

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

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité “ Mécanique - Matériaux ”

présentée et soutenue publiquement par

Adrien BIRONEAU

le 14 décembre 2016

**Films multianocouches de polymères amorphes coextrudés :
élaboration, caractérisation et stabilité des nanocouches**

Directeur de thèse : **Gilles RÉGNIER**

Co-encadrement de la thèse : **Cyrille SOLLOGOUB et Guillaume MIQUELARD-GARNIER**

Jury

M. Yves GROHENS, Professeur, FRE 3744 IRDL, Université de Bretagne Sud

Mme Liliane LÉGER, Professeur, UMR 8502 LPS, Université Paris-Sud 11

M. Lionel FLANDIN, Professeur, UMR 5279 LEPMI, Université de Savoie

M. Thomas SALEZ, Chargé de recherche, UMR CNRS 7083 Gulliver, CNRS

M. Samuel DEVISME, Ingénieur R&D, CERDATO, ARKEMA

M. Gilles RÉGNIER, Professeur, UMR 8006 PIMM, Arts et Métiers Paris Tech

M. Cyrille SOLLOGOUB, Maître de conférences, UMR 8006 PIMM, CNAM

M. Guillaume MIQUELARD-GARNIER, Maître de conférences, UMR 8006 PIMM, CNAM

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

**T
H
È
S
E**

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement les membres du Jury pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail de thèse. Merci aux professeurs Liliane Léger et Lionel Flandin qui ont rapporté ces travaux de thèse avec attention et rigueur. Merci au professeur Yves Grohens pour avoir présidé ce jury de thèse. J'exprime ma sincère gratitude envers Thomas Salez pour avoir accepté d'examiner mon travail et pour ses remarques enrichissantes, et également envers Samuel Devisme qui a initié cette étude en collaboration avec la société Arkema et suivi mon travail tout au long de ce projet.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur Gilles Régnier pour ses remarques et conseils avisés. J'adresse mes plus sincères remerciements à mes encadrants Cyrille Sollogoub et Guillaume Miquelard-Garnier, qui m'ont guidé tout au long de ces trois années et qui m'ont fait confiance sur ce travail. Qu'ils soient remerciés pour les connaissances qu'ils m'ont transmis ; la précision, la rigueur et la motivation qu'ils m'ont insufflées ainsi que leur soutien dans la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie également tous les membres et partenaires du projet ISOCEL et plus particulièrement Clio Cocquet et Sylvain Bourrigaud pour leurs remarques enrichissantes et pour l'intérêt constant qu'ils ont portés à mon travail.

J'ai eu la chance et l'occasion de travailler au sein du laboratoire Matière molle aux interfaces du LPS à Orsay. Travailler au sein de cette équipe a été très enrichissant et toujours dans une ambiance chaleureuse. J'adresse particulièrement mes remerciements à Frédéric Restagno, Stéphanie Vuong et tous les membres du service Instru pour le temps et l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté pour réinstaller cette expérience d'étirage hors du commun.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes au sein du laboratoire PIMM pour leur accueil, leur soutien, leurs conseils et tous les moments conviviaux passés ensemble. Je pense plus particulièrement à :

- Alain Guinault pour son soutien, son expertise et ses conseils lors de la réalisation des essais en extrusion. Merci de m'avoir fait confiance,
- Anne Grandmontagne pour son aide précieuse lors de la réalisation des films. Je n'oublierai jamais nos discussions en zone d'extrusion,
- Sébastien Roland pour ses conseils précieux tout au long de ces 3 années et nos discussions interminables sur Games of Thrones,

- Justin Dirrenberger pour avoir amené son expertise dans la mise en place et la réalisation de l'étude VER et pour sa patience à m'expliquer le vaste monde de la statistique avec une pensée toute particulière pour la portée intégrale,
- Matthieu Gervais pour ses conseils et son expertise pour les analyses DSC et GPC,
- Paulo pour son assistance technique, ses conseils et sa bonne humeur contagieuse,
- Odile pour son soutien, son sourire et nos discussions décalées,
- Yakun, Safa, Karen et Jing, les « petites mains » qui ont participé à ce travail à travers leurs stages de master, en faisant face avec adversité à la platine chauffante cisaillante,
- Mario, Sofia et Gertrude : à toutes les heures passées ensemble dans des conditions de travaux parfois difficiles, à faire face aux péripéties et caprices des uns et des autres, mais sans qui ce travail de thèse n'aurait pu se faire.

Quant à ceux qui font partie de cette espèce en voie de disparition que l'on appelle thésards, je souhaiterais les remercier le plus chaleureusement possible car ce sont aussi eux qui ont fait de ces 3 ans une aventure inoubliable. Je retiens les discussions lors de nos pauses repas du « 3^{ème} service », les innombrables pauses café, chocolat, thé, goûter, et les mémorables moments passés aux afterwork du vendredi soir, séminaires externés et barbecues. Il n'y a, hélas, pas assez de place pour tous vous nommer, mais du fond du cœur merci ! Je garde une tendresse particulière pour mes co-bureaux, Alexandre, Tétiana et Clément ; ainsi que pour mes camarades de « promo » Emilie, Estève et Samira avec qui nous avons partagés nos humeurs, nos réussites et nos galères. En espérant vous revoir régulièrement pour d'interminables soirées à se remémorer toutes ces discussions et moments passés en salle de pause, salle de manips ou lors de conférences.

Pour finir, je vais basculer dans la sphère privée en remerciant du fond du cœur mes amis pour leur soutien et pour m'avoir obligé à sortir la tête du guidon avec nos repas et soirées interminables, vos visites ou encore vos invitations à venir vous voir aux quatre coins de la France.

Merci à ma famille pour leurs encouragements. Enfin, je suis très reconnaissant envers mes parents et mon petit frère à qui je dédie ce travail. Merci pour leur confiance, leur soutien moral sans faille et leurs encouragements à persévérer.

TABLE DES MATIERES

Remerciements	3
Introduction générale	7
Chapitre 1 Étude bibliographique	11
1 Fabrication de systèmes nanostructurés	13
2 Phénomènes de rupture et instabilités de couches dans le procédé de coextrusion multicouche	25
3 Autres études sur les instabilités interfaciales de polymères	36
4 Conclusion.....	53
Références.....	54
Chapitre 2 Élaboration et caractérisation de films multinanocouches obtenus à partir de polymères amorphes	65
1 Présentation des matériaux de l'étude	67
2 Le procédé de coextrusion multinanocouche	84
3 Caractérisation morphologique et structurale des films multinanocouches	91
4 Conclusion.....	97
Références.....	99
Chapitre 3 Effet des paramètres matériaux et procédés sur l'homogénéité des couches de films multicouches	103
Article 1: Effect of material and processing parameters on the regularity and homogeneity of microlayered films.....	106
1 Introduction	106
2 Experimental methods	108
3 Results and discussion	112
4 Conclusion.....	118
Références.....	119

Chapitre 4 Échantillonnage et évaluation de la morphologie des structures polymères multianocouches	121
1 Évaluation de la taille d'échantillon morphologique représentatif pour des structures polymères multianocouches	124
Article 2: Evaluation of morphological representative sample sizes for nanolayered polymer blends.....	124
2 Caractérisation morphologique des instabilités	145
3 Évaluation de la morphologie dans la direction longitudinale	148
 Chapitre 5 Existence d'une épaisseur critique dans les films coextrudés multianocouches.....	151
1 Existence d'une épaisseur de couche critique dans les films coextrudés multianocouches PS-PMMA	154
Article 3: Existence of a critical layer thickness in PS-PMMA coextruded nanolayered films	154
2 Étude du couple PS-PMMA sur une seconde ligne de coextrusion.....	184
3 Étude du couple PC-PMMA.....	187
 Chapitre 6 Compréhension des phénomènes via des expériences modèles	195
1 Étude du démouillage de films minces	198
2 Expérience d'étirage	215
3 Expérience de retrait	222
4 Conclusion	226
Références	227
 Conclusion générale et Perspectives.....	229
 Annexes	235

Introduction générale

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du programme R&D ISOCEL "Innovative Solar Cell" qui vise à mettre au point et à industrialiser de nouveaux matériaux polymères assurant les fonctions d'encapsulation et de protection pour de nouvelles générations de modules photovoltaïques intégrés au bâti. Elle s'inscrit plus spécifiquement dans un sous projet visant à développer de nouveaux films de protection en polymère présentant en particulier des performances barrières (aux gaz et à la vapeur d'eau) élevées.

Parmi les nombreux procédés industriels de mise en forme des polymères thermoplastiques, l'extrusion multicouche, qui permet de combiner les propriétés de plusieurs polymères, apparaît comme une solution pertinente pour obtenir les propriétés finales souhaitées. Une innovation récente de ce procédé consiste à « multiplier » (à l'aide d'éléments multiplicateurs de couches) les couches de façon à obtenir un film final composé de deux polymères disposés sous forme de plusieurs milliers de couches alternées dont les épaisseurs sont inférieures à la centaine de nanomètre. La structure stratifiée multinanocouche obtenue présente, pour certains couples de polymères judicieusement choisis, des propriétés (notamment barrières) améliorées, dues soit à des phénomènes interfaciaux, soit à des effets d'orientation et/ou de confinement. Il y a donc un intérêt majeur à atteindre l'échelle nanométrique pour l'épaisseur de ces couches. Néanmoins, lorsque les couches produites sont réduites en épaisseur et atteignent l'échelle nanométrique, des défauts peuvent apparaître, qui se traduisent par des irrégularités d'interface conduisant éventuellement à la rupture des couches. Il est clair que ces défauts, affectant l'uniformité et la continuité des couches créées, conduisent généralement à une perte des propriétés finales du film. Cependant, aucun mécanisme détaillé d'apparition de ces défauts et ces ruptures des couches pour ce procédé à ces échelles n'a été proposé.

Les objectifs de cette thèse sont donc tout d'abord de mettre en place une méthode permettant de caractériser finement ces structures stratifiées, puis d'améliorer, par une meilleure compréhension des mécanismes en jeu, la maîtrise du procédé de coextrusion multinanocouche afin d'atteindre des épaisseurs de couches intègres les plus petites possibles.

Dans le manuscrit, nous cherchons à répondre aux questions suivantes :

- Quels sont les mécanismes qui induisent ces instabilités et ces ruptures ? Dépendent-elles de paramètres liés au procédé ou aux matériaux ?

- Étant donné un couple de polymères, existe-t-il une épaisseur critique de couche en dessous de laquelle il serait impossible de descendre ? De quels paramètres dépendrait cette épaisseur critique ?

Ce mémoire va s'articuler autour de six chapitres.

Le **premier chapitre** est consacré à l'état de l'art sur le procédé de coextrusion multinanocouche. Il s'agira, dans un premier temps, de positionner le procédé de coextrusion dans le monde de la fabrication des systèmes nanostructurés et ses diverses applications. Dans un second temps, les études théoriques et expérimentales sur les défauts rencontrés dans le procédé de coextrusion multinanocouche seront présentées. Une part importante sera consacrée à la présentation des principaux résultats sur les mécanismes de déformation d'interfaces dans des écoulements multiphasiques, des phénomènes d'instabilité en coextrusion classique ou de démouillage de films minces de polymères, permettant d'apporter des éclairages sur les défauts observés dans notre procédé.

Le **second chapitre** a pour objectif de présenter l'ensemble des techniques expérimentales qui ont été mises en œuvre dans ce travail pour caractériser les polymères utilisés ainsi que les films multinanocouches produits. On présentera également la ligne de coextrusion du laboratoire et la démarche expérimentale suivie dans la fabrication des films produits dans le cadre de cette étude.

Le **troisième chapitre** se focalise plus particulièrement sur l'effet de différents paramètres procédés et matériaux sur l'homogénéité des structures à l'échelle micrométrique, dans le but de déterminer les conditions conduisant aux structures les plus régulières et homogènes à cette échelle (*).

Le **quatrième chapitre** s'attache à mettre en place une démarche statistique et quantitative pour caractériser l'épaisseur moyenne des couches obtenues, ainsi que la distribution d'épaisseur et la stabilité des couches, lorsque le nombre de couches devient très élevé (supérieur au millier) (*).

Le **cinquième chapitre** est consacré à l'étude de la stabilité des couches à l'échelle nanométrique en faisant varier de manière systématique les paramètres procédés afin de mettre en évidence, pour un couple donné de polymère, l'existence d'une épaisseur critique en dessous de laquelle les couches rompent. Il s'agira, à la lumière de mécanismes déjà existants, d'émettre des hypothèses pour expliquer les causes de ces ruptures et l'existence de cette épaisseur critique (*).

Enfin, le **dernier chapitre** présente la mise en place de protocoles expérimentaux et les résultats préliminaires d'études sur des expériences modèles permettant d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes et phénomènes susceptibles de se produire à différentes étapes du procédé et discutés dans la partie précédente.

() Ces parties sont présentées sous forme de chapitres construits autour d'un article, rédigé en anglais, déjà publié ou destiné à être soumis dans une revue à comité de lecture.*

Chapitre 1

Étude bibliographique

Ce premier chapitre a pour objet de faire l'état de l'art sur le procédé de coextrusion multinanocouche. Ce chapitre débutera par présenter la position du procédé de coextrusion dans le monde de la fabrication des systèmes nanostructurés et ses diverses applications. Au cours de la seconde partie de ce chapitre les études théoriques et expérimentales sur les défauts rencontrés dans le procédé de coextrusion multinanocouche, tels que des inhomogénéités d'épaisseurs, ruptures de couches ou instabilités, seront présentées. Au regard de la morphologie de ces défauts, il apparaît intéressant de faire l'analogie avec des déformations d'interfaces dans des écoulements multiphasiques, des phénomènes d'instabilités en coextrusion classique ou de rupture de films minces de polymères. Une part importante de cette seconde partie sera consacrée à la présentation des principaux résultats de ces différentes études.

SOMMAIRE

1	Fabrication de systèmes nanostructurés	13
1.1	Approche ascendante	13
1.2	Approche descendante	14
1.2.1	La coextrusion d'un film de quelques couches... ..	14
1.2.2	...à plus d'une centaine de couches alternées	15
1.3	Applications du procédé de coextrusion multianocouche	18
1.3.1	Propriétés optiques.....	19
1.3.2	Propriétés barrières	20
1.3.3	Étude des interphases.....	21
1.3.4	Autres propriétés	23
2	Phénomènes de rupture et instabilités de couches dans le procédé de coextrusion multicouche	25
2.1	Description des phénomènes	25
2.2	Optimisation de l'uniformité des couches.....	28
2.2.1	Dans les systèmes biphasiques	28
2.2.2	Dans les systèmes multicouches.....	29
2.3	Ruptures de films dans le procédé multianocouche	33
3	Autres études sur les instabilités interfaciales de polymères	36
3.1	Instabilité dans le procédé de coextrusion « classique »	36
3.2	Mélanges immiscibles de polymères	39
3.2.1	Mélanges miscibles et immiscibles.....	39
3.2.2	Morphologies de mélange.....	41
3.2.3	Rupture de films dans la formation des morphologies de mélange	42
3.3	Démouillage et rupture de films minces	43
3.3.1	Généralités sur le démouillage	43
3.3.2	Présentation des phénomènes de rupture de films minces	51
4	Conclusion.....	53
	Références.....	54

1 Fabrication de systèmes nanostructurés

Une vaste gamme de structures multicouches, d'architecture à différentes échelles optimales pour les fonctions requises, sont présentes dans la nature et peuvent servir de modèle pour la création de nouveaux matériaux [1], [2]. Ces matériaux hiérarchisés présentent des propriétés uniques découlant de la combinaison d'effets multi-échelle (plusieurs mécanismes à différentes échelles), d'architecture des systèmes et d'effets interfaciaux [3]–[6]. Parmi les nombreux exemples on peut citer les ailes de papillons dont la couleur dépend de la structure des écailles [1], la nacre qui présente une forte rigidité [2], [4]–[6] ou encore le bois qui possède d'excellentes propriétés mécaniques [2], [5].

Un fort intérêt industriel est apparu récemment concernant l'élaboration de matériaux nanostructurés en se fondant sur des concepts similaires. Dans le domaine des matériaux polymères, le développement de telles structures présentant des propriétés améliorées résultant de la synergie entre deux ou plusieurs constituants, peut être traité via différentes approches [7]. De nombreuses tentatives ont été faites en synthétisant de nouvelles macromolécules ou en changeant leur composition chimique pour former des systèmes « auto-assemblés ». Les structures peuvent également être induites ou modifiées par des techniques de post-traitement. Cette approche est alors de type ascendant, ou « bottom-up ». Par ailleurs, les procédés de mise en œuvre et de mélange des polymères tels que la coextrusion apparaissent comme une autre voie afin d'obtenir des structures micro ou nanométrique à partir de l'échelle macroscopique [8]. Cette approche est alors de type descendant, dite « top-down ». Les deux approches seront détaillées dans les paragraphes suivants.

1.1 Approche ascendante

Dès les années 30, la technique de Langmuir-Blodgett (LB) permet la fabrication de couches minces de polymères [9], [10]. Le principe consiste à dissoudre une molécule amphiphile dans un solvant volatil puis à l'étaler sur une interface eau/air pour former une monocouche dite de Langmuir. Le film de LB est ensuite obtenu en plongeant un substrat à travers l'interface un certain nombre de fois. A chaque passage à travers l'interface, une nouvelle couche vient s'ajouter sur la précédente, du fait du caractère amphiphile de la molécule. Il est ainsi possible d'obtenir des systèmes multicouches et structurés de 3 à 7 couches de taille nanométrique [11].

Cette technique présente cependant un certain nombre d'inconvénients (produits amphiphiles uniquement, matériel coûteux, peu adaptée pour une production à grande échelle). C'est pourquoi s'est développée au début des années 90 la technique couche-par couche (LbL pour layer-by-layer) moins coûteuse et plus versatile [12]–[14]. Le principe réside en l'adsorption successive, en solution, de couches de polymères grâce à l'attraction électrostatique entre molécules chargées. La construction de la structure multicouche, de 35 à plus de 100 couches d'épaisseur nanométrique, s'effectue en immergeant un substrat fonctionnalisé dans une solution ionique et cationique, alternativement. Via cette technique, il est possible d'obtenir des structures versatiles constituées de plus de deux molécules différentes (A, B et C par exemple) et de nature différentes (bipolaires, polyélectrolytes, ...). Cette méthode présente un fort intérêt dans le domaine des membranes, des systèmes transporteurs de médicaments ou des capteurs ultrasensibles [15]; mais elle reste néanmoins peu adaptée à une production à grande échelle.

1.2 Approche descendante

Il est également possible de fabriquer des systèmes structurés via les procédés de mélange, de transformation et de mise en forme des polymères, donc une approche descendante, ou « top-down ». L'intérêt de cette approche, par rapport à l'approche ascendante, réside dans la non-utilisation de solvants, dans la capacité à pouvoir en théorie utiliser un très grand nombre de polymères thermoplastiques, ainsi que la possibilité d'une industrialisation à grande échelle. Parmi ces procédés, il est possible de citer le procédé d'extrusion bivis (permettant d'obtenir un très grand nombre de morphologies de mélange [16]), le procédé d'extrusion-couchage (consistant à appliquer en continu une couche de polymère fondu sur un substrat [17], [18]) ou le procédé de coextrusion (formant une structure en couches alternées constitué de deux ou plusieurs polymères). Ce dernier procédé est plus détaillé dans la suite de cette partie.

1.2.1 La coextrusion d'un film de quelques couches...

Le procédé de coextrusion multicouche est un procédé continu qui permet en une seule étape de combiner 2 à 5 matériaux différents dans une filière ou bloc de répartition afin d'obtenir des films constitués de plusieurs couches alternées. Il est ainsi possible d'obtenir un film micrométrique constitué de 2 à 11 couches (de taille millimétrique ou d'une centaine de microns) et qui possède les propriétés de chacun des polymères utilisés [19], [20]. Dans le cas des applications packaging et d'emballages, par exemple, il est possible d'obtenir des films

flexibles ou semi-rigides thermosoudables présentant d'excellentes propriétés en termes de résistance chimique, dureté, propriétés barrières, mise en forme et esthétique. Ce procédé évite les coûts importants et les complexités de réalisation rencontrés lors de la réalisation d'un film obtenu via le procédé de lamination, où les plis sont obtenus individuellement, apprêtés, enduits et laminés. La coextrusion multicouche est une technique versatile permettant un certain degré de liberté dans le design des structures ainsi qu'un contrôle sur les épaisseurs de couches et la localisation des différents polymères. Cependant, ce procédé « traditionnel » ne permet d'obtenir que des structures à l'échelle milli- ou micrométrique et n'est pas adapté à l'obtention de systèmes structurés à l'échelle submicro- et nanométrique.

1.2.2 ...à plus d'une centaine de couches alternées

A partir des années 60, des innovations technologiques du procédé de coextrusion ont permis d'obtenir une structure composée de plusieurs centaines voire milliers de couches alternées dont l'épaisseur des couches est contrôlée et à des échelles submicro- et nanométrique. Schrenk [8] a tout d'abord développé une nouvelle génération de blocs de répartition (feedblock) qui permet d'obtenir directement la structure multicouche. Dans cet outil, montré sur la Figure 1-1, deux flux de polymères A et B à l'état fondu rentrent en opposition. Chacun des flux est subdivisé en plusieurs sous-flux par deux peignes imbriqués. Les peignes distribuent les flux dans une cavité centrale de manière à créer directement la structure multicouche. En plus d'obtenir des structures avec des couches uniformes, la géométrie de ce type de bloc d'alimentation permet une modification facile des épaisseurs de couches. La géométrie du peigne d'assemblage peut également être modifiée afin de créer un gradient d'épaisseur de couches discrétisé le long du peigne [21] et ainsi avoir un gradient de propriétés dans notre structure multicouche.

Cependant, ces blocs de répartition sont généralement complexes, difficiles à fabriquer, extrêmement onéreux et peu versatiles. A partir des années 70, un certain nombre de brevets [22]–[25], présentent une nouvelle voie, plus versatile, pour coextruder un nombre élevé de couches basé sur le couplage entre le procédé de coextrusion « classique » et la combinaison en série d'éléments de mélange (type mélangeur statique). Ces éléments sont plus simples à utiliser et moins coûteux que les systèmes présentés précédemment. Les premiers designs de mélangeurs statique ont été décrits par Sluijters (1962) [24] et Tollar (1966) [23]. Le mélangeur statique auquel on s'intéressera dans notre étude est illustré sur la Figure 1-2.

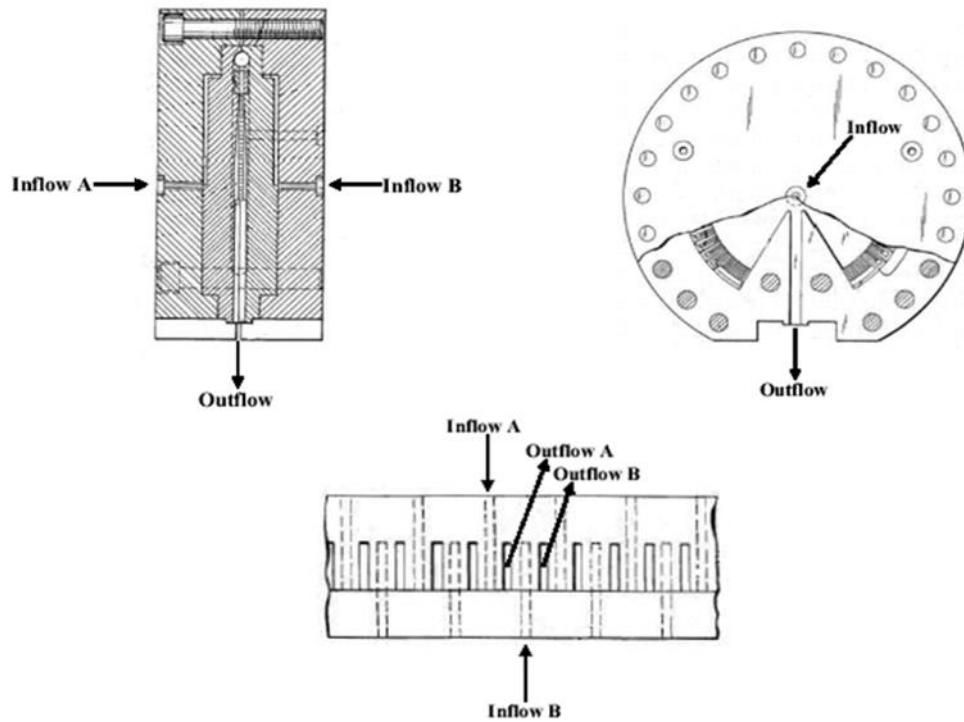


Figure 1-1. Système multiplicateur de couche proposé par Schrenk [8].

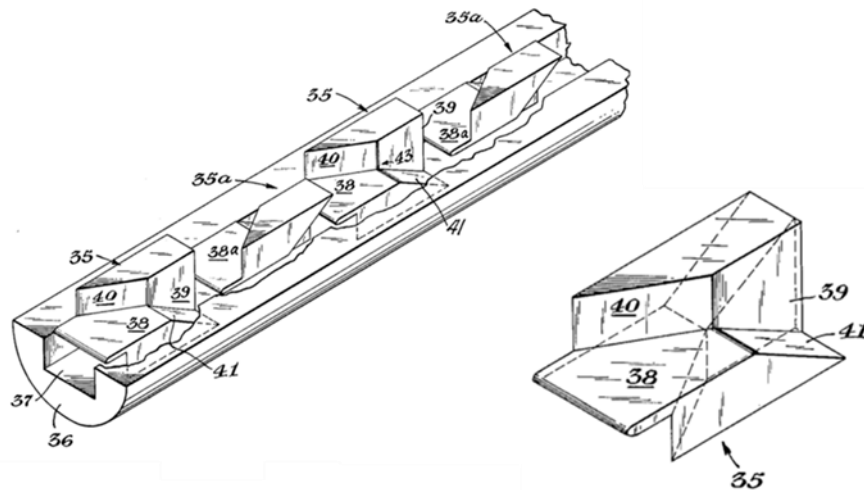


Figure 1-2. Géométrie du mélangeur statique multiplicateur de couches [23].

Ces mélangeurs statiques, également appelés « générateurs d'interfaces » (ISG pour *Interfacial Surface Generator*) ou éléments multiplicateurs de couches (EMC en français, LME en anglais pour *Layer Multiplying Element*) permettent l'augmentation du nombre de couches dans la structure par une transformation dite « du boulanger », analogue à la fabrication d'une

pâte feuilletée obtenue par pliages successifs, et illustrée Figure 1-3. Dans le cas des EMC, le flux de polymère est initialement divisé verticalement en deux. Les deux flux identiques s'écoulent ensuite dans une partie de l'élément où ils sont « écrasés » par passage dans un convergent, puis « étirés » latéralement dans un divergent. Les flux sont enfin recombinaés pour former une structure de même épaisseur dont le nombre de couches a été doublé.

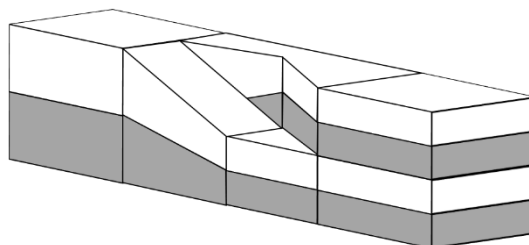


Figure 1-3. Transformation du « boulanger » dans un élément multiplicateur de couches (EMC).

Il apparaît alors qu'en plaçant un certain nombre d'EMC en série, il est possible de faire varier le nombre de couches produites. Chaque nouvel EMC permet de doubler le nombre de couches de la structure précédente, la relation entre le nombre d'EMC en série et le nombre de couches créées est, en fonction du nombre de couches initiales :

$$2 \text{ couches initiales : Nombre total de couches} = 2^{\text{nombre d'EMC}+1} \quad (1 - 1),$$

$$3 \text{ couches initiales : Nombre total de couches} = 2^{\text{nombre d'EMC}+1} + 1 \quad (1 - 1\text{bis}).$$

Ainsi, il est possible d'obtenir des films dont le nombre de couches varie entre 3 et 8193 quand le montage est composé de 0 à 12 éléments multiplicateurs et constitué d'une séquence de répétition (A-B-A), avec A et B deux polymères différents, dans le cas d'un système initial constitué de 3 couches. La versatilité du procédé permet de combiner dans le bloc de coextrusion plus de 2 matériaux différents (un troisième matériau C ou une couche liante T augmentant l'adhésion entre A et B) et ainsi créer un panel de structures différentes, dont les motifs de répétitions sont représentés sur la Figure 1-4.

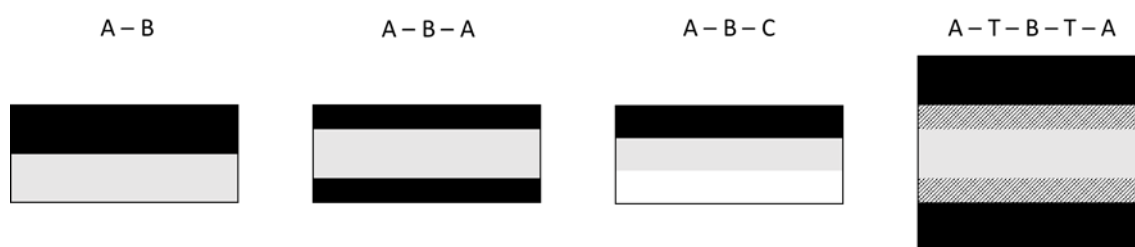


Figure 1-4. Motifs de répétitions dans les structures obtenues via le procédé de coextrusion multinanocouche (T = couche de liant augmentant l'adhésion entre A et B).

Afin de créer des systèmes structurés en couches alternées de deux ou plusieurs composants à l'échelle micrométrique, l'équipe d'Eric Baer et Anne Hiltner (Case Reserve Western University) a alors développé dans les années 90 une ligne dite de « coextrusion microcouche » [26], [27]. Des améliorations techniques (utilisation de pompes à engrenage situées en amont du bloc de répartition permettent un contrôle des deux flux de polymères en terme de régularité de débits, ajout d'une couche sacrificielle, ...) ont permis d'atteindre, au début des années 2000, des couches régulières d'épaisseur nanométrique [27], [28]. Dès lors, les termes de coextrusion multinanocouche (*nanolayer coextrusion*) et assemblage forcé (*forced assembly*) ont été proposés par cette équipe [29], [30]. Ce dernier concept traduit le fait que la combinaison des polymères est « forcée » par les écoulements et s'oppose à des structurations de type « auto-assemblage » gouvernées par les interactions chimiques entre composants.

Si le procédé est né au début des années 70 dans le milieu industriel (Dow Chemical), ses potentialités en termes d'améliorations des propriétés ont été largement montrés par les travaux pionniers de l'équipe de Baer et Hiltner dès le début des années 90 [27], [31], [32]. Il faut toutefois signaler que certains travaux émanent d'autres équipes académiques qui ont travaillé ou travaillent toujours avec ce procédé : Macosko [33], [34] ou encore Barry et Mead [35], [36] aux Etats-Unis, Meijer en Hollande [37], [38], Guo [39], [40] en Chine et Köpplmayr [41], [42] en Autriche.

1.3 Applications du procédé de coextrusion multinanocouche

Il a été montré que le procédé de coextrusion multinanocouche permettait d'obtenir des films avec des milliers de couches alternées à l'échelle micro et nanométrique. Au cours de cette dernière décennie, une compréhension plus approfondie des relations structure-propriétés de ces films multicouches a pu être possible, via les avancées techniques sur la caractérisation des matériaux. Les résultats obtenus montrent l'effet de l'épaisseur des couches sur les propriétés fonctionnelles par rapport au matériau en masse (« *bulk* »).

L'étude de systèmes constitués de couches alternées à l'échelle micrométrique a conduit à des avancées sur l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux polymères et la compréhension des interactions entre les couches. De nombreux polymères aux propriétés mécaniques distinctes ont ainsi pu être mélangés afin d'obtenir un film aux propriétés finales

améliorées découlant de la synergie des interactions entre les deux matériaux. La majorité des études se sont portées sur l'étude de systèmes à base de polymères fragiles (PS, PMMA, SAN) et ductiles (PE, PPO, PC) [26], [27], [43]–[53]. Ces études ont porté sur les interactions mécaniques entre les couches dont le suivi a été effectué par microscopie optique, analyse des courbes d'essais mécaniques et simulation numérique [54], [55]. Les changements de comportements mécaniques ont également été montrés pour des couples de matériaux fragiles, dont le comportement a évolué vers celui d'un matériau ductile [47]. Pour des couches de tailles micrométriques, l'étude de films bi-orientés polypropylène / polystyrène (PP/PS) a également montré un renforcement à l'allongement à rupture, dont les valeurs obtenues étaient supérieures à 100%, sur une large gamme de rapports de composition [56]. Ce résultat montre qu'une bonne adhésion entre couches suffit à obtenir une amélioration des propriétés en traction, sans nécessairement créer de liaisons chimiques entre les deux matériaux. Le procédé de coextrusion microcouche apparaît également comme une approche attractive dans l'obtention d'architectures composites (nano)-chargés à propriétés améliorées [57], [58]. L'ajout de renforts, tels que du graphène, au sein d'un assemblage PS/PMMA, orienté via le procédé de coextrusion améliore le raidissement à deux dimensions du nanocomposite [58].

La possibilité de fabriquer des films dont les couches sont de taille nanométrique a permis l'amélioration d'autres propriétés telles que les propriétés optiques ou les propriétés barrières aux gaz. A cette échelle, les matériaux sont en contact très intime l'un de l'autre et l'épaisseur des couches est alors du même ordre de grandeur que l'épaisseur d'interphase. Ce procédé permet donc d'avoir une fraction importante d'interphase dans le matériau et ainsi d'étudier, d'un point de vue fondamental, via les techniques usuelles de caractérisation des polymères, les phénomènes d'interface (multipliés par le procédé) et d'interphase. Les principaux travaux sur ces thématiques seront présentés dans ce paragraphe.

Afin de simplifier la lecture, la nomenclature « Polymère A/Polymère B », utilisée dans le manuscrit, désigne un film multicouche composé de couches alternées de polymère A et de polymère B.

1.3.1 Propriétés optiques

Les structures multicouches ont été initialement développées par Schrenk et Alfrey pour leurs propriétés optiques [44], [59], [60]. En alternant des couches d'épaisseur contrôlée de deux polymères possédant des indices de réfraction différents (tels que du polystyrène (PS) et

du poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou du polycarbonate (PC) avec du polypropylène (PP)), on obtient des films ayant un pouvoir iridescent et une apparence métallique [59], [60].

Des propriétés passantes ou bloquantes à des bandes spécifiques du spectre électromagnétique (visible, infrarouge ou ultraviolet) ont également pu être mises en exergue. Cependant, quand l'épaisseur des couches est inférieure à une certaine dimension de la longueur d'onde, les films sont transparents et l'indice de réfraction est alors la moyenne des indices des différents matériaux [61]. Des structures avec gradient d'épaisseurs de couches nanométriques ont également permis d'obtenir des films présentant une forte réflectivité dans le domaine du visible [30], [62]–[64]. Ces études ont permis de reproduire la microstructure de lentilles à gradient d'indice de réfraction que l'on peut trouver dans la nature [61], [65]. Au cours des dernières années, ce procédé a servi au développement de nouvelles technologies et produits tels que des cristaux photoniques unidimensionnels [66], [67], des polariseurs d'interférence, miroirs et films colorés optiquement efficaces sur diverses parties des spectres de la lumière [68], des réflecteurs [69] ou encore de nouveaux types de lasers [70].

1.3.2 Propriétés barrières

Dès que l'épaisseur des couches atteint quelques dizaines de nanomètres, c'est-à-dire des tailles de l'ordre de quelques épaisseurs de lamelles cristallines de polymères semi-cristallins, des morphologies singulières peuvent apparaître [71]. Le confinement géométrique induit par les nanocouches force en effet le polymère à cristalliser dans des morphologies cristallines particulièrement orientées. Ce phénomène de cristallisation sous confinement induit par le procédé de coextrusion multinanocouche a été observé par Wang et al. [72], [73] sur du poly (oxyde d'éthylène) (PEO) confiné par un polymère amorphe (PS). Le confinement permet d'obtenir dans l'épaisseur de la couche quelques lamelles cristallines superposées et orientées dans le plan du film, comme le montrent les micrographies obtenues par AFM (Figure 1-5). Cette morphologie a pour conséquence d'augmenter la tortuosité du gaz perméant au travers du film [57], [74], conduisant à la réduction d'un facteur 100 de la perméabilité à l'oxygène de la couche PEO avec la réduction de l'épaisseur des couches.

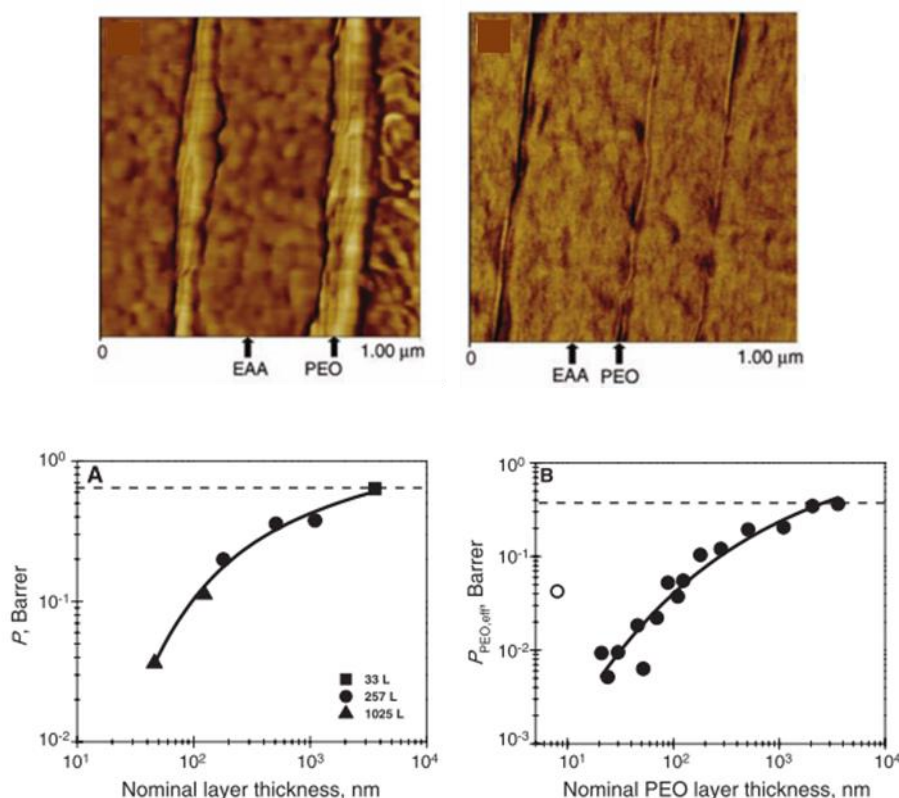


Figure 1-5. (haut) images d'un film EAA/PEO (90/10, 1025 couches) avec une épaisseur nominale de couches de PEO de 110 nm et 20 nm ; (bas) amélioration des propriétés barrières à l'oxygène en diminuant l'épaisseur des couches [72].

Cette approche a également été explorée sur du polycaprolactone (PCL) [75]. Le confinement du PCL a conduit aux mêmes morphologies et améliorations des propriétés barrières que pour le PEO. Il a été observé que pour le PCL l'orientation cristalline était fortement dépendante du polymère confinant et des températures de cristallisation. Dans les deux cas, la cristallisation est retardée quand les chaînes sont confinées à l'échelle nanométrique.

Le procédé de coextrusion multinanocouche apparaît alors comme un outil de choix pour l'élaboration de films à hautes propriétés barrières, dans le domaine des emballages [76]–[78] ou des appareils électroniques [79].

1.3.3 Étude des interphases

L'assemblage forcé de deux polymères différents par le biais de la coextrusion multiplicative de couches permet d'obtenir des films dont les matériaux sont en contact très intime l'un de l'autre. L'épaisseur des couches créées peut être du même ordre de grandeur que

l'épaisseur d'interphase entre les deux polymères. Ce procédé permet donc d'avoir une fraction importante d'interphase dans le matériau et donc d'étudier via les techniques usuelles de caractérisation des polymères, les propriétés de cette interphase [27], [30], [63], [80]–[84].

De premiers travaux existent sur l'étude de couples miscibles tels que le polycarbonate et un copolyester [85]–[87]. Les auteurs y mettent en avant le fait qu'un nouveau matériau totalement constitué d'interphases est obtenu sans « mélange » mais par diffusion aux interfaces quand l'épaisseur des couches atteint une certaine épaisseur nanométrique, possédant des propriétés uniques, différentes de celles du « *bulk* ».

Les nombreux travaux de Liu et al. [82], [83], [88] montrent le même résultat pour un couple de polymère immiscible, PC/PMMA. Une étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a permis de suivre la température de transition vitreuse T_g en fonction de l'épaisseur des couches (Figure 1-6). Pour des films constitués de couches d'épaisseur supérieure à 100 nm, les thermogrammes ont montré deux transitions à 112 °C et à 144 °C correspondant à la T_g du PMMA et du PC, respectivement. Cependant, dès que l'épaisseur des couches est inférieure à 100 nm, la température de transition vitreuse des deux matériaux évolue asymétriquement. Une seule valeur de T_g à 122 °C, intermédiaire à celles du PC et du PMMA, est mesurée lorsque les épaisseurs des couches sont inférieures ou égales à 10 nm, ce qui suggère que les couches perdent leur identité au profit d'un matériau totalement constitué d'interphases.

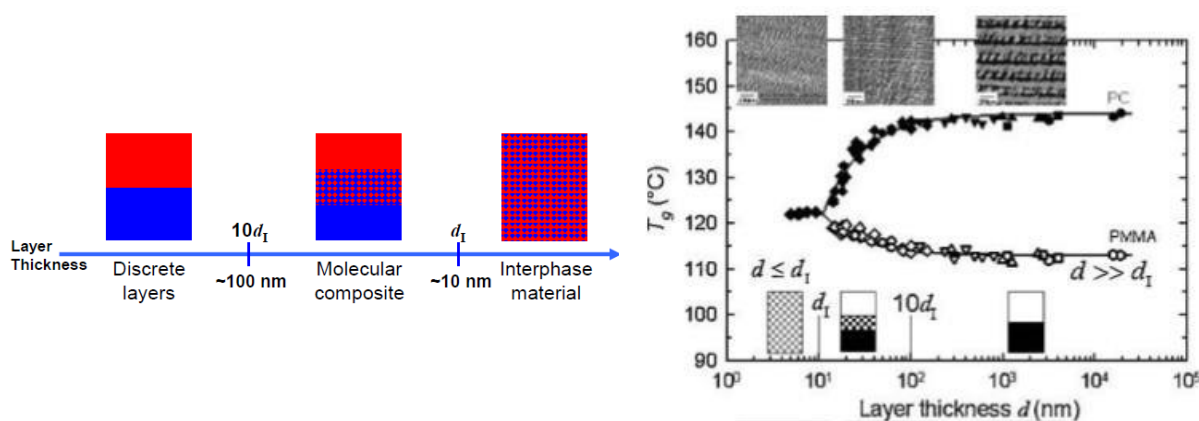


Figure 1-6. Mesure de T_g à différente épaisseur de couches : création d'un matériau composé uniquement d'interphase [83].

En plus des analyses thermiques, l'étude de la perméabilité a également permis de mettre en évidence la présence et l'épaisseur de cette interphase. L'étude de Liu [83] s'est fondé sur un modèle trois couches (polymère A – interphase – polymère B) afin de remonter à

l'épaisseur d'interphase via des mesures de perméabilité. Pour le couple PC/PMMA, les auteurs ont trouvé une épaisseur d'interphase de 10 ± 1 nm. Cette valeur est cohérente avec la théorie d'Helfand and Sapse [89], qui relie l'épaisseur de l'interphase d'un système et le paramètre d'interaction thermodynamique de Flory-Huggins χ , estimé à 9 nm par les auteurs de l'étude. Ceci signifierait que les couches dans le multicouche PC/PMMA dont les épaisseurs sont inférieures à 10 nm sont constituées uniquement d'interphase.

Dans une autre étude, Liu et al. [88] étudient l'influence de la composition du couple PC/PMMA sur les épaisseurs des couches ainsi que sur la dimension de l'interphase. Pour les couches de PMMA inférieures à 12 nm, l'épaisseur observée de l'interphase est égale à l'épaisseur nominale de la couche de PMMA. En se fondant sur le modèle à trois couches et les mesures de perméabilité à l'oxygène, ils montrent que, si l'épaisseur de la couche de PMMA est inférieure à l'épaisseur de l'interphase, le PMMA est alors compris dans une zone constituée d'interphase dont l'épaisseur est égale à deux fois l'épaisseur nominale. Il est apparu que la composition moyenne de cette interphase était de 50/50.

1.3.4 Autres propriétés

Dans l'objectif d'obtenir de fortes propriétés électriques anisotropes, l'utilisation du procédé de coextrusion multicouches permet d'alterner des couches chargées conductrices et des couches isolantes [90] et ainsi de fortement orienter les charges dans le plan des couches. Des propriétés diélectriques améliorées pour des condensateurs haute densités en polymères ont également été obtenues en confinant du PVDF avec du PET ou du PC [91]–[94]. Les avancées dans ce domaine ont permis la commercialisation, via la société PolymerPlusTM, de films condensateurs haute performance à haute densité d'énergie et à haute température. Enfin cette technologie a aussi son utilité dans le domaine du stockage d'information pour des vidéos haute définition [95].

Les différents travaux des équipes de Baer proposent également d'utiliser cet outil de fabrication de structures microcouches comme un outil de mélange, de structuration de mélanges ou d'incorporation de charges. Par exemple, Jarus et al. [96], [97] suggèrent d'utiliser le procédé de coextrusion microcouche comme un outil de fabrication de microplaquettes (ou micro-lamelles) à haut rapport de forme. Les structures multicouches ont également permis d'étudier des phénomènes difficiles à obtenir et analyser via d'autres procédés de fabrication. Des études montrent qu'une rupture des couches produit une dispersion de la phase mineure dans la matrice lorsque les structures multicouches subissent un recuit. Cette dispersion a la

particularité de former des gouttelettes de petites tailles et permettre d'étudier les phénomènes de cristallisation fractionnée sans être influencé par une interaction particule-matrice trop forte [29], [98].

Les nouvelles lignes de coextrusion permettent d'insérer une troisième couche T dans le système initial et ainsi former une séquence de 5 couches ATBTA. Cette troisième couche, servant de liant entre les deux polymères A et B, est ajoutée pour ses propriétés barrières, adhésives, de comptabilisant ou mécaniques [30], [99]. Cette fine couche liante, représentant en moyenne un dixième des couches A et B, permet ainsi l'incorporation efficace d'agents de compatibilisation entre deux matériaux contrairement à d'autres procédés de mélange. Par exemple, les films multicouches PP/HDPE coextrudés avec des copolymères oléfiniques à blocs (OBCs) et des copolymères éthylène-octène (EOs) améliorent l'adhérence entre le PP et le HDPE [100], [101].

En plus des structures multicouches usuelles à épaisseurs constantes ou gradient d'épaisseurs, de nouvelles « architectures en couches » ont vu le jour comme la fabrication de films à mémoire de forme à partir d'un assemblage polyuréthane (PU)/polycaprolactone (PCL) [102] ou bien l'incorporation de mousses entre les couches de polymères [103], [104] pour la fabrication de membranes poreuses [105]. Dans la structure, l'un des polymères contient un agent chimique moussant ainsi qu'un agent de nucléation. Ce dernier va alors se décomposer lors du procédé afin de former la couche de mousse. Le second polymère reste lui intègre afin de former la couche séparant les différentes couches moussantes.

Dans tous les travaux décrits précédemment, les éléments multiplicateurs étaient positionnés de façon à fabriquer des couches horizontales. En positionnant les mélangeurs de manière à obtenir des couches verticales, de nouvelles structures dites « architectures fibreuses » ont pu être développées telles que des nanofibres [106]–[108] ou des filtres fibreux [109], [110]. Enfin, toutes les études présentées jusqu'ici obtiennent des films par passage en filière plate (procédé dit de cast film). Néanmoins, de nouveaux développements ont très récemment vu le jour afin de produire des films avec une structure multicouche par soufflage de gaine [111], [112].

2 Phénomènes de rupture et instabilités de couches dans le procédé de coextrusion multicouche

Le paragraphe précédent a montré l'existence d'une littérature abondante concernant les propriétés remarquables des structures multinanocouches, menées dans leur très large majorité par l'équipe du professeur E. Baer. Ces résultats supposent que la structure nanostratifiée formée soit continue et homogène. Or, des inhomogénéités d'épaisseur voire des phénomènes de rupture de couches sont parfois décrites dans la littérature. Ces défauts peuvent dans certains cas conduire à des détériorations substantielles de propriétés finales, en particulier celles pour lesquelles une structure régulière et homogène est requise (propriétés optiques, par exemple).

Une maîtrise du procédé, de sa stabilité et de sa régularité, semble ainsi indispensable dans une optique de maîtrise de la nanostructuration de mélanges de polymères et d'obtention de propriétés améliorées. Elle passe par une compréhension des mécanismes fondamentaux qui altèrent la stabilité, continuité et régularité des couches dans le procédé.

2.1 Description des phénomènes

Différents défauts principaux ont été observés dans les films multinanocouche : une non-régularité des couches les unes par rapport aux autres, des instabilités (ou distorsion) d'interface (et donc non uniformité d'une couche) ainsi que des phénomènes de ruptures de couches. Une difficulté à tirer des conclusions des différentes études traitant de ces phénomènes réside dans une description confuse de ces défauts et une terminologie peu rigoureuse. Il est clair de plus que ces phénomènes peuvent apparaître de façon simultanée et/ou être liés, puisque, par exemple, une interface distordue peut conduire à une rupture de couches dès lors que la distorsion est de grande amplitude par rapport à l'épaisseur d'une couche. Cela explique que les phénomènes de rupture apparaissent principalement lorsque l'épaisseur des couches est fortement réduite, contrairement au défaut de non-uniformité qui peut apparaître à des épaisseurs micrométriques. Il en résulte que s'intéresser aux phénomènes de rupture de couches à l'échelle nanométrique impose de se pencher tout d'abord sur les phénomènes de non – régularité / distorsions de couches aux échelles supérieures.

Des instabilités dans le procédé microcouche ont été évoquées dès 1993 de façon explicite dans un brevet de Dow Chemical [113]. Les auteurs écrivent que la difficulté majeure de la coextrusion microcouche est liée à l'apparition d'instabilités qui déforment l'interface, voire, dans les cas les plus extrêmes, provoquent une interpénétration des couches qui perdent alors leur intégrité. Ce dernier phénomène est dénommé « rupture de couche » (layer breakup). Une fois rompue, la couche se fragmente en gouttelettes, faisant apparaître des morphologies similaires à celles observées dans les mélanges de polymères. S'il n'est pas étudié de manière directe et systématique, ce phénomène de rupture est évoqué à plusieurs reprises et observé pour différents couples de polymères, comme indiqué dans le Tableau 1-1, qui rassemble ces études. La Figure 1-7 et la Figure 1-8 présentent quelques micrographies des différents défauts obtenus et les morphologies associées, parfois singulières, indiquées dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1. Vue d'ensemble de la littérature traitant des ruptures de couches dans le procédé de coextrusion multianocouche.

Couple de polymère étudié	Polymère confiné	Epaisseur minimale observée des couches continues	Morphologie des défauts de ruptures de couches	Reference
PC / PMMA	PMMA	5 nm	couches discontinues, gouttelettes	[88]
HDPE / PS	HDPE	10 nm	gouttelettes	[29]
PC / PET	PET	10 nm	gouttelettes	[114]
PP / PEO	PEO	25 nm		[115]
PP / PS	PP PS	25 nm 25 nm	couches discontinues, gouttelettes, terminaison des couches	[116]
iPP / PA6	PA6 iPP	50 nm 150 nm	terminaison et interpénétration des couches	[117]
PP / PC	PP	500 nm	interpénétration des couches	[35]

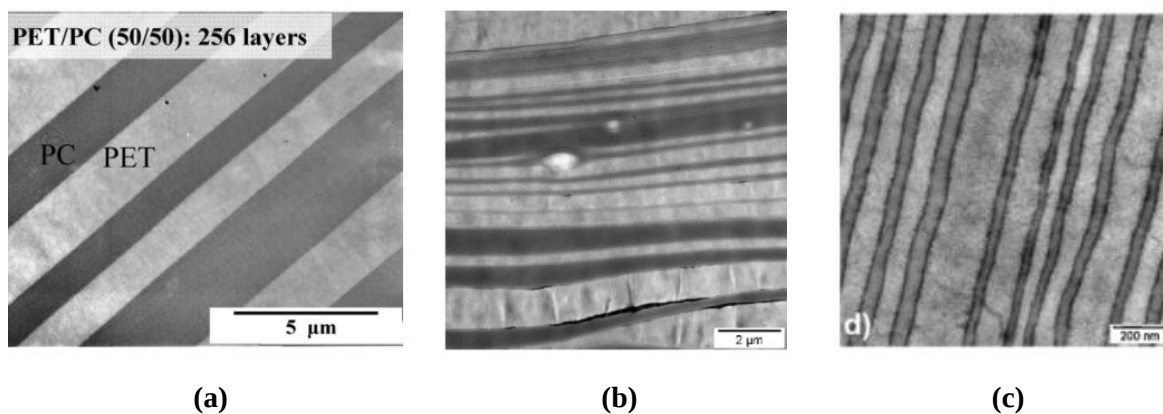


Figure 1-7. Micrographies obtenues par microscope électronique à transmission, présentant une non-uniformité d'épaisseurs des couches pour différents couples : PET/PC (a) [114], iPP/PA6 (b) [117], PP/PS (c) [116].

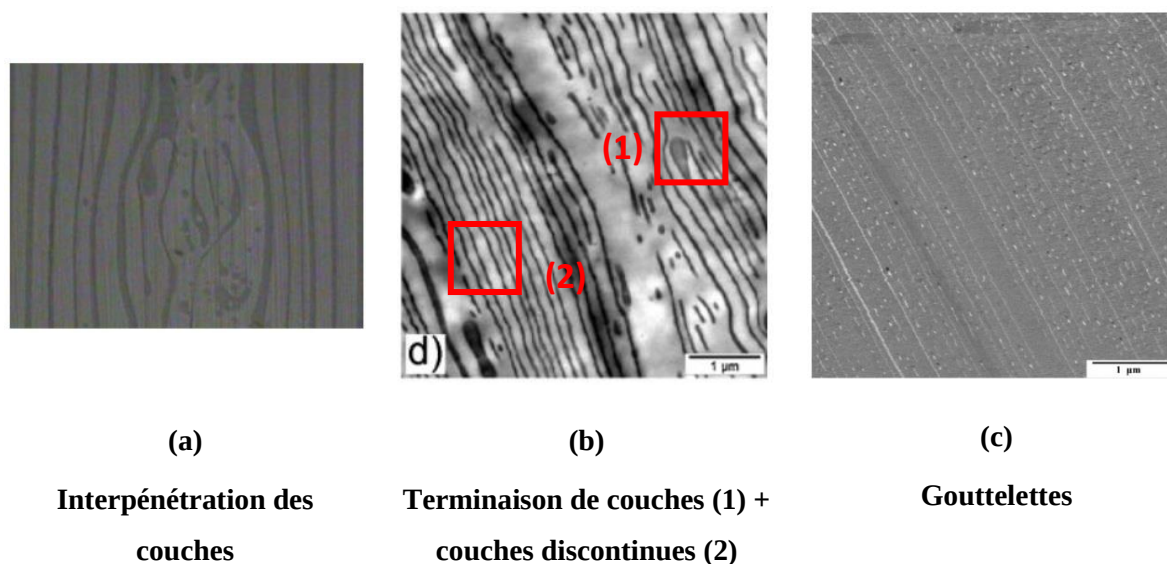


Figure 1-8. Micrographies présentant des défauts de ruptures de couches apparaissant dans le procédé de coextrusion multinanocouche pour différents couples : (a) PP/PC (microscopie optique) [35], (b) PP/PS (TEM) [116], (c) PET/PC (AFM) [114].

Il apparaît alors évident que la destruction de la nanostructure peut avoir de graves conséquences et être un facteur limitant pour les potentialités du procédé. L'impact des ruptures sur les propriétés finales du film ont été montré par Lin et al. [115] par exemple. Les auteurs ont montré une perte des propriétés barrières aux gaz pour le couple PP/PEO quand les épaisseurs de couches de PEO sont inférieures à 25 nm, comme le montre le cercle creux sur la Figure 1-5. Ils ont attribué cette perte à un phénomène de rupture de couches.

Ce phénomène de rupture de couches qui apparaît a priori comme un défaut, a été avantageusement utilisé dans l'étude de certains phénomènes difficiles à obtenir avec d'autres procédés, comme la cristallisation fractionnée ou la nucléation homogène [29], [98], [118]. Dans ces études, des nanocouches de PP et PE se rompent sous l'effet de la chaleur lors d'un recuit post-procédé dans une matrice de PS. La dispersion finale est alors constituée de très fines particules (gouttelettes) de polymère semi-cristallin dans une matrice polymère, sans l'utilisation d'agent de compatibilisation. Cette dispersion permet ainsi d'obtenir une forte concentration de particules stables et en très grand nombre et donc d'étudier les phénomènes de cristallisation fractionnée sans être influencé par une interaction particule-matrice trop forte, via les techniques usuelles de caractérisation des polymères.

Dans la suite de ce paragraphe, avant de nous pencher sur les phénomènes de rupture dans le procédé multinanocouches (paragraphe 2.3), nous allons passer en revue les études qui portent sur la régularité et l'homogénéité des couches aux échelles supérieures (paragraphe 2.2).

2.2 Optimisation de l'uniformité des couches

2.2.1 Dans les systèmes biphasiques

L'obtention de couches uniformes et continues est essentielle afin d'avoir des propriétés homogènes dans le film final. Parmi les nombreuses variables affectant l'apparition des distorsions d'interfaces, la viscosité est apparue comme étant l'un des facteurs les plus importants. Dans de nombreux cas, la distorsion des couches est due à des viscosités sensiblement différentes entre les polymères à la température de coextrusion. Cet écart se traduit par la migration du polymère de plus faible viscosité vers les zones à fort taux de cisaillement, c'est-à-dire à la paroi, et donc l'encapsulation du polymère de plus haute viscosité. Ce phénomène est en effet dépendant de l'écart de viscosité entre les constituants, du taux de cisaillement ainsi que du temps de séjour. Ce phénomène d'encapsulation a été initialement observé par White et Lee [119]–[121] ainsi que Han [122], [123] lors d'écoulements diphasiques de type Poiseuille tube et plan.

D'autres différences de propriétés viscoélastiques entre les couches sont également à l'origine de distorsions d'interfaces, comme la différence d'élasticité [124]. Ainsi des polymères présentant une élasticité élevée forment des distorsions d'interface dues à la seconde différence des contraintes normales (soit un écoulement de cisaillement simple dont le vecteur vitesse est selon la direction x , son gradient selon la direction y et la direction du rotationnel de

la vitesse selon la direction z , alors la seconde différence des contraintes normales est définie par $N_2(\dot{\gamma}) = \sigma_{xx} - \sigma_{zz}$ avec $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ les composantes du tenseur de contraintes). Via différents travaux de simulation et expérimentaux, Dooley et ses collaborateurs ont effectué une étude approfondie de ces phénomènes et mis en évidence une complexité de réarrangements de l'interface au sein des structures, représentés sur la Figure 1-9, dûe à ces effets viscoélastiques [125]–[128]. Les résultats ont été confirmés par Huntington via l'étude d'un système PS/PMMA [129].

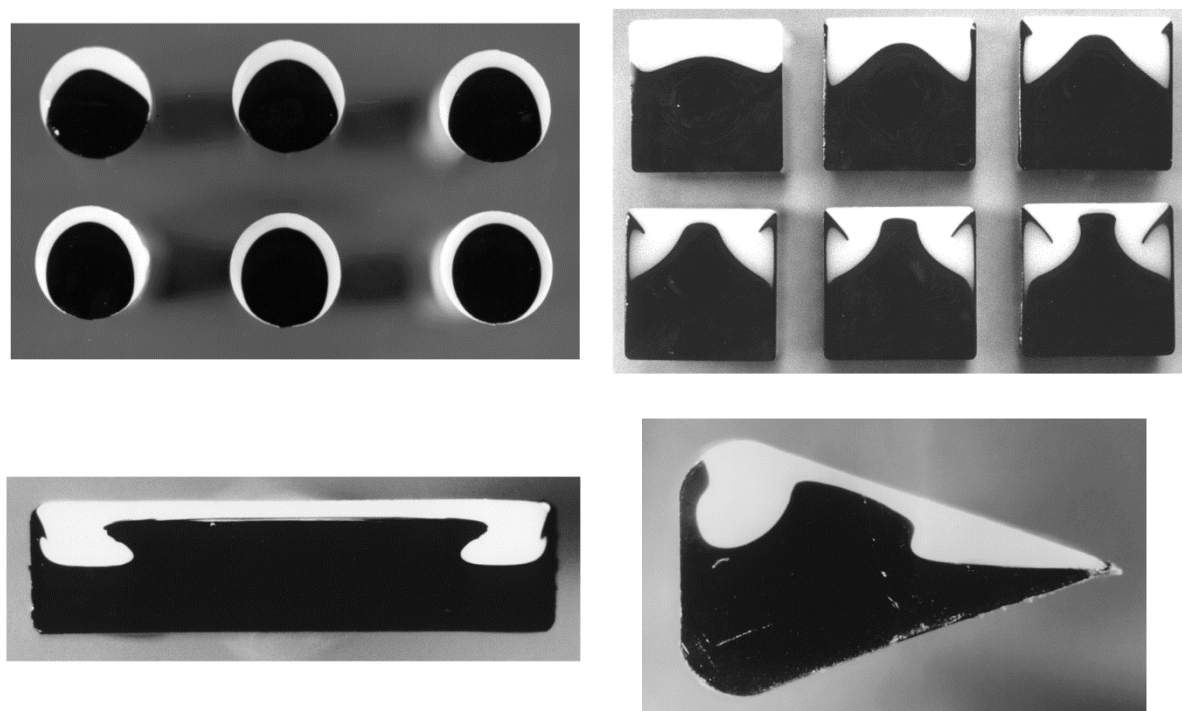


Figure 1-9. Coupe transverse d'écoulements à travers différentes filière illustrant le phénomène d'encapsulation [126].

2.2.2 Dans les systèmes multicouches

Dooley a également étudié ces effets sur des systèmes obtenus avec des blocs de distribution à 27 et 165 couches [126]. Quelques résultats sont représentés sur la Figure 1-10. Comme obtenu dans le cas d'une structure bicouche, les motifs obtenus montrent l'effet des écoulements secondaires dans l'obtention de distorsions d'interfaces.

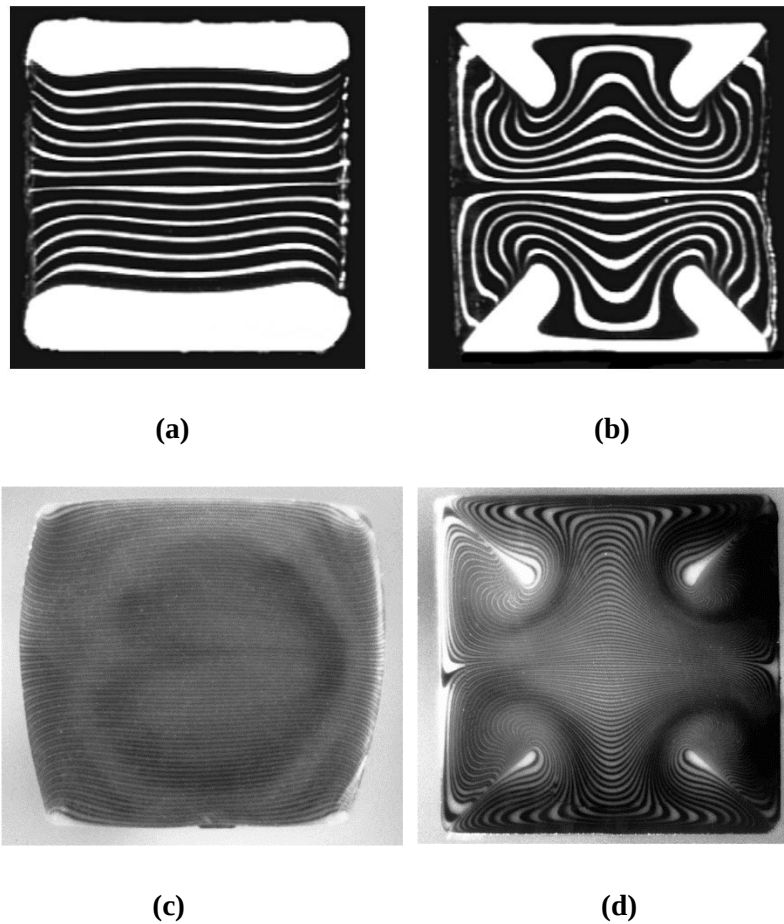


Figure 1-10. Coupes transverses : d'une structure composée de 27 couches (a) en entrée et (b) en sortie du canal ; d'une structure composée de 165 couches (c) en entrée et (d) en sortie du canal [126].

Afin de distinguer l'effet visqueux de l'effet élastique, l'auteur s'est intéressé à l'évolution du profil de vitesse entre les couches dans les écoulements, comme illustré sur la Figure 1-11. Les résultats montrent différents régimes au cours de l'écoulement : l'encapsulation visqueuse est dominante au début de l'écoulement avant d'atteindre un état d'équilibre, la composante élastique reste constante tout le long de l'écoulement et domine les phénomènes quand la composante visqueuse atteint sa valeur d'équilibre. Ces résultats montrent alors qu'une attention particulière doit être apportée lors du design d'une filière : l'encapsulation visqueuse est dominante dans le cas d'une filière de faible longueur, alors que les distorsions d'interface sont contrôlées par la composante élastique dans le cas d'une filière de plus grande longueur.

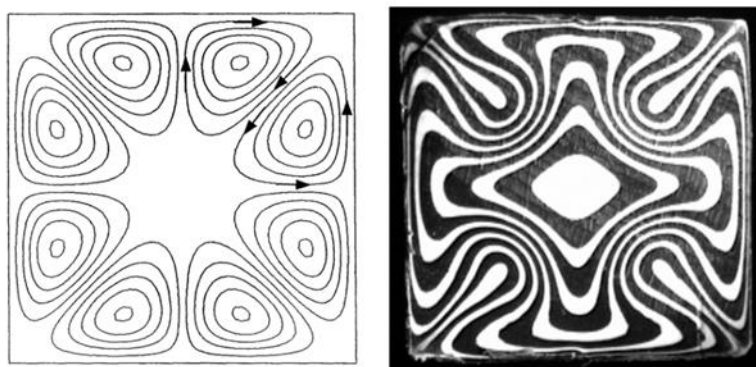


Figure 1-11. Simulation du profil de vitesses dans les écoulements et comparaison avec l'expérience [126].

Un travail d'optimisation de la conception des éléments multiplicateurs de couches (EMC) a été réalisé par l'équipe du professeur Baer afin d'améliorer l'uniformité de l'épaisseur des couches [30]. Le paramètre modifié est la longueur du chemin dans les éléments multiplicateurs, $L = 15$ cm (design 1) et $L = 70$ cm (design 2), comme indiqué sur la Figure 1-12. Les films, constitués de 16 couches de PMMA et PC à 50% en volume, ont été observés via microscopie optique afin de mesurer l'épaisseur de chacune des couches individuellement. Les résultats ont montré qu'une meilleure distribution, critère basé sur les valeurs d'écart-type, avait été obtenue avec le design 2 plutôt que le design 1. Cette amélioration est due à une meilleure équivalence du profil de vitesse du flux entre les passages dans le convergent et le divergent. Une grande longueur de divergent ou un convergent peu incliné semblent donc être le design idéal pour les EMC. Cependant, augmenter ces dimensions revient à augmenter le temps de séjour. Cela signifie, selon les matériaux et la température appliquée, une possibilité de dégradation de la matière et/ou formation de produits de dégradation qui peuvent perturber l'uniformité d'épaisseur des couches. L'équipe du professeur Baer a ainsi décidé de travailler avec le design 1.

L'équipe de Meijer a également étudié l'influence du design des EMC sur l'homogénéité des couches, via la simulation numérique [37], [130]. Les simulations montrent que le flux n'est pas équilibré entre les différents canaux, ce qui conduit à la formation de couches non uniformes dans la structure finale. Les travaux de Van der Hoeven ont également permis de confirmer l'intérêt de l'ajout de zones dites de stabilisation avant et après multiplication pour homogénéiser l'écoulement dans les mélangeurs et donc les épaisseurs des couches créées. Ces zones ajoutent une résistance supplémentaire à la circulation et aident à équilibrer les débits dans les différents canaux. Toutes ces études montrent l'importance du

design des EMC dans le développement d'une structure multicouche homogène en terme d'épaisseur de couches.

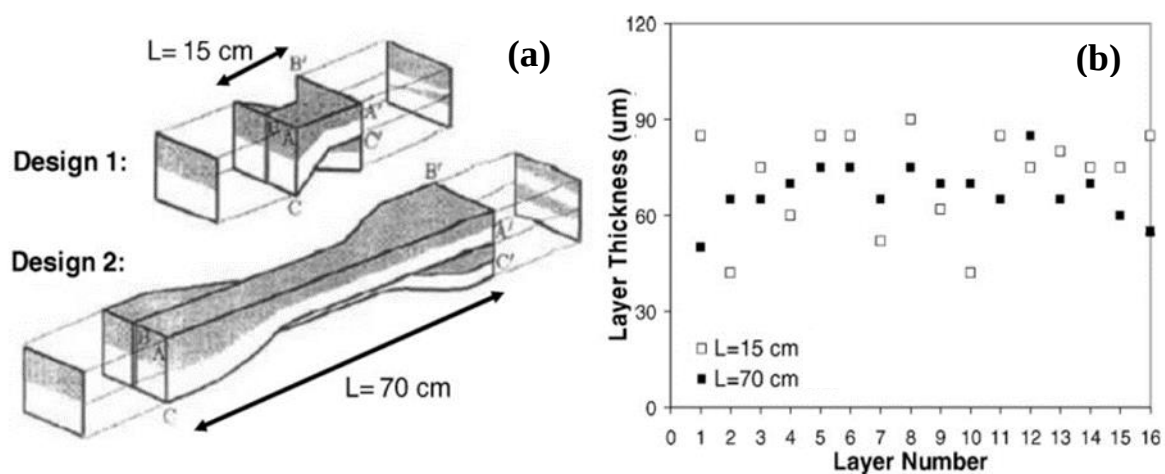


Figure 1-12. (a) schéma illustrant la différence des lignes de flux selon la longueur des éléments. (b) Effet de l'augmentation de la longueur des éléments de 15 à 70 cm sur l'uniformité des couches, d'après [30].

L'équipe de Köpplmayr montre aussi, via l'étude de différents designs d'EMC, l'influence des propriétés viscoélastiques, comme la seconde différence de contraintes normales, sur l'homogénéité des épaisseurs via la simulation des écoulements à l'aide de différents modèles rhéologiques et paramètres procédés [41] (Figure 1-13).

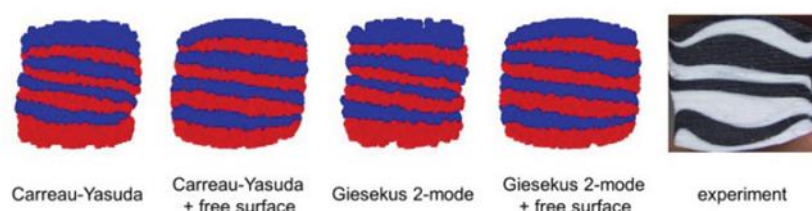


Figure 1-13. Comparaison de différents modèles avec le résultat expérimental.

D'autres études ont également abordé ou constaté ce problème d'uniformité des couches. Une étude sur un film PS/PMMA compatibilisé obtenu par coextrusion multinanocouche menée par Zhang attribue cette disparité à une distribution inégale des écoulements lors de la multiplication [131]. Une non-uniformité des couches peut également être obtenue si les deux polymères combinés présentent des différences de propriétés viscoélastiques [132]–[135].

2.3 Ruptures de films dans le procédé multinanocouche

Très peu d'études traitent de l'origine du phénomène de rupture de couches dans le procédé multinanocouche. Dans le brevet de Ramanathan [113], les auteurs constatent que les couches les plus proches des parois sont les plus affectées par les ruptures, où les contraintes de cisaillement sont les plus élevées. Ils avancent que ces ruptures de couches sont aggravées ou causées par les paramètres suivants : faibles épaisseurs de couche (moins de 10 μm), contraintes de cisaillement élevées, tensions interfaciales entre les couches de polymère et/ou problèmes d'adhésion entre le polymère et les parois. Dans ce brevet, plusieurs actions sont préconisées dans le but de réduire ou repousser l'apparition de ces ruptures : réduire la contrainte de cisaillement aux parois (des mélangeurs et de la filière), réduire le gradient de vitesse de cisaillement en réduisant le débit, et/ou augmenter l'épaisseur de la couche en paroi. En particulier, pour réduire la contrainte de cisaillement, il est conseillé d'utiliser en couche externe des polymères de faible tension de surface ou de déposer sur la paroi des matériaux de faible tension de surface (comme du nitrure de titane). Un autre moyen consiste à incorporer des agents de glissement ou d'incorporer un polymère, en couche externe, de faible viscosité afin de créer une couche protectrice (sacrificielle ou permanente). Les couches sacrificielles sont des couches plus épaisses qui ont pour action d'éloigner les couches les plus fines des parois, zones où les contraintes sont les plus élevées, vers le centre, zone à contraintes plus faibles. Ceci a pour but de réduire le phénomène de rupture.

Ghumman étudie l'effet de plusieurs paramètres procédés (vitesse des vis, températures) et paramètres de mise en forme (calandre, étirage) sur la distribution d'épaisseur et la continuité des couches pour un système PC/PMMA [136]. Dans une démarche d'obtention de couches les plus fines possible il est conseillé de travailler dans les conditions suivantes : faible rapport de vitesse des vis d'extrusion, température des éléments et de la filière choisie dans la fenêtre haute de la gamme de température de mise en œuvre. Pour les paramètres de mise en forme il est préférable de réduire l'entrefer entre les rouleaux et d'augmenter la vitesse d'étirage. De plus, il ajoute que le rapport de vitesse des vis a aussi un impact sur l'épaisseur des couches de chaque matériau.

Les effets des paramètres du procédé de coextrusion sur l'uniformité et la continuité des couches ont également été étudiés par Ho et al [35]. Dans cette étude, les auteurs coextrudent du PP et du PC (le PC, plus fluide, est extrudé à l'extérieur), observent l'apparition des

instabilités en fonction du nombre de mélangeurs statiques et des débits respectifs des deux polymères. Les auteurs mettent en évidence le fait que la structure finale délamine facilement quand les couches sont stables, étant donné le caractère incompatible des deux polymères. En revanche, la délamination du film est plus difficile quand il y a présence d'instabilités comme l'interpénétration de couches (Figure 1-14). Ce résultat est confirmé par les travaux de Sollogoub et al., qui observe ce phénomène pour des systèmes PE/EVOH et PET/PA, en faisant la comparaison entre des tests de délamination et des observations microscopiques [137]. L'interprétation des résultats de Ho est assez difficile dans la mesure où ils ne font pas de distinction nette entre les différents types d'instabilités, parlant indifféremment de défauts zig-zag, vague et rupture de couche. Ils observent en particulier, et de façon assez classique, que les instabilités sont plus prononcées quand la température des mélangeurs est plus basse, quand le nombre de mélangeurs est plus grand et quand le rapport des débits est trop éloigné de 1. Les auteurs montrent également l'effet du nombre de mélangeurs sur la localisation des instabilités : plus le nombre augmente et plus le taux d'instabilités augmente au centre du film. Ce phénomène s'explique par le fait que les instabilités formées au niveau des parois sont amenées au centre lors de la séparation et de la recombinaison des couches.

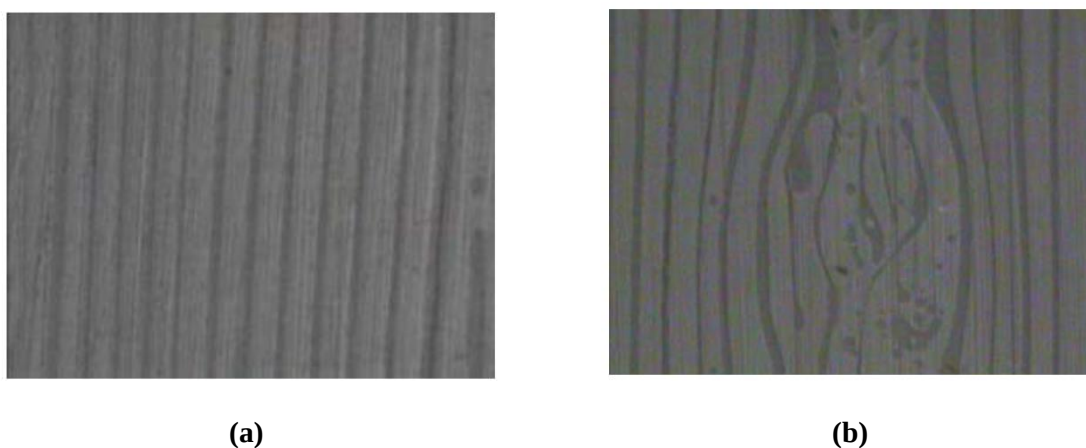


Figure 1-14. Micrographies optiques d'un système PC/PP (a) stable, (b) instable [35].

Dans les nombreux travaux de l'équipe de Baer, ces problèmes de ruptures ne sont que vaguement évoqués. Les auteurs se limitent à dire que les ruptures de couches sont provoquées par des instabilités d'écoulement, et que pour les éviter il est conseillé de travailler à un rapport de viscosité proche de 1 [30] afin de réduire les effets élastiques présentés par les travaux de Dooley. L'effet des propriétés viscoélastiques a été étudié par Sollogoub et al. [137] et Huang et al. [138]. La première étude montre, sur des systèmes PE/EVOH et PET/PAMXD6, qu'un

rapport de viscosité proche de 1 semble assurer la continuité des couches contrairement au rapport de viscosité de 3 confirmant ainsi les hypothèses de Baer. La seconde étude examine des systèmes multicouches constitués de 65 couches alternées de PS/PMMA et TPU/TPU dont les viscosités sont différentes et montre que le phénomène d'encapsulation a lieu dans les premières étapes de multiplication et dans la zone divergente de l'élément. En effet, plus le nombre de couches est important, plus la quantité de matériau à faible viscosité disponible au phénomène d'encapsulation est faible. Cette étude présente un nouveau type de bloc de répartition (à 9 couches au lieu de 2) permettant d'obtenir un profil d'écoulement plus uniforme et par conséquent une amélioration de stabilité des couches. L'aide de la simulation numérique a permis de montrer que la seconde différence des contraintes normales, responsable des instabilités élastiques, induite par le cisaillement au cours de l'écoulement dans les éléments, était très élevée. Celle-ci peut être réduite expérimentalement en diminuant les frottements à la paroi par l'utilisation de lubrifiant.

L'équipe de Macosko a également constaté la présence de ruptures de couches lors d'essais rhéologiques en cisaillement dans un système multi-couches PP/PS constitué d'une centaine de couches et dont les constituants présentent une faible compatibilité chimique et adhésive. Ces ruptures ont été attribuées à un phénomène de glissement interfacial [33], [139], [140]. Pour comprendre l'origine de ce glissement interfacial, il faut s'intéresser à ce qui se passe au niveau de l'interphase entre les deux polymères. L'épaisseur de cette couche d'interphase (variable selon les matériaux) est constituée de chaînes enchevêtrées de chaque couche de polymère adjacente, comme schématisé sur la Figure 1-15.

En fonction de l'attraction ou de la répulsion chimique, cette « couche » d'interphase peut être de densité inférieure à celle des deux polymères. Dans le cas où les matériaux A et B ne présentent pas une forte adhérence ou compatibilité chimique, les variations de densité au sein des films induisent un gradient de vitesse, et donc un phénomène de glissement au niveau de l'interphase, quand les films sont exposés à des taux de cisaillement élevés. Ce phénomène peut principalement se produire lors du passage en filière, où l'écoulement subit un cisaillement élevé dû à une réduction d'épaisseur d'un facteur 50, tout en étant dispersé sur la largeur d'un facteur 100 ou plus. Ainsi, en plus des conditions nécessaires en terme d'adéquation viscoélastique, ces travaux montrent l'importance de la compréhension des interactions entre les deux polymères et de l'obtention d'une adhésion adéquate entre les couches afin de réduire l'apparition de ruptures au sein de la structure.

