copolymères. Ceci se traduit par la formation facilitée de microvides. Dans le cas de CS, la déformation plastique a lieu pour une contrainte élevée. Les cavités ne sont donc pas stabilisées et se transforment rapidement en craquelures. La rupture de l'échantillon a lieu pour une faible déformation. Pour CA, nous n'avons pas d'interprétation. En effet, la morphologie et la composition des microdomaines semblent être identiques à CS et pourtant, la courbe de traction est similaire à celle d'un échantillon lamellaire. Le domaine dur de CA est formé par une bipopulation de blocs S alors que celui de CS est formé de blocs longs de même taille. Cette différence de taille des blocs S a sûrement une influence sur l'apparition des microvides.

Pour ce test mécanique, nous nous contentons des observations suivantes :

Le seuil d'écoulement plastique est plus faible pour CGA. Ceci permet d'augmenter la tenacité du matériau. Concernant la rigidité des matériaux, elle est d'autant plus faible que la fraction fondue est grande.

Bien que les copolymères que nous étudions n'aient pas d'application en injection, nous avons réalisé une autre série de tests sur des éprouvettes injectées.

Les valeurs moyennes ainsi que les écarts à la moyenne des grandeurs caractéristiques des courbes de traction sont résumés dans le Tableau 5-2. Les courbes correspondant aux éprouvettes ayant l'élongation maximale sont tracées sur la Figure 5-2.

	Déformation plastique						Rupture				Module d'Young	
	σ_s (Mpa)	\pm	ε_s (%)	\pm	σ_p (Mpa)	\pm	σ_R (Mpa)	\pm	ε_R (%)	\pm	E (Mpa)	\pm
CGA	19,2	0,3	5,5	0,2	14,0	0,2	27,7	5,5	423	70	489	5
CGA+	16,8	0,8	4,7	0,3	12,7	0,2	29,1	3,0	540	50	463	15
CA	27,7	0,8	5,5	0,3	18,6	0,4	31,0	1,5	311	50	677	20
CS	27,1	0,5	5,8	0,3	15,4	1,3	17,5	3,0	77	100	625	30
PS100H45	X	X	X	X	X	X	45,2	5,0	5	1	1284	100

Tableau 5-2 : Grandeurs caractéristiques des courbes de traction sur les éprouvettes altères extrudées/pressées des copolymères purs et du polystyrène PS100H45. $v=10\text{mm/min}$.

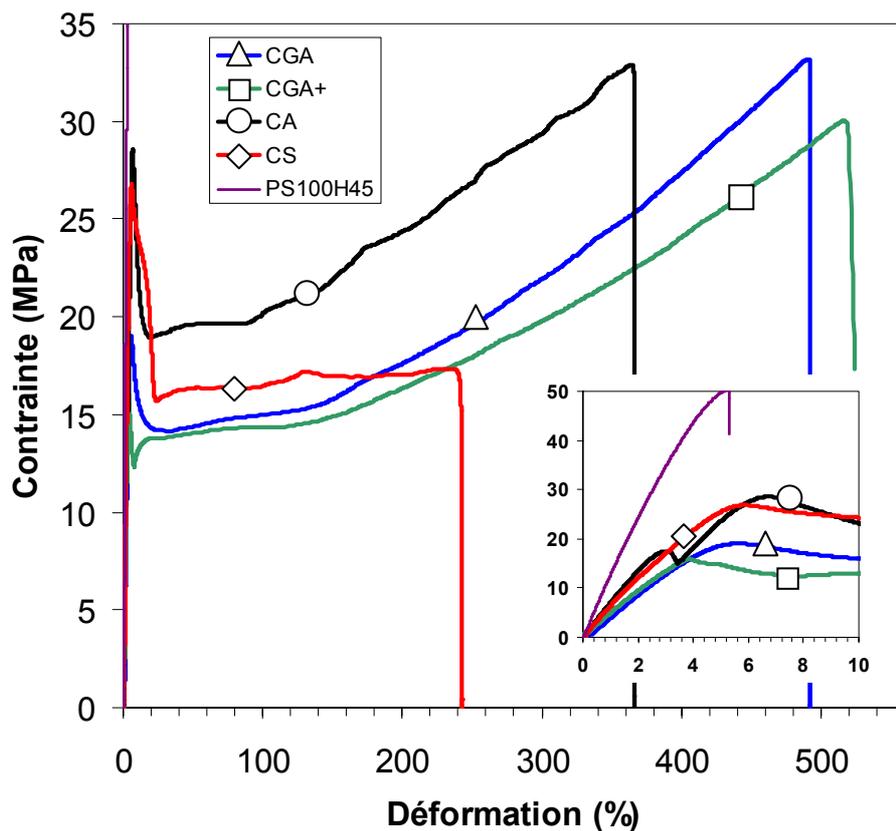


Figure 5-2 : Courbes contrainte/déformation des éprouvettes injectées des copolymères purs et du polystyrène PS100H45. Mesures à température ambiante et $v=10\text{mm/min}$.

Comparées aux éprouvettes extrudées/pressées, les courbes de traction des éprouvettes injectées de CGA, CGA+ et CA ont un plateau d'écoulement plastique qui persiste à des élongations plus élevées (apparition du durcissement sous contrainte plus tardif). La forme des courbes est similaire à celle de la traction parallèle aux lamelles d'un échantillon lamellaire monograin [101]. Nous n'avons aucun cliché TEM de ces échantillons mais d'après une étude sur des copolymères similaires [47], l'injection devrait conduire à des cylindres pour CS et à des lamelles pour CGA, CGA+ et CA, orientés dans la direction d'injection. Le seuil d'écoulement plastique est d'autant plus faible que la fraction de styrène statistique est élevée. Ceci se traduit par une élongation maximale pour CGA+.

6 Conclusion

La structuration des copolymères modèles a été étudiée par TEM, SAXS et DMA. Les structures à l'équilibre thermodynamique sont obtenues par évaporation d'une solution de copolymère dans le toluène à 5% en masse suivie d'un recuit à 180°C pendant 48 heures. CS se comporte comme le dibloc équivalent avec $\varphi_{S,tot} = 0,74$ et adopte une morphologie cylindrique. Il a été au premier abord surprenant d'observer une structuration lamellaire pour CGA, CGA+ et CA puisque $\varphi_{S,tot} = 0,71$. Ces observations TEM ont été confirmées par les mesures de SAXS. Les périodes mesurées par SAXS sont bien représentées par un modèle de chaînes bipopulées où les blocs S1 et S2 se localisent à la même interface. L'asymétrie entraîne l'effet co-surfactant qui décale la limite de stabilité de la morphologie lamellaire. L'asymétrie de CGA et CGA+ est plus faible mais la présence du bloc gradient augmente la fraction volumique du bloc « mou » et diminue la taille du bloc S2. Ces deux caractéristiques expliquent la structuration lamellaire de CA, CGA et CGA+. Après extrusion, CGA et CGA+ présentent de petits grains de lamelles interconnectés alors que CA et CS ont une morphologie bicontinue. La composition de ces domaines nanostructurés a été caractérisée par une modélisation des propriétés mécaniques aux faibles déformations. Les copolymères possédant un gradient de composition n'ont pas de domaine pur en B. Une fraction croissante de styrène statistique se traduit par une fraction de styrène incorporée dans le domaine mou plus importante, une interphase plus large, un domaine pur en S plus étroit et donc une fraction de matériau ayant fondu à

25°C plus grande. Ceci entraîne une élévation de $T_{g_{mou}}$, une chute plus rapide du module entre $T_{g_{mou}}$ et $T_{g_{dur}}$, c'est-à-dire un élargissement de l'interphase, et une diminution de $T_{g_{dur}}$. C'est ce que nous avons conclu en croisant les profils de composition obtenus avec le modèle cinétique. CA et CS, qui n'ont pas de bloc gradient, présentent des profils de composition identiques. Ils possèdent un domaine pur en B et une interphase fine. Les propriétés mécaniques de ces copolymères ont été évaluées par un test de traction uniaxial à faible vitesse sur des éprouvettes extrudées/pressées et injectées. Le seuil d'écoulement plastique est d'autant plus faible que la fraction fondue à 25°C augmente. Ceci s'accompagne d'une augmentation de l'élongation à la rupture et donc de la tenacité. Par contre, la rigidité suit la tendance inverse. Après extrusion, CA et CS ont une morphologie similaire et les microdomaines ont sensiblement la même composition. Cette observation très intéressante semble indiquer un rôle subtil de l'architecture, notamment l'asymétrie des blocs S1 et S2 de CA, sur les mécanismes d'endommagement des copolymères.

References

1. Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., *Polymer Handbook*, 4th ed., Wiley, New York, 1999.
2. Leibler, L., 1980, *Macromolecules*, 13, 1602.
3. Matsen, M.W., Thompson, R.B., 1999, *J. Chem. Phys.*, 111, 15, 7139.
4. Roe, R.-J., Zin, W.C., 1980, *Macromolecules*, 13, 1221.
5. Sakurai, S., Okawara, A., Kimishima, K., Hashimoto, T. 1992, *Macromolecules*, 25, 2679.
6. Matsen, M.W., 2000, *J. Chem. Phys.*, 113, 13, 5539.
7. Kok, C., 2002, *On the phase behavior of polydisperse copolymers*, Rijksuniversiteit Groningen, Section 2, 43.
8. Court, F., Hashimoto, T., 2002, *Macromolecules*, 35, 2566.
9. Semenov, A.N., 1985, *Sov. Phys. JETP*, 61, 733.
10. Hamley, I.W., 2001, *J. Phys.: Condens. Matter*, 13, R643.
11. Phatak, A., Macosko, C.W., Bates, F.S., *J. Rheol.*, 2005, 49, 197.
12. Geiger, K., Knoll, K., Langela, M., 2002, *Rheol. Acta*, 41, 345.
13. Tepe, T., Hajduk, D.A., Hillmyer, M.A., Weimann, P.A., Tirrell, M., Bates, F.S., Almdal, K., Mortensen, K., 1997, *J. Rheol.*, 41, 1147.
14. Hajduk, D.A., Tepe, T., Takenouchi, H., Tirrell, M., Bates, F., Almdal, K., Mortensen, K., 1998, *J. Chem. Phys.*, 108, 326.
15. Vigild, M.E., Sugiyama, M., Chaffin, K.A., Bates, F.S., 2001, *Macromolecules*, 34, 951.
16. Kok, C., 2002, *On the phase behavior of polydisperse copolymers*, Rijksuniversiteit Groningen, Section 2, 43.
17. Rosedale, J.H., Bates, F.S., 1990, *Macromolecules*, 23, 2329.
18. Sundaraj, U., Macosko, C.W., 1995, *Macromolecules*, 28, 2647.
19. Sakamoto, N., Hashimoto, T., 1998, *Macromolecules*, 31, 3292.
20. Kraus, G., Childers, C.W., Gruver, J.T., 1967, *J. of Appl. Pol. Sci.*, 11, 1581.
21. Hashimoto, T., Tsukahara, Y., Tachi, K., Kawai, H., 1983, *Macromolecules*, 16, 648.
22. Annighöfer, F., Gronki, W., 1983, *Colloid and Polymer Sci.*, 1983, 261, 15.
23. Gordon, M., Taylor, J.S., 1952, *J. Appl. Chem.*, 2, 493.

24. Kerner, E.H., 1956, *Proc. Phys. Soc.*, 69, 808.
25. Takayanagi, M., Imada, K., Kajiyama, T., 1966, *J. of Polym. Sc., Part C*, 15, 263.
26. Dickie, R.A., 1973, *J. of Appl. Pol. Sc.*, 17, 45.
27. Tsukahara, Y., Nakamura, N., Hashimoto, T., Kawai, H., 1980, *Polymer Journal*, 12,455.
28. Cohen, Y., Albalak, R.J., Dair, B.J., Capel, M.S., Thomas, E.L., 2000, *Macromolecules*, 33, 6502.
29. Adhikari, R., Michler, G.H., 2004, *Prog. Polym. Sci.*, 29, 949.

**Partie V : Structuration et propriétés
mécaniques des mélanges copolymère /
polystyrène**

1 Introduction

Nous avons vu au chapitre précédent que l'asymétrie et la présence du bloc gradient sont responsables du décalage du diagramme de phase des copolymères. En effet, à une composition en styrène $\varphi_{S,tot} = 0,71$, la structuration est lamellaire alors que pour un dibloc ou un tribloc symétrique, elle est cylindrique. Quand on compare CGA et CA, la présence du bloc gradient aura deux effets sur le mélange avec un homopolystyrène. L'insertion de styrène statistique dans le bloc de butadiène tend à diminuer la taille du bloc S2 ce qui est défavorable au niveau entropique. Par contre, le paramètre d'interaction entre le bloc gradient et les blocs polystyrène, χ_{SB}^{eff} , s'en voit diminué, ceci est à priori favorable au niveau enthalpique pour l'insertion d'une chaîne d'homopolymère vers l'interface.

Dans ce chapitre, nous étudions la structuration des mélanges de nos copolymères modèles avec différents homopolystyrènes afin d'évaluer le rôle du bloc gradient sur la miscibilité. Nous disposons de 2 types d'homopolystyrène : les polystyrènes industriels de grandes masses et polydisperses et ceux de faibles masses et monodisperses, synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée. Dans une deuxième partie, nous évaluons les propriétés mécaniques de ces mélanges par des tests de traction à faible vitesse. Comment peut-on faire le lien entre les propriétés mécaniques macroscopiques et la structuration des mélanges ?

2 Miscibilité à l'équilibre thermodynamique

La morphologie d'équilibre d'un mélange SB/hS d'un copolymère SB avec un homopolymère hS dépend de 4 paramètres :

- la composition du copolymère,
- l'architecture du copolymère,
- la concentration de l'homopolymère hS,
- le rapport entre le poids moléculaire de l'homopolymère (M_{hS}) par rapport à celui du bloc S dans le copolymère SB (M_S) ce qui donne $\alpha = M_{hS} / M_S$.

Dans le cas d'un tribloc S_1BS_2 formant deux domaines microséparés S et B, à moins d'une asymétrie très élevée, le bloc court S_1 n'est pas expulsé dans le domaine de B et la brosse de S est constituée des blocs S_1 et S_2 , de longueurs Mn_{S_1} et Mn_{S_2} . On définit les rapports : $\alpha_1 = Mn_{hS} / Mn_{S_1}$ et $\alpha_2 = Mn_{hS} / Mn_{S_2}$.

Les copolymères les plus proches de ceux que nous étudions sont les styrolux (BASF). De nombreuses études sur les mélanges copolymère/homopolystyrène à l'équilibre thermodynamique ont été réalisées en faisant varier l'architecture du copolymère et la taille de l'homopolystyrène [1-4].

Le mélange d'un copolymère lamellaire asymétrique et à gradient de même type que CGA ($w_S=0,74$, $Mn=82$ kg/mol, $I_p=1,15$) avec 40% en poids d'homopolystyrène ($Mn=82$ kg/mol, $I_p=2,03$, $\alpha_1 \approx 8,2$ et $\alpha_2 \approx 1,6$) conduit à une macroséparation de phase consistant en une dispersion de grosses particules d'homopolystyrène de diamètre supérieur au micron dans la matrice de copolymère non gonflée [1]. L'injection de ce mélange conduit à une morphologie très différente de la structure d'équilibre [2]. Le cisaillement élevé durant l'injection et le refroidissement rapide permettent de figer le système dans un état hors équilibre. Ainsi, pour 20% en poids d'hS, on obtient une structure lamellaire gonflée orientée dans la direction d'injection comportant de petites inclusions de hS. Quand la fraction de hS augmente, les lamelles sont détruites et la morphologie présente des petits bouts de lamelles fortement orientés, distribués dans la matrice hS.

Pour notre étude, nous employons les copolymères modèles en mélange avec les homopolystyrènes industriels (hautes masses et polydisperses) et ceux synthétisés par voie radicalaire contrôlée (faibles masses et monodisperses). Les rapports α_1 et α_2 sont calculés pour chaque mélange dans le Tableau 2-1.

		PS100H0	PS100H45	PS130H0	PS130H25	PS150H0	PSRC22	PSRC43	PSRC64	PSRC116
	Mn=	100	98	135	128	150	22	43	64	116
CGA	$\alpha_1=$	6,5	6,4	8,8	8,4	9,8	1,4	2,8	4,2	7,6
	$\alpha_2=$	2,2	2,2	3,0	2,8	3,3	0,5	0,9	1,4	2,5
CGA+	$\alpha_1=$	7,2	7,1	9,8	9,3	10,8	1,6	3,1	4,6	8,4
	$\alpha_2=$	2,4	2,3	3,2	3,0	3,6	0,5	1,0	1,5	2,8
CA	$\alpha_1=$	8,1	8,0	11,0	10,4	12,2	1,8	3,5	5,2	9,4
	$\alpha_2=$	1,4	1,4	1,9	1,8	2,2	0,3	0,6	0,9	1,7
CS	$\alpha_1=$	2,0	2,0	2,7	2,6	3,0	0,4	0,9	1,3	2,3
	$\alpha_2=$	2,0	2,0	2,7	2,6	3,0	0,4	0,9	1,3	2,3

Tableau 2-1 : Rapports α_1 et α_2 pour les mélanges copolymère/homopolystyrène.

Dans un premier temps, nous étudions les mélanges avec les polystyrènes synthétisés par voie radicalaire contrôlée. Nous cherchons à mettre en évidence l'influence de l'architecture du copolymère sur la miscibilité avec un homopolystyrène.

2.1 Les polystyrènes monodisperses de faibles masses

2.1.1 Mélanges avec CGA

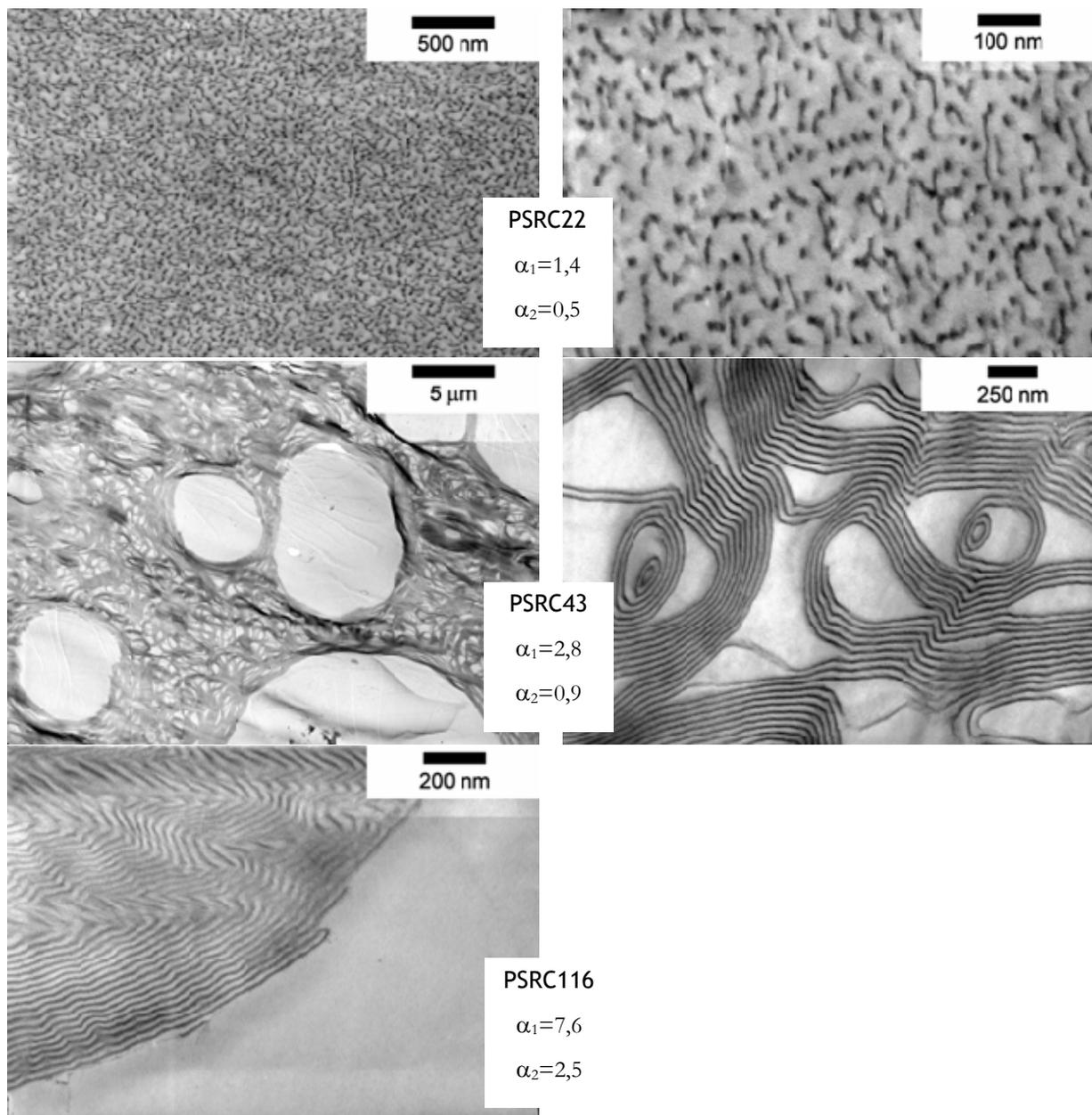


Figure 2-1 : Clichés TEM. Mélanges GCA/PSRC 40/60 en poids évaporés/recuits. L'homopolystyrène utilisé est indiqué en encart. Marquage OsO_4 .

Les clichés TEM de la Figure 2-1 présentent les morphologies d'équilibre des mélanges copolymère/PSRC 40/60.

⇒ Le mélange avec PSRC22 conduit à une morphologie de micelles sphériques et cylindriques. Le diamètre des sphères est compris entre 25 et 35 nm. Les chaînes d'homopolymère pénètrent donc les brosses de copolymère et induisent une transition de morphologie. On est en régime de brosse mouillée. Ce mélange est riche en homopolystyrène. Un mélange plus pauvre en homopolymère (15%) est réalisé afin de sonder le caractère lamellaire de CGA.

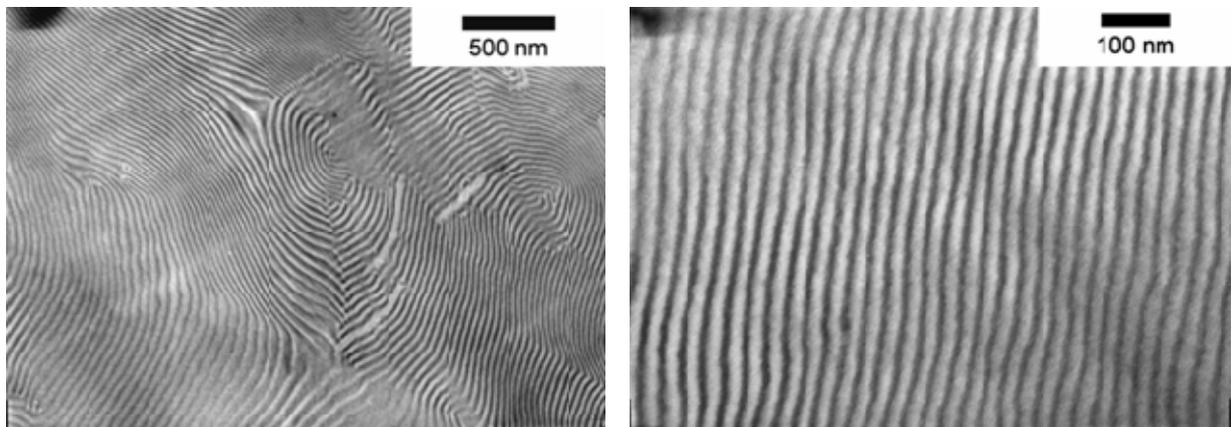


Figure 2-2 : Clichés TEM. Mélange GCA/PSRC22 85/15 en poids évaporé/recuit. Marquage OsO₄.

L'ajout de 15% de PSRC22 n'est pas suffisant pour induire une transition de morphologie de la structure lamellaire du copolymère. L'analyse d'image des photos TEM de la Figure 2-2 permet d'évaluer le gonflement des lamelles. Les clichés TEM sont seuillés entre 0 et 1. Les zones noires et blanches ont un contraste égal à 1 et 0, respectivement. Ainsi, pour le film CGA évaporé/recuit, on obtient le profil de contraste de la Figure 2-3.

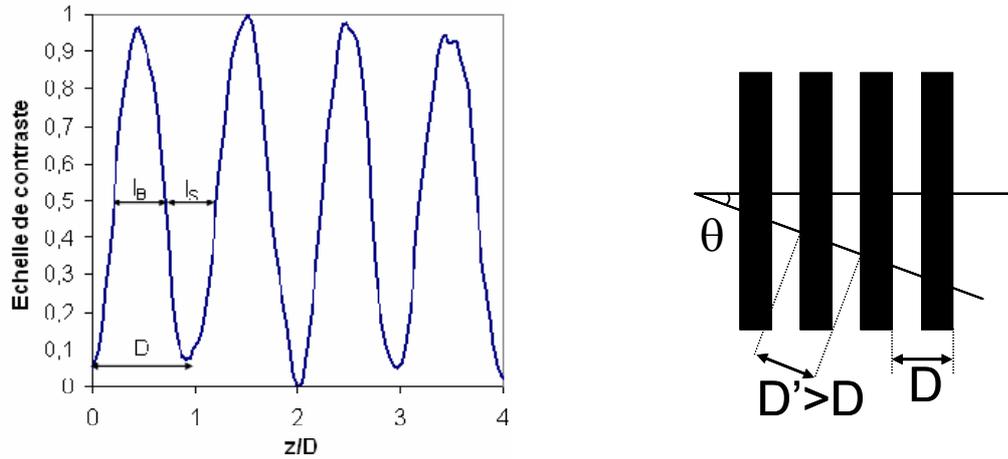


Figure 2-3 : (Gauche) Profil de contraste obtenu à partir d'un cliché TEM d'un domaine lamellaire d'un film CGA évaporé/recuit. D : période des lamelles, l_B : largeur d'un domaine mou, l_S : largeur d'un domaine dur. (Droite) Variation de la période lamellaire D en fonction de l'angle de coupe θ .

