UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

VERS L'ANALYSE DES INTERPHASES DANS LES MÉLANGES TERNAIRES DE POLYMÈRES EN UTILISANT UNE PRÉPARATION AU FAISCEAU IONIQUE FOCALISÉ ET UNE ANALYSE AU MICROSCOPE À FORCE ATOMIQUE DYNAMIQUE

NICK VIRGILIO
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
AOÛT 2004

© Nick Virgilio, 2004.

Library and Archives Canada

Published Heritage Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et Archives Canada

Direction du Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 0-612-97989-X
Our file Notre référence
ISBN: 0-612-97989-X

NOTICE:
The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:
L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

VERS L'ANALYSE DES INTERPHASES DANS LES MÉLANGES TERNAIRES DE POLYMÈRES EN UTILISANT UNE PRÉPARATION AU FAISCEAU IONIQUE FOCALISÉ ET UNE ANALYSE AU MICROSCOPE À FORCE ATOMIQUE DYNAMIQUE

présenté par : VIRGILIO Nick

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen composé de :

M. DUBOIS Charles, Ph.D., président

M. FAVIS Basil D., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. HUNEAULT Michel, Ph.D., membre

À ma sœur

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier mon directeur de recherche M. Basil Favis pour toute la confiance et le temps qu'il m'a accordés durant ce projet. L'aboutissement de ces travaux est le résultat des bonnes discussions et échanges d'idées que nous avons eus durant ces deux années. Merci également pour le soutien moral et les conseils prodigués dans les moments plus difficiles, je l'apprécie beaucoup.

Merci aux membres présents et passés du laboratoire de morphologie. Je remercie également toutes les personnes de l'École Polytechnique qui m'ont aidé durant ces années de travail : les professeurs, les techniciens, les associés de recherche, les secrétaires, etc. Je voudrais remercier en particulier Marie-France, Hélène et Éric pour tout le temps et l'aide qu'ils m'ont accordés. Sans eux, ce projet aurait été beaucoup plus difficile à mener à terme.

Je remercie également mes collègues et bons amis Pierre, Joël et Peilian pour les bonnes discussions, les bons moments et les superbes années que nous avons passées ensemble.

Merci Valérie pour ton soutien et ton affection, deux choses qui m'ont beaucoup aidé durant cette dernière année.

Je tiens finalement à remercier mes amis proches et les membres de ma famille. Merci d'avoir toujours été là, je vous en suis très reconnaissant.

RÉSUMÉ

Ce mémoire traite du problème de l'étude des interfaces dans les mélanges de polymères immiscibles préparés par voie fondue. L'interface, de dimensions nanométriques, est caractérisée par une épaisseur, un profil de composition et une structure moléculaire. Lors de la préparation des surfaces pour les études microscopiques de mélanges de polymères préparés par voie fondue, trois problèmes majeurs empêchent très souvent l'étude de la région de transition entre deux phases immiscibles : le décollement des phases à l'interface, la rugosité importante de la surface et la déformation des matériaux. Ce travail démontre l'applicabilité de la préparation de la surface à l'aide du faisceau ionique focalisé (FIB) afin d'analyser l'épaisseur de l'interphase dans des mélanges ternaires de polyéthylène haute densité/polystyrène/poly(méthyle-méthacrylate) (PEHD/PS/PMMA) préparés par voie fondue. Des travaux antérieurs ont montré que dans une matrice de polyéthylène, ces mélanges présentent une phase dispersée composée de gouttes composites formées d'une coquille de PS et d'un cœur de PMMA. Le contrôle du ratio PMMA/PS permet de contrôler l'épaisseur de la coquille et offre donc un excellent système modèle pour analyser les épaisseurs d'interphases. Une préparation au faisceau ionique focalisé FIB a été effectuée sur les échantillons afin d'obtenir une surface très plane sans déformations mécaniques (pas d'étirement des matériaux ou de décollements aux interfaces). La microscopie à force atomique en mode dynamique (« Tapping mode atomic force microscope » TMAFM) a été utilisée pour obtenir des images à haute résolution des gouttes composites afin de mesurer le diamètre moyen des gouttes et les épaisseurs des interphases de PS. Il est montré que les trois polymères ont des taux de gravure différents, ce qui permet d'obtenir un contraste topographique entre les différentes phases des mélanges. Pour les mélanges analysés, le PMMA a le taux de gravure le plus élevé, alors que le PS a le taux le plus faible et celui du PEHD est situé entre les deux. Le contraste entre les phases permet de clairement identifier l'interphase de PS. Afin de vérifier que la procédure au FIB n'altère pas la taille des différentes