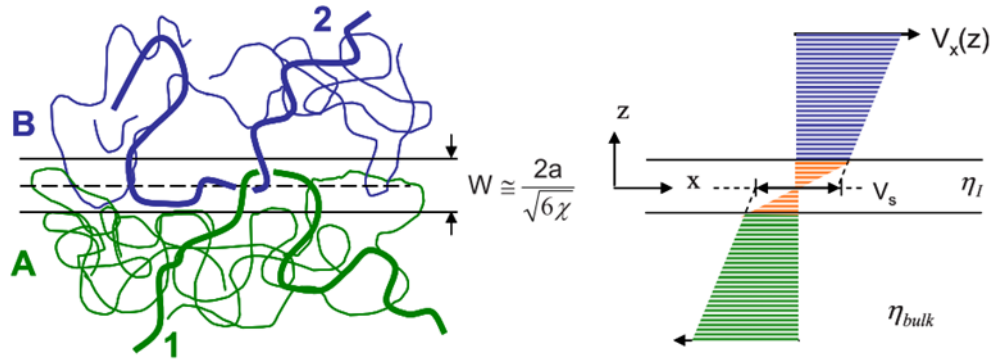


Figure 1-15. Interface entre fondus enchevêtrés de deux polymères incompatibles A et B. Les chaînes sont moins enchevêtrées dans la région interfaciale que dans le matériau. Il en résulte une viscosité interfaciale plus faible η_i . Quand une contrainte de cisaillement τ est appliquée, la vitesse du fluide apparaît, à un niveau macroscopique, être discontinue à travers la région interfaciale, avec une vitesse de glissement apparente v_{slip} [139].

3 Autres études sur les instabilités interfaciales de polymères

Comme on l'a vu dans la partie précédente, très peu de travaux traitent directement et en profondeur de ces questions dans le procédé de coextrusion multinanocouche. C'est la raison pour laquelle nous passons en revue dans cette partie des travaux réalisés dans des domaines connexes, dont les conclusions peuvent éclairer notre compréhension de ces défauts dans le procédé de coextrusion multinanocouche: nous évoquerons tout d'abord les phénomènes d'instabilités en coextrusion classique, puis nous nous intéresserons aux déformations d'interfaces dans des écoulements multiphasiques, ce qui nous permettra de rappeler brièvement quelques notions de thermodynamique des mélanges qui s'avèreront utiles dans la suite de ce manuscrit. Nous concluons par la présentation de résultats concernant la physique de la rupture de films minces de polymères (ou démouillage).

3.1 Instabilité dans le procédé de coextrusion « classique »

Une littérature abondante existe sur les phénomènes d'instabilités dans le cas du procédé de coextrusion classique, c'est-à-dire typiquement constitué de 2 à 5 couches (pour une revue

bibliographique complète, voir les études d'El Kissi et Lamnawar [141]–[143]). La plupart de ces études théoriques sont basées sur un examen de la stabilité linéaire de l'interface face à une perturbation infinitésimale de faible amplitude. Cette perturbation sinusoïdale est introduite dans l'écoulement de base (la variable soumise à la perturbation peut être la pression, le débit, ...) et induit une onde à l'interface qui, selon les conditions de l'écoulement, peut soit s'amortir (l'écoulement sera alors considéré stable), soit se développer (l'écoulement est alors instable) [144], [145].

Les transitions stable/instable ont été étudiées par Schrenk, Han et Schetty, Ramanathan et Valette [113], [146]–[149]. Ces auteurs ont cherché à relier ces transitions à des caractéristiques de l'écoulement comme le rapport de viscosité, d'élasticité, d'épaisseur et des valeurs de contraintes critiques (0,05 MPa pour un système ABS/PS/ABS par exemple). Ils ont montré que le développement des instabilités se faisait majoritairement lors du passage dans la filière. Ainsi afin de réduire les défauts, ces auteurs préconisent de travailler à faible débit, d'augmenter l'entrefer de la filière et d'augmenter l'épaisseur de la couche externe afin de réduire la contrainte de cisaillement à la paroi. La visualisation directe de ces défauts en filière a été réalisée par Wilson et Khomami [134], [150], [151]. Ils ont établis des digrammes d'instabilités représentant les conditions dans lesquelles les interfaces sont stables ou instables et mis en évidence, sur un couple LLDPE/HDPE, l'effet de l'écoulement multicouches sur le déplacement et le développement d'une perturbation initiale créée lors de la formation du système dans le bloc de distribution (Figure 1-16). De façon générale, toutes ces études montrent que de fortes variations de taux de cisaillement, de viscosité et de première différence des contraintes normales dans les écoulements stratifiés amplifient la distorsion des interfaces et donc favorise l'apparition des instabilités.

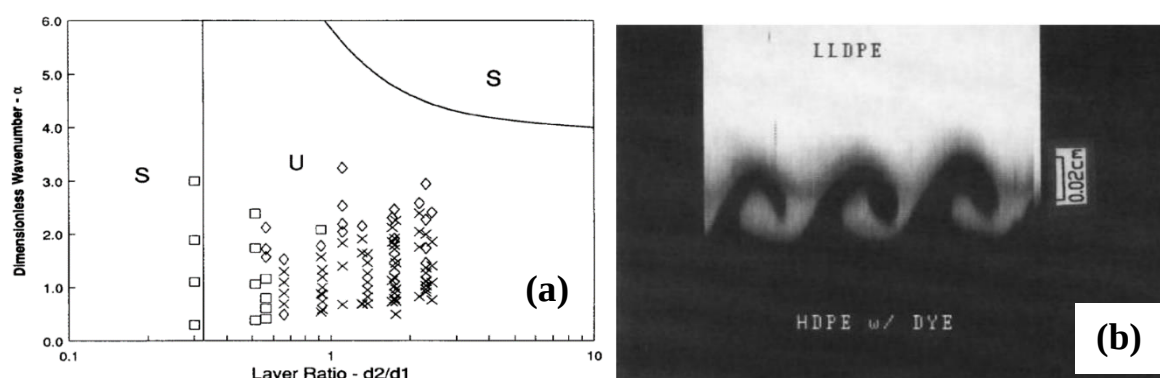


Figure 1-16. (a) Diagramme d'instabilités (U : instable et S : stable) et (b) visualisation des instabilités d'interface dans le cas d'un système LLDPE/ HDPE [151].

De nombreuses études ont abordés le développement de ces instabilités via une approche de simulation. Plusieurs modèles ont ainsi été développés sur la stabilité des écoulements, à travers différentes géométries, dans le procédé de coextrusion [126], [132], [133], [152]–[154]. En combinant résultats expérimentaux et simulation numérique, il a été possible de mettre en évidence l’aplanissement des surfaces et une distribution des contraintes normales sur l’ensemble des interfaces via la multiplication de couches ; ainsi que l’effet de la friction aux parois et des contraintes de cisaillement aux interfaces sur les propriétés viscoélastiques [155].

D’après Ramanathan et al. [148] il existe trois types d’instabilités interfaciales dans les systèmes obtenus par coextrusion :

i. L’instabilité interfaciale dite « zig-zag ». C’est l’instabilité la plus fréquente et se manifeste sous la forme de chevrons pointant dans la direction d’écoulement. Ce défaut se produit uniquement quand deux couches sont présentes dont les épaisseurs sont de l’ordre de 500-1000 μm . Des études ont démontré que ce défaut est initié dans la filière et qu’il est caractérisé par une contrainte de cisaillement interfaciale critique [146], [147]. Les auteurs indiquent que pour retarder l’apparition des instabilités de type zig-zag il faut que la contrainte de cisaillement interfaciale soit en dessous de la valeur critique. Pour cela plusieurs actions sont possibles : réduire la viscosité de la couche à la paroi, réduire le débit total, augmenter l’entrefer, augmenter l’épaisseur de la couche à la paroi.

ii. L’instabilité de type « vague », qui se manifeste par une succession de paraboles s’étalant sur toute la largeur du film et qui sont orientées dans la direction d’écoulement. Ramanathan et al. [148] ont montré que le défaut est prononcé quand l’épaisseur de la couche en paroi est fine par rapport aux autres couches. De même, de grandes différences de viscosités élongationnelles entre les couches aggravent le défaut. Enfin, une attention particulière doit être apportée au design de la filière, qui peut accroître ce type de défaut si les dimensions ne sont pas adaptées.

iii. L’instabilité de type « scattering », qui se traduit par une rupture dans la continuité des couches. C’est pourquoi cette instabilité sera appelée plus loin défaut de « rupture de couches ». Ce type de défaut est observé, quand de nombreuses couches sont présentes (>100), quand les couches sont fines ($<10\mu\text{m}$), et quand les couches adjacentes sont composées de matériaux différents [148]. Ce défaut semble être transposable au procédé de coextrusion multicouche.

3.2 Mélanges immiscibles de polymères

3.2.1 Mélanges miscibles et immiscibles

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont principalement issus de concepts et définitions présentées dans les références suivantes : [156]–[159]

La miscibilité d'un mélange de polymères A et B peut être évalué via l'estimation de l'énergie libre de mélange. Celle-ci est constituée d'un terme d'origine entropique $\overline{\Delta S_{\text{mixing}}}$, toujours favorable au mélange, et d'un terme énergétique $\overline{\Delta U_{\text{mixing}}}$ qui peut être favorable ou défavorable au mélange. Dans le cadre du modèle sur réseau (champ moyen) de Flory-Huggins, l'énergie libre de mélange $\overline{\Delta F_{\text{mixing}}}$ peut alors s'écrire :

$$\overline{\Delta F_{\text{mixing}}} = \overline{\Delta U_{\text{mixing}}} - T\overline{\Delta S_{\text{mixing}}} = k_B T \left(\frac{\Phi}{N_A} \ln \Phi + \frac{1-\Phi}{N_B} \ln(1-\Phi) + \chi \Phi(1-\Phi) \right) \quad (1-2),$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

Dans l'Équation (1-2), on a :

$$\overline{\Delta S_{\text{mixing}}} = -k_B \left(\frac{\Phi}{N_A} \ln \Phi + \frac{1-\Phi}{N_B} \ln(1-\Phi) \right) \quad (1-3),$$

où $\Phi_A = \Phi$ est la fraction volumique du polymère A et $\Phi_B = 1 - \Phi$ la fraction volumique du polymère B, N_A et N_B le nombre de cases du réseau occupés par une molécule de A et B, respectivement (soit en première approximation le nombre de monomères de Kuhn des chaînes de A et B en faisant l'hypothèse qu'une case du réseau est occupée exactement par un monomère de Kuhn de A ou de B). Le terme entropique favorable au mélange est toujours petit, puisque pour un mélange de polymers N_A et N_B sont grands.

Et :

$$\overline{\Delta U_{\text{mixing}}} = k_B T \chi \Phi(1-\Phi) \quad (1-4),$$

où χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins qui caractérise les énergies d'interactions moléculaires dans le mélange (sans dimensions).

χ peut s'exprimer en fonction des 3 énergies d'interactions de paires entre cases adjacentes du réseau, i.e. u_{AA} , u_{BB} , and u_{AB} et en fonction du nombre de coordination du réseau, z :

$$\chi = \frac{z}{2} \frac{(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})}{k_B T} \quad (1-5).$$

En première approximation, deux polymères sont miscibles l'un avec l'autre à une composition et à une température donnée si, pour ces conditions, le paramètre d'interaction est négatif. Lorsque deux polymères sont miscibles, la taille caractéristique des domaines dans le mélange est de l'ordre de la taille des monomères. Les couples de polymères miscibles sur toute la gamme de composition sont rares (par exemple polystyrène/poly(vinylmethylether)) et même dans ce cas ils ne le sont que sur une plage de température (au-dessus d'une température critique : systèmes à UCST pour upper critical solution temperature, ou au-dessous d'une température critique : systèmes à LCST pour lower critical solution temperature ; certains systèmes peuvent présenter une LCST et une UCST).

La plupart des polymères sont immiscibles, et le paramètre d'interaction pour un tel couple est alors positif et les valeurs typiques du paramètre sont dans la gamme 10^{-3} - 10^{-1} .

Le paramètre dépend comme on l'a vu de la température, mais aussi, bien que cela ne soit pas reflété dans le modèle simple de Flory-Huggins, d'autres facteurs tels que la composition du mélange, mais aussi le degré de polymérisation des polymères, leur dispersité ou encore leur tacticité. Une relation empirique est alors souvent proposée, de la forme :

$$\chi(T) \cong A + \frac{B}{T} \quad (1 - 6),$$

où A est une constante additive indépendante de la température (souvent dite d'origine entropique) et B une constante (souvent dite enthalpique) s'exprimant en Kelvin (K).

De facto, deux polymères peuvent alors être miscibles sur une certaine gamme de composition, pour certaines masses molaires (faibles), ou dans d'autres conditions précises : on parle alors de mélanges partiellement miscibles.

On peut noter que dans le cas de mélanges immiscibles pour lesquels une certaine affinité à l'interface entre les phases est détectée (par exemple, interphase épaisse, ou forte énergie d'adhésion à l'interface), on parle de « compatibilité ». Des mélanges immiscibles mais compatibles peuvent présenter des performances intéressantes d'un point de vue des propriétés macroscopiques.

L'interphase (la région où les chaînes des deux polymères sont interpénétrées) dans un mélange de polymères immiscibles (donc quand $\chi > 0$) est lié au paramètre d'interaction de Flory, comme il a été montré par Helfand. Pour simplifier, le coût enthalpique lié à la pénétration de m monomères de A pénétrant dans le fondu B est $m\chi k_B T$. Ce coût est de l'ordre de l'énergie thermique $k_B T$, on donc $m \sim 1/\chi$ ce qui conduit pour l'interphase à $w \sim bm^{1/2} \sim b/\chi^{1/2}$

(où b est la longueur de Kuhn des monomères), si l'on fait l'hypothèse d'une conformation de type pelote statistique [160], [161].

Une équation proposée par Helfand, prenant en compte les préfacteurs, conduit à :

$$w \approx \frac{2b}{\sqrt{6\chi}} \quad (1-7).$$

Ainsi, plus le paramètre d'interaction de Flory est faible, plus l'interphase est large.

Enfin, on peut noter qu'Helfand a également relié la tension interfaciale au paramètre d'interaction de Flory via l'Équation (1-8) :

$$\gamma = \frac{kT}{b^2} \left(\frac{\chi}{6} \right)^{1/2} \quad (1-8).$$

Plus le paramètre d'interaction de Flory est faible, plus la tension interfaciale est faible (une valeur nulle impliquant la miscibilité du mélange).

3.2.2 Morphologies de mélange

Les mélanges de polymères immiscibles ont été largement utilisés d'un point de vue industriel pour développer des nouveaux matériaux aux propriétés inaccessibles via les constituants pris séparément, de façon plus économique que via la synthèse de nouvelles macromolécules. Dans le cas des mélanges de polymères immiscibles, une séparation de phase se produit et une morphologie de mélange apparaît. Un exemple courant est celui du PS choc, où la tenue au choc d'un polymère fragile (le polystyrène) est augmentée par l'ajout 10 à 20 % d'un polymère caoutchoutique (généralement le polybutadiène) formant des nodules dans le mélange. La Figure 1-17 présente un certain nombre de morphologies de mélange que l'on peut obtenir et certaines des propriétés potentiellement impactées par ces morphologies.

Le procédé de mise en œuvre choisi permet d'influencer cette morphologie, en rajoutant des contraintes visqueuses dans le système, en compétition avec les contraintes interfaciales.

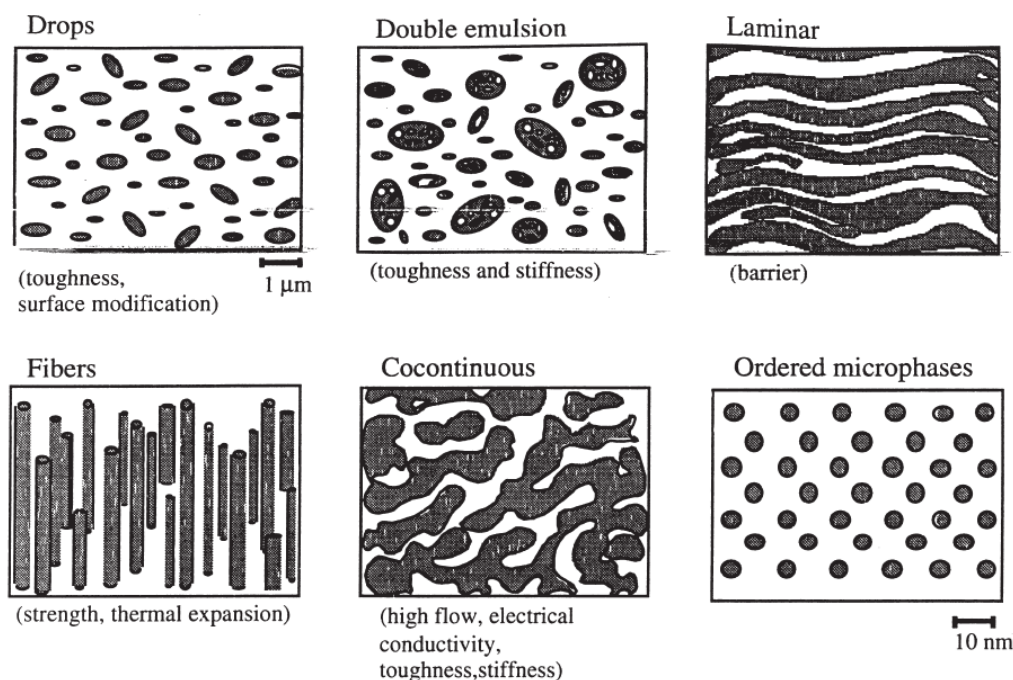


Figure 1-17. Différentes morphologies de mélange et propriétés potentiellement associées pour le matériau résultant [16].

3.2.3 Rupture de films dans la formation des morphologies de mélange

Des ruptures de film semblables à celles obtenues dans le procédé de coextrusion multi-nanocouche ont été observées par le groupe de Macosko [162]–[164] lors du développement des morphologies de mélange de polymère dans un procédé d’extrusion (Figure 1-18). Ce mécanisme se base sur la création de films minces, à partir des granulés fondus étirés, qui deviennent instables en dessous d’une épaisseur critique. Les auteurs observent alors une apparition de trous dans le film, qui coalescent pour former des fibrilles, qui elles-mêmes, se rompent sous forme de nodules. Dans cette étude, aucun mécanisme convaincant de rupture de ces films n’est proposé, les auteurs se limitant à évoquer simplement le fait que lorsque de petites épaisseurs de couche sont atteintes, ces ruptures seraient donc contrôlées par des effets de tension de surface, invoquant parfois de façon erronée les instabilités de Rayleigh (qui ne peuvent a priori se produire que dans les cylindres ; pour une revue bibliographique complète, voir l’étude de Meijer [165]).

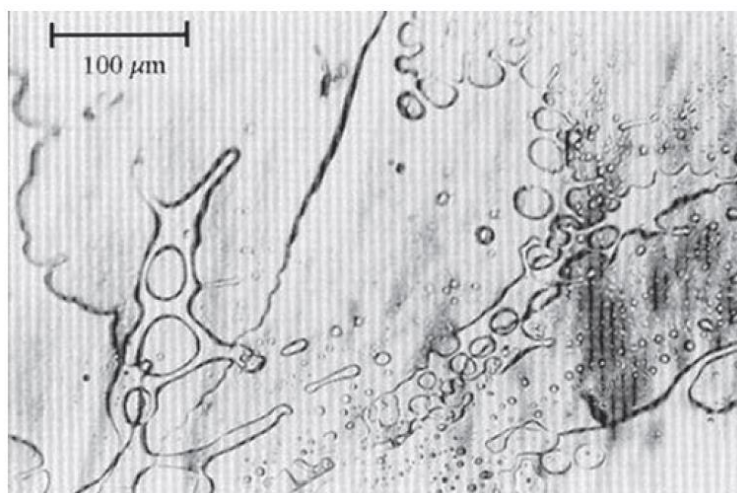


Figure 1-18. Images du mécanisme de ruptures de films dans la formation des morphologies de mélange à l'état fondu [165].

3.3 Démouillage et rupture de films minces

3.3.1 Généralités sur le démouillage

L'étude des instabilités de couches de polymères amorphes d'épaisseurs sub-microniques étant au cœur de ce travail de thèse, il apparaît important de rappeler brièvement quelques considérations théoriques sur une instabilité bien connue et pouvant présenter potentiellement un certain nombre d'analogies, le démouillage de films minces.

Lorsqu'un film de liquide (ce peut être un fondu de polymère, cas qui nous intéresse ici) suffisamment mince est posé sur un substrat pour lequel il ne présente pas d'affinités peut se produire le phénomène de démouillage. Le film liquide va spontanément minimiser son aire de contact avec le substrat, par exemple en se rétractant.

Faciliter ou au contraire prévenir le démouillage sont des préoccupations courantes dans le contexte industriel (empêcher l'apparition d'un film d'eau risquant de givrer sur un avion, éviter le phénomène d'aquaplaning, ou au contraire éviter que l'application d'un film de colle sur un ruban adhésif soit discontinue).

Le film démouillant peut être métastable ou instable. Dans le premier cas, le mécanisme de démouillage est un mécanisme de nucléation et de croissance. Dans le second, on a une amplification d'ondes capillaires spontanée, c'est le démouillage spinodal. Celui-ci ne se produit que dans les films ultra-minces (épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres) dans

des conditions de pureté extrême (dans les cas courants, la nucléation par des poussières s'avérera prédominante) [166].

Le démouillage est notamment décrit par le paramètre d'étalement S :

$$S = \gamma_B - (\gamma_A + \gamma_{AB}) \quad (1 - 9),$$

où γ_A et γ_B sont les énergies libres de surface (ou tensions de surface) du film de liquide A et du substrat B, respectivement, et γ_{AB} est l'énergie interfaciale A-B. A démouille sur B quand $S < 0$ si le film est d'une épaisseur inférieure à une épaisseur critique e_c [167].

Dans ce cas il y a un angle de contact fini au niveau de la ligne triple. Pour un substrat solide, à l'équilibre thermodynamique, on obtient l'équation familière de Young :

$$\cos \theta_e = \left(\frac{\gamma_B - \gamma_{AB}}{\gamma_A} \right) \quad (1 - 10).$$

L'épaisseur critique dépend de la longueur capillaire notée κ^{-1} . Celle-ci définit la longueur au-delà de laquelle la gravité devient importante face aux forces interfaciales, soit pour un liquide A $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_A}{\rho g}}$. Lorsque l'on dépose une goutte de rayon supérieur à cette longueur capillaire sur un substrat, même dans le cas où le liquide est non mouillant, elle va partiellement s'étaler du fait de la gravité. A l'équilibre, l'épaisseur de la goutte aplatie, e , correspondant à l'épaisseur critique e_c , peut être déterminée par un bilan de force à la ligne de contact, conduisant à $e_c = 2\kappa^{-1} \sin \frac{\theta_e}{2}$, ou dans le cas des petits angles, $e_c \approx \kappa^{-1} \theta_e$. Pour un polymère fondu ayant une tension de surface typique de 30 mN/m et une masse volumique voisine de 1000 kg/m³, cela donne $\kappa^{-1} \approx 2$ mm et pour un angle d'équilibre de 10°, $e_c \approx 300$ μm [166].

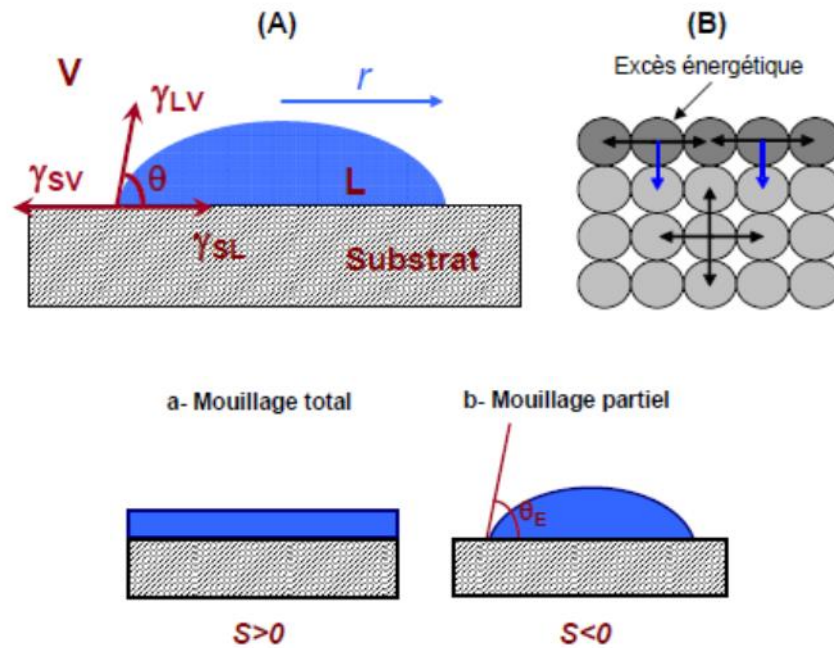


Figure 1-19. Goutte à l'équilibre sur un substrat. L'équilibre des forces à la ligne de contact permet d'obtenir l'équation de Young. Lorsque $S > 0$, un film déposé sur un substrat est stable. Pour $S < 0$, il démouille pour conduire à la formation d'une ou plusieurs gouttelettes avec un angle d'équilibre θ_e [168].

En dessous de cette épaisseur critique, le film démouille donc. Il existe une autre épaisseur caractéristique du système, celle en deçà de laquelle il faut prendre en compte les interactions entre molécules du liquide et du substrat (van der Waals, liaisons hydrogène etc). Ces forces deviennent non négligeables lorsque l'on s'intéresse à des systèmes d'épaisseur typique $< 1 \mu\text{m}$, et devenir prédominantes une épaisseur caractéristique e_i . On peut évaluer grossièrement cette épaisseur pour laquelle les forces d'interaction deviennent dominantes, suivant la relation proposée par Brochard-Wyart [169] : $e_i \sim \sqrt{\kappa^{-1}a}$ ou a est une longueur moléculaire, soit typiquement $1 \text{ \AA}$, ce qui conduit à $e_i \approx 400 \text{ nm}$ pour un film de polymère (cette épaisseur est estimée autour du micron par Brochard-Wyart). Cette valeur surestime en fait l'épaisseur caractéristique, plutôt de l'ordre de la dizaine ou de quelques dizaines de nanomètres [168]. En deçà de cette épaisseur, le film devient instable : les ondes capillaires sont amplifiées via les forces d'interaction à longue portée, on est dans le régime de décomposition spinodale.

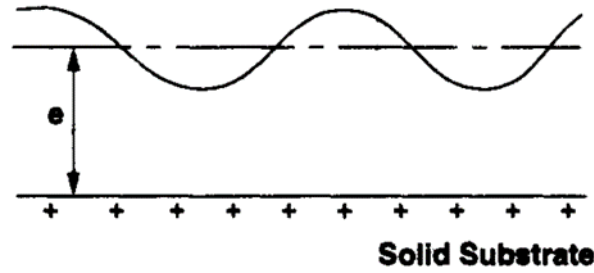


Figure 1-20. Amplification des ondes capillaires d'un film liquide déposé sur un substrat solide [170].

L'énergie due aux forces dispersives de longue portée entre deux surfaces semi-infinies i et k séparées par un milieu j d'épaisseur e s'écrit sous la forme :

$$W(e) = - \frac{A_{ijk}}{12\pi e^2} \quad (1 - 11),$$

où A_{ijk} est la constante de Hamaker décrivant les interactions entre i et k à travers j . Cette constante est de l'ordre de 10^{-19} - 10^{-20} J.

Une pression dite de disjonction $P(e) = -\frac{dW(e)}{de}$ va alors s'exercer sur le film et contribuer à l'amplification des ondes capillaires.

On peut alors représenter l'énergie du système film mince-substrat en fonction de l'épaisseur [166].

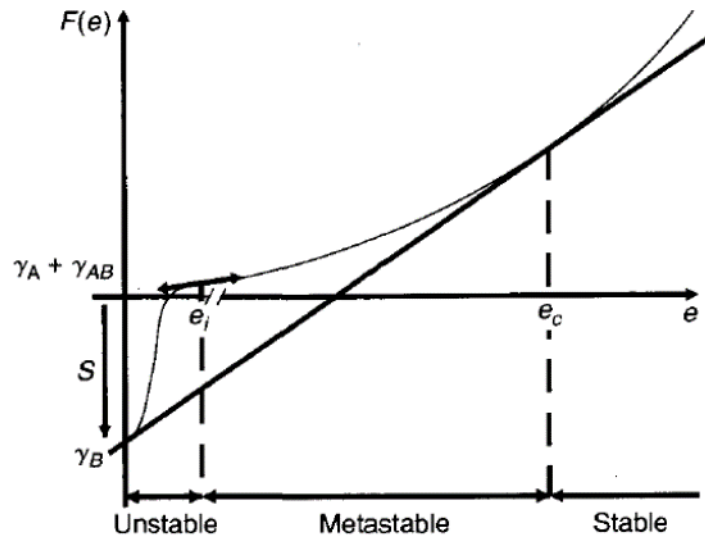


Figure 1-21. Dans la région stable, le film ne démouillera pas. Dans la région métastable, le démouillage se fera par nucléation et croissance. Dans la région instable (dérivée seconde de $F(e)$ négative), le film devient instable, on est dans le régime de décomposition spinodale [171].

3.3.1.1 Substrat liquide

Le démouillage d'un film mince peut également se produire sur un substrat liquide (par exemple, un polymère fondu immiscible). Ce qui détermine de facto le caractère « solide » ou « liquide » du substrat n'est pas tant les propriétés intrinsèques du substrat lui-même que le rapport de viscosité entre le film et le substrat. Si l'on est dans une situation $\eta_B > \eta_A / \Theta e$, la couche inférieure est « perçue » comme solide par le film. Dans le cas contraire, c'est à dire pour $\eta_B < \eta_A / \Theta e$, la couche inférieure se comporte comme un liquide. Pour un liquide A démouillant sur un liquide B, l'interface AB n'est plus nécessairement plane, et l'angle d'équilibre (et l'équation de Young) est alors modifiée pour prendre en compte cette courbure de l'interface (voir Figure 1-22) [167].

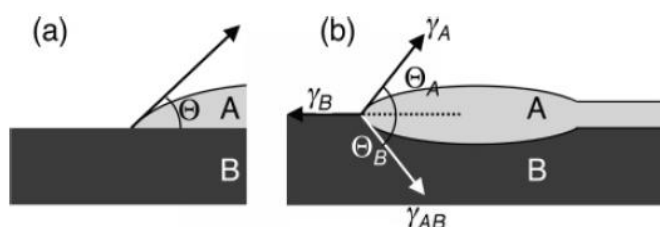


Figure 1-22. Diagramme schématisant les critères de démouillage sur un (a) substrat solide et (b) substrat liquide déformable [171].

3.3.1.2 Cinétique de démouillage

Brièvement, le démouillage de films minces se passe en trois étapes : des ruptures se produisent dans le film (soit via un mécanisme de nucléation soit via un mécanisme de type spinodal), conduisant à l'apparition de trous dans le film. Puis les trous se développent, l'excès de matière étant contenu dans des bourrelets à la périphérie des trous (Figure 1-23). Au fur et à mesure de la croissance des trous, les bourrelets finissent par fusionner, formant des structures cellulaires. Ces structures, intactes, finissent par se désintégrer en gouttelettes (Figure 1-23). Il faut noter que la cinétique de croissance des trous n'est pas modifiée selon que leur apparition est d'origine spinodale ou due à un phénomène de nucléation [167].

Par contre, la cinétique est affectée notamment par la nature du substrat (« solide » ou « liquide »). Nous allons donc ici brièvement décrire les principaux scénarios de démouillage de films minces de polymère déposé sur un substrat polymère immiscible, tels que modélisés par F. Brochard-Wyart [167], [169].

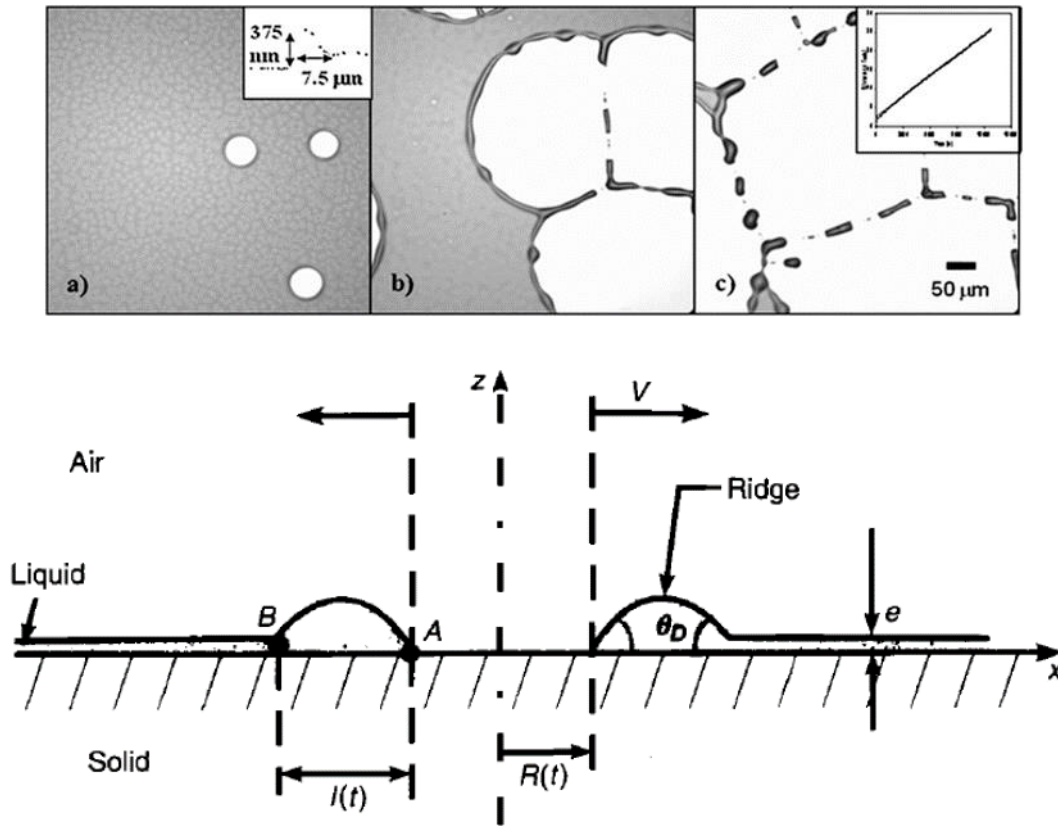


Figure 1-23. (haut) les 3 étapes du démoillage de films minces, vue de dessus (microscopie optique) [172]. (bas) représentation schématique d'un trou de démoillage. Le bourrelet de forme circulaire recule sur le solide sec en A, pendant qu'en B il avance sur le solide encore mouillé [166].

3.3.1.2.1 Cas liquide-solide

Dans le cas liquide-solide, ($\eta_B > \eta_A / \theta_e$), deux régimes peuvent être distingués : un régime visqueux, où le liquide A est visqueux et a un petit angle de contact d'équilibre avec le substrat ; et un régime inertiel, où A a une faible viscosité et un grand angle de contact. Dans le régime visqueux, la croissance du trou est commandée par la concurrence des forces capillaires et de l'écoulement visqueux du film. Par conséquent, la vitesse de démoillage est constante, et est donnée par :

$$v = \frac{1}{12 \ln \sqrt{2}} \frac{\gamma_A}{\eta_A} \theta_e^3 \quad (1-12).$$

On notera que la vitesse v est indépendante de la viscosité de la couche inférieure, celui-ci étant vu comme un solide par le film.

3.3.1.2.2 Cas liquide-liquide

Dans le cas d'un liquide très visqueux démouillant sur un substrat de faible viscosité, c'est-à-dire le cas liquide-liquide ($\eta_B < \eta_A / \theta_e$), la dissipation visqueuse est par contre dominée par la contribution du substrat. On distingue alors trois régimes en fonction de la viscosité du substrat : un régime visqueux similaire à celui discuté précédemment, un régime purement inertiel et un régime intermédiaire visco-inertiel.

- Régime visqueux :

Dans le régime visqueux, le substrat reste relativement visqueux ($\eta_B^2 > \rho_A e |S|$), avec ρ_A la densité du film et e son épaisseur.

On distingue ici deux cas de figure, liés à l'épaisseur du substrat par rapport à la taille caractéristique du bourrelet.

- (a) une vitesse de démouillage constante est prédite si l'épaisseur du substrat est très supérieure à la dimension latérale du bourrelet (substrat massif) :

$$v = \left(\frac{\gamma}{\eta_B} \right) \theta_e^2 \quad (1 - 13),$$

où γ est une tension de surface efficace ($1 / \gamma = 1 / \gamma_A + 1 / \gamma_B$).

- (b) la situation change considérablement lorsque l'épaisseur du substrat d_B est comparable ou inférieure à la taille du bourrelet : la vitesse n'est alors plus constante, mais diminue avec le temps de croissance du trou. Soit :

$$v = \frac{2}{3} \left(\frac{\gamma^2 d_B^2 \theta_e}{\eta_B^2 e} \right)^{1/3} t^{-1/3} \quad (1 - 14).$$

- Régime visco-inertiel :

Contrairement à la situation décrite ci-dessus, lorsque le substrat devient moins visqueux $\eta_B^2 < \rho_A d_A |S|$, on entre dans un régime où les flux induits dans le substrat par le bourrelet mobile ne suivent plus un processus adiabatique. La croissance des trous suit alors une loi de puissance en fonction du temps, avec un exposant proche, mais inférieur à l'unité. Soit :

$$R(t) = \frac{S^{4/3} \theta_e^{1/7}}{e^{1/7} \eta_B^{2/7} \rho_B^{2/7}} t^{6/7} \quad (1 - 15).$$

- Régime inertiel :

Enfin, pour des viscosités très faibles de substrat, un régime inertiel est prévu :

$$R(t) = \left(\frac{|S|}{\rho_A d_A} \right)^{1/2} t \quad (1 - 16).$$

3.3.1.3 Films suspendus

Dans le cadre de notre étude, le démouillage d'un film mince sur un substrat (film supporté) ne semble pas nécessairement le système le plus comparable. En effet, dans la coextrusion multinanocouche, les ruptures d'une couche fine ont lieu alors que celle-ci est comprise entre deux couches d'un autre polymère (qui est, selon la composition du film, plus épaisse ou d'une épaisseur comparable). Le cas de films suspendus, dans l'air ou dans un liquide visqueux, apparaît présenter plus d'analogies avec le système expérimental de notre étude. Toutefois, bien que le cas de figure de l'éclatement d'un film de savon dans l'air ait été, par exemple, largement étudié, celui de films de polymères suspendu dans l'air est déjà moins courant. Quant au cas d'un film mince de polymère au sein d'une matrice d'un autre polymère immiscible, il n'a de façon surprenante donné lieu qu'à une étude ayant pour objet le mécanisme d'apparition des instabilités et non la cinétique de croissance [173].

L'éclatement d'un film de savon dans l'air est régi par un équilibre entre forces capillaires et inertielles [174], [175].

Dans le cas d'un film visqueux en suspension, on peut distinguer les deux situations suivantes :

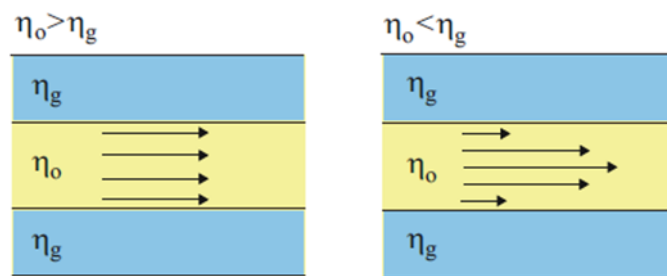


Figure 1-24. Flux de matière induit par le démouillage du film mince dans un milieu visqueux [176].

Dans le premier cas ($\eta_o \gg \eta_g$), pour des films relativement épais, les forces visqueuses au sein du film deviennent dominantes : la vitesse de croissance d'un trou est exponentielle et l'absence de bourrelet à l'extrémité du trou a été constatée [177]. Dans le cas d'un film plus mince ou plus proche de sa T_g , l'élasticité rentre en compte : on retrouve une croissance des trous linéaire avec le temps (ou une vitesse de croissance constante) et la présence d'un bourrelet [178].

Plus approprié à notre étude est la situation dans laquelle la viscosité du milieu environnant ne peut plus être négligée ($\eta_0 < \eta_g$) [176]. Dans ce cas l'éclatement procède également à une vitesse constante où l'entraînement capillaire balance avec la dissipation visqueuse. Mais celle-ci se fait non plus à l'intérieur du film mince, mais au sein de la phase visqueuse environnante.

L'atmosphère extérieure peut ainsi jouer un rôle dans la dynamique de l'explosion. Si un film de fluide éclate dans une atmosphère visqueuse, l'éclatement est beaucoup plus lent en raison d'une grande dissipation dans le fluide environnant.

E. Reyssat et D. Quéré [179] ont ainsi validé expérimentalement en étudiant des films de savons immergés dans des huiles visqueuses ce modèle simple pour la vitesse d'éclatement du film dans ce cas de figure. La force capillaire (par unité de longueur, $\sim \gamma$ ici la tension interfaciale entre les deux milieux) tend à faire grandir le trou dès que celui-ci est nucléé, en « tirant » sur le bourrelet. La force de résistance au mouvement, liée à la viscosité du substrat, s'écrit donc par unité de longueur $\eta_g V$ si V est la vitesse d'avancée du bourrelet.

Ceci conduit à une vitesse d'avancée constante, typiquement :

$$v \sim \frac{\gamma}{\eta_g} \quad (1 - 17).$$

Nous noterons que dans le cas de films minces de polymères fondus confinés au sein d'une matrice de polymère immiscible analogue au procédé de coextrusion multianocouche, nous sommes en présence de viscosités extrêmement élevées par rapport aux cas expérimentaux décrits précédemment, mais aussi dans un cas où les viscosités des deux polymères sont comparables.

3.3.2 Présentation des phénomènes de rupture de films minces

Le phénomène de rupture de couches semble montrer de fortes similitudes avec le démouillage et la rupture de films liquides minces déposés sur un substrat solide ou un autre film de polymère. Les revues de Craster et de Manev présentent les principaux résultats obtenus lors de ces dernières décennies concernant la dynamique et la stabilité de films minces polymères [180] ainsi que les résultats autour de la notion « d'épaisseur critique des films liquides fins » [181].

Comme présenté dans le paragraphe précédent, dans le cas de films de films ultra-minces (dont l'épaisseur est inférieure à 100 nm) déposés sur un substrat solide, les études de

Brochard-Wyart et Reiter au début des années 90 montrent que de petites fluctuations thermiques, amplifiées par les forces intermoléculaires attractives de van der Waals (dite de longue portée, allant jusqu'à 100 nm environ), déstabilisent la surface de ces films menant alors à la rupture du film sous forme de gouttelettes [169], [170], [182]. L'équilibre entre ces forces et forces de répulsion à courte portée conduit au développement de motifs de démouillage qui dépendent fortement des conditions expérimentales [183]. Ces motifs ont pu être générés et étudiés via simulation numérique [184]. La tension de surface joue également un rôle dans le développement de ces phénomènes dans le sens où elle s'oppose à l'amplification des fluctuations thermiques en augmentant l'énergie libre du système pour compenser la création de surface induite par ces fluctuations [181].

Les études évoquées ci-dessus abordent un système constitué d'un film mince sur un substrat solide. Qu'en est-il du phénomène de démouillage dans le cas d'un système bicouche constitué de deux polymères non miscibles posés l'un sur l'autre ? De nombreuses études se sont intéressées au système bicouche PMMA/PS [167], [185]–[190]. Les résultats montrent que la physique liée au démouillage de systèmes bicouches (de type liquide-liquide) est plus complexe que celle concernant le cas liquide-solide. En effet, dans ces systèmes les interfaces polymère/polymère peuvent se déformer et les équations régissant les écoulements doivent pouvoir prédire ces changements de position d'interfaces. Néanmoins, les études de Reiter et Brochard-Wyart ont pu établir la cinétique de démouillage d'un film PS sur un substrat silicone (système de type liquide-liquide), en effectuant le suivi au cours du temps de la formation et croissance de trous dans le film de PS [169], [170]. Cette étude a par la suite été effectuée sur le système PS/PMMA. Les auteurs confirment l'existence des différents régimes prédits (voir paragraphe 3.3.1.2.2) en fonction principalement de la viscosité relative des deux polymères, de l'épaisseur relative des deux films, de la surface et des tensions interfaciales impliquées [167], [185], [186], [188].

De fortes analogies ont pu être effectuées entre le comportement des polymères dans le procédé de coextrusion multinanocouche et celui des films minces de polymères. Ainsi dans l'étude de Flores et al, les auteurs montrent que la mobilité moléculaire des chaînes de PET est entravée par l'interaction entre les molécules de PET et l'interphase [84]. Ce phénomène est expliqué par analogie avec l'étude de Wang et al. qui montre que dans le cas des films minces de polymères semi-cristallins la mobilité des chaînes est fortement affectée par la densité de chaîne à l'interface, qui est modifiée par l'épaisseur du film, la température ainsi que l'interaction polymère-substrat [192].

4 Conclusion

L'évolution de la coextrusion multicouche, d'un film constitué de quelques couches à des films constitués de centaines voire milliers de couches, a élargi le potentiel d'application et d'utilisation des structures multicouches. En lien avec cette évolution technologique, une meilleure compréhension de la structure, des propriétés et des interactions à l'échelle micro et nanométrique entre les polymères a pu être possible. Cette technologie apparaît donc comme un procédé important de fabrication, fournissant de grandes possibilités pour l'industrie des polymères. Ce procédé évite les coûts importants et la complexité des procédés de revêtement et de laminage puisqu'il permet d'extruder et mettre en forme en une seule étape deux ou plusieurs matériaux polymères simultanément. Il permet également la fabrication de produits à forte valeur ajoutée, qui sont en passe de rivaliser avec des matériaux traditionnels tels que les métaux, le verre, le papier ou les textiles.

Cependant, il se trouve qu'il apparaît régulièrement des irrégularités de l'écoulement multicouche qui viennent perturber l'uniformité et la continuité des couches dans le sens de l'écoulement comme dans le sens transverse. Ceci peut affecter de manière significative les propriétés finales du film. Ces défauts sont des instabilités de coextrusion et/ou des inhomogénéités d'épaisseurs qui conduisent à des ruptures de couches. Une littérature abondante existe sur ces phénomènes d'instabilités dans le cas du procédé d'extrusion classique, c'est-à-dire constitué de 2 à 5 couches ainsi que sur les phénomènes de ruptures de films minces de polymères. En revanche, concernant le procédé de coextrusion multinanocouche, ces phénomènes d'instabilités sont le plus souvent seulement évoqués et non étudiés de façon systématique (la majeure partie des études se focalisant sur le côté applicatif du procédé). Seuls de rares travaux se concentrent sur une étude plus approfondie du procédé en lui-même, de la compréhension des mécanismes et des instabilités. Ces études, via des approches expérimentales et de modélisation, ont mis en avant les effets rhéologiques des matériaux comme paramètres critiques dans l'obtention d'un film multinanocouche homogène et continu. Cependant, ces critères semblent nécessaires mais non suffisants : des études approfondies sur l'influence des paramètres matériaux et procédés ainsi que le développement de nouveaux blocs de répartition et de filière est nécessaire afin d'obtenir une meilleure uniformité d'épaisseurs des couches, une diminution des instabilités interfaciales et donc des ruptures de couches.

Références

- [1] I. A. Aksay, *Hierarchically Structured Materials*: Boston, Massachusetts, U.S.A.: Materials Research Society, 1992.
- [2] E. Baer, A. Hiltner, and D. Jarus, "Relationship of hierarchical structure to mechanical properties," *Macromol. Symp.*, vol. 147, no. I 999, pp. 37–61, 1999.
- [3] J. Kastelic, I. Palley, and E. Baer, "A structural mechanical model for tendon crimping," *J. Biomech.*, vol. 13, no. 10, pp. 887–893, 1980.
- [4] J. Sun and B. Bhushan, "Hierarchical structure and mechanical properties of nacre: a review," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 20, p. 7617, 2012.
- [5] U. G. K. Wegst and M. F. Ashby, "The mechanical efficiency of natural materials," *Philos. Mag.*, vol. 84, no. 21, pp. 2167–2186, Jul. 2004.
- [6] A. P. Jackson, J. F. V. Vincent, and R. M. Turner, "The Mechanical Design of Nacre," *Proc. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 234, no. 1277, pp. 415–440, Sep. 1988.
- [7] I. A. Aksay, E. Baer, M. Sarikaya, and D. A. Tirrell, *Hierarchical Structures in Biology as a Guide for New Materials Technology*. Washington, D.C.: National Academies Press, 1994.
- [8] W. J. Schrenk, "Apparatus for multilayer coextrusion of sheet or film," 3,884,606, 1975.
- [9] K. B. Blodgett, "MONOMOLECULAR FILMS OF FATTY ACIDS ON GLASS," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 56, no. 2, pp. 495–495, Feb. 1934.
- [10] K. B. Blodgett and I. Langmuir, "Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties," *Phys. Rev.*, vol. 51, no. 11, pp. 964–982, Jun. 1937.
- [11] J. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnaes, and D. Schwartz, "Langmuir-Blodgett films," *Science (80-.)*, vol. 263, no. 5154, pp. 1726–1733, Mar. 1994.
- [12] G. Decher and J.-D. Hong, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces," *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.*, vol. 46, no. 1, pp. 321–327, Jun. 1991.
- [13] G. Decher and J. D. Hong, "Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: II. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles and Polyelectrolytes on Charged Surfaces," *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 95, no. 11, pp. 1430–1434, Nov. 1991.
- [14] G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces," *Thin Solid Films*, vol. 210–211, no. PART 2, pp. 831–835, Apr. 1992.
- [15] P. T. Hammond, "Engineering materials layer-by-layer: Challenges and opportunities in multilayer assembly," *AIChE J.*, vol. 57, no. 11, pp. 2928–2940, Nov. 2011.
- [16] C. W. Macosko, "Morphology development and control in immiscible polymer blends," *Macromol. Symp.*, vol. 149, no. 1, pp. 171–184, Jan. 2000.
- [17] S. Bourrigaud, "Etude de la modification des propriétés rhéologiques induite par l'écoulement : application à l'extrusion-couchage," L'université de Pau et des pays de l'adour, 2004.
- [18] S. Devisme, "Contribution à l'étude de l'extrusion couchage du polypropylène sur l'aluminium," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [19] J. Dooley and H. Tung, "Coextrusion," in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

-
- [20] E. Mitsoulis, "Multilayer sheet coextrusion: Analysis and design," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 8, no. 3, pp. 225–242, Jan. 1988.
- [21] R. A. Lewis, D. M. Wisniewski, R. Ramanathan, and W. J. Schrenk, "Layer thickness gradient control in multilayer polymeric bodies," 5,389,324, 1995.
- [22] W. J. Schrenk, R. K. Shastri, R. F. Ayres, and D. J. Gosen, "Methods and apparatus for generating interfacial surfaces," 5,094,793, 1992.
- [23] J. E. Tollar, "Interfacial Surface Generator," US3239197 A, 1966.
- [24] R. Sluijters, "Mixing Apparatus," 3,051,453, 1969.
- [25] W. J. Schrenk, R. K. Shastri, R. F. Ayres, and D. J. Gosen, "Interfacial Surface Generator," 5,094,788, 1992.
- [26] M. Ma, K. Vijayan, A. Hiltner, E. Baer, and J. Im, "Thickness effects in microlayer composites of polycarbonate and poly(styrene-acrylonitrile)," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 4, pp. 2039–2046, Apr. 1990.
- [27] C. D. Mueller, S. Nazarenko, T. Ebeling, T. L. Schuman, A. Hiltner, and E. Baer, "Novel structures by microlayer coextrusion? talc-filled PP, PC/SAN, and HDPE/LLDPE," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 355–362, Feb. 1997.
- [28] C. Mueller, V. Topolkaraev, D. Soerens, A. Hiltner, and E. Baer, "Breathable polymer films produced by the microlayer coextrusion process," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 78, no. 4, pp. 816–828, Oct. 2000.
- [29] T. E. Bernal-Lara, R. Y. F. Liu, A. Hiltner, and E. Baer, "Structure and thermal stability of polyethylene nanolayers," *Polymer*, vol. 46, no. 9, pp. 3043–3055, 2005.
- [30] M. Ponting, A. Hiltner, and E. Baer, "Polymer Nanostructures by Forced Assembly: Process, Structure, and Properties," *Macromol. Symp.*, vol. 294, no. 1, pp. 19–32, Aug. 2010.
- [31] M. Ma, J. Im, A. Hiltner, and E. Baer, "Fatigue crack propagation in microlayer composites of polycarbonate and poly(styrene-acrylonitrile)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 40, no. 56, pp. 669–684, Sep. 1990.
- [32] E. Shin, A. Hiltner, and E. Baer, "The damage zone in microlayer composites of polycarbonate and styrene-acrylonitrile," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 245–267, Jan. 1993.
- [33] R. Zhao and C. W. Macosko, "Slip at polymer-polymer interfaces: Rheological measurements on coextruded multilayers," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 46, no. 1, p. 145, 2002.
- [34] R. Zhao and C. W. Macosko, "Polymer-polymer mutual diffusion via rheology of coextruded multilayers," *AIChE J.*, vol. 53, no. 4, pp. 978–985, Apr. 2007.
- [35] K. Ho, J. S. Lee, N. Viriyabanthorn, C. Sung, C. M. F. Barry, and J. L. Mead, "Interfacial instabilities in Multilayer Extrusion," in *Nanotechnology Conference and Trade Show (Nanotech 2004)*, 2004, vol. 3, pp. 468–471.
- [36] C. Barry, J. Chen, and J. Mead, "Nanomanufacturing Processes Using Polymeric Materials," in *Nanomanufacturing Handbook*, A. Busnaina, Ed. Taylor & Francis, 2007, 2007, pp. 313–350.
- [37] J. C. Van Der Hoeven, R. Wimberger-Friedl, and H. E. H. Meijer, "Homogeneity of Multilayers Produced with a Static Mixer," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 1, pp. 32–42, 2001.
- [38] M. C. . van der Sanden, L. G. . Buijs, F. . de Bie, and H. E. . Meijer, "Deformation and toughness of polymeric systems: 5. A critical examination of multilayered structures," *Polymer*, vol. 35, no. 13, pp. 2783–2792, Jun. 1994.
- [39] M. Wen, X. Sun, L. Su, J. Shen, J. Li, and S. Guo, "The electrical conductivity of carbon nanotube/carbon black/polypropylene composites prepared through multistage stretching extrusion," *Polymer*, vol. 53, no. 7, pp. 1602–1610, Mar. 2012.
-

-
- [40] J. Zhu, J. Shen, S. Guo, and H.-J. Sue, "Confined distribution of conductive particles in polyvinylidene fluoride-based multilayered dielectrics: Toward high permittivity and breakdown strength," *Carbon N. Y.*, vol. 84, no. 1, pp. 355–364, Apr. 2015.
 - [41] T. Köpplmayr and J. Miethlinger, "Modeling viscoelastic flow in a multiflux static mixer," in *AIP Conference Proceedings*, 2014, vol. 556, no. 2014, pp. 556–559.
 - [42] T. Köpplmayr, E. Mayrhofer, and C. Unterwieser, "Thermo-mechanical properties of β -nucleated polypropylene multilayers," *Polym. Test.*, vol. 39, pp. 79–85, Oct. 2014.
 - [43] B. L. Gregory, A. Siegmund, J. Im, A. Hiltner, and E. Baer, "Deformation behaviour of coextruded multilayer composites with polycarbonate and poly(styrene-acrylonitrile)," *J. Mater. Sci.*, vol. 22, no. 2, pp. 532–538, Feb. 1987.
 - [44] J. Im and W. J. Schrenk, "Coextruded Microlayer Film and Sheet," *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 4, no. 2, pp. 104–115, Apr. 1988.
 - [45] T. Ebeling, A. Hiltner, and E. Baer, "Effect of peel rate and temperature on delamination toughness of PC–SAN microlayers," *Polymer*, vol. 40, no. 6, pp. 1525–1536, Mar. 1999.
 - [46] J. Kerns, A. Hsieh, A. Hiltner, and E. Baer, "Comparison of irreversible deformation and yielding in microlayers of polycarbonate with poly(methylmethacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 7, pp. 1545–1557, 2000.
 - [47] E. M. Ivan'kova, M. Krumova, G. H. Michler, and P. P. Koets, "Morphology and toughness of coextruded PS/PMMA multilayers," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 282, no. 3, pp. 203–208, 2004.
 - [48] S. J. Pan, J. Im, M. J. Hill, A. Keller, A. Hiltner, and E. Baer, "Structure of ultrathin polyethylene layers in multilayer films," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 28, no. 7, pp. 1105–1119, Jun. 1990.
 - [49] E. Shin, A. Hiltner, and E. Baer, "The brittle-to-ductile transition in microlayer composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 269–288, Jan. 1993.
 - [50] T. Ebeling, A. Hiltner, and E. Baer, "Delamination failure mechanisms in microlayers of polycarbonate and poly(styrene-co-acrylonitrile)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 68, no. 5, pp. 793–805, May 1998.
 - [51] J. Kerns, A. Hsieh, A. Hiltner, and E. Baer, "Mechanical behavior of polymer microlayers," *Macromol. Symp.*, vol. 147, no. 1, pp. 15–25, Dec. 1999.
 - [52] D. Haderski, K. Sung, J. Im, A. Hiltner, and E. Baer, "Crazing phenomena in PC/SAN microlayer composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 121–133, Apr. 1994.
 - [53] K. Sung, D. Haderski, A. Hiltner, and E. Baer, "Mechanisms of interactive crazing in PC/SAN microlayer composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 147–162, 1994.
 - [54] R. Sharma, M. C. Boyce, and S. Socrate, "Micromechanics of toughening in ductile/brittle polymeric microlaminates: Effect of volume fraction," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 45, no. 7–8, pp. 2173–2202, Apr. 2008.
 - [55] J. Shen, M. Wang, J. Li, S. Guo, S. Xu, Y. Zhang, T. Li, and M. Wen, "Simulation of mechanical properties of multilayered propylene–ethylene copolymer/ethylene 1-octene copolymer composites by equivalent box model and its experimental verification," *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 11, pp. 3269–3281, Nov. 2009.
 - [56] W. J. Schrenk and T. Alfrey, "Some physical properties of multilayered films," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 393–399, Nov. 1969.
 - [57] M. Gupta, Y. Lin, T. Deans, E. Baer, A. Hiltner, and D. A. Schiraldi, "Structure and gas barrier properties of poly(propylene- graft -maleic anhydride)/phosphate glass composites prepared by microlayer coextrusion," *Macromolecules*, vol. 43, no. 9, pp. 4230–4239, 2010.
 - [58] X. Li, G. B. McKenna, G. Miquelard-Garnier, A. Guinault, C. Sollogoub, G. Regnier, and A. Rozanski, "Forced assembly by multilayer coextrusion to create oriented graphene reinforced polymer
-

- nanocomposites,” *Polymer*, vol. 55, no. 1, pp. 248–257, Jan. 2014.
- [59] T. Alfrey, E. F. Gurnee, and W. J. Schrenk, “Physical optics of iridescent multilayered plastic films,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 400–404, Nov. 1969.
- [60] J. A. Radford, T. Alfrey, and W. J. Schrenk, “Reflectivity of iridescent coextruded multilayered plastic films,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 13, no. 3, pp. 216–221, May 1973.
- [61] Y. Jin, H. Tai, A. Hiltner, E. Baer, and J. S. Shirk, “New class of bioinspired lenses with a gradient refractive index,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 3, pp. 1834–1841, Feb. 2007.
- [62] M. F. Weber, C. A. Stover, L. R. Gilbert, T. J. Nevitt, and A. J. Ouderkirk, “Giant Birefringent Optics in Multilayer Polymer Mirrors,” *Science (80-.)*, vol. 287, no. 5462, pp. 2451–2456, Mar. 2000.
- [63] C. Y. Lai, M. T. Ponting, and E. Baer, “Influence of interdiffusion on multilayered gradient refractive index (GRIN) lens materials,” *Polymer*, vol. 53, no. 6, pp. 1393–1403, 2012.
- [64] M. Ponting, T. M. Burt, L. T. J. Korley, J. Andrews, A. Hiltner, and E. Baer, “Gradient Multilayer Films by Forced Assembly Coextrusion,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 23, pp. 12111–12118, Dec. 2010.
- [65] S. Ji, M. Ponting, R. S. Lepkowitz, A. Rosenberg, R. Flynn, G. Beadie, and E. Baer, “A bio-inspired polymeric gradient refractive index (GRIN) human eye lens,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 24, p. 26746, Nov. 2012.
- [66] T. Kazmierczak, H. Song, A. Hiltner, and E. Baer, “Polymeric One-Dimensional Photonic Crystals by Continuous Coextrusion,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 28, no. 23, pp. 2210–2216, Oct. 2007.
- [67] R. Tangirala, E. Baer, A. Hiltner, and C. Weder, “Photopatternable Reflective Films Produced by Nanolayer Extrusion,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, no. 6, pp. 595–604, Jun. 2004.
- [68] T. D. Neavin, A. J. Ouderkirk, and Y. J. Liu, “Method For Making Multilayer Optical Films,” 6,827,886 B2, 2004.
- [69] W. J. Schrenk, C. B. Arends, C. F. Balazs, R. A. Lewis, and J. A. Wheatley, “Formable Reflective Multilayer Body,” 5,568,316, 1996.
- [70] H. Song, K. Singer, Y. Wu, J. Zhou, J. Lott, J. Andrews, A. Hiltner, E. Baer, C. Weder, R. Bunch, R. Lepkowitz, and G. Beadie, “Layered polymeric optical systems using continuous coextrusion,” in *Proceedings of SPIE*, 2009, vol. 7467, p. 74670A.
- [71] J. M. Carr, D. S. Langhe, M. T. Ponting, A. Hiltner, and E. Baer, “Confined crystallization in polymer nanolayered films: A review,” *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 10, pp. 1326–1350, 2012.
- [72] H. Wang, J. K. Keum, A. Hiltner, E. Baer, B. Freeman, A. Rozanski, and A. Galeski, “Confined Crystallization of Polyethylene Oxide in Nanolayer Assemblies,” *Science (80-.)*, vol. 323, no. 5915, pp. 757–760, Feb. 2009.
- [73] H. Wang, J. K. Keum, A. Hiltner, and E. Baer, “Confined Crystallization of PEO in Nanolayered Films Impacting Structure and Oxygen Permeability,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 18, pp. 7055–7066, Sep. 2009.
- [74] G. Zhang, E. Baer, and A. Hiltner, “Gas permeability of poly(4-methylpentene-1) in a confined nanolayered film system,” *Polymer*, vol. 54, no. 16, pp. 4298–4308, Jul. 2013.
- [75] M. Ponting, Y. Lin, J. K. Keum, A. Hiltner, and E. Baer, “Effect of Substrate on the Isothermal Crystallization Kinetics of Confined Poly(ϵ -caprolactone) Nanolayers,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 20, pp. 8619–8627, Oct. 2010.
- [76] S. Harita, S. Fukutome, and S. Hirofujii, “Multi-layer construction film and method for producing same,” 0504808A1, 1992.
- [77] D. V. Speer, C. R. Morgan, W. P. Roberts, and A. W. VanPutte, “Multilayer structure for a package for scavenging oxygen,” 5,350,622, 1994.

-
- [78] A. M. Chuprevich and M. Bentmar, "Microlayer low scalping barrier packaging material," US 2007/0269622 A1, 2007.
- [79] R. Wimberger-Friedl and P. P. Koets, "Barrier and a method of manufacture thereof," 7,108,816 B2, 2006.
- [80] T. Saito and C. W. Macosko, "Interfacial crosslinking and diffusion via extensional rheometry," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, no. 1, pp. 1–9, Jan. 2002.
- [81] R. Y. F. Liu, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, and E. Baer, "Interphase Materials by Forced Assembly of Glassy Polymers," *Macromolecules*, vol. 37, no. 18, pp. 6972–6979, Sep. 2004.
- [82] R. Y. F. Liu, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, and E. Baer, "Polymer Interphase Materials by Forced Assembly," *Macromolecules*, vol. 38, no. 11, pp. 4819–4827, May 2005.
- [83] R. Y. F. Liu, Y. Jin, A. Hiltner, and E. Baer, "Probing Nanoscale Polymer Interactions by Forced-Assembly," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 24, no. 16, pp. 943–948, Nov. 2003.
- [84] A. Flores, C. Arribas, F. Fauth, D. Khariwala, A. Hiltner, E. Baer, F. J. Baltá-Calleja, and F. Ania, "Finite size effects in multilayered polymer systems: Development of PET lamellae under physical confinement," *Polymer*, vol. 51, no. 20, pp. 4530–4539, 2010.
- [85] S. Nazarenko, D. Haderski, A. Hiltner, and E. Baer, "Concurrent crystallization and interdiffusion in microlayers of polycarbonate and a copolyester," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 196, no. 8, pp. 2563–2585, Aug. 1995.
- [86] G. Pollock, S. Nazarenko, A. Hiltner, and E. Baer, "Interdiffusion in microlayered polymer composites of polycarbonate and a copolyester," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 163–176, 1994.
- [87] D. Haderski, S. Nazarenko, C.-M. Cheng, A. Hiltner, and E. Baer, "Crystallization of a copolyester in microlayers and blends with polycarbonate," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 196, no. 8, pp. 2545–2561, Aug. 1995.
- [88] R. Y. F. Liu, A. P. Ranade, H. P. Wang, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, and E. Baer, "Forced Assembly of Polymer Nanolayers Thinner Than the Interphase," *Macromolecules*, vol. 38, no. 26, pp. 10721–10727, Dec. 2005.
- [89] E. Helfand and A. M. Sapse, "Theory of unsymmetric polymer–polymer interfaces," *J. Chem. Phys.*, vol. 62, no. 4, p. 1327, 1975.
- [90] S. Nazarenko, A. Hiltner, and E. Baer, "Polymer microlayer structures with anisotropic conductivity," *J. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 7, pp. 1461–1470, 1999.
- [91] J. M. Carr, M. MacKey, L. Flandin, D. Schuele, L. Zhu, and E. Baer, "Effect of biaxial orientation on dielectric and breakdown properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) multilayer films," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 51, no. 11, pp. 882–896, 2013.
- [92] M. Mackey, A. Hiltner, E. Baer, L. Flandin, M. A. Wolak, and J. S. Shirk, "Enhanced breakdown strength of multilayered films fabricated by forced assembly microlayer coextrusion," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 17, p. 175304, Sep. 2009.
- [93] M. Mackey, D. E. Schuele, L. Zhu, L. Flandin, M. A. Wolak, J. S. Shirk, A. Hiltner, and E. Baer, "Reduction of Dielectric Hysteresis in Multilayered Films via Nanoconfinement," *Macromolecules*, vol. 45, no. 4, pp. 1954–1962, Feb. 2012.
- [94] Z. Zhou, M. Mackey, J. Carr, L. Zhu, L. Flandin, and E. Baer, "Multilayered polycarbonate/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for high energy density capacitors with enhanced lifetime," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 50, no. 14, pp. 993–1003, Jul. 2012.
- [95] C. Ryan, C. W. Christenson, B. Valle, A. Saini, J. Lott, J. Johnson, D. Schiraldi, C. Weder, E. Baer, K. D. Singer, and J. Shan, "Roll-to-Roll Fabrication of Multilayer Films for High Capacity Optical Data Storage," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 38, pp. 5222–5226, Oct. 2012.
-

-
- [96] D. Jarus, A. Hiltner, and E. Baer, "Microlayer coextrusion as a route to innovative blend structures," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 12, pp. 2162–2171, 2001.
 - [97] D. Jarus, A. Hiltner, and E. Baer, "Barrier properties of polypropylene/polyamide blends produced by microlayer coextrusion," *Polymer*, vol. 43, no. 8, pp. 2401–2408, 2002.
 - [98] Y. Jin, A. Hiltner, and E. Baer, "Fractionated crystallization of polypropylene droplets produced by nanolayer breakup," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 45, no. 10, pp. 1138–1151, May 2007.
 - [99] Z. Zhou, J. Carr, M. Mackey, K. Yin, D. Schuele, L. Zhu, and E. Baer, "Interphase/interface modification on the dielectric properties of polycarbonate/poly(vinylidene fluoride -co-hexafluoropropylene) multilayer films for high-energy density capacitors," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 51, no. 12, pp. 978–991, Jun. 2013.
 - [100] P. Dias, Y. J. Lin, B. Poon, H. Y. Chen, A. Hiltner, and E. Baer, "Adhesion of statistical and blocky ethylene–octene copolymers to polypropylene," *Polymer*, vol. 49, no. 12, pp. 2937–2946, Jun. 2008.
 - [101] A. R. Kamdar, R. K. Ayer, B. C. Poon, G. R. Marchand, A. Hiltner, and E. Baer, "Effect of tie-layer thickness on the adhesion of ethylene–octene copolymers to polypropylene," *Polymer*, vol. 50, no. 14, pp. 3319–3328, Jul. 2009.
 - [102] J. Du, S. R. Armstrong, and E. Baer, "Co-extruded multilayer shape memory materials: Comparing layered and blend architectures," *Polymer*, vol. 54, no. 20, pp. 5399–5407, Sep. 2013.
 - [103] M. A. Rahman, H. Wu, Z. Zhang, and E. Baer, "Enhanced properties of oriented multilayer polypropylene film / foams," in *SPE ANTEC*, 2016, pp. 1806–1810.
 - [104] M. A. Rahman, R. Andrade, J. Maia, and E. Baer, "Viscosity contrast effects on the structure – Property relationship of multilayer soft film/foams," *Polymer*, vol. 69, pp. 110–122, Jul. 2015.
 - [105] M. A. Rahman, J. Wang, C. Zhang, A. Olah, and E. Baer, "Novel micro-/nano- porous cellular membranes by forced assembly co-extrusion technology," *Eur. Polym. J.*, vol. 83, pp. 99–113, Oct. 2016.
 - [106] J. Wang, D. Langhe, M. Ponting, G. E. Wnek, L. T. J. Korley, and E. Baer, "Manufacturing of polymer continuous nanofibers using a novel co-extrusion and multiplication technique," *Polymer*, vol. 55, no. 2, pp. 673–685, Jan. 2014.
 - [107] E. Baer, D. Langhe, and J. Wang, "Production of micro- and nano-fibers by continuous microlayer coextrusion," US 2015/0064413 A1, 2015.
 - [108] J. Wang, A. Olah, and E. Baer, "Continuous micro-/nano-fiber composites of polyamide 6/polyethylene oxide with tunable mechanical properties using a novel co-extrusion technique," *Polymer*, vol. 82, pp. 166–171, Jan. 2016.
 - [109] E. Baer and J. Wang, "Micro- and nanofibers and their use in forming fibrous substrates," US20150251116 A1, 2015.
 - [110] J. Wang, R. Ayyar, A. Olah, and E. Baer, "Processing-structure–property relationships of novel fibrous filters produced by a melt-process," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 188–203, Jan. 2016.
 - [111] J. Dooley, J. Robacki, S. Jenkins, P. C. Lee, and R. Wrisley, "Producing microlayer blown film structures using layer multiplication and unique die technology," *ANTEC*, pp. 1–9, 2015.
 - [112] J. Dooley, J. Robacki, S. Jenkins, R. Wrisley, and P. C. Lee, "Development of microlayer blown film technology by combining film die and layer multiplication concepts," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 56, no. 5, pp. 598–604, May 2016.
 - [113] R. Ramanathan, W. J. Schrenk, and J. A. Wheatley, "Coextrusion of multilayer articles using protective boundary layers and apparatus therefor," 5,269,995, 1993.
 - [114] R. Adhikari, V. Seydewitz, K. Löschner, G. H. Michler, A. Hiltner, and E. Baer, "Structure and properties of multilayered PET/PC composites," *Macromol. Symp.*, vol. 290, no. 1, pp. 156–165, 2010.
-

-
- [115] Y. Lin, A. Hiltner, and E. Baer, "A new method for achieving nanoscale reinforcement of biaxially oriented polypropylene film," *Polymer*, vol. 51, no. 18, pp. 4218–4224, Aug. 2010.
 - [116] S. Scholtyssek, R. Adhikari, V. Seydewitz, G. H. Michler, E. Baer, and A. Hiltner, "Evaluation of Morphology and Deformation Micromechanisms in Multilayered PP/PS Films: An Electron Microscopy Study," *Macromol. Symp.*, vol. 294, no. 1, pp. 33–44, Aug. 2010.
 - [117] F. Ania, F. J. Baltá-Calleja, A. Flores, G. H. Michler, S. Scholtyssek, D. Khariwala, A. Hiltner, E. Baer, L. Rong, and B. S. Hsiao, "Nanostructure and crystallization phenomena in multilayered films of alternating iPP and PA6 semicrystalline polymers," *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 1, pp. 86–96, 2012.
 - [118] Y. Jin, A. Hiltner, E. Baer, R. Masirek, E. Piorkowska, and A. Galeski, "Formation and transformation of smectic polypropylene nanodroplets," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, no. 13, pp. 1795–1803, Jul. 2006.
 - [119] J. L. White, R. C. Ufford, K. R. Dharod, and R. L. Price, "Experimental and theoretical study of the extrusion of two-phase molten polymer systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, no. 6, pp. 1313–1330, Jun. 1972.
 - [120] B.-L. Lee and J. L. White, "An Experimental Study of Rheological Properties of Polymer Melts in Laminar Shear Flow and of Interface Deformation and Its Mechanisms in Two-Phase Stratified Flow," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 18, no. 3, p. 467, 1974.
 - [121] J. L. White and B. Lee, "Theory of Interface Distortion in Stratified Two-Phase Flow," *Trans. Soc. Rheol.*, vol. 19, no. 3, p. 457, 1975.
 - [122] A. A. Khan and C. D. Han, "On the Interface Deformation in the Stratified Two-Phase Flow of Viscoelastic Fluids," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 20, no. 4, p. 595, 1976.
 - [123] C. D. Han, *Multiphase Flow in Polymer Processing*. New York: Academic Press, 1981.
 - [124] M. A. Multer Arvedson, "Rheological Considerations in Coextrusion," *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 1, no. 1, pp. 22–29, Jan. 1985.
 - [125] B. Debbaut and J. Dooley, "Secondary motions in straight and tapered channels: Experiments and three-dimensional finite element simulation with a multimode differential viscoelastic model," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 43, no. 6, p. 1525, 1999.
 - [126] J. Dooley, "Viscoelastic Flow Effects in Multilayer Polymer Coextrusion," TU Eindhoven, 2002.
 - [127] J. Dooley and L. Rudolph, "Viscous and Elastic Effects in Polymer Coextrusion," *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 19, no. 2, pp. 111–122, Apr. 2003.
 - [128] P. D. Anderson, J. Dooley, and H. E. H. Meijer, "Viscoelastic effects in multilayer polymer extrusion," *Appl. Rheol.*, vol. 16, no. 4, pp. 198–205, 2006.
 - [129] B. A. Huntington, E. Chabert, S. Rahal, J. Patz, J. Silva, P. Harris, J. Maia, and R. T. Bonnecaze, "Distortion of Interfaces in a Multilayer Polymer Co-extrusion Feedblock," *Int. Polym. Process.*, vol. 28, no. 3, pp. 274–280, Jul. 2013.
 - [130] P. G. M. Kruijt, O. S. Galaktionov, G. W. M. Peters, and H. E. H. Meijer, "The Mapping Method for Mixing Optimization Part I: The Multiflux Static Mixer," *Int. Polym. Process.*, vol. 16, no. 2, pp. 151–160, May 2001.
 - [131] J. Zhang, S. Ji, J. Song, T. P. Lodge, and C. W. Macosko, "Flow Accelerates Interfacial Coupling Reactions," *Macromolecules*, vol. 43, no. 18, pp. 7617–7624, Sep. 2010.
 - [132] K. P. Chen and Y. Zhang, "Stability of the Interface in Co-Extrusion Flow of 2 Viscoelastic Fluids Through a Pipe," *J. Fluid Mech.*, vol. 247, pp. 489–502, 1993.
 - [133] K. Chen, "Interfacial instability due to elastic stratification in concentric coextrusion of two viscoelastic fluids," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 40, no. 2, pp. 155–175, 1991.
-

-
- [134] G. M. Wilson and B. Khomami, "An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part I. Incompatible polymer systems," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 45, no. 3, pp. 355–384, 1992.
 - [135] Y.-Y. Su and B. Khomami, "Interfacial stability of multilayer viscoelastic fluids in slit and converging channel die geometries," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 36, no. 2, p. 357, Feb. 1992.
 - [136] B. S. Ghumman, "A study of the factors effecting layer thickness uniformity and layer breakup in microlayered coextruded films," University of Massachusetts Lowell, 2005.
 - [137] C. Sollogoub, A. Grandmontagne, and A. Guinault, "Instabilities in a Layer-Multiplying Device," in *International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies (AMPT2010)*, 2010, pp. 1267–1272.
 - [138] R. Huang, J. Silva, B. A. Huntington, J. Patz, R. Andrade, P. J. Harris, K. Yin, M. Cox, R. T. Bonnecaze, and J. M. Maia, "Co-Extrusion Layer Multiplication of Rheologically Mismatched Polymers: A Novel Processing Route," *Int. Polym. Process.*, vol. 30, no. 3, pp. 317–330, Jul. 2015.
 - [139] P. C. Lee, H. E. Park, D. C. Morse, and C. W. Macosko, "Polymer-polymer interfacial slip in multilayered films," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 53, no. 4, p. 893, 2009.
 - [140] J. Zhang, T. P. Lodge, and C. W. Macosko, "Interfacial slip reduces polymer-polymer adhesion during coextrusion," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 50, no. 1, p. 41, 2006.
 - [141] N. El Kissi, J.-M. Piau, and R. Chaigneau, "Stabilité Interfaciale en Coextrusion," *Rhéologie*, vol. 4, pp. 1–17, 2003.
 - [142] K. Lamnawar, "Rhéologie aux interfaces des matériaux polymères multicouches et rôle de l'interphase dans les écoulements stratifiés en coextrusion," Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
 - [143] K. Lamnawar, H. Zhang, and A. Maazouz, "Coextrusion of multilayer structures, interfacial phenomena," *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, pp. 1–64, 2013.
 - [144] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, and A. Fortin, "Convective Instabilities in the Coextrusion Process," *Int. Polym. Process.*, vol. 16, no. 2, pp. 192–197, May 2001.
 - [145] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, and J.-F. Agassant, "Convective linear stability analysis of two-layer coextrusion flow for molten polymers," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 121, no. 1, pp. 41–53, Aug. 2004.
 - [146] W. J. Schrenk, N. L. Bradley, T. Alfrey, and H. Maack, "Interfacial flow instability in multilayer coextrusion," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 18, no. 8, pp. 620–623, 1978.
 - [147] C. D. Han and R. Shetty, "Studies on multilayer film coextrusion II. Interfacial instability in flat film coextrusion," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 18, no. 3, pp. 180–186, Feb. 1978.
 - [148] R. Ramanathan, R. Shanker, T. Rehg, S. Jons, D. L. Headley, and W. J. Schrenk, "'Wave' Pattern Instability in Multilayer Coextrusion: An Experimental Investigation," in *ANTEC*, 1996.
 - [149] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, and J.-F. Agassant, "Investigation of the Interfacial Instabilities in the Coextrusion Flow of PE and PS," *Int. Polym. Process.*, vol. 18, no. 2, pp. 171–178, May 2003.
 - [150] G. M. Wilson and B. Khomami, "An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part II. Elastic and nonlinear effects in incompatible polymer systems," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 37, no. 2, p. 315, Mar. 1993.
 - [151] G. M. Wilson and B. Khomami, "An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. III. Compatible polymer systems," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 37, no. 2, p. 341, Mar. 1993.
 - [152] N. R. Anturkar, T. C. Papanastasiou, and J. O. Wilkes, "Stability of coextrusion through converging dies," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 41, no. 1–2, pp. 1–25, 1991.
-

-
- [153] B. Khomami, "Interfacial stability and deformation of two stratified power law fluids in plane poiseuille flow Part II. Interface deformation," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 37, no. 1, pp. 19–36, Jan. 1990.
 - [154] B. Khomami, "Interfacial stability and deformation of two stratified power law fluids in plane poiseuille flow Part I. Stability analysis," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 36, no. 1, pp. 289–303, Dec. 1990.
 - [155] H. Mavridis and R. N. Shroff, "Multilayer extrusion: Experiments and computer simulation," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 34, no. 7, pp. 559–569, 1994.
 - [156] P. J. Flory, "Thermodynamics of High Polymer Solutions," *J. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 1, p. 51, 1942.
 - [157] M. L. Huggins, "Theory of Solutions of High Polymers 1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 64, no. 7, pp. 1712–1719, Jul. 1942.
 - [158] R. A. L. Jones and W. R. Randal, *Polymers at Surfaces and Interfaces*. Cambridge University Press, 1999.
 - [159] M. Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer physics*. New York: Oxford University, 2003.
 - [160] E. Helfand, "Theory of the Interface between Immiscible Polymers. II," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 7, p. 3592, 1972.
 - [161] F. Saulnier, "Quelques processus dynamiques aux interfaces polymeres," Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003.
 - [162] C. E. Scott and C. W. Macosko, "Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending," *Polym. Bull.*, vol. 26, no. 3, pp. 341–348, Aug. 1991.
 - [163] U. Sundararaj, C. W. Macosko, R. J. Rolando, and H. T. Chan, "Morphology development in polymer blends," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 32, no. 24, pp. 1814–1823, Dec. 1992.
 - [164] U. Sundararaj, Y. Dori, and C. W. Macosko, "Sheet formation in immiscible polymer blends: model experiments on initial blend morphology," *Polymer*, vol. 36, no. 10, pp. 1957–1968, 1995.
 - [165] H. E. H. Meijer, J. M. H. Janssen, and P. D. Anderson, "Mixing of Immiscible Liquids," in *Mixing and Compounding of Polymers*, München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2009, pp. 41–182.
 - [166] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Paris: Belin, 2002.
 - [167] G. Krausch, "Dewetting at the interface between two immiscible polymers," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, no. 37, pp. 7741–7752, Sep. 1997.
 - [168] S. Al Akhrass, "Démouillage des films minces viscoélastique sur substrats glissants et déformables," Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2007.
 - [169] F. Brochard Wyart, P. Martin, and C. Redon, "Liquid/liquid dewetting," *Langmuir*, vol. 9, no. 12, pp. 3682–3690, Dec. 1993.
 - [170] G. Reiter, "Dewetting of thin polymer films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 1, pp. 75–78, Jan. 1992.
 - [171] M. Geoghegan and G. Krausch, "Wetting at polymer surfaces and interfaces," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 261–302, Feb. 2003.
 - [172] B. C. Okerberg, B. C. Berry, T. R. Garvey, J. F. Douglas, A. Karim, and C. L. Soles, "Competition between crystallization and dewetting fronts in thin polymer films," *Soft Matter*, vol. 5, no. 3, pp. 562–567, 2009.
 - [173] J. P. de Silva, F. Cousin, A. R. Wildes, M. Geoghegan, and M. Sferrazza, "Symmetric and asymmetric instability of buried polymer interfaces," *Phys. Rev. E*, vol. 86, no. 3, p. 32801, Sep. 2012.
 - [174] W. R. McEntee and K. J. Mysels, "Bursting of soap films. I. An experimental study," *J. Phys. Chem.*, vol. 73, no. 9, pp. 3018–3028, Sep. 1969.
-

-
- [175] S. Frankel and K. J. Mysels, “Bursting of soap films. II. Theoretical considerations,” *J. Phys. Chem.*, vol. 73, no. 9, pp. 3028–3038, Sep. 1969.
- [176] A. Eri and K. Okumura, “Bursting of a thin film in a confined geometry: Rimless and constant-velocity dewetting,” *Phys. Rev. E*, vol. 82, no. 3, p. 30601, Sep. 2010.
- [177] G. Debrégeas, P. Martin, and F. Brochard-Wyart, “Viscous Bursting of Suspended Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 21, pp. 3886–3889, Nov. 1995.
- [178] J. H. Xavier, Y. Pu, C. Li, M. H. Rafailovich, and J. Sokolov, “Transition of Linear to Exponential Hole Growth Modes in Thin Free-Standing Polymer Films,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 4, pp. 1470–1475, Feb. 2004.
- [179] É. Reyssat and D. Quéré, “Bursting of a fluid film in a viscous environment,” *Europhys. Lett.*, vol. 76, no. 2, pp. 236–242, Oct. 2006.
- [180] R. V. Craster and O. K. Matar, “Dynamics and stability of thin liquid films,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 3, pp. 1131–1198, 2009.
- [181] E. D. Manev and A. V. Nguyen, “Critical thickness of microscopic thin liquid films,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 114–115, pp. 133–146, Jun. 2005.
- [182] F. Brochard Wyart and J. Daillant, “Drying of solids wetted by thin liquid films,” *Can. J. Phys.*, vol. 68, no. 9, pp. 1084–1088, Sep. 1990.
- [183] R. Seemann, S. Herminghaus, and K. Jacobs, “Gaining control of pattern formation of dewetting liquid films,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 21, pp. 4925–4938, 2001.
- [184] J. Becker, G. Grün, R. Seemann, H. Mantz, K. Jacobs, K. R. Mecke, and R. Blossey, “Complex dewetting scenarios captured by thin-film models,” *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 59–63, Jan. 2003.
- [185] P. Lambooy, K. C. Phelan, O. Haugg, and G. Krausch, “Dewetting at the Liquid-Liquid Interface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 7, pp. 1110–1113, 1996.
- [186] S. Qu, C. J. Clarke, Y. Liu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, K. C. Phelan, and G. Krausch, “Dewetting Dynamics at a Polymer–Polymer Interface,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 12, pp. 3640–3645, Jun. 1997.
- [187] H. Ade, D. A. Winesett, A. P. Smith, S. Qu, S. Ge, J. Sokolov, and M. Rafailovich, “Phase segregation in polymer thin films: Elucidations by X-ray and scanning force microscopy,” *Europhys. Lett.*, vol. 45, no. 4, pp. 526–532, 1999.
- [188] C. Wang, G. Krausch, and M. Geoghegan, “Dewetting at a Polymer–Polymer Interface: Film Thickness Dependence,” *Langmuir*, vol. 17, no. 20, pp. 6269–6274, Oct. 2001.
- [189] J. P. De Silva, M. Geoghegan, A. M. Higgins, G. Krausch, M.-O. David, and G. Reiter, “Switching layer stability in a polymer bilayer by thickness variation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 26, pp. 1–4, 2007.
- [190] L. Xue, B. Hu, and Y. Han, “Effect of interfacial roughness on dewetting behavior of polystyrene/poly(methyl methacrylate) bilayer film,” *J. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 21, p. 214902, 2008.
- [191] Y. Wang, C.-M. Chan, K.-M. Ng, and L. Li, “What Controls the Lamellar Orientation at the Surface of Polymer Films during Crystallization?,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 7, pp. 2548–2553, Apr. 2008.
-

Chapitre 2

Élaboration et caractérisation de films multinanocouches obtenus à partir de polymères amorphes

Dans le Chapitre 1, nous avons vu que dans la grande majorité des études les polymères étaient coextrudés dans des conditions d'iso-viscosité [1]. Une large gamme de grades existant chez les fabricants (Arkema pour le PMMA, Total Petrochemical pour le PS, Sabic pour le PC), une sélection judicieuse des polymères a tout d'abord été effectuée sur la base de ce critère d'iso-viscosité, dont les résultats sont présentés en Annexe A. La première partie de ce chapitre se focalise uniquement sur la présentation des matériaux choisis et les différentes techniques d'analyses physico-chimiques, effectuées sur les granulés. Les propriétés structurales obtenues permettront de choisir les paramètres procédés adéquats pour la réalisation de films dans les conditions les plus stables possibles. La seconde partie concerne la présentation de la ligne de coextrusion utilisée au sein du laboratoire, dont le principe général a été décrit dans le chapitre précédent, ainsi que la démarche expérimentale suivie dans la fabrication des films. La caractérisation morphologique et structurale des films multinanocouches est décrite dans la troisième partie de ce chapitre. Un soin particulier a été apporté concernant la précision des mesures et l'analyse d'image.