L'abscisse z/D est normée par rapport à la période des lamelles D qui correspond à la distance entre 2 pics. Le contraste étant très progressif d'une lamelle molle vers une lamelle dure, il est difficile de définir une largeur de lamelle molle ou dure. Nous considérons comme domaine mou, la portion du profil pour laquelle l'échelle de contraste est supérieure à 0,5 et comme lamelle dure, la portion du profil pour laquelle l'échelle de contraste est inférieure à 0,5. Il est alors possible de définir deux grandeurs caractéristiques l_B et l_S représentant la largeur d'un domaine mou et dur, respectivement. Sur les photos TEM, la période lamellaire est difficile à évaluer puisque le pas des lamelles varie en fonction de l'angle de coupe par rapport à la normale des lamelles comme l'indique le schéma de la Figure 2-3 droite. Par contre, quel que soit l'orientation des lamelles, le rapport l_B/l_S est constant (théorème de Thalès). Pour CGA pur, on obtient $l_B/l_S=1,02$ alors que pour le mélange CGA/PSRC22 85/15, l'analyse du cliché de droite de la Figure 2-2 donne $l_B/l_S=0,67$. Les lamelles dures sont donc gonflées par PSRC22. Laurer et al. [5-7] ont montré que l'augmentation de la taille du bloc statistique dans un copolymère du type $A-(A/B)_{\text{stat}}-B$ permet d'augmenter la largeur interfaciale. En mélange avec un homopolystyrène, il est d'autant plus difficile d'avoir une transition de morphologie que l'interphase est large. On parle de rigidification de l'interface relative aux changements de courbure. Il sera donc intéressant de comparer cette morphologie de lamelles gonflées avec celle de CA pour ce même mélange 85/15.

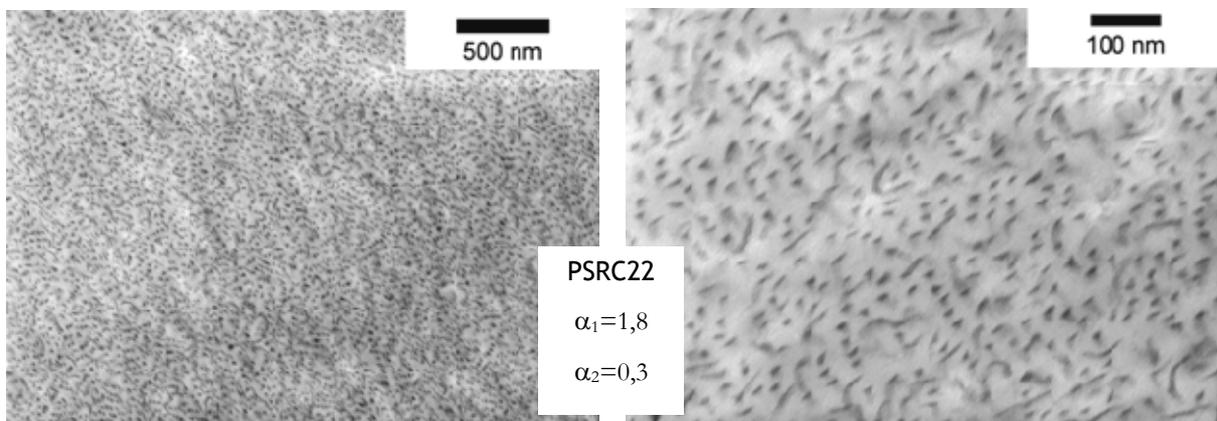
⇒ Le mélange avec PSRC43 conduit à une morphologie macroséparée. Des particules sphériques d'homopolystyrène (diamètre entre 1 et 20 μm) sont dispersées dans la matrice de copolymère lamellaire gonflé. La fraction volumique de ces inclusions sphériques est $\phi_{hS,macrosép}=0,5$. Le gonflement des lamelles est très variable ($l_B/l_S \leq 1$). On observe aussi de petites inclusions de hS dans les domaines lamellaires et des vésicules. Le copolymère garde encore une interface plane.

⇒ Le mélange avec PSRC116 conduit à une macroséparation de phase avec de grosses particules lamellaires de copolymère dispersées dans la matrice hS. Les lamelles semblent être légèrement gonflées puisque $l_B/l_S \leq 1,02$.

L'examen d'une coupe épaisse (~ 1 micron) au microscope optique révèle que le film n'est pas homogène dans l'épaisseur mais bien biphasé. Ces films sont obtenus par évaporation d'une solution à 5% en masse dans des creusets en téflon. Après évaporation, la couche supérieure du film, exposée à l'air libre, est constituée d'une matrice polystyrène dans laquelle sont dispersées des inclusions de copolymère. La couche inférieure du film en contact avec le téflon est une matrice de copolymère dans laquelle sont dispersées des inclusions de polystyrène, c'est-à-dire une structure identique à celle du mélange avec PSRC43.

2.1.2 Mélanges avec CA

Les différents mélanges CA/PSRC 40/60 sont présentés sur la Figure 2-4. L'examen au microscope optique révèle que tous les films sont homogènes.



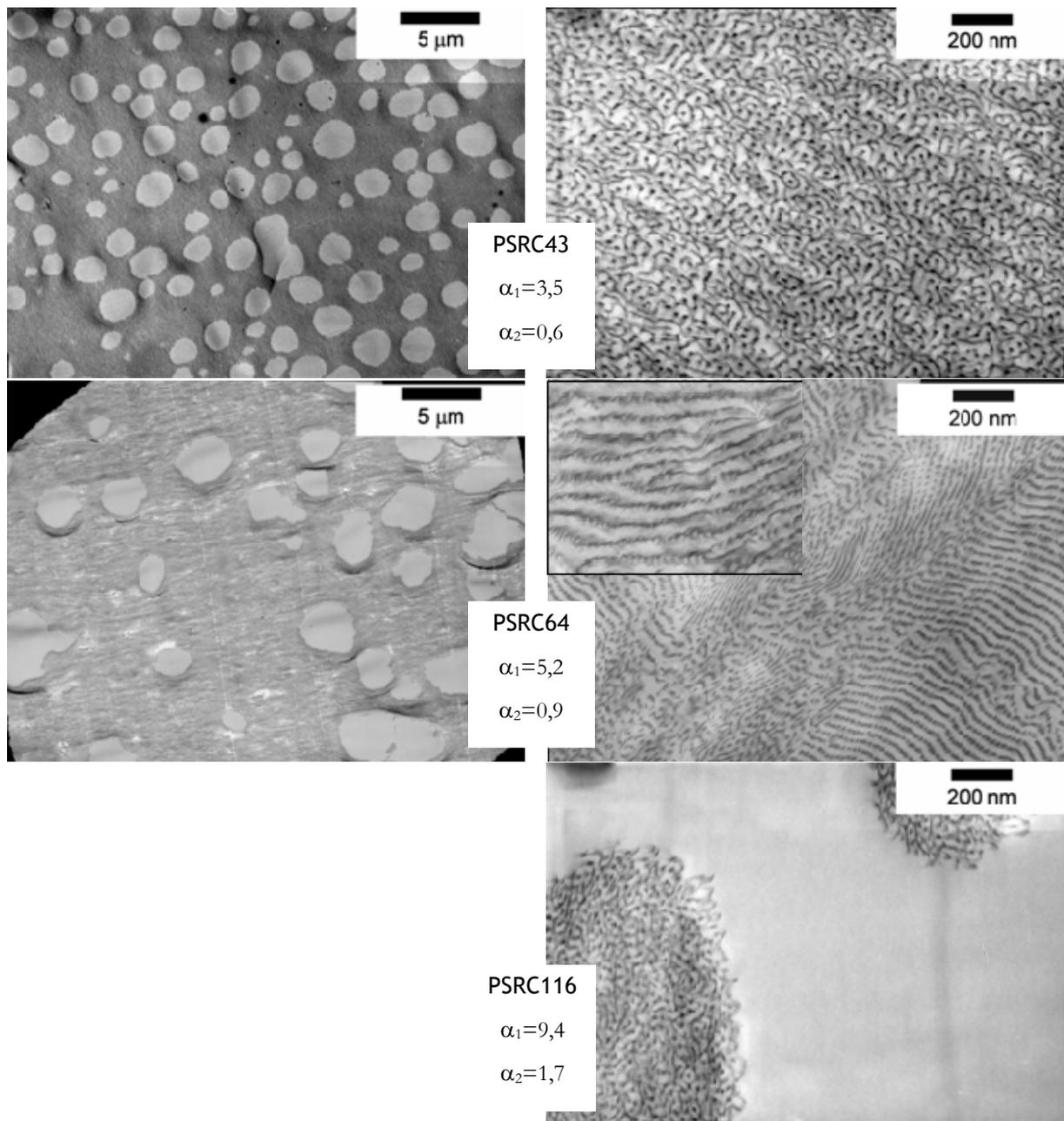


Figure 2-4 : Clichés TEM. Mélanges CA/PSRC 40/60 évaporés/recuits. Marquage OsO₄.

⇒ La solubilisation de PSRC22 dans CA produit une morphologie de micelles sphériques (de diamètre compris entre 15 et 20 nm) et cylindriques [8]. Comparé au mélange avec CGA, il semblerait qu'il y ait davantage de micelles sphériques. Le copolymère tend davantage à courber. On a $\alpha_1 = 1,8$ et $\alpha_2 = 0,3$ comparé à $\alpha_1 = 1,4$ et $\alpha_2 = 0,5$ pour le mélange avec CGA. L'insertion de l'homopolystyrène au sein des brosses du copolymère est favorisée pour CA. C'est donc principalement le rapport α_2 qui contrôle la courbure intrinsèque du copolymère.

La Figure 2-5 présente la morphologie du mélange CA/PSRC22 85/15. On observe une morphologie de lamelles perforées, c'est-à-dire que les lamelles de PB sont traversées par des canaux de PS. Cette morphologie a été observée entre la structuration lamellaire et gyroïde pour des diblocs [9] ou des mélanges [10] et étudiée théoriquement [11]. Cette structure, dont la courbure interfaciale est sensiblement plus faible que la gyroïde, est prédite comme métastable.

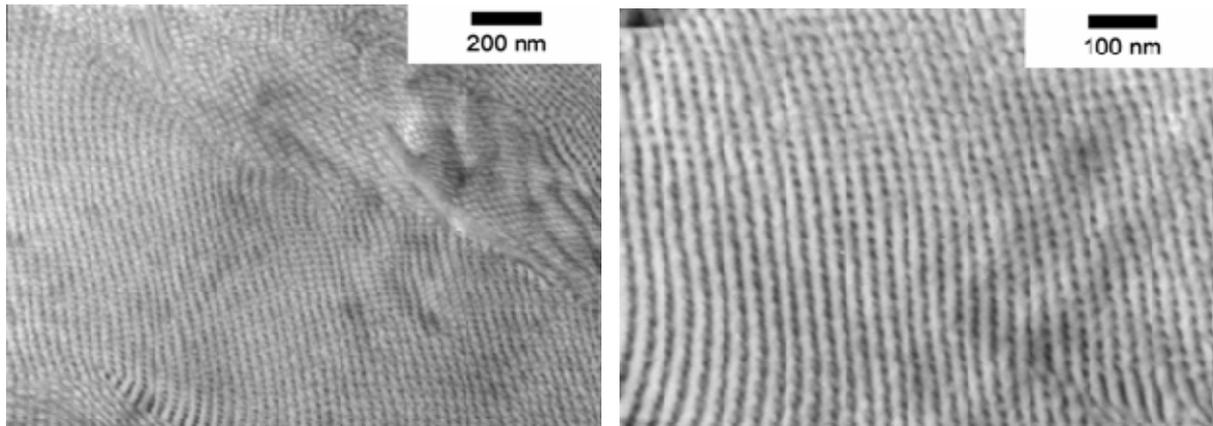


Figure 2-5 : Clichés TEM. Mélange CA/PSRC22 85/15 en poids évaporé/recuit. Marquage OsO₄.

⇒ Le mélange avec PSRC43 conduit à une morphologie macroséparée. Des particules de hS de diamètre compris entre 0,2 et 3 microns sont dispersées dans la matrice copolymère. La morphologie du copolymère gonflé est très proche de celle observée lors d'un mélange d'un copolymère étoilé SB (Kraton03, $w_S=0,76$, $M_n=80$ kg/mol) avec 40% en poids d'homopolystyrène ($M_n=2,8$ kg/mol) [12]. Cette structure est identifiée comme un réseau tridimensionnel de cylindres PB interconnectés. Une transition de morphologie est donc observée. Le volume d'hS macroséparé ($\phi_{hS,macrosép}=0,4$) est inférieur à celui du mélange avec CGA ($\phi_{hS,macrosép}=0,5$). Le copolymère CA est donc plus soluble que CGA.

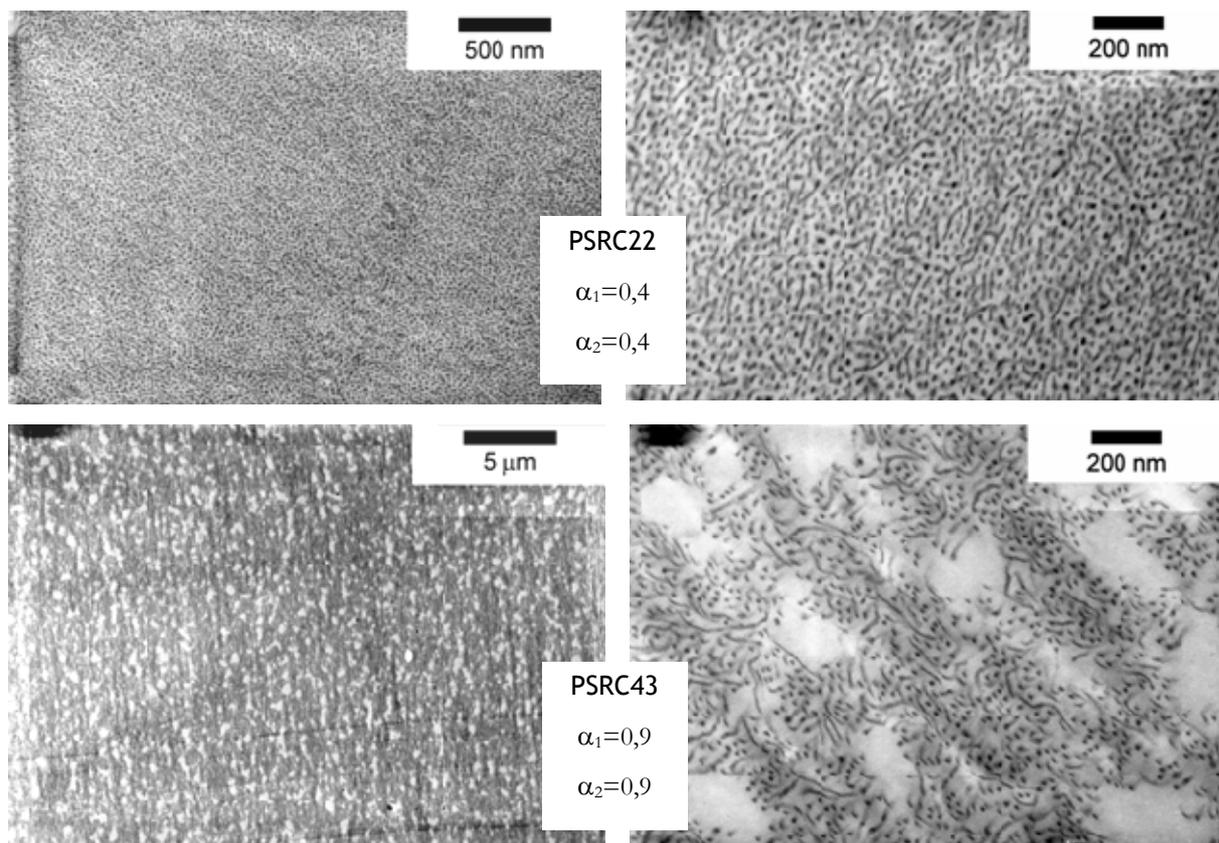
⇒ Un mélange de CA avec PSRC64 a été réalisé afin de pouvoir comparer la miscibilité de CGA et CA pour une même valeur $\alpha_2 = 0,9$. Comme attendu, les sphères de hS macroséparé sont plus grosses que dans le mélange avec PSRC43, la solubilité avec cet homopolystyrène est donc plus faible. La morphologie ressemble à des lamelles perforées gonflées. La transition lamelles→lamelles perforées→réseau de cylindres tridimensionnel

quand on augmente la fraction de hS solubilisé est en accord avec les expériences et la théorie. CA est donc plus soluble que CGA et modifie plus facilement sa courbure interfaciale.

⇒ Enfin, en mélange avec PSRC116, une partie du hS est solubilisé dans la structure du copolymère et induit une transition de morphologie lamelles. On observe de grosses particules de copolymère cylindrique dispersées dans la matrice hS.

2.1.3 Mélanges avec CS

La Figure 2-6 présente les morphologies des mélanges CS/PSRC 40/60 évaporés/recuits. L'examen au microscope optique révèle que tous les films sont homogènes.



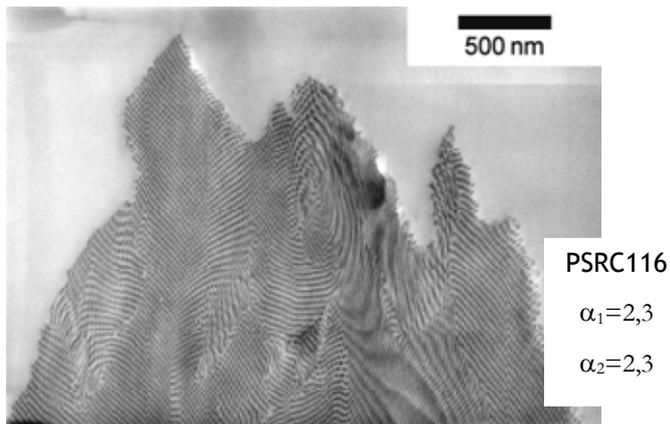


Figure 2-6 : Clichés TEM. Mélanges CS/PSRC 40/60 évaporés/recuits. Marquage OsO₄.

⇒ Le mélange avec PSRC22 conduit à une morphologie de micelles sphériques (diamètre entre 18 et 23 microns) et cylindriques.

⇒ L'augmentation de la taille de l'homopolystyrène (PSRC 43) conduit à une matrice de copolymère cylindrique dans laquelle sont dispersées de plus petites inclusions d'homopolystyrène ce qui donne une fraction de hS macroséparé $\phi_{hS,macrosép}=0,2$. La solubilité est donc plus élevée que pour CA et CGA.

⇒ Enfin, avec l'homopolystyrène de haute masse $\alpha_1 = \alpha_2 = 2,3$, le système est macroséparé sans gonflement significatif de la morphologie cylindrique.

En résumé, le copolymère CA est lamellaire en raison de l'asymétrie des blocs polystyrène S1 et S2 mais il est à la limite de la structuration lamellaire. En effet, une faible quantité d'homopolystyrène permet d'induire une transition de morphologie vers une structure présentant une plus grande courbure pour la phase polybutadiène. Nous avons déjà remarqué une morphologie cylindrique sur certains joints de grains lors de l'observation des clichés TEM du copolymère pur à l'équilibre thermodynamique à la partie IV.

Concernant CGA, la tendance lamellaire est plus marquée. La solubilisation de 15 % de PSRC22 ne change pas la morphologie. Lorsqu'on augmente la taille et la fraction de l'homopolystyrène (40%), les lamelles se gonflent mais il n'y a pas de modification de la courbure du copolymère. Ceci s'explique en raison de son interphase large qui a pour effet de rigidifier l'interface [5-7] et s'opposer aux changements de courbure. Dans le mélange

40/60 avec PSRC22, on a davantage de micelles cylindriques pour CGA. En général, la transition micelles sphériques→cylindriques est observée quand on augmente la masse moléculaire de l'homopolystyrène à fraction de copolymère fixe ou quand on augmente la fraction de copolymère pour un poids moléculaire de hS fixe [8]. CGA possède un bloc gradient qui diminue la répulsion avec le bloc S2 mais, comparé à CA, le bloc S2 est plus court. La miscibilité est contrôlée par la taille du bloc S1 et surtout S2. Pour cette raison, quelle que soit la taille du hS, la solubilité est plus élevée avec CA. Cette tendance est vérifiée en comparant CA et CS puisque la solubilité est la plus grande pour CS.

Tous ces mélanges mettent en évidence que la miscibilité est contrôlée par la taille des blocs terminaux polystyrène et la courbure intrinsèque du copolymère. Les deux effets allant dans le même sens, on a $CS > CA > CGA$.

2.2 $\alpha \gg 1$, les polystyrènes industriels

D'après les calculs du Tableau 2-1, les rapports α_1 et α_2 sont toujours largement supérieurs à 1 avec les polystyrènes industriels. On s'attend donc à une macroséparation de phase à l'équilibre thermodynamique pour de faibles teneurs en copolymère. La Figure 2-7 présente la morphologie d'équilibre d'un mélange CGA/PS100H45 40/60. C'est l'homopolystyrène le plus utilisé industriellement, il contient 4,5% en poids d'huile. L'homopolymère ne semble pas gonfler la structure du copolymère. On obtient une dispersion de domaines de taille largement supérieure au micron répartis dans la matrice hS.

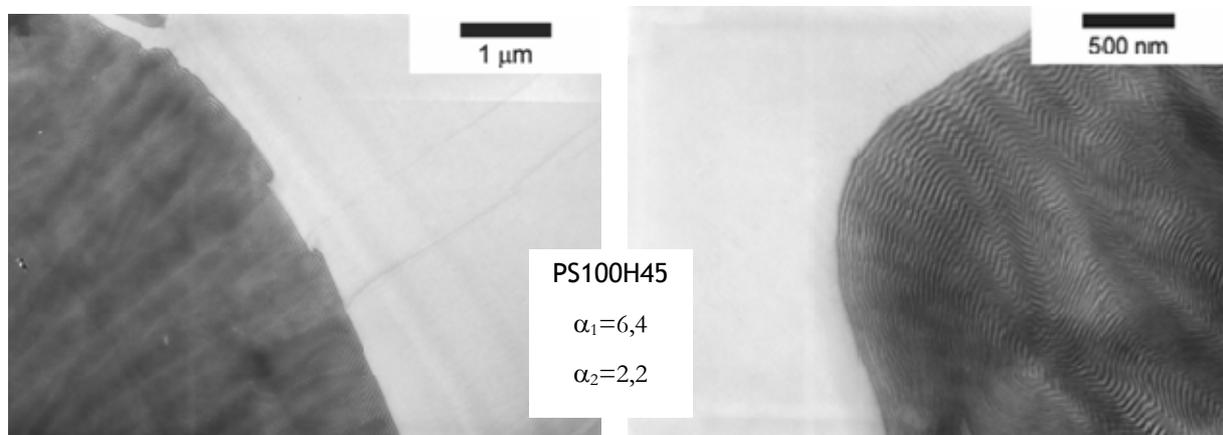


Figure 2-7 : Clichés TEM. Mélange CGA/PS100H45 40/60 évaporé/recuit. Marquage OsO₄.

Il est de plus à noter que les films ne sont pas homogènes. L'examen d'une coupe épaisse au microscope optique fait apparaître 3 couches stratifiées dans l'épaisseur du film comme le révèlent les photos de la Figure 2-8.

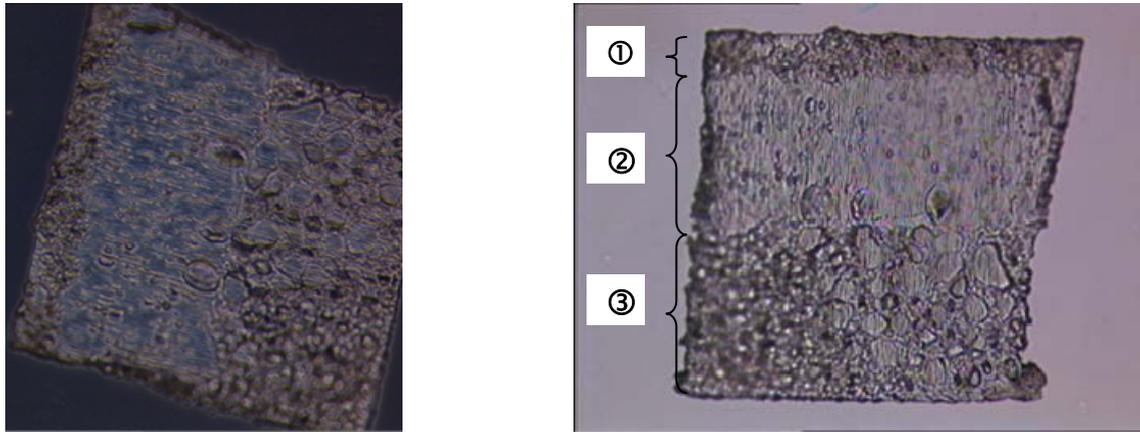


Figure 2-8 : Clichés de microscopie optique en transmission en contraste de phase (gauche) et en lumière blanche (droite) d'une coupe épaisse du film évaporé/recuit CGA/PS100H45 40/60.