phases, les diamètres moyens obtenus au FIB et TMAFM ont été comparés avec ceux obtenus par la méthode classique, c'est-à-dire une préparation au cryomicrotome et des analyses au microscope électronique à balayage (MEB). Les résultats obtenus avec les deux procédures sont très comparables. La procédure FIB-TMAFM permet de quantifier l'épaisseur de l'interphase de PS pour des valeurs situées entre 300nm et 160nm, dépendamment du ratio PS/PMMA. Les méthodes classiques de préparation des échantillons requièrent l'extraction d'un ou plusieurs polymères avec des solvants sélectifs ou des techniques de marquage afin d'obtenir un contraste lors des analyses microscopiques. De plus, la préparation au microtome induit en général des décollements et des microvides aux interfaces. La procédure présentée ici permet d'éviter ces problèmes. Ceci pourrait être un avantage significatif pour l'analyse de mélanges de polymères composés de plusieurs constituants ou présentant des morphologies complexes. Cette procédure offre de plus un premier pas vers une nouvelle approche pour analyser l'épaisseur des interphases et des interfaces dans les mélanges de polymères. Ce travail montre pour la première fois des résultats de l'analyse de la morphologie de mélanges de polymères obtenus par une combinaison du FIB et du TMAFM.

ABSTRACT

In this memoir we demonstrate the applicability of focused ion beam (FIB) preparation followed by tapping mode atomic force microscopy (TMAFM) to analyze interphase thicknesses in high density polyethylene/polystyrene/poly(methyl-methacrylate) (HDPE/PS/PMMA) ternary bulk polymer blends prepared by melt mixing. Previous work has shown that, in a polyethylene matrix, this blend exhibits a dispersed phase composed of a well-segregated PMMA core and PS shell. Control of the PMMA/PS composition ratio allows for the control of shell thickness and hence this blend provides an excellent model system to analyze interphase thicknesses. A focused ion beam preparation was applied to the melt blended samples to prepare very smooth surfaces without mechanical deformation (i.e. no plowing or interfacial debonding), while TMAFM was used to obtain high-resolution images of the composite droplets in order to measure the mean diameter of the droplets and PS shell thickness. It is shown that the different polymers have different ion beam etching rates, which results in a topological contrast between the phases of the blends when viewed by tapping mode atomic force microscopy. In this case, PMMA has the highest etching rate, while PS has the lowest and HDPE is between the two. This high level of contrast between all phases allows for a clear identification of the PS interphase. In order to ensure that this procedure was not altering the blend phase sizes in any way, average composite droplet diameters obtained with FIB preparation and TMAFM measurements were compared with the classic technique of cryomicrotome preparation and SEM measurements. The dispersed phase size data from the two procedures compare well. The FIB/TMAFM approach allows for the estimation of PS interphase thicknesses from 300-160 nm depending on the PS/PMMA composition ratio. Classic morphology preparation protocols require the extraction of one polymer with a selective solvent or the use of staining techniques to provide contrast. Furthermore, microtome preparation often results in microvoiding and debonding between the different phases. The approach presented here avoids these pitfalls. This could be a significant advantage for the

analysis of multi-component polymer blends or blends with complex morphologies. It also provides a first step towards a new approach for analyzing interphase thickness in polymer blends. This work represents the first time that FIB and AFM have been combined to study the morphology of immiscible polymer blends.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE ..... **IV**