SOMMAIRE

1	Présentation des matériaux de l'étude	67
1.1	Polymères étudiés	67
1.2	Séchage des granulés.....	68
1.3	Caractérisation rhéologique	70
1.3.1	Propriétés viscoélastiques	70
1.3.2	Détermination des temps de relaxation	72
1.3.3	Détermination de l'énergie d'activation	76
1.3.4	Rhéologie élongationnelle	77
1.4	Caractéristiques physico-chimiques des matériaux choisis	80
1.4.1	Propriétés moléculaires	80
1.4.2	Propriétés thermiques	80
1.4.3	Masse volumique à chaud.....	82
2	Le procédé de coextrusion multianocouche	84
2.1	Présentation de la ligne utilisée.....	84
2.1.1	Extrudeuses	85
2.1.2	Éléments multiplicateurs de couches	85
2.1.3	Filière et couche sacrificielle.....	86
2.1.4	Calandre.....	87
2.2	Protocole de coextrusion et mise en forme des films	88
3	Caractérisation morphologique et structurale des films multianocouches	91
3.1	Observation par microscopie optique	92
3.2	Observation par microscopie à force atomique.....	93
3.3	Mesure des épaisseurs de couches	96
4	Conclusion.....	97
	Références.....	99

1 Présentation des matériaux de l'étude

1.1 Polymères étudiés

Pour ces travaux, notre choix s'est porté sur des polymères amorphes afin de s'affranchir des phénomènes liés à la cristallisation qui peuvent éventuellement modifier la structure multicouche : le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA), le polystyrène (PS) et le polycarbonate (PC). Ces deux polymères ont une température de transition proche (voir paragraphe 1.4.2), ce qui assure un retrait thermique quasi-simultané au moment du refroidissement et ainsi limite les déformations de la structure. Les structures chimiques de ces polymères sont présentées sur la Figure 2-1.

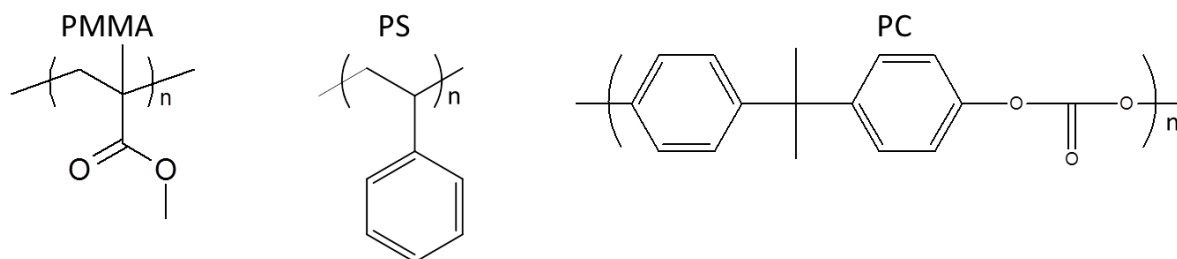


Figure 2-1. Structures chimiques du poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA), du polystyrène (PS) et du polycarbonate (PC).

Afin d'éviter dans un premier temps les phénomènes de diffusion interfaciale, nous avons travaillé avec un couple « modèle » de polymères : PMMA/PS. Ce couple de polymères amorphes (on parle du PMMA atactique) immiscibles, aux températures de transition vitreuses proches (100-110°C) et très peu compatibles (forte délamination à l'interface) ne présente pas d'intérêt industriel mais a été largement étudié comme système modèle pour diverses questions dans la littérature. On peut signaler que les copolymères bloc PS-PMMA, relativement simples à synthétiser, sont aussi des copolymères très largement étudiés depuis les années 80 et les travaux de Russell [2], [3]. L'évolution de la morphologie du mélange en fonction de la composition ou de recuits post-processing ont par exemple été étudiés par Ton-That [4], [5]. L'effet d'un bloc compatibilisant PS-PMMA à l'interface sur les morphologies de mélange a également été étudié par Macosko [6].

Les mesures du paramètre d'interaction de Flory par diffusion aux petits angles (neutrons ou X), initiées par Russell [7] ont également largement utilisé les copolymères PS-

PMMA ou les mélanges PS/PMMA. Au regard de la valeur du paramètre d'interaction de Flory, indiqué dans la littérature autour de 0,03 – 0,04 [7] aux températures de mise en œuvre, ce système présente une faible affinité chimique. On peut d'ailleurs noter que ces mesures et leurs interprétations restent complexes et conduisent à une incertitude non négligeable sur la valeur « réelle » de ce paramètre.

Ce mélange a aussi été l'un des premiers étudiés pour la mesure de tensions interfaciales entre deux polymères à l'état fondu il y a près de 50 ans [8]. On peut également mentionner les travaux d'Hugh Brown sur les mesures d'adhésion interfaciale entre polymères immiscibles sur ce couple. H. Brown a notamment montré que la présence d'un copolymère (PS-PMMA) stabilisant l'interface augmentait significativement cette adhésion (augmentation d'un facteur 100 de l'énergie de fracture en ajoutant à l'interface un film de copolymères d'épaisseur quelques dizaines de nanomètres) [9]. Le système PMMA/PS peut être considéré en première approche comme un système biphase, au vu de la faible dimension d'interphase estimée expérimentalement entre 3 et 6 nm [10]–[12].

Les travaux expérimentaux pionniers de démouillage de films minces sur des substrats polymères (solides ou liquides) ont, comme présenté dans le Chapitre 1, également été effectués sur les systèmes PS/PMMA [13]–[19].

Dans le domaine de la coextrusion multianocouche, le couple PS/PMMA a fait l'objet d'études sur ses propriétés optiques [1], [20], mécaniques [21] et barrières [12].

Afin de mieux comprendre les résultats obtenus avec ce couple modèle et voir l'effet des paramètres matériaux, un second couple de polymère a été sélectionné. Le système poly(méthacrylate de méthyle)/polycarbonate (PC) s'est révélé être un bon candidat de par ses caractéristiques proches du système PMMA/PS : amorphe, paramètre d'interaction de Flory autour de 0,03 – 0,04 [22], [23] et interphase estimée à 10 nm [24]. Cependant un bon comportement en terme d'adhésion [25] a été montré, par rapport à d'autres couples de polymères dont le couple PMMA/PS, justifiant un certain niveau de compatibilité entre les deux polymères.

1.2 Séchage des granulés

Afin d'éviter la présence d'humidité et donc la formation de bulles d'air lors des caractérisations ou lors de la plastification à haute température dans les extrudeuses, il est essentiel de sécher les granulés avant toute transformation thermique.

Les granulés ont été séchés dans un dessiccateur SOMOS. Ce dessiccateur permet d'assurer le séchage des granulés sous air sec et ainsi atteindre de basses teneurs en humidité résiduelle (~ 100 ppm). Afin d'éviter tout phénomène de collage thermique des granulés lors de l'étape de séchage, la consigne de séchage a été fixée à des valeurs de température inférieures à la température de transition vitreuse des matériaux, soit 80°C pour le PS et le PMMA et 120°C pour le PC. Le seul paramètre d'étude est alors le temps de séchage.

Pour l'optimisation du temps de séchage, 1 kg de granulés de PS ou PMMA ou PC ont été séchés sous air sec à la température indiquée ci-dessus. Après différents temps de séchage, un prélèvement est effectué et l'humidité des granulés a été mesurée via un Hydrotracur ABONI FMXTM. Les résultats sont exposés dans la Figure 2-2. On constate qu'une valeur plateau est atteinte à 100 ppm au bout de 3h et 8h de séchage pour le PS et le PC, à 200 ppm au bout de 20h de séchage pour le PMMA.

Afin d'assurer un séchage correct, lors du séchage de plus grandes quantités de polymères (~ 10 kg) le temps de séchage final retenu pour le PMMA et le PC est de 24h tandis que celui du PS est de 6h. Ces temps de séchage permettent d'atteindre une humidité résiduelle inférieure à 300 ppm. Cette valeur seuil s'est avérée satisfaisante dans la mesure où aucune bulle d'air n'a été observée pendant la mise en œuvre ou lors des différentes caractérisations. Après séchage, les granulés sont conservés dans des sacs étanches en aluminium scellés à l'aide d'une pince chauffante. Il faut s'assurer de bien refermer les sacs après chaque utilisation afin d'éviter la reprise en humidité des granulés.

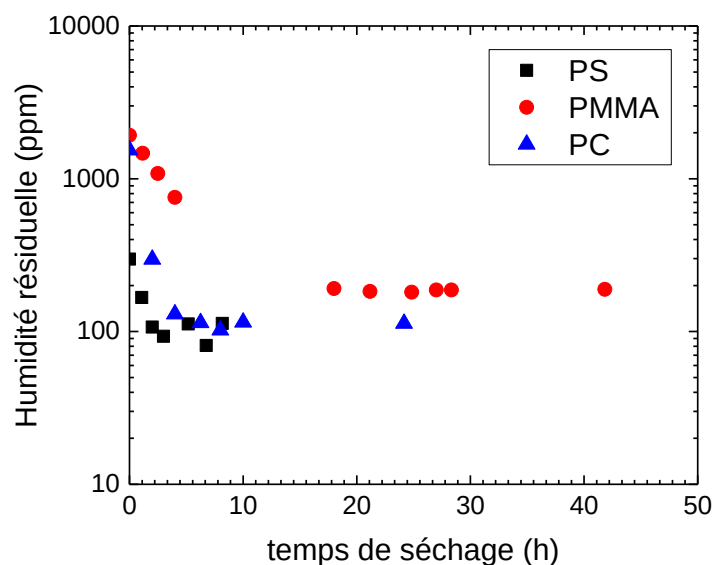


Figure 2-2. Humidité résiduelle en fonction du temps de séchage à 80°C pour le PS et le PMMA, 120°C pour le PC.

1.3 Caractérisation rhéologique

La viscoélasticité linéaire permet de caractériser le comportement intrinsèque du matériau. En effet sous des sollicitations en déformation ou en contrainte de faible amplitude, on étudie le comportement du matériau dans son état d'équilibre. Le principe de Cox-Merz [26] permet une transposition directe des fréquences angulaires (rad/s) en taux de cisaillement correspondant (s^{-1}) et d'en déduire le comportement du polymère lors de la mise en œuvre.

Les matériaux choisis lors de cette thèse sont présentés dans le Tableau 2-1. Le comportement rhéologique a été déterminé à l'aide d'un rhéomètre dynamique à déformation imposée (MCR 502, Anton Paar). Cet appareil est équipé d'une géométrie plan-plan de 25mm de diamètre avec un entrefer fixé à 1mm. L'étude du comportement rhéologique des échantillons en fonction de la fréquence de sollicitation a été effectuée sur une gamme de fréquence de 0,01 à 100 Hz, c'est-à-dire 0,0628 à 628 rad/s, à une déformation de 1%, comprise dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Les essais ont été réalisés à 225°C et 240°C, selon les matériaux. Les températures d'essais sont égales aux températures du bloc de répartition et des éléments multiplicateurs.

Tableau 2-1. Caractéristiques des matériaux.

Nom commercial	Polymère	Référence	Masse volumique (g/cm ³) ⁽¹⁾	MFI ⁽¹⁾
Altuglas	PMMA	VM100	1,18	14,5 g/10 min à 230 °C/3,8 kg
		V920T	1,18	6 g/10 min à 230 °C/3,8 kg
		V825T	1,19	2,8 g/10 min à 230 °C/3,8 kg
Crystal	PS	1960N	1,05	30 g/10 min à 200 °C/5 kg
		1340	1,05	4 g/10 min à 200 °C/5 kg
Lexan	PC	123R	1,20	25 g/10 min à 300 °C/1,2 kg

⁽¹⁾ Obtenus d'après les fiches techniques fournisseurs

1.3.1 Propriétés viscoélastiques

Le comportement rhéologique à 225 °C et 240 °C des différents PS, PMMA et PC sélectionnés d'après l'étude de l'Annexe A est représenté sur la Figure 2-3. Nous pouvons remarquer que le comportement viscoélastique est similaire quel que soit le matériau : un plateau Newtonien aux faibles pulsations et un comportement rhéofluidifiant aux fortes pulsations. Des différences sont néanmoins observables en termes de longueur de plateau

Newtonien et d'épaulement lors de la transition entre les deux comportements. La polymolécularité peut être à l'origine de ces différences, la viscosité dépendant fortement des masses molaires.

D'après les mesures de viscosité, il a été possible de déterminer le rapport de viscosité p ($p = \frac{\eta_d}{\eta_m}$ avec η_d et η_m la viscosité de la phase dispersée et de la matrice, respectivement) entre les différents matériaux. La Figure 2-4 représente les courbes de rapport de viscosité, sur le domaine de fréquence, des couples qui seront étudiés au cours de cette thèse. Les couples PS 1340 / PMMA VM100 et PC 121R / PMMA V825T ont été choisis pour leur rapport de viscosité proche de 1 aux températures de coextrusion (compris dans la gamme 1,60 – 1,19, et 0,95 – 1,17, respectivement, dans la gamme de taux de cisaillement rencontrée dans le procédé de coextrusion (voir partie 2.1)) ; tandis que le couple PS 1960N / PMMA V920T a été choisi afin de voir l'effet dans le Chapitre 3 du rapport de viscosité sur l'homogénéité et la stabilité des couches en présentant un rapport éloigné de l'isoviscosité d'un facteur 10. Les matériaux PS1960N et PMMA V920T ne feront pas l'objet d'une caractérisation plus approfondie dans la suite de ce chapitre.

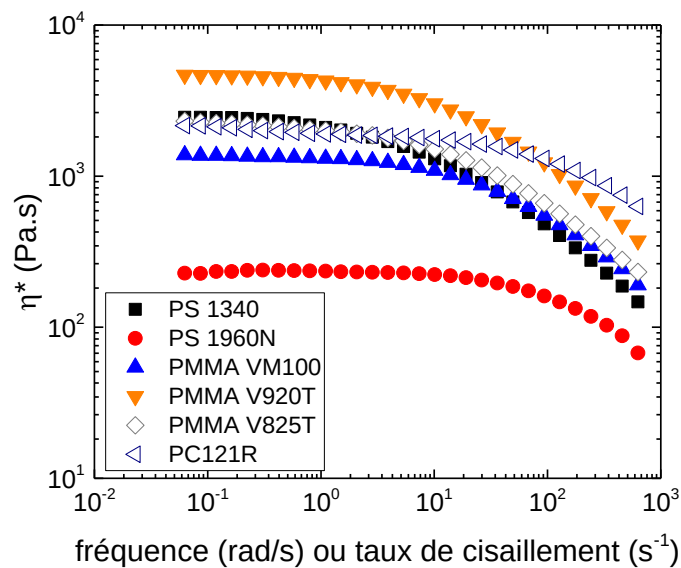


Figure 2-3. Viscosités complexe en cisaillement : PS et PMMA à 225 °C (symboles pleins), PC et PMMA à 240 °C (symboles ouverts).

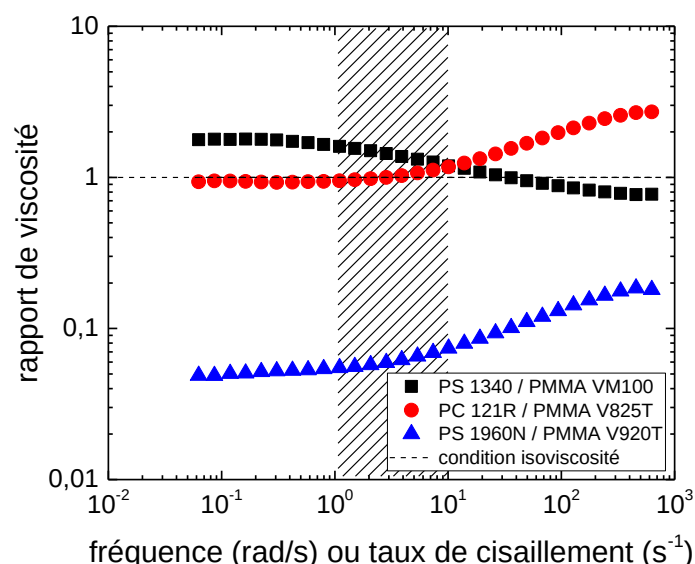


Figure 2-4. Rapport de viscosité pour les couples PMMA/PS à 225°C et le couple PMMA/PC à 240 °C : en considérant le PMMA comme matrice. La zone hachurée correspond aux taux de cisaillement rencontrés dans le procédé de coextrusion, estimés entre 1 et 10 s⁻¹.

1.3.2 Détermination des temps de relaxation

L'objectif de ce paragraphe est d'obtenir une estimation des temps de relaxation associés aux différents matériaux. Les matériaux utilisés sont polydisperses (voir caractérisations de la polydispersité dans le paragraphe 1.4.1), ce qui signifie qu'à chaque longueur de chaîne correspond un spectre de temps de relaxation. Il existe plusieurs méthodes de déterminer ces temps de relaxation :

- λ , donné par la loi de Carreau-Yasuda,
- λ_ω , déterminé par le croisement des pentes limites à fréquences nulles de G' et G'' , appelé temps terminal de relaxation,
- λ_c , déterminé à partir du croisement des courbes G' et G'' ,
- λ_0 , déterminé par les diagrammes Cole-Cole.

La Figure 2-5 montre les valeurs expérimentales de viscosité complexe avec le fit de la loi de Carreau-Yasuda. Les valeurs données par le fit sont indiquées dans le Tableau 2-2.

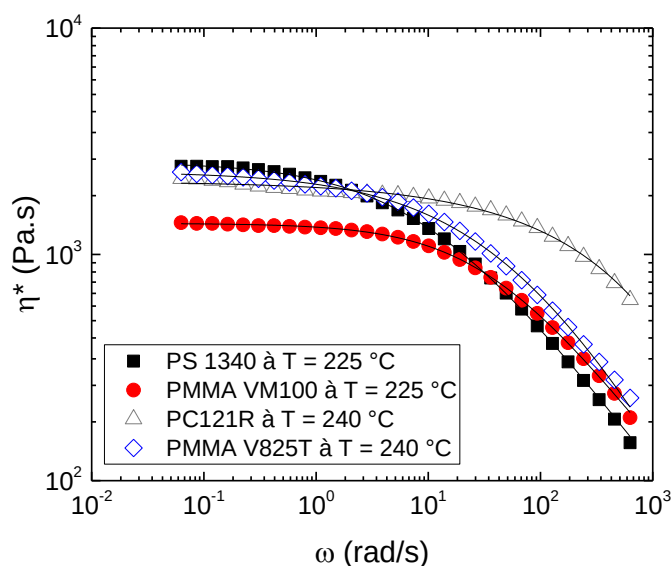


Figure 2-5. Évolution de la viscosité complexe aux températures de caractérisation pour les différents matériaux avec le fit de la loi de Carreau-Yasuda.

Les courbes des modules viscoélastiques des polymères sont représentées sur la Figure 2-6. Le comportement, par couple, des matériaux est très similaire. Étant donnée la dispersion de la distribution des masses molaires (cf. paragraphe 1.4.1), la zone d'écoulement s'étend sur une large gamme de fréquences aux températures étudiées. On constate, à l'exception des deux grades PMMA, que le comportement dans la zone d'écoulement est très proche du comportement asymptotique : pente de 1 pour le module G'' et une pente de 2 pour le module G' , ce qui permet de mesurer les temps de relaxation les plus longs λ_ω . Il faut noter que les temps de relaxation pour les grades PMMA sont évalués avec une incertitude particulièrement forte. En effet, la présence d'un épaulement aux basses fréquences empêche une détermination précise. Il faudrait alors réaliser des essais pour atteindre des fréquences plus basses.

Pour déterminer λ_ω on trace les pentes à fréquence nulle pour G' et G'' . On détermine le ω correspondant au croisement des pentes et l'on obtient λ_ω avec l'équation $\lambda_\omega = \frac{1}{\omega}$. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le Tableau 2-2.

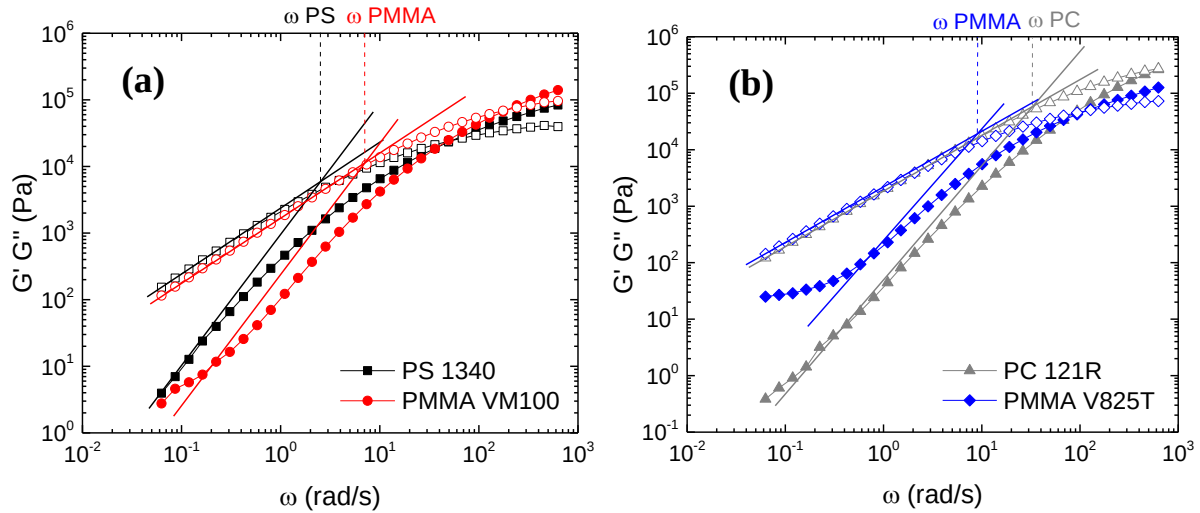


Figure 2-6. Évolution des modules élastiques G' (symboles pleins) et visqueux G'' (symboles ouverts) en fonction de la fréquence (a) à 225°C pour le PS 1340 et PMMA VM100, (b) à 240°C pour le PC 121R et le PMMA V825T.

Il est possible de déterminer un second temps de relaxation à partir du croisement des courbes G' et G'' . Comme précédemment, on détermine le ω correspondant au croisement et l'on calcule λ_c avec l'équation $\lambda_c = \frac{1}{\omega}$. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le Tableau 2-2.

La Figure 2-7 montre une représentation de Cole-Cole. Le tracé de η'' en fonction de η' permet de définir les paramètres suivants :

- la viscosité limite à fréquence nulle, correspondant au point d'intersection du demi-cercle et l'axe des abscisses,
- le temps de relaxation moyen $\lambda_0 = \frac{1}{\omega_{\max}}$, $\omega_{\max}$ étant la fréquence correspondant à la tangente horizontale au sommet des arcs de cercle.

Les valeurs de temps de relaxation obtenues avec le diagramme Cole-Cole sont récapitulées dans le Tableau 2-2.

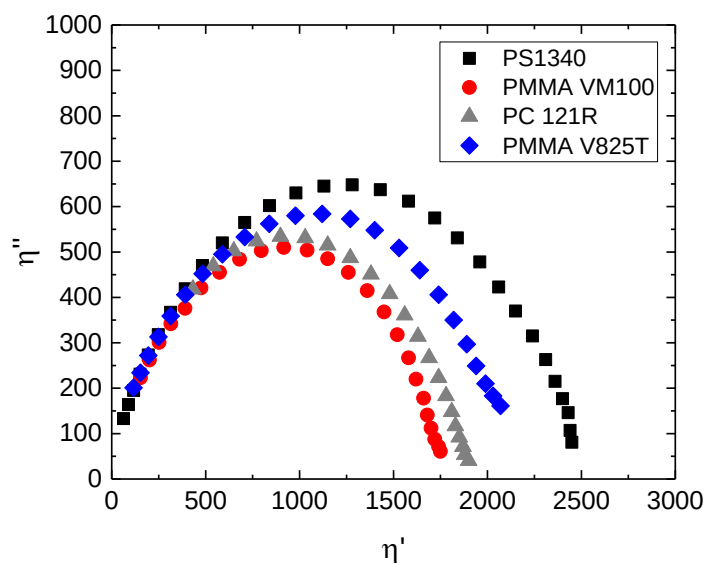


Figure 2-7. Représentation de Cole-Cole à 225°C pour PS 1340 et PMMA VM100, à 240°C pour PC 121R et PMMA V825T.

Pour un matériau donné, ces temps de relaxation sont théoriquement équivalents entre eux. On constate qu'expérimentalement ce n'est pas le cas. Quelle que soit la méthode et le temps de relaxation considéré, les données du Tableau 2-2 indiquent que $\lambda_{1340} \gg \lambda_{VM100}$ et $\lambda_{V825T} \gg \lambda_{121R}$. Dans tous les cas, les temps de relaxation sont inférieurs à 0,5 s. Cette valeur est faible par rapport au temps de séjour dans un élément multiplicateur, estimé à 3 s et à 20 s dans la filière plate, pour un débit massique de 3 kg/h (déterminé au paragraphe 2.1). On peut donc supposer que les chaînes sont dans une conformation de pelote statistique en sortie de la filière.

Tableau 2-2. Récapitulatif des temps de relaxation (en secondes) obtenus avec les différentes méthodes.

Méthode		T = 225 °C		T = 240 °C	
		PS 1340	PMMA VM100	PC 121R	PMMA V825T
Carreau Yasuda	λ	0,104	0,030	-	0,014
Croisement des pentes limites à fréquences nulles de G' et G''	λ_{ω}	0,385	0,139	0,032	0,111
Croisement des courbes G' et G''	λ_c	0,018	0,005	0,002	0,009
Diagramme de Cole-Cole	λ_0	0,136	0,028	0,006	0,052

1.3.3 Détermination de l'énergie d'activation

La détermination de l'énergie d'activation permet d'évaluer l'effet de la variation de température sur les propriétés rhéologiques et s'effectue via le principe d'équivalence temps-température. Ce principe a été mis en évidence par Bischoff et al. [27] en remarquant que les courbes d'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' obtenues à différentes températures étaient toutes similaires et pouvaient être regroupées en une seule et même courbe, dite courbe maîtresse, par un changement de variable (coefficient a_T) qui dépend de l'écart entre T et la température de référence T_0 :

$$G^*(\omega, T) = G^*(\omega a_T, T_0) \quad (2-1).$$

Le coefficient a_T varie avec la température en suivant une loi exponentielle de type Arrhénius :

$$\log a_T = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2-2).$$

Des balayages en fréquence à différentes températures, de 180 °C à 240 °C ont été réalisés. De manière à s'affranchir de l'effet de la variation de densité avec la température, les courbes $G'/G''(\omega)$ seront analysées. Le principe d'équivalence temps-température permet donc de faire glisser les courbes horizontalement et d'en déduire a_T . La distance moyenne entre chacune des autres courbes et la courbe de référence est ensuite mesurée, ce qui donne la valeur de a_T à différentes températures. La température de référence est prise égale à 225 °C pour le PS 1340 et le PMMA VM100, et à 240 °C pour le PC 121R et le PMMA V825T. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 2-8. Afin de déterminer l'énergie d'activation des polymères, une régression linéaire de la variation du logarithme de a_T en fonction de $1/RT$ est effectuée. Les énergies d'activation obtenues pour les différents matériaux sont indiquées dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3. Energie d'activation des matériaux.

	PS 1340	PMMA VM100	PC 121R	PMMA V825T
T_{ref} (°C)		225		240
E_a (J/mol)	66700	66000	56000	71400

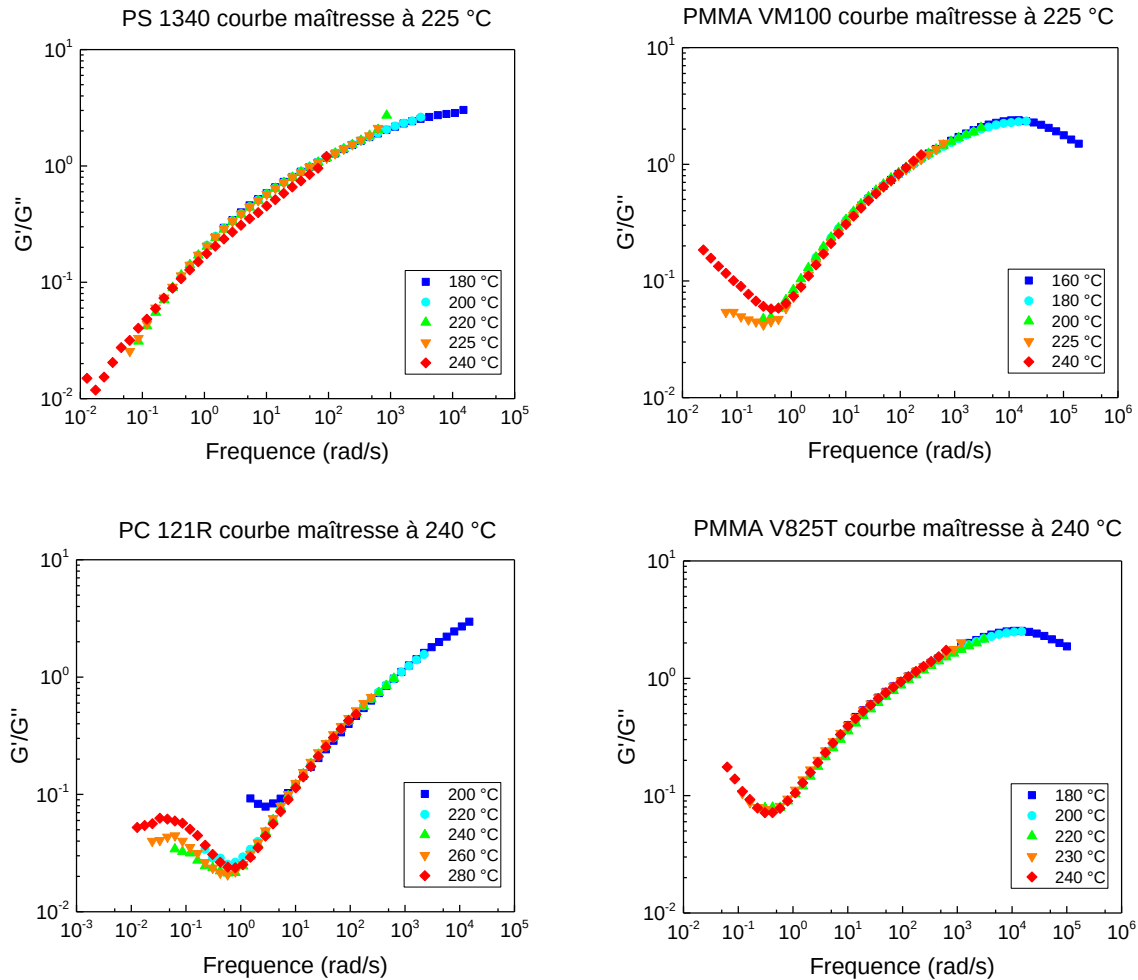


Figure 2-8. Courbes maîtresses des matériaux obtenues par superposition des mesures à différentes températures.

1.3.4 Rhéologie élongationnelle

Dans le but de sonder le comportement des polymères sous élongation, des essais d'extension uniaxiale ont été effectués sur un dispositif de type EVF (pour Extensional Viscosity Fixture, TA Instrument), monté sur un rhéomètre ARES de chez TA Instrument. Le principe de la mesure réside dans le fait d'étirer un échantillon à l'aide de deux cylindres ; un cylindre tourne, l'autre mesure une force. Afin de pouvoir enrouler l'échantillon, le cylindre rotatif se déplace sur une orbite circulaire autour du cylindre de mesure de force tout en tournant autour de son propre axe. Le mouvement du cylindre rotatif est généré par le rhéomètre. Le schéma du dispositif est représenté en Figure 2-9.

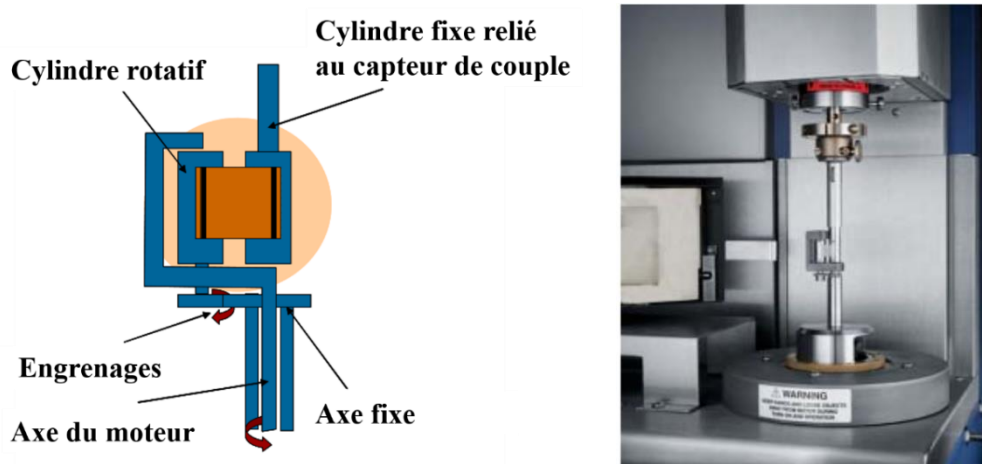


Figure 2-9. Schéma et photo du dispositif de viscosité élongationnelle (d'après [28]).

Les échantillons rectangulaires de dimensions $18 \times 10 \times 0,7 \text{ mm}^3$ ont été préparés par thermocompression sur la presse Gibitre du laboratoire. Le cycle appliqué est le suivant : 10 minutes de chauffe à 220°C sans contact avec les plateaux de la presse, 10 minutes sous pression à 100 bars à 220°C , 30 minutes de refroidissement sous pression dans la presse jusqu'à 165°C (refroidissement des plateaux par circulation d'air comprimé) et enfin 15 minutes de refroidissement jusqu'à température ambiante sous un poids hors de la presse. Le fait de refroidir sous pression permet aux chaînes de relaxer complètement sans orientation induite. Seuls les échantillons sans défauts (bulles, fissures) sont sélectionnés pour la mesure.

Dans un premier temps, des tests à 200°C pendant 100 secs sont effectués sans étirage. Les résultats pour le PMMA VM100 et le PS 1340 sont présentés en Figure 2-10. On constate que dans les deux cas le film s'affaisse mais que le phénomène est beaucoup plus accentué dans le cas du PS. Afin d'éviter ce phénomène, une attention particulière devra être apportée lors de la mise en place de l'échantillon, qui devra être la plus rapide possible afin d'éviter que la remontée et la stabilisation en température ne soit trop longues.

Les essais sont réalisés à 200°C , température de la filière, après une stabilisation de 45 secondes en température. Une déformation $\dot{\epsilon}$ égale à $0,1 \text{ s}^{-1}$ est appliquée. La viscosité élongationnelle est obtenue en fonction du temps d'élongation. Les résultats, en Figure 2-11, montrent que les deux polymères présentent le même comportement sous élongation, typique des polymères linéaires à faible poids moléculaire. En particulier aucun phénomène de rhéodurcissement (« strain hardening ») n'est observé. La non-reproductibilité des courbes de PS est due à la position de l'échantillon ainsi que le phénomène d'affaissement précédemment

expliqué. De ces résultats, on peut dire que les deux matériaux devraient présenter un comportement en élongation similaire.

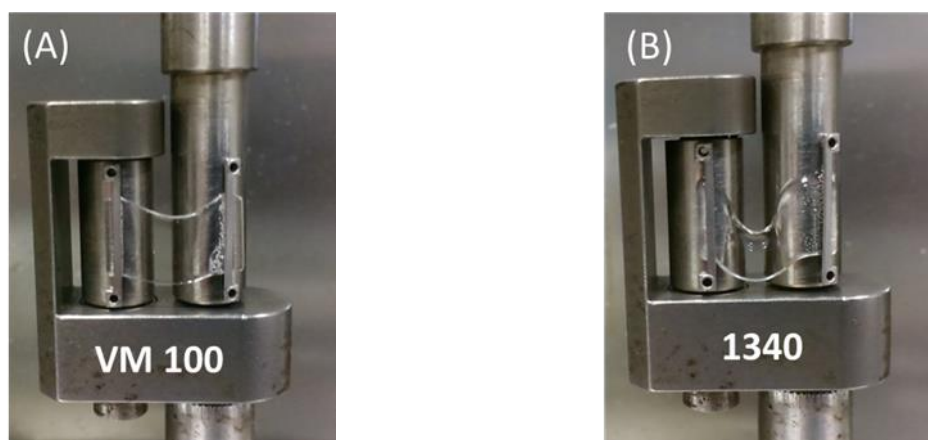


Figure 2-10. Phénomène d'affaissement des échantillons lors d'essai de rhéologie extensionnelle à 200 °C après 100 secondes : (A) PMMA VM100 (B) PS 1340.

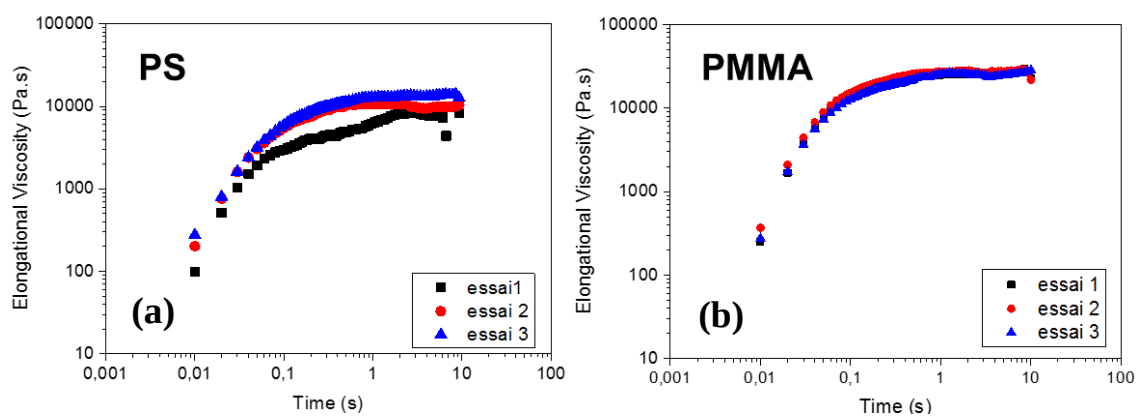


Figure 2-11. Courbes de viscosité élongationnelle en fonction du temps d'élongation à 200 °C et $\dot{\epsilon} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ pour (a) le PS 1340 et (b) le PMMA VM100.

1.4 Caractéristiques physico-chimiques des matériaux choisis

1.4.1 Propriétés moléculaires

Les masses molaires en nombre ($\overline{M}_n$) et en poids ($\overline{M}_w$), ainsi que la dispersité (D) correspondante, ont été mesurés par chromatographie sur gel perméable (GPC pour *Gel Permeation Chromatography*) sur un appareil de type Waters 717+. Le principe de la mesure consiste à séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Avant analyse, la colonne a été étalonnée en utilisant des standards de calibration et les polymères ont été dissous dans un solvant adapté. Les résultats ainsi que les conditions d'essai sont récapitulés dans le Tableau 2-4.

Tableau 2-4. Résultats obtenus par GPC.

Polymère	Référence	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	D	Solvant	Standards
PMMA	VM100	67 000	139 000	2,1	THF	PMMA
PS	1340	112 000	245 000	2,2	THF	PS
PMMA	V825T	75 000	140 000	1,9	THF	PMMA
PC	121R	19 000	43 000	2,4	THF	PS

Les résultats montrent une dispersité proche de 2, ce qui traduit une large distribution (typique des grades industriels), pour tous les matériaux utilisés. Les valeurs de $\overline{M}_w$ sont du même ordre de grandeur pour le couple PMMAVM100 / PS 1340. En revanche concernant le couple PMMAV825T / PC121R111, il y a une différence non négligeable entre les deux matériaux.

1.4.2 Propriétés thermiques

Les températures de transition vitreuse T_g de nos matériaux sont déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) sur un appareil de ThermalAnalysis Instruments (TA) type DSC Q10. Les granulés sont préalablement séchés selon la procédure décrite dans le paragraphe 1.2, et 5 à 10 mg d'échantillon sont placés

dans une coupelle en aluminium non hermétique (Standard Pan et Standard Lid chez TA). La procédure expérimentale correspond au cycle thermique suivant :

- Stabilisation à $T_0 = 40^{\circ}\text{C}$,
- Montée : $10,00^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $T_1 = 180,00^{\circ}\text{C}$,
- Descente : $10,00^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $T_2 = 40,00^{\circ}\text{C}$,
- Montée : $10,00^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $T_1 = 180,00^{\circ}\text{C}$.

Ce programme permet lors de la première montée en température d'effacer l'histoire thermique de l'échantillon. Cependant, afin d'être le plus représentatif de ce qui se passe dans le procédé, les courbes obtenues lors de la première montée seront exploitées pour déterminer la température de transition vitreuse. En effet, lors de l'extrusion le granulé est utilisé tel quel, après séchage, avec son histoire thermique.

Le traitement des courbes donne les résultats suivants :

Tableau 2-5. Températures de transition vitreuse des matériaux obtenus par DSC.

Polymère	Référence	T_g (Q10) ($^{\circ}\text{C}$)	T_g théorique ($^{\circ}\text{C}$)
PMMA	VM100	95,4	105 - 122 (<i>atactique</i>) ^[29]
	V825T	116,1	
PS	1340	97,4	97,5 ^[30]
PC	121R	146,2	144 ^[30]

Les valeurs obtenues sont en adéquation avec les valeurs connues pour le PS et le PC et le PMMA V825T. Concernant le PMMA VM100, une diminution de 10°C par rapport aux valeurs attendues est observée. Cet écart de température peut être dû à des plastifiants, stabilisants ou autres additifs ajoutés par le fabricant dans les granulés. En effet, à poids moléculaire identiques, le PMMA VM100 est un grade fluide ($14,5 \text{ g}/10 \text{ min}$ à 230°C / $3,8 \text{ kg}$) alors que le PMMA V825T est un grade visqueux ($2,8 \text{ g}/10 \text{ min}$ à 230°C / $3,8 \text{ kg}$).

L'analyse DSC montre que le PMMA VM100 et le PS 1340 ont leur température de transition vitreuse voisine. Ce qui assure un retrait simultané au moment du refroidissement, lorsque ces deux polymères sont coextrudés et ainsi minimise la déformation de la structure multicouche. Cela renforce le caractère « idéal » du couple PMMA/PS. En revanche, les

températures de transition vitreuse sont sensiblement différentes entre le PMMA V825T et le PC 121R111.

1.4.3 Masse volumique à chaud

La masse volumique à chaud est une donnée nécessaire dans la détermination de paramètres relatifs au procédé de coextrusion (débit, taux d'étirage...). Elle donne également une information sur le comportement en écoulement du matériau en température, contrairement à la masse volumique indiquée dans les fiches techniques qui correspond à une valeur à température ambiante.

La mesure se base sur la même méthode que la détermination de l'indice de fluidité à chaud en volume (MVI pour *Melt Volume Index*). Elle consiste à faire fondre des granulés de polymères (préalablement séchés si besoin afin d'éviter la formation de bulles qui altèreraient la mesure) à une température fixée dans un fourreau chauffé, de dimension connue, et de mesurer la quantité de polymère fondu qui est passée à travers la filière sous un poids sur une distance connue. La distance est connue via un « drapeau » dont les frontières sont détectées par un capteur optique. Nos essais, effectués sur un fluidimètre KAYENESS (Figure 2-12), sont basés sur la norme ISO 1133 et ne sont pas automatisés. Comme l'on souhaite les valeurs de densité à chaud pour le calcul du taux d'étirage, la température d'essai correspond à la température du film lors de l'étirage, autrement dit la température en filière. Ainsi les essais ont été réalisés à la température en filière soit 200 °C pour le PS 1340 et le PMMA VM100 et à 240 °C pour le PC 121R et le PMMA V825T.

Les caractéristiques des essais sont indiquées dans le Tableau 2-6. Cinq essais ont été réalisés pour chaque polymère selon la procédure d'essai suivante :

- Charger environ 5 g de granulés, et comprimer régulièrement la matière en exerçant une pression manuelle sur le piston pour assurer un remplissage aussi exempt d'air que possible.
- Placer le drapeau.
- Attendre pendant 4 min la chauffe du polymère, sans le poids.
- Aux alentours des 3 minutes de chauffe, placer le poids sur le piston.
- Couper l'extrudât lorsque le chronomètre se déclenche. Cela correspond au fait que la limite inférieure du drapeau se trouve au niveau de la cellule optique.

- Couper à nouveau l'extrudât lorsque le chronomètre s'arrête. Cela correspond au fait que la limite supérieure du drapeau est sortie de la cellule optique.
- Peser l'extrudât.



Figure 2-12. Fluidimètre KAYENESS utilisé pour cette étude.

Connaissant la masse de l'extrudât et le volume du fourreau correspondant, il est alors possible de déterminer la masse volumique à chaud : $\rho_{\text{chaud}} = \frac{\text{masse extrudat}}{\text{volume extrudat}}$. Les résultats obtenus sont synthétisés dans le Tableau 2-7 et comparés à la masse volumique des fiches techniques. En analysant les résultats, on constate une diminution moyenne de 8% entre les masses volumiques « à froid » et à chaud.

Tableau 2-6. Caractéristiques des essais de densité à chaud.

Masse appliqué	$m = 3700 \text{ g}$
Longueur du drapeau	$L = 25 \text{ mm}$
Rayon du fourreau	$r = 4,75 \text{ mm}$
Volume du fourreau	$V = \pi L r^2 = 1,77 \text{ cm}^3$

Tableau 2-7. Masse volumique et masse volumique à chaud obtenues pour les différents polymères.

Polymère	Référence	Masse volumique (g/cm ³) à 25 °C (fiches techniques)	Masse volumique à chaud (g/cm ³) à T _{filière}
PMMA	VM100	1,18	1,08 ± 0,00 à 200°C
	V825T	1,19	1,08 ± 0,01 à 240 °C
PS	1340	1,05	0,96 ± 0,00 à 200°C
PC	121R	1,20	1,10 ± 0,01 à 240 °C

2 Le procédé de coextrusion multinanocouche

2.1 Présentation de la ligne utilisée

Le principe de la coextrusion multinanocouche ayant déjà été présenté dans le Chapitre 1, le but de ce paragraphe est de présenter les caractéristiques de la ligne utilisée au sein du laboratoire, présentée à la Figure 2-13. Cette ligne est constituée de plusieurs extrudeuses, d'un bloc de coextrusion, d'éléments multiplicateurs de couches, d'une filière et d'une calandre, comme décrit pour ce type de procédé dans la littérature [31], [32].

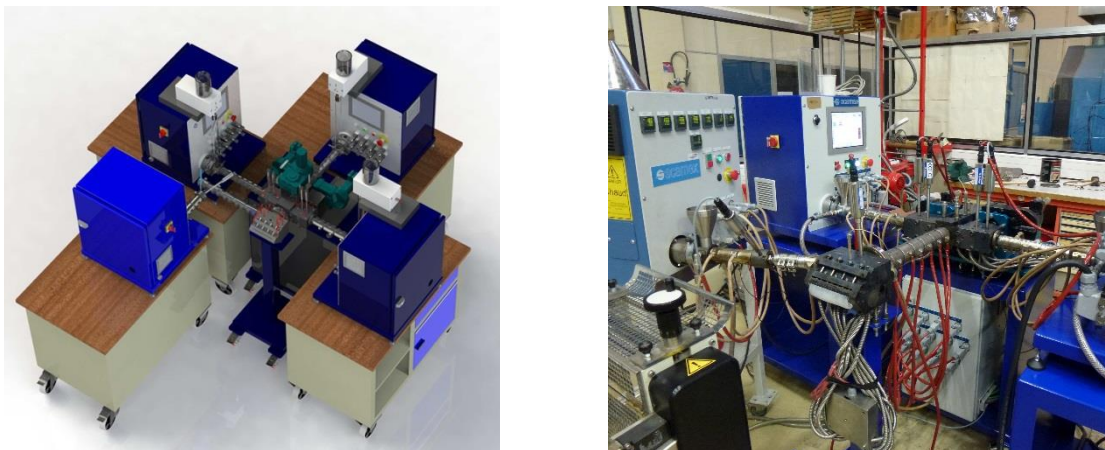


Figure 2-13. Configuration actuelle de la ligne de coextrusion multinanocouche.

2.1.1 Extrudeuses

La ligne de coextrusion se compose de deux extrudeuses monovis identiques (une troisième et une quatrième peuvent être éventuellement ajoutées) de marque SCAMEX, nommées dans la suite du manuscrit « extrudeuse S1 » et « extrudeuse S2 ». Les extrudeuses monovis permettent, par l'action d'une vis sans fin, de plastifier en continu les polymères. La plastification se fait par cisaillement dans un fourreau thermorégulé. Une troisième extrudeuse SCAMEX, « extrudeuse S3 », a également été utilisée pour l'ajout de la couche sacrificielle ou pour obtenir des faibles débits. Les caractéristiques de ces extrudeuses sont données dans le Tableau 2-8. La ligne configurée est modulable, ce qui permet de connecter n'importe quelle des trois extrudeuses à la position que l'on souhaite.

Les deux extrudeuses, qui contiennent les matières principales du tricouche initial, extrudent conjointement la matière dans un bloc de répartition A-B-A. Afin de garantir un débit précis et constant à la sortie des extrudeuses, des pompes à engrenages sont situées entre les extrudeuses et le bloc de répartition.

Tableau 2-8. Caractéristiques des extrudeuses utilisées.

	Extrudeuse S1	Extrudeuse S2	Extrudeuse S3
Diamètre de vis (mm)	20	20	20
Rapport L/D	20 : 1	20 : 1	12 : 1
Débits théoriques Q (kg/h)	0,3 - 4	0,3 - 4	0,1 - 2

2.1.2 Éléments multiplicateurs de couches

Les éléments multiplicateurs de couches (EMC ou LME pour *Layer Multiplying Elements*) reprennent le principe décrit dans le paragraphe 1.2.2 du Chapitre 1.

Il est possible de disposer 1 à 14 éléments sur notre ligne. Ces éléments sont positionnés dans des blocs modulables cylindriques chauffés par des colliers chauffants dont le canal central carré fait 10 x10 mm.

Il est possible via l'Équation (2-3) de déterminer le taux de cisaillement à la paroi (ou gradient de vitesse de cisaillement) dans les différentes zones des éléments multiplicateurs [33]. Les éléments multiplicateurs divisant l'écoulement en deux, le débit massique passant dans

chaque section est alors égal à $Q_w \text{ total}/2$. Ainsi le calcul se fait avec Q_v le débit volumique correspondant, l la largeur et h la hauteur du multiplicateur :

$$\dot{\gamma} = \frac{6Q_v}{lh^2} \quad (2-3).$$

Ainsi le taux de cisaillement est estimé à 7 s^{-1} et à 20 s^{-1} pour un débit massique de 1 et 3 kg.h^{-1} , respectivement.

Il est également possible de déterminer le temps de séjour que passe l'écoulement dans le mélangeur selon l'équation suivante, où V_{EMC} est le volume disponible dans l'élément multiplicateur, Q_w le débit total et ρ la masse volumique :

$$t_{\text{séjour mélangeur}} = \frac{V_{EMC}}{Q_w} \times \rho_{\text{multicouche}} \quad (2-4).$$

A partir des dimensions des mélangeurs il est possible de déterminer un volume de $2,4 \text{ cm}^3$. Ainsi pour une composition à 50% en masse de chaque polymère, le temps de séjour dans un EMC est égal à 9 secondes pour un débit massique de 1 kg/h et à 3 secondes pour un débit massique de 3 kg/h .

2.1.3 Filière et couche sacrificielle

En sortie des multiplicateurs est installée une filière plate amovible. Cela permet de la déconnecter de la ligne afin de faire des prélèvements de matière en sortie des éléments multiplicateurs. Le rôle de la filière plate est essentiel car elle permet une bonne distribution de la matière dans la largeur et d'homogénéiser la température et l'épaisseur du film dans la direction perpendiculaire à l'écoulement. C'est une étape cruciale car toute hétérogénéité en sortie de filière pourra être aggravée pendant la phase d'étirage et conduire à un produit instable (rupture de film, draw resonance, ...). La filière utilisée dans notre étude est une filière de largeur finale 150 mm et d'entrefer variable de 0 à $2000 \mu\text{m}$ (Figure 2-14), conçue de façon à conserver la section du canal ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) constante tout le long de la filière pour éviter toute perturbation de l'écoulement. Au niveau des lèvres, la filière présente une zone divergente sur 1 cm qui permet de la fermeture de ces dernières et dont les dimensions aux lèvres sont les suivantes : $10 \times 150 \times 2 \text{ (mm)}$. Le volume de la filière est alors estimé à 20 cm^3 . Il est possible via l'Équation (2-3), de déterminer le taux de cisaillement en sortie de filière en prenant la largeur et h l'ouverture de la filière plate. Le taux de cisaillement, correspondant à une ouverture maximale de la filière soit 2 mm , est estimé à 3 s^{-1} et à 9 s^{-1} pour un débit massique de 1 et 3 kg.h^{-1} , respectivement.



Figure 2-14. Filière utilisée pour cette étude.

Une plaque de distribution est également montée en entrée de filière. Cette pièce permet l'ajout d'une couche sacrificielle autour du canal central avant le passage dans la zone de réduction d'épaisseur et de divergence. L'ajout d'une couche sacrificielle a pour but d'améliorer l'aspect de surface du film en réduisant les défauts de surface. Elle permet aussi d'atteindre des faibles épaisseurs de couches avec un nombre d'éléments multiplicateurs moins important. Ainsi à épaisseur de film final égale, ajouter 50% de couche sacrificielle revient à ajouter un multiplicateur. Il est connu que dans les filières, les taux de cisaillement sont nuls au centre et maximum à la paroi. L'ajout de la couche sacrificielle a alors pour but de « subir » les contraintes maximales et ainsi réduire les effets des forts cisaillements sur le multicouche.

2.1.4 Calandre

Au cours de l'étape d'étirage, le polymère à l'état fondu est étiré dans l'air avant d'être refroidi sur les rouleaux thermostatés, ou « chill rolls », d'une calandre. La calandre est dotée de trois rouleaux en acier thermorégulés et permet une vitesse de tirage de 1 à 1000 cm.min⁻¹. Dans notre cas, la fonction de calandrage n'est pas utilisée ; elle est utilisée seulement pour étirer le film. Le film est ensuite convoyé par deux rouleaux en caoutchouc, ce qui permet de le refroidir sous air, avant d'être prélevé (Figure 2-15). Le refroidissement de la matière est assuré par la régulation thermique des rouleaux par circulation interne d'eau thermostatée à la température désirée. La température de refroidissement doit être inférieure à la température de transition vitreuse du polymère situé en peau afin d'éviter que la nappe ne colle sur les rouleaux. La température ne doit pas être trop faible, afin d'éviter que le film présente des ondulations en

surface, dues à des contraintes induites par le refroidissement rapide du film. Les conditions finales choisies dépendent des couples étudiés et sont décrites dans le paragraphe 2.2.

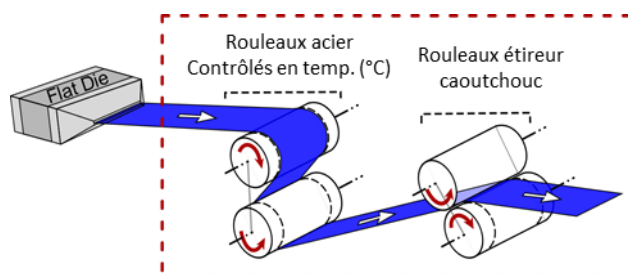


Figure 2-15. Schématisation du fonctionnement de la calandre.

Il est important également de noter que lors de cette étape, le film connaît un rétrécissement de sa largeur, phénomène de « necking » ou « neck-in », dû à la différence de vitesse entre la sortie de la filière et le rouleau de refroidissement ; ainsi qu'une décroissance inhomogène de son épaisseur, connu sous le nom de défaut « os de chien ». Ces effets sont bien connus dans le procédé de cast films lors de l'étape d'étirage dans l'air gap [34], [35]. Afin de limiter le phénomène de necking, la calandre est approchée au plus près de la filière. Mais cela n'a pas d'influence sur le phénomène d'os de chien, d'après les résultats de Dobroth et Erwin [34].

Au-delà d'une certaine vitesse, des instabilités d'étirage ou « draw resonance » apparaissent. Ces défauts se manifestent par des fluctuations périodiques de la géométrie du film (épaisseur, largeur). Lors de nos essais, la vitesse maximale d'étirage a été limitée soit par la vitesse maximale des rouleaux soit par la vitesse à laquelle apparaît le phénomène de « draw resonance ».

2.2 Protocole de coextrusion et mise en forme des films

Les profils de température des extrudeuses pour les différents matériaux utilisés ont tout d'abord été établis. La transformation des granulés à l'état fondu est une étape importante du procédé. En effet, une matière trop froide entraîne la présence « d'infondus » pouvant altérer la structure finale du film multicouche tandis qu'une température trop élevée engendre une matière trop fluide, potentiellement dégradée. De manière générale, la température de mise en œuvre des matériaux amorphes est comprise entre $T_g + 100$ à $+ 150$ °C.

En se basant sur les valeurs de T_g de nos mesures présentées au paragraphe 1.4.2, les gammes de température d'extrusion pour le PS, PMMA et PC sont comprises entre 200 et 250 °C, 210 et 260 °C et 240 et 300 °C, respectivement. Pour le couple PS/PMMA, il a alors été décidé de travailler à une température de 225 °C. A cette température, une étude interne au laboratoire a montré de meilleurs paramètres de mise en œuvre dans l'extrudeuse (relation couple moteur/débit) ainsi que l'absence d'infondus et de phénomène de dégradation aux temps de séjour observés ici. Pour le couple PC/PMMA, la gamme de température en commun étant limitée et afin de réduire la dégradation de la matière lors du procédé, il a été choisi de coextruder ce couple à une température de 240 °C. La plastification à haute température a été réalisée au préalable dans l'extrudeuse.

Le bloc de coextrusion ainsi que les éléments multiplicateurs de couches sont donc également portés à la température de 225 °C ou 240 °C selon le couple de matériaux. Le grade VM100 étant un matériau fluide (MFI de 14,5 g/10 min at 230 °C/3,8 kg), la température en filière a été réduite à 200 °C afin de pouvoir mettre en œuvre facilement le film lors de l'étirage.

Les compositions massiques (wt%) finales des films ont été choisies à 50/50, 90/10 et 95/5 (matrice/matière confiné). Des films ont également été réalisés en inversant les deux matériaux en tant que matrice et matière confiné. Au regard des extrudeuses utilisées, de la gamme des débits atteignable par les différentes extrudeuses et des compositions finales des films, les débits totaux Q_w ont été fixés à 3,9 kg.h⁻¹, 3,5 kg.h⁻¹, 3,3 kg.h⁻¹, 3 kg.h⁻¹ et 1 kg.h⁻¹ selon les études présentées dans la suite du manuscrit. Les conditions opératoires, pour chaque couple étudié, sont résumées dans le Tableau 2-9 et le Tableau 2-10.

A partir de ces données, il est possible de déterminer le temps de séjour ; défini comme étant le temps passé par le polymère dans l'outillage entre l'instant où les flux sont mis en contact et l'instant où le flux total sort de la filière. Il est déterminé selon l'équation suivante, où V est le volume, Q_w le débit massique total et ρ la masse volumique :

$$t_{\text{séjour}} = t_{\text{séjour plaque distribution}} + t_{\text{séjour EMC}} + t_{\text{séjour filière}} \quad (2 - 5),$$

$$t_{\text{séjour}} = \frac{(V_{\text{canal plaque distribution}} + n * V_{\text{EMC}} + V_{\text{filière}})}{Q_w} \times \rho_{\text{multicouche}} \quad (2 - 6),$$

avec $V_{\text{canal plaque distribution}} = 1 \text{ cm}^3$; $V_{\text{élément multiplicateur de couches}} = 2,46 \text{ cm}^3$; $V_{\text{filière}} = 20 \text{ cm}^3$;
 $\rho_{\text{multianocouche}} = \%A * \rho_{\text{chaud A}} + \%B * \rho_{\text{chaud B}}$ et n le nombre d'EMC.

Tableau 2-9. Conditions opératoires et caractéristiques des configurations pour le couple PMMA/PS.

PMMA/PS										
50/50			90/10			10/90			95/5	5/95
Q_w (kg.h ⁻¹)	3	1	3,9	3	1	3,5	3	1	3,3	3,3
EMC	5, 10 à 13	5	10 à 13	5	5	10 à 13	5	5	10 à 12	
$t_{\text{séjour total}}$ (s)	55	121	44	42	127	45	39	116	58	52
	(10 EMC)		(10 EMC)			(10 EMC)			(10 EMC)	

Tableau 2-10. Conditions opératoires et caractéristiques des configurations pour le couple PMMA/PC.

PMMA/PC		
	90/10	10/90
Q_w (kg.h ⁻¹)	3	3
EMC	10 à 12	
$t_{\text{séjour total}}$ (s) - 10 EMC	59	60

Dans la réalisation de certains essais, une couche sacrificielle a été ajoutée à base de polyéthylène basse densité (LDPE pour *Low Density PolyEthylene*) 1022FN24 fourni par Total. Ce choix a été motivé par sa faible affinité avec le PS ou le PMMA qui permet de retirer sans effort la couche sacrificielle avant la caractérisation morphologique du film. Le PE utilisé a une masse volumique de 0,923 g.cm⁻³ (ISO 1183) et un MFI de 2,3 g/10 min à 190°C/2,16 kg (ISO 1133). Les films finaux ont été obtenus avec une composition massique de 50% en multicouche et 50% en couche sacrificielle de l'épaisseur totale du film. Cela signifie que le débit de couche sacrificielle est le même que le débit de l'écoulement principal.

Concernant l'étirage, il faut que celui-ci se fasse à une température adaptée au matériau en peau du film multinanocouche, comme indiquée dans le paragraphe 2.1.4. Les températures de calandre sont les suivantes : 95 °C pour le PS et le PMMA, 130 °C pour le PC et 20 °C lorsque la couche sacrificielle de PE est ajoutée.

Il est possible de déterminer l'épaisseur nominale (ou « théorique ») des couches, via l'Équation (2-7), connaissant les caractéristiques finales du film, à savoir son épaisseur finale, la composition volumique des deux matériaux et le nombre de couches alternées. En se basant

sur l'Équation (2-7), il est possible de viser des épaisseurs finales de couches de la taille désirée (micro ou nanométrique) en variant un ou plusieurs termes de l'équation. En effet, chaque terme est relié à un paramètre du procédé. Ainsi, si l'on souhaite réduire l'épaisseur totale du film, et donc l'épaisseur des couches, l'opérateur peut soit augmenter le taux d'étirage et/ou ajouter une couche sacrificielle. En ajustant la vitesse des pompes en fonction du débit total souhaité, il est ainsi possible de modifier la proportion volumique des deux polymères dans le matériau final. Le nombre de couches des deux polymères étant dépendant du nombre de multiplicateur, on choisit le bon nombre de mélangeurs pour avoir le nombre de couches finales désiré.

$$\text{Épaisseur nominale}_B = \text{épaisseur}_{\text{film}} \times (1 - \% \text{ couche sacrificielle}) \times \frac{\% \text{ volumique de B}}{\text{nombre de couches de B}} \quad (2 - 7),$$

avec nombre de couches de B = 2^n où n est le nombre d'éléments multiplicateurs.

Comme indiqué précédemment dans ce paragraphe, les compositions massiques ont été les suivantes : 95/5, 90/10, 50/50, 10/90, 5/95. Les taux d'étirage ont été fixés dans une gamme comprise entre 1 et 30 au maximum. Le nombre d'éléments multiplicateurs de couches, a été fixé à 5, 10, 11, 12 et 13 selon les études. Ceci dans le but de comparer des épaisseurs fines (< 100 nm) obtenues par différents « chemins ». Le descriptif des films obtenus en termes d'épaisseur de film et épaisseur nominale sera précisé dans les différents chapitres.

3 Caractérisation morphologique et structurale des films multianocouches

Diverses techniques d'observation directe de la structure multicouche ont été rapportées dans la littérature : la microscopie optique (MO) [31], [36]-[38], la microscopie à force atomique (AFM) [39], [40] ou encore la microscopie électronique à balayage (MEB) [32], [41].

Pour les faibles épaisseurs (en dessous de 100 nm), le MEB en mode transmission (MEB STEM) peut être préféré au MEB afin d'obtenir de meilleures images au niveau du contraste. Toutefois une comparaison des résultats obtenus entre cette technique et l'AFM révèle des surestimations parfois importantes sur l'épaisseur moyenne mesurée. Le schéma de la Figure 2-16 propose une explication possible de cette surestimation d'épaisseur obtenue lorsque l'observation se fait par transmission. Dans la mesure où il est impossible de garantir l'alignement des couches avec le faisceau d'électrons, une petite inclinaison des couches fait que celles-ci apparaissent plus épaisses. Dans l'exemple de la Figure 2-16, un angle de 12° implique une surestimation d'épaisseur de l'ordre de 50%. Ainsi les techniques utilisées dans

ce manuscrit seront la microscopie optique et la microscopie à force atomique, et sont présentées ici.

La caractérisation morphologique a été effectuée sur les systèmes suivants, prélevés à différents endroits du procédé :

- Les joncs en sortie du bloc de coextrusion et/ou des multiplicateurs de couches. Cela a été possible en déconnectant la filière de la ligne.
- Les films finaux multinanocouches ; via une observation sur la tranche dans la direction transverse et longitudinale comme représenté sur la Figure 2-17.

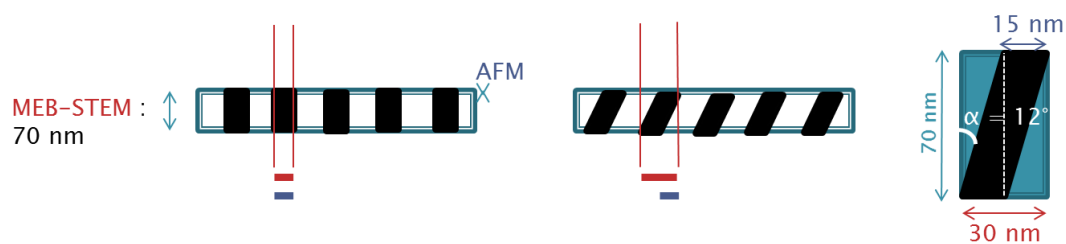


Figure 2-16. Schématisation du phénomène de surestimation de l'épaisseur mesurée au STEM (trait rouge) par rapport à l'AFM (trait bleu).

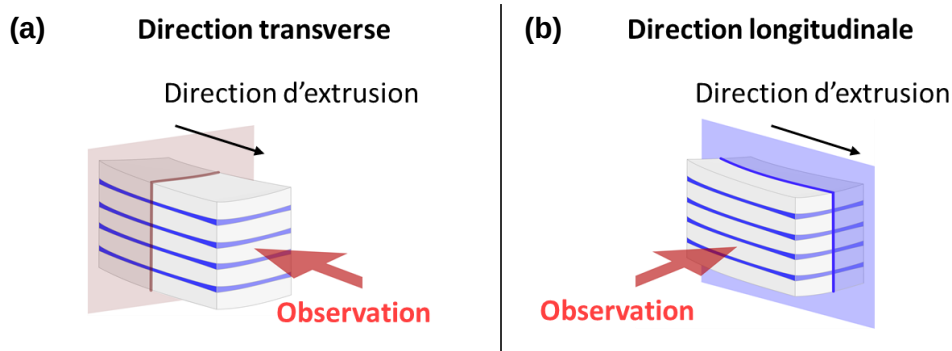


Figure 2-17. Observation des films multinanocouches : (a) selon la direction transverse et (b) selon la direction longitudinale.

3.1 Observation par microscopie optique

Afin d'avoir une vue d'ensemble de l'homogénéité et de la régularité des couches, la microscopie optique (MO) apparaît comme étant la méthode la plus adaptée lorsque l'on souhaite avoir une information qualitative de la régularité et de la continuité des couches ou

que l'on s'intéresse à mesurer un nombre de couches relativement faible (de l'ordre de 100) à des épaisseurs microniques. Un microscope Axio Imager 2 de chez ZEISS équipé d'une caméra AxioCam ICc I a été utilisé. Les images sont acquises via le logiciel AxioVision. Le bon contraste obtenu entre les deux polymères, PMMA et PS, sur des images obtenues en réflexion permet d'avoir un aperçu de la régularité des couches et de mesurer leur épaisseur. Des images types sont données en Figure 2-18.

Les échantillons observés en mode réflexion ont été prélevés au centre de la largeur des films et coupés perpendiculairement à leur surface avec un ultramicrotome 2088 Ultratome V de chez LKB avec un couteau en verre à une vitesse de 2 mm/s. Les coupes d'échantillons observées en mode transmission ont été préparées avec un microtome RM2255 de chez LEICA à une épaisseur de 10 μm . Les coupes ont ensuite été récupérées et placées entre deux lames de verres en présence d'essence de Cèdre épaissie pour microscopie. Les polymères étudiés ici étant à l'état vitreux à température ambiante, il n'a pas été besoin de les enrober ou de les refroidir pour les couper.

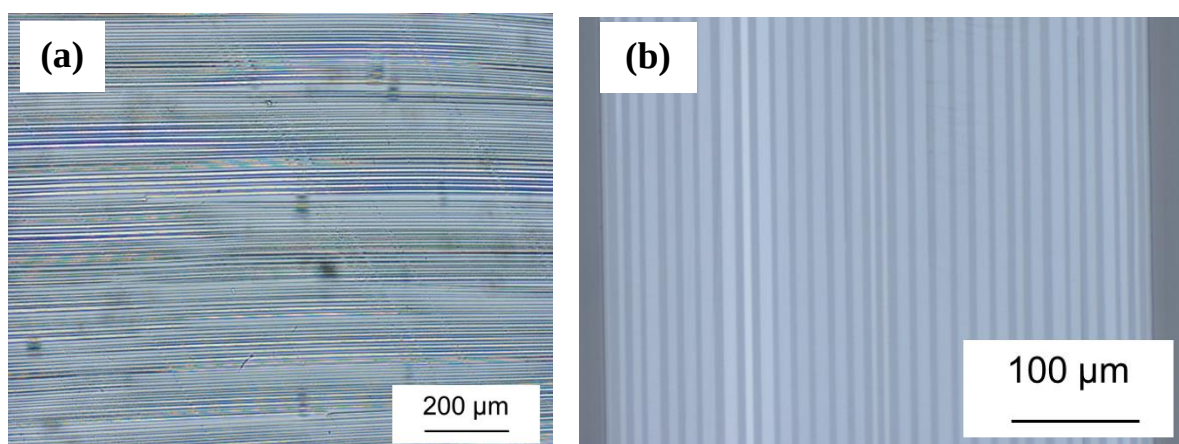


Figure 2-18. Images obtenues par microscopie optique, et prises dans la direction transverse d'un système PMMA/PS 50/50 wt% : (a) jonc après passage dans 10 LME ($e_{\text{nom}} \sim 5 \mu\text{m}$); (b) film final avec 65 couches ($e_{\text{nom}} \sim 6,5 \mu\text{m}$).

3.2 Observation par microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*) s'est révélé être la technique la plus efficace afin de pouvoir observer la structure des échantillons à l'échelle nanométrique. Le principe de l'AFM repose sur les interactions entre l'échantillon et une pointe

montée sur un microlevier réfléchissant. L'échantillon est posé sur un tube piézo-électrique pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace. Dans le cas de notre étude, le mode intermittent (*tapping mode*) a été choisi. La pointe vibre à sa fréquence propre de résonnance et rentre en contact de façon intermittente avec la surface de l'échantillon, ce qui évite les forces de friction et un endommagement de l'échantillon. Lorsque l'échantillon est approché de la pointe, les forces d'interaction pointe/échantillon de type Van der Waals provoquent une déviation du levier et l'amplitude d'oscillation change. La déviation du levier est mesurée grâce à la position d'un faisceau laser réfléchi sur le levier. La position du laser est détectée via un photodétecteur à quatre quadrants (Figure 2-19). Quand le faisceau n'est pas dévié, il frappe au centre des quadrants ; en revanche si le faisceau est dévié vers le haut, les deux photodiodes du haut recevront plus d'intensité, et il apparaît donc une différence de tension. Afin de compenser cette différence de tension, la position relative entre la pointe et l'échantillon est ajusté par le tube piézo-électrique de façon à conserver l'amplitude de l'oscillation constante (consigne d'asservissement) : les mouvements pointe-échantillon reflètent ainsi la topographie de la surface. Ces déplacements sont transmis au contrôleur qui permet l'analyse des signaux et une représentation de la surface analysée.