En contraste de phase comme en lumière blanche, on distingue clairement 2 types de phases formant 3 zones distinctes. En contraste de phase, la phase majoritaire polystyrène apparaît bleue et le copolymère est argenté. La zone ① est riche en copolymère. La zone ② est riche en polystyrène, on voit de petites inclusions correspondant à des domaines de copolymère, c'est dans cette zone que les coupes ont été faites pour les observations TEM. La zone ③ correspond à une dispersion d'homopolystyrène dans la matrice copolymère. Ces films sont préparés dans des creusets en téflon. La zone ① est la face du film en contact avec le téflon, la zone ③ est à l'air libre. Ces observations mettent en évidence qu'une coupe TEM peut ne pas être représentative de l'échantillon.

Puisque PS100H45 est l'homopolystyrène industriel de plus bas poids moléculaire, on peut prévoir que les mélanges avec les autres homopolystyrènes de plus hautes masses seront eux aussi macroséparés. De tels mélanges présentent des domaines macroséparés qui diffusent la lumière blanche. La transparence diminue et les films sont blanchâtres. Pourtant, la mise en œuvre par extrusion/calendrage permet de faire des feuilles ayant la transparence requise pour les applications industrielles. La mise en œuvre a donc toute son importance pour la structuration de ces mélanges. Nous allons voir dans le prochain chapitre comment le matériau se trouve piégé dans un état hors équilibre.

3 Miscibilité sous cisaillement

Nous avons vu au chapitre précédent que les homopolymères industriels ont des masses très élevées et conduisent à une macroséparation de phase. Qu'en est il lorsque le mélange est extrudé ? Quelle est l'influence des différents paramètres de mise en œuvre sur la morphologie ?

Avec les homopolymères industriels, beaucoup de résultats concernent le mélange copolymère/homopolymère 40/60, composition très courante pour les applications.

3.1 Influence du temps d'extrusion

Le mélange CGA/PS100H0 est extrudé 3 minutes à 180°C dans la micro extrudeuse de laboratoire double vis co-rotative DACA avec une vitesse de vis $v=60$ tr/min. Le cisaillement en température détruit la structure lamellaire du copolymère et empêche la macroséparation du mélange. On obtient la dispersion de la Figure 3-1.

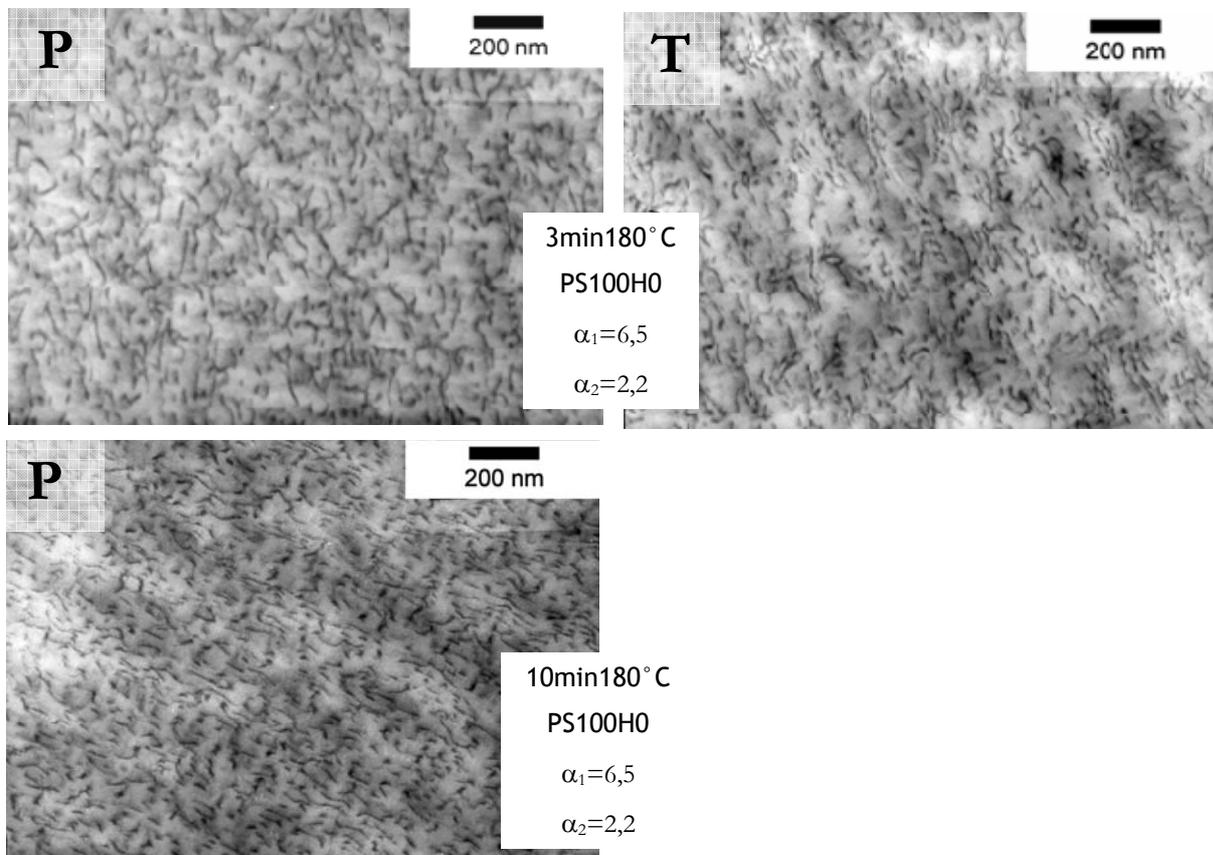


Figure 3-1 : Clichés TEM. Mélanges CGA/PS100H0 40/60 extrudés 3 (Haut) et 10 (bas) minutes à 180°C. Marquage OsO₄.

On observe pour chaque direction de coupe des bâtonnets et des micelles de copolymère ($20 < \text{longueur} < 100 \text{ nm}$, épaisseur $\sim 10 \text{ nm}$). En coupe T, ils ont une orientation préférentielle dans le sens de l'extrusion. Le copolymère est donc dispersé dans la matrice polystyrène sous forme de bouts de lamelles (disques ou plans de lamelles).

Si on augmente le temps de séjour à 10 minutes, la dispersion reste identique. Il y a donc un état stationnaire sous cisaillement.

Avec l'homopolystyrène PS100H45 (4,5% d'huile), la morphologie est sensiblement la même mais les objets sont légèrement plus longs dans la direction de coupe T.

Le cisaillement en température permet donc de disperser un copolymère dans une matrice avec laquelle il n'est pas du tout miscible à l'équilibre thermodynamique. Le système cisailé est piégé lors du refroidissement dans un état hors équilibre. Si on recuit le jonc, les microdomaines de copolymère coalescent et on observe une macroséparation de phase avec de larges domaines d'homopolystyrène séparés par des parois de copolymère microséparé comme l'illustre le cliché TEM de la Figure 3-2.

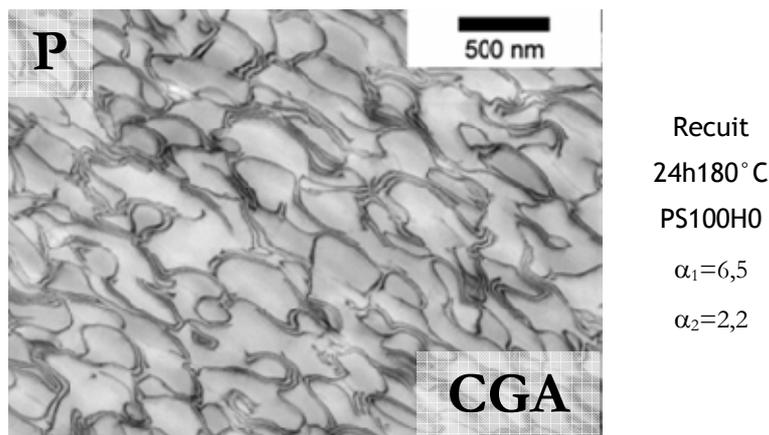


Figure 3-2 : Recuits 24 h180°C du mélange CGA/PS100H0 40/60 extrudé 3 minutes à 180°C. Marquage OsO_4 .

3.2 Influence de la température d'extrusion

Les clichés TEM du mélange CGA/PS100H0 40/60 extrudé 3 minutes à 220°C sont présentés sur la Figure 3-3.

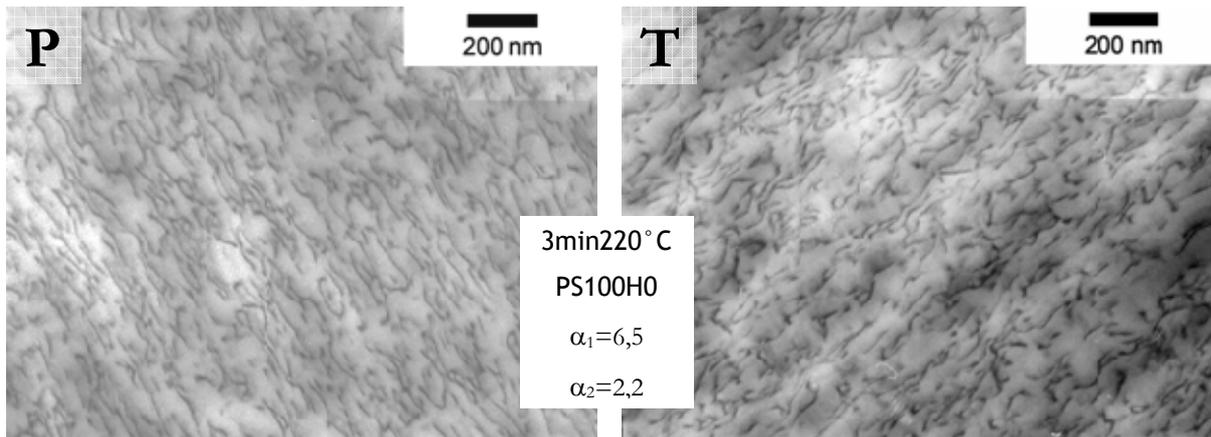


Figure 3-3 : Clichés TEM. Mélange CGA/PS100H0 40/60 extrudé 3 minutes 220°C. Marquage OsO₄.

On observe une dispersion d'objets longs dans les deux directions de coupe. La taille des objets est supérieure à celle de la Figure 3-1, correspondant au même mélange extrudé 3 minutes à 180°C. Ceci s'explique pour deux raisons. Tout d'abord, la température plus élevée entraîne une baisse de la viscosité et le pouvoir dispersant de PS100H0 est plus faible. Cependant, le phénomène de coalescence ne peut être négligé. A 220°C, les chaînes sont plus mobiles et le refroidissement du jonc en sortie d'extrudeuse est plus long. La coalescence des domaines est donc favorisée. Pour limiter la coalescence lors du refroidissement, il aurait fallu tremper les joncs extrudés 3 minutes à 180 et 220°C dans l'azote liquide dès la sortie de l'extrudeuse. On aurait alors comparé des morphologies sans coalescence lors du refroidissement.

3.3 Vitesse de dispersion du copolymère

Afin de se faire une idée qualitative de la manière dont le copolymère se disperse durant l'extrusion, nous avons réalisé un mélange en ouvrant la sortie de l'extrudeuse DACA. La recirculation n'est donc pas utilisée, le mélange est introduit puis récupéré directement en sortie. Le temps de séjour est très court (inférieur à 10 secondes).

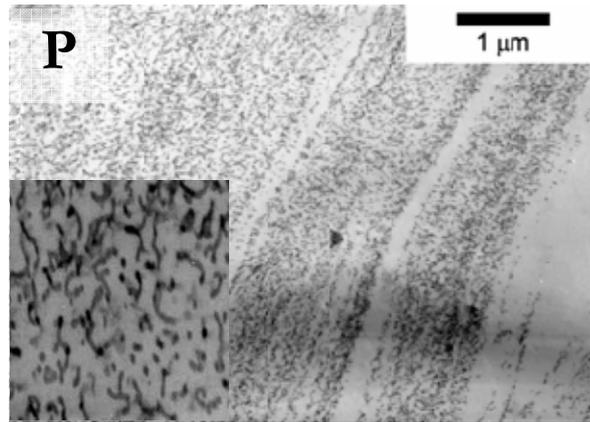


Figure 3-4 : Cliché TEM. Mélange CGA/PS100H0 40/60 extrudé “un seul passage” à 180°C. Coupe P.

Au vu de la Figure 3-4 et de son encart à grossissement plus élevé, le copolymère est déjà très bien dispersé. La morphologie n'est cependant pas homogène, on observe des canaux d'homopolystyrène ne contenant pas de copolymère

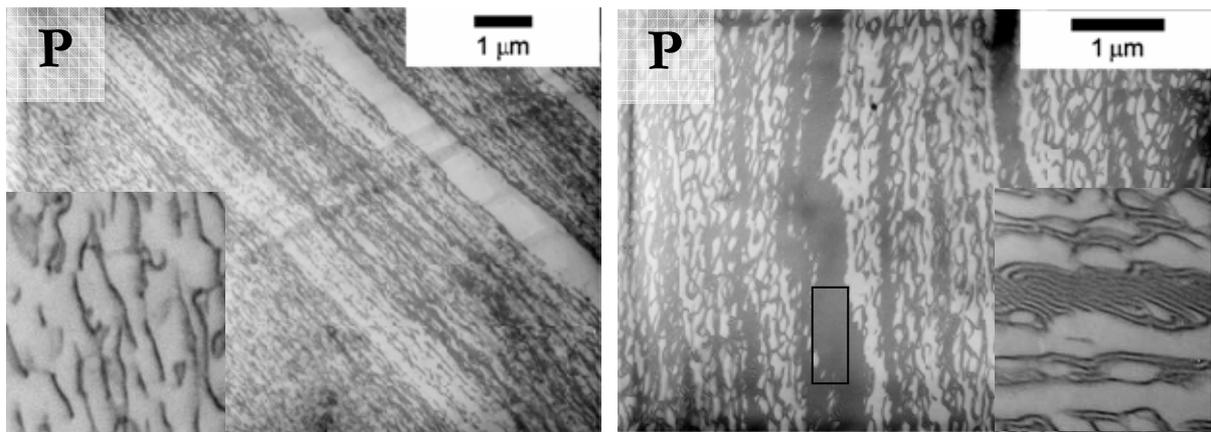


Figure 3-5 : Cliché TEM. Mélange CGA/PS100H45 40/60 extrudé “un seul passage” à 180 (gauche) et 220°C (droite). Coupe P. Encadré : domaine lamellaire de copolymère CGA non gonflé.

Le même mélange est réalisé avec l'homopolystyrène de même masse contenant 4,5% d'huile (PS100H45) à 180 et 220°C. Les clichés TEM sont présentés sur la Figure 3-5. A 180°C, le copolymère est dispersé plus grossièrement qu'avec PS100H0. Les objets sont plus longs et orientés dans la direction d'extrusion. Cette tendance est amplifiée à 220°C et on observe des domaines de copolymère non gonflé (encadré sur la Figure 3-5). Le mélange est macroséparé. Le copolymère forme un réseau lamellaire continu contenant des inclusions d'homopolystyrène.

D'après Taylor [13], la taille des gouttes dispersées D lors du mélange de deux polymères immiscibles s'exprime par : $D = \frac{4\Gamma(\eta_r + 1)}{\dot{\gamma}\eta_m(19/4\eta_r + 4)}$ où Γ est la tension interfaciale, $\dot{\gamma}$ est le cisaillement, η_m est la viscosité de la matrice et η_r est le rapport de la viscosité de la phase dispersée sur celle de la matrice ($\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_m}$). La situation est différente dans le cas d'un mélange copolymère/homopolymère. En effet, une chaîne libre de copolymère n'a pas le même comportement qu'un domaine microséparé de copolymère. On ne peut donc pas définir de viscosité relative à proprement parler. Pour cette raison, on ne peut raisonner que sur l'influence de la viscosité de l'homopolystyrène. L'effet dispersant sera d'autant plus grand que la viscosité est élevée.

	T=180 °C	V=60	T= 220 °C	V=60
	Charge (N)	Couple (N.m)	Charge (N)	Couple (N.m)
CGA	2400	3,8	770	2
PS100H0	1890	3,2	790	2,1
PS100H45	1290	2,3	621	1,7

Tableau 3-1 : Charge et couple mesurés pendant l'extrusion d'une même masse de copolymère CGA, et des homopolystyrènes PS100H0 et PS100H45 à 180 et 220°C.

Le Tableau 3-1 résume la charge et le couple mesurés lors de l'extrusion de 3 grammes de copolymère ou d'homopolystyrène. Le couple représente le travail nécessaire à l'agitation du système, c'est-à-dire l'énergie emmagasinée. C'est donc une image de la viscosité du matériau.

A 180°C, PS100H0 a un couple supérieur à celui de PS100H45, et de fait, le copolymère est davantage dispersé avec PS100H0. A 220°C, les couples sont plus faibles et la dispersion est plus grossière. La viscosité du polystyrène semble donc jouer un rôle majeur dans l'état de dispersion du copolymère.

3.4 Influence du poids moléculaire de l'homopolystyrène

3.4.1 Les homopolystyrènes industriels de haut poids moléculaire

Des mélanges CGA/PS 40/60 ont été réalisés avec des polystyrènes de plus haut poids moléculaire que PS100H0 et PS100H45. On obtient les morphologies de la Figure 3-6. Les morphologies sont similaires à celle du mélange CGA/PS100H0 de la Figure 3-6.

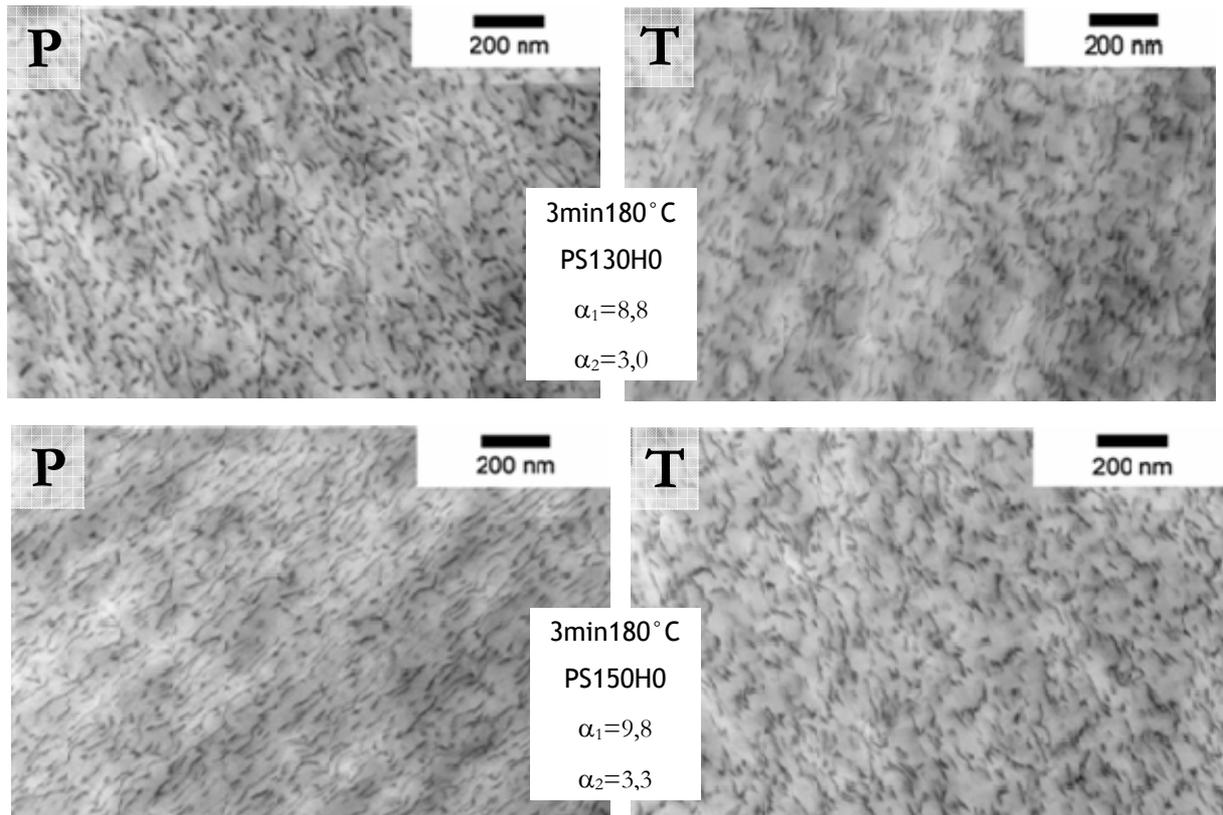


Figure 3-6 : Clichés TEM. Mélanges 40/60 CGA/PS130H0 (haut) et CGA/PS150H0 (bas) extrudés 3 minutes à 180°C. Marquage OsO₄.

D'après le Tableau 3-2, le couple mesuré pendant l'extrusion pour les différents homopolystyrènes utilisés varie peu. Les viscosités et donc les morphologies sont sensiblement les mêmes.

	T=180°C	V=60
	Charge (N)	Couple (N.m)
CGA	2400	3,8
PS100H0	1890	3,2
PS130H0	2110	3,2
PS150H0	2150	3,2

Tableau 3-2 : Charge et couple mesurés pendant l'extrusion d'une même masse de copolymère CGA seul et des homopolystyrènes PS100H0, PS130H0 et PS150H0 ainsi que les mélanges 40/60 CGA/PS.

Le copolymère est dispersé sous la forme d'objets fins lors de l'extrusion puis piégé dans cet état hors équilibre lors du refroidissement. On sait qu'à l'équilibre thermodynamique, le mélange est macroséparé. On est donc en régime de brosse sèche et l'interface du copolymère n'est pas perturbée par la présence de l'homopolystyrène. Qu'en est-il sous cisaillement ? Dans la partie IV, nous avons vu qu'une modification de l'interface du copolymère se traduit par une variation de la température de transition vitreuse de la phase molle. Les mesures de DMA vont donc renseigner sur l'arrangement des chaînes de copolymères au sein des domaines dispersés.

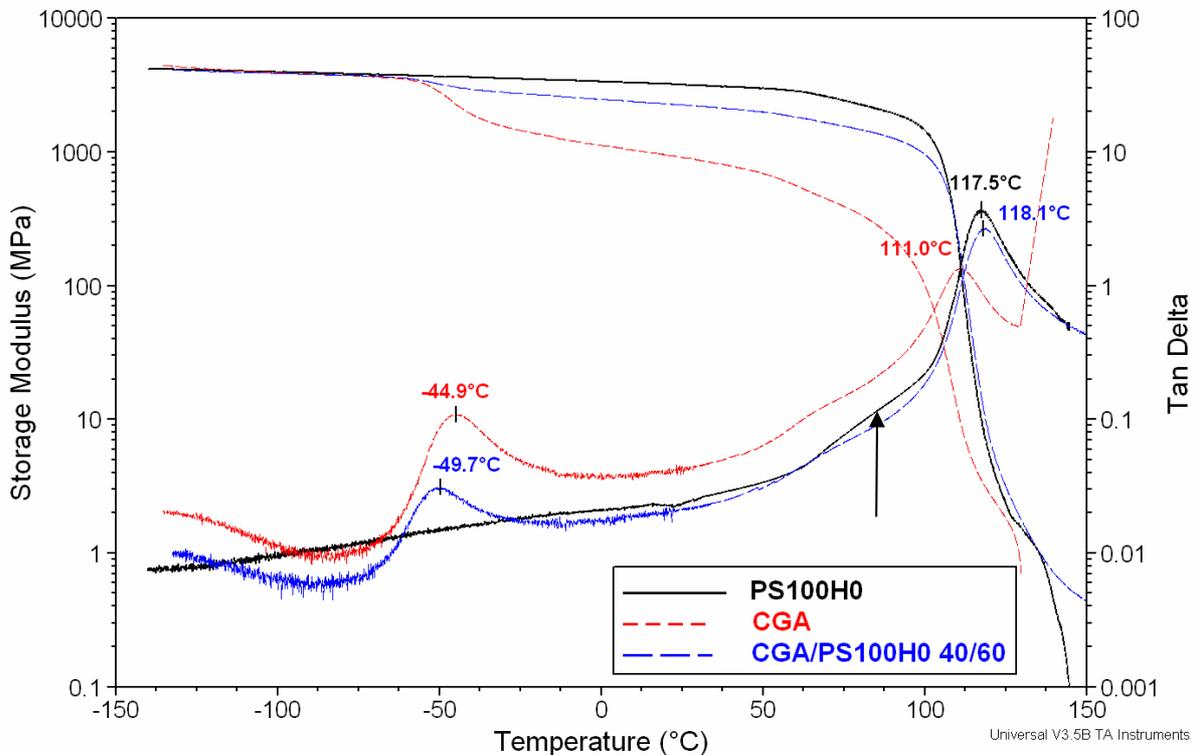


Figure 3-7 : Spectres thermomécaniques des films extrudés/pressés de l'homopolystyrène PS100H0 (ligne noire), de CGA (pointillés courts rouge) et CGA/PS100H0 40/60 (pointillés longs bleus).

La Figure 3-7 présente les spectres thermomécaniques de l'homopolystyrène PS100H0, de CGA et du mélange CGA/PS100H0 40/60. Les mesures sont faites en tension film sur les joncs obtenus après 3 minutes d'extrusion puis pressés en films d'environ 0,27mm d'épaisseur.

La température de transition vitreuse de la phase molle dans le mélange ($T_{g_{mou}} = -49,7^{\circ}\text{C}$) est plus basse que celle du copolymère pur ($T_{g_{mou}} = -44,9^{\circ}\text{C}$). L'interface du copolymère est donc faiblement perturbée lors du mélange.