REMERCIEMENTS ..... **V**

RÉSUMÉ ..... **VI**

ABSTRACT ..... **VIII**

TABLE DES MATIÈRES ..... **X**

LISTE DES TABLEAUX ..... **XIV**

LISTE DES FIGURES ..... **XV**

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS ..... **XXII**

CHAPITRE I INTRODUCTION **1**

1.1 LE PROBLÈME DE LA CARACTÉRISATION DES INTERFACES DANS LES MÉLANGES DE POLYMÈRES IMMISCIBLES PRÉPARÉS PAR VOIE FONDUE 1

1.2 APPROCHE ENVISAGÉE 6

1.2.1 De l'interface à l'interphase: utilisation d'un système modèle *6*

1.2.2 Quelle est la nouvelle méthode envisagée? *7*

1.3 HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS DE RECHERCHE 9

CHAPITRE II REVUE DE LA LITTÉRATURE **10**

2.1 LES MÉLANGES DE POLYMÈRES IMMISCIBLES PRÉPARÉS PAR VOIE FONDUE 10

2.1.1 Thermodynamique de la miscibilité des mélanges *10*

2.1.2 Les mélanges de polymères *11*

2.1.3 Les mélanges de polymères immiscibles préparés par voie fondue *13*

2.2 THÉORIE DES INTERFACES DANS LES MÉLANGES DE POLYMÈRES IMMISCIBLES 15

2.3 MESURES EXPÉRIMENTALES DU PROFIL ET DE L'ÉPAISSEUR DE L'INTERFACE DANS LES MÉLANGES DE POLYMÈRES 18
2.3.1 L'ellipsométrie : principe expérimental 18
2.3.2 L'ellipsométrie appliquée à la mesure de l'épaisseur d'une interface 20
2.4 MÉLANGES DE POLYMÈRES TERNAIRES : UTILISATION D'UNE INTERPHASE MODÈLE POUR VALIDER UNE NOUVELLE COMBINAISON DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET D'ANALYSE MICROSCOPIQUE 27
2.4.1 De l'interface à l'interphase modèle 27
2.4.2 Mélanges ternaires de polymères immiscibles: considérations thermodynamiques 29
2.4.3 Système ternaire modèle employé 34
2.5 MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE EN MODE DYNAMIQUE 37
2.5.1 Description générale de l'appareil 37
2.5.2 Les différents modes d'opération au TMAFM 43
2.5.3 Analyse des résultats au TMAFM: résolution de l'équation du mouvement 48
2.5.4 Analyse et interprétation des résultats au TMAFM: approche énergétique 62
2.5.5 Analyse et interprétation des résultats au TMAFM: approximation harmonique 64
2.6 MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE APPLIQUÉE AUX MÉLANGES DE POLYMÈRES 73
2.6.1 Application sur les films minces 73
2.6.2 Application sur les mélanges à structure tridimensionnelle 79
2.7 FAISCEAU IONIQUE FOCALISÉ 83
2.7.1 Préparation d'une surface au FIB pour une analyse au AFM 83
2.7.2 Description générale de l'appareil 85
2.7.3 Faisceau ionique focalisé appliqué aux polymères 88
CHAPITRE III MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE 92

3.1 MATÉRIAUX 92
3.2 PRÉPARATION DES MÉLANGES 93
3.3 ANALYSES MORPHOLOGIQUES AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE MEB 93
3.4 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS AVEC LE FAISCEAU IONIQUE FOCALISÉ FIB 94
3.5 ANALYSE MORPHOLOGIQUES AU MICROSCOPE À FORCE ATOMIQUE DYNAMIQUE TMAFM 94
3.6 ANALYSE D'IMAGE ET DÉTERMINATION DES DIAMÈTRES MOYENS 95