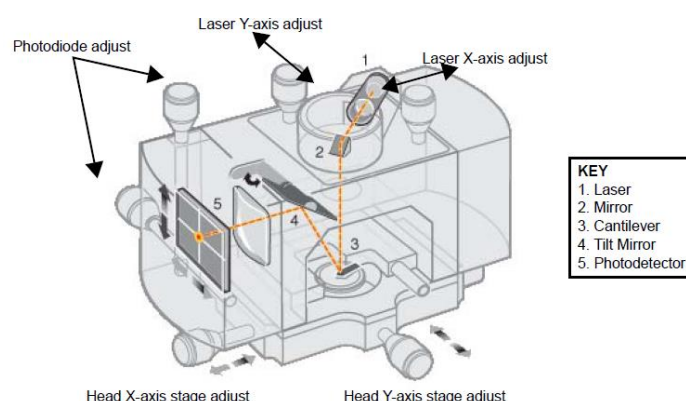


Figure 2-19. Représentation schématique de la tête de l'AFM avec le chemin optique du laser.

Différentes informations sont obtenues simultanément : l'image de hauteur représente la topographie de la surface, l'image d'amplitude correspond aux variations d'amplitude d'oscillation de la pointe tandis que l'image de phase correspond au déphasage entre la vibration de la pointe et le signal de réponse observé dans le photo-détecteur. Ce déphasage change quand la pointe rencontre des régions de propriétés de surface différentes (viscoélasticité, adhésion, topographie, module...), comme le représente la Figure 2-20. Le signal de phase permet souvent d'obtenir une meilleure résolution morphologique que les images hauteur et amplitude. Nous

avons donc par la suite travaillé exclusivement sur les images de phase pour la mesure des épaisseurs de couches.

Les images AFM ont été obtenues en mode contact intermittent avec un microscope multimode contrôlé par un contrôleur Nanoscope V de marque Veeco, à température ambiante. Les pointes silicone utilisées, Tap300-G de marque BudgetSensors (Sofia, Bulgarie), ont un rayon de courbure de 10 nm, une constante de raideur proche de 40 N/m et une fréquence d'oscillation propre autour de 300 kHz.

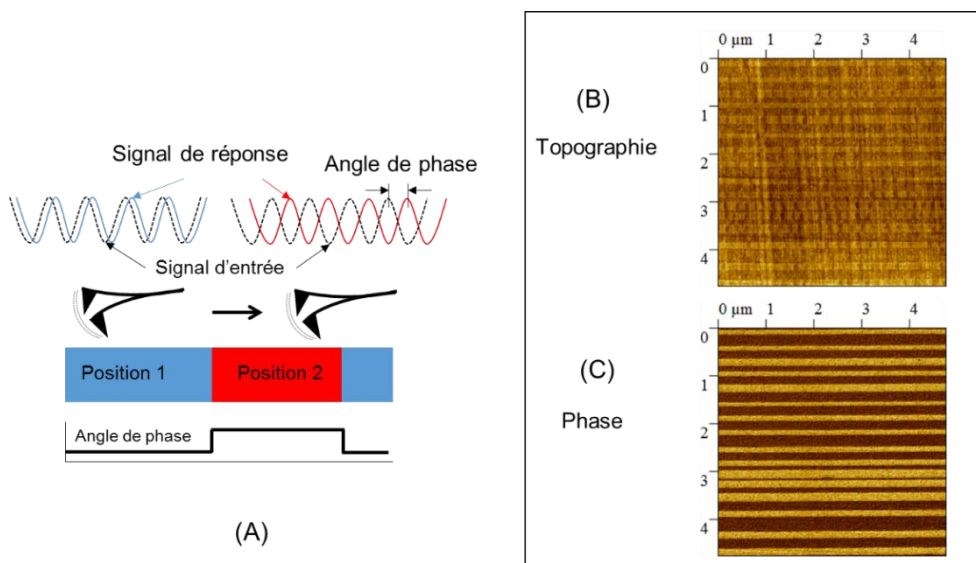


Figure 2-20. (A) Représentation du signal de phase ; (B) image de topographie et (C) image de phase d'un film multianocouche PMMA-PS.

Les échantillons ont été prélevés au centre de la largeur des films et coupés perpendiculairement à leur surface avec un ultramicrotome 2088 Ultratome V de chez LKB avec un couteau diamant à une vitesse de 1 mm/s. Les polymères étudiés ici étant à l'état vitreux à température ambiante, il n'a pas été nécessaire de les enrober ou de les refroidir pour les couper. Les images ont été acquises à différents endroits de l'échantillon et au moins 200 couches ont été observées par échantillon. Malgré des propriétés viscoélastiques proches, le contraste obtenu entre le PS et le PMMA sur l'image de phase est très bon comme le montre la Figure 2-21 (le PS apparaît en foncé, le PMMA en clair).

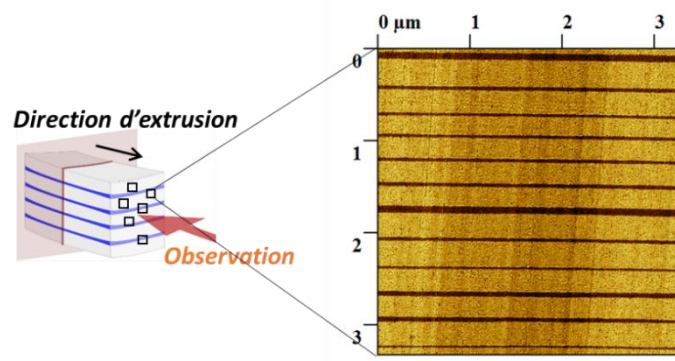


Figure 2-21. Protocole d'analyse des échantillons (gauche) ; Image de phase AFM (droite).

3.3 Mesure des épaisseurs de couches

Les mesures d'épaisseurs sur les images obtenues par microscopie optique (couches d'épaisseurs micrométriques) sont effectuées via un programme développé sur MatLab® au sein du laboratoire par Julien Lehuen (étudiant Master 1 encadré par Julie Diani et Cyrille Sollogoub). Le principe de ce programme est le suivant : à partir d'une image microscope optique d'un film, le programme assure une rotation de l'image pour positionner les couches verticalement, reconnaît les différentes couches, puis calcule la fraction volumique de chaque polymère, l'épaisseur moyenne des couches de chaque polymère et la distribution de l'épaisseur de couches. Un exemple de ce que peut effectuer le programme est donné en Figure 2-22.

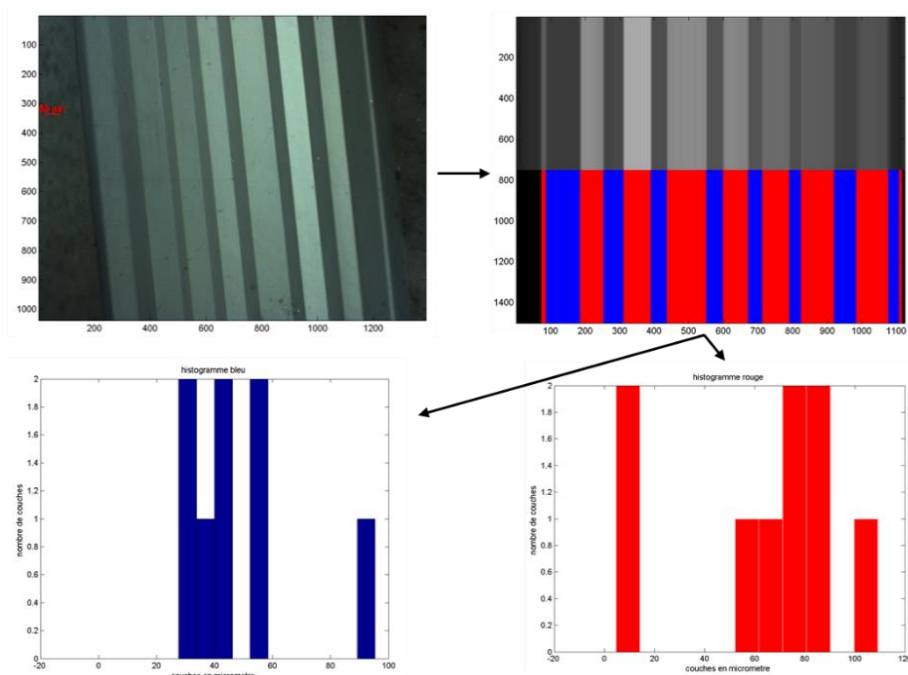


Figure 2-22. Principe du programme de mesures d'épaisseur de couches sur MatLab®.

Les mesures d'épaisseurs sur les images obtenues par microscopie à force atomique (couches d'épaisseurs nanométriques et images plus complexes à analyser au niveau du contraste des couches notamment) sont effectuées « manuellement » via le logiciel Gwyddion. À partir d'une image de phase AFM, un profil est extrait le long d'un segment souhaité. Ce profil présente des pics qui correspondent aux couches et qui permettent de mesurer l'épaisseur d'une couche selon une procédure – arbitraire – qui consiste à considérer la largeur du pic à mi-hauteur. Le logiciel nous donne alors la distance entre les différents segments, qui correspond à l'épaisseur des différentes couches. Pour la détermination de la valeur moyenne des couches, on s'affranchit de l'erreur systématique commise en retranchant la valeur d'un pixel à l'épaisseur donné par le logiciel. Un exemple est donné en Figure 2-23 et les couches mesurées de PS ont alors une épaisseur finale (après retrait du pixel) de 109 et 168 nm.

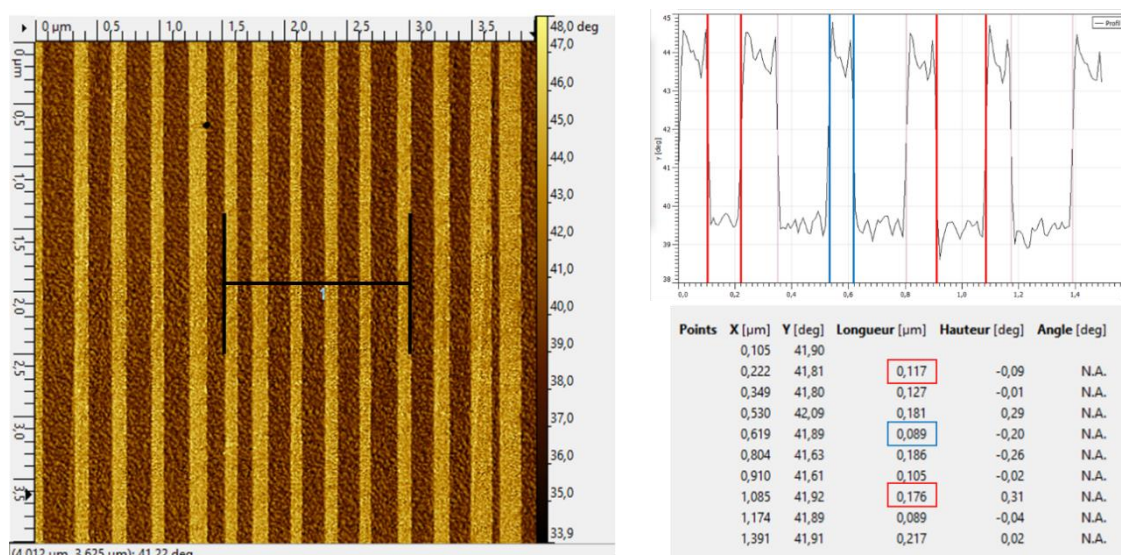


Figure 2-23. Principe de la mesure des couches via le logiciel Gwyddion.

4 Conclusion

Ce Chapitre 2 avait pour objectif, dans un premier temps, de présenter les propriétés structurales des matériaux afin de choisir les paramètres procédés adéquats pour la réalisation de films dans les conditions les plus stables possibles. Les courbes de viscosité complexe obtenues par rhéométrie dynamique ont permis de sélectionner les matériaux finaux en se basant sur un critère d'iso-viscosité à la température de coextrusion choisie (225 °C pour le couple PS/PMMA et 240 °C pour le couple PC/PMMA) et dans la gamme de taux de cisaillement représentative des différentes étapes du procédé. L'évaluation des temps

caractéristiques a permis de montrer que les temps de relaxation des polymères sont inférieurs à 0,5 sec, c'est-à-dire inférieurs aux temps de séjour dans les différentes étapes du procédé. Il en résulte que le nombre de Deborah ($De = \frac{\lambda u_0}{h}$, rapport du temps de passage caractéristique h/u_0 dans l'air et du temps de relaxation) est inférieur à 1 (voire largement), ce qui implique que c'est essentiellement le comportement visqueux qui sera dominant dans les écoulements du procédé. En particulier, cela laisse supposer que les chaînes ont le temps de relaxer et se retrouvent dans une conformation de pelote statistique en sortie de filière. Par la suite, nous avons choisi d'utiliser le temps de relaxation λ_ω (déterminé au croisement des pentes limites à fréquence nulle de G' et G'') représentatif des « temps longs » et caractéristique de la relaxation de la chaîne sur toute sa longueur.

La caractérisation physico-chimique des matériaux a confirmé la similarité des grandeurs moléculaires entre le PS et le PMMA (M_w , T_g et ρ_{chaud} proches), alors qu'elles sont différentes entre le PC et le PMMA (écart pour M_w et T_g , ρ_{chaud} proche). Ces données nous ont permis de choisir les conditions les mieux adaptées lors du choix des paramètres procédés (profil d'extrusion, température des rouleaux, etc).

Dans ce chapitre, il a été montré comment obtenir des films avec des couches de tailles micro ou nanométriques en faisant varier différents paramètres du procédé de coextrusion multinanocouche. Ces paramètres sont le nombre d'éléments multiplicateurs, le taux d'étirage via la calandre, l'ajout d'une couche sacrificielle en filière ou encore la composition des deux matériaux. Leur impact sur l'homogénéité et la stabilité des couches seront abordés dans les Chapitre 4 et Chapitre 5.

Concernant les observations de la structure multicouche par microscopie, il ressort que la microscopie optique et la microscopie par force atomique sont les techniques les plus adaptées pour observer les couches micrométriques et nanométriques respectivement. Dû au bon contraste entre les matériaux sur les images, il a alors été possible de mesurer les épaisseurs finales des couches ou, plus précisément, une distribution d'épaisseurs.

Références

- [1] M. Ponting, A. Hiltner, and E. Baer, “Polymer Nanostructures by Forced Assembly: Process, Structure, and Properties,” *Macromol. Symp.*, vol. 294, no. 1, pp. 19–32, Aug. 2010.
- [2] T. P. Russell, G. Coulon, V. R. Deline, and D. C. Miller, “Characteristics of the surface-induced orientation for symmetric diblock PS/PMMA copolymers,” *Macromolecules*, vol. 22, no. 12, pp. 4600–4606, Dec. 1989.
- [3] S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija, and C. F. Majkrzak, “Neutron reflectivity studies of the surface-induced ordering of diblock copolymer films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, no. 16, pp. 1852–1855, Apr. 1989.
- [4] C. Ton-That, A. G. Shard, R. Daley, and R. H. Bradley, “Effects of Annealing on the Surface Composition and Morphology of PS/PMMA Blend,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 22, pp. 8453–8459, Oct. 2000.
- [5] C. Ton-That, A. G. Shard, D. O. H. Teare, and R. H. Bradley, “XPS and AFM surface studies of solvent-cast PS/PMMA blends,” *Polymer*, vol. 42, no. 3, pp. 1121–1129, Feb. 2001.
- [6] H. K. Jeon, J. Zhang, and C. W. Macosko, “Premade vs. reactively formed compatibilizers for PMMA/PS melt blends,” *Polymer*, vol. 46, no. 26, pp. 12422–12429, 2005.
- [7] T. P. Russell, R. P. Hjelm, and P. A. Seeger, “Temperature dependence of the interaction parameter of polystyrene and poly(methyl methacrylate),” *Macromolecules*, vol. 23, no. 3, pp. 890–893, May 1990.
- [8] S. Wu, “Surface and interfacial tensions of polymer melts. II. Poly(methyl methacrylate), poly(n-butyl methacrylate), and polystyrene,” *J. Phys. Chem.*, vol. 74, no. 3, pp. 632–638, Feb. 1970.
- [9] H. R. Brown, “Effect of a diblock copolymer on the adhesion between incompatible polymers,” *Macromolecules*, vol. 22, no. 6, pp. 2859–2860, Nov. 1989.
- [10] J. Kressler, N. Higashida, T. Inoue, W. Heckmann, and F. Seitz, “Study of polymer-polymer interfaces: a comparison of ellipsometric and TEM data of PMMA/polystyrene and PMMA/SAN systems,” *Macromolecules*, vol. 26, no. 8, pp. 2090–2094, Apr. 1993.
- [11] R. Y. F. Liu, A. P. Ranade, H. P. Wang, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, and E. Baer, “Forced Assembly of Polymer Nanolayers Thinner Than the Interphase,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 26, pp. 10721–10727, Dec. 2005.
- [12] R. Y. F. Liu, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, and E. Baer, “Polymer Interphase Materials by Forced Assembly,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 11, pp. 4819–4827, May 2005.
- [13] G. Krausch, “Dewetting at the interface between two immiscible polymers,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, no. 37, pp. 7741–7752, Sep. 1997.
- [14] P. Lambooy, K. C. Phelan, O. Haugg, and G. Krausch, “Dewetting at the Liquid-Liquid Interface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 7, pp. 1110–1113, 1996.
- [15] S. Qu, C. J. Clarke, Y. Liu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, K. C. Phelan, and G. Krausch, “Dewetting Dynamics at a Polymer–Polymer Interface,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 12, pp. 3640–3645, Jun. 1997.
- [16] H. Ade, D. A. Winesett, A. P. Smith, S. Qu, S. Ge, J. Sokolov, and M. Rafailovich, “Phase segregation in polymer thin films: Elucidations by X-ray and scanning force microscopy,” *Europhys. Lett.*, vol. 45, no. 4, pp. 526–532, 1999.
- [17] C. Wang, G. Krausch, and M. Geoghegan, “Dewetting at a Polymer–Polymer Interface: Film Thickness Dependence,” *Langmuir*, vol. 17, no. 20, pp. 6269–6274, Oct. 2001.
- [18] J. P. De Silva, M. Geoghegan, A. M. Higgins, G. Krausch, M.-O. David, and G. Reiter, “Switching layer stability in a polymer bilayer by thickness variation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 26, pp. 1–4, 2007.

- [19] L. Xue, B. Hu, and Y. Han, "Effect of interfacial roughness on dewetting behavior of polystyrene/poly(methyl methacrylate) bilayer film," *J. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 21, p. 214902, 2008.
- [20] K. Stoeffler, C. Dubois, A. Ajji, N. Guo, F. Boismenu, and M. Skorobogatiy, "Fabrication of all-polymeric photonic bandgap Bragg fibers using rolling of coextruded PS/PMMA multilayer films," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1122–1127, Jun. 2010.
- [21] E. M. Ivan'kova, M. Krumova, G. H. Michler, and P. P. Koets, "Morphology and toughness of coextruded PS/PMMA multilayers," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 282, no. 3, pp. 203–208, 2004.
- [22] W. N. Kim and C. M. Burns, "Blends of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) and the determination of the polymer-polymer interaction parameter of the two polymers," *Macromolecules*, vol. 20, no. 8, pp. 1876–1882, Aug. 1987.
- [23] J. Kolarik, F. Lednicky, B. Pukanszky, and M. Pegoraro, "Blends of polycarbonate with poly(methyl methacrylate): Miscibility, phase continuity, and interfacial adhesion," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 32, no. 13, pp. 886–893, Jul. 1992.
- [24] S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija, and C. F. Majkrzak, "The morphology of symmetric diblock copolymers as revealed by neutron reflectivity," *J. Chem. Phys.*, vol. 92, no. 9, pp. 5677–5691, 1990.
- [25] J. Kerns, A. Hsieh, A. Hiltner, and E. Baer, "Comparison of irreversible deformation and yielding in microlayers of polycarbonate with poly(methylmethacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 7, pp. 1545–1557, 2000.
- [26] W. P. Cox and E. H. Merz, "Correlation of dynamic and steady flow viscosities," *J. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 118, pp. 619–622, Apr. 1958.
- [27] J. Bischoff, E. Catsiff, and A. V. Tobolsky, "Elastoviscous Properties of Amorphous Polymers in the Transition Region. I.," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 25, no. 4, pp. 751–758, Dec. 1952.
- [28] A. Franck, "The ARES-EVF: Option for Measuring Extensional Viscosity of Polymer Melts," PN002, 2010.
- [29] G. Wypych, "PMMA polymethylmethacrylate," in *Handbook of Polymers*, vol. 10, Elsevier, 2012, pp. 450–454.
- [30] D. J. Plazek and K. L. Ngai, "The Glass Temperature," in *Physical Properties of Polymers Handbook*, J. E. Mark, Ed. New York, NY: Springer New York, 2007, pp. 187–215.
- [31] M. Ma, K. Vijayan, A. Hiltner, E. Baer, and J. Im, "Thickness effects in microlayer composites of polycarbonate and poly(styrene-acrylonitrile)," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 4, pp. 2039–2046, Apr. 1990.
- [32] C. D. Mueller, S. Nazarenko, T. Ebeling, T. L. Schuman, A. Hiltner, and E. Baer, "Novel structures by microlayer coextrusion? talc-filled PP, PC/SAN, and HDPE/LLDPE," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 355–362, Feb. 1997.
- [33] R. J. Crawford, *Plastics engineering*, 3rd ed. Butterworth-Heinemann, 1998.
- [34] T. Dobroth and L. Erwin, "Causes of edge beads in cast films," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 7, pp. 462–467, Apr. 1986.
- [35] Y. Demay and J.-F. Agassant, "An Overview of Molten Polymer Drawing Instabilities," *Int. Polym. Process.*, vol. 29, no. 1, pp. 128–139, Mar. 2014.
- [36] H. Mavridis and R. N. Shroff, "Multilayer extrusion: Experiments and computer simulation," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 34, no. 7, pp. 559–569, 1994.
- [37] L. Levitt, C. W. Macosko, T. Schweizer, and J. Meissner, "Extensional rheometry of polymer multilayers: A sensitive probe of interfaces," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 41, no. 3, p. 671, May 1997.

- [38] J. C. Van Der Hoeven, R. Wimberger-Friedl, and H. E. H. Meijer, "Homogeneity of Multilayers Produced with a Static Mixer," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 1, pp. 32–42, 2001.
- [39] Y. Jin, M. Rogunova, A. Hiltner, E. Baer, R. Nowacki, A. Galeski, and E. Piorkowska, "Structure of polypropylene crystallized in confined nanolayers," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 18, pp. 3380–3396, 2004.
- [40] R. Y. F. Liu, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, and E. Baer, "Interphase Materials by Forced Assembly of Glassy Polymers," *Macromolecules*, vol. 37, no. 18, pp. 6972–6979, Sep. 2004.
- [41] M. C. . van der Sanden, L. G. . Buijs, F. . de Bie, and H. E. . Meijer, "Deformation and toughness of polymeric systems: 5. A critical examination of multilayered structures," *Polymer (Guildf.)*, vol. 35, no. 13, pp. 2783–2792, Jun. 1994.

Chapitre 3

Effet des paramètres matériaux et procédés sur l'homogénéité des couches de films multicouches

Le chapitre bibliographique a illustré qu'une maîtrise du procédé, de sa stabilité et de sa régularité était indispensable dans une optique de maîtrise de la nanostructuration de mélanges de polymères et d'obtention de propriétés améliorées. S'intéresser aux instabilités et aux ruptures de couches à l'échelle nanométrique pour des films préparés par coextrusion multicouche impose de se pencher tout d'abord sur ces phénomènes aux échelles supérieures. En effet, il est raisonnable de supposer que des conditions de mise en œuvre défavorables à l'échelle micrométrique ne permettront pas l'obtention de couches d'épaisseur nanométrique. Ce chapitre, présenté sous la forme d'un article, a donc pour but d'étudier l'effet de paramètres matériaux et procédés sur l'homogénéité des structures à l'échelle micrométrique pour un nombre de couches inférieur à 100.

L'étude expérimentale s'est basée sur des films polymères PMMA/PS composés de 65 couches alternées de tailles micrométriques. Les films obtenus ont été caractérisés par microscopie optique et des données statistiques ont pu être extraites via la mesure de l'épaisseur de chaque couche de l'échantillon : séquence d'épaisseur au sein du film, épaisseur moyenne, distribution d'épaisseur et coefficient de variation. Différents paramètres matériaux et procédés ont ainsi été étudiés :

- le rapport de viscosité : en comparant deux couples de polymères dont l'un est proche de l'isoviscosité et l'autre très éloigné (facteur 10). Une forte hétérogénéité d'épaisseur ainsi qu'un phénomène d'encapsulation visqueuse ont été identifiés dans le cas du couple non-isovisqueux. Ce résultat confirme l'importance de travailler avec un rapport de viscosité proche de 1 entre les deux matériaux coextrudés.

- le débit : la comparaison entre un faible (1 kg.h^{-1}) et un fort débit (3 kg.h^{-1}) montre que le débit joue sur l'homogénéité des épaisseurs au sein de l'échantillon notamment du fait du cisaillement à la paroi. Un débit faible imposera un gradient de cisaillement moins fort dans l'échantillon et donc une meilleure homogénéité des épaisseurs.
- l'ouverture de la filière : l'effet est ici similaire à celui du débit mais exacerbé lorsque la filière est fermée. Dans ce cas, les taux de cisaillement à la paroi deviennent tellement importants que l'on peut observer des ruptures de couches aux bords du film.
- le taux d'étirage : Le taux d'étirage montre comme attendu un décalage de la distribution vers les épaisseurs fines. Ce décalage s'accompagne d'une légère diminution de la distribution des épaisseurs suggérant que l'étirage peut avoir un effet homogénéisant.

Cette étude a ainsi permis de déterminer les conditions d'écoulement conduisant aux couches les plus régulières et aux structures multicouches les plus homogènes : rapports de viscosité et d'élasticité proche de 1, taux de cisaillement à la paroi faible. Ce sont ces conditions que l'on utilisera donc dans la suite pour la fabrication de films nanocouches dont on cherchera à évaluer l'homogénéité et la stabilité.

SOMMAIRE

Article 1: Effect of material and processing parameters on the regularity and homogeneity of microlayered films	106
1 Introduction	106
2 Experimental methods	108
2.1 Materials.....	108
2.2 Rheological measurements	109
2.3 Samples preparation	110
2.4 Optical microscopy.....	111
3 Results and discussion	112
3.1 Layer characterization.....	112
3.2 Effect of viscosity ratio	113
3.3 Effect of flow rate	115
3.4 Effect of the die opening.....	115
3.5 Effect of drawing	117
4 Conclusion.....	118
Références.....	119

Article 1: Effect of material and processing parameters on the regularity and homogeneity of microlayered films

Projet d'article

1 Introduction

Micro- and nanolayered polymeric structures obtained by layer-multiplying co-extrusion have shown enhanced properties (mechanical [1], [2], optical [3]–[5]) compared to those of classically blended materials. Layer-multiplying co-extrusion is a processing technique derived from classical co-extrusion and capable to produce films with a controlled number of alternating layers which can be tuned (with relatively minor changes to the process) from tens to thousands, thus yielding individual layer thickness from the micrometer scale down to a few nanometers [6]. This single-step process, starting with two or more polymers that are simultaneously extruded and joined together into a feedblock followed by a series of layer multiplying elements has been originally developed in the 1970s by Dow Chemical USA [7] and first used industrially to produce iridescent films.

For optical and mechanical properties, it is important to have control over the layer thickness and produce smooth interfaces between the layers, because an irregular interface is detrimental to the quality of the product. Therefore, some inhomogeneities and irregularities in the thicknesses can lead to property loss [3]. Many studies mentioned below have investigated the effect of the rheological properties of the polymer melt and the geometrical configuration of the mixing device on the layer distribution in the final film.

It is well known that stratified melt streams of non-Newtonian polymers in a channel or a die can flow non-uniformly or become unstable due to viscous encapsulation or secondary flows. Viscous encapsulation has been observed when rheologically mismatched polymers are coextruded [8]–[13]: the less viscous polymer tends to encapsulate the more viscous one during flow in a channel, to minimize viscous dissipation. Therefore, viscosity and elasticity matching has been a basic rule in coextrusion process for a long time [12], [14]. Secondary flows, driven by second-normal stress difference, have been found to deform the interface in flows in non-axisymmetric channels, especially with polymers presenting a high level of viscoelasticity [15]–[18]. These secondary flows are observed even with identical polymers extruded in each layer.

A recent study [13] has shown that increasing the number of layers and reducing the wall friction in the channel reduce the magnitude of those secondary flows.

Flow instabilities during coextrusion are associated with irregularities of the polymer/polymer interface and may lead to non-uniform layers. Most of those studies have been based on three to ten layers systems, using two or three different polymeric materials. Some experimental studies have pointed out the existence of stable / unstable transitions, linked with different parameters such as viscosity, thickness or elasticity ratios, critical stress values [19]–[22]. Han and Shetty have distinguished two types of interfacial instabilities: zig-zag and wave instabilities [20]. According to these authors, the zig-zag type (high frequency, low amplitude) instability is driven by high interfacial shear stresses, while the wave type (low frequency, high amplitude) instability is generated by an extreme extensional deformation of the minor layer at the meeting point between the two flows. For those last instabilities, Khomami et al. [23]–[26]. and Valette et al. [27], [28] have clearly shown the convective nature of these instabilities: a small perturbation of the interface is amplified or attenuated as it travels downstream. Those studies suggest that viscosity and/or elasticity ratio at the interface are determining parameters for the flow stability. Interfacial instabilities have also been investigated experimentally by Schrenk et al. [19], who proposed a “critical interfacial shear stress” criterion to predict the onset of these instabilities, which was confirmed via numerical simulation by Mavridis and Shroff [29]. To prevent those instabilities, the authors suggested increasing the die gap opening. The velocity ratio was also found to be an important factor in wave-type interfacial instabilities. Experiments on PE [25] and PC/PP [30] indicate that when the two materials meet in the feedblock, the flow rate inhomogeneity (*i.e.* velocity ratio) at the meeting point causes stress at the interface, generating non-uniform layers.

For multilayer coextrusion using layer multiplying elements (LME), improvement in layer uniformity have been addressed by optimizing the design of the elements and by incorporating sacrificial surface layers. Design modifications and optimization were conducted experimentally [31] and using 3D numerical simulations [32]–[34] to achieve a more uniform layer thickness distribution. Other studies have shown that addition of protective surface layers [35] substantially improved the control over layer thickness.

All these studies indicate that a vast body of experience and knowledge exists in the field of multilayer coextrusion, as far as the number of layers is limited (less than 10): the parameters that deform and destabilize the interfaces are globally identified. In the aim of exploring the full potential of the layer multiplying coextrusion process, it is of importance to

investigate the evolution of the regularity and homogeneity of the layers when considerably increasing the number of layers. In this study, using a previously optimized design of the elements, we produce microlayered PMMA-PS films, composed of 65 individual layers (with the use of 5 LME). Increasing the number of layers, a full description of the multilayered structures needs the determination of the layer thickness distribution. The aim of this experimental study is to evaluate quantitatively the effect of some parameters (material and process) on this layer thickness distribution.

2 Experimental methods

2.1 Materials

Two poly(methyl methacrylates) (PMMA), Altuglas VM100, and Altuglas V920T, were graciously supplied by Altuglas International (Arkema). Two polystyrenes (PS), commercially available as Crystal 1340 and Crystal 1960N, were purchased from Total Petrochemical. Molecular weights and dispersity were determined by gel permeation chromatography (GPC) on a Waters 717+ instrument using PS standards for the PS and PMMA standards for the PMMA, using THF (Alfa-Aesar, purity: 99%) as an eluent; density was obtained from the supplier. The melt flow indexes (MFI) of the polymers studied were given by the suppliers according to ISO 1133. Results are summarized in Table 3-1. To avoid water uptake and bubbles in the films, all polymers were used under pellet forms and were dried under vacuum for 24h at 80°C prior to processing and characterization.

Table 3-1. Physico-chemical characteristics of the polymers used in the study.

	$\overline{M}_w$ (kg/mol)	$\bar{D}$	Density (g/cm ³)	MFI
PMMA VM100	139	2.1	1.18	14.5 g/10 min at 230 °C/3.8 kg
PMMA V920T	140	2.1	1.18	6 g/10 min at 230 °C/3.8 kg
PS 1340	245	2.2	1.05	4 g/10 min at 200 °C/5 kg
PS 1960N	116	2.3	1.05	30 g/10 min at 200 °C/5 kg

2.2 Rheological measurements

Polymer melt rheological properties were measured at 225 °C using a plate-plate MCR 502 rheometer (Anton Paar) with a frequency sweep test (0.01 Hz to 100 Hz at 1% strain).

Rheological curves of all materials are shown in Figure 3-1. The shear viscosity of PS 1960N is about one order of magnitude lower than that of PS 1340 and both PMMA in the shear rate range of coextrusion process. PS 1960N also shows lower storage moduli than the other polymers. The relaxation time of polymers can be determined from the intersection of slopes at very low frequency of G' and G'' . Maximum relaxation times have been estimated at 225 °C (temperature of the multiplying elements) and 200 °C (temperature of the die). All rheological data are summarized in the Table 3-2.

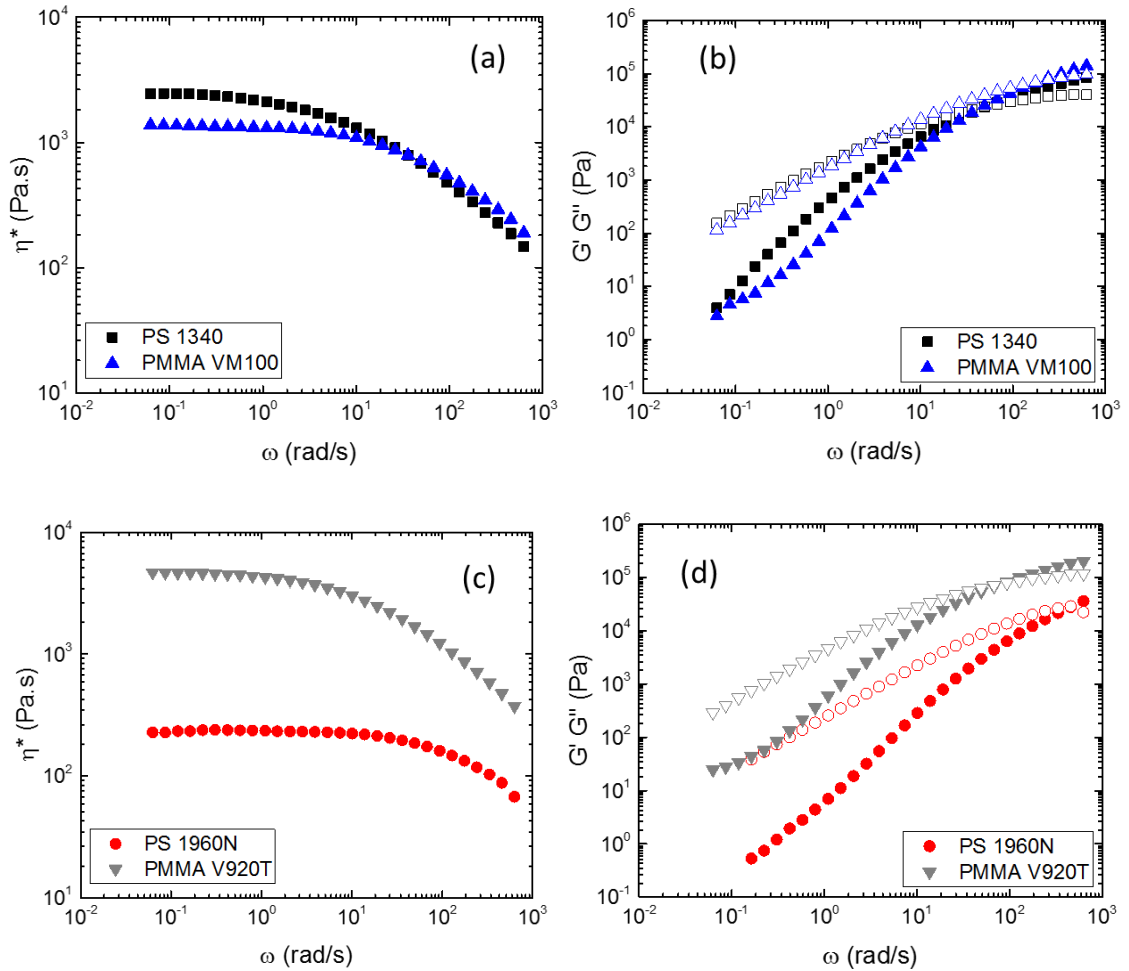


Figure 3-1. Rheological results for PMMA VM100/PS1340 (a) and (b) and PMMA V920T/PS1960N (c) and (d) at 225 °C : G' - closed symbols, G'' - open symbols.

Table 3-2. Rheological characteristics of polymers used in this study, in the shear rate range of coextrusion process, typically between 1 and 10 s⁻¹.

Material	λ (s) at 225 °C	λ (s) at 200 °C	Viscosity Ratio at 225°C	Elasticity Ratio at 225 °C
PS1340	0.39	1.25	1.6 – 1.2	4.5 – 2.0
PMMA VM100	0.14	0.56		
PS1960N	0.03	0.13	0.05 – 0.07	0.01 – 0.02
PMMA V920T	0.16	1.00		

Those rheological curves allow to select two different pairings of polymers, with different viscosity ratios: the first one with matched viscosity, *i.e.* viscosity ratio close to one (PMMA VM100 with PS1340), and the other one with mismatched viscosity, *i.e.* about one order of magnitude difference (PMMA V920T with PS 1960N) at the extrusion temperature (225 °C) and in the shear rate range of coextrusion process, typically between 1 and 10 s⁻¹.

2.3 Samples preparation

Films with alternating PMMA and PS layers were manufactured using a multilayer coextrusion device composed of two 20-mm single-screw extruders, two melt gear pumps, a three-layer coextrusion feed-block (A-B-A), a layer multiplying elements assembly, an exit flat die and a thermally regulated chill roll (Figure 3-2). Two melt streams were combined in the A-B-A feed block at a relative composition ratio, controlled with gear pumps. From the feed-block, the initial three-layer flow through a sequence of layer multiplying elements (LME). The melt is initially sliced vertically, then the halves are spread horizontally to the original width and finally recombined while keeping the total thickness of the melt constant, hence doubling the number of layers and reducing the thickness of each layer by a factor of 2 with each layer multiplying element. A series of N elements lead to a film composed of $2^{N+1} + 1$ alternating layers, as shown in Figure 3-2. Here, films with 65 layers were created with assembly of 5 multiplying elements. Finally, after passing through the last layer multiplying element, the melt went through a flat die, 150 mm wide and 2 mm thick, with adjustable distance between the lips, from 0 to 2000 μm . Here, two distances were chosen: 700 and 2000 μm . At the die exit, the layered samples were stretched and quenched using a water-cooled chill roll and collected at different drawing speeds.

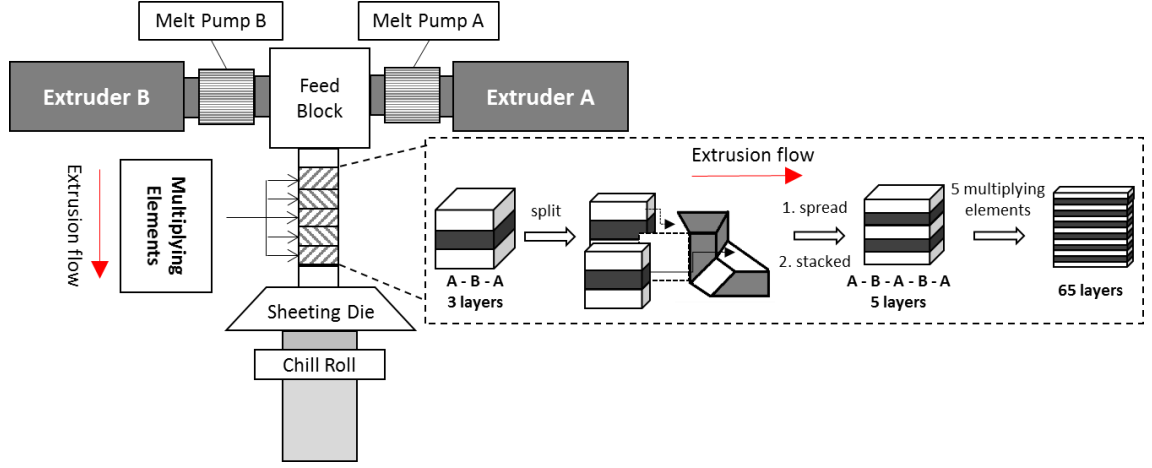


Figure 3-2. Principle of the multiplication of layer by the multilayer coextrusion process to fabricate the films.

The temperatures of each component of the coextrusion system were set as follows: the feed-block and multiplying die elements were set at 225 °C and the exit die was set at 200 °C in order to improve processing during stretching. For this study, the weight composition (wt %) of the film was 50/50 and 90/10 (PMMA/PS). The total mass flow rate was set at 1 or 3 kg.h⁻¹. The temperature of the chill roll was maintained at 95 °C for all the films. The final overall film thickness was fixed by the speed of the chill roll. Draw ratio (*Dr*) is defined as the roll take-off speed divided by the mean flow speed at the die exit. Starting from an A-B-A initial configuration, the expected individual thickness of polymer B, subsequently named nominal thickness (h_{nom}) in the manuscript, can be calculated using Equation (3-1):

$$h_{nomB} = h_{film} \times \frac{vol\% B}{n_{B \text{ layers}}} \quad (3 - 1),$$

with h_{film} the total thickness of the film, vol% B the volume fraction of polymer B in the film, $n_{B \text{ layers}}$ the number of B layers = 2^{N+1} with N the number of multiplying elements. The equation works for polymer A (with vol% A, and $n_{A \text{ layers}} = 2^{N+1} + 1$). As film thicknesses vary between 100 and 1500 μm , the nominal thicknesses (h_{nom}) are in the 1.5 – 25 μm range.

2.4 Optical microscopy

Optical microscopy (OM) was used to determine the thickness of each layer in the films. Samples were cut from the center of the extruded films and sectioned perpendicular to their surface with an ultramicrotome 2088 UltratomeV (LKB) equipped with a glass knife at a cutting speed of 2 mm/s. Samples were examined by using a Zeiss Axio Imager 2 in the reflection

mode, equipped with a Zeiss Axiocam camera. Images were taken with the AxioVision 4.9.1 software and analyzed with a MatLab® program developed in our laboratory.

3 Results and discussion

3.1 Layer characterization

Optical images were taken in the extrusion direction and show the cross-section of the films with 65 continuous layers of PS and PMMA, as represented in Figure 3-3(a). The layer thicknesses were directly measured from the OM images, since a good contrast is obtained between PS and PMMA, with sharp interfaces, PS and PMMA appearing in bright and dark color, respectively. This good contrast is due to the fact that this pair presents a large difference of index of refraction Δn of 0.09. PMMA has an index of refraction n of 1.491 while PS has an index of refraction n of 1.585 (both at a wavelength of 633 nm) [3], [36]. Different statistical information were used to compare layers from films obtained through different experimental conditions: the measured mean thickness (h_{mean}), the sequence of layer thicknesses (Figure 3-3(b)), the distribution of PS and PMMA layers (Figure 3-3(c) and 3-3(d)), and the associated coefficient of variation. The coefficient of variation (c.v.) is defined as standard deviation divided by the mean value and use for comparing samples with different distributions.

The sequence of layer thicknesses through the cross-section, obtained with five LME, is represented in Figure 3-3(b). Despite the global symmetrical aspect, the layer thicknesses are not uniform. One reason for these heterogeneities lies in the fact that near the wall, the shear rate is higher, leading to thinner layers. Those thinner layers are regularly redistributed during the splitting and recombination of the flows in the subsequent layer multiplying elements. The Figure 3-3(c) and 3-3(d) show the thickness distribution of PS and PMMA layers respectively, pointing out the fact that those distributions are not Gaussian, which can be explained by systematic bias due to thinner layers at the wall. More surprisingly, the two distributions are not similar. This could be explained by a slightly unbalanced distribution of the initial PMMA-PS-PMMA configuration which are amplified during flows in the LME.

In order to assess a global effect of the parameters studied on the thickness distributions, we then rather suggest to consider what will be named “long spacing”, *i.e.* the thickness of two adjacent layers (PS thickness plus PMMA thickness). Looking at the distribution of long spacings in Figure 3-4, it was possible to determine an average long spacing associated with a

coefficient of variation. For this film, for example, the long spacings have an average thickness of $12.9 \pm 2.9 \mu\text{m}$ with a coefficient of variation of 0.223 which corresponds well to the nominal value h_{nom} ($13.3 \mu\text{m}$).

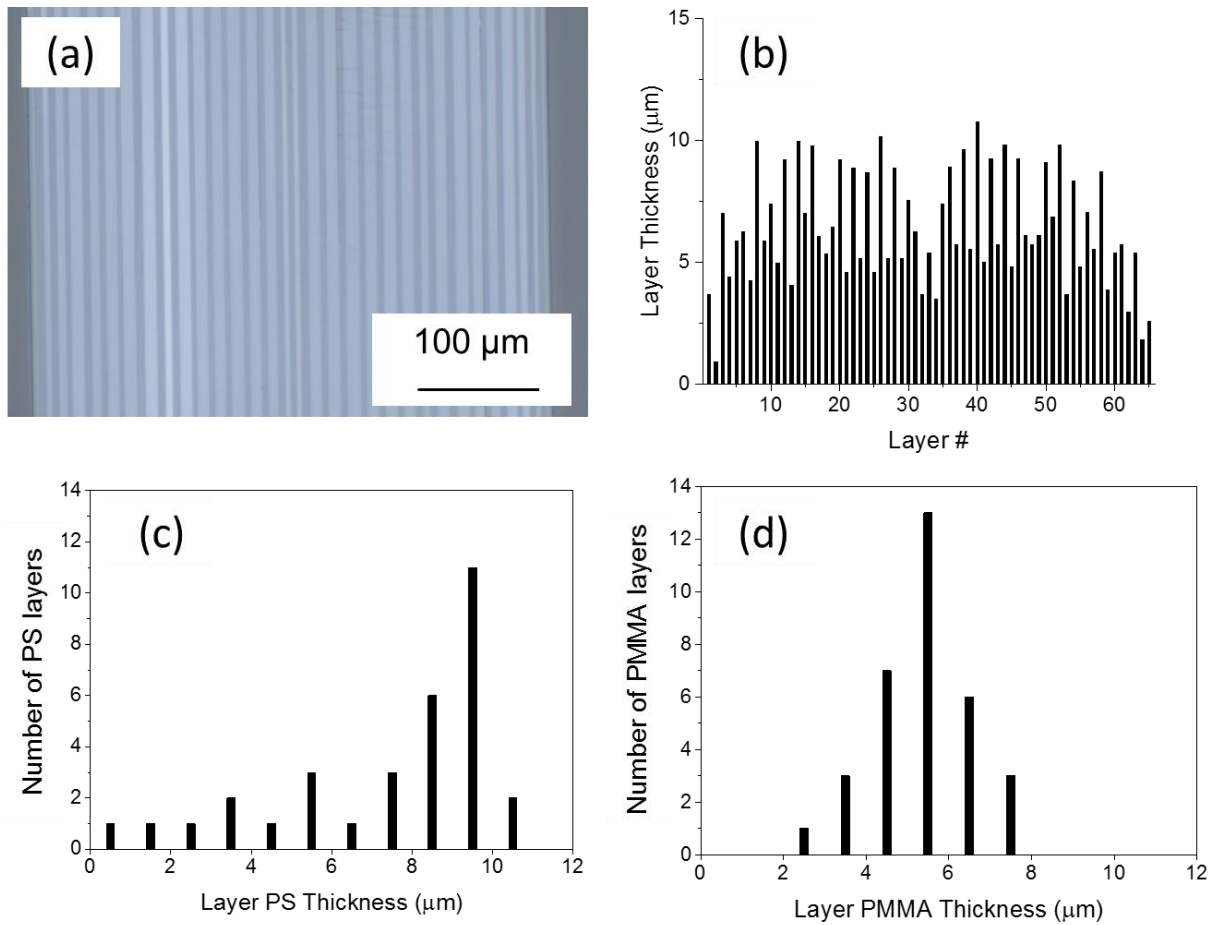


Figure 3-3. (a) Optical image of the film cross-section, (b) layer thicknesses through the cross-section and distribution of (c) PS and (d) PMMA layers thickness in the 65-layer PMMA VM100/PS 1340 film (50/50 wt%, film thickness = $430 \mu\text{m}$).

3.2 Effect of viscosity ratio

Figure 3-5(a) shows an optical image of the layered structure obtained with the pair having mismatched rheology (viscosity and elasticity). Contrary to the matched system (Figure 3-3(a)) displaying stable and flat interfaces, uneven layer thicknesses, significant interface distortions and even breakup layers (or layer disappearance) are observed. These types of layered structure have been previously observed experimentally and numerically on PMMA/PS mismatched systems [13], [37]. These studies give insight into some important aspects of the

problem of interface stabilization along the flow channel and have shown a clear link between interface distortion, in-plane velocities, and second normal stress differences.

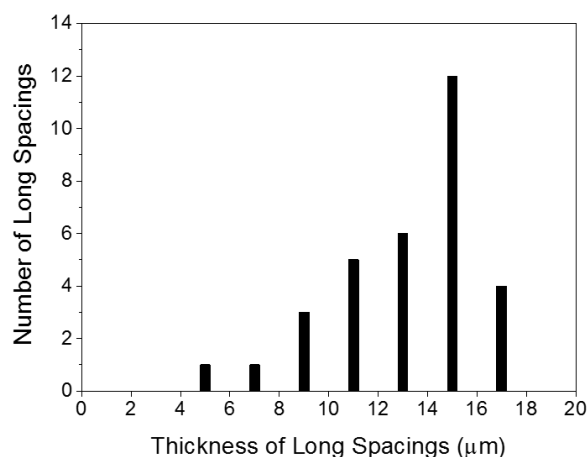


Figure 3-4. Distribution of the long spacings in the 65-layer PMMA VM100/PS 1340 film (50/50 wt%, film thickness = 430 μm).

The sequence of layer thicknesses through the cross section, along the dashed line on Figure 3-5(a), is given in Figure 3-5(b), exhibiting a large thickness disparity. Layer disappearance is observed on this sequence, explained by viscous encapsulation behavior or combination of two adjacent layers.

This result confirms that polymer melt viscosity is an important parameter to obtain uniform layers and stable melt flow and that rheologically matched PS and PMMA have to been chosen. Processing two or more polymers with the same melt viscosity at a given temperature is crucial for the successful fabrication of multilayered films.

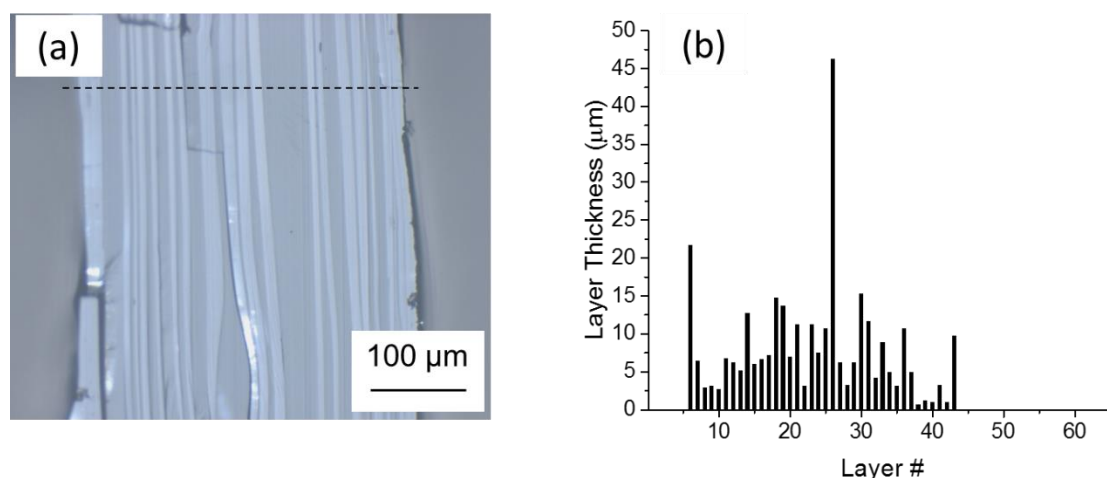


Figure 3-5. (a) Optical image and (b) layer thicknesses through the cross-section in a 65-layer 50/50 PMMA V920T / PS 1960N film.

3.3 Effect of flow rate

The sequences of layer thicknesses through the cross section of two films obtained at different flow rates of 1 and 3 kg.h⁻¹ (with 65 layers, weight composition of 50/50 and draw ratio of 2) are shown in Figure 3-6(a) and (b), respectively. The symmetrical aspect is observed in both cases and the sequences are quite similar, thinner layers are observed at the edges and in the center. The statistical distributions of the long spacings are shown in Figure 3-6(c) and (d) for flow rates of 1 and 3 kg.h⁻¹, respectively. In both cases, the measured mean value h_{exp} (27.9 ± 6.9 and 39.1 ± 11.1 μm) is in good agreement with the nominal value h_{nom} (28.1 and 39.7 μm). The coefficients of variation of PS layers were calculated to be 0.248 and 0.284, respectively, showing a slight increase when the flow rate increase. Comparing the distributions, it appears that at higher flow rate, the distribution is more asymmetric, suggesting that thinner layers are more numerous than in the lower flow rate. This can be explained by a greater shear rate at the wall when the flow rate is increased, following Equation (3-2), which leads to a more pronounced thinning at the wall [38]:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{6Q_v}{wh^2} \quad (3-2),$$

where $\dot{\gamma}_w$ is the shear rate at the wall, Q_v the total volumetric flow rate, h the die opening and w the die width.

3.4 Effect of the die opening

The die opening, *i.e.* the distance between the two lips of the die, can be varied to modify the film thickness. Figure 3-7 shows optical images and associated thickness distributions of long spacings of different 65-layers PMMA/PS films obtained with a flow rate of 1 kg.h⁻¹: (a) slit thickness of 2000 μm with weight composition of 50/50 (reference film), (b) slit thickness of 700 μm with weight composition of 50/50 and (c) slit thickness of 700 μm with weight composition of 90/10.

As expected, a simple relation between the final film thickness (and thus the individual layer thicknesses), draw ratio and die opening is observed: film obtained at maximum die opening and draw ratio of 2.5 is equivalent to film obtained with opening of 700 μm and draw ratio of 1. For both films with same weight composition of 50/50, the measured mean value h_{exp} (27.9 ± 6.9 and 26.1 ± 7.1 μm) correlates well with the nominal value h_{nom} (28.1 and 29.2 μm). The coefficients of variation were calculated to be 0.248 and 0.272 respectively, showing also

an increase of the heterogeneities when the die opening is reduced. Decreasing the die opening to 700 μm appears to be critical for the thin PS layers (Figure 3-7(c)): layers breakup are observed near the edges of the film. This again can be related with a high increase in the shear rate at the wall when the die opening is decreased, as shown by Equation (3-2). The effect of the die opening has already been pointed out by Shrenk and Alfrey or Han and Shetty [20] for example. Several authors suggest to open maximally the die and even to add sacrificial layer in this high shear rate zone to ensure maximal layer continuity and homogeneity.

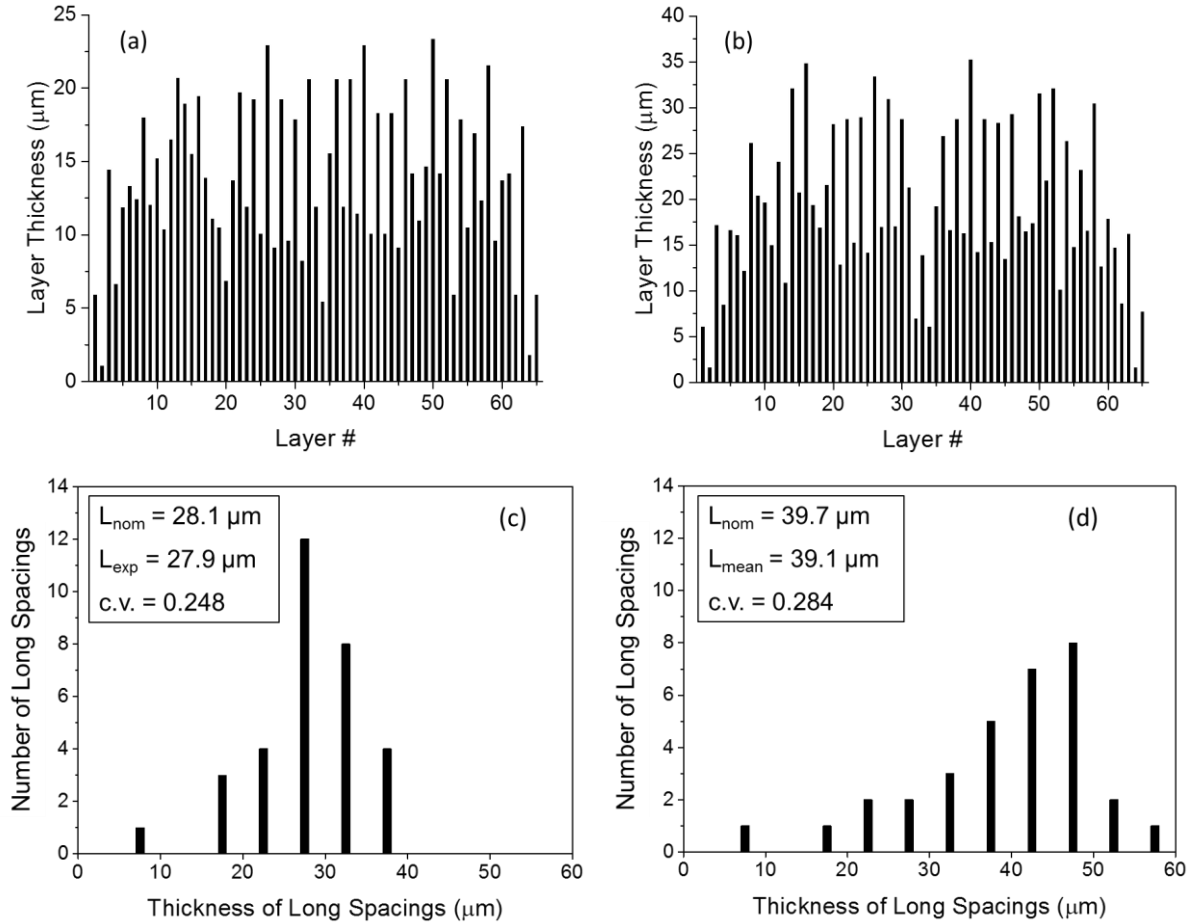


Figure 3-6. The layer thicknesses through the cross-section at (a) $Q = 1 \text{ kg/h}$ and (b) $Q = 3 \text{ kg/h}$, and distributions of the long spacings at (c) $Q = 1 \text{ kg/h}$ et (d) $Q = 3 \text{ kg/h}$.

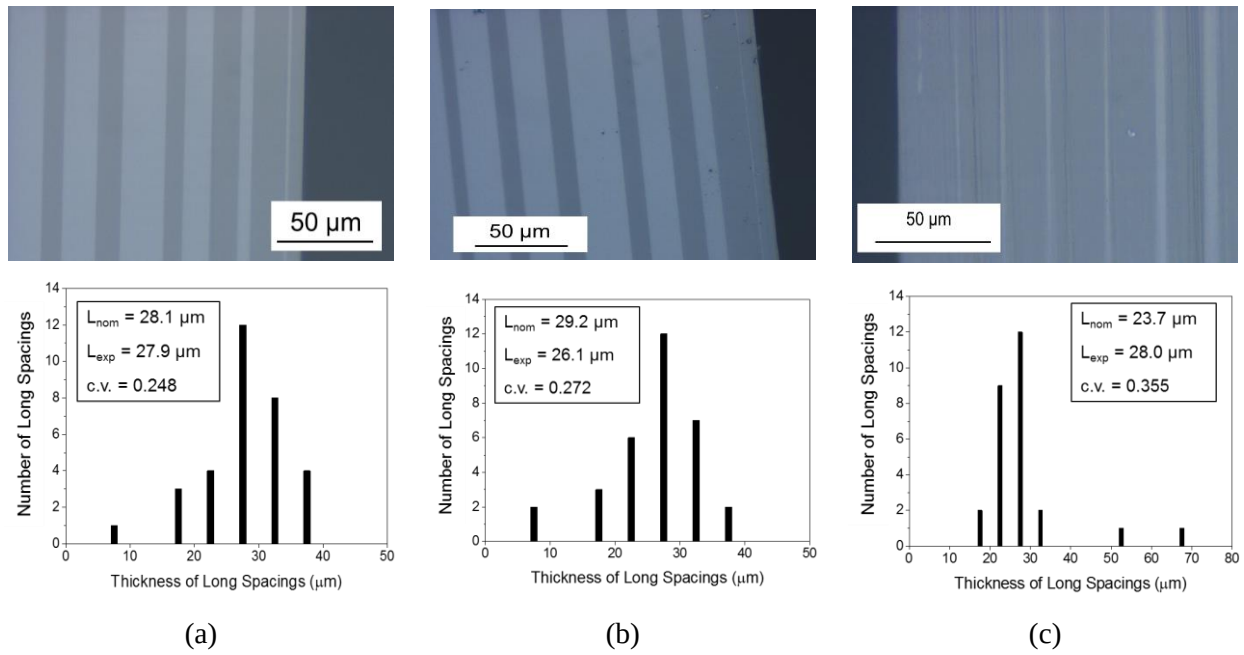


Figure 3-7. Optical images and thickness distribution of PS layers in films prepared with 5 LME with a flow rate of 1 kg/h and (a) an open die of 2000 µm with weight composition of 50/50, (b) an open die of 700 µm with weight composition of 50/50 and (c) an open die of 700 µm with weight composition of 90/10.

3.5 Effect of drawing

The final film thickness, and consequently the thickness of individual layers, are affected by the velocity of the chill roll, *i.e.* the draw ratio. The take up speed of the chill roll is inversely proportional to the thickness of the film. Hence, as the draw ratio was increased from 2.5 to 10.5, the total thickness of the film was reduced from 910 µm to 212 µm. An increase in the speed causes extensive reduction in the overall cross sectional area as well as an increase of the neck-in defect (reduction of the film width).

Figure 3-8(left) displays the statistical distribution for weight composition of 50% with draw ratio ranging from 2.5 to 16. When increasing the draw ratio, the distribution shifts to lower thicknesses. The coefficient of variation decreases slightly from 0.248 to 0.223 as the draw ratio increases from 2.5 to 10.5 and then increases to 0.232 as the draw ratio increases to 16, as represented in Figure 3-8(right). This might indicate a higher degree of uniformity at higher draw ratio, suggesting a small homogenization effect of the drawing.

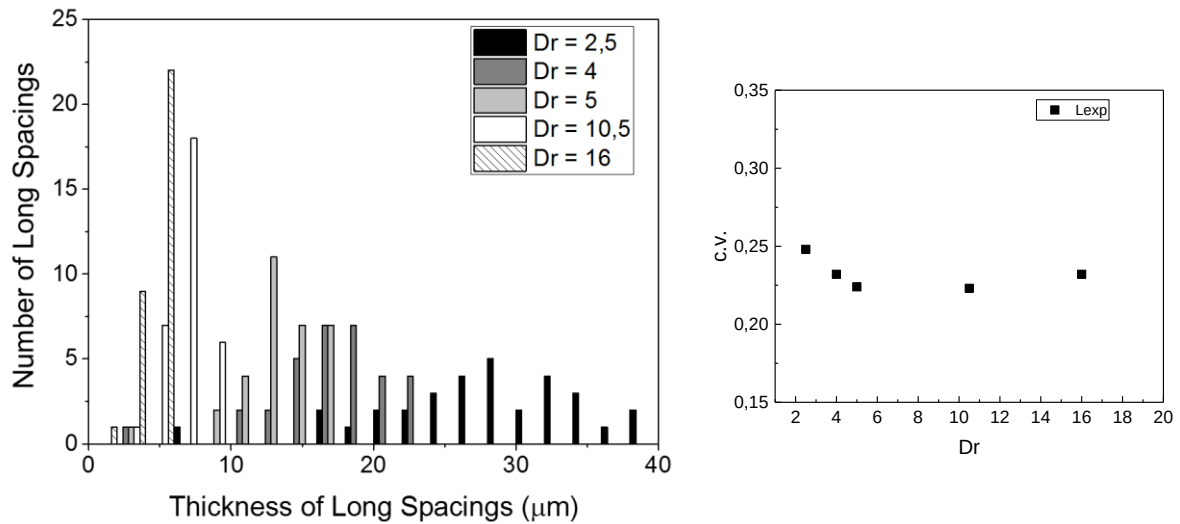


Figure 3-8. (left) Distribution of statistical population of long spacings at different draw ratio for 50wt% of PS at 5 LME, (right) coefficient of variation as a function of draw ratio Dr.

4 Conclusion

The effect of different materials and process parameters on the homogeneity of thicknesses of microlayered PS-PMMA films containing 65 layers have been investigated. Some key parameters strongly impacting the layer regularity have been identified: die opening and polymer viscosities. This study has pointed out the fact that all processing routes are not equivalent. The best regularity is obtained with matched viscosities, maximally opened die, lowered flow rate. The results suggest also that stretching in the air is beneficial for homogenization of the layers. These optimized conditions must be considered if nanometric layer thicknesses are targeted.

Références

- [1] J. Kerns, A. Hsieh, A. Hiltner, and E. Baer, "Mechanical behavior of polymer microlayers," *Macromol. Symp.*, vol. 147, no. 1, pp. 15–25, Dec. 1999.
- [2] E. M. Ivan'kova, M. Krumova, G. H. Michler, and P. P. Koets, "Morphology and toughness of coextruded PS/PMMA multilayers," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 282, no. 3, pp. 203–208, 2004.
- [3] T. Kazmierczak, H. Song, A. Hiltner, and E. Baer, "Polymeric One-Dimensional Photonic Crystals by Continuous Coextrusion," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 28, no. 23, pp. 2210–2216, Oct. 2007.
- [4] Y. Jin, H. Tai, A. Hiltner, E. Baer, and J. S. Shirk, "New class of bioinspired lenses with a gradient refractive index," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 3, pp. 1834–1841, Feb. 2007.
- [5] W. J. Schrenk, C. B. Arends, C. F. Balazs, R. A. Lewis, and J. A. Wheatley, "Formable Reflective Multilayer Body," 5,568,316, 1996.
- [6] C. D. Mueller, S. Nazarenko, T. Ebeling, T. L. Schuman, A. Hiltner, and E. Baer, "Novel structures by microlayer coextrusion? talc-filled PP, PC/SAN, and HDPE/LLDPE," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 355–362, Feb. 1997.
- [7] W. J. Schrenk, "Method For Multilayer Coextrusion," 3,773,882, 1973.
- [8] J. L. White, R. C. Ufford, K. R. Dharod, and R. L. Price, "Experimental and theoretical study of the extrusion of two-phase molten polymer systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, no. 6, pp. 1313–1330, Jun. 1972.
- [9] C. D. Han, "A study of bicomponent coextrusion of molten polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 17, no. 4, pp. 1289–1303, Apr. 1973.
- [10] J. L. White and B. Lee, "Theory of Interface Distortion in Stratified Two-Phase Flow," *Trans. Soc. Rheol.*, vol. 19, no. 3, p. 457, 1975.
- [11] C. D. Han, *Multiphase Flow in Polymer Processing*. New York: Academic Press, 1981.
- [12] J. Dooley and L. Rudolph, "Viscous and Elastic Effects in Polymer Coextrusion," *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 19, no. 2, pp. 111–122, Apr. 2003.
- [13] B. A. Huntington, E. Chabert, S. Rahal, J. Patz, J. Silva, P. Harris, J. Maia, and R. T. Bonnecaze, "Distortion of Interfaces in a Multilayer Polymer Co-extrusion Feedblock," *Int. Polym. Process.*, vol. 28, no. 3, pp. 274–280, Jul. 2013.
- [14] M. A. Multer Arvedson, "Rheological Considerations in Coextrusion," *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 1, no. 1, pp. 22–29, Jan. 1985.
- [15] B. Debbaut, T. Avalosse, J. Dooley, and K. Hughes, "On the development of secondary motions in straight channels induced by the second normal stress difference: experiments and simulations," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 69, no. 2–3, pp. 255–271, Apr. 1997.
- [16] B. Debbaut and J. Dooley, "Secondary motions in straight and tapered channels: Experiments and three-dimensional finite element simulation with a multimode differential viscoelastic model," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 43, no. 6, p. 1525, 1999.
- [17] J. Dooley, K. S. Hyun, and K. Hughes, "An experimental study on the effect of polymer viscoelasticity on layer rearrangement in coextruded structures," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 7, pp. 1060–1071, Jul. 1998.
- [18] P. D. Anderson, J. Dooley, and H. E. H. Meijer, "Viscoelastic effects in multilayer polymer extrusion," *Appl. Rheol.*, vol. 16, no. 4, pp. 198–205, 2006.
- [19] W. J. Schrenk, N. L. Bradley, T. Alfrey, and H. Maack, "Interfacial flow instability in multilayer coextrusion," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 18, no. 8, pp. 620–623, 1978.

-
- [20] C. D. Han and R. Shetty, "Studies on multilayer film coextrusion II. Interfacial instability in flat film coextrusion," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 18, no. 3, pp. 180–186, Feb. 1978.
 - [21] R. Ramanathan, R. Shanker, T. Rehg, S. Jons, D. L. Headley, and W. J. Schrenk, "'Wave' Pattern Instability in Multilayer Coextrusion: An Experimental Investigation," in *ANTEC*, 1996.
 - [22] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, and J.-F. Agassant, "Investigation of the Interfacial Instabilities in the Coextrusion Flow of PE and PS," *Int. Polym. Process.*, vol. 18, no. 2, pp. 171–178, May 2003.
 - [23] B. Khomami, "Interfacial stability and deformation of two stratified power law fluids in plane poiseuille flow Part II. Interface deformation," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 37, no. 1, pp. 19–36, Jan. 1990.
 - [24] B. Khomami, "Interfacial stability and deformation of two stratified power law fluids in plane poiseuille flow Part I. Stability analysis," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 36, no. 1, pp. 289–303, Dec. 1990.
 - [25] C. Tzoganakis and J. Perdikoulis, "Interfacial instabilities in coextrusion flows of low-density polyethylenes: Experimental studies," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 5, pp. 1056–1064, 2000.
 - [26] M. M. Ranjbaran and B. Khomami, "The effect of interfacial instabilities on the strength of the interface in two-layer plastic structures," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 14, pp. 1875–1885, 1996.
 - [27] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, and A. Fortin, "Convective Instabilities in the Coextrusion Process," *Int. Polym. Process.*, vol. 16, no. 2, pp. 192–197, May 2001.
 - [28] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, and J.-F. Agassant, "Convective linear stability analysis of two-layer coextrusion flow for molten polymers," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 121, no. 1, pp. 41–53, Aug. 2004.
 - [29] H. Mavridis and R. N. Shroff, "Multilayer extrusion: Experiments and computer simulation," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 34, no. 7, pp. 559–569, 1994.
 - [30] K. Ho, J. S. Lee, N. Viriyabanthorn, C. Sung, C. M. F. Barry, and J. L. Mead, "Interfacial instabilities in Multilayer Extrusion," in *Nanotechnology Conference and Trade Show (Nanotech 2004)*, 2004, vol. 3, pp. 468–471.
 - [31] M. Ponting, A. Hiltner, and E. Baer, "Polymer Nanostructures by Forced Assembly: Process, Structure, and Properties," *Macromol. Symp.*, vol. 294, no. 1, pp. 19–32, Aug. 2010.
 - [32] J. C. Van Der Hoeven, R. Wimberger-Friedl, and H. E. H. Meijer, "Homogeneity of Multilayers Produced with a Static Mixer," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 1, pp. 32–42, 2001.
 - [33] T. Köpplmayr and J. Miethlinger, "Modeling viscoelastic flow in a multiflux static mixer," in *AIP Conference Proceedings*, 2014, vol. 556, no. 2014, pp. 556–559.
 - [34] P. G. M. Kruijt, O. S. Galaktionov, G. W. M. Peters, and H. E. H. Meijer, "The Mapping Method for Mixing Optimization Part I: The Multiflux Static Mixer," *Int. Polym. Process.*, vol. 16, no. 2, pp. 151–160, May 2001.
 - [35] R. Ramanathan, W. J. Schrenk, and J. A. Wheatley, "Coextrusion of multilayer articles using protective boundary layers and apparatus therefor," 5,269,995, 1993.
 - [36] H. Song, K. Singer, Y. Wu, J. Zhou, J. Lott, J. Andrews, A. Hiltner, E. Baer, C. Weder, R. Bunch, R. Lepkowitz, and G. Beadie, "Layered polymeric optical systems using continuous coextrusion," in *Proceedings of SPIE*, 2009, vol. 7467, p. 74670A.
 - [37] R. Huang, J. Silva, B. A. Huntington, J. Patz, R. Andrade, P. J. Harris, K. Yin, M. Cox, R. T. Bonnezaze, and J. M. Maia, "Co-Extrusion Layer Multiplication of Rheologically Mismatched Polymers: A Novel Processing Route," *Int. Polym. Process.*, vol. 30, no. 3, pp. 317–330, Jul. 2015.
 - [38] R. J. Crawford, *Plastics engineering*, 3rd ed. Butterworth-Heinemann, 1998.
-

Chapitre 4

Échantillonnage et évaluation de la morphologie des structures polymères multinanocouches

Dans la mesure où les films PMMA/PS caractérisés ont un nombre de couches très élevé, pouvant aller jusqu'à plus de 4000, il ne peut être envisagé raisonnablement de toutes les mesurer individuellement (contrairement à ce qui a été fait au chapitre précédent pour des films à 65 couches) au regard des dimensions de la zone d'observation de l'AFM et du temps d'acquisition des images. De plus, les épaisseurs de couches mesurées sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres, ce qui implique que la mesure doit être fiable à ces échelles extrêmement basses. Ceci nous a amené à réfléchir à la précision de nos mesures et à la question de l'échantillonnage. Autrement dit, quelles sont les différentes sources d'erreurs possibles et leur influence sur la précision de nos mesures ? Quel nombre de couches faudrait-il mesurer pour obtenir une valeur moyenne de l'épaisseur qui soit représentative de l'ensemble de l'échantillon ?

Concernant les différentes sources d'erreurs possibles, la taille de la pointe AFM (rayon de courbure de 10 nm) ne semble pas avoir d'effet décelable, tant que la topographie n'est pas accidentée. En effet, des mesures effectuées avec une pointe de rayon de courbure de 2 nm ont donné les mêmes résultats. La résolution de la mesure dépend de la résolution de l'image (entre 512 x 512 et 4096 x 4096 pixels), de la vitesse de balayage de la pointe (0,5 ou 1 Hz) et de la taille de l'image (du micron à quelques dizaines de microns). Concernant le traitement de l'image et la mesure des couches, la même procédure doit être appliquée sur tous les échantillons. Sur le profil obtenu, les couches sont mesurées au niveau de la mi-hauteur des pics et on s'affranchit de l'erreur systématique commise en retranchant la valeur d'un pixel à l'épaisseur mesurée ; comme décrit dans le paragraphe 3.2 du Chapitre 2.

Le point critique demeure l'échantillonnage. En effet, l'échantillon choisi, c'est-à-dire le nombre de couches que va contenir l'image et le nombre total d'images (donc au total le nombre de couches mesurées effectivement par rapport au nombre de couches total de l'échantillon), peut être une source d'erreur importante lorsque le nombre de couches étudié est trop petit. On s'est intéressé ici à deux propriétés d'un système multinancouche PMMA/PS (90/10% en masse) composé de 2049 couches : l'épaisseur moyenne des couches de PS et la fraction volumique moyenne associée de PS. Une analyse rigoureuse, inspirée d'une méthode statistique de détermination des Volumes Élémentaires Représentatifs (VER), permettant de déterminer des tailles représentatives de l'ensemble de l'échantillon, a été effectuée. Un VER est par définition un volume discret à l'intérieur duquel les propriétés sont supposées homogènes et dont la taille est suffisante pour permettre une représentation statistique correcte du matériau étudié. Cette étude consiste, via l'analyse d'image, à déterminer une loi d'échelle en considérant l'évolution de la variance en fonction de la taille du système. Il est alors possible d'extraire l'ordonnée à l'origine et la pente de la loi d'échelle afin de déterminer le taux de convergence de la valeur moyenne, lié à la taille du VER statistique. A savoir qu'une microstructure à faible taux de convergence donne une grande taille de VER. Les résultats obtenus ont permis de déterminer la taille de l'image représentative pour une propriété et une précision données ; et également de montrer qu'il est possible d'obtenir une même précision finale via une grande image ou via plusieurs petites images. Ainsi, par exemple, l'acquisition d'une image de 400 μm (contenant alors 1628 couches) est équivalente à l'acquisition de 50 images de 1 μm (contenant 4 couches) en terme de précision sur l'épaisseur moyenne des couches de PS.

Cette étude, menée en collaboration avec Justin Dirrenberger, est présentée sous la forme d'un article publié en 2016 dans la revue *Journal of Microscopy*, Wiley (Bironeau, A., Dirrenberger, J., Sollogoub, C., Miquelard-Garnier, G. and Roland, S. (2016), Evaluation of morphological representative sample sizes for nanolayered polymer blends. *Journal of Microscopy*, 264 : 48-58. doi:10.1111/jmi.12415).

Il se trouve qu'il apparaît pour le couple PMMA/PS des défauts dans la structure multinancouche, tels que des ruptures de couches ou des instabilités de coextrusion. La caractérisation morphologique et la quantification de ces défauts seront également présentées à la suite de l'article.

SOMMAIRE

1	Évaluation de la taille d'échantillon morphologique représentatif pour des structures polymères multinancouches	124
	Article 2: Evaluation of morphological representative sample sizes for nanolayered polymer blends.....	124
	Summary.....	124
1.1	Introduction	124
1.2	Materials and characterization techniques	127
1.2.1	Materials.....	127
1.2.2	Process.....	127
1.2.3	Characterization techniques	128
1.2.4	Image analysis	129
1.3	Representativity of samples	132
1.4	Results and discussion	136
1.4.1	Mean value and distribution.....	136
1.4.2	Covariance	137
1.4.3	Morphological representativity	138
1.5	Conclusions and perspectives	141
	Acknowledgement.....	142
	Références	143
2	Caractérisation morphologique des instabilités	145
3	Évaluation de la morphologie dans la direction longitudinale	148

1 Évaluation de la taille d'échantillon morphologique représentatif pour des structures polymères multinancouches

Article 2: Evaluation of morphological representative sample sizes for nanolayered polymer blends

A. BIRONEAU, J. DIRRENBARGER, C. SOLLOGOUB, G. MIQUELARD-GARNIER & S. ROLAND

PIMM, Arts et Métiers-ParisTech/CNAM/CNRS UMR 8006, 151 bd de l'Hôpital, Paris, France

Key words: Representative volume element, atomic force microscopy, polymer blend, nanostructured material, nanolayered film, coextrusion, nanolaminate, multilayer structure

Summary

The size of representative microstructural samples obtained from atomic force microscopy is addressed in this paper. The case of an archetypal one-dimensional nanolayered polymer blend is considered. Image analysis is performed on micrographs obtained through atomic force microscopy, yielding statistical data concerning morphological properties of the material. The variability in terms of microstructural morphology is due to the thermomechanical processing route. The statistical data is used in order to estimate sample size representativity, based on an asymptotic relationship relating the inherent point variance of the indicator function of one material phase to the statistical, size-dependent, ensemble variance of the same function. From the study of nanolayered material systems, the statistical approach was found to be an effective mean for discriminating and characterizing multiple scales of heterogeneity.