Avec $T_{g_{dur}} = 117,5^{\circ}\text{C}$, le mélange a une température de transition vitreuse pratiquement égale à celle de l'homopolystyrène seul ($T_{g_{PS}} = 118,1^{\circ}\text{C}$). Ce mélange a une matrice de PS100H0, il est donc normal que le matériau fonde à $T_{g_{PS}}$. Pour chaque mélange avec les homopolystyrènes industriels, les températures de transition vitreuse de l'homopolystyrène seul et du mélange sont résumées dans le Tableau 3-3.

	Mn	Ip	% Huile	hS seul	Mélange CGA/hS 40/60	
				T _{g_{PS}}	T _{g_{mou}}	T _{g_{dur}}
PS100H0	100	2,11	0,0	117,5	-49,7	118,1
PS100H45	98	2,26	4,5	108,3	-54,6	113,7
PS130H0	135	1,94	0,0	116,6	-48,2	115,3
PS130H25	128	2,18	2,5	109,1	-51,6	114
PS150H0	150	2,28	0,0	115,8	-49,4	115,4

Tableau 3-3 : Caractéristiques des polystyrènes industriels (Mn : poids moléculaire en nombre, Ip : indice de polydispersité). Températures de transition vitreuse correspondant au maximum du pic $\tan \delta$ des spectres de DMA pour l'homopolystyrène seul et pour le mélange CGA/hS 40/60.

Le Tableau 3-3 montre que pour deux polystyrènes ayant sensiblement la même masse, la T_g est d'autant plus haute que le pourcentage d'huile et la polydispersité sont faibles. L'huile minérale permet de faciliter la mise en œuvre du polymère en diminuant sa viscosité. Elle plastifie le polystyrène et diminue ainsi sa T_g .

Pour les mélanges avec les homopolystyrènes ne contenant pas d'huile, on observe la même tendance que pour le mélange CGA/PS100H0. On a $T_{g_{mou}}(\text{mélange}) < T_{g_{mou}}(\text{CGA})$ et $T_{g_{dur}}(\text{mélange}) \approx T_{g_{PS}}$.

Avec les homopolystyrènes contenant de l'huile, la chute de $T_{g_{mou}}$ est encore plus prononcée. En mélange avec un copolymère SBS, l'huile semble exclusivement solubilisée dans la phase butadiène du copolymère. Des transitions de morphologie ont d'ailleurs été

observées en ajoutant de l'huile à un copolymère pur [14] (exemple : transition cylindres de S dans B \rightarrow sphères de S dans B). Ainsi, la migration de l'huile dans la phase molle a un effet plastifiant et explique la diminution de $T_{g_{mou}}$. La phase dure ne contenant plus d'huile, on mesure la T_g de l'homopolystyrène sans huile et on a $T_{g_{dur}}(\text{mélange}) > T_{g_{PS}}$.

Remarque : Pour tous les homopolystyrènes, la courbe $\tan \delta$ présente un épaulement aux alentours de 85°C, indiqué par une flèche sur la Figure 3-7. Cet épaulement est assigné à la transition β du polystyrène [1,15]. Cette relaxation est attribuée à la rotation des groupes benzéniques.

3.4.2 Les homopolystyrènes de faible poids moléculaire

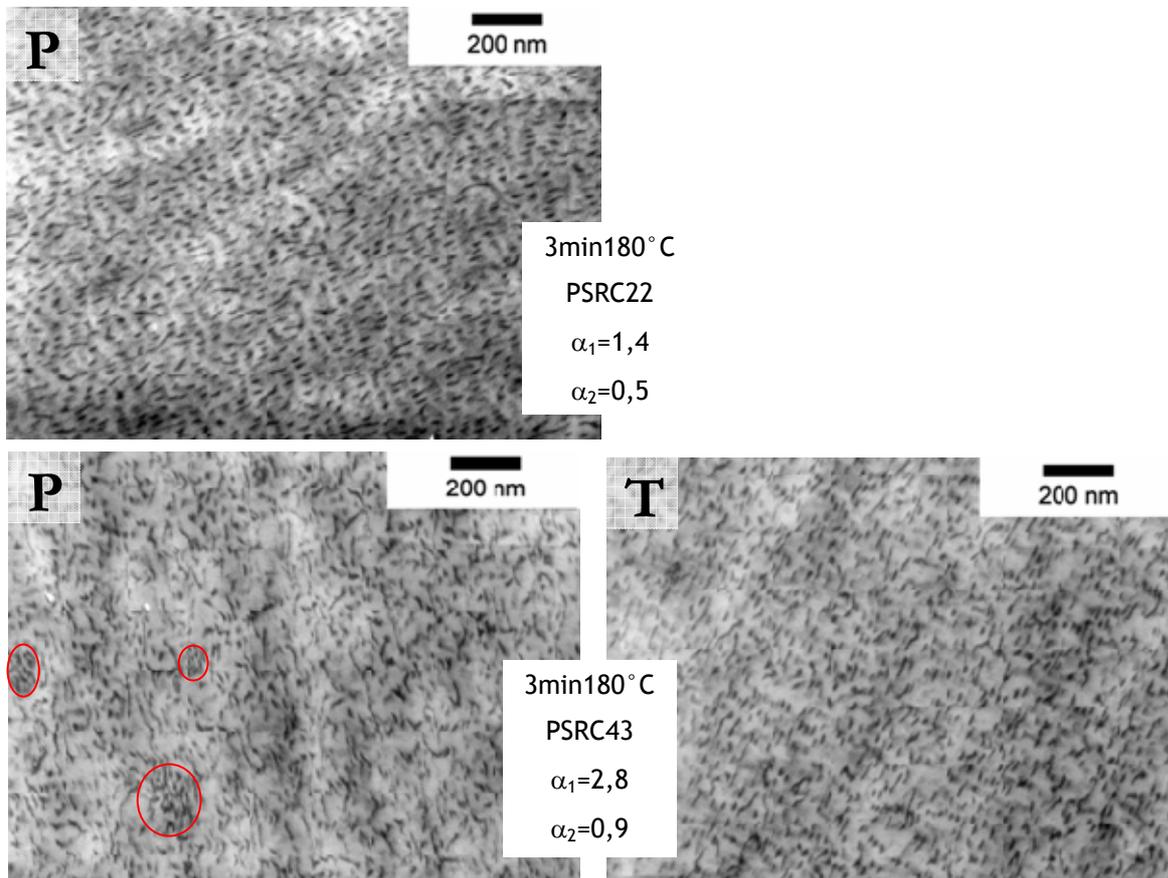


Figure 3-8 : Clichés TEM. Mélanges 40/60 CGA/PSRC22 (haut) et CGA/PSRC43 (bas) extrudés 3 minutes à 180°C. Les cercles rouges indiquent des domaines de copolymère faiblement gonflé. Marquage OsO₄.

\Rightarrow La morphologie en coupe P du mélange CGA/PSRC22 40/60 présente de petites micelles sphériques et cylindriques ($15 < \text{longueur} < 100 \text{nm}$, $7 < \text{épaisseur} < 12 \text{nm}$). On peut

prévoir une morphologie similaire en coupe T puisqu'on avait déjà des micelles sphériques et cylindriques à l'équilibre thermodynamique. Les micelles sont légèrement orientées mais pas pour des raisons liées à la mise en œuvre. En effet, lors de la coupe au microtome à température ambiante, la coupe est comprimée et les domaines mous sont écrasés perpendiculairement à la direction de coupe au microtome.

⇒ A l'équilibre thermodynamique, le mélange CGA/PSRC43 40/60 présente une morphologie de lamelles gonflées avec macroséparation de grosses particules sphériques d'homopolystyrène (cf. Figure 2-1). Le cisaillement conduit à une meilleure dispersion du copolymère. La coupe P présente des petits bâtonnets et quelques points ainsi que des petits domaines d'environ 100 à 200 nm plus riches en copolymère (repérés par les cercles rouges sur la Figure 3-8). La coupe T présente des petits objets sphériques et cylindriques ($20 < \text{longueur} < 110 \text{ nm}$, $8 < \text{épaisseur} < 10 \text{ nm}$) orientés dans la direction d'extrusion.

En comparaison avec les mélanges CGA/homopolystyrènes industriels (cf. Figure 3-6), ces objets sont plus courts. La miscibilité est donc plus grande. Cependant, le mélangeage est moins bon puisque des domaines plus riches en copolymère sont observés. La viscosité de PSRC43 est en effet plus faible que celle des GPPS (cf. Tableau 3-2). Le couple mesuré pendant l'extrusion de PSRC43 est de 2N.m. La taille des domaines dispersés devrait augmenter en raison de l'effet « rupture des gouttes » plus faible mais la miscibilité est plus grande. Le copolymère est donc dispersé dans la matrice homopolystyrène mais, en raison de la faible viscosité de la matrice, certains domaines de copolymères sont peu perturbés et moins gonflés par l'homopolystyrène.

3.5 Influence de l'architecture du copolymère

Pour les mélanges avec CA et CS, on observe la même tendance qu'avec CGA. Avec les homopolymères industriels, le copolymère est dispersé finement sous cisaillement. Les objets sont plus courts que les mélanges avec CGA, indiquant une miscibilité plus élevée pour CA et CS. L'observation des recuits à 180°C indique que les mélanges sont aussi hors-équilibre. Les morphologies des mélanges extrudés sont présentées en annexe V.A.

Avec les homopolystyrènes de faible masse, les morphologies présentent davantage de micelles sphériques ce qui met en évidence la tendance de ces copolymères à courber leur interface. On observe aussi de nombreux domaines de copolymère moins bien dispersé.

En conclusion, on retrouve bien à travers les morphologies des mélanges 40/60 extrudés, la tendance que nous avons observée sur les mélanges à l'équilibre thermodynamique. Le copolymère est d'autant plus miscible qu'il est dispersé finement ce qui conduit à $CS > CA > CGA$ pour la miscibilité. Les morphologies observées sont fonction de deux paramètres, la miscibilité intrinsèque du copolymère avec l'homopolymère et la viscosité de l'homopolystyrène. Le cisaillement à l'état fondu permet de disperser le copolymère dans une matrice avec laquelle il n'est absolument pas miscible. L'observation de domaines riches en copolymère met en exergue l'influence de la viscosité de l'homopolymère. Le pouvoir dispersant de l'homopolymère est d'autant plus faible que sa viscosité diminue.

Pour les applications industrielles, le cisaillement est donc à l'origine de la dispersion du copolymère dans la matrice homopolystyrène. Lors du refroidissement, ces mélanges sont piégés dans un état hors équilibre puisqu'un recuit conduit à la séparation de phase du mélange. La transparence est fonction de l'état d'avancement de cette séparation. Suivre cette grandeur au cours du temps devrait donc permettre d'étudier la dynamique d'évolution des morphologies des mélanges avec le temps de recuit. On aura ainsi une indication de l'échelle de temps acceptable pour le refroidissement des objets.

4 Dynamique de séparation de phase des mélanges

Le montage de mesure de la transparence a été mis au point afin de suivre l'avancement de la séparation de phase des mélanges copolymère/hS. Dans le cas d'une dispersion de domaines de polybutadiène dans une matrice polystyrène, l'absorbance de la lumière visible A du mélange est fonction : de la différence des indices de réfraction entre le polystyrène et le polybutadiène, de la fraction volumique et de la taille des domaines de polybutadiène, de la longueur d'onde du faisceau incident et de l'épaisseur de l'échantillon. La transparence T s'exprime par $T = k \exp(-Ad)$ où d est l'épaisseur de l'échantillon et k une constante. Lors de la macroséparation du mélange, en fonction de la taille des domaines, le matériau perd sa transparence. Nous suivons la macroséparation du

mélange en mesurant la transmission T_r de l'échantillon en fonction du temps de chauffage.

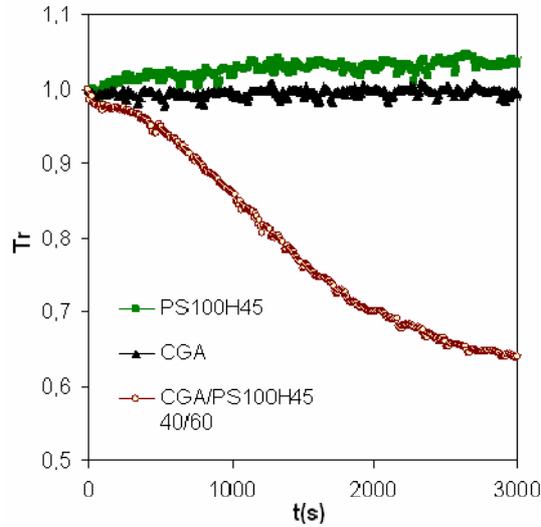
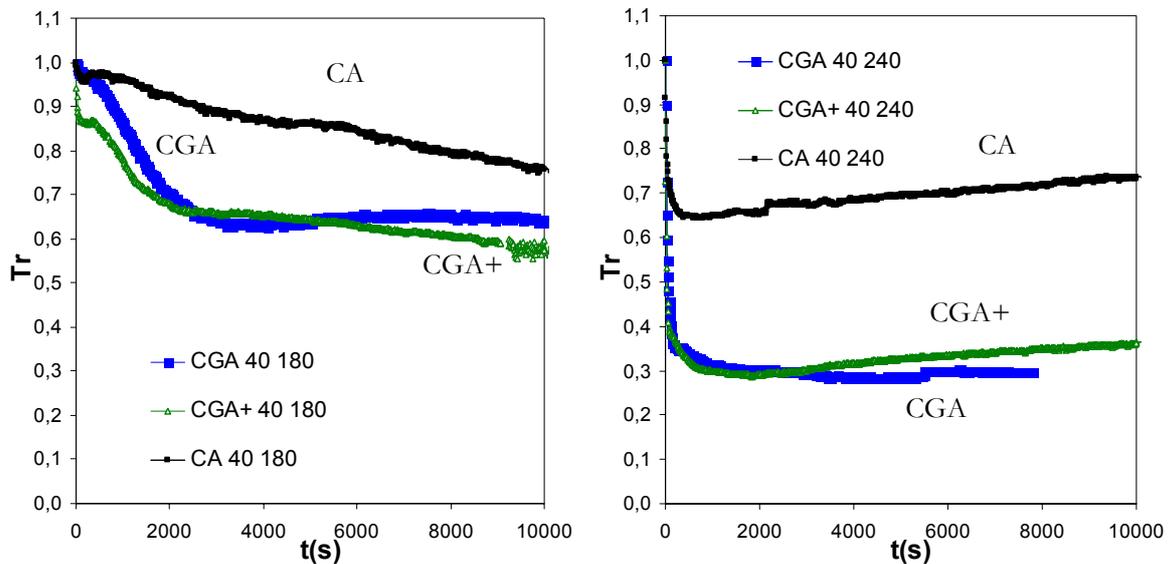


Figure 4-1 : Courbes de transmission de l'homopolystyrène PS100H45, du copolymère CGA et du mélange CGA/PS100H45 40/60 en poids en fonction du temps de chauffage à 180°C.

Les courbes de la Figure 4-1 permettent de valider le principe de cette expérience. L'homopolystyrène et le copolymère CGA seuls ont une transmission constante alors que pour le mélange CGA/PS100H45 40/60, la transmission diminue avec le temps de chauffage. Ceci traduit une augmentation de la taille des domaines macroséparés.

Les courbes de la Figure 4-2 représentent l'évolution de la transmission pour les mélanges de PS100H45 avec les copolymères CGA, CGA+ et CA à 180 et 240°C.



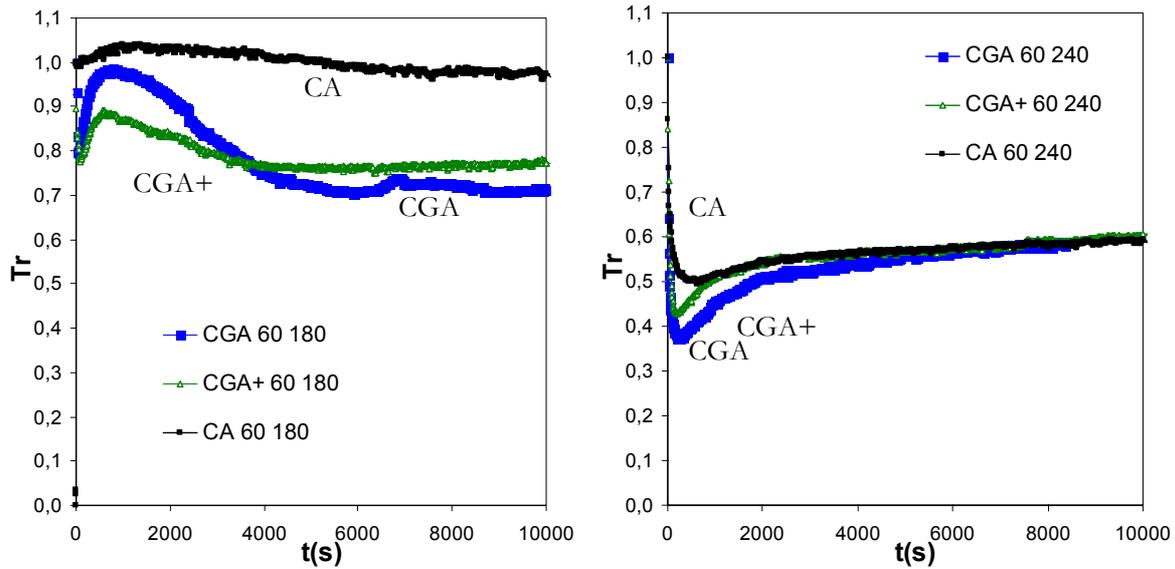


Figure 4-2 : Courbes de transmission de mélanges copolymère/PS100H45 en fonction du temps de chauffage à 180 (gauche) et 240°C (droite). La notation CGA 40 180 indique un mélange CGA/PS100H45 40/60 en poids chauffé à 180°C.

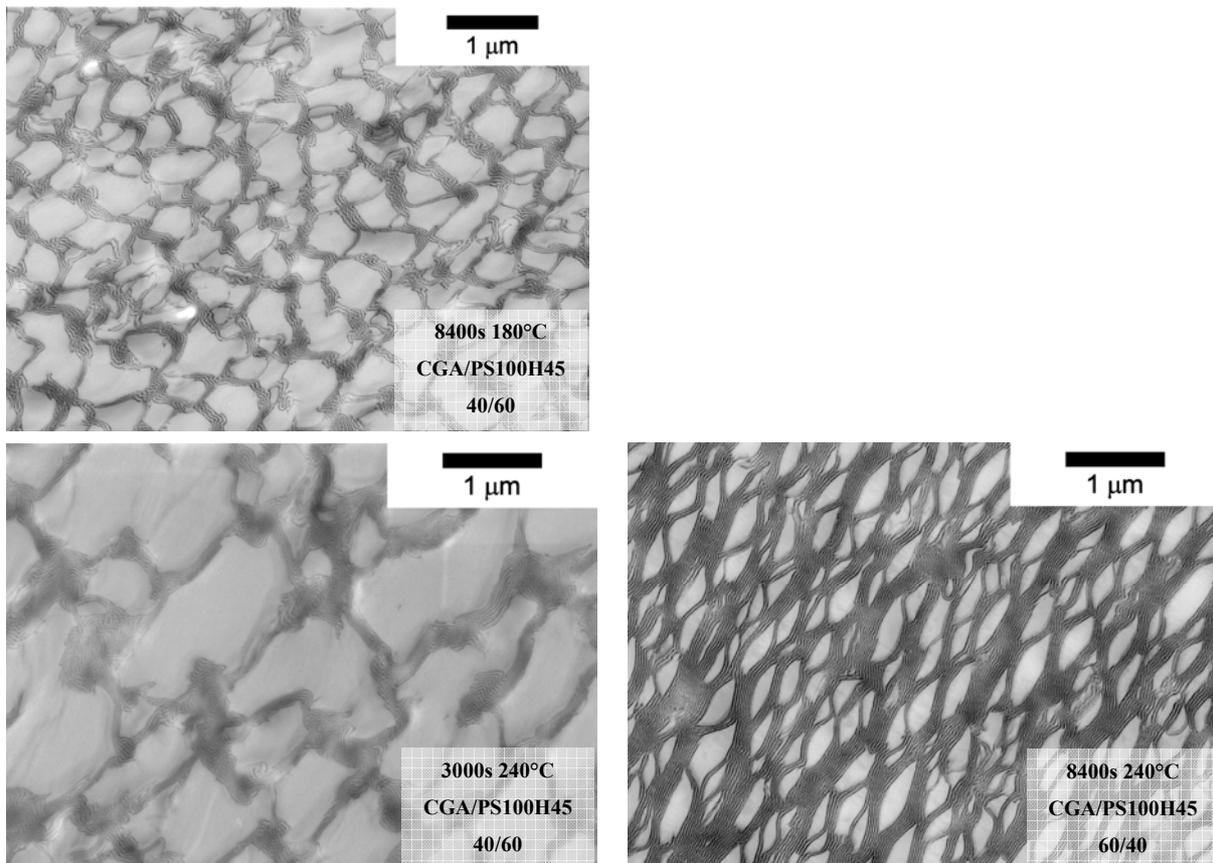
A 25°C, on a $n_D(PB_{13}) = 1,515$ et $n_D(PS) = 1,591$ [16]. On ne connaît malheureusement pas l'évolution des indices de réfraction en fonction de la température. Cependant, en sortie d'extrudeuse, le jonc est à l'origine très opaque. Il refroidit rapidement et devient transparent. En considérant que la morphologie varie peu lors du refroidissement, cette observation à l'œil nu indique que la différence des indices optiques entre le PB et le PS est plus élevée à haute température qu'à température ambiante. On ne peut donc pas comparer les courbes de transmission d'un même échantillon à deux températures. Pour cette raison, nous avons comparés sur un même graphique, les courbes de transmission des mélanges ayant même composition à une température donnée.

La forme des courbes n'est pas facile à interpréter. Pour les mélanges avec CGA et CGA+ à 180°C, on observe une décroissance de la transmission jusqu'à 60-100 secondes puis une remontée ou un plateau jusqu'à 500s. On attribue la décroissance initiale de la transmission à l'augmentation de la différence d'indices optiques entre les lamelles de B et la matrice de S. La remontée serait due à une évolution de la morphologie du mélange. Ensuite, la transmission diminue et on observe un minimum à 4000 et 6000s pour les mélanges à 40 et 60% de copolymère, respectivement. La transmission varie ensuite très faiblement, les grains de hS macroséparés doivent grossir très lentement. CA présente

sensiblement la même tendance mais la baisse de transmission et la vitesse de perte de la transparence sont beaucoup plus faibles.

A 240°C, la macroséparation est beaucoup plus rapide. Pour les mélanges à 40% de copolymère, on observe un minimum entre 600 et 1000 secondes puis une remontée de la transmission. Pour les mélanges à 60%, le minimum est à environ 250 secondes.

Dans tous les cas, les mélanges avec CGA et CGA+ sont moins transparents que ceux avec CA. La vitesse de macroséparation est fonction de la mobilité des chaînes et de la répulsion entre les chaînes. Les copolymères CGA et CGA+ comportant un bloc gradient sont plus mobiles que CA en raison de la fraction de phase molle plus élevée. De plus, les morphologies ne sont pas identiques. En effet, comme les observations TEM de la Figure 4-3 révèlent que les parois de copolymère entourant les domaines de hS macroséparés sont de morphologie cylindrique pour CA et lamellaire pour CGA et CGA+.



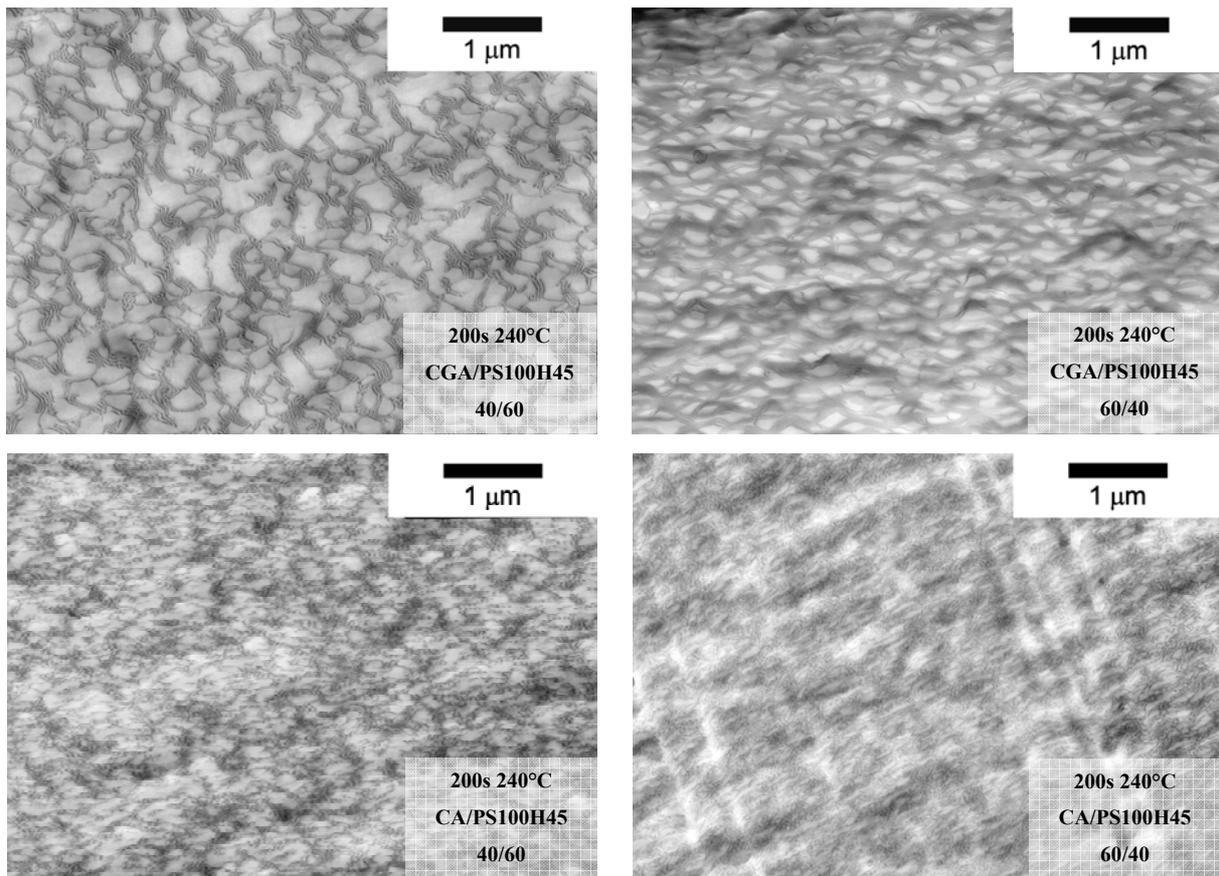


Figure 4-3 : Evolution de la morphologie des mélanges copolymère/PS100H45 lors d'un recuit. Marquage OsO_4 .