1.1 Introduction

The question of representativity has been a topic of interest in scientific communities for half a century, especially in the field of materials science, micromechanics and microscopy. Indeed, microstructural heterogeneities play a critical role on the macroscopic physical properties of materials. One common way to account for this underlying complexity is resorting to homogenisation techniques. Many approaches, including analytical and computational ones, are available for determining the homogenised properties of random media. Most of them

necessitate the existence of a representative volume element (RVE). More refined definitions have been given for the RVE over the past 50 years, mostly within the context of micromechanics of elastic media. A review of this topic can be found in Gitman et al. [1] and Dirrenberger et al. [2]. The classical definition of RVE is attributed to Hill [3], who stated that for a given material the RVE is a sample that is structurally typical of the whole microstructure, *i.e.*, containing a sufficient number of heterogeneities for the macroscopic properties to be independent of the boundary values of traction and displacement. Later, Beran [4] emphasised the role of statistical homogeneity, especially in a volume-averaged sense. From numerical simulations on volume elements of various sizes, Terada [5] concluded that from a practical viewpoint, the RVE should be as large as technically possible. Drugan and Willis [6] explicitly introduced the idea of minimising the RVE size, meaning that the RVE would be the smallest material volume for which the apparent and effective properties coincide. It is worth noticing that for a given material the RVE size for morphological or thermal properties is *a priori* different from the RVE size for elastic properties. Thus, one has to consider an RVE that depends on the specific investigated property. Taking into account these definitions, and assuming ergodicity for the considered heterogeneous media, Kanit et al. [7] proposed a method based on a statistical analysis for computing the minimal RVE size for a given physical property $Z(x), \forall x \in V$ and precision in the estimate of effective properties. The computed RVE size was found to be proportional to the integral range [8], which corresponds to a volume of statistical correlation. For a volume V larger than the integral range, Z is considered as a non-correlated random variable. This approach was implemented in many articles in order to estimate RVE sizes for morphological, elastic, and thermal properties, usually resorting to finite element simulations on periodic unit-cells of increasing size [7], [9]. The rate of convergence of the mean value for apparent properties, with respect to the size of the considered system, is related to the size of the statistical RVE; *i.e.*, a microstructure with slow rate of convergence would yield large RVE sizes.

Although most of the previous works were related to micromechanics of composite materials, our study deals with the morphology of polymer blends in order to optimize functional properties, *e.g.* permeability, optical refraction, etc. In particular, we focus on nanolayered films, in which two different polymers are combined in a nanostratified structure, composed of numerous alternating thin layers. The nanolayer coextrusion is a continuous process capable of producing films at large-scale with up to thousands of layers, thus yielding individual layer thickness down to several nanometers. Originally developed in the 1960s by

Dow Chemical [10], this process was thoroughly investigated by Baer's group to study nanoscale polymer interactions [11] and produce films with unique optical properties [12], as well as enhanced mechanical [13] or gas barrier properties [14]. In our laboratory, the process has been recently used to control the architecture at the micro-/nanoscale of multiphase polymer systems, like polymer blends [15], nanocomposites [16], [17], or triblock copolymers [18].

Since multilayered coextrusion results in materials exhibiting more or less regular microstructures, the development of a characterisation method enabling a full description of the morphological features of multilayered systems is of prime importance. When the number of layers is too large for individual characterisation, resorting to statistical approaches becomes mandatory in order to account for the behaviour of the whole material. In this case, a large density of microstructural heterogeneities complies with the requirements of classical RVE definitions, hence enabling the correlation between microstructural features and macroscopic performance. This approach is desirable when optimising the process and investigating the effect of process parameters on the layer thickness distribution. As a matter of fact, the RVE size will depend on such process parameters, for the statistical rate of convergence of apparent properties is intrinsically related to the microstructural variability induced by the process.

In this work, the layer heterogeneities are characterised by very small, nanometric, length scales, which makes their observation difficult. Appropriate methods, such as atomic force microscopy (AFM) or transmission electron microscopy, are available, but with reduced regions of interest under observation, of a few squared microns at best, hence bringing back the question of representativity for the micrographs acquired this way. This practical problem of scale separation and representativity is very similar to what has been encountered by other authors in the literature when trying to evaluate RVE sizes on various materials, such as fibrous media [2], collagen fibrils [19], concrete [20], [21], or particle-reinforced composites [22].

In order to tackle the problem of sample representativity, the statistical method proposed by Kanit et al. [7], although initially developed by Hersant & Jeulin [23], for determining RVE sizes will be implemented for morphological properties of nanolayered polymer films, *i.e.* the layer thickness t and volume fraction V_V , based on AFM micrographs.

First, the material of interest, as well as the characterisation techniques used for sample observation, is presented. The threshold and micrograph treatment are then introduced as well as the image analysis procedure, which was used to morphologically describe the samples. Sample population statistics are then used as inputs for estimating the representative sample

size depending on process parameters. Finally, results on representativity are used to discriminate potential bias in observation techniques.

1.2 Materials and characterization techniques

1.2.1 Materials

Nanolayered polymer PS-PMMA films were considered in this work. Poly(methyl methacrylate) (PMMA) was graciously supplied by *Altuglas International* (Altuglas VM100), while Polystyrene (PS) was provided by *Total Petrochemical* (Crystal 1340). The melt flow indexes (MFI), densities, and complex viscosity η^* in the extrusion conditions ($225^\circ\text{C} - \dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$), determined using an Anton Paar rheometer in plate/plate configuration are given in Table 4-1.

Table 4-1. Rheological properties of the polymers used in this work.

Polymer	Commercial name	Density (g/cm^3) ⁽¹⁾	MFI ⁽¹⁾	η^* at $225^\circ\text{C} - \dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$
PMMA	Altuglas VM100	1.18	14.5 g / 10 min at $230^\circ\text{C}/3.8 \text{ kg}$	791 Pa.s
PS	Crystal 1340	1.05	4.0 g /10 min at $200^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$	786 Pa.s

⁽¹⁾ Obtained from technical datasheet

1.2.2 Process

PS-PMMA nano-layered films were manufactured using a multilayer coextrusion process. The processing route consists of two 20 mm-single screw extruders with melt gear pumps, a three-layer coextrusion feed-block (A-B-A), a series of layer multiplying elements, an exit flat die, and a thermally regulated chill roll as illustrated in Figure 4-1

Figure 4-1. PMMA was extruded to form the outer skin layers and PS the core layer. The inclusion of gear pumps into the co-extrusion system enables an additional degree of control over the relative thickness ratio of the layered polymers as they enter the A-B-A feed-block. In this study, the mass fraction of polymer B in the film was set and kept constant by adjusting the flow rate through the speed of the melt gear pumps. The initial three-layer polymer flow subsequently enters a mixing section, composed of a sequence of layer multiplying elements. The melt was initially cut in half vertically, and then each half was compressed and re-stretched to its original width, hence doubling the number of layers with each layer

multiplying element. A series of n elements combines two polymers producing $2^{n+1} + 1$ alternating layers, as shown in Figure 4-1.

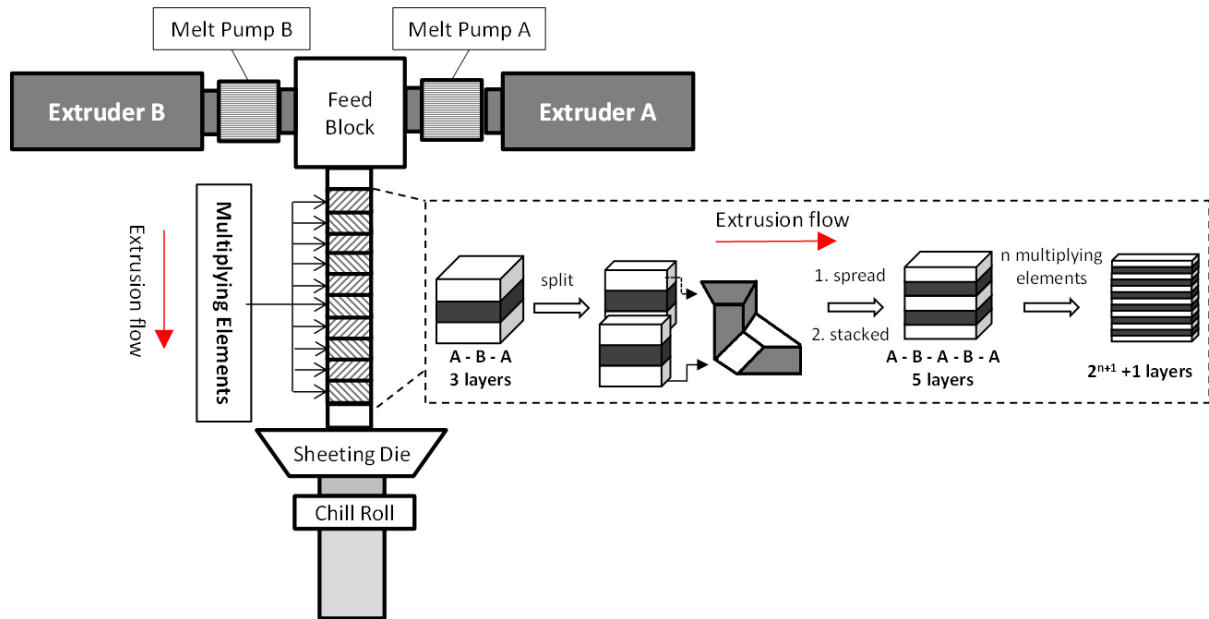


Figure 4-1. Principle of the multiplication of layer by the multilayer co-extrusion process to fabricate the films.

Here, 10 multiplying elements were used, giving films containing 2049 layers. Finally, after passing through the last layer multiplying element, the nanolayered structure was formed into a thin sheet by passing through a flat die, 150 mm wide and 1.5 mm thick. At the die exit, the nanolayered samples were stretched and quenched, using a water-cooled chill roll at 95 °C, and collected. The resulting sample is a rectangular film made of alternating layers of PS and PMMA, architected as a one-dimensional (1D) stacking. The sample has PS/PMMA compositions by weight of 10/90 and a thickness of approximately 250 μm . Based on these parameters, the nominal PS layer thickness is 27 nm (Equation (4-1)); theoretical volume fraction is 11%.

$$\text{Nominal thickness}_{\text{PS}} = \text{Thickness}_{\text{film}} \times \frac{\text{Vol\% PS}}{\text{Number of PS layers}} \quad (4-1).$$

1.2.3 Characterization techniques

AFM images were obtained in tapping mode using a multimode microscope controlled by a Nanoscope V controller (Veeco), operated under ambient atmosphere. The tips (silicon, spring constant 40 N/m, oscillation frequency ca. 300 kHz) were obtained from BudgetSensors.

The radius of curvature of the tips is less than 10 nm. Phase, height, and amplitude images were acquired simultaneously. Specimens were cut from the centre of the extruded films and were sectioned perpendicular to their surface with an ultramicrotome 2088 Ultratome V (LKB) at a cutting speed of 1 mm/s. Images were recorded at full resolution (4096 x 4096 pixels), with a scan rate of 0.5 Hz. This resolution yields a pixel size of 7 nm. AFM images were taken from extrusion direction (Figure 4-2). The phase signal was described as a measure of the energy dissipation involved in the contact between the tip and the sample, which depends on a number of factors, including viscoelasticity, adhesion, and topography. As these factors are different between PS and PMMA, the thickness of layers was measured from the AFM phase images (Figure 4-2) which most clearly revealed the layered film structure. On the obtained images, PS and PMMA appear in brown and gold colour, respectively.

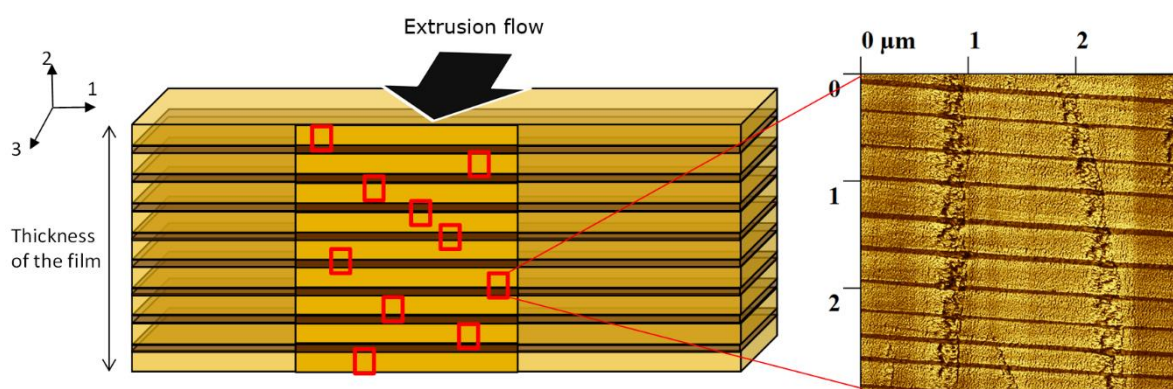


Figure 4-2. AFM specimen and image analysis principle. The arrow represents the extrusion flow direction (left); AFM image of partial cross section of the sample (vertical lines are compression lines due to sample preparation, right).

1.2.4 Image analysis

Since the film has finite dimensions, ten images of around 100 layers were taken all along the thickness of the film as represented in Figure 4-2. The sample was composed of 1024 PS layers; a large fraction of PS layers (ca. 80%) were measured indeed. In order to determine the RVE, these 10 images were divided into nonoverlapping, neighbour squares of equal size. Thus, due to the regular nature of the microstructure, it was possible to obtain statistical data for more than 100 layers by compiling them. In the end, seven series of images containing respectively 3, 10, 30, 100, 200, 300, and 500 layers of PS were obtained, as shown in Figure 4-3, for the first four series. The horizontal lines on these AFM images were chatter marks due

to sample compression during microtoming. The characteristics for each series are given in Table 4-2. The number of realizations corresponds to the number of samples considered within one series.

Thicknesses of PS layers were measured from AFM phase images with the image analysis software Gwyddion. Through the software, a phase profile can be extracted showing the variation of phase degree, as shown in Figure 4-4. It is noteworthy that the profile is averaged over 128 pixels whatever the image size. This integrated height is larger than the thickness of the cut and compression lines, which appear during the sample preparation. Moreover, these lines are perpendicular to the layers. Hence, they are included in the profile noise, and the measurements of layer thickness are not affected. Each layer is represented by one peak on the profile. The thickness of each layer is determined according to an arbitrary procedure which consists of measuring the full width at half maximum height of the peak. This step is similar to a manual threshold.

Table 4-2. Characteristics of each volume series.

	3 layers	10 layers	30 layers	100 layers	200 layers	300 layers	500 layers
Number of realisations	275	81	28	10	5	3	2
Average sample size (nm)	738	2441	6949	20143	40287	60076	100717
Total number of PS layers	825	810	840	1000	1000	900	1000
Number of measured PS layers	822	808	800	822	822	742	822

As the thickness of layers is in the range of tens of nanometres, *i.e.* a few pixels in terms of AFM imaging, it is critical to analyse all possible sources of error. Various types of error can exist in this case: uncertainties of measurement, systematic error, and sampling error. The size of the AFM tip, AFM controller, image compression, and acquisition definition were considered as uncertainties of measurement. The manual threshold and bias due to the operator were considered as systematic error. The sampling, which depends on the size of the considered system, *i.e.* the total number of layers which will be measured, can be a source of error if the number of analysed layers is too small. This last point is fundamental for our study as the sampling error can be related to the RVE size, given the assumptions of statistical homogeneity and ergodicity for the considered material. Both assumptions will be made from now on in order to provide a consistent ground for applying the approach developed by Kanit et al. [7].

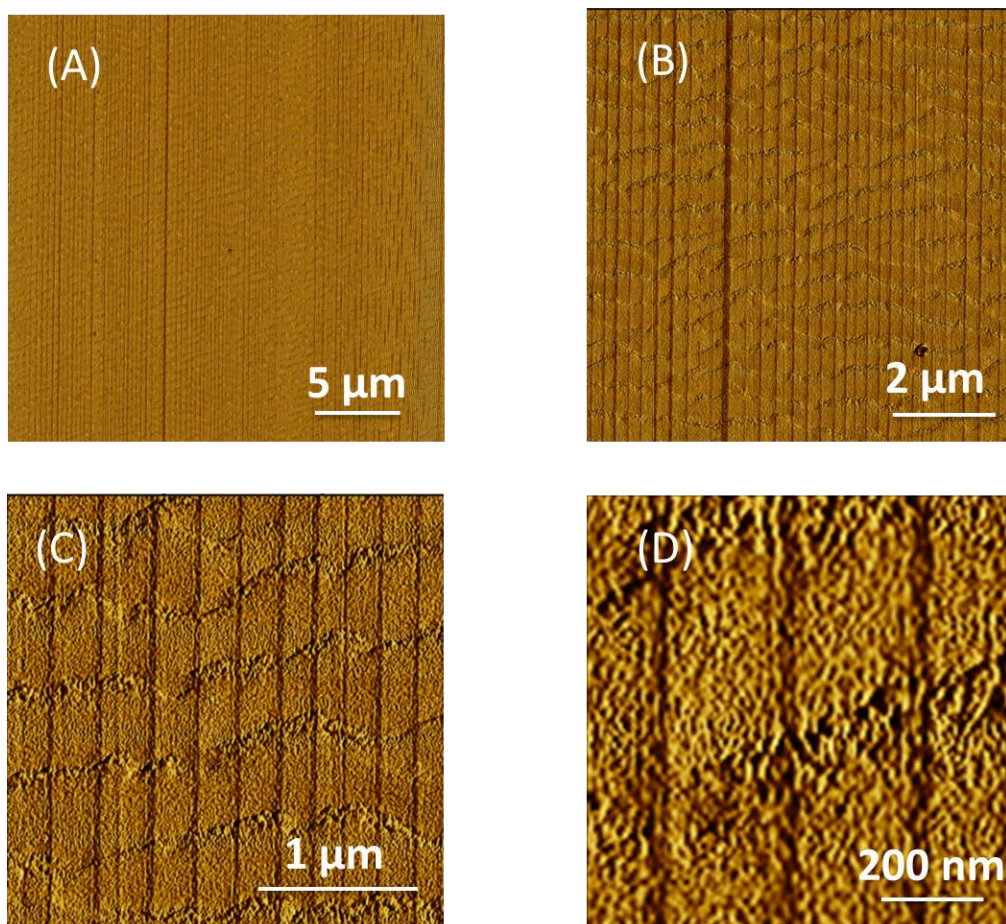


Figure 4-3. AFM phase images of PMMA/PS (90/10 wt%) film with a) 100 layers, b) 30 layers, c) 10 layers and d) 3 layers.

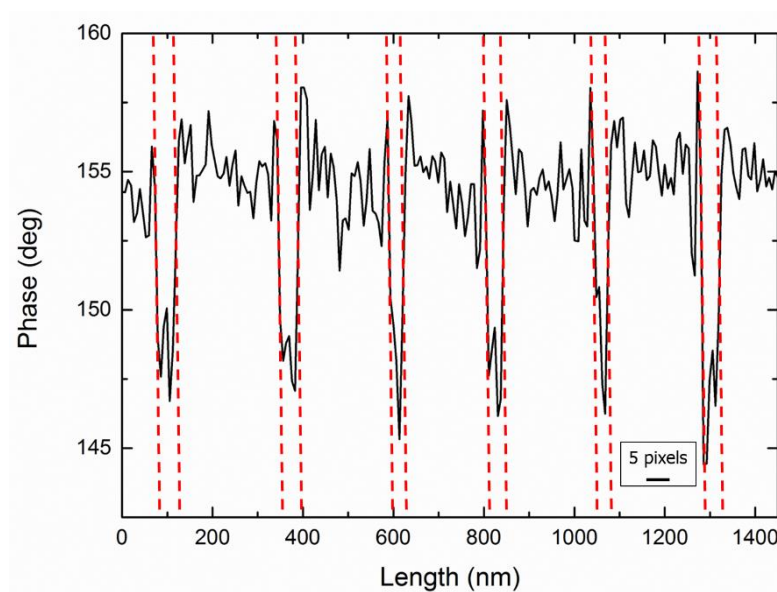


Figure 4-4. Example of phase profile in Gwyddion.

Tips used have a curvature radius of $R = 10$ nm. The in-plane resolution of AFM is related to the radius of curvature of the tip, as well as the vertical detection limit ($\Delta z = 0.1$ nm in our case, given by the manufacturer), and the size of the feature being characterized. The in-plane detection limit is approximated by Equation (4-2), as described in Appendix B:

$$\Delta x = 2\sqrt{2R\Delta z} \quad (4-2).$$

The value estimated from Equation (4-2) is $\Delta x = 2.8$ nm, which is considerably small in comparison with the theoretical value of PS layers (27 nm). Therefore, uncertainty of measurement due to the AFM tip size was considered negligible. To reinforce this assertion, a comparative study has been done with a thinner tip ($R = 2$ nm) and results regarding layer thickness were the same. All images were acquired by the same operator with the same AFM controller at constant image resolution (4096 x 4096 pixels at a scan rate of 0.5 Hz) in order to avoid image resolution bias. However, it is worth noting that the images were acquired with the highest resolution attainable for this AFM apparatus. The acquisition definition can have a crucial importance on measurements if not chosen cautiously. The minimal acceptable resolution can be defined by a criterion, *e.g.* that one pixel represents less than 10% of the measured feature. AFM images are recorded as raw data, without algorithmic compression, hence no error due to image file compression was considered. Concerning threshold, with this measurement method, the systematic error on thickness was estimated to one pixel. The size of the pixel depends on the size of the image and the resolution. Here, the systematic error was $27000/4096$, being 7 nm. Moreover, this measurement method overestimates the value by including the external pixels in the measure, as shown in Figure 4-4. So for each value measured on the profile, the value of systematic error was subtracted in order to improve accuracy.

1.3 Representativity of samples

The physical interpretation of the integral range is such that for a given volume V , one can define $n = V/A_3$ volume elements for which the i averaged values $Z_i(V')$ over the n subvolumes $V' = V/n$ are uncorrelated random variables. For a large specimen, *i.e.* $V \gg A_3$, the ensemble variance $D_Z^2(V)$ can then be expressed introducing the point variance of the physical field $Z(\mathbf{x})$, D_Z^2 as follows [8], [24]:

$$D_Z^2(V) = D_Z^2 \frac{A_3}{V} \quad (4-3),$$

with A_3 , the integral range in R^3 defined as:

$$A_3 = \frac{1}{D_Z^2} \int_{R^3} \overline{W}_2(h) dh \quad (4-4).$$

$\overline{W}_2(h)$ is the centred second-order correlation function such that, for properties Z_1 and Z_2 respectively within the PS and PMMA phase, and probability p for $x \in V_1$, *i.e.* the volume of PS phase:

$$\overline{W}_2(h) = \overline{(Z(\mathbf{x} + \mathbf{h}) - \bar{Z})(Z(\mathbf{x}) - \bar{Z})} = (Z_1 - Z_2)^2 (C(h) - p^2) \quad (4-5).$$

With $C(h)$ the morphological covariance of a random closed set A such that:

$$C(\mathbf{x}, \mathbf{x} + \mathbf{h}) = P\{\mathbf{x} \in A, \mathbf{x} + \mathbf{h} \in A\} \quad (4-6),$$

with $\mathbf{x}$ the material point vector, and $\mathbf{h}$ an arbitrary vector of modulus h .

In the case of concern for this work, *i.e.* nanolayered polymer blends ideally structured as a 1D stacking, morphological variability is induced in only one direction, the microstructural morphology being constant in both direction 2 and 3. Equations (4-3) and (4-4) can thus be reformulated as Equations (4-7) and (4-8) by considering the sample size L , or length of the sample, *e.g.* in μm :

$$D_Z^2(L) = D_Z^2 \frac{A_1}{L} \quad (4-7),$$

with A_1 , the integral range in R defined as:

$$A_1 = \frac{1}{D_Z^2} \int_R \overline{W}_2(h) dh \quad (4-8).$$

Following the method proposed by Matheron [24] and implemented by Kanit et al. [7] considering a large number n of realisations (or sub-volumes), the following absolute sampling error ϵ_{abs} in the estimation of the effective properties arises:

$$\epsilon_{\text{abs}} = \frac{2D_Z(L)}{\sqrt{n}} \quad (4-9).$$

From which the relative error ϵ_{rel} can be defined:

$$\epsilon_{\text{rel}} = \frac{\epsilon_{\text{abs}}}{\bar{Z}} = \frac{2D_Z(L)}{\bar{Z}\sqrt{n}} \rightarrow \epsilon_{\text{rel}}^2 = \frac{4D_Z^2 A_1}{\bar{Z}^2 n L} \quad (4-10).$$

Hence the following sample size can be considered as statistically representative for a prescribed property Z , number of realizations n and relative error:

$$L_{\text{RVE}} = \frac{4D_Z^2 A_1}{\epsilon_{\text{rel}}^2 \bar{Z}^2 n} \quad (4 - 11).$$

This RVE size then depends on the point variance D_Z^2 , integral range A_1 , and mean value $\bar{Z}$. These three parameters are estimated from the image analytically, except when considering the volume fraction which is equal to the length fraction L_L , for which D_Z^2 is known explicitly:

$$D_{L_L}^2 = L_L(1 - L_L) \quad (4 - 12).$$

For the specific case of PS layer thickness, the theoretical thickness can be obtained from the length fraction as follows:

$$t_{\text{th}} = L_L \frac{L}{N} \quad (4 - 13),$$

with L , size of the sample and N , the number of PS layers within the sample, which is a constant imposed by the number of multiplying elements used during the coextrusion process and the sample size L . Hence, Equation (4-12) can be adapted in the following way for the point variance of PS layer thickness:

$$D_t^2 = \left(\frac{L}{N}\right)^2 L_L(1 - L_L) \quad (4 - 14).$$

It was proposed by Lantuéjoul [25] to use a modified scaling law with exponent $\gamma \neq 1$ for situations in which the hypothesis of an ergodic stationary random function with finite integral range is not fulfilled. The exponent γ can be deduced theoretically in the case of Boolean random varieties with non-finite integral range [26], or estimated heuristically from the statistical treatment of image analyses in the case of morphological properties, or computations for any simulated physical property. The variance can thus be rewritten as follows [27]:

$$D_Z^2(L) = D_Z^2 \left(\frac{A_1^*}{L}\right)^\gamma \quad (4 - 15),$$

where A_1^* is not the integral of the centred second-order correlation function $\overline{W}_2(h)$ anymore. Nonetheless, it is equivalent to a length of material and can readily be used to determine RVE sizes which can then be obtained by updating the previous definition of the relative error:

$$\epsilon_{\text{rel}} = \frac{\epsilon_{\text{abs}}}{\bar{Z}} = \frac{2D_Z(L)}{\bar{Z}\sqrt{n}} \rightarrow \epsilon_{\text{rel}}^2 = \frac{4D_Z^2 A_1^{*\gamma}}{\bar{Z}^2 n L^\gamma} \quad (4 - 16).$$

Hence yielding an updated definition of the RVE size:

$$L_{\text{RVE}} = A_1^* \left(\frac{4D_Z^2}{\epsilon_{\text{rel}}^2 \bar{Z}^2 n} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (4 - 17).$$

Using Equation (4-16), the relative error associated with the number of considered samples is computed and presented hereafter in Table 4-3. Ideally, the error should be the same for all sample series by adapting the population. Although the relative error fluctuates, most values are very low, with a maximum value below 8% on the mean PS layer thickness. The coefficient A_1^* and scaling-law exponent γ can be estimated from image analysis as it was done by Kanit et al. [7], Altendorf et al. [28] and Wang et al. [29], by considering the ensemble variance $D_Z^2(L)$ versus L and identifying the ordinate at the origin for the scaling law, hence yielding $D_Z^2 A_1^{*\gamma}$ from which exponent γ and point variance D_Z^2 are known, leaving only A_1^* to be evaluated.

When considering statistical RVE sizes of microstructures with no information about the integral range and theoretical value of the point variance D_Z^2 , it may be useful to reformulate Equation (4-15) as follows:

$$D_Z^2(L) = KL^{-\gamma} \quad (4-18),$$

with $K = D_Z^2 A_1^{*\gamma}$, leaving only two parameters to be identified from the statistical analysis. Equation (4-17) can thus be updated in this way:

$$L_{\text{RVE}} = \left(\frac{4K}{\epsilon_{\text{rel}}^2 \bar{Z}^2 n} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (4-19).$$

Table 4-3. Relative sampling error (ϵ_{rel}) associated with the morphological properties and size of the system.

Sample size	Number of realisations	ϵ_{rel} – PS layer thickness	ϵ_{rel} – PS volume fraction
3 layers	275	4.9%	4.4%
10 layers	81	5.9%	5.2%
30 layers	28	7.2%	5.9%
100 layers	10	7.7%	4.2%
200 layers	5	2.6%	4.3%
300 layers	3	5.1%	0.7%
500 layers	2	0.4%	0.3%

1.4 Results and discussion

Morphological measurements have been performed on the 6 different populations of sample size.

1.4.1 Mean value and distribution

The mean volume fraction of PS layers V_V is equal to both the surface fraction S_S and length fraction L_L of PS, since the microstructural morphology is stationary. $\overline{L_L}$ has been computed over n realisations for a given sample size L in nm. The mean PS layer thickness $\bar{t}$ was also estimated from image analysis with respect to the size of the sample. Both $\overline{L_L}$ and $\bar{t}$ are plotted as functions of the sample size in Figure 4-5. The mean values obtained for the largest sample size considered ($L = 98862$ nm) are $\overline{L_L} = 11.19 \pm 0.03\%$ for the volume fraction, and $\bar{t} = 26.9 \pm 0.1$ nm. Morphological fluctuations are inherent to the stochastic nature of real-life materials. As expected, no bias occurs for both the layer thickness and volume fraction, whatever the size of the realizations.

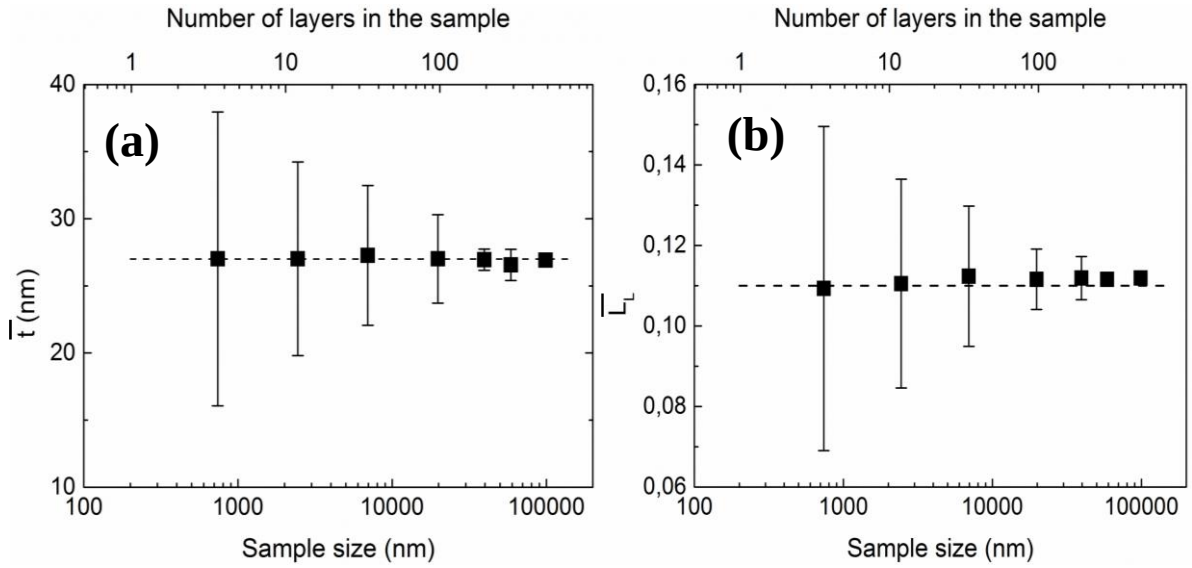


Figure 4-5. Mean values for the PS layer thickness $\bar{t}$ (a) and volume fraction $\overline{L_L}$ (b) varying with sample size.

The observed distributions of thickness and volume fraction of PS layers for each sample size L is shown in Figure 4-6(A) and (B), respectively. For each property, the distributions were similar whatever the considered system. As represented in red lines in Figure

4-6, normal distribution curves have been fitted to the experimental data. Experimental data and fit are in good agreement. For each population, the mean value of the normal distribution curve was equal to $\bar{\epsilon}$. This result confirms the implicit hypothesis of standard deviation calculation made with Equation (4-10) from which the statistical analysis is done.

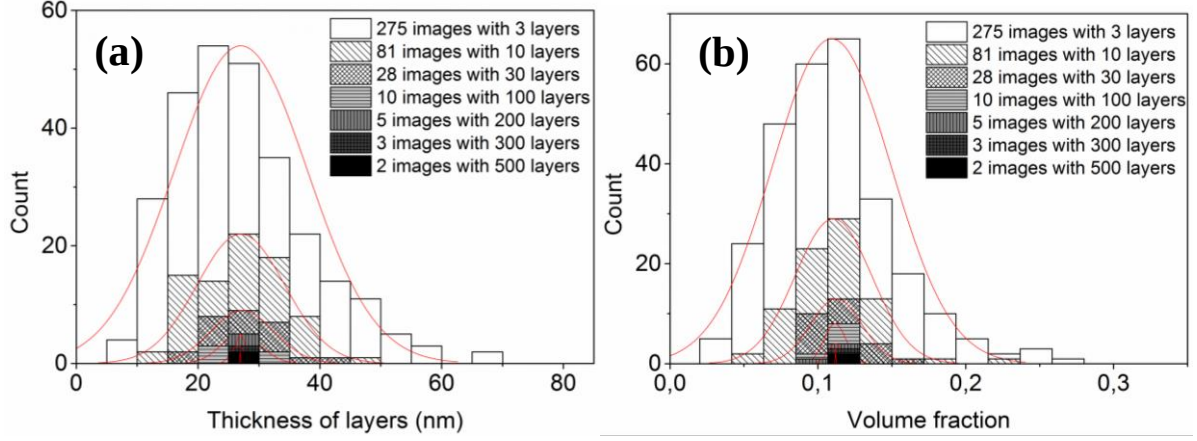


Figure 4-6. Distribution of statistical population as a function of (a) thickness of layers and (b) volume fraction. In red line were represented the normal distribution curves.

1.4.2 Covariance

In order to check for morphological regularity of the material considered, the two-point geometrical covariance was computed for the sample shown in Figure 4-7(A), which was transformed into the binary image (Figure 4-7(B)) by manual thresholding and morphological opening and closure operations. The considered sample was approximately $2 \times 2 \mu\text{m}$, including seven PS layers and a volume fraction of PS layers of 11.4%. Its covariance was estimated along the horizontal direction, the orientation of vector $\mathbf{h}$, which corresponds to direction 2 in Figure 4-2. The regular quasi-periodic character of the material is clearly apparent on the covariance plot shown in Figure 4-8, yielding a distance of 280 nm between the centres of two neighbouring PS layers. The first point $\mathbf{C}_0$ corresponds to the volume fraction of the sample: $V_V = 0.114$, while the sill $\mathbf{C}_\infty$ corresponds to $V_V^2 = 0.013$.

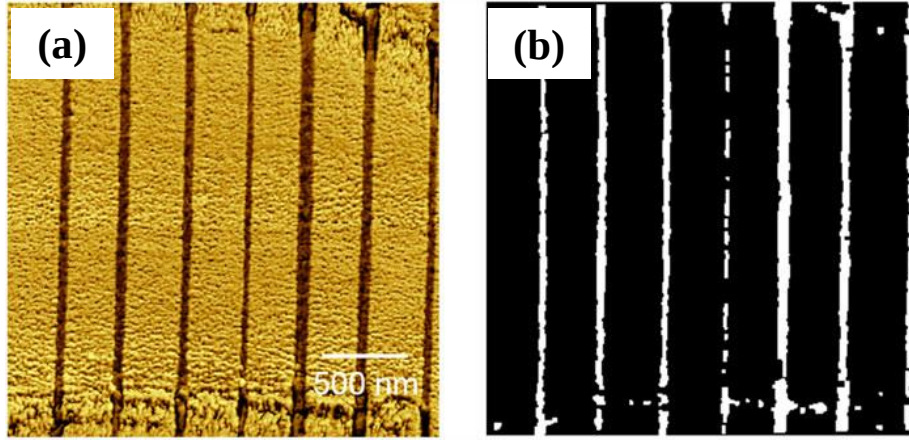


Figure 4-7. (a) AFM micrograph used for the covariance study and (b) binary image for computing the covariance.

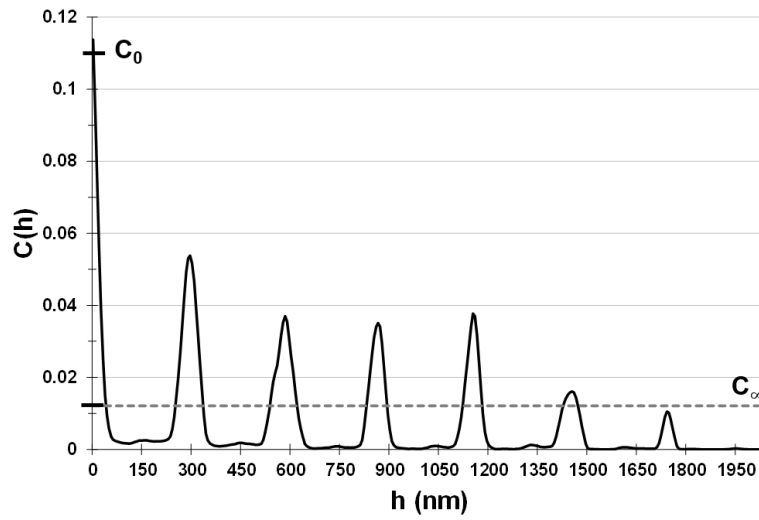


Figure 4-8. Covariance computed horizontally on the image shown in Figure 4-7

Figure 4-7(b).

1.4.3 Morphological representativity

Results regarding the volume fraction are presented in Figure 4-9. Variance for the mean PS layer thickness as a function of the sample size is shown in Figure 4-10. The γ exponents of the scaling law for each morphological property were estimated from the results of image analysis, by fitting the slope of the variance curves. Values of K are estimated from Figure 4-9 and Figure 4-10 based on Equation (4-18). From Figure 4-9, two slopes are identified for the power-law, indicating the existence of two scales of heterogeneities. The first scale, or local, variability is intrinsic to the microstructure induced by the extrusion process: it encompasses

the effects of short-range physical phenomena, such as flow nonlinearities, local thermal inhomogeneity, and interfacial interactions. This first scale of variability is always present although its effects become blunter for a larger system; it is characterised by a consistent γ exponent of 0.66-0.75 for both properties, which should be compared to the theoretical value of 0.5 obtained for random fibres in 2D [26]. The second scale of variability to consider is seen only for sample sizes higher than 10^4 nm; its origin could be described as boundary effect patterns during the process. Indeed, due to higher shear rate prescribed to the melt at the wall while passing through multiplying elements, layers in the vicinity of the wall become thinner than others. If this phenomenon occurs at each multiplying step, the final sample is constituted of patterns with long-range varying layer thickness sequences. The tipping point between the slopes could then be interpreted as the characteristic length of such pattern. In our case, the pattern dimension can be estimated to $2 \cdot 10^4$ nm, corresponding to approximately 100 layers, *i.e.* about 10% of the film thickness. Rather than considering this a limitation of the statistical approach invoked for the case of films with finite dimensions, we propose to use this method for the characterization of microstructural variability, in order to study the effect of process parameters on the quality of nanolayered films. As a matter of fact, this statistical approach allows for the discrimination of multiple sources of variability, and interpretation of their physical meaning. The second scale of variability appears to accelerate the statistical convergence with respect to the size of the system, for volume fraction ($\gamma = 4.45$), as well as for the mean layer thickness ($\gamma = 4.22$). Also such exponents are expected for random media with zero integral range, which is the case for the periodic part of the microstructure, as revealed by the quasi-periodic behaviour of the covariance in Figure 4-8. Nevertheless, in this study, sample series containing 100 layers or more have a low number of realisations (≤ 10). More samples would be necessary in order to obtain a better accuracy for these series.

Using Equation (4-19), it is now possible to determine statistical RVE sizes from image analysis. Estimates for RVE sizes are presented in Table 4-4 for the different morphological properties (volume fraction and layer thickness of PS), for various relative errors and numbers of realisations ($n = \{1; 10; 50\}$), using the first scale variability parameters, since only small size samples are readily accessible with AFM. RVE sizes presented in this table for $n = 1$ are always larger than the volume element sizes achieved throughout this work: $L = 100$ μm on average for the largest. Nevertheless, the precision for a given sample size can be obtained from multiple realizations of smaller samples. As an example, for $\bar{t}_{\text{PS}}$, if $L = 12$ μm , and $\epsilon_{\text{rel}} = 10\%$, one must analyze 10 realizations in order to obtain the same statistical convergence as

for one realization with $L = 400 \text{ } \mu\text{m}$. Precaution should be taken regarding the bias induced by boundary layer effects on mean values by choosing smaller elementary samples when considering physical properties rather than morphological ones.

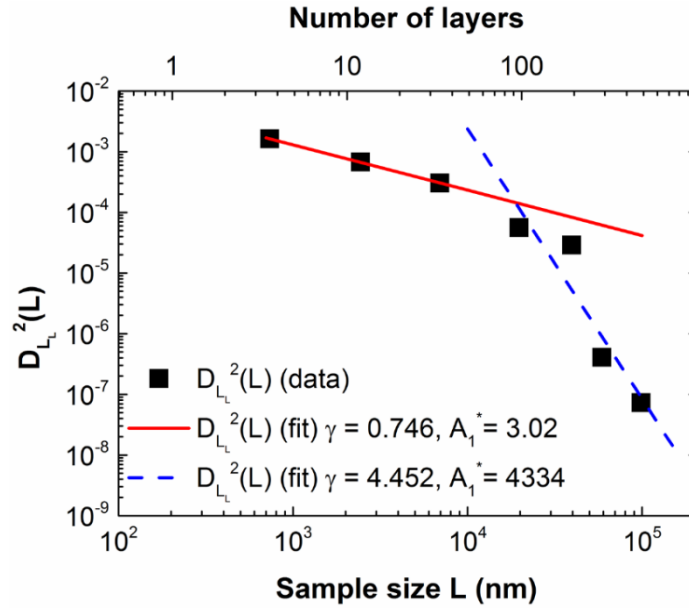


Figure 4-9. Variance $D_L^2(L)$ of the volume fraction of PS depending on sample size L , computed from image analysis.

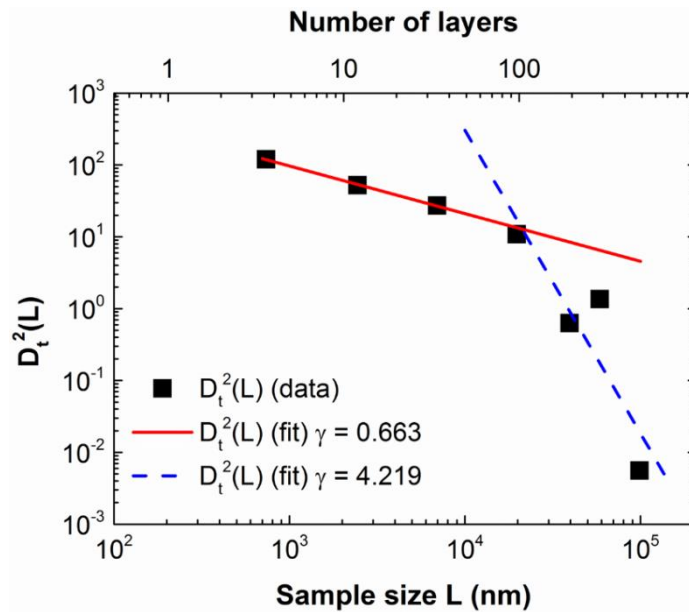


Figure 4-10. Variance $D_t^2(L)$ of the thickness of PS layers depending on the sample size L , computed from image analysis.

Finally, values for RVE size and relative error in Table 4-4 can be compared to the sample sizes considered and associated relative errors in Table 4-3; for instance, if one considers the experimental error associated with the estimate of L_L for $N = 10$ layers, *i.e.* $L = 2455$ nm with $n = 81$ realisations, $\epsilon_{rel} = 5.2\%$. For the same relative error and number of realisations, the asymptotic model, on which values in Table 4-4 are based, yields an RVE size of $L = 2470$ nm, which corresponds to an error of 1% in terms of sample size prediction for a given precision. The model seems appropriate for the considered data range.

Table 4-4. L_{RVE} sizes estimated using Equation 3-19 for PS volume fraction and layer thickness.

Z	γ	K	n	ϵ_{rel}	L_{RVE} (nm)	$\bar{N}$
PS volume fraction	0.746	$7.08 \cdot 10^{-2}$	1	5%	$9.92 \cdot 10^5$	4043
	0.746	$7.08 \cdot 10^{-2}$	10	5%	$4.53 \cdot 10^4$	185
	0.746	$7.08 \cdot 10^{-2}$	50	5%	$5.24 \cdot 10^3$	21
	0.746	$7.08 \cdot 10^{-2}$	1	10%	$1.55 \cdot 10^5$	630
	0.746	$7.08 \cdot 10^{-2}$	10	10%	$7.07 \cdot 10^3$	29
	0.746	$7.08 \cdot 10^{-2}$	50	10%	$8.17 \cdot 10^2$	3
PS layer thickness	0.663	$9.43 \cdot 10^3$	1	5%	$3.23 \cdot 10^6$	13173
	0.663	$9.43 \cdot 10^3$	10	5%	$1.00 \cdot 10^5$	409
	0.663	$9.43 \cdot 10^3$	50	5%	$8.85 \cdot 10^3$	36
	0.663	$9.43 \cdot 10^3$	1	10%	$4.00 \cdot 10^5$	1628
	0.663	$9.43 \cdot 10^3$	10	10%	$1.24 \cdot 10^4$	51
	0.663	$9.43 \cdot 10^3$	50	10%	$1.09 \cdot 10^3$	4

From both a practical and acquisition time viewpoint, for mean value and distribution of layer thickness for a given precision, it is better to analyse images with fewer layers. So the power-law parameters to be considered for the determination of a representative sample size are those related to the first scale variability. In order to characterise long range boundary effects due to the manufacturing process, large samples have to be considered. Such image acquisition might be inaccessible through AFM, and therefore large samples can be reconstructed from smaller contiguous non-overlapping samples, as it was done in this work.

1.5 Conclusions and perspectives

- Nanolayered PS-PMMA polymer blend films were manufactured and morphologically characterized through AFM and image analysis. Representativity of hundreds of nanoscale heterogeneous samples was investigated.

- The statistical approach introduced by Kanit et al. [7] was adapted and implemented for the case of 1D nanolayered materials based on image analysis of microstructural samples. RVE sizes were determined for both PS volume fraction and mean layer thickness.
- The study of the ensemble variance convergence with respect to the size of the system revealed two regimes for the scaling power-law, indicating the presence of two scales of morphological heterogeneities within the material.
- In summary, three functions are enabled by the present approach:
 - To predict RVE size for a given property and precision.
 - To reach the same precision with either one large sample or several smaller samples.
 - To discriminate and characterise multiple scales of variability in heterogeneous media.

Further work will include the morphological modelling of such materials in order to generate populations of virtual samples for computation of physical properties, *e.g.* mechanical, thermal, electrical, etc. As the rate of statistical convergence with respect to the size of the system informs us about variations induced in the microstructure, the current approach will be applied for different factors of influence, *i.e.* blend compositions, morphologies, and process parameters. This work is a useful step further towards understanding the relationship between process parameters, induced microstructures, and functional properties.

Acknowledgement

The authors would like to gratefully acknowledge financial support from the French government agency ADEME and Région Aquitaine through the ISOCEL research project.

Références

- [1] I. M. Gitman, H. Askes, and L. J. Sluys, “Representative volume: Existence and size determination,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 74, no. 16, pp. 2518–2534, Nov. 2007.
- [2] J. Dirrenberger, S. Forest, and D. Jeulin, “Towards gigantic RVE sizes for 3D stochastic fibrous networks,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 51, no. 2, pp. 359–376, Jan. 2014.
- [3] R. Hill, “Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 11, no. 5, pp. 357–372, Sep. 1963.
- [4] M. J. Beran, “Statistical Continuum Theories,” *Am. J. Phys.*, vol. 36, no. 10, p. 923, 1968.
- [5] K. Terada, M. Hori, T. Kyoya, and N. Kikuchi, “Simulation of the multi-scale convergence in computational homogenization approaches,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 37, no. 16, pp. 2285–2311, Apr. 2000.
- [6] W. J. Drugan and J. R. Willis, “A micromechanics-based nonlocal constitutive equation and estimates of representative volume element size for elastic composites,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 44, no. 4, pp. 497–524, Apr. 1996.
- [7] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, and D. Jeulin, “Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 40, no. 13–14, pp. 3647–3679, Jun. 2003.
- [8] G. Matheron, “The theory of regionalized variables and its applications,” Paris, 1971.
- [9] A. JEAN, D. JEULIN, S. FOREST, S. CANTOURNET, and F. N’GUYEN, “A multiscale microstructure model of carbon black distribution in rubber,” *J. Microsc.*, vol. 241, no. 3, pp. 243–260, Mar. 2011.
- [10] J. E. Tollar, “Interfacial Surface Generator,” US3239197 A, 1966.
- [11] R. Y. F. Liu, Y. Jin, A. Hiltner, and E. Baer, “Probing Nanoscale Polymer Interactions by Forced-Assembly,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 24, no. 16, pp. 943–948, Nov. 2003.
- [12] T. Kazmierczak, H. Song, A. Hiltner, and E. Baer, “Polymeric One-Dimensional Photonic Crystals by Continuous Coextrusion,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 28, no. 23, pp. 2210–2216, Oct. 2007.
- [13] J. Kerns, A. Hsieh, A. Hiltner, and E. Baer, “Mechanical behavior of polymer microlayers,” *Macromol. Symp.*, vol. 147, no. 1, pp. 15–25, Dec. 1999.
- [14] H. Wang, J. K. Keum, A. Hiltner, and E. Baer, “Confined Crystallization of PEO in Nanolayered Films Impacting Structure and Oxygen Permeability,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 18, pp. 7055–7066, Sep. 2009.
- [15] M. Boufarguine, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, and C. Sollogoub, “PLA/PHBV Films with Improved Mechanical and Gas Barrier Properties,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 298, no. 10, p. n/a-n/a, Dec. 2012.
- [16] G. Miquelard-Garnier, A. Guinault, D. Fromonteil, S. Delalande, and C. Sollogoub, “Dispersion of carbon nanotubes in polypropylene via multilayer coextrusion: Influence on the mechanical properties,” *Polymer*, vol. 54, no. 16, pp. 4290–4297, Jul. 2013.

-
- [17] X. Li, G. B. McKenna, G. Miquelard-Garnier, A. Guinault, C. Sollogoub, G. Regnier, and A. Rozanski, "Forced assembly by multilayer coextrusion to create oriented graphene reinforced polymer nanocomposites," *Polymer*, vol. 55, no. 1, pp. 248–257, Jan. 2014.
 - [18] S. Roland, G. Miquelard-Garnier, M. Gervais, A. Guinault, and C. Sollogoub, "Controlling the order of triblock copolymer via confinement induced by forced self-assembly," *Mater. Today Commun.*, vol. 6, pp. 37–43, Mar. 2016.
 - [19] H. ALTENDORF, E. DECENCIÈRE, D. JEULIN, P. D. S. PEIXOTO, A. DENISET-BESSEAU, E. ANGELINI, G. MOSSER, and M.-C. SCHANNE-KLEIN, "Imaging and 3D morphological analysis of collagen fibrils," *J. Microsc.*, vol. 247, no. 2, pp. 161–175, Aug. 2012.
 - [20] C. Huet, "Application of variational concepts to size effects in elastic heterogeneous bodies," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 38, no. 6, pp. 813–841, Jan. 1990.
 - [21] C. Pelissou, J. Baccou, Y. Monerie, and F. Perales, "Determination of the size of the representative volume element for random quasi-brittle composites," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 46, no. 14–15, pp. 2842–2855, Jul. 2009.
 - [22] M. Salmi, F. Auslender, M. Bornert, and M. Fogli, "Apparent and effective mechanical properties of linear matrix-inclusion random composites: Improved bounds for the effective behavior," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 49, no. 10, pp. 1195–1211, May 2012.
 - [23] T. Hersant and D. Jeulin, "L'échantillonnage dans les analyses quantitatives d'images. Exemples d'application aux mesures des teneurs de phases dans les agglomérés et des inclusions dans les aciers.," *Mémoires Etudes Sci. la Rev. Métallurgie*, vol. 73, p. 503, 1976.
 - [24] G. Matheron, *Estimating and Choosing*. Springer-Verlag, 1989.
 - [25] C. Lantuéjoul, "Ergodicity and integral range," *J. Microsc.*, vol. 161, no. 3, pp. 387–403, Mar. 1991.
 - [26] D. Jeulin, "Power Laws Variance Scaling of Boolean Random Varieties," *Methodol. Comput. Appl. Probab.*, pp. 1–15, Sep. 2015.
 - [27] D. Jeulin, "Variance scaling of Boolean random varieties," Paris, 2011.
 - [28] H. Altendorf, D. Jeulin, and F. Willot, "Influence of the fiber geometry on the macroscopic elastic and thermal properties," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 51, no. 23–24, pp. 3807–3822, Nov. 2014.
 - [29] H. WANG, A. PIETRASANTA, D. JEULIN, F. WILLOT, M. FAESSEL, L. SORBIER, and M. MOREAUD, "Modelling mesoporous alumina microstructure with 3D random models of platelets," *J. Microsc.*, vol. 260, no. 3, pp. 287–301, Dec. 2015.

2 Caractérisation morphologique des instabilités

L'article précédent s'est intéressé à l'observation, la caractérisation et la mesure des couches continues dans les structures multinancouches. Or, les observations par microscopie optique et microscopie à force atomique des joncs en sortie des EMC et des films finaux dans la direction transverse à l'écoulement montrent l'apparition d'instabilités, de discontinuités et des couches rompues sous forme de gouttelettes au sein des structures. La compréhension des mécanismes à l'origine de ces défauts fera l'objet du Chapitre 5.

On s'intéresse tout d'abord ici à la caractérisation des joncs en sortie du canal (10 mm x 10 mm) d'extrusion contenant les EMC en série. La Figure 4-11 montre des images obtenues par microscopie optique de joncs PMMA VM100 / PS 1340 (dont la composition massique est de 50/50%) prélevés après 10, 12 et 14 EMC, dans le sens transverse à l'écoulement. D'un point de vue qualitatif, les joncs présentent des couches continues après passage dans 10 et 12 EMC (Figure 4-11(a) et (b)). Quelques ruptures de couches sont observées dans les zones de jonction entre les flux. Les épaisseurs nominales ont été déterminées à 5,2 et 1,3 μm , respectivement. Cependant, en présence de 14 EMC, les couches ne sont plus continues et s'interpénètrent formant alors des morphologies singulières (Figure 4-11(c) et (d)). L'épaisseur nominale en sortie des éléments est de 320 nm. Il est intéressant de noter que dans le cas du 14 EMC, une forte expansion du jonc est constatée en sortie du canal. Cette expansion est également observée dans le cas du 13 EMC où l'épaisseur nominale des couches est de 640 nm.

La Figure 4-12(gauche) montre des images de phase acquises à différents endroits entre le centre (ligne noire en pointillé) et le bord de l'échantillon par AFM d'un film PMMA VM100 / PS 1340. Les images montrent la présence d'un certain nombre de couches rompues sous forme de nodules ou gouttelettes allongées. Il est possible de quantifier le nombre de couches rompues via le taux de rupture ou pourcentage de couches rompues :

$$\text{taux de rupture} = \frac{\text{nombre de couches rompues observées}}{\text{nombre total de couches observées}} \quad (4 - 20).$$

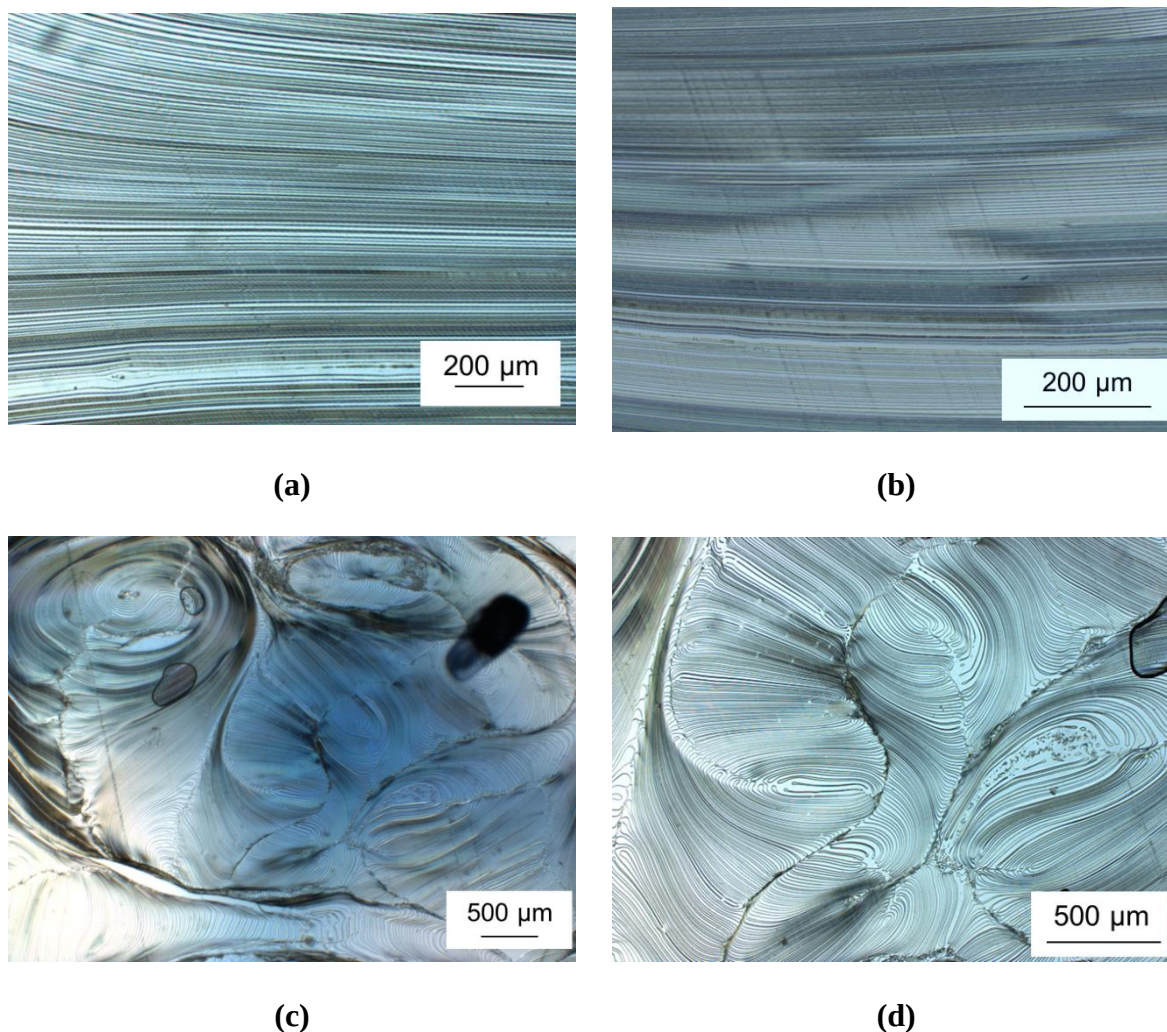


Figure 4-11. Images obtenues par microscopie optique de joncs PMMA VM100/PS 1340 : (a) 10 EMC 50/50 wt%, (b) 12 EMC 50/50 wt%, (c) et (d) 14 EMC 50/50 wt% à différents grossissements.

Le taux de couches rompues peut être calculé pour chaque image, représentative d'une zone de l'échantillon. Ainsi une cartographie des instabilités représentant le taux de rupture au sein de l'échantillon peut être établie (Figure 4-12(droite)). Les zones présentant les plus forts taux de rupture sont le centre et les bords du film.

Les phénomènes de rupture sont également constatés dès lors que l'ouverture de la filière est diminuée, comme l'illustrent les images de la Figure 4-13 (prises à différents endroits répartis régulièrement depuis le centre du film vers le bord). Ces ruptures sont localisées uniquement au bord du film, directement en contact avec la paroi et sont dûes à des taux de cisaillement importants aux parois. Ce résultat confirme le protocole expérimental indiqué au Chapitre 3, qui consiste à travailler avec une filière ouverte à son maximum afin de limiter l'apparition du phénomène de ruptures.

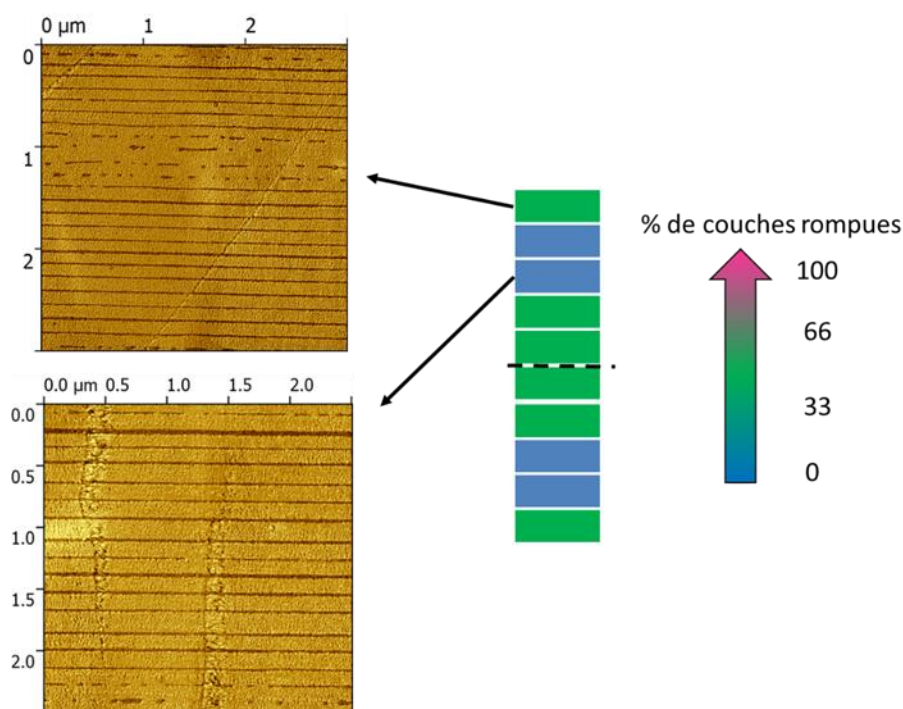


Figure 4-12. (gauche) Images de phase AFM prises selon la position indiquée par la flèche, (droite) cartographie des instabilités en fonction du pourcentage de couches rompues pour un film PMMA/PS de composition massique 90/10 avec 1024 couches et un taux d'étirage de 10 (la ligne noire en pointillée représente le centre du film).

Dû au caractère symétrique de l'action des éléments multiplicateurs de couches (en divisant la matière en deux parties égales et en les recombinaut par la suite), il est apparu intéressant de justifier si le film final présentait également ce caractère symétrique. Les images de phase obtenues et représentées sur la Figure 4-13 montrent que cette hypothèse est valable. En effet, on retrouve une structure instable sur les images en peau des deux côtés (taux de rupture et épaisseurs moyenne équivalentes). On fait donc l'hypothèse que l'étude sur une moitié de film permet alors d'avoir les informations sur l'ensemble du film par symétrie. Les résultats présentés dans la suite du manuscrit ne concerneront donc que l'analyse d'images acquises sur un demi-échantillon.

Il est possible de relier la présence de ces instabilités à l'aspect visuel du film. En effet, à faible taux d'étirage, un aspect argenté et iridescent des films et présentant un certain niveau de transparence a été constaté dans le cas des films ayant un taux de rupture inférieur à 20%. En revanche, pour des taux de rupture supérieur à 20%, les films perdent leur caractère transparent et deviennent opaques et blanchissent. En effet, d'un point de vue optique, la présence de ces discontinuités (équivalentes à des gouttes de PS dans une matrice de PMMA) crée des perturbations de la transmission de la lumière à travers le film. La couleur du film

apparaît alors comme un critère simple de qualification de la continuité des couches au sein de la structure multinancouche.

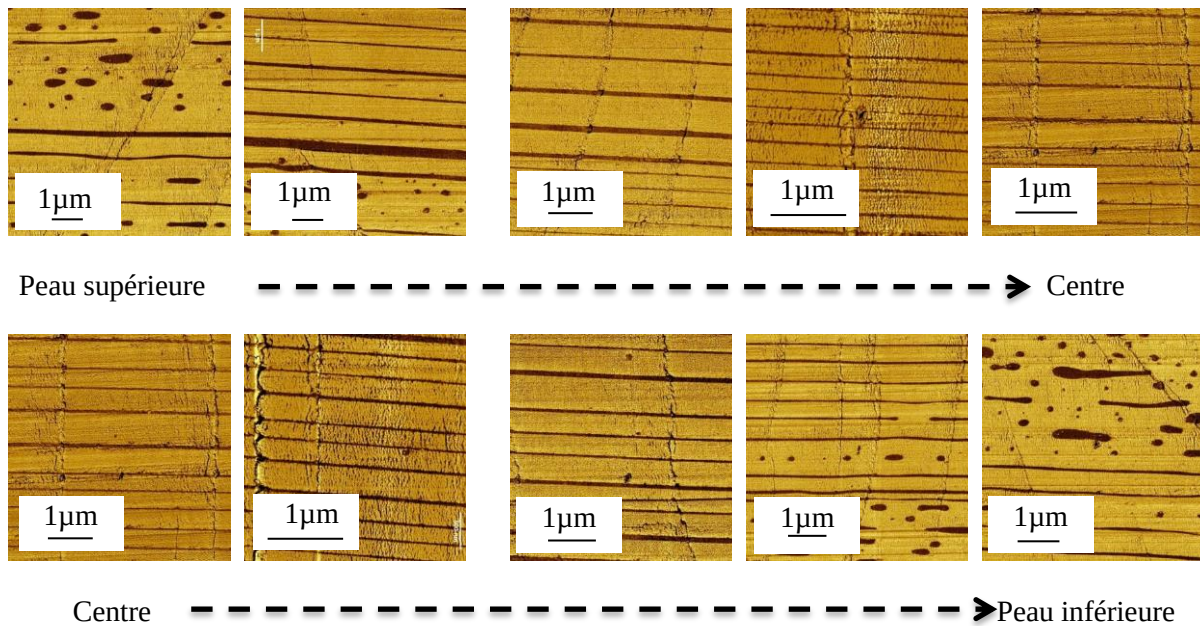


Figure 4-13. Vérification de l'hypothèse de symétrie ; les images sont prises à différents endroits répartis régulièrement.

3 Évaluation de la morphologie dans la direction longitudinale

Jusqu'à maintenant les films ont été caractérisés dans leur direction transverse, c'est-à-dire dans le sens perpendiculaire à l'écoulement. Les instabilités ne sont donc caractérisées que dans une seule direction. Afin de pouvoir avoir une idée de la morphologie des défauts observés en deux dimensions, des films multinancouches ont été caractérisés dans leur direction longitudinale, c'est-à-dire dans le sens parallèle à l'écoulement (voir partie 3 du Chapitre 2). Les épaisseurs de couches ont été mesurées sur les images de phase obtenues par AFM, d'après la procédure présentée dans le Chapitre 2, et un taux de rupture a également été calculé selon l'Équation (4-20). Les caractéristiques des films observés sont les suivantes :

- (A) : Composition massique : 90/10 %, 10 EMC, $Dr = 10$, $h_{nom} = 27$ nm,
- (B) : Composition massique : 90/10 %, 11 EMC, $Dr = 7$, $h_{nom} = 22$ nm.

Les distributions des films dans la direction transverse et longitudinale sont représentées sur la Figure 4-14. Les structures obtenues présentent des distributions d'épaisseurs identiques. Les valeurs moyennes expérimentales (h_{moyenne}), et les taux de ruptures sont similaires : dans le cas du film A, $h_{\text{moyenne}} = 28 \text{ nm}$ et 24 nm avec un taux de rupture de 7 et 13% dans la direction transverse et longitudinale, respectivement ; dans le cas du film B, $h_{\text{moyenne}} = 21 \text{ nm}$ et 18 nm avec un taux de rupture de 22 et 14% dans la direction transverse et longitudinale, respectivement. La mesure des épaisseurs dans les deux directions est donc équivalente. Dans la suite du manuscrit, la caractérisation des épaisseurs ainsi que la détermination du taux de couches rompues s'effectueront dans la direction transverse, sauf mention contraire.

La Figure 4-15 montre des images de phase obtenues dans la direction transverse et dans la direction longitudinale à l'écoulement de films multinancouches PMMA/PS. D'un point de vue morphologique, les couches rompues présentent le même type de morphologie sous forme de gouttes ou fines gouttelettes allongées. Cette morphologie observée dans les deux directions amène à penser que les couches se sont trouées et/ou déchirées, donnant naissance, lorsque les trous sont suffisamment grands à des gouttes/ nodules plutôt qu'à des structures fibrillaires ou lamellaires. La morphologie présente des analogies avec les morphologies observées lors du phénomène de démouillage dans les films minces de polymère. Ce phénomène de démouillage sera observé en détail dans le Chapitre 5.

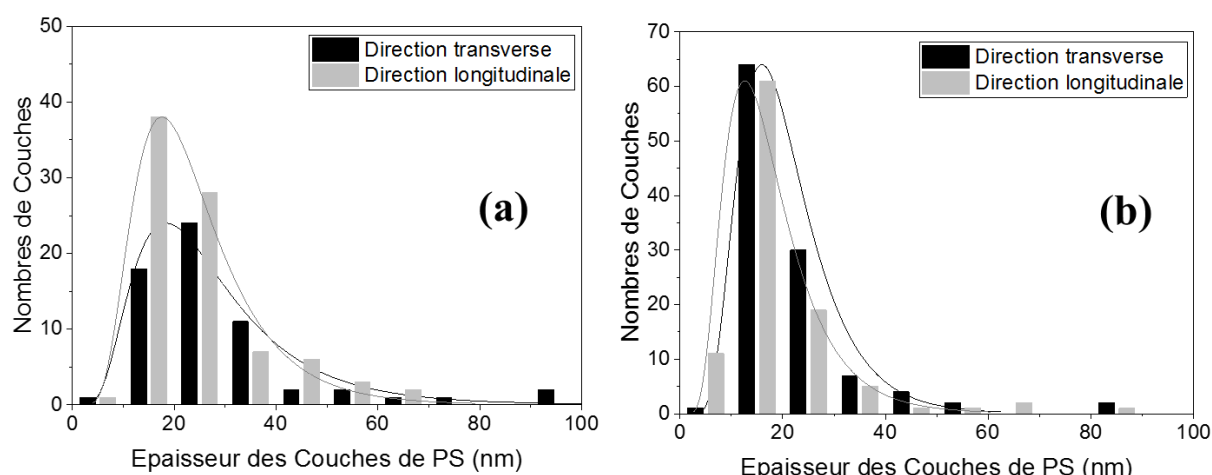


Figure 4-14. Distributions d'épaisseurs des couches de PS dans la direction transverse (noir) et longitudinale (gris) : (a) 10 EMC, 90/10 wt% et (b) 11 EMC, 90/10 wt%

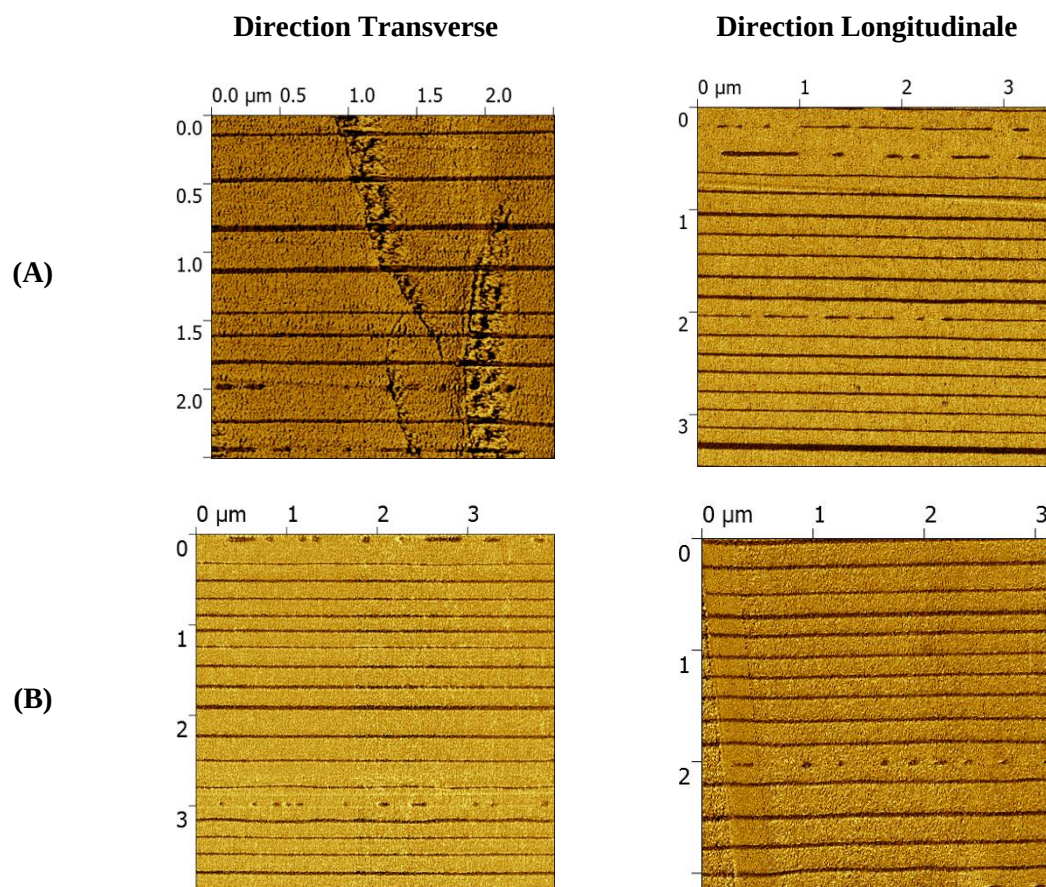


Figure 4-15. Images de phase AFM de films multinancouches PMMA/PS selon la direction transverse (gauche) et longitudinale (droite) : (A) 10 EMC, 90/10 wt% et (B) 11 EMC, 90/10 wt%

Chapitre 5

Existence d'une épaisseur critique dans les films coextrudés multinanocouches

Les résultats du Chapitre 3 ont montré l'effet de différents paramètres procédés et matériaux sur l'homogénéité des structures des films à l'échelle micrométrique et ainsi permis de déterminer les conditions pour obtenir les écoulements les plus stables à cette échelle. En se plaçant dans ces conditions stables, et en utilisant les méthodes et outils statistiques mis en place dans le Chapitre 4 pour la caractérisation des couches, l'objectif de ce chapitre est d'étudier la stabilité des couches à l'échelle nanométrique en faisant varier de manière systématique les autres paramètres procédés et de déterminer si, pour un couple donné de polymère, une épaisseur de couche critique peut être définie.

L'étude expérimentale, présentée en première partie du présent chapitre sous la forme d'un article, s'est basée sur des films polymères PMMA/PS obtenus avec le procédé de coextrusion multinanocouches et composés de 2049 à 16385 couches alternées dont les épaisseurs individuelles sont inférieures à la centaine de nanomètres. En modifiant la composition massique et/ou le taux d'étirage, les films ont été fabriqués dans le but d'atteindre des épaisseurs de couches les plus fines possibles, de l'ordre de la dizaine de nanomètres voire quelques nanomètres. Les films obtenus ont été caractérisés par microscopie à force atomique (AFM).

Les résultats montrent que les films dont les épaisseurs nominales de couches sont supérieures à 40 nm présentent une bonne adéquation entre l'épaisseur moyenne déterminée via l'analyse d'image et l'épaisseur nominale, ainsi qu'un très faible taux de couches rompues. Cependant, lorsque l'épaisseur visée est de l'ordre de la dizaine de nanomètres ou inférieure, le taux de rupture de couches augmente fortement. Ce résultat démontre l'existence d'une épaisseur critique de stabilité des couches, en dessous de laquelle les couches rompent, située autour de 10 nm pour le couple PS/PMMA. Cette épaisseur critique est atteinte quel que soit les paramètres du procédé pour un couple donné.

A la lumière de mécanismes déjà existants dans la coextrusion et dans les phénomènes de démouillage de films minces, des hypothèses sont avancées quant aux causes de ces ruptures et de l'existence de cette épaisseur critique. Il semble raisonnable de considérer que les phénomènes de rupture ne sont pas liés à des instabilités de type viscoélastique. En effet, les structures multicouches sont bien stables lorsque les épaisseurs de couches sont supérieures au micron, ce qui confirme que les écoulements sont stables. Nous suggérons que ces ruptures peuvent être provoquées par des instabilités interfaciales dominées par les forces de van der Waals, qui se développent lorsque le temps caractéristique de ces instabilités est comparable au temps caractéristique du procédé, pour de faibles épaisseurs de couches (typiquement inférieures à 40 nm).

Dans l'article qui forme la première partie de ce chapitre, nous n'avons pas pu faire varier le débit total ainsi que la taille des éléments multiplicateurs. Une campagne d'essais réalisée avec une autre ligne de coextrusion sur le couple PMMA/PS a permis d'apporter des éléments de réponses sur le rôle de ces paramètres et sera présentée dans la seconde partie de ce chapitre. Jusqu'à maintenant, l'étude s'est concentrée uniquement sur un couple « modèle », le couple PMMA/PS. Il apparaît alors intéressant de déterminer l'épaisseur critique pour un autre couple de polymères dans le but de conforter nos hypothèses quant aux phénomènes responsables des ruptures. Les premiers résultats de l'étude sur le couple PMMA/PC seront présentés dans la troisième partie.

SOMMAIRE

1	Existence d'une épaisseur de couche critique dans les films coextrudés multianocouches PS-PMMA	154
	Article 3: Existence of a critical layer thickness in PS-PMMA coextruded nanolayered films	154
	Abstract.....	154
1.1	Introduction	154
1.2	Materials and methods.....	157
1.2.1	Materials.....	157
1.2.2	Sample preparation	158
1.2.3	AFM	160
1.2.4	Image analysis	160
1.3	Results and discussion	162
1.3.1	Layer characterization	162
1.3.2	Discussion.....	165
1.4	Conclusion.....	175
	Acknowledgment	176
	Références.....	177
2	Étude du couple PS-PMMA sur une seconde ligne de coextrusion.....	184
3	Étude du couple PC-PMMA.....	187
3.1	Caractérisation des films obtenus	187
3.2	Analyse des courbes maîtresses	191

1 Existence d'une épaisseur de couche critique dans les films coextrudés multinanocouches PS-PMMA

Article 3: Existence of a critical layer thickness in PS-PMMA coextruded nanolayered films

Projet d'article (soumission prévue avant fin 2016)

Abstract

An experimental study was carried out to investigate the existence of a critical layer thickness in nanolayer co-extrusion, under which no continuous layers are observed. Polymer films containing thousands of layers of alternating polymers with individual layer thicknesses below 100 nm have been prepared by coextrusion through a series of layer multiplying elements. In this study, different films composed of alternating layers of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and polystyrene (PS), were fabricated with the aim to reach individual layer thicknesses as small as possible, varying the number of layers, the mass composition of both components and the final thickness of the film. Films were characterized by atomic force microscopy (AFM) and a statistical analysis was used to determine the distribution in layer thicknesses and the continuity of layers. Results point out the existence, for the PS/PMMA nanolayered system, of a critical layer thickness around 10 nm, below which the layers breakup. This critical layer thickness is reached regardless of the processing route, suggesting it might be dependent on material characteristics rather than process parameters.

1.1 Introduction

Nanostructured polymeric materials have shown unique properties arising from the combination of multi-scale effects (several mechanisms at different scales), geometrical confinement and interfacial effect [1]–[4]. The aim of current research activities is thus to develop new strategies to design such nanostructured materials with controlled architecture. In particular, nanolayered (or nanolaminated) structures have received significant attention due to

outstanding mechanical properties observed in natural biological systems like nacre [5]. To fabricate polymer-polymer nanolayered films, different strategies have been reported. A first one, based on a bottom-up approach, consists in non-covalent association of ultra-thin polymer films using molecular self-assembly as a fabrication tool: Langmuir-Blodgett films [6], [7] or layer-by-layer assembly [8], [9]. Still, those techniques suffer mainly from low-productivity. Another strategy, that could be assimilated to a top-down approach, consists in using industrial processes, slightly modified or optimized in order to better control the structure down to the nano-scale [10]. One of those structuring processes is the nanolayer coextrusion process, derived from classical coextrusion and capable to produce films with thousands of alternating thin layers of two polymers A and B, thus yielding individual layer thicknesses down to several nanometers [11]–[14].