Trois commentaires peuvent être faits :

- Lorsque l'on compare les mélanges 40/60 et 60/40 CGA ou CA/PS100H45, la taille des domaines macroséparés d'homopolystyrène est bien plus grande pour le mélange 40/60. En conséquence, ce mélange présente une transparence et donc une transmission plus faible.
- Lorsque l'on compare les recuits 8400 secondes à 180°C et 3000 secondes à 240°C du mélange 40/60 CGA/PS100H45, la taille des domaines macroséparés est beaucoup plus élevée pour le recuit à 240°C . La macroséparation est donc beaucoup plus rapide à 240°C .
- Enfin, les domaines d'homopolystyrène macroséparés sont beaucoup plus petits pour le mélange CA/PS100H45. De plus, les parois de copolymères des domaines macroséparés sont cylindriques et non lamellaires. Ceci expliquerait la transmission plus élevée des mélanges avec CA.

Faire varier la composition du mélange montre les domaines macroséparés lors du recuit n'ont pas la même taille. Au niveau industriel, on sait que les mélanges avec 60% de copolymère sont plus transparents que ceux avec 40%. Notre étude montre que les domaines macroséparés sont plus gros dans le mélange avec 40% ce qui implique une transparence plus faible. La transparence du mélange est donc fonction de la composition du mélange.

La vitesse de macroséparation augmente avec la température. Pour maximiser la transparence, il convient de mettre en œuvre les objets à basse température. Pourtant, la température de 240°C est couramment utilisée dans les extrudeuses industrielles. Le refroidissement doit alors être très rapide pour limiter la perte de transparence. On comprend pourquoi ces mélanges ne sont pas beaucoup utilisés en injection mais plutôt pour faire des feuilles minces. Le cœur d'une pièce massique refroidira plus lentement que la surface et on aura alors un matériau inhomogène au cœur opaque.

5 Propriétés mécaniques

Dans la partie bibliographique, il a été montré que la dispersion d'objets mous dans une matrice polystyrène permet d'augmenter la ductilité de ce dernier. Nous abordons maintenant la dernière partie de cette étude dans laquelle les propriétés mécaniques des mélanges copolymère/PS100H45 sont évaluées. L'objectif est de faire le lien entre l'architecture du copolymère, la structuration et les propriétés mécaniques des mélanges.

5.1 Comportement des mélanges en traction

Le copolymère CS a un comportement fragile même lorsqu'il est pur. Pour cette raison, les propriétés mécaniques des mélanges ne sont pas évaluées.

Des mélanges avec CGA, CGA+ et CA sont extrudés 3 minutes à 180°C dans la microextrudeuse de laboratoire DSM. Les morphologies ne présentent pas de changement significatif par rapport aux mélanges mis en œuvre avec la microextrudeuse DACA. Le jonc est ensuite pressé à 170°C. On obtient un film d'environ 0,7mm d'épaisseur dont la morphologie est davantage orientée dans le sens de coupe P.

Plusieurs éprouvettes sont testées en traction uniaxiale à température ambiante et à une vitesse $v=10\text{mm/min}$.

Pour chaque mélange CGA/PS100H45, la courbe correspondant à l'éprouvette ayant l'élongation maximale est tracée sur la Figure 5-1.

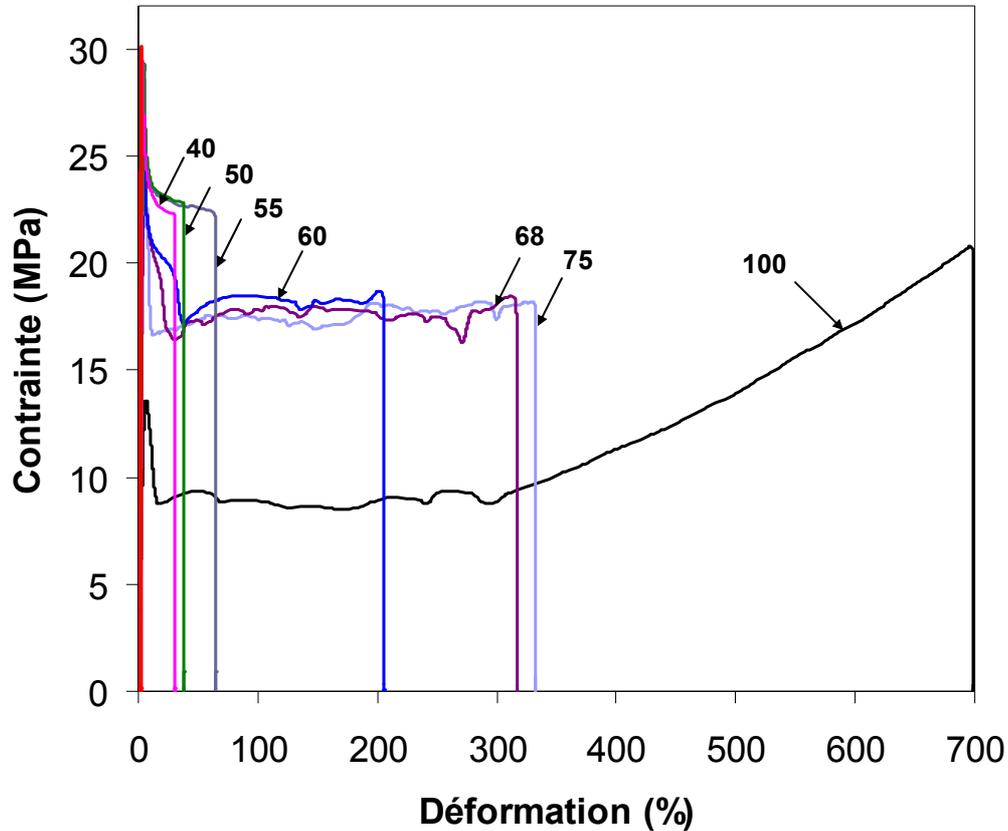


Figure 5-1 : Courbes contrainte/déformation des éprouvettes découpées sur des films d'épaisseur 0,7mm obtenus par extrusion /pressage. Mélanges CGA/PS100H45. La légende indique la fraction massique de copolymère dans le mélange. Les mesures sont effectuées à température ambiante et $v=10\text{mm/min}$.

Lors de la déformation, toutes les éprouvettes commencent à blanchir au seuil plastique, ce qui indique l'apparition de microvides. Ce blanchiment est d'autant plus intense et localisé sur une partie de l'éprouvette que le mélange est pauvre en copolymère. Pour les mélanges à 40, 50 et 55% en copolymère, la rupture a lieu avant l'apparition d'une striction sur la zone de l'éprouvette où le blanchiment est le plus intense. Pour les mélanges plus riches en copolymère ($w_s \geq 60\%$), le blanchiment est moins intense et une striction apparaît. Sur les courbes de traction, l'apparition de cette striction correspond à la chute de contrainte après l'adoucissement du seuil plastique. Plus le mélange est riche

en copolymère et plus la striction apparaît à une faible déformation. Ainsi, pour le mélange 75/25 et le copolymère CGA pur, la striction apparaît au seuil plastique.

Le module d'Young (E) ainsi que l'élongation à la rupture ε_R moyennés sur toutes les éprouvettes testées sont tracés en fonction de la fraction volumique en copolymère (Φ_{copo}) pour tous les mélanges sur la Figure 5-2 (Les fractions volumiques sont sensiblement égales aux fractions massiques). Les courbes de traction et les grandeurs mesurées pour les mélanges avec CGA+ et CA sont présentées en annexe V.B.

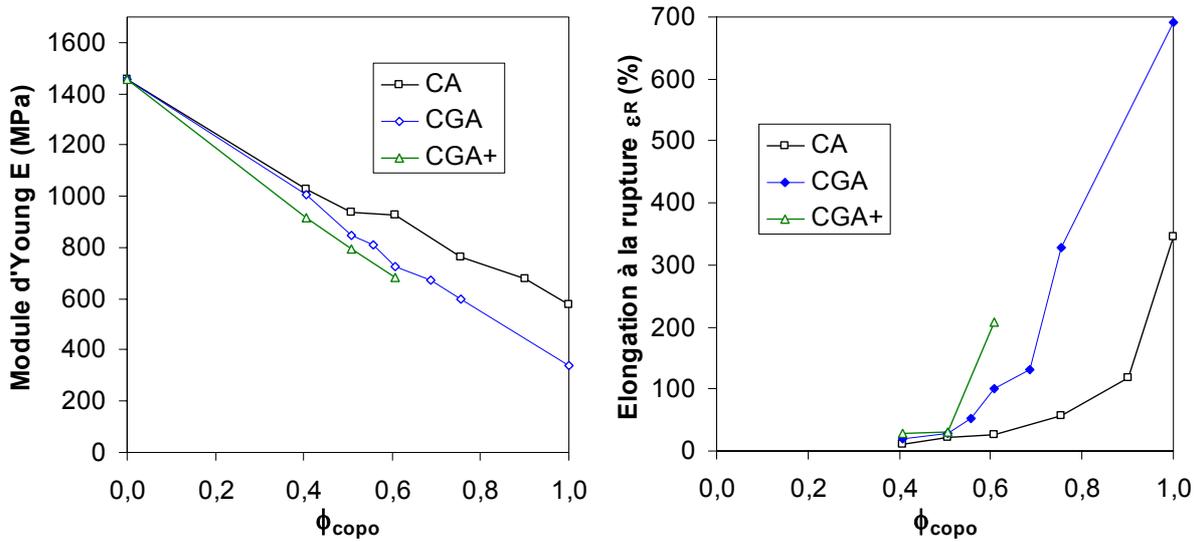


Figure 5-2 : Module d'Young E (Gauche) et élongation à la rupture ε_B (Droite) moyens des mélanges CGA, CGA+ et CA avec PS100H45 en fonction de la fraction volumique en copolymère Φ_{copo} .

Les fractions volumiques en copolymère $\Phi_{copo} = 0$ et $\Phi_{copo} = 1$ correspondent à l'homopolystyrène PS100H45 et le copolymère pur, respectivement. Pour chaque type de mélange, le module d'Young varie de manière quasi linéaire avec la fraction volumique en copolymère mais les courbes sont décalées. En effet, le module chute d'autant plus que la fraction de styrène statistique du copolymère est élevée.

L'élongation à la rupture augmente nettement lorsque l'on passe une fraction critique de copolymère. Cette fraction est de 0,5 pour CGA+, 0,6 pour CGA et 0,9 pour CA. Elle correspond aux mélanges pour lesquels une striction apparaît et se propage lors des tests de traction. Les copolymères comportant un bloc à gradient de composition permettent d'augmenter la ténacité du polystyrène de manière plus efficace que CA. Cette fraction

critique pour laquelle le mélange devient beaucoup plus tenace semble être liée à la fraction de styrène statistique du copolymère.

Dans la partie qui suit, nous allons répéter la méthode que nous avons appliquée sur les copolymères purs pour déterminer le profil de composition de leurs microdomaines. Mais, cette fois ci, nous l'appliquons aux mélanges.

5.2 Fractions fondues à 25°C et propriétés mécaniques

A partir des spectres de DMA des mélanges donnant l'évolution du module complexe en fonction de la température, nous appliquons le modèle de Kerner pour déterminer la fraction volumique de matériau ayant fondu à 25°C.

On considère chaque température comme la T_g d'un mélange de styrène et de butadiène contenant une fraction volumique φ_s de styrène. Pour chaque incrément de température, l'évolution du module E^* permet de déterminer la fraction volumique du matériau Φ_K ayant fondu contenant une fraction φ_s de styrène. On balaye ainsi tout le spectre entre $T_{g_{mon}}$ et T^* . En effet, à l'approche de $T_{g_{dur}}$, le module commence à chuter et la relation de Kerner ne s'applique plus. On considère qu'à cette température T^* , tout le butadiène contenu dans le mélange a fondu. A ce stade, les volumes de butadiène $V_{K,B,tot}$ et de styrène $V_{K,S,tot}$ ayant fondu sont déterminés. Il est alors possible d'estimer le volume de styrène pur n'ayant pas encore fondu $V_{S,pur}$ car la fraction totale en styrène du mélange $\varphi_{S,tot}$ est connue. On a :

$$\text{Eq. 5-1} \quad \varphi_{S,tot} = \frac{V_{K,S,tot} + V_{S,pur}}{V_{K,S,tot} + V_{K,B,tot} + V_{S,pur}}$$

Pour un mélange copolymère/homopolystyrène, $\varphi_{S,tot}$ s'exprime par :

$$\text{Eq. 5-2} \quad \varphi_{S,tot} = \varphi_{S,copo} \times \Phi_{copo} + (1 - \Phi_{copo})$$

où Φ_{copo} et $\varphi_{S,copo}$ sont les fractions volumiques du mélange en copolymère et du copolymère en styrène, respectivement.

Nous avons vu au §3.4.1 que l'huile contenue dans les homopolystyrènes industriels diminue leur température de transition vitreuse $T_{g_{PS}}$. En mélange avec un copolymère, l'huile migre dans la phase molle et on a alors $T_{g_{dur}}(\text{mélange}) > T_{g_{PS}}$. PS100H0 a sensiblement la même masse que PS100H45 mais ne contient pas d'huile. Pour cette raison, pour la modélisation de Kerner, le module de la matrice en fonction de la température est assimilé au spectre de DMA de PS100H0. Les fractions volumiques fondues à 25°C sont listées dans le Tableau 5-1 pour chaque mélange testé en traction.

Fraction volumique en copolymère du mélange copolymère/PS100H45								
	0,41	0,51	0,56	0,61	0,69	0,76	0,90	1,00
CGA	0,20	0,25	0,27	0,30	0,34	0,37	X	0,49
CGA+	0,21	0,26	X	0,31	X	X	X	0,51
CA	0,13	0,17	X	0,20	X	0,25	0,30	0,33
CS	X	X	X	X	X	X	X	0,33

Tableau 5-1 : Fraction totale de styrène et de butadiène ayant fondu à 25°C en fonction de la fraction volumique en copolymère des mélanges copolymère/PS100H45.

Le module d'Young ainsi que l'élongation à la rupture moyennés sur toutes les éprouvettes testées sont tracés sur la Figure 5-3 pour tous les mélanges. Cette fois ci, l'abscisse n'est plus la fraction volumique de copolymère du mélange mais la fraction volumique de matériau ayant fondu à 25°C.

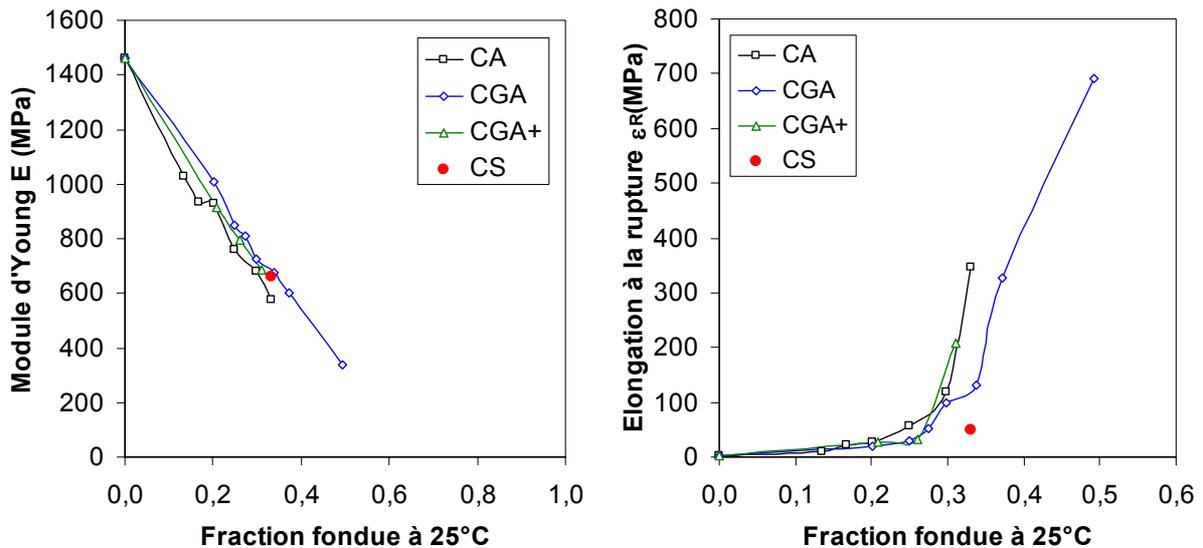
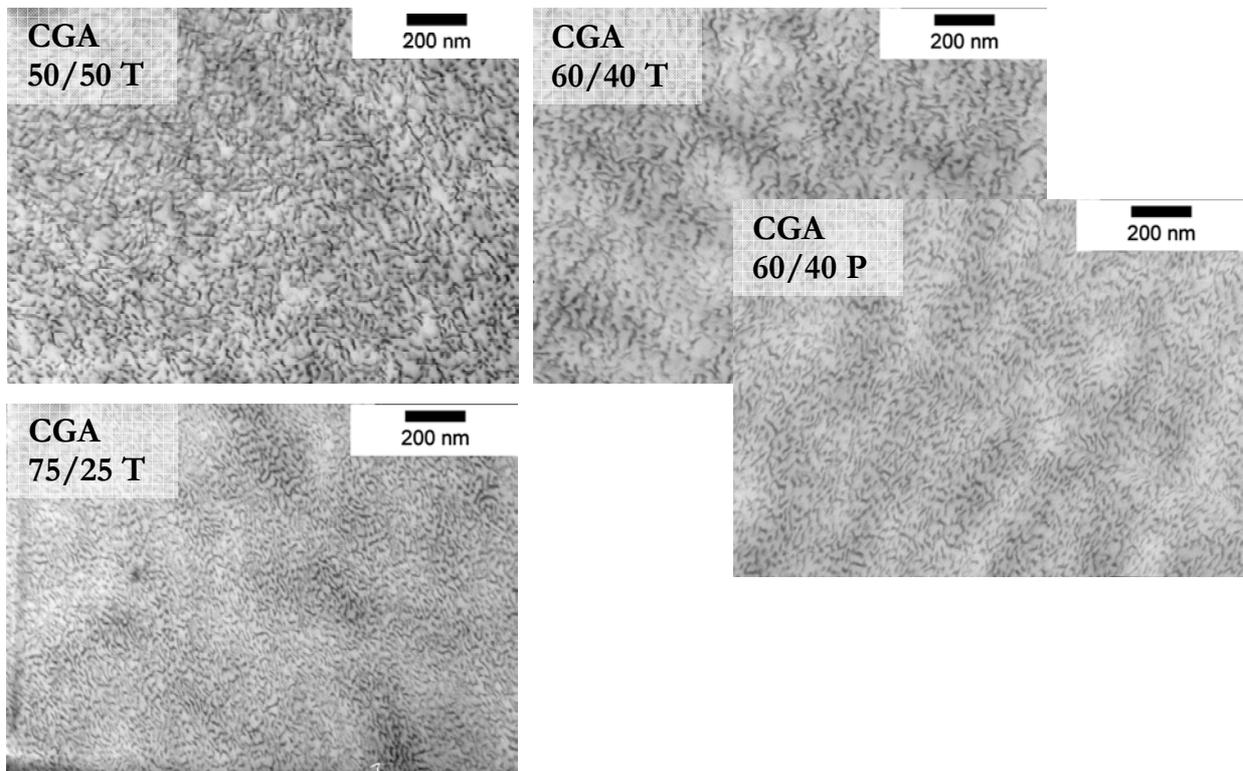


Figure 5-3 : Module d'Young E (gauche) et élongation à la rupture ϵ_B (droite) moyens des mélanges CA, CGA et CGA+ avec PS100H45 en fonction de la fraction du matériau ayant fondu à 25°C. Le copolymère pur CS est aussi représenté (point rouge).

La représentation de chaque grandeur en fonction de la fraction fondue à 25°C permet d'obtenir une courbe universelle. En effet, pour le module d'Young, les points des différents mélanges s'alignent sur une seule et même droite. Concernant l'élongation à la rupture, les courbes des mélanges se superposent presque. Par exemple, les mélanges avec 60% de CGA et 90% de CA ont la même fraction de mou et les élongations à la rupture moyennes sont sensiblement égales. L'élongation augmente de manière considérable lorsque l'on passe une fraction critique de mou d'environ 0,3. On peut parler pour ce test, à cette température, de transition fragile→ductile. Seuls les copolymères ayant la même morphologie d'équilibre suivent la tendance de la courbe universelle. Ainsi, seul le copolymère pur CS qui à une structure cylindrique ne suit pas la courbe de comportement.

On peut donc conclure que les propriétés mécaniques de ces mélanges sont liées, d'une part, à la morphologie sous cisaillement du copolymère et, d'autre part, à la phase molle, qui correspond à la fraction volumique de matériau ayant fondu à la température du test mécanique. Il serait intéressant de faire des tests à différentes températures et/ou différentes vitesses afin de faire varier la fraction de mou d'un même mélange et la fraction critique correspondant à la transition.



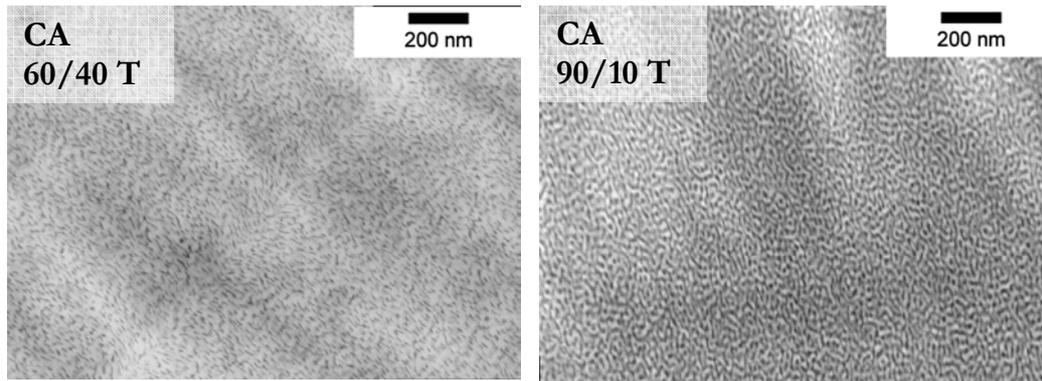


Figure 5-4 : Clichés TEM des mélanges extrudés/pressés copolymère/PS100H45 testés en traction uniaxiale. Marquage OsO₄. On distingue les traces du couteau sur certains clichés (=zones claires).

Les clichés TEM de la Figure 5-4 présentent les morphologies de quelques mélanges avec CGA et CA. Quelle que soit la composition, on a une dispersion de bouts de lamelles dans la matrice homopolystyrène sans orientation préférentielle. L'application du modèle de Kerner à ces morphologies semble raisonnable puisqu'il considère une dispersion de sphères molles dans une matrice rigide.

Remarque : Le mélange CGA/PS100H45 50/50 paraît plus riche en copolymère que le mélange 60/40. Ceci est dû à l'épaisseur de la coupe. En effet, lorsque celle-ci devient supérieure à la taille caractéristique des objets, les couches inférieures se voient par transparence. Pour une coupe épaisse, on reste tout de même inférieur à 100nm.

5.3 Une tentative d'interprétation des propriétés mécaniques

Nous cherchons à caractériser les morphologies des mélanges par une longueur caractéristique. Devant l'échec de la transformée de Fourier d'un cliché TEM qui ne donne aucune taille caractéristique, nous avons été forcé de ramener les différents mélanges à une morphologie hypothétique (lamellaire, cylindrique ou sphérique). Par cette approche, si le volume total de mou est connu, en fixant une taille des domaines de mou, il est possible de calculer la distance moyenne entre deux domaines.

Les spectres de diffraction des rayons X sur les copolymères purs extrudés ont montré que les copolymères sont structurés après extrusion (Partie IV, §3). Le pic de premier ordre permet de calculer la période de la microstructure (D_{RX}). En utilisant le profil de composition obtenu avec le modèle de Kerner sur les copolymères extrudés que l'on

considère comme lamellaires, il est possible de calculer la largeur du domaine mou qui fond à 25°C (D_{mou}). Nous avons vu au §3.4.1 que la température de la phase molle varie peu lorsque l'on compare le copolymère au mélange copolymère/homopolystyrène. Il en résulte que l'interface du copolymère et donc l'épaisseur du domaine de mou sont peu perturbés lors du mélange. En supposant que la taille du domaine mou est inchangée dans les mélanges et en rapportant le mélange à une structure lamellaire parfaite hypothétique, une épaisseur de ligament (L) entre les domaines mous peut être calculée. La Figure 5-5 schématise le principe de ce calcul.