Starting from two (AB) or 3 layers (ABA), this process, based on what was termed a forced-assembly concept (as opposed to the self-assembly of, for example, block copolymers) [15], has been originally developed in the 1970s by Dow Chemical USA [16] and used industrially to produce iridescent films. It has then been widely studied by Baer's group over the last twenty years [15], [17]. They have obtained films with improved macroscopic properties (mechanical [18], optical [19], [20], electrical [21], [22], gas barrier [23], [24]), explained by confinement and/or interfacial effects [25]. The process was also developed in our lab especially to control the architecture at the micro or nanoscale of multiphase polymer systems, like polymer blends [26], nanocomposites [27], [28] or triblock copolymers [29].

However, it has been observed in some cases that below a certain thickness, layers tend to lose their integrity, *i.e.* they break spontaneously during the process. This breakup phenomenon was observed with different polymer pairs and the layer continuity limit seems to be system dependent, for example, 5 nm thick continuous layers were obtained for polycarbonate (PC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) [30], but nothing thinner than 25 nm has been reported for polypropylene (PP) and polystyrene (PS) [31]. Worse, only layers thicker than 500 nm could be achieved for PP and PC [32].

It is clear that the destruction of the nanolayered structure can have severe consequences and strongly limits the potentiality of this innovative process. In particular, it may alter the final properties, as it was observed by Lin et al. [33] who have shown a barrier property loss for polypropylene (PP) / polyethylene oxide (PEO) nanolayer films attributed to layer breakup, occurring when PEO layer thickness was reduced below 25nm. It seems therefore of prime importance to better understand the mechanisms governing those layer breakups in order to

achieve a well-controlled route to design new nanolayered polymeric materials with enhanced properties.

Still, a comprehensive study of the conditions of apparition of these layer breakups at the nanoscale, as well as the physical mechanisms governing them, is lacking in the literature. Nevertheless, some studies dealing with the rupture of polymer thin sheets or interfacial instabilities between two coextruded polymer films may shed new light on our nanolayer breakup phenomenon. For example, those layer breakups may be the consequence of interfacial distortions (viscous encapsulation or secondary flows), mainly encountered when rheologically mismatched polymers are coextruded [34]–[37]. Similarly, interfacial instabilities initiated by a small perturbation at the interface of coextruded polymers that may be eventually amplified along the flow in the die [38]–[42], may also induce layer ruptures, especially when the layer thickness is small. Film ruptures quite similar to those obtained in nanolayer coextrusion have been observed by Macosko's group [43]–[45], when looking at the morphology development of polymer blends in industrial processes: during the initial stage, softened pellets are stretched and thin polymer sheets are created, that break up through hole formation. Those breakups are postulated to be driven by surface tension effects on the simple argument that they become dominant over the viscosity effects when small layer thicknesses are reached. Finally, studies on dewetting of thin spin-coated polymer films, deposited on solid substrates or another polymer film, have shown that long range forces (typically van der Waals forces) may become dominant with thicknesses below 100 nm [46]–[48]. Those attracting forces may possibly amplify small thermal fluctuations or defects leading to film rupture.

The aim of the present study was to track the layer breakups when reducing the individual layer thickness in nanolayered coextrusion process and to determine whether, for a given polymer pair, a critical layer thickness, *e.g.* a thickness below which layers break, can be defined. The effect of process and material parameters on layer continuity has thus been investigated. To avoid crystallization effects and interface diffusion, an immiscible glassy polymer pair, poly(methyl methacrylate) and polystyrene has been chosen for forced-assembly into nanolayers. Many films have been processed for which the thickness of the layers has been maximally reduced. Possible mechanisms of layer breakup are discussed.

1.2 Materials and methods

1.2.1 Materials

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) was graciously supplied by Altuglas International (Arkema) and is commercially available as Altuglas VM100 ($M_w = 139 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\bar{D}_M = 2.1$, density at $25^\circ\text{C} = 1.18 \text{ g/cm}^3$, density at $200^\circ\text{C} = 1.08 \text{ g/cm}^3$). Polystyrene (PS), commercially available as Crystal 1340, was provided by Total Petrochemical ($M_w = 245 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\bar{D}_M = 2.2$, density at $25^\circ\text{C} = 1.05 \text{ g/cm}^3$, density at $200^\circ\text{C} = 0.96 \text{ g/cm}^3$). Molecular weights and dispersity were determined by gel permeation chromatography (GPC) on a Waters 717+ instrument using PS standards for the PS and PMMA standards for the PMMA using THF (Alfa-Aesar, purity: 99%) as an eluent; density at 25°C was obtained from the supplier, density at extrusion temperature was measured using a fluid flow meter (Kayeness) according to ISO 1133. The glass transition of PMMA and PS were 95.4°C and 97.4°C , respectively, determined by differential scanning calorimetry on a Q10 instrument (ThermalAnalysis Instruments). This somewhat low value compared to typical PMMA T_g value ($\sim 105^\circ\text{C}$) may be due to processing agents added to the polymer grades, since VM100 is an injection grade with low MFI (see below). Nonetheless, the fact that these two values are very close insures simultaneous shrinkage upon cooling, minimizing the deformation of the multilayered structure.

The melt flow indexes (MFIs) of the polymers studied, as given by the suppliers according to ISO 1133, were 14.5 g/10 min at $230^\circ\text{C}/3.8 \text{ kg}$ for PMMA VM100 and 4 g/10 min at $200^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$ for PS 1340. Polymers have been selected to have a viscosity ratio close to one at the extrusion temperature (225°C) and in the shear rate range of coextrusion process, typically between 1 and 10 s^{-1} . Polymer melt rheological properties were measured at 225°C using an MCR 502 rheometer (Anton Paar) in plate/plate configuration, with a frequency sweep test (0.01 Hz to 100 Hz at 1% strain). Uniaxial extension tests of selected molten samples were performed using extensional viscosity fixture (EVF, TA Instruments) attached to a strain-controlled rheometer (ARES, TA Instruments) [49]. The $18 \times 10 \times 0.7 \text{ mm}^3$ rectangular specimens were prepared by hot-compression molding in the standard mold, provided by TA Instruments with the EVF, at 220°C and then left under 100 bars for 30 min to relax possible molecular orientation. Selected molten samples were uniaxially extended at 200°C . Hencky strain rate ($\dot{\epsilon}$), of 0.1 s^{-1} was applied. All rheological measurements were repeated at least three times for each sample, and their results were averaged.

Obtained values for PMMA and PS lead to a viscosity ratio ($\eta_{\text{PMMA}} / \eta_{\text{PS}}$) between 0.6 and 0.8 in the relevant shear rate range. These two materials showed also elasticity ratio relatively close to 1 ($G'_{\text{PMMA}} / G'_{\text{PS}}$ between 0.2 and 0.5) as shown by the storage modulus curves. Uniaxial extension tests showed both polymers have similar behavior under elongation, typical of linear polymers. Hence, during processing the nanolayered film will be uniformly stretched. All rheological curves are given in Supplementary Information (Appendix C). To avoid water uptake and bubbles in the final product, all materials were used under pellet forms and were dried under vacuum for 24h at 80°C prior to processing.

1.2.2 Sample preparation

PMMA/PS nanolayered films were manufactured using a multilayer coextrusion process. The system was composed of two 20-mm single-screw extruders, two melt gear pumps, a three-layer coextrusion feed-block (A-B-A), a layer multiplying elements assembly, an exit flat die and a thermally regulated chill roll. A schematic illustration is shown in Figure 5-1. The temperature of feed-block and multiplying die elements was set at 225 °C. Gear pumps enabled a control over the relative composition ratio of the two melt streams that are combined in the A-B-A feed-block. From the feed-block, the initial three-layer flow through a sequence of layer multiplying elements (LME). The melt is initially sliced vertically, and then the halves are spread horizontally to the original width and finally recombined while keeping the total thickness of the melt constant, hence doubling the number of layers and reducing the thickness of each layer by a factor of 2 with each layer multiplying element. A series of N elements lead to a film composed of $2^{N+1} + 1$ alternating layers, as shown in Figure 5-1. Here, 10 to 13 multiplying elements were used, giving films containing 2049, 4097, 8193 and 16385 layers. Finally, after passing through the last layer multiplying element, the melt went through a flat die, 150 mm wide and 2 mm thick. The exit die temperature was fixed at 200°C. At the die exit, the layered samples were stretched and quenched, using a water-cooled chill roll at a temperature of 95°C, and collected at different drawing speeds. In some cases, two sacrificial polyethylene (PE) skin layers were laminated at the die exit on both sides of the multilayer film, allowing reduction of the total thickness of the film without stretching.

Starting from an A-B-A initial configuration, the expected individual thickness of polymer B which will be named nominal thickness (h_{nom}) in the manuscript, can be calculated using Equation (5-1):

$$h_{\text{nomB}} = h_{\text{film}} \times \frac{\text{vol\% B}}{n_{\text{B layers}}} \quad (5-1),$$

with h_{film} the total thickness of the film, vol% B the volume fraction of polymer B in the film (determined via the weight compositions and densities at extrusion temperature), $n_{\text{B layers}}$ the number of B layers = 2^N with N the number of multiplying elements. The equation works similarly for polymer A (with vol% A, and $n_{\text{A layers}} = 2^N + 1$).

Looking at Equation (5-1), it appears that different ways are possible to decrease the individual layer thickness: increase the number of multiplying elements (which will increase the number of layers without changing the film thickness), or decrease the total film thickness or relative composition. Draw ratio (Dr) is defined as roll take-off speed divided by flow speed at the exit die. Hence, increasing the draw ratio and/or adding a skin layer (removed prior to characterizations) reduces the total film thickness, *e.g.* decreases the nominal thickness at a given number of layers and composition. Volume composition has been adjusted with gear pumps speed. The weight compositions (wt %) of multilayered PMMA/PS films studied were: 95/5, 90/10, 50/50, 10/90 and 5/95.

The total film thickness ranged from 3000 to 80 μm and the nominal PS and PMMA layer thicknesses were varied from 936 down to 2 nm and from 822 down to 2 nm, respectively. The complete list of PMMA/PS multilayer films investigated in this study can be found in Table C-1 (Supplementary Information, Appendix C).

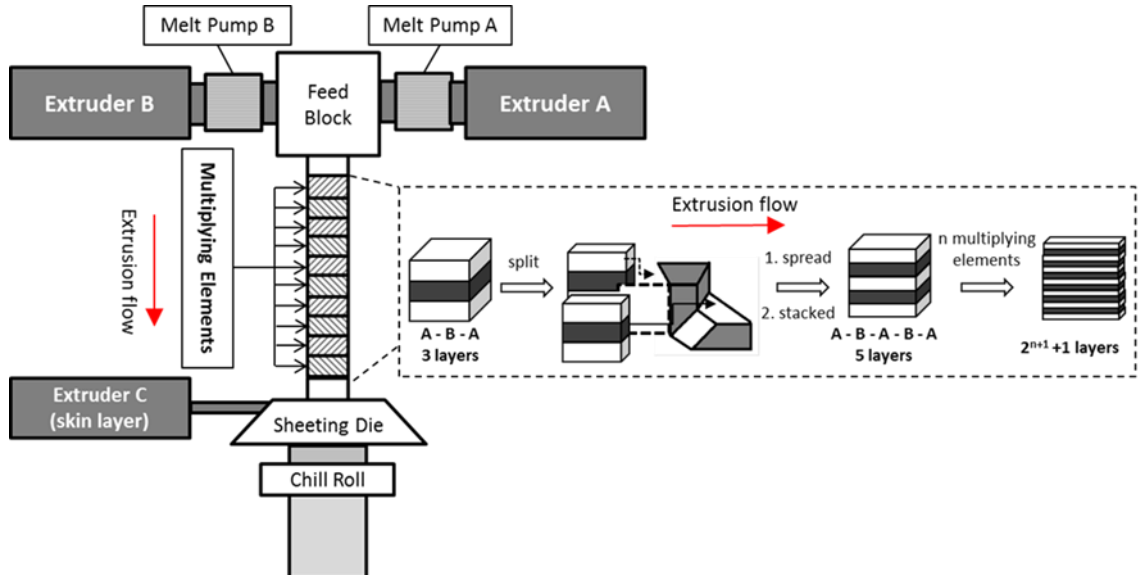


Figure 5-1. Principle of the multiplication of layers by the multilayer coextrusion process.

1.2.3 AFM

Atomic force microscopy (AFM) was used to determine layer thicknesses, integrity and uniformity of the films. Samples were cut from the center of the extruded films and sectioned perpendicular to their surface with an ultramicrotome 2088 UltratomeV(LKB) at a cutting speed of 1 mm/s. AFM images were obtained in tapping mode using a multimode microscope controlled by a Nanoscope V controller (Veeco), operated under ambient atmosphere. The tips (silicon, spring constant 40 N/m, oscillation frequency ca. 300 kHz) were obtained from BudgetSensors. The radius of curvature of the tips was less than 10 nm. A comparative study has been done with a thinner tip (radius of 2 nm) and results regarding layer thickness were the same (data now shown), so uncertainty of measurement due to the AFM tip size was considered negligible here. Phase, height and amplitude images were acquired simultaneously. AFM images were taken in the extrusion direction (see Figure 5-2). The thickness of layers was measured from the AFM phase images that most clearly revealed the layered film structure with sharp interfaces. On the obtained images, PS and PMMA appear in brown and gold color, respectively. For all the samples in the study, more than 200 layers were measured.

1.2.4 Image analysis

The thickness of layers was measured using the AFM images with the image analysis software Gwyddion. Through the software, a phase profile can be extracted showing the variation of phase degree. Each layer is represented by one peak on the profile. The thickness of each layer is determined according to an arbitrary procedure which consists in measuring the full width at half maximum height of the peak, as shown in Supplementary Information (Appendix C). This measurement method overestimates the value by including the external pixels in the measure. So for each value measured on the profile, the value of systematic error, *i.e.* the value of one pixel, was subtracted in order to improve accuracy. Based on the measured thicknesses, it was possible to obtain statistical information which is then used to compare layers from films obtained through different experimental conditions: the measured mean value (h_{mean}), the statistical distribution and the percentage of broken layers. The percentage of broken layers is equal to the number of observed broken layers divided by the total number of observed layers.

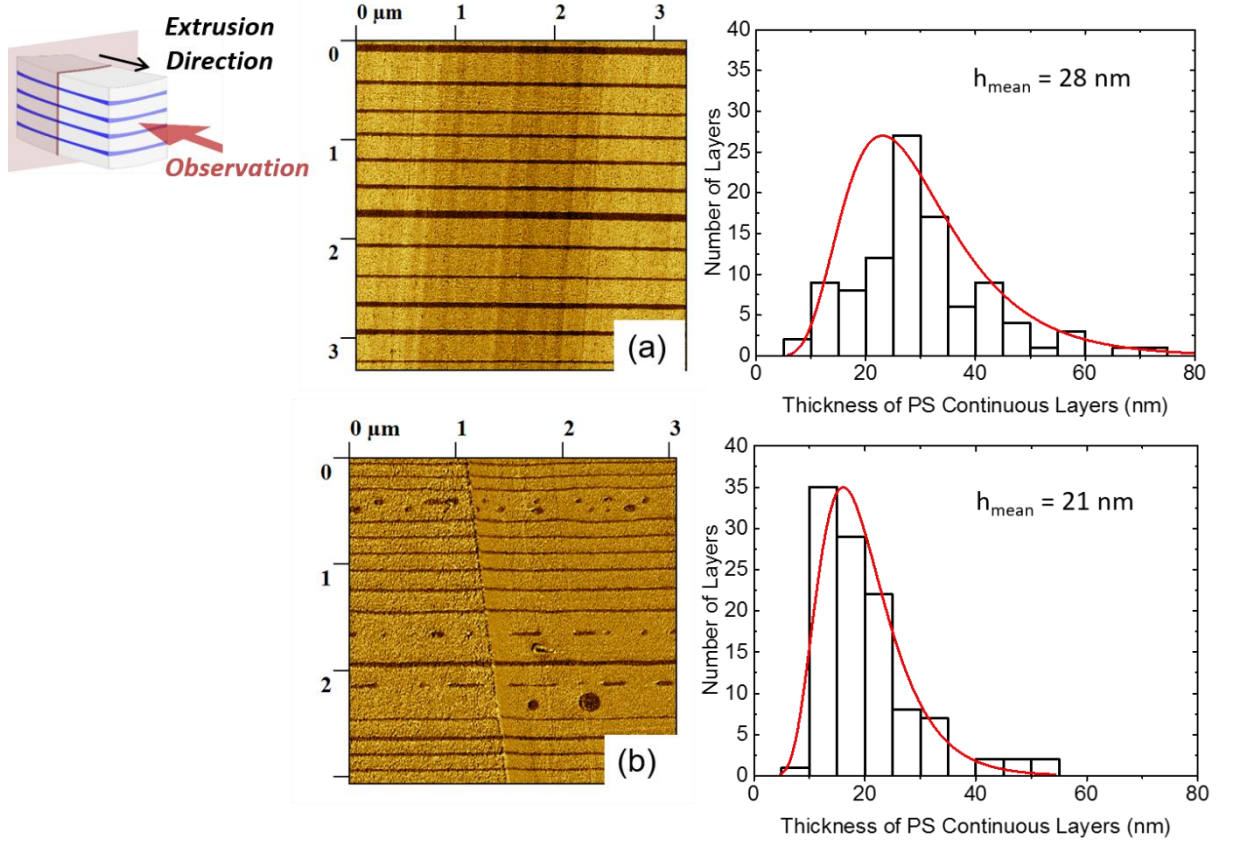


Figure 5-2. AFM phase images of PMMA/PS 90/10 wt% nanolayer films with: (a) 27 nm and (b) 22 nm nominal thickness of PS layers; as well as the associated distributions of PS layer thickness. The statistical distribution and in particular h_{mean} are determined only from the continuous layers. The red lines represent the lognormal distribution as a guide to the eye.

As the thickness of layers is expected in the range of tens of nanometers, *i.e.* a few pixels in terms of AFM imaging, it is critical to analyze all possible sources of error. These sources of error were studied extensively in our previous article [50] which we briefly summarize here. Various types of error can exist in this case: uncertainties of measurement, systematic error, and sampling error. The size of the AFM tip, AFM controller, image compression, and acquisition definition were considered as uncertainties of measurement. The manual threshold and layers measurement bias due to the operator were considered as systematic error. The sampling which depends on the size of the considered system, *i.e.* the total number of layers which will be measured, can be a source of error if the number of analyzed layers is too small. The resolution yields a pixel size between 20 nm and 4 nm depends on the film. Based on statistical parameters (K a statistical constant and γ the scaling-law exponent) determined in representative volume element study for PS layers [50], knowing the nominal value $\bar{Z}$, the number of realizations n , *i.e.* the number of performed AFM images, the size of the images L ,

it was possible to determine the relative error for each film ϵ_{rel} (Equation (5-2)). Calculations have shown that the sampling relative error for layers varied between 5% and 30%.

$$L = \left(\frac{4K}{\epsilon_{\text{rel}}^2 \bar{Z}^2 n} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (5-2).$$

1.3 Results and discussion

1.3.1 Layer characterization

Figure 5-2 shows phase images and statistical distributions of thickness of samples with $h_{\text{nom PS}} = 27$ and 24 nm. As represented in red lines, lognormal distribution curves have been overlay to the experimental data as a guideline. Note that mean thicknesses and standard deviations that will be discussed throughout the manuscript have been obtained using the experimental data and not the lognormal fits. In both samples displayed in Figure 5-2, the measured mean thickness (28 ± 18 and 21 ± 10 nm) is quite close to the nominal thickness (27 and 22 nm). For the film with $h_{\text{nom PS}} = 27$ nm, (Figure 5-2, top), it can be seen that the thickness of most of the layers is in the range 20–40 nm and the layers are continuous. Layers that were observed continuous on AFM micrographs were supposed to be continuous all along the width of the film. However, for the film with $h_{\text{nom PS}} = 22$ nm, (Figure 5-2, bottom), a layered structure with discontinuous and disrupted layers forming elongated droplets in the matrix is observed. Similar morphologies have been observed by Liu and coworkers [30] and have been attributed to a surface-tension-driven breakup. For this sample, the percentage of broken PS layers is equal to 22%. It is important to note that the statistical distribution and h_{mean} were determined based only on the continuous layers.

As presented previously, different processing routes are possible to achieve a desired final thickness. Figure 5-3(a) shows the effect of Dr (*i.e.* the total thickness of the films) and composition (weight ratio) on the thickness of continuous PS and PMMA layers, keeping the number of layers constant. Conversely, Figure 5-3(b) illustrates the effect of draw ratio and the number of layer multiplying elements on the thickness of continuous PS and PMMA layers, keeping the composition constant. On these figures, lines (solid and dashed dots) correspond to the nominal thickness h_{nom} for associated conditions, while points are measured mean value. Dashed dots lines represent conditions with skin layers. For clarity reasons, the standard deviations are not represented on these graphs, as the layer distributions will be discussed later on in the manuscript. As expected, a decrease in the thickness of individual layers is observed

when decreasing the total film thickness, increasing the number of layer multiplying elements or decreasing the percentage of the confined polymer. Figure 5-3 shows that for layer thicknesses over 20 nm, the experimentally measured thickness of the layers h_{mean} matches almost perfectly with targeted values h_{nom} . However, whatever processing conditions, the measured thicknesses (h_{mean}) deviate strongly from the nominal ones (h_{nom}), when decreasing the layer thickness below 20 nm. Moreover, no mean experimental thicknesses below 12 nm have been measured, as illustrated in Figure 5-3 (horizontal dotted line), which suggests the existence of a physical limit for the achievable thickness of layers obtained via nanolayer coextrusion for PS/PMMA and a possible tendency of layers to breakup at this critical thickness. Same trends were observed for PMMA layers (see Figure C4, Appendix C).

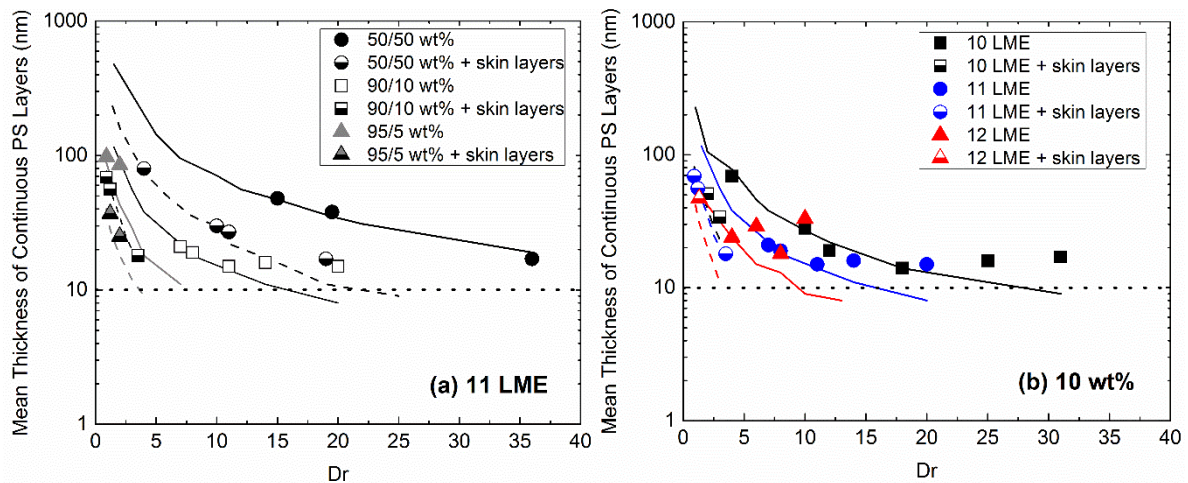


Figure 5-3. Mean thickness of continuous PS layers as a function of draw ratio: (a) with 11 LME and at different compositions; (b) with different numbers of LME and at fixed composition (10 wt%). Lines (solid and dashed) correspond to the nominal thickness for the associated conditions, while symbols are measured mean values. Dashed lines indicate the presence of skin layers. The horizontal dotted line indicates a mean thickness of 15 nm. For clarity reasons, the standard deviations are not represented.

In parallel, the percentage of broken PS layers for different Dr was measured and represented in Figure 5-4(a). As stated above, two main paths can be chosen to reach thicknesses in the 10 nm range: high stretching of thicker layers at the exit die, or high number of mixing elements that may be coupled with a low proportion of the confined polymer and/or the addition of a skin layer. In that case, stretching is not a necessary step. It appears that, regardless of the composition and the number of LME, layers become more and more discontinuous as Dr increases, *i.e.* the film thickness decreases. This result could account for a possible tendency of layers to breakup because of the stretching. But some conditions (high

number of multiplying elements and/or low volume fraction of one of the polymer) show high percentage ($> 50\%$) of broken at relatively low Dr (grey area in the figure). In consequence the film stretching induced by the chill roll is not the only step responsible for the layer breakup. If the experimental conditions are chosen to obtain low nominal thicknesses directly at the exit die (before stretching), the layers are already broken.

To relate more closely the amount of broken layers and the mean thickness, the statistical thickness distribution was studied for different draw ratios. For example, Figure 5-4(b) displays the statistical distribution for 10wt% of PS using 10 LME with draw ratio ranging from 4 to 31. We observe that, as already pointed out in Figure 5-3 for the mean thickness, the distribution shifts to lower thicknesses, when increasing the draw ratio, while the distributions are narrower. As Dr increases from 4 to 18, the mean thickness decreases from 69 nm to 14 nm while standard deviation decreases from 50 nm to 6 nm (*e.g.* the coefficient of variation decreases from 0.73 to 0.45). However, at high draw ratio ($Dr = 31$), the mean thicknesses and standard deviation start to increase again (17 nm and 8 nm respectively). We can also observe on the plot that the distributions lose their symmetry and become truncated. This is correlated to an increase in the percentage of broken layers when Dr increases (see Figure 5-4(a)). Both results tend to reveal the existence of a critical thickness value under which layers break up.

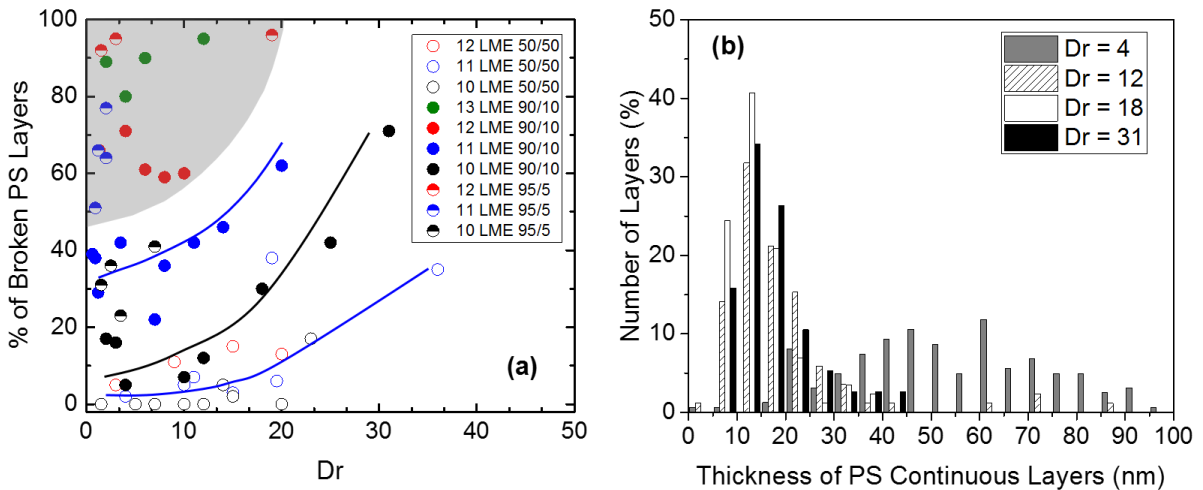


Figure 5-4. (a) Percentage of broken PS layers as a function of draw ratio for different numbers of LME and compositions; the color lines are guides to the eye; the grey area indicates a high percentage of broken layers at low draw ratio (b) Distribution of PS layer thickness for different draw ratios for a sample containing 10 wt% of PS, and with 10 LME (corresponding to the black circles in Figure 5-4(a)).

1.3.2 Discussion

Combining all the data, two master curves have been plotted as a function of the nominal thickness: the mean measured experimental thickness (Figure 5-5(a)) and the percentage of broken layers (Figure 5-5(b)). We chose not to plot the mean thickness when the associated % of broken layers is higher than 80%. These master curves allow to represent the results for all the processing routes and to reveal three distinct regions. In the first one, for $h_{\text{nom}} > 40$ nm, continuous layers can be obtained throughout the film (% broken layers less than 10%) following different processing routes, and a good match between nominal and measured layer thicknesses is achieved. In the second one, for $15 \text{ nm} < h_{\text{nom}} < 40$ nm, all the processing routes are not equivalent and a deviation between the experimental layer thicknesses and the nominal values may occur. Simultaneously, the percentage of broken layers increases in this region. Still for some optimized processing conditions, the deviation remains small and might even be negligible as well as the % of broken layers. However, in the third region, for $h_{\text{nom}} < 15$ nm, deviations from the nominal value become significant, and the measured value is always higher than the nominal one, independently on the processing conditions. This deviation is associated with an important percentage of broken layers: higher than 40% for all process conditions who lead to nominal thickness around 15 nm and higher than 60% for nominal thickness below 10 nm. For these last samples, whatever the processing route, it is difficult to achieve continuous layers of the polymers. Those results confirm the existence of a critical thickness below which the layers break up, related to a physical limit for continuous layers. The thinnest layers that were observed were 7 nm (see minimal values plotted in Figure 5-5(a)). Looking at a whole sample, no mean thicknesses lower than 12 nm could be achieved. It is then reasonable to define a critical thickness at around 10 nm for the PS/PMMA system. Same critical thickness is obtained when PS or PMMA was confined polymer.

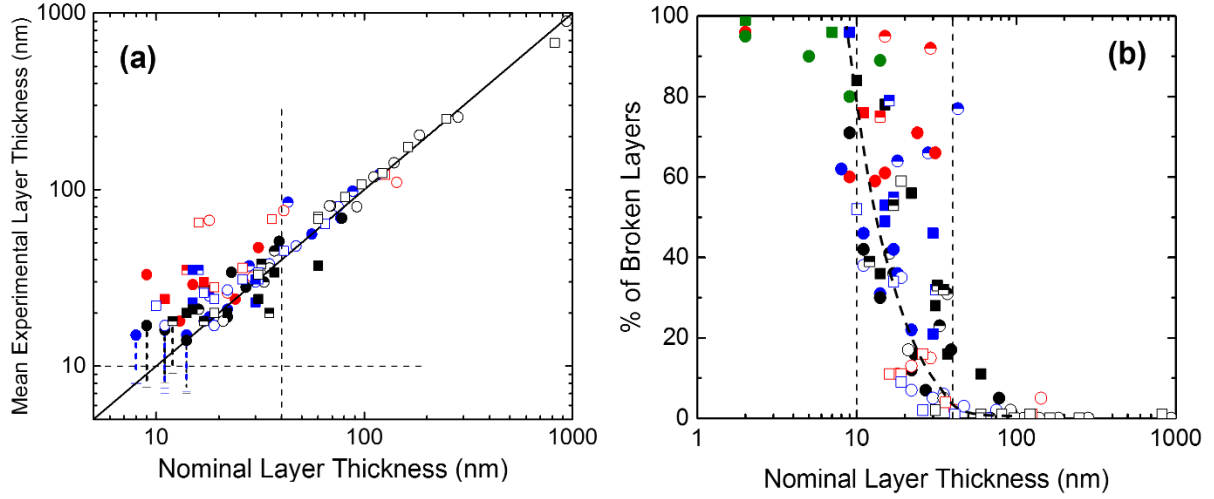


Figure 5-5. (a) Mean experimental layer thickness, and (b) percentage of broken layers, as a function of nominal layer thickness, for all processing conditions: PS (circles), PMMA (squares), 13 LME (green), 12 LME (red), 11 LME (blue), 10 LME (black), 50/50 wt% (empty), 90/10 wt% (full), 95/5 wt% (half). The thin solid line in Figure 5-5(a) is the 1-1 expectation (*i.e.* $h_{nom} = h_{mean}$), while the thick dashed line in Figure 5-5(b) is only a guide to the eye. The regions are delimited by horizontal and vertical thin dashed lines at 10 and 40 nm. The thinnest individual layers measured are indicated through the vertical dotted bars.

1.3.2.1 Possible mechanisms for the layer breakup

Let us now discuss the possible mechanisms for the layer breakup in the nanolayer coextrusion process. Due to the very low thickness of the layers, the observed ruptures may be the consequence of interfacial distortions and/or instabilities. Therefore, all the phenomena and parameters that may disturb the flatness and the stability of the interface should be considered in this discussion.

First, it is well known that stratified melt streams of non-Newtonian polymers in a channel or a die can flow non-uniformly or become unstable. For example, viscous encapsulation has been observed for mismatched viscosities [37], [51], [52]: the less viscous polymer tends to encapsulate the more viscous one during flow in a channel, to minimize viscous dissipation. Some authors [51], [53]–[55] have experimentally correlated those non-uniformities and instabilities with elasticity jumps at the interface. Therefore, viscosity and elasticity matching has thus been a basic rule in coextrusion process for a long time [37], [56]. Secondary flows, driven by second-normal stress difference ($N_2(\dot{\gamma}) = \sigma_{xx} - \sigma_{zz}$ where σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} are the components of the stress tensor), have been found to deform the interface in flows in non-axisymmetric channels, especially with polymers presenting a high level of viscoelasticity [57]–[60]. These secondary flows are observed even with identical polymers

extruded in each layer. A recent study [36] has shown that increasing the number of layers and reducing the wall friction in the channel reduce the magnitude of those secondary flows.

Second, many studies [39]–[41], [52], [61], [62], focused on interfacial instabilities in classical coextrusion, have observed the development and the growth or decay of periodic small perturbations at the interface between two coextruded polymers, pointing out the convective nature of these instabilities. They have shown that the instabilities are governed by parameters like thickness, elastic and viscosity ratios. Good agreement has generally been obtained with theoretical studies, based on linear stability analysis in viscoelastic flows [41], [55], [63]. Viscosity and elasticity jumps at the interface have again been found as destabilizing factors. The origin of the initial perturbation, scarcely discussed in the literature, can be manifold: noise generated by the extruders, flow rate inhomogeneity at the meeting point, elasticity jumps at the interface. In the case of the nanolayer coextrusion, additional cause can come from the strong stretching of polymer chains during repetitive flow in the layer multiplying elements, the converging and diverging geometries of which induce strong elongational deformations. We may assume that, if the stretching is too strong or leads to unbalanced elongated state of the chains of the two polymers, the interface may be destabilized.

Third, sheet breakups are observed in experimental studies focused on the morphology development in immiscible polymer blends [45], [64], [65]. A “sheeting mechanism” is proposed where shear flows induce the formation of sheets of one polymer in the other. It is suggested that when the thickness of those sheets reaches a certain value, interfacial stabilities occur and lead to breakup by hole formation. Still, no precise mechanism is proposed for those instabilities and in some cases, Rayleigh instabilities are erroneously invoked. Those last instabilities have been extensively studied both from an experimental and theoretical viewpoint [66]–[68], and are clearly due to the axisymmetric geometry of threads. Unfortunately, concerning instabilities in thin polymer sheets, no quantitative study aimed at determining the critical conditions of appearance of these interface-driven instabilities has been reported in the literature. This can be explained by the experimental difficulty to track the layer breakup in-situ. Nevertheless, it is worth mentioning two qualitative studies on the apparition of these holes in sheared thin film or pellet, tracked by in-situ observation with optical microscope [45] and light scattering [69].

Finally, many studies deal with the dewetting of polymer thin films deposited on immiscible polymer substrates in static conditions (no shear or elongation forces applied) [70]. It can be observed for example on thin PS films deposited on PMMA heated well above T_g [71].

Dewetting of thin films is related to the surface and interfacial tensions and it spontaneously happens if the spreading parameter defined as $S = \gamma_{\text{PMMA}} - (\gamma_{\text{PS}} + \gamma_{\text{PS/PMMA}})$ is negative. On a molecular level, for films presenting very low thicknesses (< 100 nm), different dewetting routes have been proposed depending on whether the initiation is extrinsic or intrinsic. In the first mechanism, termed nucleation, the presence of nuclei, such as dust particles or surface heterogeneities, creates defects that will grow into holes. In the second route, called spinodal dewetting by analogy with spinodal decomposition of incompatible liquids [47], [72], the mechanism has been proposed by Vrij [73] and Sheludko [74]: thermal fluctuations destabilize the interface and can be amplified, if this amplification occurs along with a reduction of the system's free energy, leading to the film rupture. Essentially two forces can modify this free energy: the capillarity (which tends to smoothen the interface) and dispersion interactions, typically van der Waals ones, acting on distances up to about 100 nm, and which are, depending on the system (nature of the polymer and of its environment) either attractive or repulsive.

The van der Waals forces can be integrated into the disjoining pressure given by:

$$\pi_{\text{vdW}} = \frac{-A_H}{6\pi h^3} \quad (5 - 3),$$

where A_H is the Hamaker constant which describes the interaction between interfaces.

In the nanolayered coextruded films, van der Waals forces between two layers of a similar polymer (for example PS) across a thin layer of the other polymer (for example PMMA) are attractive and can strongly destabilize the interface.

Following Sheludko [74], critical condition for the film rupture can be written balancing the two opposite forces described before: the stabilizing capillary force and destabilizing van der Waals force. The capillary force can be described by the local capillary pressure developed in the concavity of the disturbed surface and can be written:

$$P_c = \gamma h'' \sim \frac{\gamma a}{\lambda^2} \quad (5 - 4),$$

where γ is the interfacial tension, h the thickness of the film, a the amplitude of the instability and λ a characteristic wavelength of the instability.

Considering Equations (5-3) and (5-4), we obtain the following expression of a critical thickness:

$$P_c \sim \pi_{\text{vdW}} \Rightarrow h_c \sim \left(\frac{A_H \cdot \lambda^2}{3\pi\gamma} \right)^{1/4} \quad (5 - 5).$$

The characteristic wavelength λ remains an undetermined parameter, but can be, as a first approximation, chosen as the thickness of the film. In this case, Equation (5-6) writes:

$$h_c \sim \left(\frac{A_H}{3\pi\gamma} \right)^{1/2} \quad (5 - 6).$$

A more refined approach is to use for λ the wavelength of the thermal fluctuations which can be estimated as $(kT/\gamma)^{1/2}$. This leads to:

$$h_c \sim \left(\frac{A_H \cdot kT}{3\pi\gamma^2} \right)^{1/4} \quad (5 - 6 \text{ bis}).$$

In such a mechanism, the layer breakup occurs spontaneously, without any energy barrier. However, it may take a long time, depending on layer thickness: the thicker the films, the weaker the driving force and the longer the breaking time. When the critical thickness is reached, a characteristic rupture time of the film can be derived by balancing the viscous stress and the disjoining pressure:

$$\tau \sim \frac{\eta}{\pi_{\text{vdW}}} = \frac{6\pi\eta h_c^3}{A_H} \quad (5 - 7).$$

Moreover, under normal experimental conditions, nucleation is hard to avoid and as a corollary, spinodal dewetting hard to observe even for thicknesses where it should be the dominant dewetting process. It has been noted in a recent study that a trilayer spin-coated system (15 nm thick PS in between two 145 nm PMMA layers of similar viscosities) will favor this spinodal mechanism because the increase in roughness at both interfaces due to thermal fluctuations will occur at the same rate [76]. This trilayer system may be considered as a model system to understand nanolayered coextruded films, where in most cases thin layers are sandwiched in between two thicker layers of another polymer. This will be discussed in further details below.

1.3.2.2 Critical thickness for PS/PMMA nanolayered films

Let us now focus on the PS/PMMA nanolayered films and, in the light of the above proposed mechanisms, discuss what could explain the existence of a critical thickness and what could define its value.

In order to avoid viscoelastic interfacial distortions or instabilities, rheologically matched PS and PMMA have been chosen for this study (see rheological characterization of both polymers). Their relaxation time can be determined from the intersection of slopes at very low frequency of G' and G'' , and maximum relaxation times have been estimated at 0.4 sec

and 0.1 sec at 225 °C (temperature of the multiplying elements) and 1.2 sec and 0.6 sec at 200 °C (temperature of the die), for PS and PMMA respectively. In comparison, the residence time is around 3 s in a layer multiplying element and 20 s in the flat die for a typical flow rate of 3 kg/h. It can be thus assumed that chains arrive at the die exit mostly in the random coil conformation, which increases the stability of the flow. And indeed, this rheological matching ensured stable flows and flat (at the microscopic scale) interfaces even for submicronic layers, as it was observed in this study: 0% breakups can be achieved for layers with mean thicknesses as low as 30 - 50 nm with well-chosen experimental conditions (see Figure 5-5).

Coming back to the intrinsic value of this critical thickness, a basic idea is that it should be related to the size of the macromolecules. Indeed, using Kuhn length monomer values from Fetters [77], one can estimate for the PS used in this study, an end-to-end value $R_{PS} \approx 33$ nm, and for the PMMA $R_{PMMA} \approx 23$ nm. This is in both cases similar (though slightly bigger) to the obtained critical thickness ($h_c \sim 10$ nm). However, as stated above, this is assuming a random coil conformation which is certainly not the case for stretched films ($Dr > 1$), because of the simultaneous drawing and cooling of the films at the end of the extruders. Moreover, cooling being non uniform in the sample, polymer chains are certainly frozen in different elongated states depending on the layers (more elongated near the surface, more relaxed at the center). It can also be noted that stable PS nanolayers much thinner than that can be obtained using other techniques such as spin-coating even with higher molecular weights (down to 3 nm [72], or to 7 nm for stacked spin-coated layers [78]). In consequence, it is difficult to extend the analysis much further than this basic calculation, though it can be said that the typical dimension of the chain in the direction perpendicular to the stretching (*e.g.* in the thickness direction) is smaller than the previously calculated end-to-end distance in the random coil conformation. To obtain a better understanding of the relation between critical thickness and molecular weight, a simple experiment could be to test the same couple with different molecular weights. Unfortunately, as far as extrusion is concerned, the range of molecular weights that can be studied is fairly limited, because of the impact on the viscosities.

To calculate a critical thickness for our PS/PMMA system from Equation 5-6, we have to estimate the Hamaker constant, which is not an easy task, especially in stratified systems where many mutual interactions have to be considered. Some values can be found in the literature for PS/PMMA bilayer system deposited on a solid substrate and cover several orders of magnitude, between 10^{-18} and 10^{-21} J/m², depending on the method used to estimate it and the environment of the multilayer system [76], [79]. Considering the value proposed by de Silva

et al., $A_{H \text{ PS/PMMA/PS}} = 2.10^{-18} \text{ J/m}^2$ assuming no slip conditions, we obtain a value of 10 nm for critical thickness using Equation 5-6, and 5 nm using Equation 5-6 bis, which is in good agreement with our experimental results (Figure 5-5). If lower values of Hamaker constant are considered, the critical thickness is $\sim 1 \text{ nm}$.

Figure 5-5 shows as well that, when the nominal thickness is comprised between 15 and 40 nm, layer break up can, depending on the processing routes, considerably increase. This can be explained by the fact that, when the thickness distribution is rather large, some layers will break even if the mean thickness value is much higher than the critical thickness. Besides, it is worth mentioning that, in this thickness range, the characteristic time scale for the instabilities driven by dispersive forces becomes of the same order of magnitude as the residence time in the different sections of the process. Using Equation (5-7), breakup time can be estimated on the order of 1 h for $h = 100 \text{ nm}$, but decreases to 35 s for 40 nm (and is less than 1s for $h < 20 \text{ nm}$), which is similar to the residence time in different sections of the process (the total mean residence time being around 1 minute). Finally, we should note that due to the expected presence of impurities in such a process, it is highly probable that nucleated dewetting could occur at higher thicknesses than the critical one.

Another approach based on the previous discussion consists in studying the stability and dewetting of PS-PMMA multilayer assembly in quiescent conditions. In a recent article [80], we studied such dewetting in a model three layer system (a thin PS film in between two thicker PMMA sheets) simply heated at given temperature above the glass transitions of the thin films. Though we did not study the dewetting mechanism in itself, we showed that the dewetting kinetics is quite different from what happens in the classical case of deposited thin film. It is well captured by a simple model balancing capillary and viscous forces (*e.g.* $v \sim \gamma/\eta$ where v is the dewetting speed in the thin film and η the viscosity of the surrounding matrix, PMMA in that case). It should be noted that this dewetting kinetics does not depend on the film thickness, and can be seen even on relatively “thick” films ($h > 200 \text{ nm}$). We also showed that at temperatures such as the extrusion temperature of the present study (225°C), dewetting occurs almost instantaneously: within seconds, holes having micrometric diameters can be seen in the PS film. This is a very different scenario from what has been observed in the present study (see for example Figure 5-3), where films with thousands of individual thicknesses as low as 40 nm can be produced despite the fact that the total processing time at 225°C is on the order of a minute. We suggested that high shear rates occurring during the extrusion may actually stabilize the layers. This stabilization may be due to a lowering of the thermal fluctuations amplitude

under shear flow, as was shown recently by Bickel et al [81]. Similar stabilization of interfacial instabilities have already been reported, either on Rayleigh instabilities in polymer threads or van der Waals driven dewetting in two layer thin liquids [82]. Current investigations are on their way to confirm this hypothesis.

1.3.2.3 Comparison with literature data

The breakup phenomenon in nanolayer coextrusion was also observed with different polymer pairs and appears at different thicknesses, as indicated in Table 5-1. It is important to note that in these articles no systematic study has been performed to ensure that these thickness values were minimal independently of the experimental conditions. Still, as a first approximation, it is possible to consider such values as critical thicknesses for the considered pair.

As discussed previously, the Hamaker constant may vary significantly depending on the model chosen to estimate it. Moreover, data for polymer/polymer interactions are not easily found in the literature. However, molecular interactions can also be discussed through the Flory-Huggins interaction parameter χ which values for many blends have been estimated or measured. χ is also related to the size of the interphase in immiscible blends (*e.g.* the region of small size ($\sim$ nm) located at the interface, where the polymers are actually “blended” with each other on a scale of a few monomer units) and to a more macroscopic physical parameter discussed above, the interfacial tension.

These relations were first obtained by Helfand using a model based on random walk statistics to estimate both the interphase and the interfacial tension for polymer blends. Using a first order approximation, we may write [83], [84] :

$$w \approx \frac{2b}{\sqrt{6\chi}} \quad (5 - 8),$$

and

$$\gamma = \frac{kT}{b^2} \left(\frac{\chi}{6} \right)^{1/2} \quad (5 - 9),$$

b being the Kuhn monomer length which is the effective bond length taking into account local chemical structure, such as chain stiffness induced by the side groups [85].

Though the equations are fairly simple, it should be noted that the experimental or calculated determination of these parameters, whether w , χ or γ leads to uncertainties since all

these quantities are small (a few nanometers for w , typically between 10^{-3} - 10^{-1} for χ and usually a few mJ/m^2 for γ) [86].

As can be seen from partial data that could be obtained in the literature for these polymer pairs, no clear trend can be deduced as far as interfacial tension or interaction parameter are concerned, in relation with the value of the critical thickness.

PS/PMMA has been a widely studied pair since the 80s. At 225°C , it can be assumed χ is close to 0.037 (some dispersion can be found in the literature data [86]). The interphase has also been measured around 5 nm [95]. The interfacial tension has been determined for this blend by Wu [87]. At 225°C , it is close to 0.55 mJ/m^2 . All these experimental values are conveniently consistent with each other when using Equations 5-8 and 5-9.

PC/PMMA is amongst the polymer pairs most used in nanolayer coextrusion ([96]–[98]). It appears lower thicknesses can be obtained for this pair than for PS/PMMA. In one of the first study on this system with a 50/50 %vol [96], it was claimed that below nominal thicknesses of 12 nm for the layers, which was estimated as the typical size of the interphase by the authors, a “new interphase material” can be obtained. Indeed no individual layers can be observed and measured for $h_{\text{nom}} < 20 \text{ nm}$. Blurring of the image is attributed to the presence of the interphase having a similar size than the layers which is lowering the contrast. In a subsequent article [30], layers breakups are shown for nominal thicknesses below 5 nm. However, in a more recent article, layers having 12 nm nominal thicknesses are shown on AFM images presenting very good contrast [89].

The Flory parameter for PC/PMMA is slightly lower at processing temperature (it has been measured in the 0.02-0.04 range at 250°C). The interphase of PC/PMMA that can be calculated through Equation 5-6 (PC being a flexible polymer is similar (4-6 nm) [99], than for PS/PMMA). Note that Liu et al used solubility parameters to determine χ and the interphase which they estimated at 12 nm, but this method seems highly unreliable [86]. Nonetheless, the available experimental data may still indicate a better compatibility of this blend compared to PS/PMMA. By looking simply at the chemical structure of these polymers, one can assume that PC and PMMA have stronger chemical affinities than PS and PMMA (“like likes like”). All this could explain the lower critical thickness observed, but because the values discussed are indeed very close to each other, it is hard to be conclusive. Moreover, HDPE/PS which appears to be a very incompatible blend when looking at the interfacial tension values or chemical structures, also results in lower critical thicknesses than PS/PMMA. In this case, crystallization

of HDPE, and its kinetics, also certainly plays a role. In consequence, a direct correlation between compatibility related parameters and critical thickness appears then difficult to obtain.

A more macroscopic quantity that could take into account the “compatibility” between immiscible polymers, both at a physical level (interfacial tension) and at a chemical level (molecular interactions between polymers such as hydrogen bonds, van der Waals interactions...) is the interfacial adhesion. The critical fracture toughness (G_{Ic}) has been measured for a bilayer of PS-PMMA by Brown [100] around 12 J/m^2 . This is very weak, typical of values obtained for highly immiscible polymer pairs. A slightly higher value has been obtained by Liu et al. on multilayer films with relatively thick layers ($\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$) [97], around 45 mJ/m^2 . On 20 layers films of PS/PMMA, Macosko et al [101] measured the fracture toughness between each layer. They obtained values below 12 J/m^2 with a minimum at 4 J/m^2 for the layers nearest to the surface of the film. It was attributed to interfacial slip between the layers due to the flow in the extruders.

When a thick interface and good compatibility exist within a blend, the interface fractures through crazing, and the fracture energy can achieve order of hundreds of J/m^2 . For PC/PMMA, fracture energy has been measured as high as 1000 J/m^2 by Baer et al on multilayer films with relatively thick ($\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$) layers [12]. However, further generalization remains again difficult since, for example, PP/PS and PC/PS display very different behaviors as far as stability of the layers is concerned while in both cases the compatibility is supposed to be very poor (though no values can be found in the literature for the fracture energy).

To conclude, except for PP/PC (which may be simply explained by far from optimized processing conditions), all polymer pairs studied lead to similar critical thicknesses, in the range of 10 nm . Looking at the model for rupture mechanism, this is not surprising as for all these polymers, dispersive forces should be of similar intensities. To test further this hypothesis, polymer pairs with one polymer presenting stronger intermolecular forces, *e.g.* highly polar, should be tested.

Table 5-1. Molecular characteristics and critical layer thickness for polymer-polymer nanolayered coextruded.

Polymer pair	Confined polymer	Minimal layer thickness	Interaction parameter	Interfacial tension
PS / PMMA	PS	15 nm	0.037 at 225°C [86]	0.55 mJ/m ² [87]; 0,564 ± 0.5 mJ/m ² [88] at 225 °C
	PMMA	15 nm		
PP / PC	PP	500 nm [32]	-	-
PC / PMMA	PC	12 nm [89]	0.039 ± 0.004 at 250 °C [90]; 0.017 [91]	1.44 mJ/m ² at 240 °C
	PMMA	5 nm [30]		
HDPE / PS	HDPE	10 nm [92]	-	4 mJ/m ² ^a
PC / PET	PET	10 nm [93]	-	-
PP / PEO	PEO	25 nm [33]	-	-
PP / PS	PP	25 nm [31]	-	1.4 - 4 mJ/m ² at 215°C [94]
	PS	25 nm [31]		

^a: extrapolated with linear fit from [88]

1.4 Conclusion

Morphology and layer thicknesses of nanolayered PMMA/PS polymer films processed by nanolayer coextrusion have been evaluated by means of atomic force microscopy and image analysis. Number of LME, mass composition and total thickness of the films were varied to obtain nanolayered films, with nominal thicknesses of individual layers ranging from microns down to few nanometers. Results revealed that the films having individual nominal thicknesses down to 40 nm can be successfully obtained *i.e.* with continuous layers, presenting a mean experimental thickness matching the nominal one, and no layer breakups. Depending on the processing route, below 40 nm, the mean experimental thickness deviates from the nominal one, along with an increase of the percentage of broken layers. Finally, no films with mean experimental thicknesses below 10 nm have been obtained. This was related to the existence of a critical breakup thickness, located for PMMA / PS multilayers at around 10 nm.

We suggested that the layer breakup phenomenon in this coextrusion process is due to interfacial instabilities driven by van der Waals forces. The thicknesses of the layers we can

reach with this process are so small that dispersive forces between two layers composed of the same polymer cannot be neglected (typically below 100 nm). These long range attractive forces will amplify small disturbances of the interface (like thermal fluctuations) leading, after a characteristic time, to layer breakup. We estimated this characteristic breakup time to be similar to the typical processing time for thicknesses around 40 nm.

Acknowledgment

The authors would like to gratefully acknowledge financial support from the French government agency ADEME and Région Aquitaine through the ISOCEL research project. The authors would also like to thank S. Devisme, F. Restagno and T. Salez for fruitful discussions.

Références

- [1] I. A. Aksay, *Hierarchically Structured Materials*: Boston, Massachusetts, U.S.A.: Materials Research Society, 1992.
- [2] E. Baer, A. Hiltner, and D. Jarus, "Relationship of hierarchical structure to mechanical properties," *Macromol. Symp.*, vol. 147, no. I 999, pp. 37–61, 1999.
- [3] J. Kastelic, I. Palley, and E. Baer, "A structural mechanical model for tendon crimping," *J. Biomech.*, vol. 13, no. 10, pp. 887–893, 1980.
- [4] J. Sun and B. Bhushan, "Hierarchical structure and mechanical properties of nacre: a review," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 20, p. 7617, 2012.
- [5] D. F. Schmidt, "Nanolaminates – Bioinspired and beyond," *Mater. Lett.*, vol. 108, pp. 328–335, Oct. 2013.
- [6] K. B. Blodgett and I. Langmuir, "Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties," *Phys. Rev.*, vol. 51, no. 11, pp. 964–982, Jun. 1937.
- [7] J. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnaes, and D. Schwartz, "Langmuir-Blodgett films," *Science (80-.)*, vol. 263, no. 5154, pp. 1726–1733, Mar. 1994.
- [8] G. Decher and J.-D. Hong, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces," *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.*, vol. 46, no. 1, pp. 321–327, Jun. 1991.
- [9] G. Decher and J. D. Hong, "Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: II. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles and Polyelectrolytes on Charged Surfaces," *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 95, no. 11, pp. 1430–1434, Nov. 1991.
- [10] K. Wang, F. Chen, Z. Li, and Q. Fu, "Control of the hierarchical structure of polymer articles via 'structuring' processing," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 891–920, May 2014.
- [11] E. Baer, A. Hiltner, and H. Keith, "Hierarchical structure in polymeric materials," *Science (80-.)*, vol. 235, no. 4792, pp. 1015–1022, Feb. 1987.
- [12] J. Kerns, A. Hsieh, A. Hiltner, and E. Baer, "Comparison of irreversible deformation and yielding in microlayers of polycarbonate with poly(methylmethacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 7, pp. 1545–1557, 2000.
- [13] C. D. Mueller, S. Nazarenko, T. Ebeling, T. L. Schuman, A. Hiltner, and E. Baer, "Novel structures by microlayer coextrusion? talc-filled PP, PC/SAN, and HDPE/LLDPE," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 355–362, Feb. 1997.
- [14] C. Mueller, V. Topolkaraev, D. Soerens, A. Hiltner, and E. Baer, "Breathable polymer films produced by the microlayer coextrusion process," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 78, no. 4, pp. 816–828, Oct. 2000.
- [15] M. Ponting, A. Hiltner, and E. Baer, "Polymer Nanostructures by Forced Assembly: Process, Structure, and Properties," *Macromol. Symp.*, vol. 294, no. 1, pp. 19–32, Aug. 2010.
- [16] W. J. Schrenk, "Method For Multilayer Coextrusion," 3,773,882, 1973.

- [17] J. M. Carr, D. S. Langhe, M. T. Ponting, A. Hiltner, and E. Baer, "Confined crystallization in polymer nanolayered films: A review," *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 10, pp. 1326–1350, 2012.
- [18] J. Kerns, A. Hsieh, A. Hiltner, and E. Baer, "Mechanical behavior of polymer microlayers," *Macromol. Symp.*, vol. 147, no. 1, pp. 15–25, Dec. 1999.
- [19] T. Kazmierczak, H. Song, A. Hiltner, and E. Baer, "Polymeric One-Dimensional Photonic Crystals by Continuous Coextrusion," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 28, no. 23, pp. 2210–2216, Oct. 2007.
- [20] Y. Jin, H. Tai, A. Hiltner, E. Baer, and J. S. Shirk, "New class of bioinspired lenses with a gradient refractive index," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 3, pp. 1834–1841, Feb. 2007.
- [21] S. Nazarenko, A. Hiltner, and E. Baer, "Polymer microlayer structures with anisotropic conductivity," *J. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 7, pp. 1461–1470, 1999.
- [22] M. Mackey, A. Hiltner, E. Baer, L. Flandin, M. a Wolak, and J. S. Shirk, "Enhanced breakdown strength of multilayered films fabricated by forced assembly microlayer coextrusion," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 17, p. 175304, Sep. 2009.
- [23] V. V. Pethe, H. P. Wang, A. Hiltner, E. Baer, and B. D. Freeman, "Oxygen and carbon dioxide permeability of EAA/PEO blends and microlayers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 110, no. 3, pp. 1411–1419, Nov. 2008.
- [24] H. Wang, J. K. Keum, A. Hiltner, E. Baer, B. Freeman, A. Rozanski, and A. Galeski, "Confined Crystallization of Polyethylene Oxide in Nanolayer Assemblies," *Science (80-.)*, vol. 323, no. 5915, pp. 757–760, Feb. 2009.
- [25] R. Y. F. Liu, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, and E. Baer, "Interphase Materials by Forced Assembly of Glassy Polymers," *Macromolecules*, vol. 37, no. 18, pp. 6972–6979, Sep. 2004.
- [26] M. Boufarguine, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, and C. Sollogoub, "PLA/PHBV Films with Improved Mechanical and Gas Barrier Properties," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 298, no. 10, p. n/a-n/a, Dec. 2012.
- [27] G. Miquelard-Garnier, A. Guinault, D. Fromonteil, S. Delalande, and C. Sollogoub, "Dispersion of carbon nanotubes in polypropylene via multilayer coextrusion: Influence on the mechanical properties," *Polymer*, vol. 54, no. 16, pp. 4290–4297, Jul. 2013.
- [28] X. Li, G. B. McKenna, G. Miquelard-Garnier, A. Guinault, C. Sollogoub, G. Regnier, and A. Rozanski, "Forced assembly by multilayer coextrusion to create oriented graphene reinforced polymer nanocomposites," *Polymer*, vol. 55, no. 1, pp. 248–257, Jan. 2014.
- [29] S. Roland, G. Miquelard-Garnier, M. Gervais, A. Guinault, and C. Sollogoub, "Controlling the order of triblock copolymer via confinement induced by forced self-assembly," *Mater. Today Commun.*, vol. 6, pp. 37–43, Mar. 2016.
- [30] R. Y. F. Liu, A. P. Ranade, H. P. Wang, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, and E. Baer, "Forced Assembly of Polymer Nanolayers Thinner Than the Interphase," *Macromolecules*, vol. 38, no. 26, pp. 10721–10727, Dec. 2005.
- [31] S. Scholtyssek, R. Adhikari, V. Seydewitz, G. H. Michler, E. Baer, and A. Hiltner, "Evaluation of Morphology and Deformation Micromechanisms in Multilayered PP/PS Films: An Electron Microscopy

- Study,” *Macromol. Symp.*, vol. 294, no. 1, pp. 33–44, Aug. 2010.
- [32] K. Ho, J. S. Lee, N. Viriyabanthorn, C. Sung, C. M. F. Barry, and J. L. Mead, “Interfacial instabilities in Multilayer Extrusion,” in *Nanotechnology Conference and Trade Show (Nanotech 2004)*, 2004, vol. 3, pp. 468–471.
- [33] Y. Lin, A. Hiltner, and E. Baer, “A new method for achieving nanoscale reinforcement of biaxially oriented polypropylene film,” *Polymer*, vol. 51, no. 18, pp. 4218–4224, Aug. 2010.
- [34] J. L. White and B. Lee, “Theory of Interface Distortion in Stratified Two-Phase Flow,” *Trans. Soc. Rheol.*, vol. 19, no. 3, p. 457, 1975.
- [35] C. D. Han, *Multiphase Flow in Polymer Processing*. New York: Academic Press, 1981.
- [36] B. A. Huntington, E. Chabert, S. Rahal, J. Patz, J. Silva, P. Harris, J. Maia, and R. T. Bonnecaze, “Distortion of Interfaces in a Multilayer Polymer Co-extrusion Feedblock,” *Int. Polym. Process.*, vol. 28, no. 3, pp. 274–280, Jul. 2013.
- [37] J. Dooley and L. Rudolph, “Viscous and Elastic Effects in Polymer Coextrusion,” *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 19, no. 2, pp. 111–122, Apr. 2003.
- [38] G. M. Wilson and B. Khomami, “An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part I. Incompatible polymer systems,” *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 45, no. 3, pp. 355–384, 1992.
- [39] G. M. Wilson and B. Khomami, “An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part II. Elastic and nonlinear effects in incompatible polymer systems,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 37, no. 2, p. 315, Mar. 1993.
- [40] G. M. Wilson and B. Khomami, “An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. III. Compatible polymer systems,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 37, no. 2, p. 341, Mar. 1993.
- [41] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, and J.-F. Agassant, “Convective linear stability analysis of two-layer coextrusion flow for molten polymers,” *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 121, no. 1, pp. 41–53, Aug. 2004.
- [42] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, and A. Fortin, “Convective Instabilities in the Coextrusion Process,” *Int. Polym. Process.*, vol. 16, no. 2, pp. 192–197, May 2001.
- [43] C. E. Scott and C. W. Macosko, “Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending,” *Polym. Bull.*, vol. 26, no. 3, pp. 341–348, Aug. 1991.
- [44] U. Sundararaj, C. W. Macosko, R. J. Rolando, and H. T. Chan, “Morphology development in polymer blends,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 32, no. 24, pp. 1814–1823, Dec. 1992.
- [45] U. Sundararaj, Y. Dori, and C. W. Macosko, “Sheet formation in immiscible polymer blends: model experiments on initial blend morphology,” *Polymer*, vol. 36, no. 10, pp. 1957–1968, 1995.
- [46] G. Reiter, “Dewetting of thin polymer films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 1, pp. 75–78, Jan. 1992.
- [47] F. Brochard Wyart, P. Martin, and C. Redon, “Liquid/liquid dewetting,” *Langmuir*, vol. 9, no. 12, pp. 3682–3690, Dec. 1993.

- [48] F. Brochard Wyart and J. Daillant, "Drying of solids wetted by thin liquid films," *Can. J. Phys.*, vol. 68, no. 9, pp. 1084–1088, Sep. 1990.
- [49] A. Franck, "The ARES-EVF: Option for Measuring Extensional Viscosity of Polymer Melts," PN002, 2010.
- [50] A. BIRONEAU, J. DIRRENBARGER, C. SOLLOGOUB, G. MIQUELARD-GARNIER, and S. ROLAND, "Evaluation of morphological representative sample sizes for nanolayered polymer blends," *J. Microsc.*, vol. 264, no. 1, pp. 48–58, Oct. 2016.
- [51] J. L. White, R. C. Ufford, K. R. Dharod, and R. L. Price, "Experimental and theoretical study of the extrusion of two-phase molten polymer systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, no. 6, pp. 1313–1330, Jun. 1972.
- [52] C. D. Han, "A study of bicomponent coextrusion of molten polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 17, no. 4, pp. 1289–1303, Apr. 1973.
- [53] B. Khomami, "Interfacial stability and deformation of two stratified power law fluids in plane poiseuille flow Part I. Stability analysis," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 36, no. 1, pp. 289–303, Dec. 1990.
- [54] B. Khomami, "Interfacial stability and deformation of two stratified power law fluids in plane poiseuille flow Part II. Interface deformation," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 37, no. 1, pp. 19–36, Jan. 1990.
- [55] E. J. Hinch, O. J. Harris, and J. M. Rallison, "The instability mechanism for two elastic liquids being co-extruded," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 43, no. 2–3, pp. 311–324, Jul. 1992.
- [56] M. A. Multer Arvedson, "Rheological Considerations in Coextrusion," *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 1, no. 1, pp. 22–29, Jan. 1985.
- [57] B. Debbaut, T. Avalosse, J. Dooley, and K. Hughes, "On the development of secondary motions in straight channels induced by the second normal stress difference: experiments and simulations," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 69, no. 2–3, pp. 255–271, Apr. 1997.
- [58] B. Debbaut and J. Dooley, "Secondary motions in straight and tapered channels: Experiments and three-dimensional finite element simulation with a multimode differential viscoelastic model," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 43, no. 6, p. 1525, 1999.
- [59] J. Dooley, K. S. Hyun, and K. Hughes, "An experimental study on the effect of polymer viscoelasticity on layer rearrangement in coextruded structures," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 7, pp. 1060–1071, Jul. 1998.
- [60] P. D. Anderson, J. Dooley, and H. E. H. Meijer, "Viscoelastic effects in multilayer polymer extrusion," *Appl. Rheol.*, vol. 16, no. 4, pp. 198–205, 2006.
- [61] A. A. Khan and C. D. Han, "On the Interface Deformation in the Stratified Two-Phase Flow of Viscoelastic Fluids," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 20, no. 4, p. 595, 1976.
- [62] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, and J.-F. Agassant, "Investigation of the Interfacial Instabilities in the Coextrusion Flow of PE and PS," *Int. Polym. Process.*, vol. 18, no. 2, pp. 171–178, May 2003.
- [63] K. Chen, "Interfacial instability due to elastic stratification in concentric coextrusion of two viscoelastic fluids," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 40, no. 2, pp. 155–175, 1991.
- [64] R. C. Willemse, E. J. J. Ramaker, J. van Dam, and A. Posthuma de Boer, "Morphology development in

- immiscible polymer blends: initial blend morphology and phase dimensions,” *Polymer*, vol. 40, no. 24, pp. 6651–6659, Nov. 1999.
- [65] D. A. Zumbrunnen and C. Chhibber, “Morphology development in polymer blends produced by chaotic mixing at various compositions,” *Polymer*, vol. 43, no. 11, pp. 3267–3277, May 2002.
- [66] J. J. Elmendorp, “A study on polymer blending microrheology,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 6, pp. 418–426, Mar. 1986.
- [67] P. H. M. Elemans, H. L. Bos, J. M. H. Janssen, and H. E. H. Meijer, “Transient phenomena in dispersive mixing,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 48, no. 2, pp. 267–276, Jan. 1993.
- [68] J. M. H. Janssen, “Emulsions: The Dynamics of Liquid-Liquid Mixing,” in *Materials Science and Technology*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [69] J. Lyngaae-Jørgensen, “Experimental methods for In Situ studies of morphology development during flow: The case of instability of thin films studied by light scattering,” *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 35, no. 3, pp. 357–373, Jun. 1996.
- [70] G. Krausch, “Dewetting at the interface between two immiscible polymers,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, no. 37, pp. 7741–7752, Sep. 1997.
- [71] S. Qu, C. J. Clarke, Y. Liu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, K. C. Phelan, and G. Krausch, “Dewetting Dynamics at a Polymer–Polymer Interface,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 12, pp. 3640–3645, Jun. 1997.
- [72] R. Seemann, S. Herminghaus, and K. Jacobs, “Gaining control of pattern formation of dewetting liquid films,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 21, pp. 4925–4938, 2001.
- [73] A. Vrij, “Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin, free liquid films,” *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 42, p. 23, 1966.
- [74] A. Sheludko, “Thin liquid films,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 1, no. 4, pp. 391–464, Dec. 1967.
- [75] A. M. Higgins, M. Sferrazza, R. A. L. Jones, P. C. Jukes, J. S. Sharp, L. E. Dryden, and J. Webster, “The timescale of spinodal dewetting at a polymer/polymer interface,” *Eur. Phys. J. E - Soft Matter*, vol. 8, no. 2, pp. 137–143, May 2002.
- [76] J. P. de Silva, F. Cousin, A. R. Wildes, M. Geoghegan, and M. Sferrazza, “Symmetric and asymmetric instability of buried polymer interfaces,” *Phys. Rev. E*, vol. 86, no. 3, p. 32801, Sep. 2012.
- [77] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, and A. Zirkel, “Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 17, pp. 4639–4647, Aug. 1994.
- [78] C. B. Roth and J. M. Torkelson, “Selectively Probing the Glass Transition Temperature in Multilayer Polymer Films: Equivalence of Block Copolymers and Multilayer Films of Different Homopolymers,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 9, pp. 3328–3336, May 2007.
- [79] J. P. De Silva, M. Geoghegan, A. M. Higgins, G. Krausch, M.-O. David, and G. Reiter, “Switching layer stability in a polymer bilayer by thickness variation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 26, pp. 1–4, 2007.
- [80] Y. Zhu, A. Bironeau, F. Restagno, C. Sollogoub, and G. Miquelard-Garnier, “Kinetics of thin polymer film rupture: Model experiments for a better understanding of layer breakups in the multilayer coextrusion process,” *Polymer*, vol. 90, pp. 156–164, May 2016.

- [81] M. Thiébaud and T. Bickel, "Nonequilibrium fluctuations of an interface under shear," *Phys. Rev. E*, vol. 81, no. 3, p. 31602, Mar. 2010.
- [82] S. K. Kalpathy, L. F. Francis, and S. Kumar, "Shear-induced suppression of rupture in two-layer thin liquid films," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 348, no. 1, pp. 271–279, Aug. 2010.
- [83] E. Helfand, "Theory of the Interface between Immiscible Polymers. II," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 7, p. 3592, 1972.
- [84] E. Helfand and A. M. Sapse, "Theory of unsymmetric polymer–polymer interfaces," *J. Chem. Phys.*, vol. 62, no. 4, p. 1327, 1975.
- [85] M. Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer physics*. New York: Oxford University, 2003.
- [86] G. Miquelard-Garnier and S. Roland, "Beware of the Flory parameter to characterize polymer-polymer interactions: A critical reexamination of the experimental literature," *Eur. Polym. J.*, vol. 84, pp. 111–124, Nov. 2016.
- [87] S. Wu, "Surface and interfacial tensions of polymer melts. II. Poly(methyl methacrylate), poly(n-butyl methacrylate), and polystyrene," *J. Phys. Chem.*, vol. 74, no. 3, pp. 632–638, Feb. 1970.
- [88] C. J. Carriere, G. Biresaw, and R. L. Sammler, "Temperature dependence of the interfacial tension of PS / PMMA , PS / PE , and PMMA / PE blends," *Rheol. Acta*, vol. 39, pp. 476–482, 2000.
- [89] K. Arabeche, L. Delbreilh, R. Adhikari, G. H. Michler, A. Hiltner, E. Baer, and J.-M. Saiter, "Study of the cooperativity at the glass transition temperature in PC/PMMA multilayered films: Influence of thickness reduction from macro- to nanoscale," *Polymer*, vol. 53, no. 6, pp. 1355–1361, 2012.
- [90] W. N. Kim and C. M. Burns, "Blends of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) and the determination of the polymer-polymer interaction parameter of the two polymers," *Macromolecules*, vol. 20, no. 8, pp. 1876–1882, Aug. 1987.
- [91] T. A. Callaghan and D. R. Paul, "Estimation of interaction energies by the critical molecular weight method: 1. Blends with polycarbonates," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 32, no. 11, pp. 1813–1845, Aug. 1994.
- [92] T. E. Bernal-Lara, R. Y. F. Liu, A. Hiltner, and E. Baer, "Structure and thermal stability of polyethylene nanolayers," *Polymer*, vol. 46, no. 9, pp. 3043–3055, 2005.
- [93] R. Adhikari, V. Seydewitz, K. Löschner, G. H. Michler, A. Hiltner, and E. Baer, "Structure and properties of multilayered PET/PC composites," *Macromol. Symp.*, vol. 290, no. 1, pp. 156–165, 2010.
- [94] N. R. Demarquette and M. R. Kamal, "Interfacial tension in polymer melts. I: An improved pendant drop apparatus," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 34, no. 24, pp. 1823–1833, Dec. 1994.
- [95] S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija, and C. F. Majkrzak, "The morphology of symmetric diblock copolymers as revealed by neutron reflectivity," *J. Chem. Phys.*, vol. 92, no. 9, pp. 5677–5691, 1990.
- [96] R. Y. F. Liu, Y. Jin, A. Hiltner, and E. Baer, "Probing Nanoscale Polymer Interactions by Forced-Assembly," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 24, no. 16, pp. 943–948, Nov. 2003.
- [97] R. Y. F. Liu, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, and E. Baer, "Polymer Interphase Materials by Forced Assembly," *Macromolecules*, vol. 38, no. 11, pp. 4819–4827, May 2005.

- [98] K. Arabeche, L. Delbreilh, J.-M. Saiter, G. H. Michler, R. Adhikari, and E. Baer, "Fragility and molecular mobility in micro- and nano-layered PC/PMMA films," *Polymer*, vol. 55, no. 6, pp. 1546–1551, Mar. 2014.
- [99] S. Wu, "Chain structure and entanglement," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 27, no. 4, pp. 723–741, Mar. 1989.
- [100] H. R. Brown, "Effect of a diblock copolymer on the adhesion between incompatible polymers," *Macromolecules*, vol. 22, no. 6, pp. 2859–2860, Nov. 1989.
- [101] J. Zhang, T. P. Lodge, and C. W. Macosko, "Interfacial slip reduces polymer-polymer adhesion during coextrusion," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 50, no. 1, p. 41, 2006.

2 Étude du couple PS-PMMA sur une seconde ligne de coextrusion

Avant l'arrivée de la ligne de coextrusion utilisée pour l'obtention des films de cette étude, le laboratoire était équipé d'une ligne de coextrusion multinanocouche constituée des éléments suivants : une extrudeuse principale de marque MAPRE, une extrudeuse secondaire de marque SCAMEX, un bloc de répartition trois couches, un bloc contenant les éléments multiplicateurs de couches en série et une filière. Cette ligne sera dénommée « ligne 2 » dans ce paragraphe et la ligne actuelle sera dénommée « ligne 1 ». Les caractéristiques des deux extrudeuses utilisées sont décrites dans le Tableau 5-2. Le bloc de répartition permet l'obtention d'un système A-B-A. Ce système trois couches passe ensuite dans un bloc contenant les éléments multiplicateurs de couches (de 1 à 10) positionnés en série. La dimension des éléments multiplicateurs de couches utilisés est de 20 mm de large et 40 mm de long. D'après les Équations (2-3) et (2-4) du Chapitre 2, le taux de cisaillement est estimé à 8 s^{-1} et le temps de séjour dans un EMC à 6,5 s pour un débit massique de $6,5 \text{ kg.h}^{-1}$. En sortie du bloc multiplicateur, l'écoulement passe dans une filière plate de 100 mm de largeur et d'entrefer variable de 0 à 1000 μm . Le taux de cisaillement, correspondant à une ouverture maximale de la filière soit 1 mm, est estimé à 100 s^{-1} pour un débit massique de $6,5 \text{ kg.h}^{-1}$. Les températures sont fixées à 225°C dans le bloc de répartition, le bloc multiplicateur de couches et la filière. Les films sont ensuite étirés et récupérés sur une calandre à trois rouleaux thermorégulés à 80 °C.

Tableau 5-2. Caractéristiques des extrudeuses utilisées.

	Extrudeuse MAPRE	Extrudeuse SCAMEX
Diamètre de vis (mm)	30	20
Rapport L/D	33 : 1	12 : 1
Débit Q (kg/h)	4 - 10	0,1 - 2
Profil de température PS (°C)	200/225/225/225/225/225	195/225/225
Profil de température PMMA (°C)	200/225/225/225/225/225	210/235/235

Au regard de la gamme des débits atteignables par les différentes extrudeuses et des compositions finales des films, le débit total a été fixé à $6,5 \pm 0,5 \text{ kg.h}^{-1}$. Les compositions massiques finales des films ont été choisies à 90/10 % et 95/5 % en matière principale. Il est à noter qu'avec la ligne 2, dû à la dissymétrie du diamètre de vis des 2 extrudeuses, un ratio 50/50 ne pouvait être atteint. Des films avec inversion des deux matériaux ont également été réalisés. Les caractéristiques des films analysés sont présentées dans le Tableau 5-3.

Tableau 5-3. Caractéristiques des films PMMA/PS analysés.

Composition massique PMMA/PS (%)	Nombre de couches	Épaisseur totale du film (μm)	Épaisseur nominale de couche (PMMA/PS) (nm)	Composition massique PMMA/PC (%)	Nombre de couches	Épaisseur totale du film (μm)	Épaisseur nominale de couche (PMMA/PS) (nm)
90/10	2049	1000	859/117	95/5	1025	738	1447/80
		690	600/73			318	551/35
		330	287/35			206	379/22
		147	126/17			118	261/26
		132	113/15				
		125	109/13				
	1025	105	91/11	10/90	2049	951	101/827
		605	1043/136			416	44/362
		300	517/67			285	30/248
		137	236/27			162	17/141
		115	198/26			886	171/1559
		100	172/22			394	76/693
95/5	2049	970	892/54		1025	149	29/262
		446	410/25			253	49/445
		139	128/8				

Comme présenté dans la première partie de ce chapitre, les données ont été compilées afin d'obtenir les deux courbes maîtresses (Figure 5-6). Pour les couches d'épaisseurs

supérieures à 30 nm, on constate ici que les valeurs mesurées sont inférieures ou égales aux valeurs nominales. Cet écart, que l'on n'observe pas avec la ligne 1, peut-être dû à un débit mal contrôlé ou mesuré de nos extrudeuses. En effet avec cette ligne, les débits ne sont pas régulés par une pompe à engrenage, mais par les extrudeuses elles-mêmes via la rotation de la vis. La mesure des débits réels s'effectue en mesurant la masse restante dans les trémies après avoir introduit simultanément des quantités dont le rapport correspond à la composition finale. Par exemple, en déclenchant un chronomètre, 900 g de polymère A sont introduits dans la trémie de l'extrudeuse MAPRE et 100 g de polymère B dans celle de l'extrudeuse SCAMEX. Dès que l'une des deux trémies est vide, le chronomètre est arrêté et la quantité de polymère restante est récupérée. Il est alors possible en connaissant la durée et la masse de déterminer le débit et composition réelles de nos deux matériaux. Cependant ce protocole ne permet pas de déterminer précisément la composition finale des mélanges et donc de calculer avec précision la valeur nominale.

Si l'on regarde les valeurs de pourcentage de rupture de couches associée aux épaisseurs nominales, celles-ci sont faibles voir nulles, comme obtenu avec la ligne 1. Pour les couches dont les épaisseurs sont comprises entre 30 et 20 nm, l'écart entre épaisseurs nominales et mesurées est toujours présent, et associé à une augmentation du pourcentage de couches rompues. Enfin, pour les épaisseurs attendues inférieures à 20 nm, l'écart entre l'épaisseur moyenne mesurée ($h_{moyenne}$) et l'épaisseur nominale des couches (h_{nom}) devient important et les épaisseurs mesurées sont, quelles que soient les conditions, supérieures à la valeur nominale. Cet écart est associé à un taux de rupture important : supérieur à 40% pour les épaisseurs nominales entre 10 et 20 nm et supérieur à 80% pour les épaisseurs nominales inférieures à 10 nm.

Ces résultats sont similaires avec les résultats obtenus sur la ligne 1 et montrent une épaisseur critique autour de 15 nm. On obtient alors une épaisseur critique identique entre les deux lignes, dont les caractéristiques sont différentes (débits, taux d'étirage, dimensions des éléments multiplicateurs de couches, temps de séjour), en utilisant le même couple de polymère PMMA/PS. Cette étude renforce l'idée que le procédé n'est pas à l'origine de l'épaisseur critique de rupture des couches.

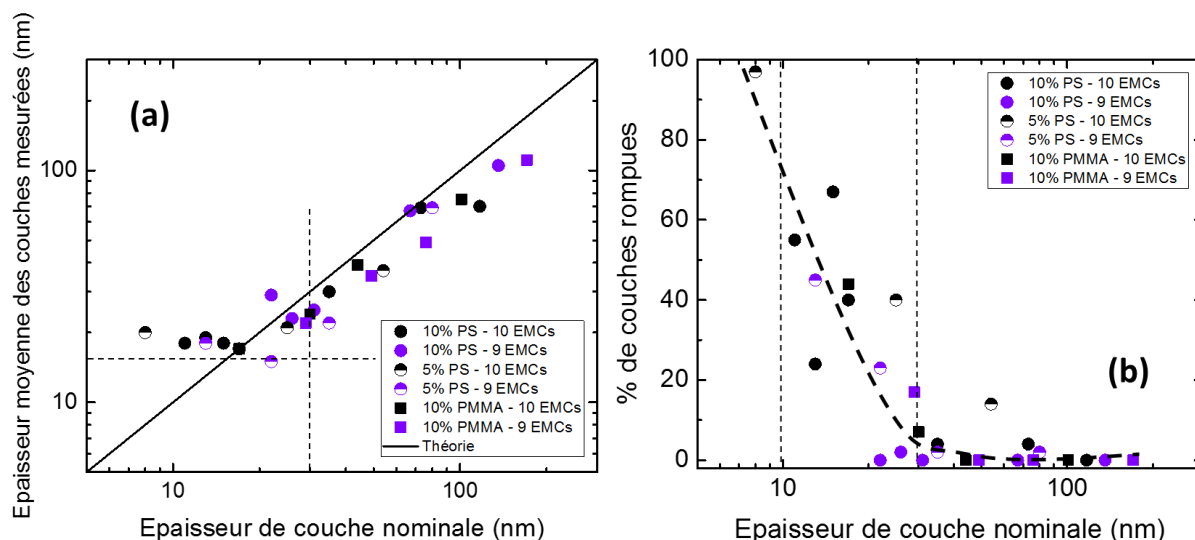


Figure 5-6. (a) Épaisseur de couche moyenne mesurée expérimentalement, et (b) le pourcentage de couches rompues, en fonction de l'épaisseur de couche nominale pour les conditions procédé : PS (cercles), PMMA (carrés), 10 EMC (noir), 9 EMC (violet), 90/10 wt% (plein), 95/5 wt% (moitié plein). La ligne solide sur la Figure 5-6(a) représente les valeurs théoriques attendues (*i.e.* $h_{nom} = h_{moyenne}$), tandis que la ligne épaisse pointillée sur la Figure 5-6(b) est un guide pour les yeux. Les régions sont délimitées par des fines lignes pointillées horizontales et verticales à 10 et 30 nm.

3 Étude du couple PC-PMMA

Malgré des caractéristiques proches du système PMMA/PS, le couple PMMA/PC se montre a priori plus compatible (bien que cela soit difficile à quantifier par le biais du paramètre d'interaction de Flory ou de la tension interfaciale). Ces deux polymères présentent aussi des T_g significativement différentes. Les polymères utilisés sont le PMMA V825T et le PC 121R dont les caractéristiques physico-chimiques ont été présentées au Chapitre 2 et résumées dans le Tableau 5-4. On notera que pour obtenir des rapports de viscosité proches de 1 aux conditions d'extrusion, les masses moléculaires du PC sont bien plus faibles que celles du PMMA.

3.1 Caractérisation des films obtenus

Pour cette étude, différents films PMMA/PC ont été coextrudés en faisant varier la composition massique (90/10 et 10/90), le nombre d'éléments multiplicateurs de couches (10 à 12) et le taux d'étirage (1 jusqu'au taux d'étirage faisant apparaître de façon prononcé le phénomène de résonance). Les conditions d'essais ont été présentées dans le Chapitre 2 et les caractéristiques des films observés via AFM sont indiquées dans le Tableau 5-5.

Tableau 5-4. Caractéristiques physico-chimiques du PMMA et du PC

	PMMA V825T	PC 121R
$\overline{M}_w$ (g/mol) - $\bar{D}$	140000 – 1,9	43000 – 2,4
T_g (°C)	116,1	146,2
Masse volumique à chaud (g/cm ³) à 240°C	1,08 ± 0,01	1,10 ± 0,01
Rapport de viscosité (à 240 °C, $1 < \dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$)	0,95 – 2,05	

Les épaisseurs des couches ont été mesurées sur les images AFM, d'après la procédure présentée dans le paragraphe 3.2 du Chapitre 2. La Figure 5-7 montre des images de phase obtenues ainsi que les distributions d'épaisseurs associées pour le couple PMMA/PC avec le PMMA et le PC confiné, respectivement. Les structures obtenues présentent comme dans le cas du PS/PMMA une distribution d'épaisseur autour d'une valeur moyenne. Sur ces images, le contraste est bien visible entre les deux matériaux pour des épaisseurs nominales supérieures à 40 nm (un exemple d'image est montré sur la Figure 5-7 image A). Le PMMA apparaît clair et le PC sombre. Le contraste est nettement moins bon lorsque l'épaisseur des couches de PMMA ou de PC est inférieure à 20 nm (images B et C). Ceci rend alors difficile une mesure précise des épaisseurs de couches. Cette texturation a également été observée par Liu quand les épaisseurs de couches étaient inférieures à 10 nm¹ dans le cas d'un mélange 50/50. Quand l'épaisseur de la couche de PMMA est plus petite que l'épaisseur de la couche d'interphase, estimée à 10 nm², alors la couche de PMMA perd son caractère discret et devient une couche composée principalement d'interphase. Une schématisation de cette structure à « trois matériaux » est illustrée sur la Figure 5-8. Cette fine couche d'interphase n'est pas assez définie sur les images de phase pour que l'on puisse mesurer précisément son épaisseur ainsi que l'épaisseur des couches de PMMA ; ce qui apparaît être le cas concernant nos échantillons. Ces résultats n'ont cependant pas été constatés dans le cas du système PMMA/PS, où un bon contraste entre les deux matériaux est observé jusqu'à des épaisseurs inférieures à 20 nm,

¹ R. Y. F. Liu, A. P. Ranade, H. P. Wang, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, and E. Baer, "Forced Assembly of Polymer Nanolayers Thinner Than the Interphase," *Macromolecules*, vol. 38, no. 26, pp. 10721–10727, Dec. 2005.

² R. Y. F. Liu, Y. Jin, A. Hiltner, and E. Baer, "Probing Nanoscale Polymer Interactions by Forced-Assembly," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 24, no. 16, pp. 943–948, Nov. 2003.

malgré une taille d'interphase similaire (estimée expérimentalement par Russel à 6 nm³). Une explication pourrait venir du fait que le PMMA et le PC peuvent subir des réactions de transestérification à l'état fondu^{4,5}. Ainsi, il serait possible que des liaisons covalentes se forment à l'état fondu pendant le temps de contact entre les matériaux dans les éléments multiplicateurs de couches permettant de stabiliser les couches et favorisant la création d'une interphase plus marquée. Cette possibilité est étayée par des résultats montrant un comportement en terme d'adhésion pour le couple PMMA/PC⁶ supérieur à ceux obtenus pour d'autres couples de polymères présentant la même épaisseur d'interphase.

Tableau 5-5. Caractéristiques des films PMMA/PC analysés.

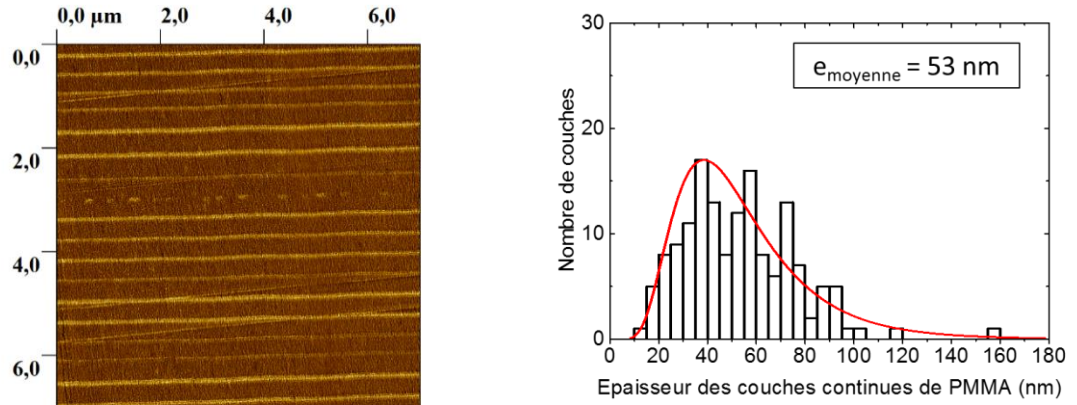
Composition massique PMMA/PC (%)	Nombre de couches	Épaisseur totale du film (μm)	Épaisseur nominale de couche (PMMA/PC) (nm)
90/10	8193	1171	261/24
		584	131/12
	4097	1206	535/53
		616	273/27
		305	135/13
		1232	1092/110
	2049	608	539/54
		294	261/26
		167	148/15
Composition massique PMMA/PC (%)	Nombre de couches	Épaisseur totale du film (μm)	Épaisseur nominale de couche (PMMA/PC) (nm)
10/90	8193	910	22/200
		458	11/101
	4097	1030	45/457
		483	21/215
		239	10/106
		1011	88/898
	2049	264	26/264
		155	15/155
		112	11/112

³ S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija, and C. F. Majkrzak, "The morphology of symmetric diblock copolymers as revealed by neutron reflectivity," J. Chem. Phys., vol. 92, no. 9, pp. 5677–5691, 1990.

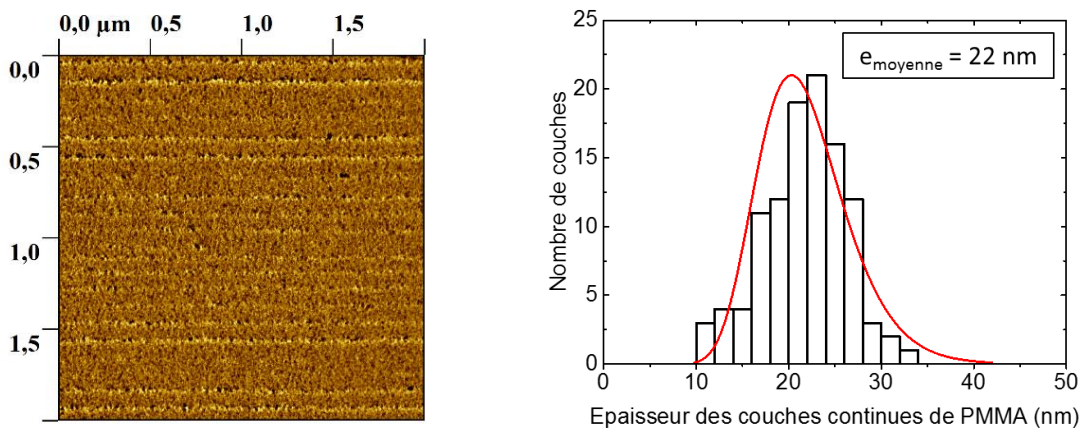
⁴ C. J. T. Landry and P. M. Henrichs, "The influence of blending on the local motions of polymers. Studies involving polycarbonate, poly(methyl methacrylate), and a polyester," Macromolecules, vol. 22, no. 5, pp. 2157–2166, Sep. 1989.

⁵ M. Rabeony, D. T. Hsieh, R. T. Garner, and D. G. Peiffer, "Nearly monodisperse spherical domain morphology in polycarbonate/poly(methylmethacrylate) blends following spinodal decomposition coupled with an interchange reaction," J. Chem. Phys., vol. 97, no. 6, p. 4505, 1992.

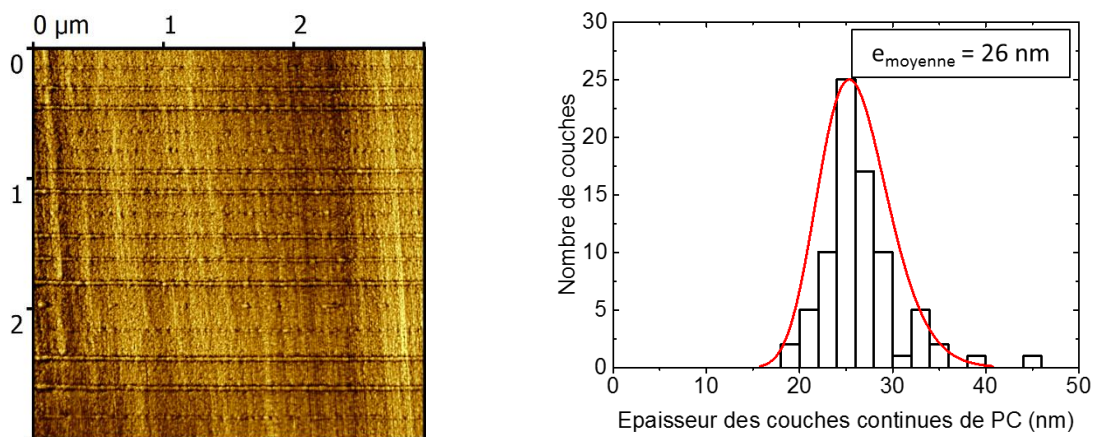
⁶ J. Kerns, A. Hsieh, A. Hiltner, and E. Baer, "Comparison of irreversible deformation and yielding in microlayers of polycarbonate with poly(methylmethacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile)," J. Appl. Polym. Sci., vol. 77, no. 7, pp. 1545–1557, 2000.



(a)



(b)



(c)

Figure 5-7. Images de phase obtenues par AFM avec les distributions d'épaisseurs associées : de films PMMA/PC (10/90 %) avec une épaisseur nominale de PMMA de (a) 45 nm et (b) 10 nm, de films PMMA/PC (90/10 %) avec une épaisseur nominale de PC de (c) 15 nm. Les lignes rouges représentent la distribution log-normale associée.

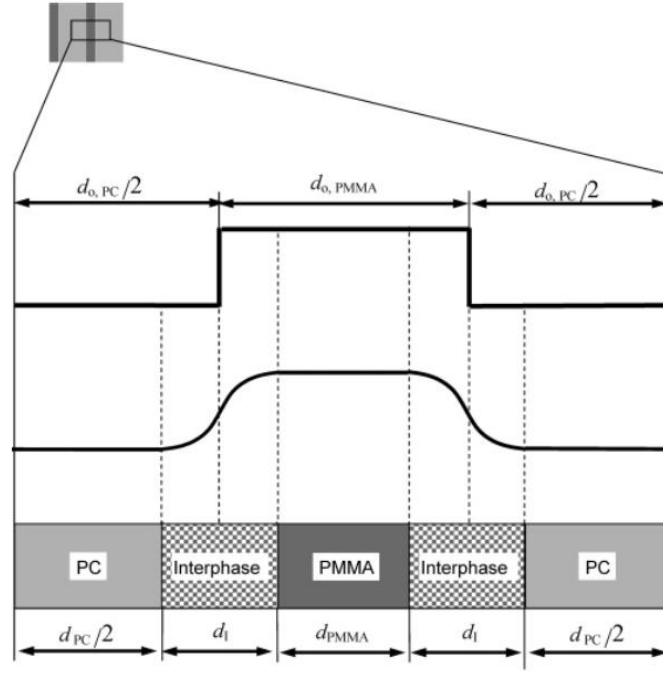


Figure 5-8. Représentation schématique de la structure à 3 couches avec $d_{0,PC}$ épaisseur nominale de PC, $d_{0,PMMA}$ l'épaisseur nominale de PMMA, d_I l'épaisseur de l'interphase, d_{PC} l'épaisseur mesurée de PC, d_{PMMA} l'épaisseur mesurée de PMMA. (d'après Liu et al ¹).

3.2 Analyse des courbes maîtresses

En compilant toutes les données, les deux courbes maîtresses, représentant l'épaisseur moyenne mesurée ($h_{moyenne}$) et le taux de couches rompues en fonction de l'épaisseur nominale des couches (h_{nom}), ont pu être tracées (Figure 5-9). Sur la première courbe maîtresse (Figure 5-9(a)), il est possible de déterminer deux régions. Pour les couches d'épaisseurs nominales supérieures à 40 nm, il y a une bonne adéquation entre $h_{moyenne}$ et h_{nom} . Cependant, pour les couches d'épaisseurs inférieures à 40 nm, on constate une déviation de plus en plus prononcée au fur et à mesure que l'on diminue les épaisseurs, similaire à ce qui était observé dans le cadre de l'étude du couple PS/PMMA. Néanmoins, l'étude du taux de couches rompues révèle un comportement différent de celui du PS/PMMA : si pour le PS/PMMA, les ruptures étaient similaires quel que soit le matériau confiné (PS, PMMA, ou les deux dans le cas des mélanges 50/50), ici on observe des taux de rupture très différents entre confinement du PC et du PMMA. Si pour le PC les taux de rupture mesurés sont similaires à ceux mesurés dans le cas du couple PS/PMMA, on constate que l'on arrive à descendre en épaisseur en confinant le PMMA tout en gardant des taux de rupture plus faibles que pour le couple étudié précédemment (< 30% pour des épaisseurs nominales de 10 nm).

La déviation vis-à-vis de l'épaisseur nominale dans le cas du PMMA confiné pourrait alors simplement être due à une difficulté de mesure de l'épaisseur des couches du fait du mauvais contraste discuté plus haut.

Il faut prendre en considération les études précédentes sur ce couple qui ont montré des couches stables de PMMA à des épaisseurs de 12 nm (50/50, 4096 couches) voire 5 nm (90/10, 2048 couches, $h_{\text{film}} = 50\mu\text{m}$)^{1,7}. Il est intéressant de noter que l'épaisseur de 12 nm est une épaisseur moyenne mesurée via l'analyse d'image tandis que l'épaisseur de 5 nm est une épaisseur nominale. Pour cette dernière, l'épaisseur expérimentale a été calculée à -0,13 nm par méthode indirecte via une étude de la perméabilité (permettant de distinguer les épaisseurs de PMMA, de PC et d'interphase). Cette valeur négative n'ayant bien sûr pas de sens physique, cela est interprété par les auteurs comme la signature d'un matériau constitué seulement d'interphase. La question se pose de savoir s'il s'agit d'une meilleure optimisation du procédé par l'équipe de Baer ou d'une surestimation de l'épaisseur mesurée dans notre cas due au mauvais contraste. Dans ce dernier cas, la question est: comment optimiser cette mesure ?

La différence de comportement, au regard des valeurs de pourcentage de couches rompues, entre PC et PMMA dans ces films peut peut-être s'expliquer par la différence des transitions vitreuses entre les deux matériaux. En effet, la température des rouleaux de la calandre est fixée en fonction du polymère situé en couche externe du film multinanocouches : 95°C pour le PMMA et 130°C pour le PC. Ainsi dans le cas où le PMMA est confiné par une matrice PC, la matrice refroidit et se fige avant les couches. Les chaînes de PMMA peuvent continuer de se déformer pendant l'étirage sur les rouleaux. Dans le cas où le PC est confiné par une matrice PMMA, les couches refroidissent plus rapidement que la matrice et se rompent sous l'effet de l'étirage.

Cette étude, préliminaire, sur le couple PMMA/PC a ainsi pu enrichir la discussion concernant l'origine de l'épaisseur critique et la prédiction de sa valeur. Néanmoins, des études complémentaires (mélanges 50/50, autres conditions procédé et meilleure maîtrise de la phase d'étirage, comparaison plus fine avec les résultats de la littérature) sont encore nécessaires.

¹ R. Y. F. Liu, A. P. Ranade, H. P. Wang, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, and E. Baer, "Forced Assembly of Polymer Nanolayers Thinner Than the Interphase," *Macromolecules*, vol. 38, no. 26, pp. 10721–10727, Dec. 2005.

⁷ K. Arabeche, L. Delbreilh, R. Adhikari, G. H. Michler, A. Hiltner, E. Baer, and J.-M. Saiter, "Study of the cooperativity at the glass transition temperature in PC/PMMA multilayered films: Influence of thickness reduction from macro- to nanoscale," *Polymer*, vol. 53, no. 6, pp. 1355–1361, 2012.

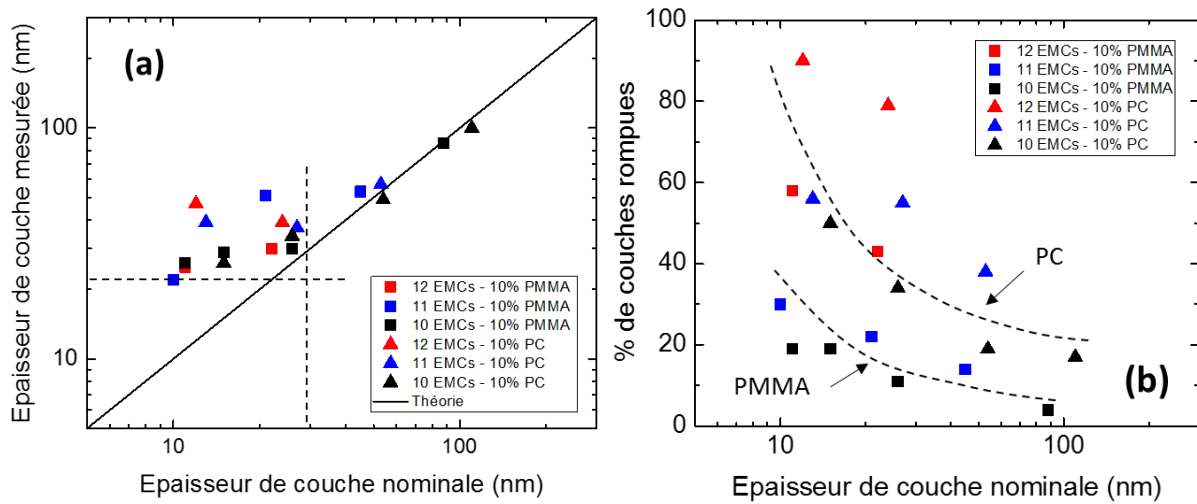


Figure 5-9. (a) Épaisseur de couche moyenne mesurée expérimentalement, et (b) le pourcentage de couches rompues, en fonction de l'épaisseur de couche nominale pour les conditions procédé : PMMA (carrés), PC (triangles), 12 EMC (rouge), 11 EMC (bleu), 10 EMC (noir), 90/10 wt% (plein). La ligne solide sur la Figure 5-9(a) représente les valeurs théoriques attendues (*i.e.* $h_{nom} = h_{moyenne}$), tandis que les lignes pointillées sur la Figure 5-9(b) sont des guides pour les yeux. Les régions sont délimitées par des fines lignes pointillées horizontales et verticales à 22 et 30 nm.

Chapitre 6

Compréhension des phénomènes via des expériences modèles

Ce dernier chapitre présente principalement la mise en place de protocoles expérimentaux et les résultats préliminaires d'études encore en cours au moment de la rédaction de ce mémoire.

Dans le Chapitre 5, nous avons émis l'hypothèse que les mécanismes d'instabilités et de ruptures de couches dans le procédé de coextrusion multicanal étaient similaires à ceux qui gouvernent le phénomène de démouillage observé dans des films minces de polymère déposés sur un substrat solide. Il apparaît dès lors intéressant d'étudier la stabilité et la cinétique de démouillage (ou de rupture) d'un film mince en sandwich entre deux films plus épais (tricanal) sous microscope, dans des conditions statiques. En particulier, la confrontation de ces résultats obtenus en statique avec ceux obtenus dans le procédé permettra d'évaluer le rôle du caractère dynamique du procédé vis-à-vis de la stabilité des couches. Dans une première approche, nous mesurerons des temps de stabilité sur des systèmes multicouches PMMA/PS en statique (e.g. en chauffant simplement notre système tricanal à la même température que celle du procédé), avec les mêmes polymères que ceux utilisés en extrusion. Dans une deuxième étude, dont seuls des résultats préliminaires seront présentés dans ce chapitre, et dans le but de coller au plus près aux conditions du procédé, l'effet d'un cisaillement sur ces temps de stabilité sera évalué, en suivant le démouillage à l'aide d'une platine chauffante et cisailante sous microscope.

Une meilleure compréhension des mécanismes et phénomènes qui sont susceptibles de se produire en sortie de filière, lors de l'étape d'étirage (passage brutal de contraintes de cisaillement à contraintes élongationnelles, effet de l'élongation sur la conformation des chaînes et la stabilité des couches, gradient de refroidissement...) est également nécessaire. Afin de comprendre les phénomènes durant la phase d'étirage, deux expériences modèles seront brièvement présentées ici : des expériences d'étirage post-coextrusion de films via l'utilisation d'un étireur rapide (en collaboration avec l'équipe « Matière molle aux interfaces » du

Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Saclay) ainsi que des expériences de retrait via un recuit thermique (afin de sonder l'orientation des chaînes de polymères ainsi que la stabilité des couches lors d'une relaxation).

Les études portant sur le démouillage ont fait l'objet de différents stages (4 stages de Master 2) ainsi qu'un article publié en 2016 dans la revue *Polymer*, Elsevier (Y. Zhu, A. Bironeau, F. Restagno, C. Sollogoub, G. Miquelard-Garnier, Kinetics of thin polymer film rupture: Model experiments for a better understanding of layer breakups in the multilayer coextrusion process, *Polymer* 2016, 90, 156-164. doi: 10.1016/j.polymer.2016.03.005)

SOMMAIRE

1	Étude du démouillage de films minces	198
1.1	Principe et protocole	198
1.1.1	Principe de l'expérience et considérations théoriques	198
1.1.2	Protocole expérimental en condition statique	199
1.1.3	Protocole expérimental en condition dynamique.....	200
1.2	Préparation des échantillons.....	202
1.2.1	Préparation des films par spin-coating	202
1.2.2	Préparation des films PMMA par thermocompression	204
1.2.3	Préparation des systèmes tricouches.....	205
1.3	Résultats en condition statique	206
1.4	Résultats en conditions dynamique	211
1.5	Conclusion	214
2	Expérience d'étirage	215
2.1	Présentation du protocole expérimental	215
2.2	Résultats.....	217
3	Expérience de retrait	222
3.1	Présentation du protocole expérimental	222
3.2	Résultats.....	222
4	Conclusion.....	226
	Références.....	227

1 Étude du démouillage de films minces

1.1 Principe et protocole

1.1.1 Principe de l'expérience et considérations théoriques

L'approche expérimentale (observation du démouillage in-situ et en continu par microscopie optique) a tout d'abord été validée en retrouvant les résultats théoriques sur la cinétique de démouillage spontanée d'un film mince de PS sur un substrat de PMMA proposés par Brochart et al. [1], en particulier la dépendance en loi puissance $R \sim t^{2/3}$ du rayon des trous en fonction du temps. Conformément au modèle prédictif, il a été observé que la vitesse de démouillage augmentait (et donc que le temps de stabilité du film mince diminuait) quand la température augmentait (i.e. les viscosités diminuaient), mais aussi quand l'épaisseur du film PS diminuait ou encore que l'épaisseur du film PMMA augmentait.

Ce protocole expérimental est ici étendu à l'étude d'un système tricouche dans lequel le film mince de PS est placé au sein d'une matrice de PMMA (voir Figure 6-5). Les PS et PMMA utilisés sont les mêmes polymères que ceux utilisés en extrusion : le PS 1340, le PMMA VM100 et le PMMA V825T. Dans une première approche, les temps de stabilité et vitesses de croissance des trous en statique sont mesurés en fonction de l'épaisseur du film de PS, de celle des couches de PMMA, de la température (donc de la viscosité des couches). Dans un second temps, l'effet d'un cisaillement sur ces temps de stabilité peut être évalué, en suivant le démouillage à l'aide d'une platine chauffante et cisailante sous microscope.

Malgré un récent article sur l'apparition d'instabilités dans un sandwich de films minces PS-PMMA-PS [2], les cinétiques de démouillage d'un tel système multicouche n'ont pas encore été étudiées. Les expériences se rapprochant le plus des nôtres sont celles menées par Reyssat et Quéré sur l'éclatement d'un film de savon dans une phase huileuse visqueuse [3]. L'éclatement du film se fait à une vitesse constante où la force capillaire par unité de longueur γ qui entraîne le film est compensée par la dissipation visqueuse à l'intérieur de la phase huileuse environnante. Notre étude se basera sur ce modèle simple, développé pour décrire la vitesse d'éclatement du film. En considérant le bourrelet créé lors de l'éclatement du film comme un cylindre se déplaçant perpendiculairement à son axe à une vitesse v dans une phase environnante de viscosité η , la force visqueuse par unité de longueur peut être écrite au premier

ordre comme ηv [3]. Une vitesse de croissance de trou constante est alors obtenue par l'équilibre de la force capillaire avec la force visqueuse :

$$v \sim \frac{\gamma}{\eta} \quad (6 - 1).$$

Ainsi, il est possible de déterminer l'évolution du rayon de la croissance des trous, qui est donné par l'équation suivante :

$$R = vt \sim \frac{\gamma t}{\eta} \quad (6 - 2).$$

Concernant l'effet du caractère dynamique et du cisaillement sur le développement d'instabilités dans les films, il existe très peu d'études expérimentales abordant ce sujet. Cela s'explique principalement par la difficulté à reproduire ces instabilités dans des appareils instrumentées et à les observer in situ. Sundararaj et al. [4] cisailent sous microscope un sandwich formé d'un granulé de PP coincé entre deux films de PS. Ils observent, pour la première fois in situ, l'apparition de trous dans le film mince de PP mais cette analyse est toutefois qualitative et non quantitative. De même, Lyngaae-Jorgensen [5] cisaille un sandwich formé d'un film mince de PS (1 μm) coincé entre deux films de PMMA dans un rhéomètre équipé d'un système de diffusion de la lumière. En cisillant très faiblement (0,06 s^{-1}) et en combinant des observations d'échantillon trempés au MET avec des mesures de diffraction de la lumière, l'auteur évalue des temps de stabilité (temps caractéristiques d'apparition des instabilités). Toutefois, il constate une grande dispersion sur les mesures des temps caractéristiques et l'impossibilité de conclure sur l'origine des ruptures du film. Cette étude représente donc, en premier lieu, un challenge expérimental.

1.1.2 Protocole expérimental en condition statique

Les essais en condition statique ont été effectués sur une platine chauffante Mettler FP80. Afin de pouvoir comparer les résultats en statique avec les résultats en dynamique, les essais ont été reproduits sur la platine cisailante chauffante Linkam CSS450. Les systèmes tricouches sont placés dans la platine chauffante, préchauffée aux températures d'essais (180°C, 200°C et 225°C). L'ensemble est placé sous un microscope optique OLYMPUS BH-2 avec un grossissement x10 ou x20 selon l'épaisseur du film et la température. Il est important de noter qu'avec ce montage, l'observation des instabilités est réalisée par-dessus, contrairement à l'observation AFM des films qui est réalisée sur la tranche (dans le sens de l'extrusion). Les différents montages sont représentés en Figure 6-1.

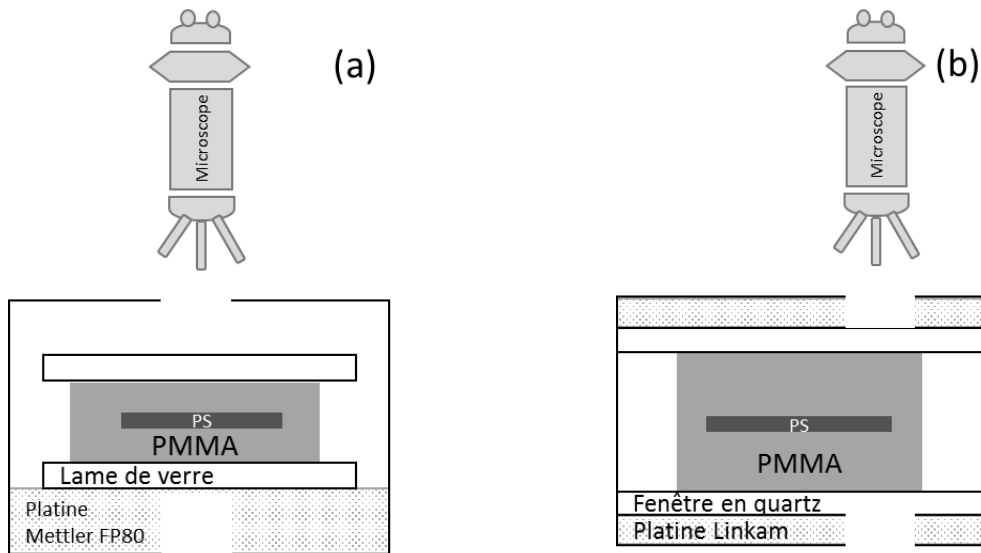


Figure 6-1. Schéma des dispositifs expérimentaux sur (a) la platine chauffante Mettler FP80 et (b) la platine cisailante chauffante Linkam.

La mise au point de l'objectif est manuelle et se fait au bout de 30 à 60 secondes après la mise en place de l'échantillon, pendant que ce dernier s'équilibre en température. Les images sont prises périodiquement selon la vitesse de démouillage (selon les conditions expérimentales, d'une dizaine de secondes à quelques minutes) afin de suivre l'apparition des trous dans les films de PS et leur croissance jusqu'à l'obtention d'un phénomène de coalescence des trous en gouttelettes.

Pour chaque expérience, au moins 5 images prises à différents temps ont été analysées. Sur ces images, la croissance d'au moins 3 trous isolés a été suivie, dans le but d'éviter des interactions possibles entre des trous voisins. Deux échantillons au minimum ont été observés pour chaque jeu de paramètres (température, épaisseur de PS et épaisseur de PMMA). Le diamètre intérieur des trous a ensuite été mesuré à l'aide du logiciel de traitement d'image « Image J » avec une précision de $\pm 0,5 \mu\text{m}$. On peut ainsi suivre l'évolution de la croissance des trous en fonction du temps, et déterminer une vitesse de démouillage.

1.1.3 Protocole expérimental en condition dynamique

Les essais en condition dynamique ont été effectués sur une platine chauffante cisailante Linkam CSS450. Ce dispositif permet une observation directe de la dynamique des structures sous température et cisaillement contrôlés via un microscope optique à transmission. L'échantillon est placé entre deux fenêtres en quartz et observable au travers d'une fenêtre

d'observation de 2,5 mm de diamètre située à 7,5 mm du centre. Le gap entre les deux plateaux peut varier entre 5 et 2500 μm , dont le contrôle se fait via un moteur micrométrique. L'instrumentation permet une gamme de température comprise entre l'ambiante et 450°C et les vitesses de chauffe varient entre 0,01 à 30 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. La valeur de la vitesse de cisaillement commandée par le logiciel LINKSYS correspond à la valeur de la vitesse de cisaillement au centre de la zone d'observation. Le cisaillement est appliqué par la rotation de la vitre inférieure, à l'aide d'un moteur micrométrique, alors que la vitre supérieure reste fixe.

Les systèmes tricouches, constitués de films PS minces « spin-coaté » et de pastilles PMMA thermocompressés, sont placés entre les deux fenêtres en quartz de la platine. Le plateau supérieur de la platine est ensuite repositionné et l'ensemble est placé sous un microscope optique Olympus BH-2, équipé d'une caméra numérique connectée au logiciel d'acquisition Replay. Le montage est représenté en Figure 6-2.

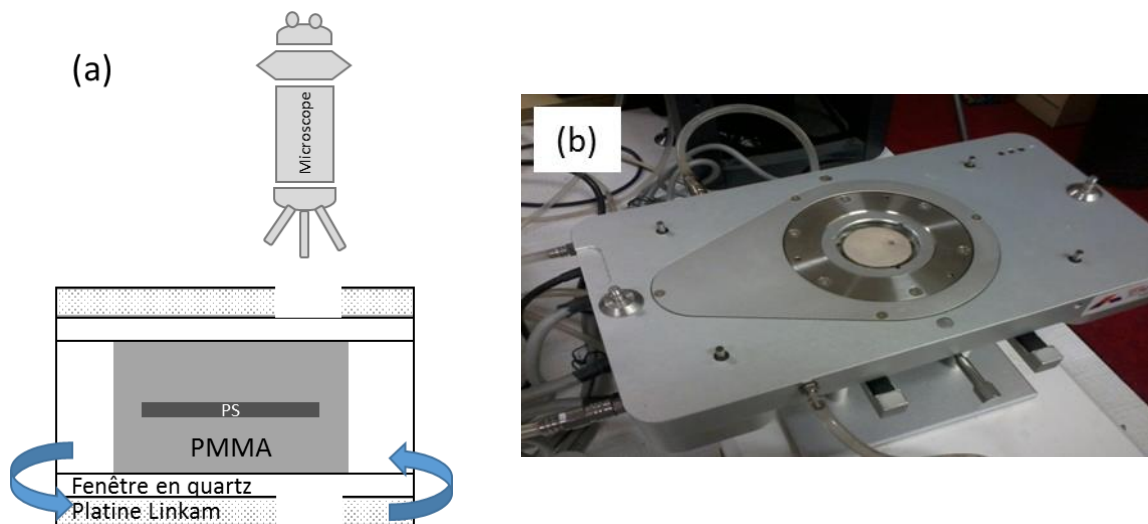


Figure 6-2. (a) Schéma du montage expérimental et (b) photographie de la platine ouverte.

Avant de porter l'ensemble à la température désirée (180 $^{\circ}\text{C}$ ou 200 $^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de chauffe de 30 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$), un recuit de 20 minutes à 150 $^{\circ}\text{C}$ est effectué en réduisant le gap entre les deux fenêtres à une valeur légèrement inférieure à l'épaisseur totale du tricouche. Cette opération permet d'assurer une bonne cohésion entre l'échantillon et la vitre supérieure, ce qui est indispensable à l'application ultérieure d'un cisaillement. Ce recuit a pour but de relâcher les contraintes induites lors de la fabrication des pastilles et d'éviter un phénomène d'écoulement radial.

Le focus sur l'interface PS/PMMA est ensuite effectué avant d'appliquer le cisaillement une fois la température finale atteinte. Du fait des limitations techniques qui rendent complexe le suivi d'un trou de démouillage sur un système fortement cisailé, nous avons choisi de travailler dans un premier temps à un taux de cisaillement de $0,03 \text{ rad.s}^{-1}$. Les images sont prises périodiquement selon la vitesse de démouillage (selon la température choisie, d'une dizaine de secondes à quelques minutes) afin de suivre l'apparition des trous dans les films de PS et leur croissance jusqu'à l'obtention d'un phénomène de coalescence des trous en gouttelettes.

Pour chaque expérience, au moins 10 images prises à différents temps ont été analysées. Sur ces images, la croissance d'au moins 5 trous isolés a été suivie, dans le but d'éviter des interactions possibles entre des trous voisins. Trois échantillons au minimum ont été observés pour chaque condition en température. Le diamètre intérieur des trous a ensuite été mesuré à l'aide du logiciel de traitement d'image « Image J » avec une précision de $\pm 0,5 \text{ }\mu\text{m}$.

1.2 Préparation des échantillons

1.2.1 Préparation des films par spin-coating

Les films minces de PS et PMMA sont préparés par spin-coating (modèle SPIN 150-v3 de chez SPS). Comme représenté sur la Figure 6-3, une petite quantité de polymère en solution (le toluène est utilisé pour toute cette étude) est déposée au centre du substrat (verre ou silicium). Puis le substrat est mis en rotation à vitesse choisie afin de répartir la matière par force centrifuge pendant un temps fixé par l'utilisateur, ici 60 secs. Le solvant utilisé doit être relativement volatil et s'évaporer durant la préparation du film. L'épaisseur finale du film mince est fonction d'une part de la vitesse de rotation (plus la vitesse angulaire de rotation est grande, plus le film est mince) mais aussi de l'accélération, et de la concentration de la solution (donc de la viscosité de celle-ci).

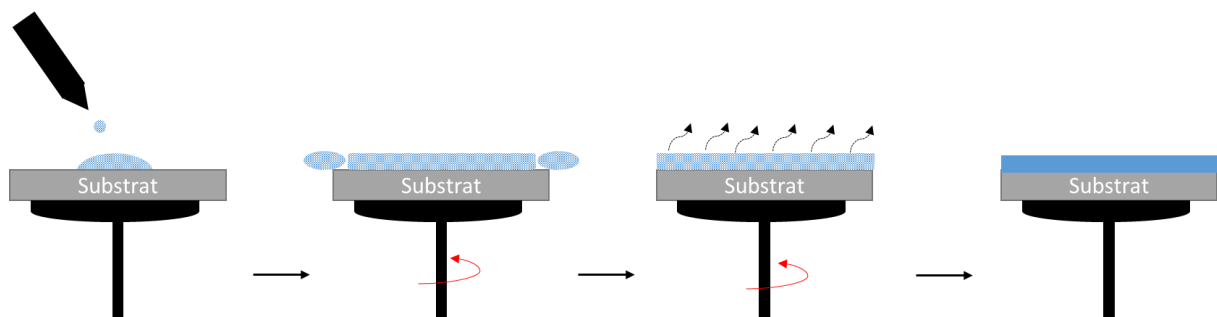


Figure 6-3. Principe du spin-coating.

Les films de PS sont obtenus sur des wafers silicium tandis que les films de PMMA, plus épais, sont déposés sur des lames de verre. En effet, dans notre étude, l'épaisseur finale visée pour le PS est de l'ordre de la centaine de nanomètres et est plus sensible à la rugosité du substrat (très faible dans le cas de wafer silicium, $\sim \text{\AA}$). La rugosité du verre, plus élevée ($\sim \text{nm}$), est néanmoins négligeable devant les épaisseurs de PMMA étudiées ($>400 \text{ nm}$). D'autre part, le dépôt sur verre est également nécessaire pour permettre ensuite l'imagerie au microscope. Avant l'étape de spin coating, les substrats sont nettoyés à l'acétone. Afin de rendre la surface des wafers silicium plus hydrophile et de faciliter l'étape de « flotting », ces derniers sont placés dans une enceinte UV-ozone pendant 5 minutes. Les conditions de spin-coating retenues selon les matériaux sont présentées dans le Tableau 6-1.

Tableau 6-1. Conditions de spin-coating en fonction des matériaux.

Polymère	concentration	vitesse	accélération	Epaisseur finale
PMMA VM100	6,7% wt	2000 rpm	4000 r/s ²	400 nm
	20% wt	2000 rpm	1000 r/s ²	3 μm
	28% wt	1000 rpm	1000 r/s ²	12 μm
PMMA V825T	8% wt	2000 rpm	1000 r/s ²	400 nm
	15% wt	1000 rpm	1000 r/s ²	3 μm
	25% wt	1000 rpm	1000 r/s ²	10 μm
PS 1340				50 nm
	1 à 4% wt	2000 à 3000 rpm	4000 r/s ²	120 nm
				260 nm

Les épaisseurs finales de PS ont été contrôlées par AFM (Nanoscope V de chez Veeco, en mode tapping, avec des pointes Tap300-G) en mesurant l'épaisseur de marche d'une rayure faite avec une lame de rasoir. Pour cela on place la lame de rasoir en s'assurant qu'elle soit bien perpendiculaire au film, puis on vient marquer le film. Afin de s'assurer que le wafer n'a pas été également rayé, ce qui fausserait la mesure, on effectue plusieurs rayures et on s'assure que la valeur de la marche est la même. Les épaisseurs finales ainsi que la rugosité des films de PMMA ont été précisément mesurées en utilisant un profilomètre Dektak 150 de chez Veeco. Les résultats de rugosité moyenne sur un scan de $100 \times 100 \mu\text{m}$ pour ces surfaces ont montré

une valeur inférieure à 10 nm. La rugosité reste donc négligeable devant l'épaisseur du film. L'impact éventuel de la rugosité du PMMA sur la vitesse de démouillage des films de PS a été négligée dans la suite [6].

1.2.2 Préparation des films PMMA par thermocompression

Du fait du design de la platine de cisaillement, du gap (variant entre 5 et 2500 μm) et de la présence des plateaux de quartz, la procédure de fabrication du tricouche pour l'étude de démouillage statique ne peut pas être reproduite telle quelle pour l'étude en cisaillement. Des films épais ($> 100 \mu\text{m}$) de PMMA VM100 ont été fabriqués à partir de granulés en utilisant une presse hydraulique de laboratoire de marque Gibitre, avec force de verrouillage 20 tonnes, équipée de plateaux avec chauffage électrique de 250 x 250 mm. Afin de réaliser les films, deux plaques en acier de 25 x 30 cm recouvertes d'un film antiadhésif en Téflon ont été utilisées et sont placées entre les plateaux de la presse. Les granulés de PMMA, préalablement séchés à 80°C pendant 24h dans un dessiccateur sous air sec de marque SOMOS, sont placés au centre des plaques en acier. Les températures et durées des différentes phases du procédé de compression ont été optimisées. Le cycle final est le suivant : une première phase de chauffage à 200 °C pendant 30 minutes, sans pression appliquée, permet de ramollir et d'aplatir les granulés ainsi que d'évacuer une partie de l'air présente entre les granulés solides par le seul poids de la plaque d'acier supérieure. Les plateaux de la presse sont ensuite fermés jusqu'à atteindre la pression maximale de 220 bars. La pression est maintenue pendant 3 minutes. Lorsque la thermocompression est terminée, la pression est relâchée et les deux plaques sont placées sur une grille en acier afin de refroidir jusqu'à température ambiante. Le fait de ne pas refroidir rapidement le système permet au polymère de relaxer complètement et d'éviter les contraintes résiduelles induites par la compression. Les plaques sont ensuite ouvertes et le film obtenu est découpé en disques de 25 mm de diamètre à l'aide d'un emporte-pièce. Avec ce protocole de fabrication (cf. Figure 6-4), les films ont une épaisseur finale comprise entre 150 et 250 μm .

L'épaisseur des pastilles de PMMA étant très supérieure à l'épaisseur des films minces spin-coatés de PS (260 nm, mêmes conditions que précédemment), la rugosité des films se révèle être un point important pour la qualité du tricouche. Les pastilles de PMMA ont été placées sur une lame en verre sous un poids léger dans une cloche à vide à 140°C pendant une nuit. A la suite de ce recuit, la rugosité des films a été contrôlée via des mesures sur profilomètre

Dektak 150 de chez Veeco. Avec ce protocole, la rugosité finale est proche de 50 nm, ce qui reste relativement faible devant l'épaisseur du film de PS. Les épaisseurs des disques sont ensuite contrôlées avec un micromètre de marque Heidenhain en effectuant une moyenne sur 5 mesures par disque.

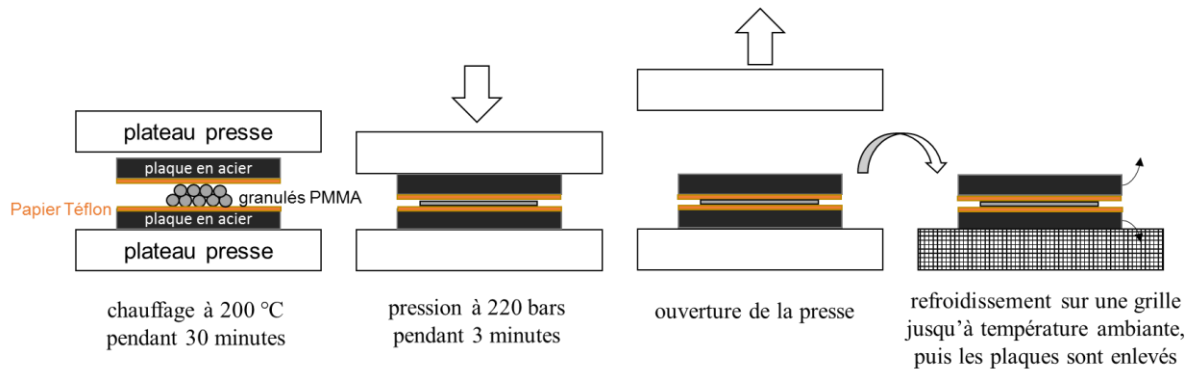


Figure 6-4. Schématisation de la fabrication des films PMMA sous presse.

1.2.3 Préparation des systèmes tricouches

Un schéma explicatif de la préparation des échantillons dans le cas d'un film mince ou épais de PMMA est représenté en Figure 6-5. Les films minces de PS sont découpés sur le wafer à l'aide d'une lame de rasoir. Le wafer est amené en contact avec la surface d'un bain d'eau distillée (1), les portions de films de PS se décollent alors spontanément et flottent à la surface du bain. Pour former le système tricouche, le film de PS est récupéré sur le film de PMMA (2) et laissé à l'air ambiant quelques heures afin d'évaporer l'eau résiduelle. Puis un second film de PMMA est ensuite déposé sur le système bicouche (3) et l'ensemble est recuit à 150 °C, en appliquant une petite force sur la partie supérieure, pendant 2 min avec les films fins ($\leq 10 \mu\text{m}$) et 5 min avec les films épais ($> 100 \mu\text{m}$) afin d'obtenir une bonne adhésion interfaciale. On s'est préalablement assuré qu'à cette température il n'y avait pas de phénomène de démouillage pendant le temps de recuit. Les essais ont montré que les cinétiques de démouillage sont de l'ordre de plusieurs heures à 150 °C. La variation d'épaisseur qui pourrait être induite par la force appliquée est également négligeable ici. Les films multicouches sont ensuite placés dans la platine chauffante et la cinétique suivie par microscopie optique.

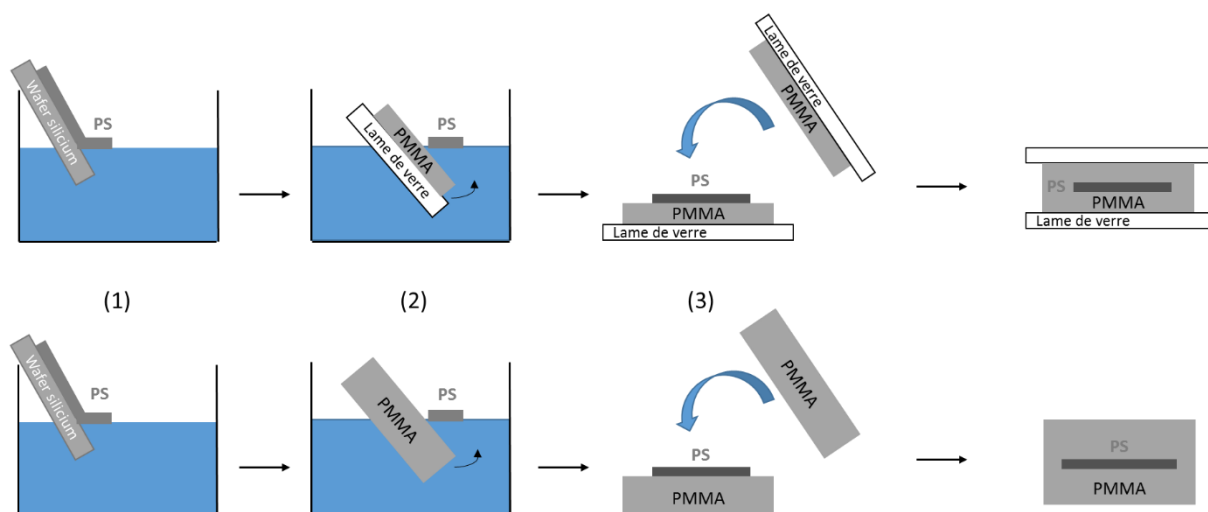


Figure 6-5. Schéma du protocole de préparation du tricouche dans le cas de films minces (haut) et épais (bas) de PMMA.

1.3 Résultats en condition statique

Par rapport à la théorie concernant un film de savon dans une phase huileuse visqueuse présentée au paragraphe 1.1.1, les paramètres nous concernant ici sont la tension interfaciale $\gamma_{\text{PS/PMMA}}$ et la viscosité du substrat η_{PMMA} .

On trouve dans la littérature des valeurs mesurées pour la tension interfaciale (méthode de goutte pendante notamment, par Wu [7]) pour différents systèmes à différentes températures. Wu a déterminé une relation empirique pour les tensions de surface du PS, du PMMA, et la tension interfaciale PS/PMMA en fonction de la température : $\gamma_{\text{PMMA}} = 41.1 - 0.076 \times (T - 20)$, $\gamma_{\text{PS}} = 40.7 - 0.072 \times (T - 20)$, $\gamma_{\text{PS/PMMA}} = 3.2 - 0.013 \times (T - 20)$ (γ en mJ/m, T en °C). Des travaux sont en cours au laboratoire pour reproduire ces résultats, mais la mesure de tension interfaciale entre polymères fondus est expérimentalement complexe.

Tableau 6-2. Viscosité et tension de surface (interface) des polymères utilisés.

	$T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$		$T = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$		$T = 225 \text{ }^{\circ}\text{C}$	
	η_0 (Pa.s)	γ (mJ/m ²)	η_0 (Pa.s)	γ (mJ/m ²)	η_0 (Pa.s)	γ (mJ/m ²)
PS 1340	57000	30,7	11300	27,8	2540	25,5
PMMA VM100	72000	30,4	9800	27,4	1800	25,9
PMMA V825T	-		56900		6300	
PS / PMMA		1,1		0,86		0,54

Sur la Figure 6-6 sont représentés l'apparition et le développement de trous dans un film PS, enrobé dans une matrice PMMA, en fonction du temps via l'utilisation de la platine chauffante Mettler FP80. Les images des trous suggèrent l'existence d'un bourrelet de matière (zone sombre situé au bord des trous), ce qui se rapproche de ce qui a été observé par Reyssat et Quéré [3].

L'évolution du rayon d'un trou au cours du temps est également montrée sur la Figure 6-6. En se basant sur l'Équation (6-1), il est possible d'extrapoler nos points expérimentaux avec $R = v(t-t_0')$ et $R = a'(t-t_0')^{b'}$ où v est la vitesse de croissance du trou et t_0' un temps d'induction (correspondant au temps au bout duquel apparaît le premier trou). Le meilleur fit est obtenu pour un exposant b' compris entre 0,8 et 0,9 (selon le système tricouche observé) ce qui est satisfaisant par rapport au modèle linéaire. Le modèle linéaire $R = v(t-t_0')$ a été choisi dans la suite de l'étude. Cependant, la valeur du temps d'induction donné par le fit est négatif (-70 s dans le cas de la Figure 6-6), ce qui n'a pas de sens physique. On pense qu'il pourrait s'agir d'un régime transitoire en début de croissance, alors que la vitesse est déterminée dans un régime permanent. Du fait de la mise en place de l'expérience, qui rend impossible l'acquisition d'images avant 45 s, il n'est pas possible de capturer expérimentalement ce régime transitoire. L'analyse des images prises montre que dès la première acquisition, on peut identifier des trous au sein de l'échantillon. Dans tous les cas, le temps d'induction pour l'apparition des trous est, s'il existe, inférieur à 45 s.

Différentes conditions expérimentales ont été balayées : température, épaisseur du film de PS, épaisseur du film de PMMA et rapport de viscosité entre le film de PS et la matrice. Les principaux résultats sont présentés sur les Figure 6-7 et Figure 6-8.

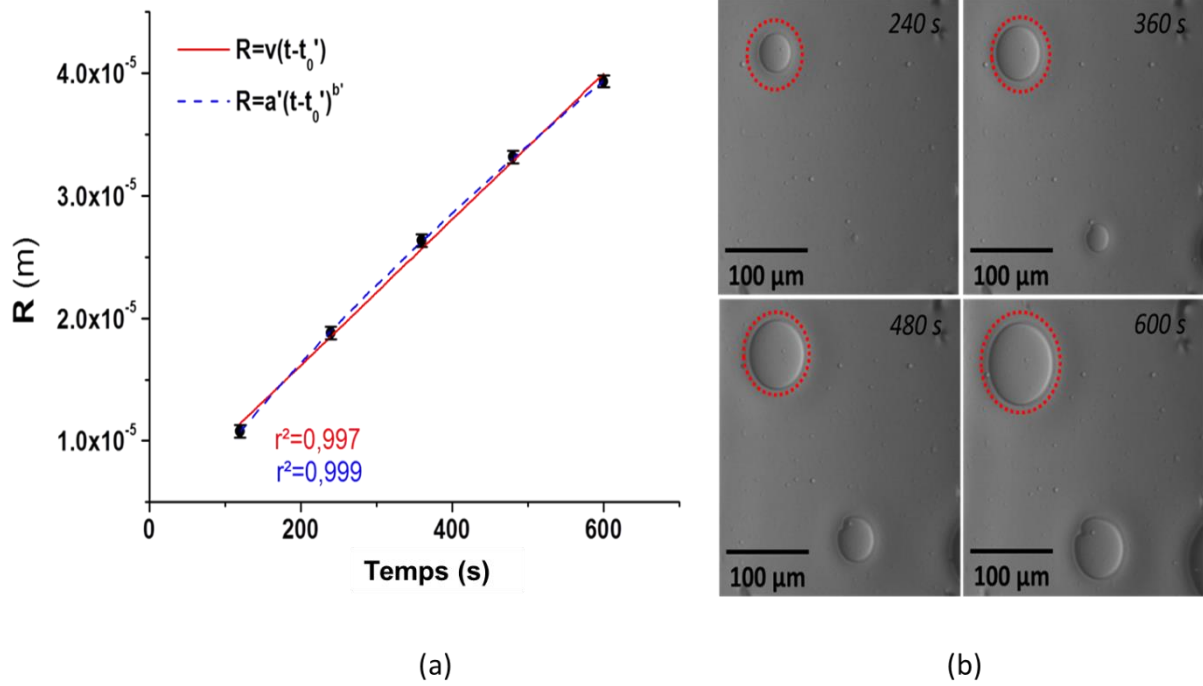


Figure 6-6. (a) L'évolution du rayon en fonction du temps et les fits associés basés sur l'Équation (6-1). La ligne rouge représente l'ajustement avec la dépendance au temps fixée à 1. La ligne bleue représente le meilleur ajustement avec la dépendance au temps flottante via b' ; (b) Croissance d'un trou dans un film mince de PS (260 nm) entre deux films de PMMA ($\sim 3\mu\text{m}$) à 200°C .

Comme prédit par l'équation $v = \frac{\gamma_{PS/PMMA}}{\eta_{PMMA}}$, la vitesse de démouillage ne dépend pas de l'épaisseur de PS (Figure 6-7, gauche). L'augmentation de la vitesse de croissance avec la température, qui correspond à une diminution de la viscosité η_{PMMA} , est également vérifiée (Figure 6-7, droite). Des résultats similaires, non présentés ici, ont été obtenus avec une matrice PMMA V825T (largement plus visqueuse) à 200 et 225°C (ce qui confirme que la dissipation se produit dans la matrice environnante et non dans le film). Enfin, on constate que la vitesse expérimentale est en bon accord avec la vitesse théorique donnée par l'Équation (6-1) : une différence inférieure à 50% est en moyenne observée, pour toutes les conditions étudiées. Par exemple à 200°C , la vitesse théorique dans une matrice PMMA VM100 est de $8,8 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$.

L'effet de l'épaisseur des films de PMMA, pour les deux PMMA, est représenté sur la Figure 6-8. Les résultats montrent qu'une cinétique plus lente est observée pour les fines couches de PMMA (400 nm) alors que la cinétique augmente et semble atteindre une valeur constante pour les couches épaisses (moyenne de $9,3 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ dans le cas du VM100, et $1,46 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ dans le cas du V825T). Les valeurs obtenues sont proches des valeurs théoriques ($8,8 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ pour le VM100, $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ pour le V825T). Cet effet pourrait être expliqué

par le fait que la proximité des plaques de verre perturbe la dissipation visqueuse dans les films de PMMA et ralentisse alors la cinétique du système.

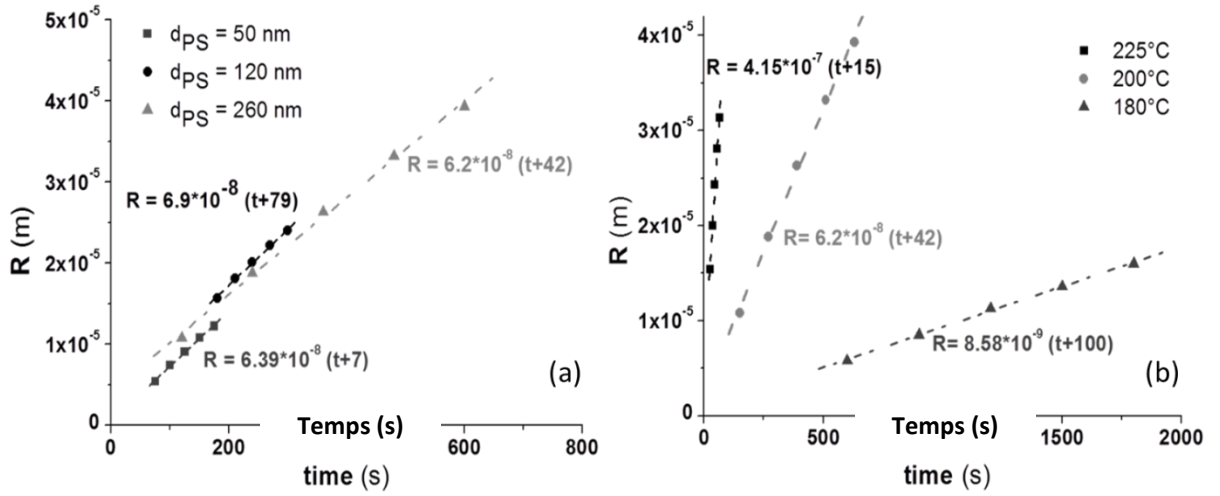


Figure 6-7. (a) Croissance d'un trou à 200°C dans un film PS de différentes épaisseurs entre deux films de PMMA ($d_{\text{PMMA}} \sim 3\mu\text{m}$); (b) Croissance d'un trou à différentes températures dans un film mince de PS ($d_{\text{PS}} = 260\text{ nm}$) entre deux films de PMMA VM100 ($d_{\text{PMMA}} \sim 3\mu\text{m}$).

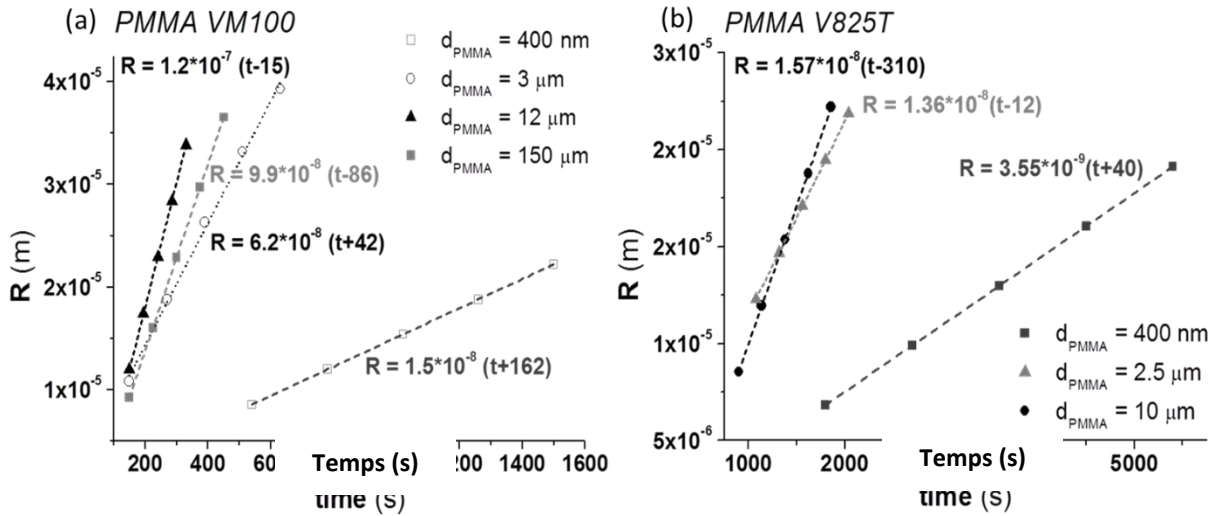


Figure 6-8. Evolution de la vitesse de croissance de trous dans un film de PS ($d_{\text{PS}} = 270\text{ nm}$) en fonction de l'épaisseur et de la masse molaire de la matrice ((a): PMMA VM100, (b) : PMMA V825T) à 200°C .

Il est possible de tracer pour toutes les conditions étudiées du film mince de PS dans une matrice PMMA (à 180°C , 200°C et 225°C pour le PMMA VM100 et à 200°C et 225°C pour le PMMA V825T), v/γ en fonction de $1/\eta_{\text{PMMA}}$ (voir Figure 6-9). La régression linéaire appliquée est en bonne adéquation avec nos données expérimentales sur une gamme

correspondant à deux décades, avec une pente proche de 1. Cela confirme la validité du modèle utilisé.

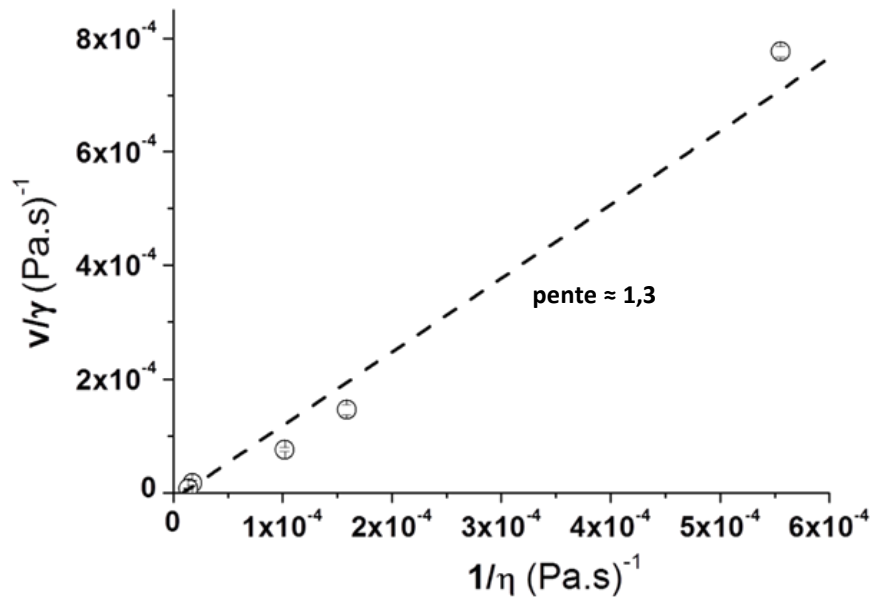


Figure 6-9. v/γ en fonction de $1/\eta$ pour toutes les conditions étudiées. La ligne pointillée correspond à la régression linéaire de nos données expérimentales.

La dépendance de la viscosité du substrat sur la vitesse de démouillage a été étudiée ici en faisant varier d'une part le PMMA utilisé, et d'autre part la température. L'effet de la tension interfaciale n'a pas été étudié. Pour y répondre, une étude complémentaire, présentée en Annexe D, est en cours pour confirmer la validité du modèle vis-à-vis de la dépendance avec la tension interfaciale en ajoutant dans le système un copolymère bloc.

Afin de pouvoir comparer les résultats en statique avec les résultats en dynamique, les essais ont été reproduits sur la platine cisailante chauffante Linkam CSS450 à 180°C et 200°C. Les essais ont été réalisés avec un film mince spin-coaté de PS de 260 nm d'épaisseur et des pastilles de PMMA de 150 μm d'épaisseur obtenues par thermocompression. Des morphologies similaires de croissance de trous ont été obtenues et les valeurs de vitesse de démouillage sont les suivantes : moyenne de $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ à 180 °C, et $8,7 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ à 200°C. Les valeurs obtenues sont proches des valeurs théoriques ($1,6 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ à 180°C et $8,8 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ à 200°C) et similaires à celles obtenues avec l'autre dispositif expérimental. Il est alors possible d'étudier le démouillage de films minces via ce dispositif expérimental, plus adapté aux grandes épaisseurs de substrats ($> 100\mu\text{m}$).

Ces expériences de démouillage statique montrent que le temps caractéristique d'apparition des trous est inférieur à la minute et que les vitesses de croissance sont relativement

rapides (de l'ordre de 100 nm/s). Concernant le procédé de coextrusion multinanocouche, après passage dans les EMC, les couches de PS ont des épaisseurs variant entre 5 μm et 140 nm, selon la composition et le nombre de mélangeurs. Les observations des films multinanocouches montrent des structures stables à ces épaisseurs. Le temps caractéristique du procédé (c'est-à-dire le temps de séjour dans l'ensemble des EMC) est, en fonction du débit, compris entre 30 secondes et 2 minutes. Or les expériences de démouillage réalisées en statique présentent à ces temps d'expérience un nombre important de trous dont le diamètre est supérieur à 10 μm , et de plus ne dépendent pas de l'épaisseur du film mince de PS (lorsque l'épaisseur des 2 couches de PMMA est très supérieure). Ces premiers résultats tendent à suggérer que l'aspect dynamique du procédé, i.e. les forces de cisaillement et d'élongation mises en jeu, sont un facteur stabilisant vis-à-vis de la continuité des couches dans le matériau. Il paraît ainsi intéressant de reproduire ces expériences de démouillage du système tricouche sous cisaillement.

1.4 Résultats en conditions dynamique

Il a été montré précédemment que les temps de stabilité dans les systèmes tricouches étaient inférieurs à la minute. Or, pour des épaisseurs plus faibles et des temps procédés plus élevés, le procédé montre des structures multicouches stables. L'objectif de cette partie est alors d'évaluer l'effet du cisaillement sur la cinétique de démouillage de films de polymères ultra-minces.

L'idée selon laquelle une contrainte de cisaillement constante appliquée peut stabiliser des films minces et éviter leur rupture, même sous de fortes valeurs de contraintes, est présenté dans les travaux de simulation de l'équipe de Davis en 2010, où la stabilité d'un film mince sur un substrat avec et sans l'application d'un cisaillement a été étudié [8]. Dans la même année, Kalpathy, Francis et Kumar ont discuté d'un problème similaire dans lequel un film mince bicouche est confiné et cisailé entre deux surfaces planes [9], ce qui est plus proche de notre système multinanocouche. Ces simulations montrent également que le phénomène de rupture est retardé sous l'effet du cisaillement et que ce phénomène disparaît au-delà d'une vitesse critique. Toutefois, aucune étude expérimentale à notre connaissance n'a confirmé ce résultat.

L'observation et le suivi de la croissance des trous au cours du temps de cisaillement du système tricouche se sont révélés plus complexes qu'en statique. En effet, si le cisaillement est trop élevé, la caméra ne permet pas de suivre correctement le développement de la morphologie. De plus, il n'a pas été possible de suivre et reconnaître le même trou après un tour, une fois que ce dernier était sorti du champ de vision du microscope (les trous se déplacent également

radialement pendant la durée de l'expérience et sortent donc du champ latéral d'observation). Néanmoins, des premières mesures ont pu être effectuées à faible taux de cisaillement ($0,03 \text{ rad.s}^{-1}$). Les images obtenues à différentes températures sont comparées aux essais en statique et représentées sur les Figure 6-10 et Figure 6-11.

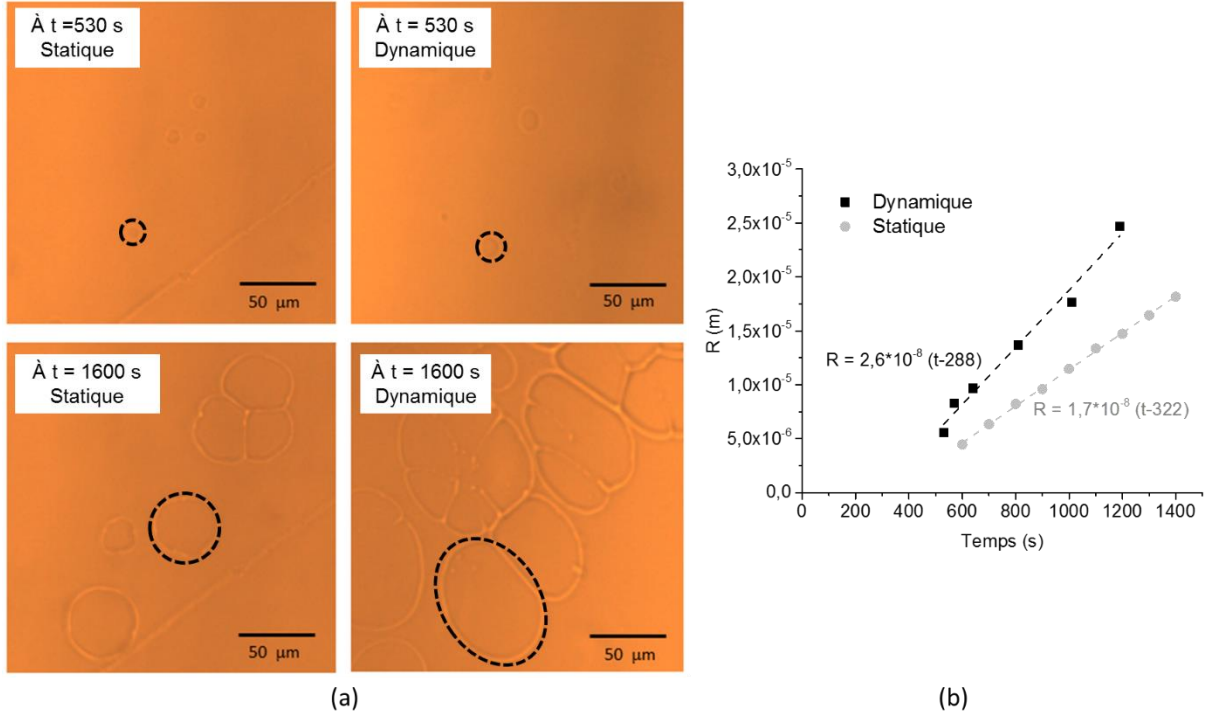


Figure 6-10. (a) Images obtenues au microscope optique montrant l'évolution de la taille des trous au cours du temps pour un film mince de PS ($d_{\text{PS}} = 260 \text{ nm}$) dans une matrice PMMA ($d_{\text{PMMA}} = 150 \mu\text{m}$) en condition statique et dynamique ($0,03 \text{ rad.s}^{-1}$) à $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) L'évolution du rayon en fonction du temps et les fits associés basés sur l'Équation (6-1).

D'après ces images, la vitesse de croissance des trous est plus rapide sous condition dynamique que statique. Cette tendance est observée à $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et à $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Au vu de la difficulté à mesurer les dimensions des trous dans le cas des essais à $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (croissance et déplacement rapide des trous ainsi que leur forme non circulaire, voir Figure 6-11), la valeur moyenne de la vitesse de démouillage n'a été déterminée que pour les essais à $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A cette température, la courbe obtenue a montré la même tendance que le cas en statique (voir Figure 6-10) et la vitesse a alors été estimée à $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$. Cette valeur est supérieure à la valeur obtenue en statique, estimée à $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$. Pour rappel, la valeur théorique est de $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ à $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La vitesse de démouillage est alors 1,6 fois plus rapide sous cisaillement que dans des conditions statiques, et 1,8 fois plus rapide que la vitesse théorique.

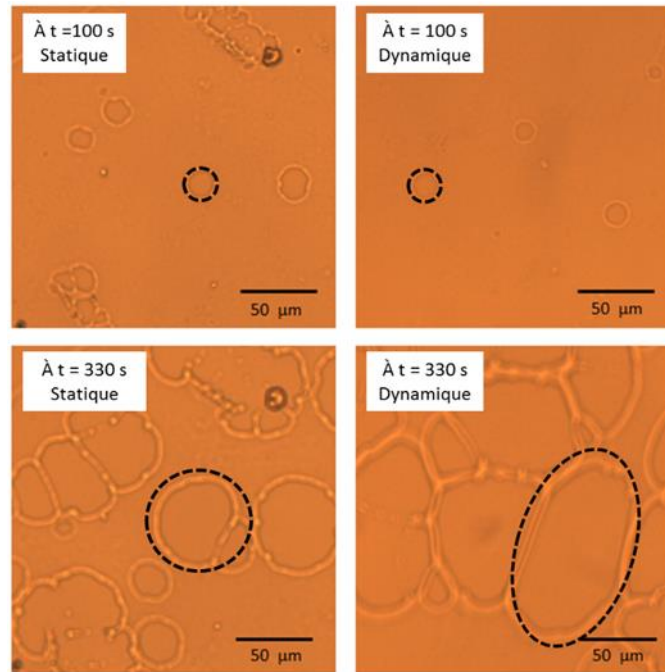


Figure 6-11. Images obtenues au microscope optique montrant l'évolution de la taille des trous au cours du temps pour un film mince de PS ($d_{PS} = 260 \text{ nm}$) dans une matrice PMMA ($d_{PMMA} = 150 \text{ μm}$) en condition statique (gauche) et dynamique ($0,03 \text{ rad.s}^{-1}$) (droite) à 200 °C .

Dû à la difficulté d'observer et de suivre l'évolution des trous au cours du cisaillement, la démarche utilisée dans les conditions statiques, c'est-à-dire de suivre l'évolution d'un rayon en fonction du temps afin d'en extraire une vitesse et un temps d'induction, il apparaît une légère dispersion des points, ce qui diminue la précision sur la valeur de la vitesse. En effet, les valeurs de R^2 des régressions linéaires sont de 0,982 pour l'étude en dynamique et 0,999 pour l'étude en statique. Afin de comparer les deux conditions, statique et dynamique, nous nous sommes appuyés sur les temps d'induction. Contrairement au paragraphe précédent, où la détermination de ces temps a été faite via le modèle, ici nous comparerons les temps d'induction entre les conditions statique et dynamique via une détermination visuelle, par microscopie optique. Le temps de stabilité ou temps d'induction a ainsi été déterminé comme étant le temps qui sépare le moment où les échantillons atteignent la température d'essai et le moment où les premiers trous de nucléation sont observés.

Les résultats présentés dans le Tableau 6-3 montrent que le temps d'induction augmente par rapport au cas statique lorsque qu'un faible cisaillement est appliqué, ici $0,03 \text{ rad.s}^{-1}$. Ces résultats semblent donc confirmer que l'apparition du phénomène de démoillage dans les films minces est retardée sous faible cisaillement.

Tableau 6-3. Temps d'induction observés pour des essais réalisés à 180°C et 200°C d'un film mince de PS ($d_{PS} = 260$ nm) dans une matrice PMMA ($d_{PMMA} = 150$ µm) sous deux conditions : statique et dynamique (0,03 rad.s⁻¹).

Temps d'induction		
	Condition statique	Condition dynamique
180 °C	5-6 min	7-8 min
200 °C	< 30 secs	40 secs

Ces résultats préliminaires montrent que la cinétique de démouillage est plus rapide sous faible cisaillement par rapport à un essai en statique. Si l'initiation des trous est plus longue sous cisaillement, leur croissance est ensuite plus rapide que dans le cas sans cisaillement. Des études complémentaires sont nécessaires avant d'avancer des explications de cette tendance.

1.5 Conclusion

L'étude du démouillage de films minces dans un système tricouche PMMA/PS/PMMA a permis de montrer, en se basant sur une analyse de Reyssat et Quéré, que l'évolution au cours du temps du rayon des trous suit une loi linéaire de type $R = v \cdot t$. Cette étude a également montré que la vitesse de croissance des trous dans le film de PS suit un modèle simple basé sur l'équilibre entre forces visqueuses (η_{PMMA}) et capillaires ($\gamma_{PS/PMMA}$). La vitesse de croissance est apparue proportionnelle à la tension interfaciale entre le PS et le PMMA, inversement proportionnelle à la viscosité de la matrice et indépendante de l'épaisseur du film de PS.

En comparant les temps caractéristiques du procédé avec le temps d'induction du phénomène de démouillage, ce dernier est apparu inférieur au temps de séjour dans le procédé, ce qui suggère que l'aspect dynamique du procédé de coextrusion multianocouches, en particulier les forces de cisaillement et d'élongation mises en jeu, sont en fait un facteur stabilisant de la continuité des couches dans le matériau. Les résultats préliminaires de cinétique de démouillage sous faible cisaillement semblent confirmer cette tendance : le démouillage est retardé alors que la cinétique de démouillage est en revanche plus rapide une fois les premiers trous apparus.

2 Expérience d'étirage

Comme il a été discuté dans le Chapitre 5, le rôle de l'étirage apparaît dans un certain nombre de cas majeur dans l'apparition des ruptures. La compréhension de ce qui se passe en sortie de filière (arrêt du cisaillement, fortes déformations élongationnelles, refroidissement rapide et hétérogène dans l'épaisseur), apparaît alors nécessaire. Afin de reproduire au plus près la phase d'étirage du procédé, et ce de manière isolée, des expériences d'étirage post-extrusion de films produits à des taux d'étirage de 1 ont été réalisées sur un étireur rapide au sein du laboratoire de physique des solides (LPS) à Orsay, développé par Thomas Barraud dans le cadre de sa thèse [10].

2.1 Présentation du protocole expérimental

Le principe de l'étireur rapide consiste à fondre, étirer et refroidir rapidement des films de polymère. L'étireur rapide, représenté Figure 6-12, repose sur un chauffage des films par immersion dans un bain d'huile chauffé, puis un étirage du film sorti du bain et tenu entre deux mors, piloté par un moteur pas-à-pas, dont la vitesse peut aller jusqu'à 200 mm/s. Enfin un refroidissement rapide est appliqué via un flux d'azote sec refroidi dans de l'azote liquide permettant un refroidissement pouvant aller jusqu'à $100^{\circ}\text{C.s}^{-1}$.