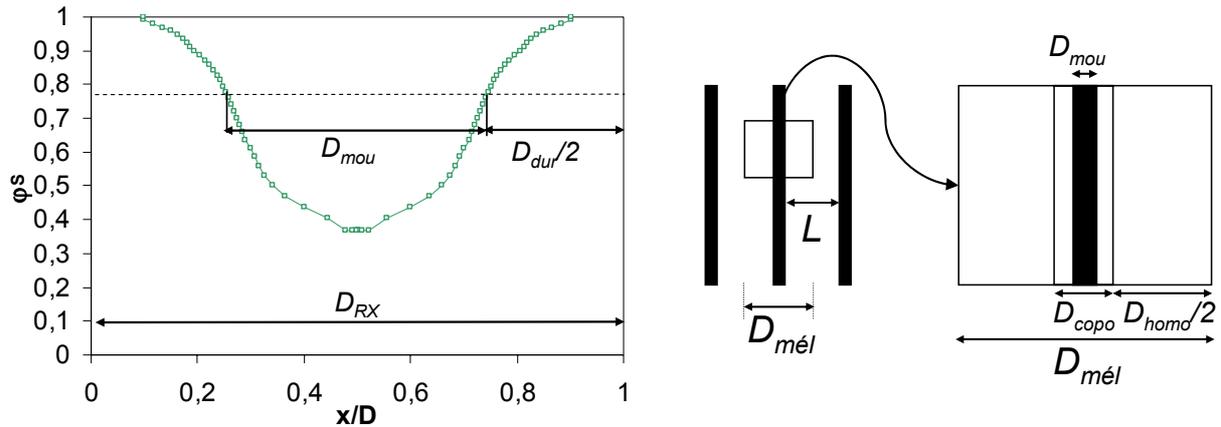


Figure 5-5 : (Gauche) Profil de composition de CGA obtenu avec le modèle de Kerner. Le domaine mou correspond à la portion du profil ayant fondu à 25°C c'est-à-dire la portion pour laquelle $\varphi_s \leq 0,77$. La largeur du domaine mou (D_{mou}) est alors évaluée à partir de la période trouvée par diffraction des rayons X (D_{RX}). (Droite) Le mélange copolymère/PS100H45 est considéré comme lamellaire. On fait l'hypothèse $D_{copo}=D_{RX}$, c'est-à-dire que le copolymère n'est pas perturbé lors du mélange.

On peut raisonner en une seule dimension.

Pour le copolymère, on a :

$$\text{Eq. 5-3} \quad D_{copo} = D_{RX} = D_{dur} + D_{mou}$$

Pour le mélange, on obtient :

$$\text{Eq. 5-4} \quad D_{mél} = D_{copo} + D_{hom o} = D_{dur} + D_{mou} + D_{hom o}$$

où $D_{mél}$ est la période du mélange.

On a la relation :

$$\text{Eq. 5-5} \quad \Phi_{copo} / \Phi_{hom o} = D_{copo} / D_{hom o}$$

où Φ_{copo} et Φ_{homo} sont les fractions volumiques en copolymère et en homopolymère, respectivement.

En combinant Eq. 5-4 et Eq. 5-5, on obtient :

$$\text{Eq. 5-6} \quad D_{mél} = (\Phi_{homo} / \Phi_{copo} + 1)D_{copo} = 1/\Phi_{copo}D_{copo}$$

Ce qui donne pour l'épaisseur de ligament entre les lamelles molles :

$$\text{Eq. 5-7} \quad L = D_{mél} - D_{mou} = 1/\Phi_{copo}D_{copo} - D_{mou} = 1/\Phi_{copo}D_{RX} - D_{mou}$$

Fraction volumique en copolymère du mélange copolymère/PS100H45											
	D_{RX}	D_{mou}	D_{dur}	0,41	0,51	0,56	0,61	0,69	0,76	0,90	1,00
CGA	35,5	17,5	18,0	69,8	52,5	46,2	41,0	34,2	29,5	21,8	18,0
CGA+	31,7	16,3	15,4	61,6	46,2	40,6	35,9	29,9	25,7	18,8	15,4
CA	36,5	12,1	24,4	77,7	59,9	53,5	48,1	41,1	36,2	28,3	24,4

Tableau 5-2 : Calcul de l'épaisseur de ligament des mélanges copolymère/PS100H45 en fonction de la fraction volumique en copolymère du mélange. Les valeurs en grisé correspondent aux mélanges pour lesquels l'élongation moyenne à la rupture (ϵ_R) est supérieure à 100%.

Les mélanges pour lesquels l'élongation est supérieure à 100% correspondent aux éprouvettes pour lesquelles une striction apparaît et se propage lors du test de traction. Quel que soit le copolymère utilisé, ces mélanges ont une épaisseur moyenne de ligament d'environ 35 nm. Ce résultat est à relier avec les travaux de Michler sur les mélanges Styrolux/polystyrène. On passerait d'une déformation plastique homogène des lamelles de PS à la formation de crazes lorsque l'épaisseur des lamelles de PS dépasse les 20-30 nm [17]. Lors de la déformation, les microvides seraient initiés à l'interface entre les blocs S du copolymère et les chaînes d'homopolystyrène [2]. Ceci est à mettre en relation avec les résultats de van Melick et al. [18] qui ont trouvé par simulation une transition fragile/ductile pour le polystyrène pour une épaisseur critique de ligaments de 15nm entre des vides [18].

Lorsque l'épaisseur des lamelles de PS diminue, le champ de contrainte passerait d'une déformation plane à une contrainte plane. L'apparition de microvide nécessite d'avoir un champ de contrainte triaxial. En contrainte plane, cette condition n'est pas réalisée, on a alors une déformation par écoulement plastique des chaînes. Pour cette raison, la ductilité

des mélanges augmenterait fortement lorsque l'épaisseur des ligaments de PS est inférieure à 35 nm.

6 Conclusion

L'étude de la structuration à l'équilibre des copolymères modèles en mélange avec les polystyrènes de faible masse synthétisés par voie radicalaire contrôlée a révélée que :

- Le copolymère CA est lamellaire en raison de l'asymétrie des blocs polystyrène S1 et S2 mais il est à la limite de la fenêtre de stabilité de cette phase. En effet, une faible quantité d'homopolystyrène permet d'induire une transition de morphologie vers une structure présentant une plus grande courbure pour la phase polybutadiène.
- Cette transition n'est pas observée pour CGA. La tendance lamellaire est donc plus marquée. L'interphase large aurait pour effet de rigidifier l'interface et s'opposer aux changements de courbure.
- La solubilité est maximum pour les mélanges avec CS. La miscibilité est donc contrôlée par la taille des blocs terminaux polystyrène et la courbure intrinsèque du copolymère. On a $CS > CA > CGA$.

En raison de la masse moléculaire élevée des polystyrènes industriels, les mélanges sont macroséparés. Le cisaillement en température permet d'obtenir une dispersion fine qui est piégée lors du refroidissement. La vitesse de destruction de la microstructure du copolymère semble être rapide puisque les mélanges extrudés durant « un seul passage » sont déjà bien dispersés. Pour des masses moléculaires égales, l'utilisation d'un homopolystyrène contenant de l'huile (donc moins visqueux) conduit à une dispersion plus grossière. La viscosité du polystyrène joue donc un rôle majeur dans l'état de dispersion du copolymère. Ainsi, des domaines de copolymère peu dispersé ont été observés dans les mélanges avec PSRC43 qui est très peu visqueux. Le pouvoir dispersant est donc d'autant plus grand que la viscosité est élevée. Ceci est vérifié lorsque la température d'extrusion est augmentée puisque l'homopolystyrène moins visqueux conduit à des objets plus grands. Cependant, dans cette expérience, il aurait été nécessaire de tremper les joncs en sortie d'extrudeuse pour éviter le phénomène de coalescence lors du refroidissement. La dynamique d'évolution des morphologies des mélanges avec le

temps de recuit a été étudiée avec un montage de mesure de la transparence. En fonction de la composition du mélange, les domaines macroséparés lors du recuit n'ont pas la même taille. Ainsi, les mélanges avec 60% de copolymère sont plus transparents que ceux avec 40%. La vitesse de macroséparation augmente avec la température. Pour maximiser la transparence, il convient donc de mettre en œuvre les objets à basse température ou d'avoir un refroidissement très rapide. Enfin les propriétés mécaniques des mélanges avec CGA, CGA+ et CA ont été évaluées par un test de traction à faible vitesse. Les propriétés mécaniques de ces mélanges sont reliées, d'une part, à la morphologie sous cisaillement du copolymère et, d'autre part, à la fraction volumique de matériau ayant fondu à la température du test mécanique. La représentation du module d'Young et de l'élongation à la rupture en fonction de la fraction fondue à 25°C permet d'obtenir une courbe universelle. En ramenant le mélange à une dispersion lamellaire hypothétique, une transition fragile→ductile est observée lorsque l'épaisseur des ligaments de polystyrène est inférieure à 35nm.

Références

1. Huy, T.A., Adhikari, R., Lüpke, TH., Michler, G.H., Knoll, K., 2004, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1534.
2. Adhikari, R., Huy, T.A., Henning, S., Michler, G.H., Knoll, K., 2004, *Colloïd Polym. Sci.*, 282, 1381.
3. Adhikari, R., 2001, *phD Thesis*, University of Halle-Wittenberg, Germany.
4. Michler, G.H., Adikari, R., Lebek, W., Goerlitz, S., Weidish, R., Knoll, K., 2002, *J. Appl. Pol. Sci.*, 85, 683.
5. Laurer, J.H., Smith, S.D., Samseth, J., Mortensen, K., Spontak, R.J., 1998, *Macromolecules*, 31, 4975.
6. Laurer, J.H., Fung, J.C., Sedat, J.W., Smith, S.D., Samseth, J., Mortensen, K., Agard, D.A., Spontak, R.J., 1997, *Langmuir*, 13, 2177.
7. Laurer, J.H., Smith, S.D., Samseth, J., Mortensen, K., Spontak, R.J., 1998, *Macromolecules*, 31, 4975.
8. Kinning, D.J., Winey, K.I., Thomas, E.L., 1988, *Macromolecules*, 21, 3502.
9. Hadjuk, D.A., Takenouchi, H., Hillmyer, M.A., Bates, F.S., Vigild, M.E., Almdal, K., 1997, *Macromolecules*, 30, 3788.
10. Yang, L., Gido, S.P., Mays, J.W., Pispas, S., Hadjichristidis, N., 2001, *Macromolecules*, 34, 4235.
11. Matsen, M.W., Thompson, R.B., 1999, *J. Chem. Phys.*, 111, 15, 7139.
12. Hashimoto, T., Koizumi, S., Hasegawa, H., Izumitani, T., Hyde, S.T., 1992, *Macromolecules*, 25, 1433.
13. Taylor, G.I., 1934, *Proc. R. Soc.*, 146, 501.
14. Flosenzier, L.S., Torkelson, J.M., 1992, *Macromolecules*, 25, 735.
15. Bach Van, N., Noel, C., 1976, *J. of Polym. Sc., Polym. Chem. Ed.*, 14, 1627.
16. Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., *Polymer Handbook*, 4th ed., Wiley, New York, 1999.
17. Michler, G.H., Adikari, R., Lebek, W., Goerlitz, S., Weidish, R., Knoll, K., 2002, *J. Appl. Pol. Sci.* 85, 683.
18. van Melick, H.G.H., Govaert, L.E., Meijer, H.E.H., 2003, *Polymer*, 44, 457.

Conclusion Générale

Les copolymères linéaires de type $S1-(B/S)_{\text{grad}}-S2$ que nous étudions ont des propriétés particulières liées à la présence du bloc gradient et l'asymétrie entre les blocs terminaux de polystyrène. Ils sont synthétisés en deux étapes par voie anionique. Lors de la seconde étape de copolymérisation simultanée des monomères S et B, il y a une compétition entre les vitesses d'incorporation de chaque monomère et l'évolution de la composition du mélange de monomères. Dans les conditions de synthèse industrielle, les rapports de réactivité r_s et r_b ne sont pas connus. Il est alors impossible de connaître le profil du gradient de composition et d'évaluer l'asymétrie entre les blocs S1 et S2. Des copolymères modèles ont été synthétisés sur un micropilote dans des conditions proches du procédé industriel. Des échantillons ont été prélevés pendant la synthèse afin de suivre la croissance des chaînes de copolymère. En se basant sur le modèle cinétique de Markov, le suivi de la copolymérisation par les mesures de RMN ^1H a permis de déterminer les rapports de réactivité. Le profil de composition moyen des chaînes est donc connu et l'asymétrie peut être quantifiée. Nous avons à notre disposition deux copolymères asymétriques à bloc gradient, CGA et CGA+, un copolymère asymétrique CA et un copolymère symétrique CS.

L'étude de la structuration des copolymères à l'équilibre thermodynamique nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'asymétrie. Le domaine de stabilité de la phase lamellaire est décalé vers des compositions plus élevées en S par rapport à un tribloc symétrique. Le bloc gradient participe à cet effet puisque le mélange des monomères de S dans le bloc gradient augmente la fraction volumique du bloc « mou » et diminue la taille du bloc S2. L'arrangement des chaînes dans la structure microséparée conduit à la localisation des blocs S1 et S2 à l'interface.

Après extrusion, CGA et CGA+ présentent une structure de lamelles désordonnées alors que CA et CS ont une morphologie bicontinue. En fonction de l'architecture du copolymère, les domaines microséparés n'ont pas les mêmes températures de transition vitreuse ni le même comportement mécanique. Sur la base de cette observation, la

composition des domaines nanostructurés a été caractérisée par une modélisation des propriétés mécaniques aux faibles déformations. Les copolymères possédant un gradient de composition n'ont pas de domaine pur en B. Une fraction croissante de styrène statistique se traduit par une fraction de styrène incorporée dans le domaine mou plus importante, une interphase plus large et un domaine pur en S plus étroit. Ceci entraîne une élévation de la T_g de la phase molle, une chute plus rapide du module entre $T_{g_{mou}}$ et $T_{g_{dur}}$, c'est-à-dire un élargissement de l'interphase, et une diminution de $T_{g_{dur}}$. C'est ce que nous avons conclu en croisant les profils de composition obtenus avec le modèle cinétique. Les copolymères sans bloc gradient ont sensiblement le même profil de composition. Ils possèdent un domaine pur en B et une interphase fine.

Les propriétés mécaniques ont été évaluées par un test de traction à faible vitesse sur des éprouvettes extrudées/pressées et injectées. Le seuil d'écoulement plastique est d'autant plus faible que la fraction de styrène statistique est élevée. Ceci se traduit par une elongation maximale pour CGA+. CA et CS présentent la même morphologie mais CA est beaucoup plus ductile que CS.

En mélange avec un homopolystyrène de faible masse ($\alpha \leq 1$), le copolymère CGA a tendance à garder une interface plane. L'interphase large aurait pour effet de rigidifier l'interface et s'opposer aux changements de courbure. Par contre, CA est à la limite de la fenêtre de stabilité de la phase lamellaire. Une faible quantité d'homopolystyrène permet d'induire une transition de morphologie vers une structure présentant une plus grande courbure pour la phase polybutadiène. Des transitions de morphologie lamelles → lamelles perforées ou lamelles → cylindres ont ainsi été observées. Quel que soit l'homopolystyrène utilisé, la solubilité est maximum avec CS. Tous ces mélanges mettent en évidence que la miscibilité est contrôlée par la taille des blocs terminaux polystyrène et la courbure intrinsèque du copolymère. Pour la solubilité, on a : $CS > CA > CGA > CGA+$.

En mélange avec un homopolystyrène industriel de haute masse ($\alpha > 1$), les mélanges sont macroséparés et voient leur transparence diminuer. La mise en œuvre via le cisaillement en température permet d'obtenir des films ayant la transparence requise pour les applications. Le copolymère est dispersé sous la forme d'objets fins (bouts de lamelles) lors de l'extrusion puis piégé dans cet état hors équilibre lors du refroidissement. Il semblerait qu'il y ait un état stationnaire sous cisaillement puisque les morphologies après

3 et 10 minutes d'extrusion sont les mêmes. La viscosité du polystyrène joue un rôle majeur dans l'état de dispersion du copolymère. Les objets sont d'autant plus courts que l'homopolystyrène est visqueux. Ceci est mis en évidence par l'observation de domaines de copolymère faiblement dispersés dans les mélanges avec les polystyrènes de faibles masses.

Un montage optique de mesure de la transparence a permis d'étudier la dynamique de séparation de phase de ces mélanges lors d'un recuit. Les mélanges avec 60% de copolymère sont plus transparents que ceux avec 40%. La vitesse de macroséparation est plus élevée à 240°C qu'à 180°C. Ainsi, la transparence est fonction de la composition du mélange et de la température de mise en œuvre. Pour maximiser la transparence, il convient donc de mettre en œuvre les objets à basse température. De plus, le refroidissement doit être très rapide pour limiter la coalescence et donc la perte de transparence. Ceci explique pourquoi ces mélanges ne sont pas adaptés à l'injection. Le cœur d'une pièce massive refroidira plus lentement que la surface. On aura alors un matériau inhomogène et plus opaque au cœur.

Enfin, les propriétés mécaniques des mélanges avec CGA, CGA+ et CA ont été évaluées par un test de traction à faible vitesse. L'allongement à la rupture présente une augmentation nette pour une fraction critique de copolymère qui dépend de l'architecture de ce dernier. Une courbe universelle est obtenue lorsque les résultats sont représentés en fonction de la fraction volumique de matériau fondue à la température du test. En se basant sur le profil de composition et les mesures de diffraction des rayons X des copolymères purs extrudés, l'état de dispersion est caractérisé par une épaisseur de ligaments entre les bouts de lamelle dispersés. Il semblerait que l'élongation à la rupture des mélanges avec CGA, CGA+ et CA soit reliée à cette épaisseur de ligament. Pour la géométrie des éprouvettes étudiées, les conditions de mise en œuvre et celles du test mécanique, les échantillons deviennent ductiles lorsque l'épaisseur de ligament est inférieure à 35nm.

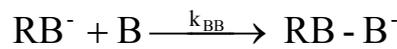
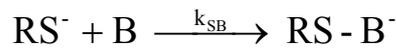
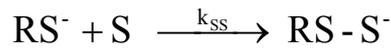
Le mélange du polystyrène avec des copolymères SBS permet d'augmenter la ductilité du polystyrène au détriment de sa rigidité. L'utilisation de copolymères comportant un gradient de composition permet d'augmenter le volume de mou tout en gardant un bon compromis ténacité/rigidité puisque le mou est plus dur.

Cette étude ouvre de nouvelles perspectives pour la prédiction des propriétés mécaniques des mélanges immiscibles copolymère/homopolymère. Le modèle de Kerner appliqué aux copolymères purs nous a permis de caractériser la phase molle du copolymère. Celle-ci n'étant pas perturbée lors du mélange avec un homopolystyrène industriel, il est possible de prédire les propriétés du mélange. Cette démarche peut être appliquée à d'autres matériaux ainsi que pour la prédiction d'autres propriétés liées aux caractéristiques de la phase dispersée.

Annexe II.A : Le modèle cinétique

Considérons une copolymérisation simultanée de monomères S et B. On appelle $[M]$ la concentration totale en monomères : $[M] = [S] + [B]$.

La vitesse de disparition de chaque monomère peut être exprimée à partir des 4 réactions de copolymérisation :



$$\text{Eq. h} \quad \frac{-d[S]}{dt} = k_{SS}[RS^-][S] + k_{BS}[RB^-][S]$$

$$\text{Eq. i} \quad \frac{-d[B]}{dt} = k_{BB}[RB^-][B] + k_{SB}[RS^-][B]$$

En assumant une concentration constante des espèces actives RS^- et RB^- , on a :

$$\text{Eq. j} \quad k_{BS}[RB^-][S] = k_{SB}[RS^-][B]$$

La composition instantanée en styrène du copolymère formé f_S^{inst} s'exprime par :

$$\text{Eq. k} \quad f_S^{inst} = \frac{d[S]}{d[S] + d[B]}$$

On définit les fractions molaires : $x_S = \frac{[S]}{[S] + [B]}$ et $x_B = \frac{[B]}{[S] + [B]}$.

En combinant Eq. h, Eq. i, Eq. j et Eq. k, on obtient :

$$\text{Eq. l} \quad f_S^{inst} = \frac{x_S(r_S x_S + x_B)}{r_S x_S^2 + 2x_S x_B + r_B x_B^2}$$

La conversion du mélange s'exprime par :

$$\text{Eq. m} \quad p = 1 - \frac{[M]}{[M]^0}$$

où $[M]^0$ est la concentration initiale en monomères.

En dérivant Eq. m par rapport à p , on obtient $\frac{dp}{p} = 1 = -\frac{1}{[M]^0} \frac{d[M]}{dp}$, ce qui donne :

$$\text{Eq. n} \quad \frac{d[M]}{dp} = -[M]^0$$

En dérivant x_s par rapport à p , on a :

$$\text{Eq. o} \quad \frac{dx_s}{dp} = \frac{\frac{d[S]}{dp} \cdot [M] - [S] \cdot \frac{d[M]}{dp}}{[M]^2} = \frac{\frac{d[S]}{dp} - x_s \cdot \frac{d[M]}{dp}}{[M]}$$

En combinant Eq. n et Eq. k, on obtient l'équation différentielle :

$$\text{Eq. p} \quad \frac{dx_s}{dp} = \frac{x_s - f_s^{inst}}{1-p}$$

Avec la condition $x_s(p=0) = x_s^0 = 1 - x_B^0$, l'intégration donne la solution implicite :

$$\text{Eq. q} \quad p = 1 - \frac{[M]}{[M]^0} = 1 - \left[\frac{x_B}{x_B^0} \right]^\alpha \left[\frac{x_s}{x_s^0} \right]^\beta \left[\frac{x_B^0 - x^*}{x_B - x^*} \right]^\gamma$$

où α , β , γ et x^* sont fonction de r_s et r_B ,

$$\alpha = \frac{r_s}{(1-r_s)}, \beta = \frac{r_B}{(1-r_B)}, \gamma = \frac{(1-r_s r_B)}{(1-r_s)(1-r_B)}, x^* = \frac{(1-r_s)}{(2-r_s-r_B)}$$

Pour une valeur de x_s , on a donc la conversion p correspondante et la fraction instantannée f_s^{inst} avec l'Eq. l.

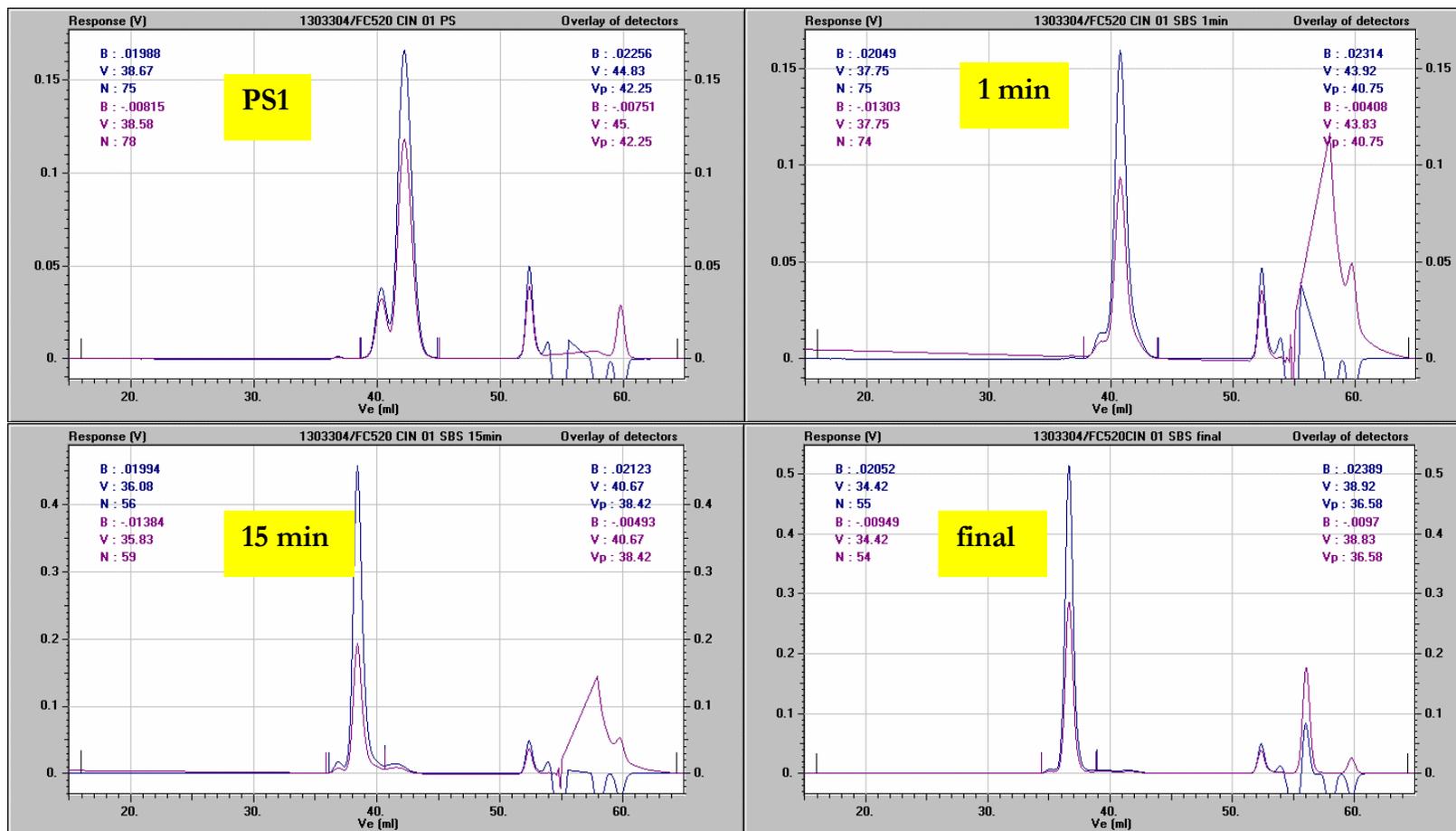
La fraction moyenne en styrène du copolymère f_s s'exprime alors par :

$$\text{Eq. r} \quad f_s = \frac{[M_s]^0 - [M_s]}{[M_s]^0 - [M_s] + [M_B]^0 - [M_B]}$$

En combinant Eq. m et Eq. r, on a :

$$\text{Eq. s} \quad f_s = \frac{x_s^0 - (1-p)x_s}{p}$$

Annexe II.B : Suivi de la copolymérisation par SEC



Les chromatogrammes présentent deux signaux : le signal du détecteur UV (rose) et celui du réfractomètre (bleu). PS1 correspond au prélèvement à la fin de la synthèse du bloc court S1. Le pic de faible intensité à bas volume d'éluion est celui des chaînes de masse double. La terminaison en présence d'air donne lieu à un couplage des chaînes avec doublement des masses. C'est donc un artefact dû à la méthode de prélèvement. On retrouve ce pic de haute masse sur tous les chromatogrammes. Un troisième pic est visible à haut volume d'éluion, il correspond à des chaînes de faible masse. Ce sont les chaînes courtes S1 terminées.

Détermination de la fraction massique de chaînes mortes en utilisant le signal du réfractomètre

La surface S du pic du réfractomètre est donnée par :

$$\text{Eq. t} \quad S = K \frac{dn}{dc} C$$

où C est la concentration du polymère en g/L et K une constante d'appareil.

Pour un copolymère SBS, on a :

$$\text{Eq. u} \quad \left. \frac{dn}{dc} \right)_{c_{copo}} = \left. \frac{dn}{dc} \right)_S w_{S,copo} + \left. \frac{dn}{dc} \right)_B w_{B,copo}$$

On considère que l'on a un mélange homopolystyrèneS1/copolymère avec $w_{S1} = x$ et $w_{copo} = 1 - x$. On a donc les relations :

$$\text{Eq. v} \quad w_S(RMN) = w_{S,copo}(1 - x) + x$$

$$w_B(RMN) = w_{B,copo}(1 - x)$$

où $w_S(RMN)$ est la composition globale en styrène du mélange homopolystyrèneS1/copolymère mesurée par RMN et $w_{S,copo}$ est la composition des chaînes de copolymère final.

On a alors :

$$w_{S,copo} = \frac{w_S(RMN) - x}{1 - x} \quad \text{et} \quad w_{B,copo} = \frac{w_B(RMN)}{1 - x}$$

Avec les relations :

$$S_{copo} = K \left. \frac{dn}{dc} \right)_{c_{copo}} (1 - x) \cdot C_{tot}$$

$$S_{S1} = K \left. \frac{dn}{dc} \right)_S x \cdot C_{tot}$$

En divisant, on obtient :

$$\frac{S_{copo}}{S_{S1}} = \frac{\left(\frac{dn}{dc}\right)_{copo} (1-x)}{\left(\frac{dn}{dc}\right)_S x} = \frac{\left[\left(\frac{dn}{dc}\right)_S w_{S,copo} + \left(\frac{dn}{dc}\right)_B w_{B,copo}\right] (1-x)}{\left(\frac{dn}{dc}\right)_S x}$$

$$\frac{S_{copo}}{S_{S1}} = \frac{\left[\left(\frac{dn}{dc}\right)_S \frac{w_S(RMN) - x}{1-x} + \left(\frac{dn}{dc}\right)_B \frac{w_B(RMN)}{1-x}\right] (1-x)}{\left(\frac{dn}{dc}\right)_S x} = \frac{\left[(w_S(RMN) - x) + w_B(RMN) \frac{\left(\frac{dn}{dc}\right)_B}{\left(\frac{dn}{dc}\right)_S} \right] (1-x)}{x}$$

Eq. w

$$x = \frac{w_S(RMN) + w_B(RMN) \frac{\left(\frac{dn}{dc}\right)_B}{\left(\frac{dn}{dc}\right)_S}}{\frac{S_{copo}}{S_{S1}} + 1}$$

On a les valeurs

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_S = 0,185$$

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_B = 0,115$$

La superposition des signaux du réfractomètre pour les prélèvements PS1, 1, 15 minutes et le copolymère final sont présentés sur la Figure F.

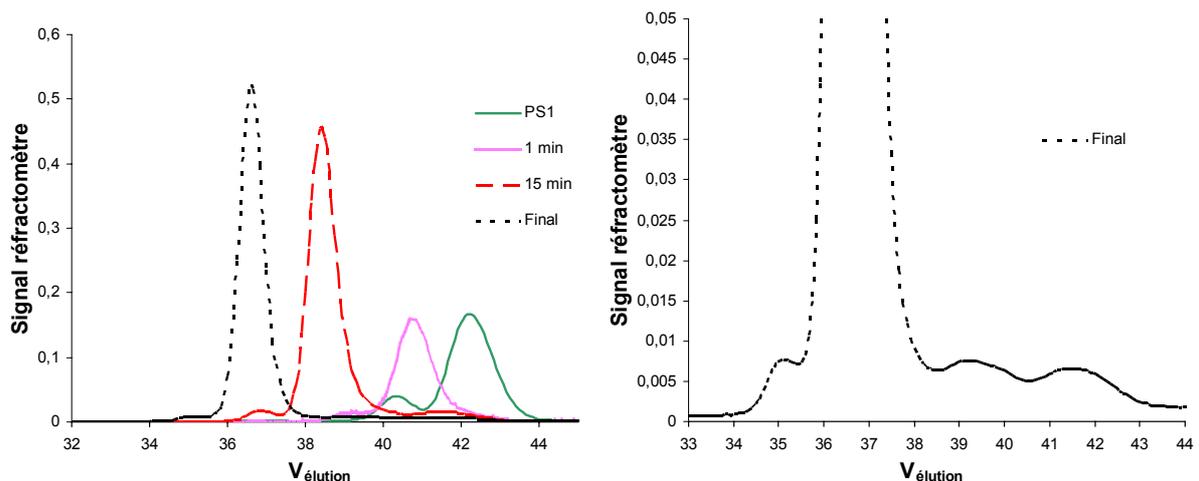


Figure F : (Gauche) Superposition des chromatogrammes des prélèvements PS1, 1, 15 minutes et du copolymère final. (Droite) Zoom sur le chromatogramme du copolymère final.

Le signal du réfractomètre est déconvolué en gaussiennes de la forme :

$$f(Ve) = A \cdot \exp\left(\frac{-(Ve - \mu)^2}{\sigma^2}\right)$$

où Ve est l'abscisse, μ est l'abscisse correspondant au

maximum du pic, A est l'amplitude (maximum du pic) et σ est l'écart type (largeur à mi-hauteur). Le paramètre ajustable pour chaque pic est σ . On minimise par la méthode des moindres carrés.

L'aire d'un pic S est donnée par : $Aire = S = A \cdot \sqrt{2\pi} \sigma$

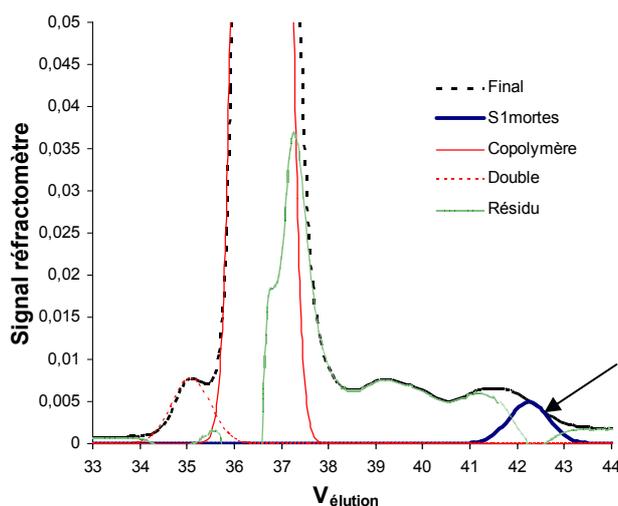


Figure G : Déconvolution du chromatogramme du copolymère final.

Le signal global (**Final**) est déconvolué en plusieurs courbes :

- une gaussienne correspondant aux chaînes mortes S1 (**S1 mortes**) indiquée par une flèche sur la Figure G,
- une gaussienne correspondant au copolymère final, c'est-à-dire aux chaînes terminées en fin de copolymérisation (**Copolymère**),
- une gaussienne correspondant aux masses doubles de ces mêmes chaînes (**Double**),
- une courbe correspondant aux chaînes terminées tout au long de la copolymérisation (**Résidu**). On a : **Résidu** = **Final** - **Copolymère** - **Double** - **S1mortes**.

Les chaînes mortes de la taille du bloc S1 ont un volume d'élué $Ve = 42,25mL$. En zoomant sur le signal du copolymère final, on distingue plusieurs pics à volume d'élué élevé qui correspondent à des chaînes terminées de faibles masses. Nous les avons

déconvoluées en 2 courbes, **S1 mortes** et **Résidu**. Pour le calcul rigoureux du pourcentage de chaînes mortes S1, il aurait fallu connaître la composition des chaînes correspondant à chaque volume d'élution de la courbe **Résidu**, ce qui n'est pas le cas. On considère que mis à part le pic à $V_e = 42,25mL$, les pic du **Résidu** correspondent à des chaînes ayant la même composition que le copolymère final. Avec cette approximation, on peut utiliser l'Eq. w pour calculer la fraction de chaînes mortes S1.

Le mélange est constitué des chaînes mortes de la taille du bloc S1, des chaînes mortes de taille intermédiaire et du copolymère final. On a $1 = w_{S1} + w_{copo} + w_{résidu}$.

On trouve à partir de l'Eq. w :

$$x = w_{S1} = 1,1\%$$

$$w_{résidu} = 11,6\%$$

$$w_{copo} = 87,3\%$$

Les chaînes mortes S1 sont terminées par des impuretés rapides alors que les chaînes du résidu le sont par des impuretés lentes. D'après ce calcul très approximatif, il semblerait qu'il y ait davantage d'impuretés lentes.

Annexe IV.A : Extrusion du film CGA évaporé/recuit

Le film évaporé/recuit CGA présentant une morphologie lamellaire avec ordre à grande distance est extrudé 3 minutes à 180°C. Les morphologie des granulés extrudés et du film évaporé/recuit puis extrudé sont présentées sur la Figure H.

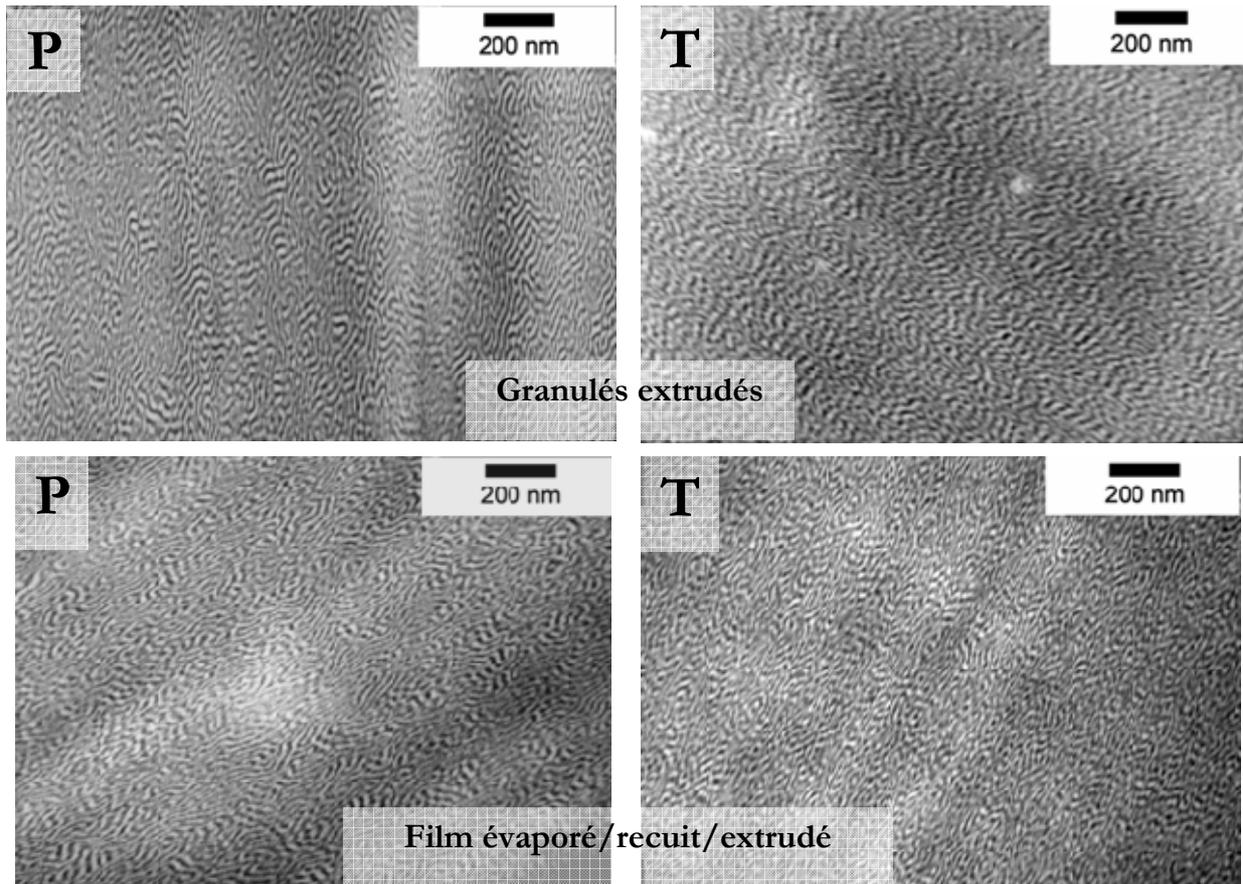


Figure H : Clichés TEM. Morphologies des joncs obtenus après extrusion 3 minutes à 180°C des granulés et du film évaporé/recuit. $v=60\text{tr/min}$. (Gauche) Coupe P, (Droite) Coupe T. Marquage OsO_4 .

On retrouve la morphologie des granulés extrudés. Le cisaillement en température détruit donc la structure ordonnée lamellaire. On obtient une structure lamellaire désordonnée sans ordre à longue distance.

Concernant les températures de transition vitreuse, le recuit 48 heures à 180°C après l'évaporation de solvant ne semble pas dégrader le matériau puisque les températures de transition vitreuse et les spectres thermomécaniques de l'extrudé et de l'évaporé/recuit/extrudé sont pratiquement les mêmes comme l'indique la superposition des spectres de DMA de la Figure I.

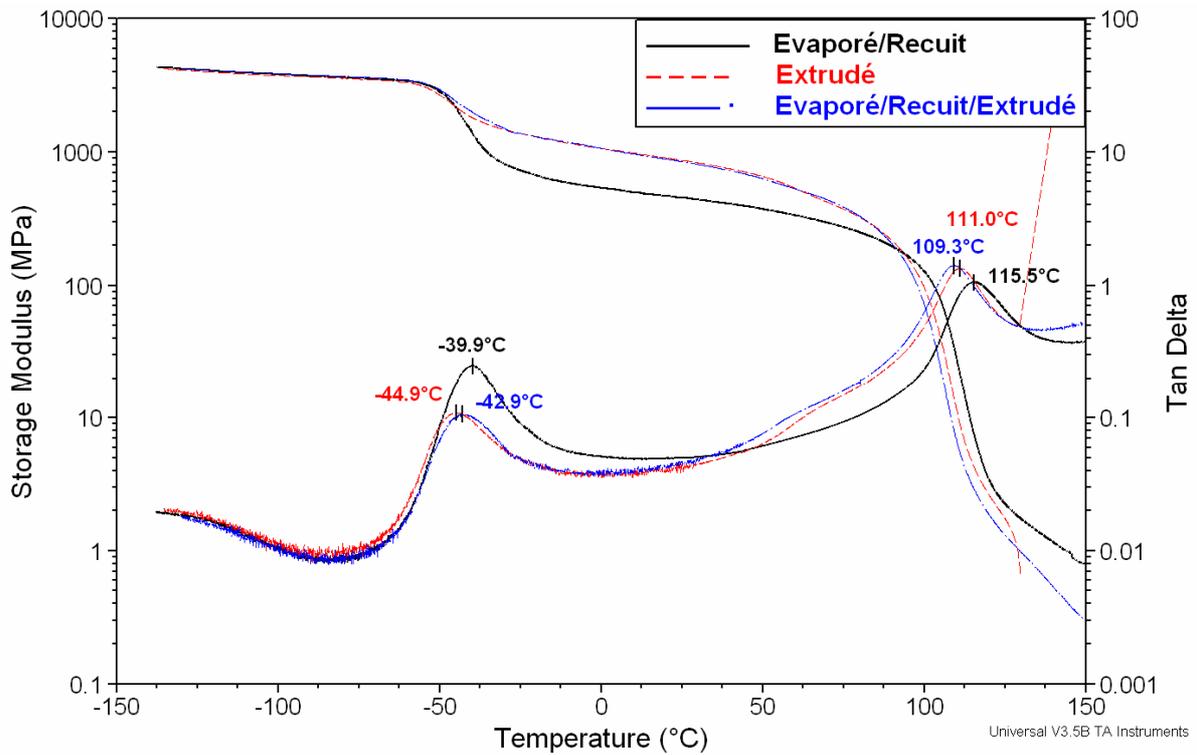


Figure I : Spectres thermomécaniques du copolymère CGA évaporé/recuit (ligne pleine noire), extrudé (ligne tirets rouges), évaporé/recuit/extrudé (ligne point bleue).

Annexe IV.B : Applicabilité du modèle de Kerner

Afin de déterminer si le modèle de Kerner est applicable aux morphologies des copolymères obtenus par évaporation/recuit ou par extrusion, nous comparons les modules des spectres thermomécaniques avant et après la T_g de chaque grade. A $T_1=T_g-30^\circ\text{C}$, toute la structure est rigide, et à $T_2=T_g+30^\circ\text{C}$, une fraction w_{mou} a fondu. On évalue cette fraction en utilisant la relation de Gordon-Taylor (Eq. 4-8 et Eq. 4-9).

En effet, en comparant la T_g mesurée avec la T_g du butadiène pur (Tableau 4-1), la fraction de styrène incorporée dans la phase molle $w_{S,mou}$ est déterminée. On considère que tout le butadiène a fondu à la T_g de la phase molle, il est alors possible d'exprimer la fraction de styrène contenue dans la phase molle par rapport à la masse totale du copolymère $w_{S,mou}^{mtot}$:

$$\text{Eq. x} \quad w_{S,mou}^{mtot} = w_B \frac{w_{S,mou}}{1 - w_{S,mou}}$$

La fraction massique totale ayant fondue s'exprime alors par :

$$\text{Eq. y} \quad w_{mou} = w_{S,mou}^{mtot} + w_B$$

que l'on convertie en fraction volumique ϕ_{mou} .

On trace alors pour chaque échantillon $\frac{E^*(T_g+30)}{E^*(T_g-30)} = f(\phi_{mou})$ ($E^*(T_g-30)$ est assimilé au module de la matrice rigide). Si le modèle de Kerner est applicable, cette courbe devrait

$$\text{être proche de la relation de Kerner } \frac{E^*}{E_m^*} = \frac{(1-\Phi)}{(1+\alpha.\Phi)}.$$

La Figure J présente la courbe correspondant à la relation de Kerner ainsi que tous les points $\frac{E^*(T_g+30)}{E^*(T_g-30)} = f(\phi_{mou})$ correspondant aux copolymères modèles évaporés/recuits ou extrudés. Les points supplémentaires correspondent à des grades industriels de copolymères SBS à gradient de composition.

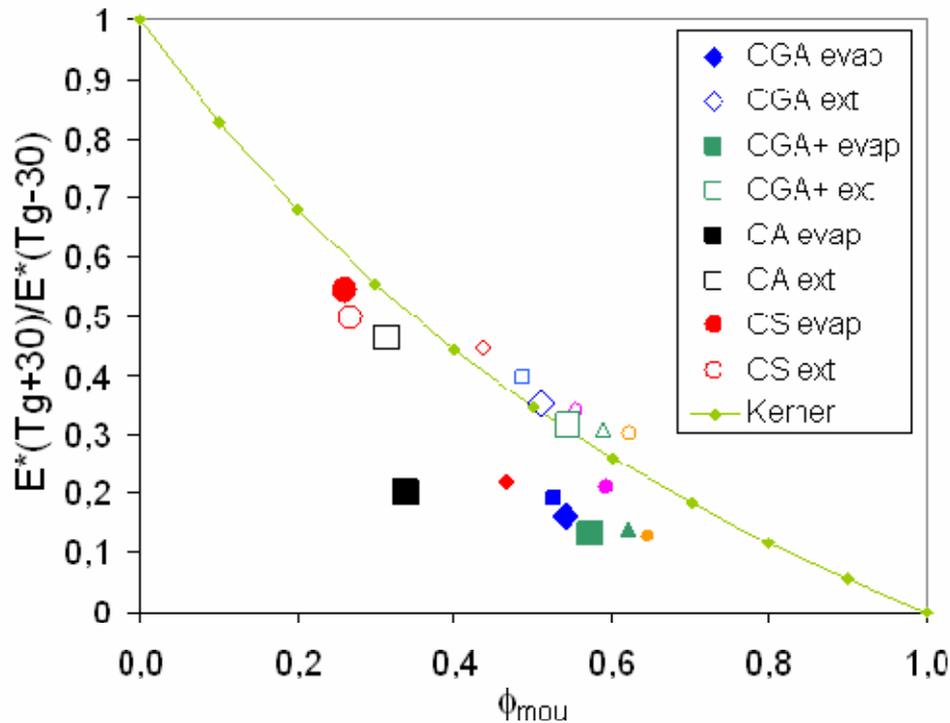


Figure J : Comparaison entre la relation de Kerner (courbe verte) et le rapport des modules avant et après $T_{g_{mou}}$ en fonction de la fraction de mou qui fond à $T_{g_{mou}}$ évaluée par la relation de Gordon-Taylor. Figures pleines : films évaporés/recuits, figures vides : films extrudés/pressés. Les points supplémentaires non décrits dans la légende sont des grades industriels.

Tous les grades extrudés suivent sensiblement la relation de Kerner. CA et CS ont une morphologie bicontinue. CGA, CGA+ ont une morphologie lamellaire sans ordre à longue distance proche de la morphologie bicontinue de CA. Les échantillons évaporés/recuits ne suivent pas du tout la relation de Kerner excepté CS. La morphologie d'équilibre est cylindrique ce qui correspond à une dispersion de cylindres mous dans une matrice rigide.

Le modèle de Kerner est donc applicable sur les échantillons présentant une morphologie dans laquelle la phase rigide est continue.

Annexe IV.C : Traction des éprouvettes injectées des copolymères purs

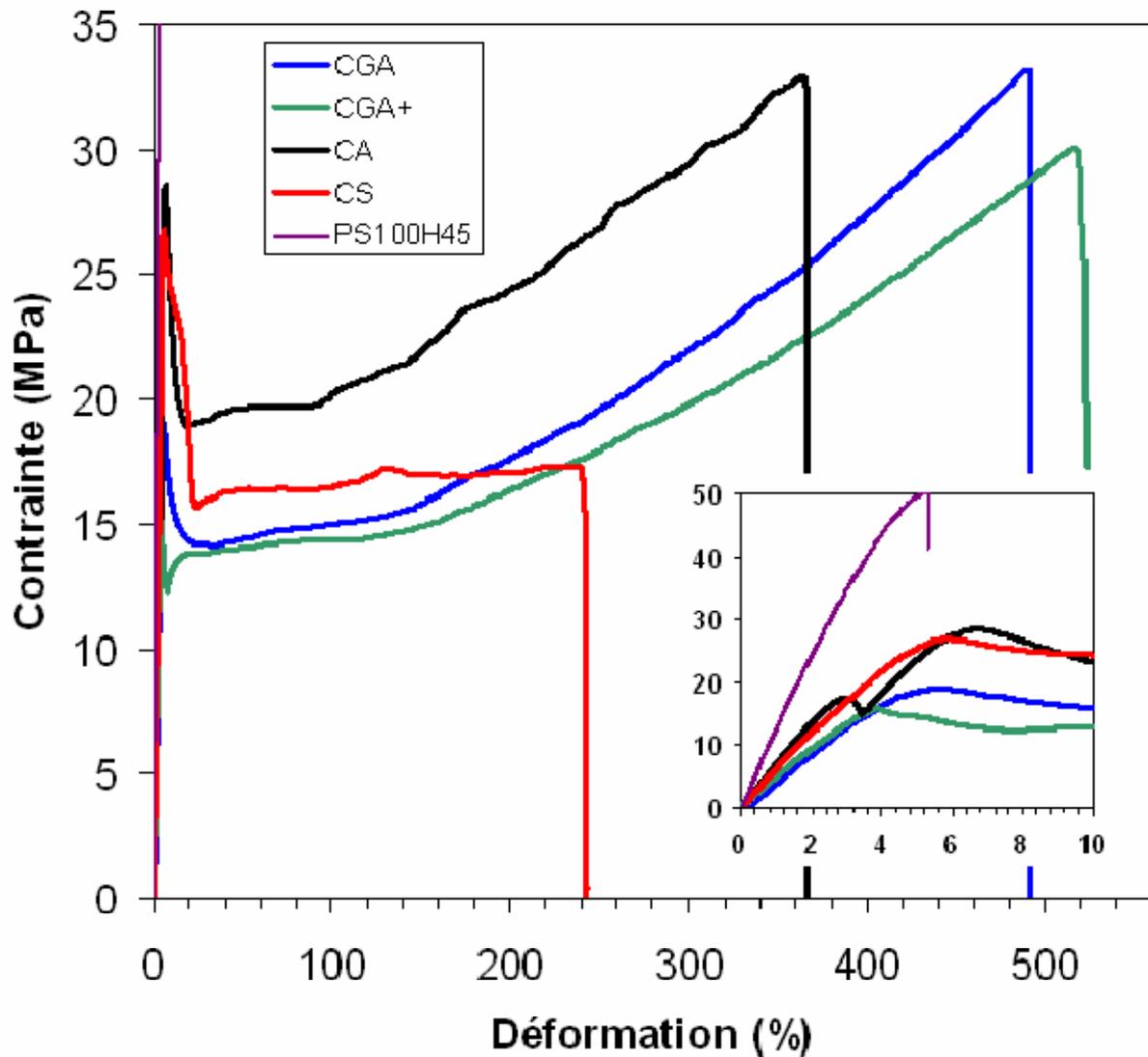


Figure K : Courbes contrainte/déformation des éprouvettes injectées des copolymères purs et du polystyrène PS100H45. Mesures à température ambiante et $v=10\text{mm/min}$.