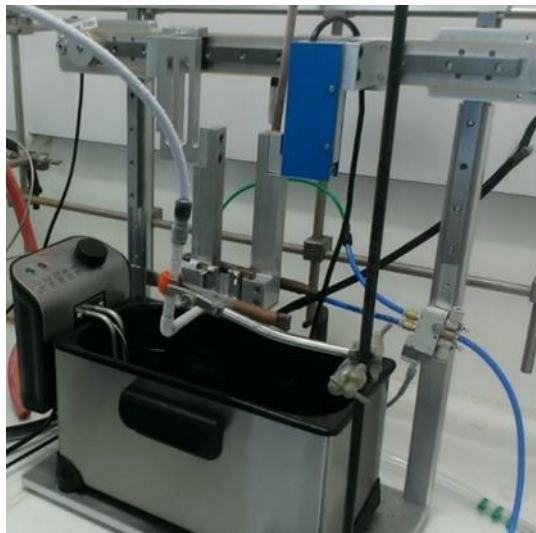


Figure 6-12. Dispositif expérimental de l'étireur rapide.

Le dispositif expérimental ne sera pas décrit en détail ici, le lecteur pouvant se référer à la thèse de Thomas Barraud pour plus d'informations [10]. Le montage est constitué des éléments suivants :

- un bain thermostaté contenant une huile silicone permettant une gamme de température allant de l'ambiante à 270 °C,
- un vérin pneumatique permettant de faire monter ou descendre le système ; la vitesse est dépendante du débit d'air comprimé servant à faire fonctionner le vérin,
- un moteur pas-à-pas qui permet le déplacement des chariots d'étirage de l'échantillon via une courroie sur une distance entre 0 et 150 mm à une vitesse de 0 à 200 mm/s,
- un microcontrôleur qui assure l'électronique de la machine,
- un capteur de force qui enregistre la variation du signal de force au cours de l'expérience, à plus ou moins 20 N,
- deux buses en « T » percées permettant le refroidissement rapide du film une fois étiré ; ces buses sont alimentées par un jet d'azote sec préalablement refroidi dans de l'azote liquide à l'aide d'un serpentin de cuivre,
- une caméra infrarouge Romulus Model 22 de chez Fluke Thermography qui enregistre l'évolution de la température à la surface des échantillons étirés.

L'ensemble est piloté via une interface Labview réalisée au sein du LPS permettant de choisir le temps d'immersion, la vitesse et la distance d'étirage, et de récupérer les données du signal de force au cours de l'expérience.

Le déroulement type d'une expérience peut être décomposé en quatre séquences :

1. Immerger l'assemblage dans le bain chauffé à la température T pendant un temps donné $t_i \sim \frac{e^2}{a}$, avec e l'épaisseur du film et a la diffusivité thermique estimée en général à $10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour les polymères ($a = \frac{\lambda}{\rho c} \sim \frac{0,1}{1000 \cdot 1000}$ avec λ le coefficient de transfert thermique, ρ la masse volumique et c la chaleur massique).
2. Sortir l'assemblage au-dessus du bain.
3. Etirer l'assemblage à une vitesse v_e et une distance d_e choisies.
4. Refroidir le film à l'aide de jets d'air refroidi à l'azote liquide pour ramener l'assemblage à la température ambiante en un minimum de temps.

Les échantillons de forme rectangulaire (dimensions : 20 mm x 10 mm) sont prélevés au centre des différents films. La largeur de 20 mm est fixée par les mors, la longueur est choisie

à 10 mm afin d'éviter les phénomènes de fluage, *i.e.* d'écroulement de l'échantillon sous son propre poids lors du chauffage à une température au-dessus de la transition vitreuse. Le bain est chauffé à 210 °C afin de simuler ce qui se passe au niveau de la filière et prendre en compte la déperdition de chaleur lors de la montée du film avant étirage. Les caractéristiques des films étudiés ainsi que les paramètres de l'essai sont donnés dans le Tableau 6-4. Les films caractérisés sont obtenus via le procédé de coextrusion multinanocouche sans étirage (*e.g.* avec un taux d'étirage de 1).

Tableau 6-4. Caractéristiques des échantillons étirés (avec e_0 l'épaisseur initiale du film).

Nombre de LMEs	Composition (PMMA/PS wt%)	e_0 (mm)	T (°C)	t_i (secs)	v_e (mm/s)	d_e (mm)
10	50/50	1,7	210	30	10 ; 20	30 à 60
10	90/10	2,1	210	30	10 ; 20	50 à 80

2.2 Résultats

La Figure 6-13 montre un film 10M PMMA/PS 90/10 avant et après étirage à différentes distances d'étirage. La morphologie finale est celle d'une éprouvette de traction de type haltère à section rectangulaire. La distance d d'étirage correspond à l'écartement final entre les mors. L'observation des couches a été réalisée dans le sens transverse à l'étirage au centre de la longueur de référence L_0 .

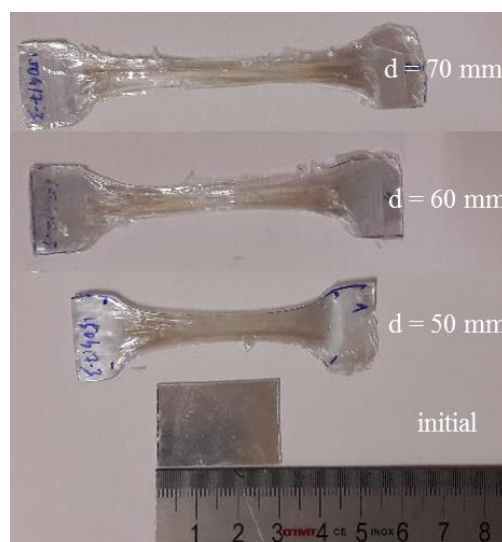
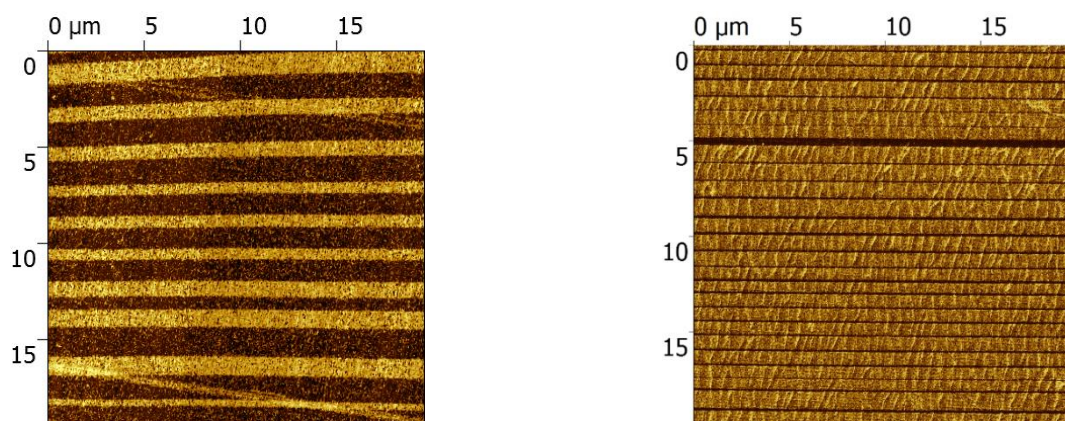
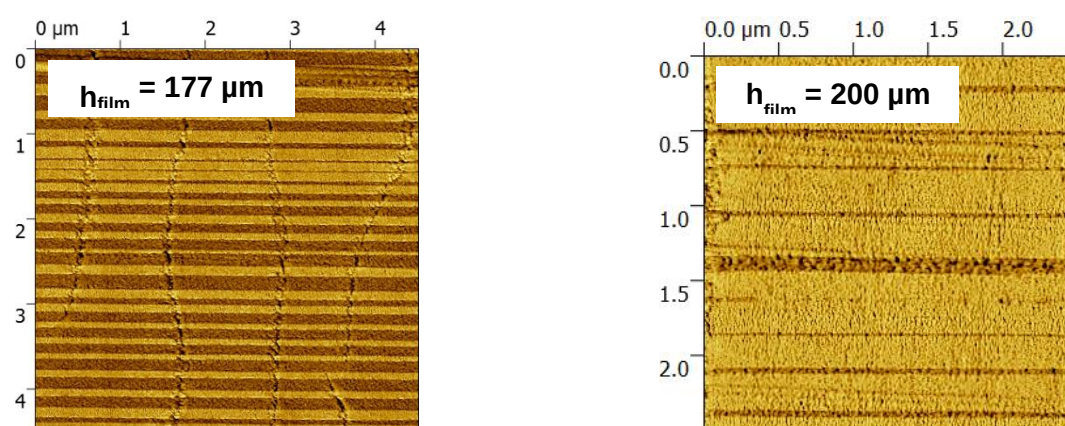


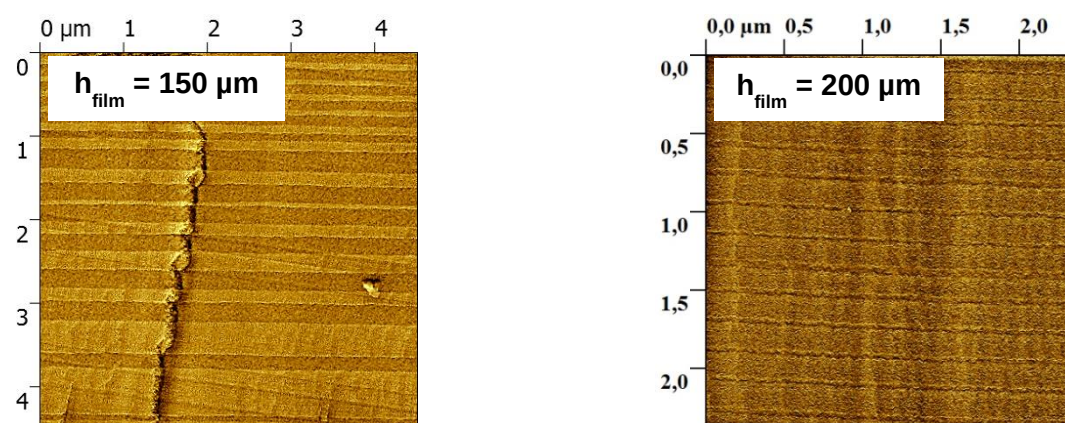
Figure 6-13. Films 10M PMMA/PS 90/10 wt% avant et après étirage.



Films non étirés



Étirage coextrusion



Étireur rapide

Figure 6-14. Images de phase AFM de films PMMA/PS : 50/50 % avec une épaisseur nominale de ~ 70 nm (gauche), 90/10 % avec une épaisseur nominale de 22 nm (droite) sans étirage, étiré lors du procédé de coextrusion et étiré avec l'étireur rapide.

Les épaisseurs des couches ont été mesurées sur les images AFM, d'après la procédure présentée dans le paragraphe 3.2 du Chapitre 2. La Figure 6-14 montre des images de phase obtenues pour des films PMMA/PS 50/50 wt% et 90/10 wt%, avant étirage et après étirage, celui-ci étant étiré de 2 façons : par le procédé et le dispositif de l'« étireur rapide ». Sur les images après étirage, le contraste est moins prononcé que sur les images obtenues avant étirage, ce qui n'empêche pas la mesure des épaisseurs. Malgré un nettoyage des échantillons à l'eau savonneuse avant observation, il reste encore une légère pellicule d'huile silicone sur nos échantillons qui peut altérer l'acquisition du signal de phase et ainsi diminuer le contraste.

Les caractéristiques des films étudiés sont indiquées dans le Tableau 6-5 et le Tableau 6-6. Le taux d'étirage est ici défini selon l'Équation (6-3), avec h l'épaisseur du film, L la largeur du film et ρ la masse volumique :

$$Dr = \frac{U_f}{U_0} = \frac{h_0 L_0}{h_f L_f} \times \frac{\rho_{\text{chaud}}}{\rho_{\text{froid}}} \quad (6-3).$$

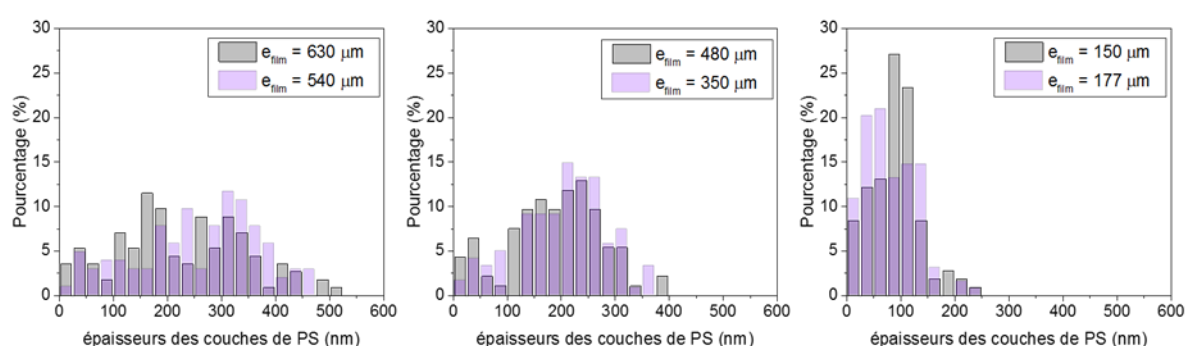
Tableau 6-5. Caractéristiques des films PMMA/PS étirés de composition massique 50/50.

	PMMA/PS 50/50 – étireur rapide			PMMA/PS 50/50 – étirage coextrusion		
Dr	5	8	25	5	7	15
Vitesse calandre (cm/min)	-	-	-	80	120	240
d_e (mm)	30	40	60	-	-	-
h_{film} (μm)	630	480	150	540	350	177
$h_{\text{nom PS}}$ (nm)	327	249	78	282	184	92
$h_{\text{moyenne PS}}$ (nm)	247	203	101	258	204	80

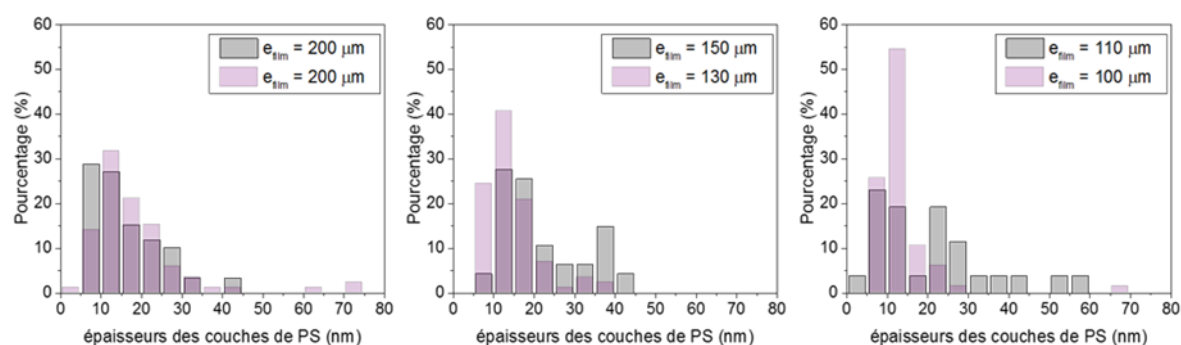
Il est intéressant de constater que des épaisseurs finales identiques sont obtenues alors que les taux d'étirage ne sont pas équivalents. En effet, lors de l'étirage via l'étireur rapide, le film présente un phénomène de « neck-in » (rétrécissement de la largeur du film) plus prononcé que lors de l'étirage sur les rouleaux de la calandre. Les rapports de L_0/L_f sont alors différents entre les deux systèmes d'étirage. Il a donc été décidé de comparer les films à même épaisseur totale. Les distributions obtenues sur les films étirés avec l'étireur rapide sont ensuite comparées aux distributions des films obtenus via le procédé de coextrusion multinanocouches (Figure 6-15). Les résultats montrent une tendance similaire entre les distributions tant sur l'allure que sur la valeur de l'épaisseur moyenne finale. Ce résultat montre la capacité du dispositif « étireur rapide » à reproduire ce qui se passe lors de l'étape d'étirage dans le procédé.

Tableau 6-6. Caractéristiques des films PMMA/PS étirés de composition massique 90/10.

	PMMA/PS 90/10 – étireur rapide			PMMA/PS 90/10 – étirage coextrusion		
Dr	28	37	59	12	18	25
Vitesse calandre (cm/min)	-	-	-	250	375	500
d_e (mm)	50	60	70	-	-	-
h_{film} (μm)	200	150	110	200	130	100
$h_{\text{nom PS}}$ (nm)	22	16	12	22	14	11
$h_{\text{moyenne PS}}$ (nm)	16	22	21	19	14	16



PMMA/PS 50/50



PMMA/PS 90/10

Figure 6-15. Distributions d'épaisseur de films étirés via l'étireur rapide (gris) et lors de l'étape d'étirage dans le procédé de coextrusion multinanocouche (violet) pour des films PMMA/PS 50/50 (haut) et 90/10 (bas) à épaisseur de film équivalente.

En compilant toutes les données, les deux courbes maîtresses, représentant l'épaisseur moyenne mesurée des couches de PS (h_{moyenne}) et le taux de couches rompues en fonction de l'épaisseur nominale des couches de PS (h_{nom}), ont pu être tracées selon la méthode d'étirage

(Figure 6-16). Sur la première courbe maîtresse (Figure 6-16, gauche), on constate que les résultats sont similaires entre les deux protocoles : adéquation entre h_{moyenne} et h_{nom} pour des couches d'épaisseurs nominales supérieures à 30 nm, une déviation pour les couches d'épaisseurs inférieures à 30 nm et une épaisseur critique autour de 15-20 nm.

L'étude du taux de couches rompues (Figure 6-16, droite) semble révéler, quant à elle, un comportement différent entre les deux méthodes d'étirage. Pour les couches d'épaisseurs nominales supérieures à 30 nm, les résultats sont similaires entre les deux méthodes. Cependant, pour des épaisseurs nominales de couches comprises entre 30 et 15 nm, on observe des taux de rupture différents entre les deux méthodes. On constate que l'on arrive à descendre en épaisseur tout en gardant des taux de rupture plus faible avec l'étireur rapide qu'avec le procédé de coextrusion multinanocouche : 3% vs 12% pour des épaisseurs nominales de 22 nm et 2% vs 20% pour des épaisseurs nominales de 16 nm.

Cependant, au regard des résultats obtenus dans le Chapitre 5, il existe des conditions pour lesquelles on observe un faible pourcentage de rupture avec des épaisseurs nominales entre 30 et 15 nm. Afin de pouvoir conclure sur l'effet de l'étape d'étirage sur l'apparition du phénomène de rupture de couches, des observations complémentaires sur d'autres films présentant des épaisseurs nominales entre 30 et 15 nm seraient nécessaires afin de conforter ces résultats préliminaires.

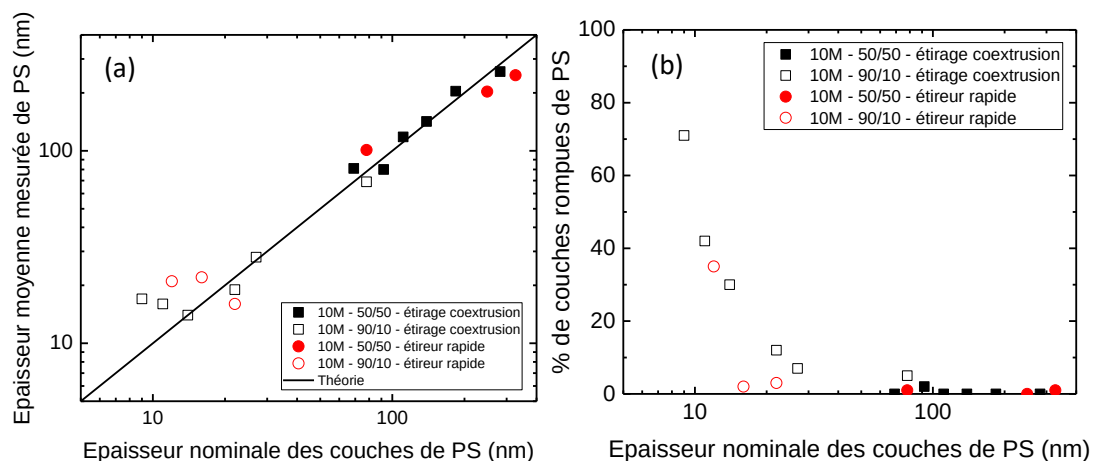


Figure 6-16. Courbes maîtresses représentant (a) l'épaisseur de couche moyenne mesurée expérimentalement de PS et (b) le pourcentage de couches rompues de PS en fonction de l'épaisseur de couche nominale selon la méthode d'étirage : avec le procédé de coextrusion multinanocouche (carrés noirs) et avec l'étireur rapide (ronds rouges). La ligne solide sur la Figure 6-16(a) représente les valeurs théoriques attendues (*i.e.* $h_{\text{nom}} = h_{\text{moyenne}}$).

3 Expérience de retrait

3.1 Présentation du protocole expérimental

Pour évaluer l'orientation des chaînes liées au procédé (flux de matière dans le sens de l'extrusion, présence des mélangeurs, étirage) ainsi que la stabilité des nanostructures obtenues, des expériences de retrait ont été mises en place. Ainsi, des échantillons (macroscopiques) ont été placés sur une plaque chauffante sans contraintes dimensionnelles pour suivre au cours du temps l'évolution de leurs dimensions. Des échantillons de 25 x 25 mm² sont découpés au centre des films multianocouches coextrudés à différents taux d'étirage ($Dr \approx 1, 5, 10, 20$). Afin de voir l'influence des différents paramètres, des films obtenus avec 10, 11, 12 et 13 éléments multiplicateurs.

Les dimensions initiales (côtes et épaisseurs) de chaque film sont mesurées au temps initial t_0 puis au bout d'1h, 4h, 24h, 48h, 72h et 136h de recuit avec un pied à coulisse à lecture digitale RS 232 de chez OTMT (résolution 0,01 mm, précision $\pm 0,03$ mm).

Certains films sont prélevés au bout de certains temps de recuit, coupés dans le sens perpendiculaire au sens d'extrusion, surfacés à l'ultramicrotome avant d'être observés par AFM.

3.2 Résultats

La Figure 6-17 représente des photographies des échantillons (25 x 25 mm² à $Dr = 1$) à différents temps de recuit à 140 °C. On constate qu'au cours du temps la dimension des films varie et ceux-ci se rétractent, préférentiellement dans le sens de l'extrusion et dans le sens de l'étirage. On constate une faible variation des dimensions pour les échantillons non étirés ($Dr = 1$) contrairement aux échantillons très étirés, et ce, quel que soit le nombre de mélangeurs. A taux d'étirage fixé, par exemple $Dr = 10$, on constate également sur ces photographies que plus on augmente le nombre de mélangeurs, plus le retrait est important.

Les dimensions des différents échantillons, c'est-à-dire la largeur du film dans le sens de l'extrusion, la largeur du film dans le sens transverse ainsi que l'épaisseur ont été mesurées à différents temps de recuit puis comparées comme sur la Figure 6-18. Afin de simplifier les courbes présentées dans la suite, on prendra comme échantillons de référence les films PMMA/PS de composition massique 50/50 dont le nombre de couches est égal à 2049. Les

résultats obtenus sont valables pour les autres conditions testées. Les résultats observés sur les photographies se confirment par l'étude de ces courbes. On constate en effet que le pourcentage de réduction dans le sens de l'extrusion est dans la majorité des cas plus important que le pourcentage de réduction dans le sens transverse à l'extrusion. De plus, cette forte réduction de largeur est associée à une forte augmentation de l'épaisseur du film. Plus le film est étiré, plus ces dimensions diminuent et son épaisseur augmente. Cependant, on constate une plus faible variation des dimensions pour les échantillons non étirés ($Dr = 1$) que pour les échantillons très étirés : les dimensions dans les deux sens évoluent dans les mêmes gammes de grandeurs et leur épaisseur varie très peu.

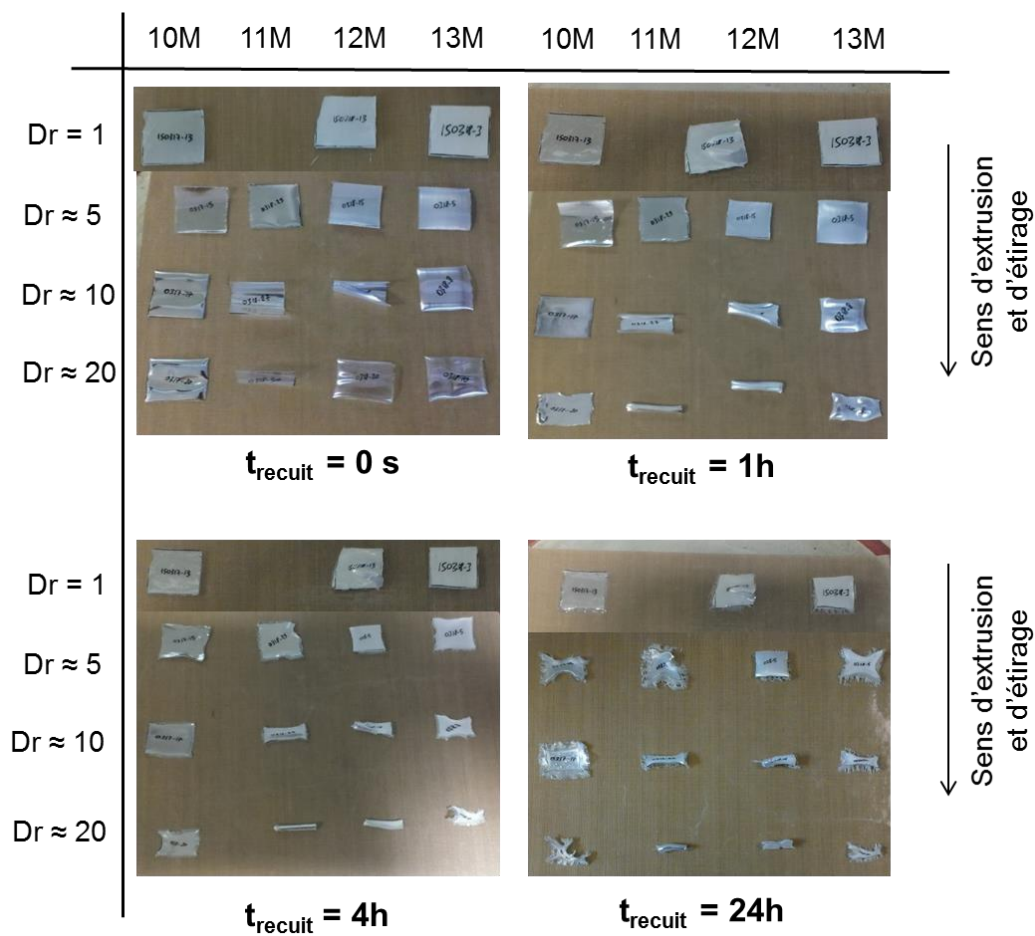


Figure 6-17. Photographies des échantillons à différents temps de recuits (PMMA/PS - 50/50) à 140 °C.

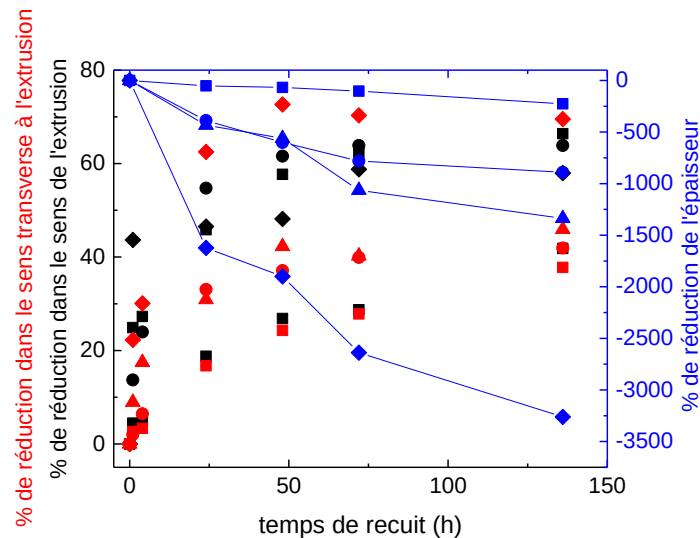


Figure 6-18. Pourcentage de réduction de différentes dimensions des échantillons en fonction du temps de recuit : dimension dans le sens de l'extrusion (noir), dimension dans le sens transverse à l'extrusion (rouge), épaisseur du film (bleu) ; à différents taux d'étirage : $Dr = 1$ (carrés), $Dr = 5$ (ronds), $Dr = 10$ (triangles), $Dr = 20$ (losange).

Ces expériences « macroscopiques » confirment ce qui avait pu être estimé lors des comparaisons des temps de relaxation des polymères par rapport aux temps caractéristiques du procédé. En sortie de filière, les chaînes sont globalement peu étirées et dans un état de pelote statistique. Le faible retrait observé dans le sens d'extrusion est dû à l'orientation induit par l'écoulement dans le procédé. L'étape d'étirage éventuelle va elle par contre fortement influencer l'orientation du matériau, du fait du refroidissement au cours de l'étirage.

L'évolution de la morphologie associée à ces changements de dimensions (diminution de la largeur et augmentation de l'épaisseur) a été suivie par AFM comme le montre la Figure 6-19, pour un film PMMA/PS de composition 50/50 contenant 4097 couches obtenues à un taux d'étirage de 20. L'épaisseur nominale des couches à t_0 est de 35 nm. Les épaisseurs de couches ainsi que le taux de rupture ont pu être mesurés via l'analyse des images AFM de ces échantillons. La Figure 6-19 montre que l'intégrité des couches est maintenue bien qu'il soit possible de constater une faible quantité de couches rompues (entre 4 et 13% selon les échantillons). La distribution de l'épaisseur, déterminée pour chaque temps de recuit, se décale vers les valeurs d'épaisseurs les plus élevées quand le temps de recuit augmente, comme le montre la Figure 6-19. Les valeurs moyennes d'épaisseurs de couches de PS sont les suivantes : 31 ± 13 nm à t_0 , 48 ± 16 nm à $t_{\text{recuit}} = 10$ min, 71 ± 26 nm à $t_{\text{recuit}} = 1$ h, 263 ± 77 nm à $t_{\text{recuit}} = 4$ h, 278 ± 108 nm à $t_{\text{recuit}} = 24$ h.

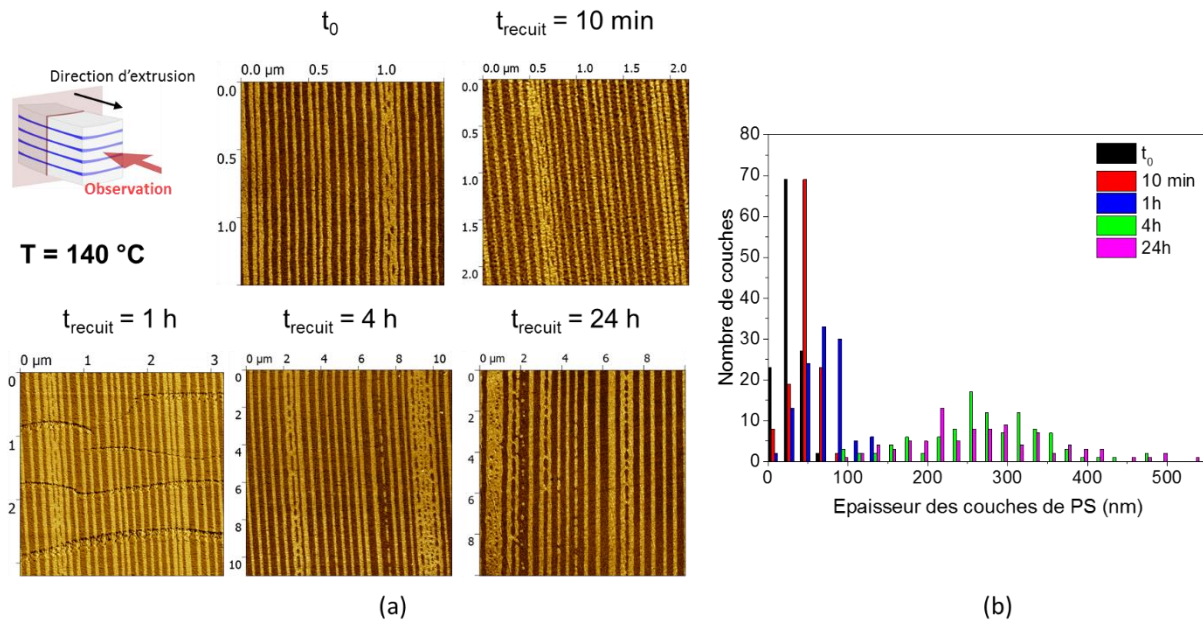


Figure 6-19. (a) Images de phase AFM de films PMMA/PS (50/50, 4097 couches, $Dr = 20$) recuits et (b) distributions d'épaisseurs en fonction des différents temps de recuit à 140°C .

Il apparaît ici intéressant de discuter d'une étude précédente d'Ania et al. [11] portant sur le recuit de films multianocouches PMMA/PS, dans les mêmes proportions, et qui a montré des couches stables après un recuit de 30 min à 132°C et une morphologie distordue, rappelant celle obtenue par démouillage, après un recuit de 30 min à 150°C (voir Figure 6-20). En se fondant sur l'hypothèse qu'une équivalence temps-température est possible, la question se pose de savoir pourquoi on n'observe pas une telle morphologie pour des échantillons recuits à 140°C pendant 24h ? Une première explication pourrait venir du protocole, différent entre nos expériences et celles de l'étude d'Ania. Dans cette dernière étude, les films ont été placés entre les plateaux d'une presse chauffante sous pression minimale pendant 30 minutes puis laissés refroidir à la température ambiante. Dans notre cas, les films sont simplement posés sur une surface chauffante recouverte d'un papier Téflon, sans application de pression. Sans contraintes dimensionnelles, on a observé une augmentation importante de l'épaisseur de nos films (visible sur la Figure 6-18) qui pourrait être lié à l'absence du phénomène de démouillage.

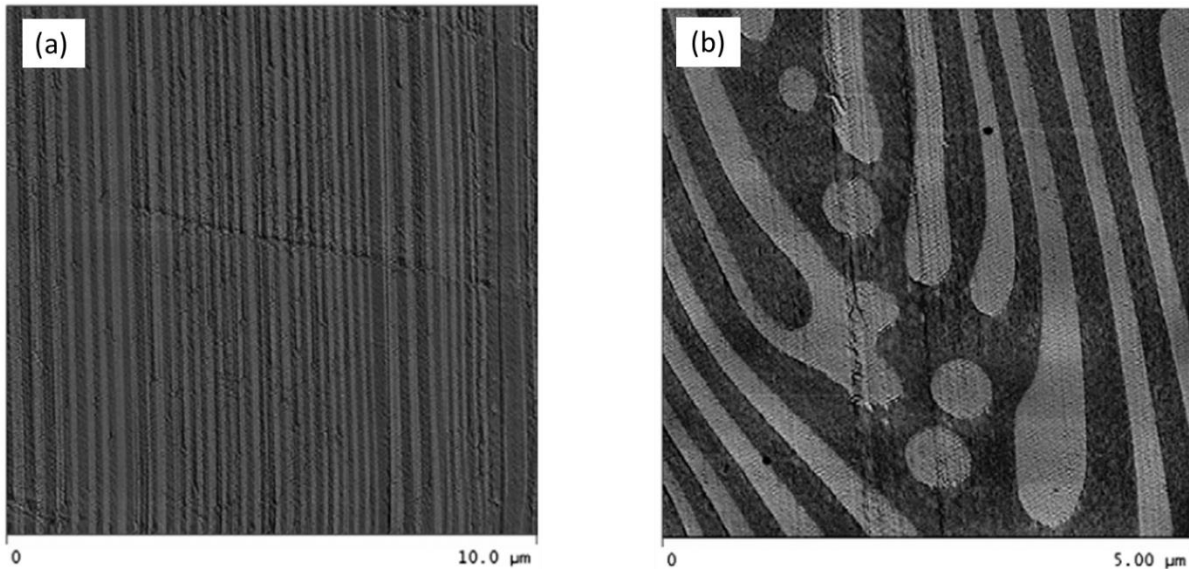


Figure 6-20. Images AFM d'un échantillon PMMA/PS ($e_{\text{nom}} = 108 \text{ nm}$) recuit pendant 30 min à (a) 132°C et (b) 150 °C [11].

4 Conclusion

Le recours à des expériences modèles afin de reproduire de façon isolé les différentes étapes du procédé de coextrusion multianocouches a permis de mieux comprendre les différents phénomènes qui se produisent dans le procédé.

L'étude du démouillage de films minces dans un système tricouche PMMA/PS/PMMA a permis de montrer, en comparant les temps caractéristiques du procédé avec le temps d'induction du phénomène de démouillage, que le temps d'induction des ruptures en statique est inférieur au temps de séjour dans le procédé et que l'aspect dynamique du procédé de coextrusion multianocouches, ainsi que les forces de cisaillement et d'élongation mises en jeu, stabilisent les interfaces.

L'étude sur l'étape d'étirage via l'étireur rapide a montré que ce dispositif apparaissait comme une expérience capable de reproduire ce qui se passe lors de l'étape d'étirage dans le procédé. Néanmoins, il est encore tôt pour pouvoir conclure sur l'effet de l'étape d'étirage sur l'apparition du phénomène de rupture de couches. Des observations complémentaires sur d'autres films présentant des épaisseurs nominales entre 30 et 15 nm sont nécessaires.

L'étude du retrait nous a permis de confirmer ce qui avait pu être estimé lors des comparaisons des temps de relaxation des polymères par rapport aux temps caractéristiques du procédé. A faible taux d'étirage, les chaînes sont peu orientées (dû à l'orientation induit par

l'écoulement dans le procédé). L'étape d'étirage va néanmoins fortement influencer l'orientation du matériau, du fait du refroidissement au cours de l'étirage. Cependant ces premiers résultats restent purement qualitatifs.

Références

- [1] F. Brochard Wyart, P. Martin, and C. Redon, "Liquid/liquid dewetting," *Langmuir*, vol. 9, no. 12, pp. 3682–3690, Dec. 1993.
- [2] J. P. de Silva, F. Cousin, A. R. Wildes, M. Geoghegan, and M. Sferrazza, "Symmetric and asymmetric instability of buried polymer interfaces," *Phys. Rev. E*, vol. 86, no. 3, p. 32801, Sep. 2012.
- [3] É. Reyssat and D. Quéré, "Bursting of a fluid film in a viscous environment," *Europhys. Lett.*, vol. 76, no. 2, pp. 236–242, Oct. 2006.
- [4] U. Sundararaj, Y. Dori, and C. W. Macosko, "Sheet formation in immiscible polymer blends: model experiments on initial blend morphology," *Polymer*, vol. 36, no. 10, pp. 1957–1968, 1995.
- [5] J. Lyngaae-Jørgensen, "Experimental methods for In Situ studies of morphology development during flow: The case of instability of thin films studied by light scattering," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 35, no. 3, pp. 357–373, Jun. 1996.
- [6] L. Xue, B. Hu, and Y. Han, "Effect of interfacial roughness on dewetting behavior of polystyrene/poly(methyl methacrylate) bilayer film," *J. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 21, p. 214902, 2008.
- [7] S. Wu, "Surface and interfacial tensions of polymer melts. II. Poly(methyl methacrylate), poly(n-butyl methacrylate), and polystyrene," *J. Phys. Chem.*, vol. 74, no. 3, pp. 632–638, Feb. 1970.
- [8] M. J. DAVIS, M. B. GRATTON, and S. H. DAVIS, "Suppressing van der Waals driven rupture through shear," *J. Fluid Mech.*, vol. 661, pp. 522–539, Oct. 2010.
- [9] S. K. Kalpathy, L. F. Francis, and S. Kumar, "Shear-induced suppression of rupture in two-layer thin liquid films," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 348, no. 1, pp. 271–279, Aug. 2010.
- [10] T. Barraud, "Caractérisation de la formation de copolymères diblocs promoteurs d'adhésion aux interfaces polyamide 6 - polypropylène des films co-extrudés," Université PARIS-SUD 11 - Orsay, 2009.
- [11] F. Ania, F. J. Baltá-Calleja, S. Henning, D. Khariwala, A. Hiltner, and E. Baer, "Study of the multilayered nanostructure and thermal stability of PMMA/PS amorphous films," *Polymer*, vol. 51, no. 8, pp. 1805–1811, 2010.

Conclusion générale et Perspectives

Le but initial de ce travail de thèse était d'explorer les potentialités du procédé de coextrusion multinanocouche, en particulier sa capacité à créer des structures nanostratifiées régulières et continues. L'apparition des irrégularités et des ruptures des couches dès que l'on sondait les faibles épaisseurs, nous a amenés à nous intéresser aux mécanismes mis en jeu dans leur apparition et à identifier les paramètres les gouvernant.

Deux polymères amorphes présentant des caractéristiques proches (températures de transition vitreuse voisines, comportements rhéologiques similaires) ont été principalement étudiés, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polystyrène (PS). Des films composés de 65 à plus de 8000 couches alternées, à différents taux d'étirage et compositions massiques, ont été fabriqués dans le but d'étudier la régularité et la stabilité des couches à différentes échelles et principalement à l'échelle nanométrique. Les films obtenus ont été caractérisés par microscopie, en particulier la microscopie à force atomique (AFM).

Un premier travail a consisté à étudier l'effet de paramètres matériaux et procédés sur l'homogénéité des structures à l'échelle micrométrique pour un nombre de couches inférieur à 100. Cette étape a permis de déterminer les conditions d'écoulement conduisant aux couches les plus régulières et aux structures multicouches les plus homogènes : rapports de viscosité et d'élasticité proche de 1, contrainte de cisaillement à la paroi faible.

Le passage à l'échelle nanométrique ainsi que le nombre de couches très élevé à caractériser nécessite le développement d'une approche statistique et d'une mesure d'épaisseur de couche fiable à cette échelle. Une analyse quantitative rigoureuse, inspirée d'une méthode de détermination de Volume Élémentaire Représentatif (VER) statistique, classiquement utilisée pour les matériaux composites et permettant de déterminer des tailles représentatives de l'ensemble de l'échantillon, a ainsi été mise en place. Elle a permis de déterminer le nombre de couches à caractériser, étant donnée une précision visée, et d'obtenir une distribution d'épaisseur représentative de l'ensemble de l'échantillon. Une valeur mesurée de l'épaisseur moyenne des couches en a été extraite, ainsi qu'une estimation de la quantité de couches rompues.

En se plaçant dans les conditions les plus favorables à la régularité et stabilité du procédé, l'étude systématique des paramètres procédés sur la stabilité des couches à l'échelle nanométrique a ensuite mis en évidence l'existence d'une épaisseur critique en dessous de laquelle les couches rompaient, située autour de 10 nm pour le couple PS/PMMA. Lorsque l'épaisseur visée est de l'ordre de la dizaine de nanomètres ou inférieures, le taux de rupture de couches augmente fortement. Cette épaisseur critique est indépendante des paramètres du

procédé, en ce sens qu'elle constitue une valeur limite quel que soit le chemin de mise en œuvre emprunté. Cela nous a conduits à chercher une origine physique à cette épaisseur critique, i.e. liée aux matériaux en présence. Des hypothèses ont été formulées quant aux causes de ces ruptures et de l'existence de cette épaisseur critique :

- les mécanismes sont similaires à ceux qui gouvernent le phénomène de démouillage observé dans des films minces de polymère déposés sur un substrat solide,
- ces ruptures peuvent être provoquées par des perturbations interfaciales (liées à des impuretés et/ou aux fluctuations thermiques) amplifiées par les forces de van der Waals qui deviennent non négligeables pour de faibles épaisseurs de couches (typiquement inférieures à 40 nm) et sont attractives entre deux couches de même nature. Ces instabilités amplifiées conduisent à des ruptures lorsque le temps caractéristique de croissance des instabilités est comparable au temps caractéristique du procédé.
- les écoulements dans le procédé semblent avoir un effet stabilisant sur les ruptures de couche par rapport à des essais réalisés en statique. Cela pourrait être dû à l'effet de l'écoulement sur l'amplitude initiale des perturbations et/ou leur croissance au cours du temps.

Les résultats préliminaires obtenus sur des expériences modèles ont permis de conforter les hypothèses émises.

Au terme de cette étude multi échelle, il apparaît que ce procédé permet d'atteindre, avec des écoulements de polymères fondus, des dimensions caractéristiques si petites que les forces dispersives ne peuvent plus être négligées. De plus la dispersion des couches obtenue, que l'on cherche à réduire dans une stratégie d'optimisation, s'est finalement relevée être utile afin de sonder l'existence de cette épaisseur critique. En effet, avec des couches plus homogènes les couches rompues n'aurait été observées qu'aux très faibles dimensions. Cette dispersion nous a permis plus aisément d'observer et de mettre en évidence l'existence de cette épaisseur critique autour de 10 nm.

A la lumière de ces résultats, ce procédé se révèle également être une piste de recherche fondamentale dans la compréhension des effets du confinement sur la mobilité des chaînes et la Tg, et fait ainsi le lien entre deux communautés scientifiques : celle des procédés d'une part, et liquides confinés d'autre part. A ce titre, il offre des perspectives de « fertilisation croisée » intéressantes.

Nous proposons ici quelques points à approfondir et des pistes à explorer.

D'un point de vue matériau, la question d'une **étude similaire avec un autre couple** est à considérer sérieusement. Cela permettrait de sonder l'effet de la **masse molaire** sur cette épaisseur critique, même s'il est difficile de faire varier la masse molaire de façon significative avec les grades d'extrusion. **L'effet de la compatibilité** du couple sur l'épaisseur critique reste une question importante et intéressante. Quel **effet a la présence d'une interphase** sur les fluctuations à l'interface ? L'étude préliminaire sur le couple PMMA/PC a en effet pu enrichir la discussion mais des études complémentaires (mélanges 50/50, autres conditions procédé et meilleure maîtrise de la phase d'étirage, comparaison plus fine avec les résultats de la littérature) sont encore nécessaires.

Pour **confirmer le rôle joué par les forces dispersives**, il serait intéressant de tester un polymère présentant des forces plus élevées (éventuellement des liaisons hydrogènes, comme le polyamide) et étudier l'impact sur l'épaisseur critique.

D'un point de vue procédé, des travaux sont à poursuivre dans une **stratégie d'optimisation du procédé** en jouant sur différents paramètres : allonger le temps d'instabilité, raccourcir le temps procédé ou encore homogénéiser les couches afin de réduire les écarts-types et se rapprocher de l'épaisseur critique.

Ensuite, les **expériences modèles** développées et proposées dans le Chapitre 1 de ce manuscrit doivent être mieux exploitées. D'une part, l'intérêt d'étudier le **démouillage** et sa cinétique sous cisaillement est évident, dans l'optique de se rapprocher au plus près des écoulements dans le procédé. Pourtant, si les problèmes expérimentaux que cela soulève ont été clairement identifiés dans le cadre de ce travail, un travail expérimental important sera nécessaire pour les surmonter. D'autre part, les résultats obtenus avec **l'étireur rapide à chaud** ont besoin d'être affinés pour répondre pleinement à l'attente initiale, qui était de découpler entièrement ce qui se passe lors des écoulements dans les éléments multiplicateurs et la filière, de ce qui se produit dans l'étape d'étirage. Cette dernière est en effet une zone où se produisent quasi simultanément deux phénomènes qui peuvent avoir des conséquences fortes sur les nanocouches : d'une part, la cessation des déformations de cisaillement subies dans les écoulements (et les phénomènes de relaxation associés) et d'autre part, l'apparition de déformations d'élongation plus ou moins fortes selon le taux d'étirage et les épaisseurs dans le film, le tout sous un gradient de refroidissement appliqué à l'échantillon.

Tout cela nous oblige à explorer un domaine peu connu des gens de la mise en œuvre, celui des **écoulements de films minces**, dans lequel une littérature abondante existe. En particulier, il est possible d'intégrer l'effet des forces de van der Waals dans les équations de Stokes, via la pression de disjonction. Un **travail de simulation** permettrait de sonder l'effet du cisaillement sur la stabilité de nos couches, et compléterait ainsi une approche expérimentale.

Plus largement, dans ces écoulements confinés, nous avons implicitement considéré tout au long de ce manuscrit que les propriétés rhéologiques des couches confinées n'étaient pas différentes de celles du polymère en masse (« *bulk* »). Ce point, fortement discuté, mériterait d'être approfondi.

En définitive, si notre étude sur l'élaboration, la caractérisation et la stabilité des nanocouches dans des films obtenus via le procédé de coextrusion multinanocouche apporte une base sur la compréhension des raisons d'apparition des défauts, de futurs travaux peuvent encore être envisagés pour confirmer notre approche et l'étendre à d'autres systèmes de polymères.

Annexes

Annexe A : Sélection préliminaire des matériaux	236
Annexe B : Appendix B de l'article 2	240
Annexe C : Supplementary Information de l'article 3.....	241
Annexe D : Étude du démouillage statique en présence d'un compatibilisant.....	244

Annexe A : Sélection préliminaire des matériaux

Dans le Chapitre 1, nous avons vu que dans la grande majorité des études les polymères étaient coextrudés dans des conditions d'iso-viscosité. C'est sur ce critère d'iso-viscosité que s'est fait le choix final des matériaux. La caractérisation rhéologique s'est donc révélé être la technique la plus adaptée dans cette étape préliminaire de sélection des matériaux.

Les matériaux caractérisés sont présentés dans le Tableau A-1. Le comportement rhéologique a été déterminé à l'aide d'un rhéomètre dynamique à déformation imposée (MCR 502, Anton Paar). Cet appareil est équipé d'une géométrie plan-plan de 25mm de diamètre avec un entrefer fixé à 1mm. L'étude du comportement rhéologique des échantillons en fonction de la fréquence de sollicitation a été effectuée sur une gamme de fréquence de 0,01 à 100 Hz, c'est-à-dire 0,0628 à 628 rad/s, à une déformation comprise dans le domaine de viscoélasticité linéaire, soit 1%. Les essais ont été réalisés à 225°C et 240°C, température du bloc de répartition et des éléments multiplicateurs, selon les matériaux.

Tableau A-1. Caractéristiques des matériaux.

Nom commercial	Polymère	Référence	Masse volumique (g/cm ³) ⁽¹⁾	MFI ⁽¹⁾
Altuglas	PMMA	VM100	1,18	14,5 g/10 min at 230 °C/3,8 kg
		V920T	1,18	6 g/10 min at 230 °C/3,8 kg
		V825T	1,19	2,8 g/10 min at 230 °C/3,8 kg
Crystal	PS	1540	1,05	12 g/10 min at 200 °C/5 kg
		1340	1,05	4 g/10 min at 200 °C/5 kg
Lexan	PC	121R	1,20	25 g/10 min at 300 °C/1,2 kg
		123R	1,20	25 g/10 min at 300 °C/1,2 kg

⁽¹⁾ Obtenus d'après les fiches techniques fournisseurs

Le comportement rhéologique à 225 °C et 240 °C des différents PS, PMMA et PC est représenté sur la Figure A-1. Les courbes de viscosité de ces matériaux présentant une pseudoplasticité notable, la loi empirique de Cox-Merz permettant une transposition directe des fréquences angulaires (en rad/s) en taux de cisaillement correspondants (en s⁻¹), est applicable ; ainsi :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \big|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (A - 1)$$

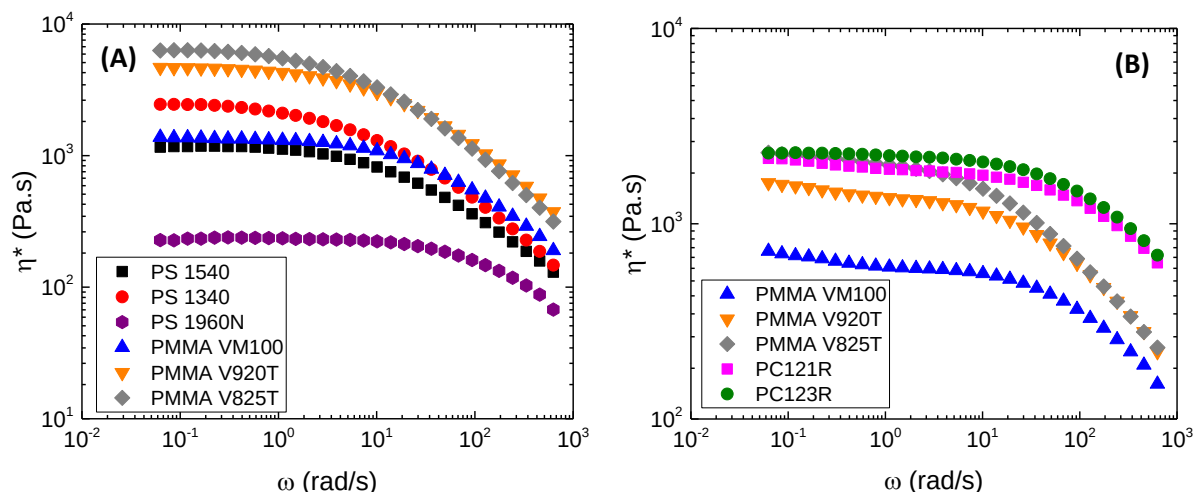


Figure A-1. Viscosités complexe en cisaillement : (A) PS et PMMA à 225°C, (B) PC et PMMA à 240°C.

A partir de ces courbes, il est possible de déterminer les valeurs de viscosité Newtonienne, par extrapolation des courbes à cisaillement nul η_0 . Cependant, dans certains cas, le PMMA V920T à 240°C par exemple, il n'est pas possible de connaître avec précision la position du plateau caoutchoutique puisqu'il n'est pas bien défini dans les conditions explorées. La viscosité a alors été déterminé en extrapolant nos données à l'aide de la loi de Carreau-Yasuda, avec λ le temps caractéristique, a un paramètre sans dimension décrivant la transition entre le premier plateau newtonien et la zone en loi de puissance et m l'exposant de la loi d'Oswald :

$$\eta = \eta_0 (1 + (\lambda \dot{\gamma})^a)^{\frac{(m-1)}{a}} \quad (A - 2)$$

Le rapport de viscosité p entre deux polymères peut également être déterminé, avec η_d et η_m la viscosité de la phase dispersée et de la matrice, respectivement, avec l'équation suivante

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (A - 3)$$

La Figure A-2 représente les courbes de rapport de viscosité sur le domaine de fréquence. Les valeurs de η_0 et p sont récapitulés dans les Tableaux A-2 et A-3.

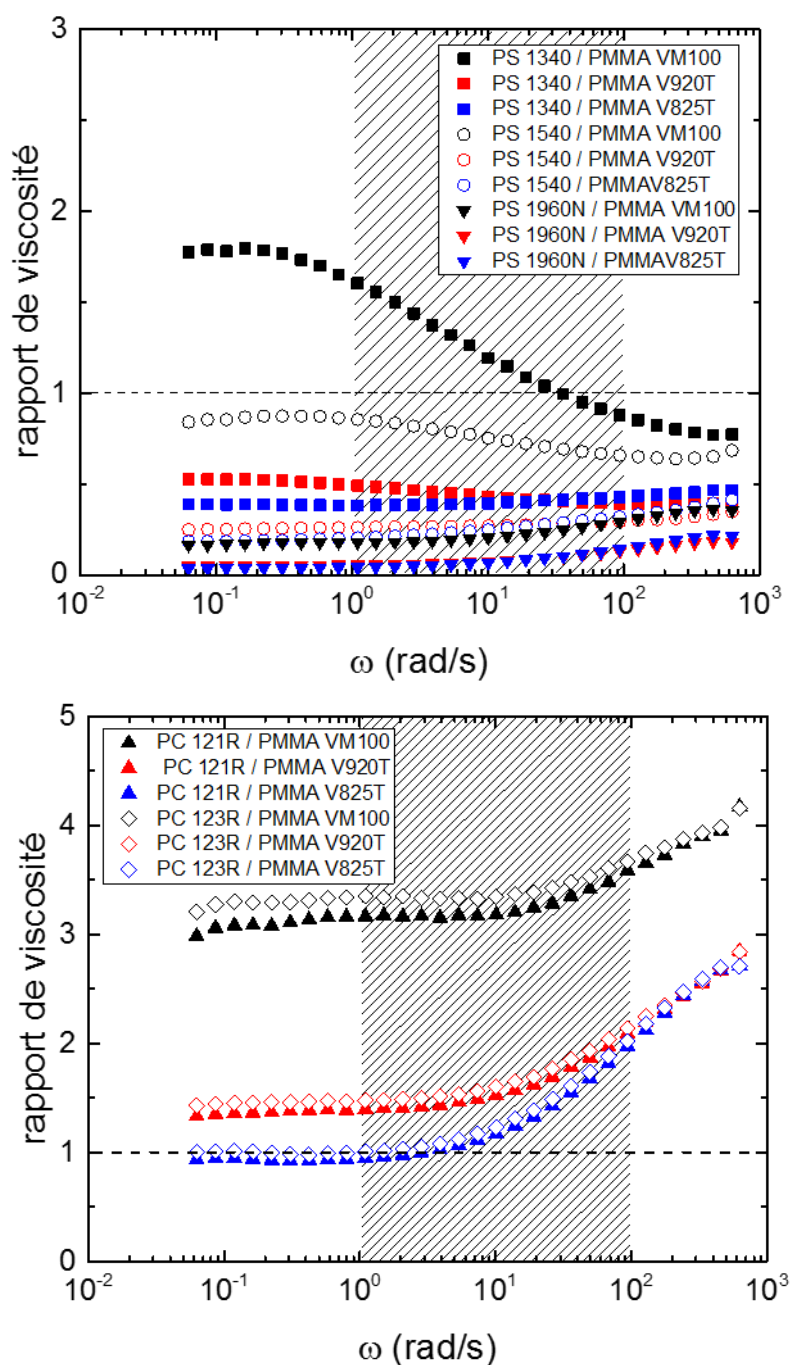


Figure A-2. Rapport de viscosité pour (A) les couples PMMA/PS à 225°C, (B) les couples PMMA/PC à 240°C ; en considérant dans les deux cas le PMMA comme matrice. La zone hachurée correspond aux taux de cisaillement rencontrés dans le procédé de coextrusion, estimés entre 1 et 100 s^{-1} .

Il apparaît alors que les couples de polymères présentant un rapport de viscosité proche de 1 dans les conditions d'extrusion du procédé (taux de cisaillement compris entre 1 et 100 s^{-1} , correspondant à la zone hachurée) sont :

- le PMMA VM100 et le PS 1340 pour le couple PMMA/PS,
- le PMMA V825T et le PC 121R pour le couple PMMA/PC.

Afin de voir l'effet du rapport de viscosité sur l'homogénéité et la stabilité des couches, un couple présentant un rapport de viscosité montrant d'un écart d'un facteur 10 entre les deux matériaux dans les conditions d'extrusion a été également choisi :

- le PMMA V920T et le PS 1960N.

Tableau A-2. Propriétés viscoélastiques des matériaux.

	η_0 (Pa.s) extrapolation		η_0 (Pa.s) loi de C.Y	
	T = 225 °C	T = 240 °C	T = 225 °C	T = 240 °C
PMMA VM100	1 380	723	1 370	690
PMMA V920T	4 670	1 620	4 750	1 620
PMMA V825T	6 300	2 310	6 520	2 320
PS 1540	1 160	-	1 190	-
PS 1340	2 450	-	2 260	-
PS1960 N	236	-	235	-
PC 121R	-	2 160	-	2 100
PC 123R	-	2 300	-	2 300

Tableau A-3. Rapport de viscosité avec le PMMA comme matrice (à 225°C pour les couples PMMA/PS et à 240°C pour les couples PMMA/PC).

	p ($1 < \dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$)				
	PS 1540	PS 1340	PS 1960N	PC 121R	PC 123R
PMMA VM100	0,85 – 0,66	1,60 – 0,88	0,18 – 0,30	3,17 – 3,62	3,35 – 3,71
PMMA V920T	0,26 – 0,29	0,49 – 0,39	0,05 – 0,14	1,39 – 2,14	1,47 – 2,19
PMMA V825T	0,20 – 0,32	0,38 – 0,43	0,04 – 0,15	0,95 – 2,05	1,00 – 2,10

Annexe B : Appendix B de l'article 2

Lateral resolution is connected with the vertical resolution limit Δz . It is the minimum Z -coordinate change during scanning which can be detected at a given noise level. To estimate it, consider R the probing tip curvature radius and r the resolvable surface feature radius (Figure B-1).

The geometrical analysis allows obtaining the expression for the minimum in-plane detection limit. This is equivalent to determining the chord of an arc with a radius of $R + r$ and its deflection Δz :

$$\Delta x = 2\sqrt{(2(R + r) - \Delta z)\Delta z} \quad (B - 1)$$

As Δz is in the range of the fraction of an angstrom, negligible compared to the radius, formula can be written as:

$$\Delta x \approx 2\sqrt{2(R + r)\Delta z} \quad (B - 2)$$

Because the best spatial resolution must be the invariant characteristic of the instrument (independent on the studied object), it should be defined from the condition of a flat surface, *i.e.* $r = 0$ such that:

$$\Delta x = 2\sqrt{2R\Delta z} \quad (B - 3)$$

This formula relates in-plane detection limit Δx , vertical resolution limit Δz and tip curvature radius R .

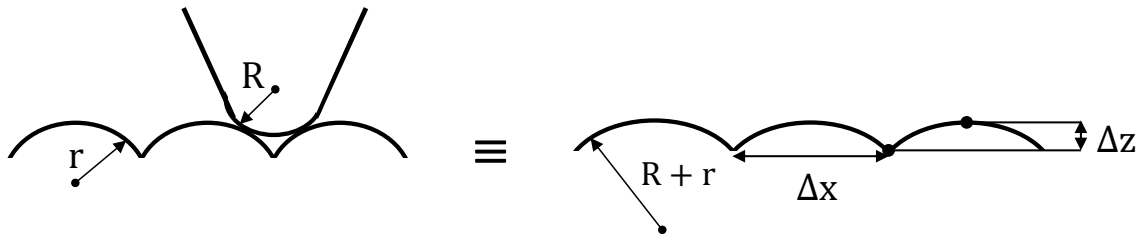


Figure B-1. Defining R and r – curvature radii of tip and resolved objects (left). Expected result of AFM topography study of surface shown in left and defining Δz – vertical resolution limit and Δx – desired in-plane detection limit (right).

Annexe C : Supplementary Information de l'article 3

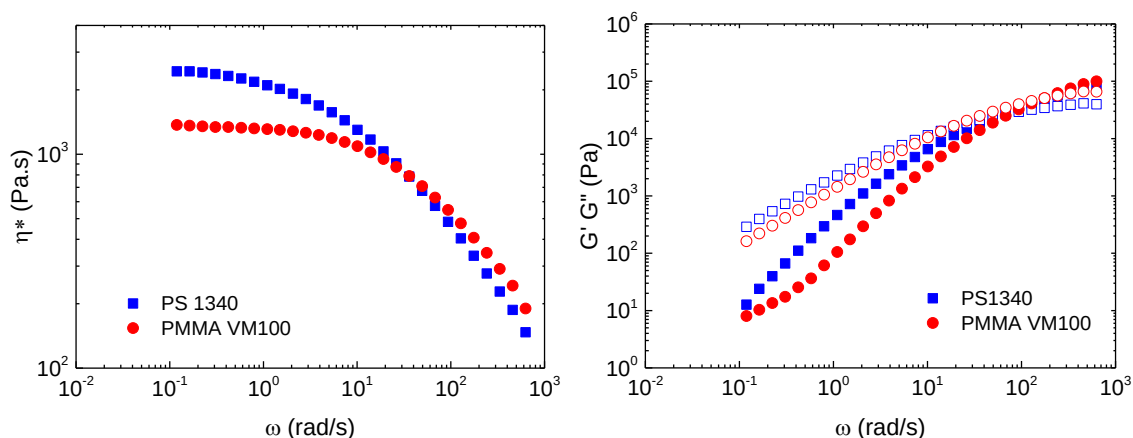


Figure C-1. Rheological characteristics at 225 °C for PS 1340 and PMMA VM100 (G' : closed symbols, G'' : open symbols)

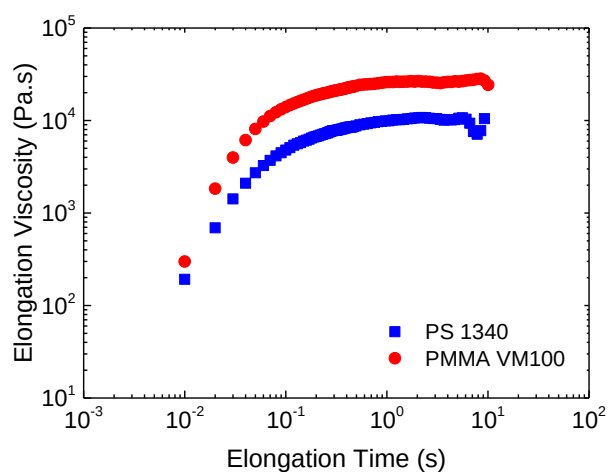


Figure C-2. Uniaxial extension curves at 200°C and $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ at 225 °C for PS 1340 and PMMA VM100

Table C-1. PMMA/PS Multilayer films under investigation (*: films extruded with PE skin layers)

Composition PMMA/PS (w/w)	Number of layer	Film thickness (μm)	Nominal layer thickness (PMMA/PS) (nm)	Composition PMMA/PS (w/w)	Number of layer	Film thickness (μm)	Nominal layer thickness (PMMA/PS) (nm)
95/5	8193	2133	492/29	50/50	4097	287*	65/75
		1068	246/15			181	41/47
		142	33/2			137	31/35

4097	3244	1495/88			115*	26/30		
	1594	734/43			85*	19/22		
	1031*	475/28			73	17/19		
	662*	305/18			42*	10/11		
2049	1021*	959/37			1802	822/936		
	610	561/33			543	248/282		
	478*	449/17			354	162/184		
	295	271/16			268	122/139		
16385	1013	110/14		2049	213	97/111		
	648	70/9			177	81/92		
	337	37/5			132	60/69		
	155	17/2			131*	60/68		
	1259*	276/31			68*	31/35		
	899	195/24			41*	19/21		
	8193	568			123/15	16385	632	70/7
	485	105/13			185		20/2	
330	72/9	8193	848*	17/190				
90/10	2293*		1001/118	460	102/11			
	1486*		649/77		711*	30/317		
	1090*		476/56		655	30/290		
	403	175/22	4097		345*	15/154		
335*	146/17	335	15/148					
4097	328	142/18	10/90	200	9/89			
	251	109/14			661	60/585		
	209	91/11			441*	37/393		
	147	64/8			343	31/303		
	657*	602/39	2049		236	22/209		
	394*	361/23		167*	14/149			
	252	218/27		167	15/148			
	199	173/22		112	10/99			
2049	129	112/14		8193	1311	14/306		
	103	89/11		1284	31/596			
	81	70/9		4097	808*	16/378		
	50/50	1101		126/143	5/95	695	17/323	
719*		82/94	755*	32/705				
317*		36/41	2049	729		35/676		
225		26/29	358	17/332				
8193	166	19/22		290*	12/271			
	139*	16/18						

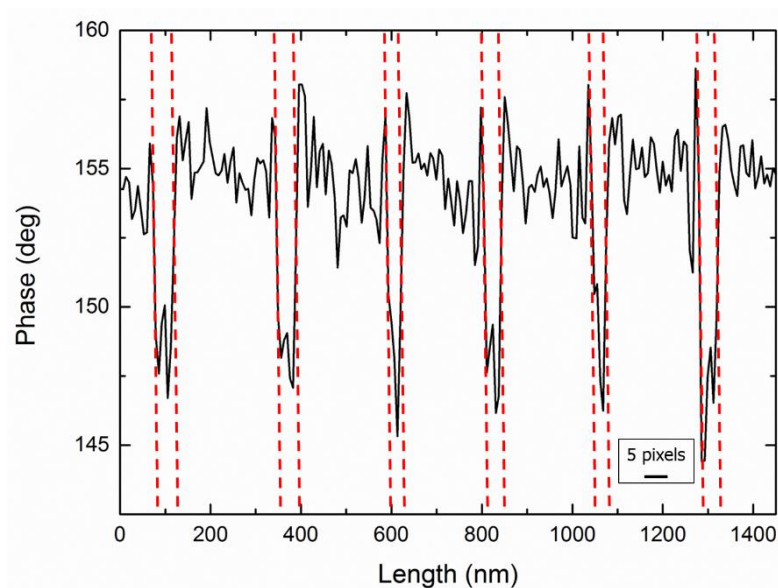


Figure C-3. Example of phase profile in Gwyddion

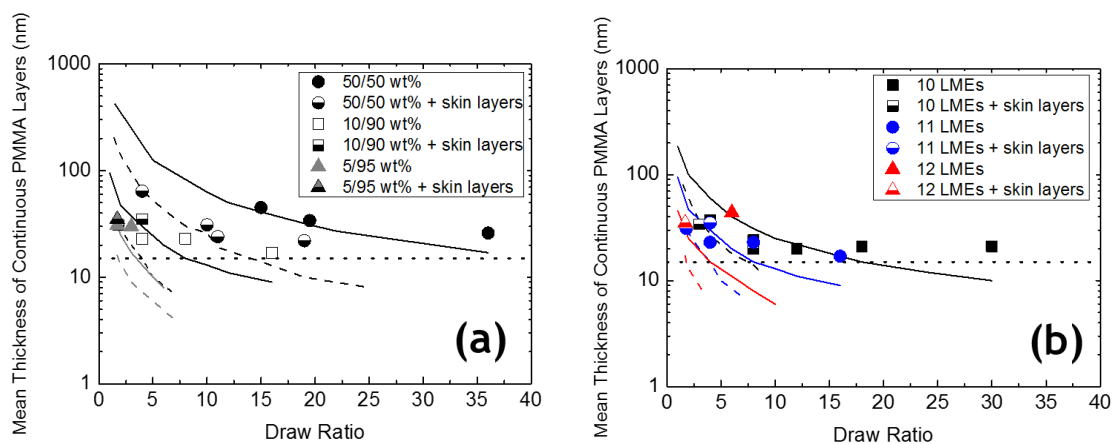


Figure C-4. Mean thickness of continuous PMMA layers as a function of draw ratio: (a) at 11 LME with different compositions; (b) at 10 wt% with different LME. Lines (solid and dashed dots) correspond to the nominal thickness for associated condition. Dashed dots lines represent conditions with skin layers. The horizontal line shows a mean thickness of 15 nm.

Annexe D : Étude du démouillage statique en présence d'un compatibilisant

Dans l'étude du démouillage statique, présentée au paragraphe 1.3 du Chapitre 1, la viscosité du substrat a été étudiée en faisant varier d'une part le PMMA utilisé, et d'autre part la température. On cherche ici à étudier le rôle de la tension interfaciale en ajoutant dans le système un copolymère bloc. Ce copolymère bloc PS-b-PMMA va jouer le rôle d'un tensioactif et va venir se localiser à l'interface PS/PMMA. Différentes conditions expérimentales ont été étudiées (l'épaisseur du film de PS, la masse molaire de copolymère dibloc, la concentration de copolymère dibloc et la température).

Deux masses molaires différentes de copolymères diblocs sont utilisées (fournisseur Aldrich). Les masses molaires et les dispersités sont présentées dans le Tableau D-1. Pour distinguer les deux copolymères dans la suite du manuscrit, on note PS-b-PMMA(1) pour la masse molaire la plus petite (32 kg/mol), et PS-b-PMMA(2) pour la masse molaire la plus grande (82 kg/mol).

Tableau D-1. Masse molaire et dispersité des copolymères diblocs

	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_n$ PS (g/mol)	$\overline{M}_n$ PMMA (g/mol)	$\mathcal{D}$
PS-b-PMMA(1)	32000	22000	10000	< 1,2
PS-b-PMMA(2)	82000	57000	25000	< 1,2

Les films minces de PS contenant une certaine quantité de PS-b-PMMA (1%, 5% et 10% en masse par rapport au PS) ont été obtenus par spin-coating comme précédemment présenté avec les films minces de PS sans copolymères. En faisant varier la concentration de PS dans le toluène (2% et 4% en masse par rapport au toluène) et la vitesse de spin-coating (2000 et 3000 rpm) tout en maintenant l'accélération constante (4000 r/s^2), deux épaisseurs ont été obtenues pour les différents films : $127 \pm 7 \text{ nm}$ et $245 \pm 2 \text{ nm}$. Ces épaisseurs sont proches de celles obtenues sans la présence de copolymères diblocs.

Afin de pouvoir comparer les données obtenues pour toutes les conditions expérimentales testées, il est possible de tracer une courbe maîtresse et ainsi suivre l'évolution du pourcentage de réduction de vitesse $((v_0 - v)/v_0)$ avec v la vitesse du démouillage mesurée avec dibloc et v_0 la vitesse de démouillage sans copolymère dibloc aux conditions considérées)

en fonction de la concentration en copolymère dibloc (voir Figure D-1). On constate que l'ajout de dibloc diminue la vitesse de démouillage par rapport au tricouche initial. Cette diminution serait due à la stabilisation de l'interface PS/PMMA par le copolymère dibloc. Malheureusement, les mesures directes de tension interfaciale et de son évolution en fonction de quantité de copolymère dibloc n'ont pas pu être effectuées.

La dispersion des résultats ne permet pas de conclure sur une tendance claire des effets d'épaisseur de film, de masse du copolymère ou de température dans les gammes étudiées. La tendance est similaire pour toutes les conditions expérimentales testées, et la réduction de vitesse pour 10% de copolymère dibloc introduit est importante, de l'ordre de 35% (25% avec 5% de dibloc).

On a donc pu confirmer que l'ajout d'un « compatibilisant » dans notre système tricouche conduisait à une baisse significative de la vitesse de croissance des trous.

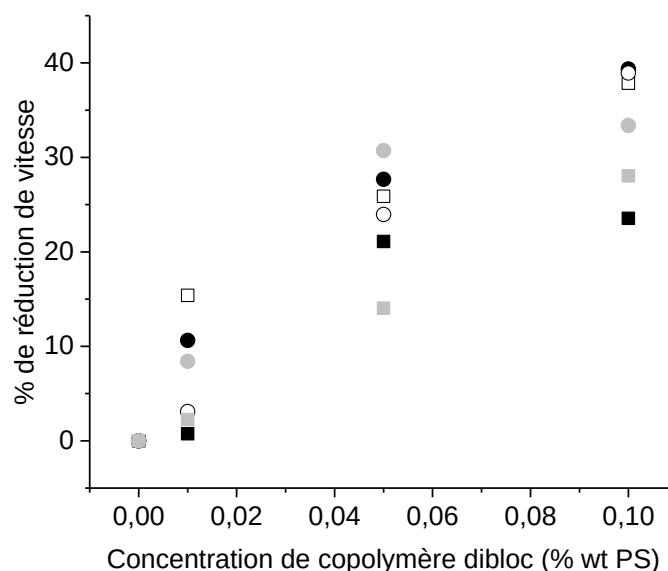


Figure D-1. Pourcentage de réduction de vitesse en fonction de la concentration de copolymère dibloc à différentes conditions expérimentales : PS-b-PMMA(1) (carrés), PS-b-PMMA(2) (ronds), T = 200 °C (symboles pleins), T = 180 °C (symboles vides), d_{PS} = 250 nm (noir) et d_{PS} = 120 nm (gris)

FILMS MULTINANOCOUCHEs DE POLYMERES AMORPHES COEXTRUDES : ELABORATION, CARACTERISATION ET STABILITE DES NANOCOUCHEs

RESUME : La coextrusion multinanocouche est un procédé innovant qui permet de combiner deux polymères afin de produire des films composés de couches alternées dont le nombre peut être contrôlé et atteindre plusieurs milliers. Ainsi, les épaisseurs des couches individuelles dans le film peuvent en théorie atteindre quelques nanomètres. Les effets de confinement des chaînes macromoléculaires ainsi que la multiplication des interfaces peuvent alors conduire à des propriétés macroscopiques améliorées, pertinentes dans un contexte industriel (optiques, mécaniques, barrières aux gaz, ...). Néanmoins, à ces échelles, des défauts dans la continuité des couches peuvent apparaître pendant la mise en forme et affecter ces propriétés. L'objectif de cette thèse est d'identifier les paramètres clés, procédés et matériaux, et de mieux comprendre les mécanismes à l'origine des instabilités conduisant à ces inhomogénéités de la nanostructure. Dans ce cadre, deux polymères amorphes ont été principalement étudiés, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polystyrène (PS). Des films composés de 65 à plus de 8000 couches alternées, à différents taux d'étrirage et compositions massiques, ont été fabriqués dans le but d'étudier la stabilité du procédé à différentes échelles et principalement à l'échelle nanométrique. Les films obtenus ont été caractérisés par microscopie, en particulier la microscopie à force atomique (AFM). Un premier travail a consisté à mettre en place une démarche statistique et quantitative pour caractériser l'épaisseur moyenne des couches obtenues, mais aussi la distribution d'épaisseur et la stabilité des couches. Puis, nous avons cherché à sonder l'effet de différents paramètres procédés et matériaux sur l'homogénéité des structures à l'échelle micrométrique. En se plaçant ensuite dans des conditions stables à ces échelles, nous avons cherché à faire varier de manière systématique les paramètres procédés pour étudier la stabilité des couches à l'échelle nanométrique. Nous avons mis en évidence l'existence d'une épaisseur critique en dessous de laquelle les couches rompaient, située autour de 10 nm pour le couple PS/PMMA. Lorsque l'épaisseur visée est de l'ordre de la dizaine de nanomètres ou inférieures, le taux de rupture de couches augmente également fortement. Des hypothèses sont faites quant aux causes de ces ruptures et de l'existence de cette épaisseur critique. Nous suggérons que ces ruptures peuvent être provoquées par des perturbations interfaciales (liées à des impuretés et/ou aux fluctuations thermiques) amplifiées par les forces de van der Waals qui deviennent non négligeables pour de faibles épaisseurs de couches (typiquement inférieures à 40 nm) et sont attractives entre deux couches de même nature. Des expériences modèles sont proposées dans la perspective d'une approche quantitative des conditions critiques d'apparition de ces défauts.

Mots clés : Coextrusion multicouche, Film multinanocouche, Instabilités interfaciales, Rupture de films minces

COEXTRUDED NANOLAYERED FILMS OF AMORPHOUS POLYMERS: PROCESSING, CHARACTERIZATION AND STABILITY OF NANOLAYERS

ABSTRACT: Nanolayer coextrusion enables the production of polymeric films composed of up to thousands of alternating layers. The thickness of each layer can in theory be controlled, by monitoring the number of layers, the mass ratio of the polymers, and the draw ratio of the film at the exit die, and can decrease down to several nanometers. It has been shown that such films can display drastically improved macroscopic properties, such as optical, gas barrier, or mechanical, due to confinement and interfacial effects. However, layer beak-up phenomenon occurring at such thicknesses, impacting the resulting properties, has also been reported for many polymer pairs. The goal of this thesis is to investigate the causes for these breakups and for the instabilities leading to them. Most of this work deals with multilayer films of polymethyl methacrylate (PMMA) and polystyrene (PS), two amorphous polymers which blends were widely studied in the literature. Films with 65 to more than 8000 layers were fabricated by modifying processing and molecular parameters, to determine their impact on the homogeneity of the samples. These films were characterized mainly by using microscopy techniques, and especially atomic force microscopy (AFM), to extract not only the mean layer thickness, but distribution of thicknesses and the ratio of broken layers within the sample. A first necessary step was to develop a reliable statistical and quantitative analysis to obtain such information. Then, a first study focused on the effects of some process and material parameters on the homogeneity of multilayer films with micronic thicknesses. Choosing favourable experimental conditions at these scales, nanolayered films were then fabricated. We showed the existence of a critical layer thickness, below which layer breakup, estimated at around 10 nm for PS/PMMA films. When the targeted thickness is around or below 10 nm, the amount of broken layers increases significantly. We make the hypothesis that the layer breakup phenomenon is due to interfacial instabilities driven by van der Waals forces. The thicknesses of the layers we can reach with this process are so small that dispersive forces between two layers composed of the same polymer cannot be neglected (typically below 100 nm). Model experiments are proposed to quantitatively study the critical conditions of appearance of these layer breakups.

Keywords: Multilayer coextrusion, Nanolayered film, Interfacial instabilities, Layer breakup, Thin film rupture