Annexe V.A : Morphologies des mélanges CA et CS/homopolystyrènes extrudés 3 minutes à 180°C

Mélanges avec CA

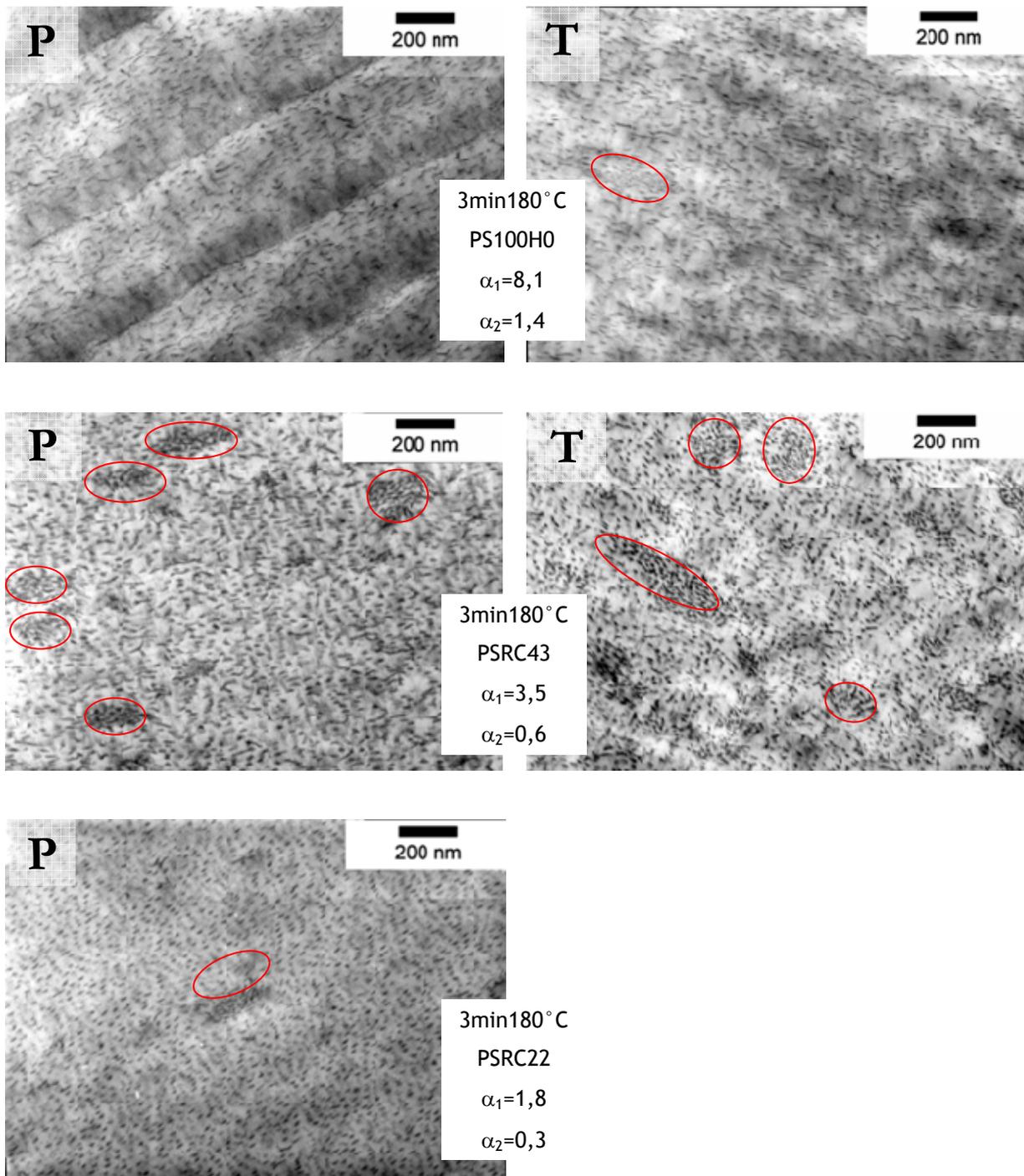


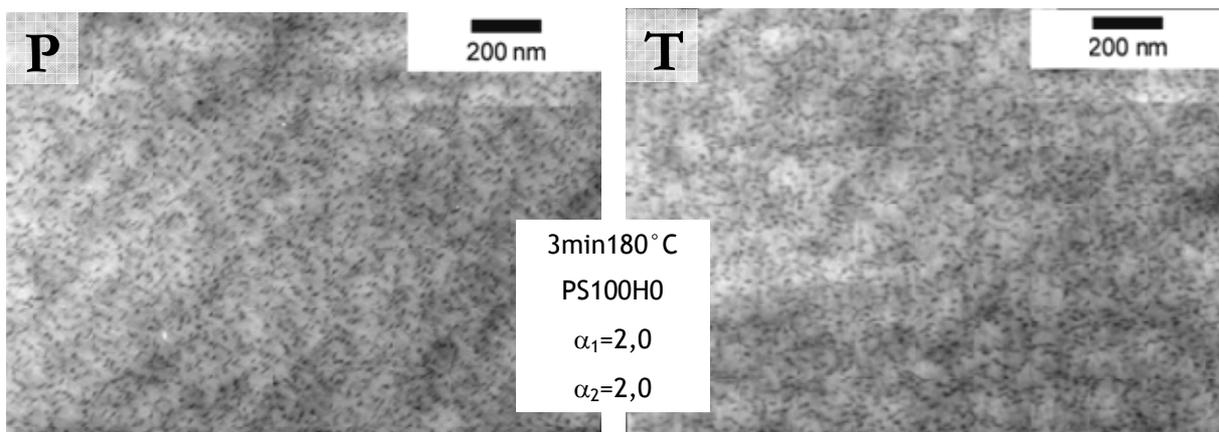
Figure L : Clichés TEM. Mélanges 40/60 CA/PS extrudés 3 minutes à 180°C. Coupes P et T. Marquage OsO₄.

⇒ Les clichés TEM du mélange CA/PS100H0 présentent des objets longs et courts ($12 < \text{longueur} < 80 \text{ nm}$, $5 < \text{épaisseur} < 7 \text{ nm}$) en coupe P et T. On observe une morphologie similaire avec PSRC116. Les objets dispersés seraient des petits plans lamellaires, des cylindres et des sphères. Les lignes parallèles observées en coupe P sont des artefacts dus à la coupe. Les objets sont plus courts que le mélange CGA/PS100H0. A l'équilibre thermodynamique, CA est plus miscible que CGA avec l'homopolystyrène. Ceci est confirmé sous cisaillement puisque la taille des objets diminue.

⇒ En mélange avec PSRC43, la taille des objets diminue encore. En coupe P, la longueur des objets varie entre 16 et 60 nm. En coupe T, la plupart des objets sont sphériques ($10 < \text{diamètre} < 20 \text{ nm}$). De nombreux domaines de copolymère non dispersé (indiqués par des cercles rouges) sont visibles sur les clichés de ce mélange. Il serait intéressant d'extruder ce mélange pendant un temps plus long pour voir si la dispersion est plus homogène.

⇒ Avec PSRC22, une dispersion d'objets sphériques et cylindriques ($10 < \text{longueur} < 30 \text{ nm}$, $5 < \text{épaisseur} < 10 \text{ nm}$) est observée. A l'équilibre, CA est totalement miscible avec PSRC22 et se structure en micelles sphériques.

Mélanges avec CS



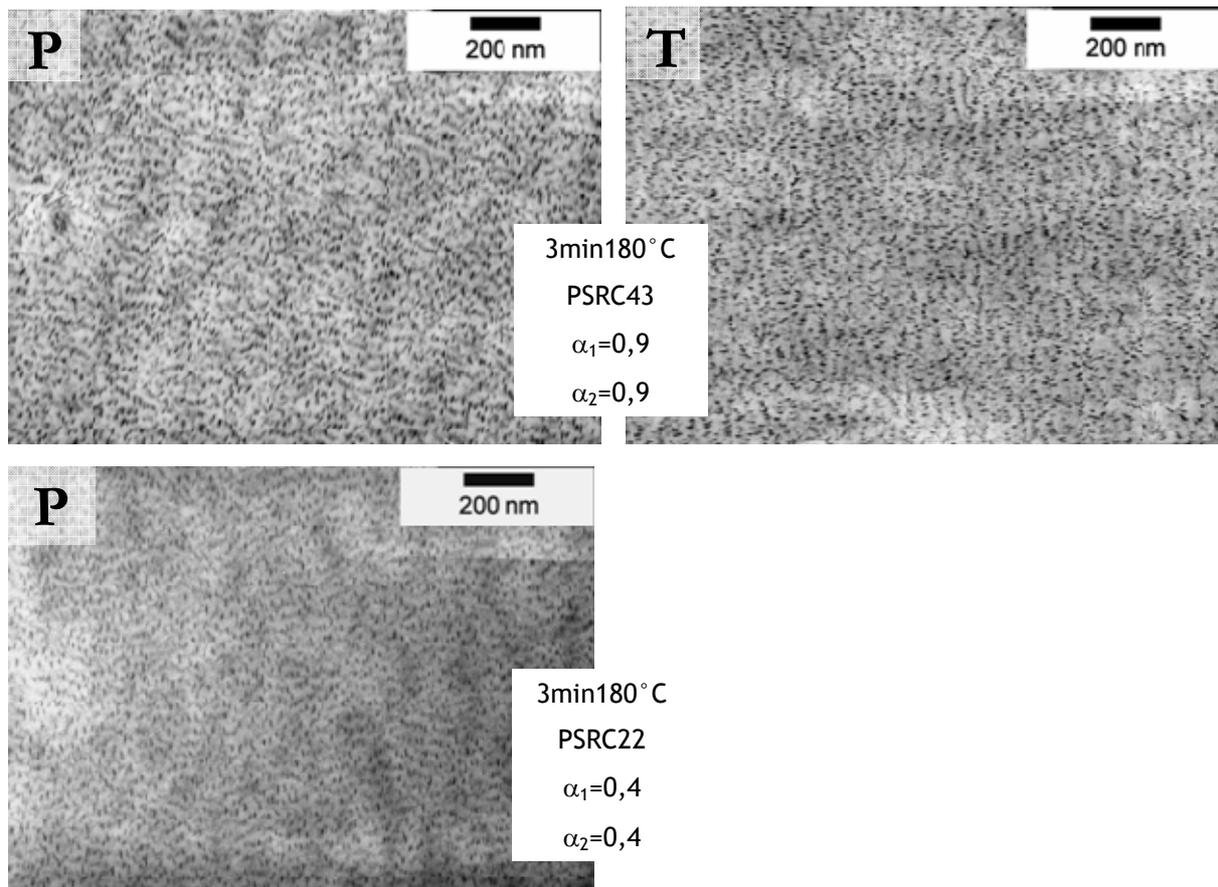


Figure M : Clichés TEM. Mélanges 40/60 CS/PS extrudés 3 minutes à 180°C. Coupes P et T. Marquage OsO₄.

Quelle que soit la taille de l'homopolystyrène, le copolymère se disperse sous forme de micelles sphériques et cylindriques. Pour chaque mélange, on mesure :

PS100H0 : $15 < \text{longueur} < 30 \text{ nm}$, $5 < \text{épaisseur} < 7 \text{ nm}$

PSRC43 : $15 < \text{longueur} < 20 \text{ nm}$, $5 < \text{épaisseur} < 7 \text{ nm}$

PSRC22 : $10 < \text{longueur} < 20 \text{ nm}$, $5 < \text{épaisseur} < 7 \text{ nm}$

Il semblerait que les micelles s'étalent dans la direction de coupe. Ces valeurs ne sont donc pas représentatives.

Annexe V.B : Propriétés mécaniques des mélanges

Mélanges CGA+/PS100H45

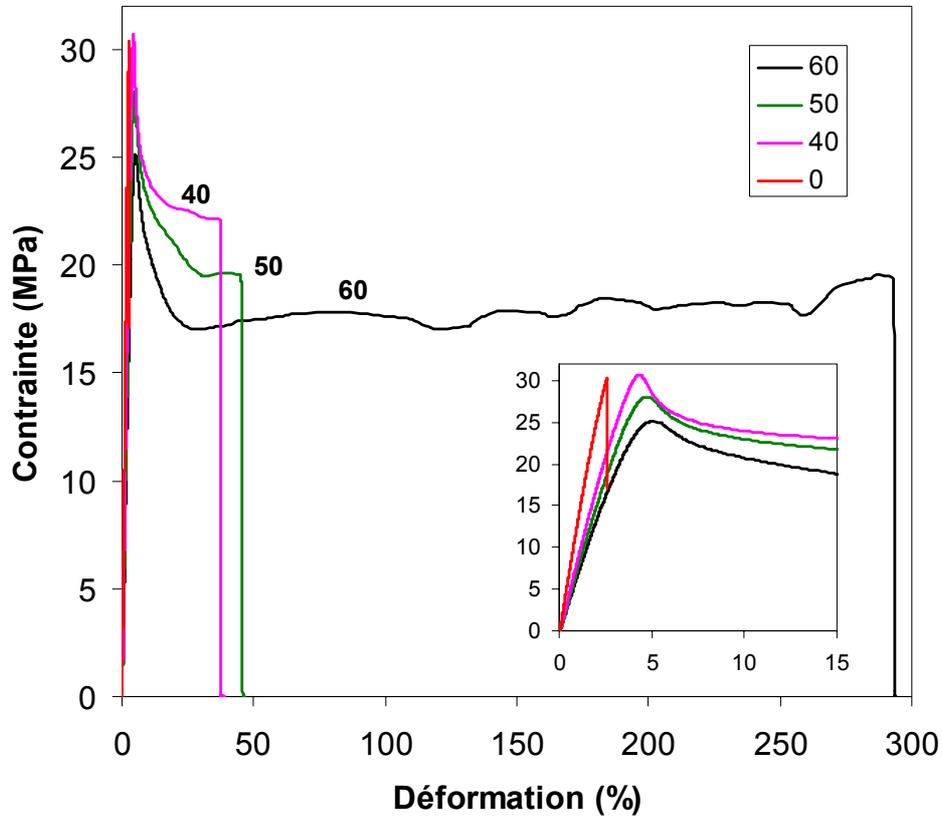
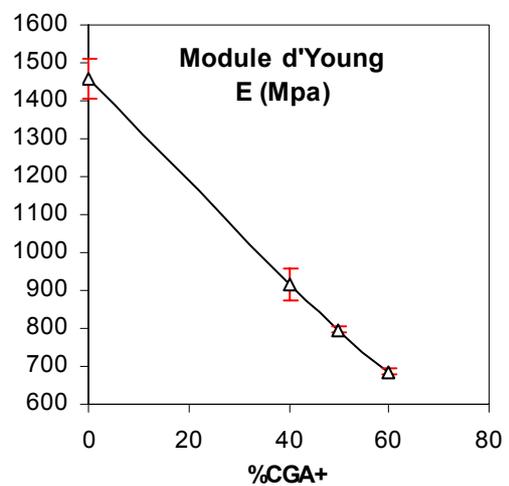
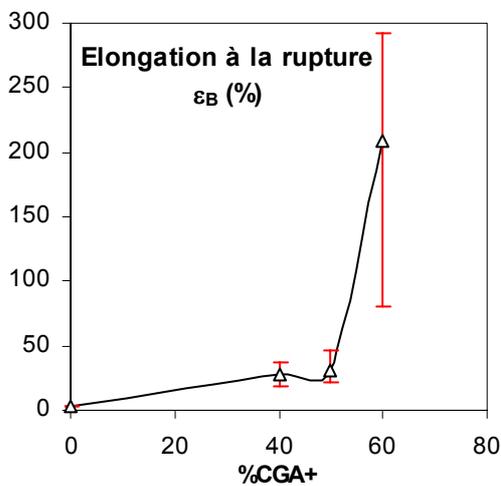


Figure N : (Ci-dessus) Courbes contrainte/déformation des éprouvettes découpées sur des films d'épaisseur 0,7mm obtenus par extrusion /pressage. Mélanges CGA+/PS100H45. Les mesures sont effectuées à température ambiante et $v=10\text{mm/min}$. (Ci-dessous) Evolution du module d'Young E et de l'élongation à la rupture ϵ_B en fonction de la fraction massique en copolymère du mélange. Les barres d'erreurs sont représentées.



Mélanges CA/PS100H45

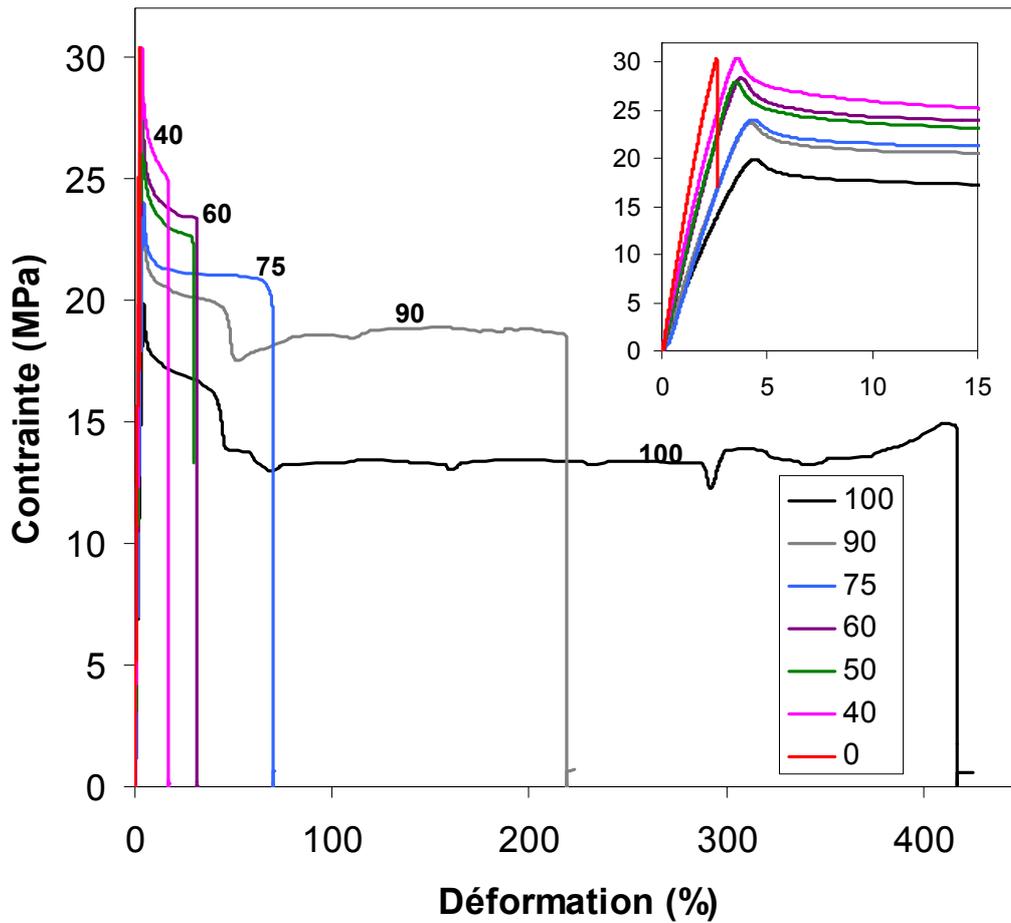
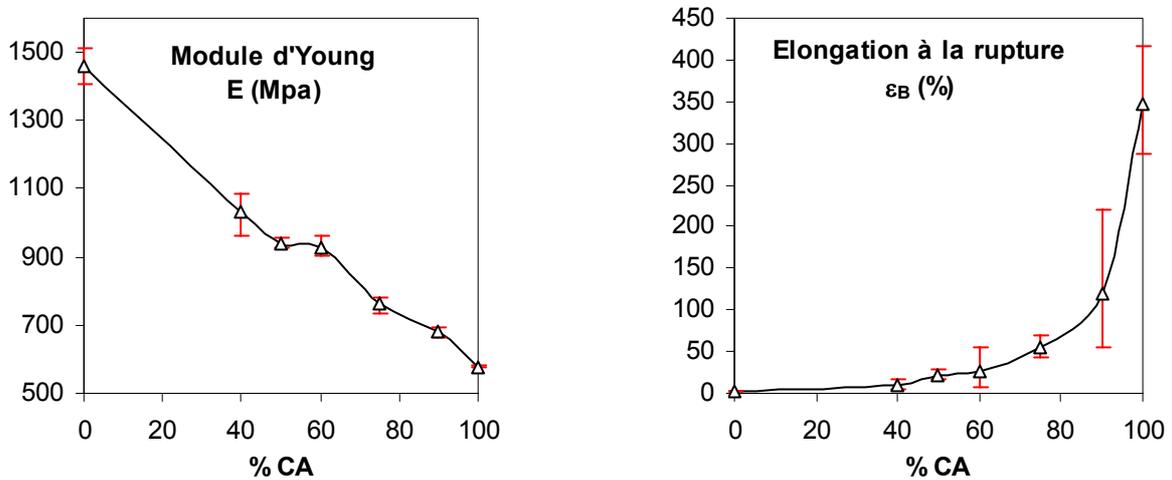


Figure O : (Ci-dessus) Courbes contrainte/déformation des éprouvettes découpées sur des films d'épaisseur 0,7mm obtenus par extrusion /pressage. Mélanges CA/PS100H45. Les mesures sont effectuées à température ambiante et $v=10\text{mm/min}$. (Ci-dessous) Evolution du module d'Young E et de l'élongation à la rupture ϵ_B en fonction de la fraction massique en copolymère du mélange. Les barres d'erreurs sont représentées.



RESUME

Cette étude porte sur le renforcement du polystyrène qui a un comportement fragile à température ambiante. Le mélange avec un copolymère styrène/butadiène à gradient de composition permet d'obtenir un matériau nanostructuré plus tenace, qui conserve sa transparence. Ces copolymères de type polystyrène-b-(polybutadiène-grad-polystyrène)-b-polystyrène (noté S1-(B/S)_{grad}-S2) sont synthétisés en deux étapes par voie anionique. L'asymétrie entre les blocs S1 et S2 et le gradient de composition ont une influence déterminante sur la structuration et les propriétés, en pur ou en mélange. Des synthèses modèles avec mesures de conversion ont permis de déterminer les rapports de réactivité de la synthèse et d'évaluer l'asymétrie et la forme du gradient composition. L'asymétrie est responsable d'un décalage du diagramme de phase vers des compositions plus riches en styrène. Par une modélisation des propriétés mécaniques aux faibles déformations, il est montré que le bloc gradient a pour effet d'élargir l'interphase et augmenter le volume de phase molle. Sous cisaillement, le mélange avec différents polystyrènes de haute masse donne des matériaux nanostructurés transparents malgré l'immiscibilité vérifiée de ces systèmes. La viscosité élevée de la matrice permet de disperser finement le copolymère. Le système est piégé dans un état hors équilibre lors du refroidissement. En traction, les mélanges présentent une augmentation nette de l'élongation à la rupture pour une fraction critique de copolymère qui dépend de l'architecture de ce dernier. Une courbe universelle est obtenue lorsque les propriétés mécaniques sont présentées en fonction de la fraction volumique fondue à la température du test.

MOTS CLES : Polystyrène, nanostructuration, renforcement, copolymère bloc styrène/butadiène, copolymère gradient, triblocs, synthèse anionique.

ABSTRACT

Polystyrene is a brittle material at room temperature. Blending with a styrene/butadiene tapered block copolymer produces a nanostructured material which is tough and transparent. These copolymers are formed by a two step anionic polymerization to give the following sequence, polystyrene-b-(polybutadiene-tap-polystyrene)-b-polystyrene, S1-(B/S)_{tap}-S2. Structuration and properties of pure copolymers and blends with polystyrene strongly depend on the asymmetry between S1 and S2 styrene blocks and the presence of the tapered block. The asymmetry and shape of the tapered profile have been determined by following the monomer conversion during model syntheses. The asymmetry is found to be responsible for a shift of the phase diagram towards higher styrene composition. Modelling the dynamic mechanical analysis of extruded copolymers has allowed us to validate the effect of the tapered block. It enlarges the interphase and increases the volume of soft phase. Blending with different high molecular weight polystyrenes under shear produces a transparent nanostructured material. The high viscosity of the matrix leads to a fine dispersion of the copolymer even if the components are immiscible. Upon cooling, the system is trapped in a non equilibrium state. In traction at room temperature, the strain at break of the blends increases abruptly at a critical volume fraction of copolymer, which varies with the molecular architecture of the latter. A universal curve is obtained when mechanical properties are presented as a function of the fraction of amount of soft phase.

KEY WORDS : Polystyrene, self assembly, toughening, styrene/butadiene block copolymers, tapered, tribloc, anionic synthesis.