CHAPITRE IV VERS L'ANALYSE DES INTERPHASES DANS LES MÉLANGES TERNAIRES DE POLYMÈRES EN UTILISANT UNE PRÉPARATION AU FAISCEAU IONIQUE FOCALISÉ ET UNE ANALYSE AU MICROSCOPE À FORCE ATOMIQUE DYNAMIQUE 96

4.1 PRÉSENTATION DE L'ARTICLE 96
4.2 CHARACTERIZATION OF INTERPHASES IN TERNARY POLYMER BLENDS USING FOCUSED ION BEAM PREPARATION AND ATOMIC FORCE MICROSCOPY 99
4.2.1 Abstract 99
4.2.2 Introduction 101
4.2.3 Focused ion beam preparation 106
4.2.4 Experimental procedure 107
4.2.5 Results and discussion 111
4.2.6 Conclusion 120
4.2.7 Acknowledgment 121

CHAPITRE V DISCUSSIONS GÉNÉRALES ET CONCLUSIONS 122

5.1 DISCUSSIONS GÉNÉRALES 122
5.1.1 Observation de la morphologie des mélanges ternaires PEHD/PS/PMMA : contraste topographique 122

5.1.2 La perte du contraste en phase et son effet sur la distinction des différentes phases *123*

5.1.3 Travaux futurs *123*

5.2 CONCLUSION 125

RÉFÉRENCES **126**

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 : Propriétés des matériaux utilisés 93

Table 4.1: Comparing SEM and AFM results for 80%HDPE/20%(PS+PMMA) blends 117

Table 4.2: Thicknesses of PS shells (AFM results) for 80%HDPE/20%(PS+PMMA) blends 119

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: L'interface est la région de transition entre deux phases immiscibles qui ont des propriétés chimiques et physiques différentes 1

Figure 1.2 : Relation entre l'interface, la morphologie et les propriétés des matériaux. 2

Figure 1.3: Zone de transition ou interface entre une phase de polymère A et une phase de polymère B. Il y a interpénétration des chaînes sur une certaine distance *d.* (Macosko et *al.*, 2002) 3

Figure 1.4: Décollement à l'interface, un problème relié à l'utilisation de la microtomie. Il est aussi possible de distinguer la rugosité de la surface. (Reignier et *al.*, 2003) 5

Figure 1.5: Utilisation d'un système modèle pour valider la nouvelle méthode d'analyse microscopique des mélanges de polymères qui est proposée 7

Figure 2.1 : Diagramme de la stabilité des mélanges selon la théorie de Flory-Huggins pour des poids moléculaires égaux. 11

Figure 2.2 : Représentation schématique d'un mélange. a) De petites molécules et b) de deux homopolymères différents. 12

Figure 2.3: Morphologies des mélanges de polymères binaires en fonction de la composition. 14

Figure 2.4: Profil de composition de l'interface du modèle de Helfand et Tagami. (Helfand et Tagami, 1972) 17

Figure 2.5 : Principe physique de l'ellipsométrie. Le plan *p* est parallèle au plan d'incidence, alors que le plan *s* est perpendiculaire au plan d'incidence. Le plan d'incidence est défini par la droite définissant le faisceau et la normale à la surface. 19

Figure 2.6: Modèle à quatre couches pour mesurer l'épaisseur d'une interface 21

Figure 2.7 : Mesures ellipsométriques de l'épaisseur de l'interface SAN/PMMA en fonction du temps de recuit pour le SAN-5 et le SAN-25. (Yukioka et *al.*, 1992) 22

Figure 2.8 : Mesures ellipsométriques de l'épaisseur de l'interface du système PS/PMMA. (Yukioka et Inoue, 1993)..... 24

Figure 2.9: Micrographies MET des mesure de l'interface pour les systèmes a) SAN-38.7/PMMA et b) PS/PMMA. (Kressler et *al.*, 1993) 25

Figure 2.10 : De l'interface à l'interphase : utilisation d'une interphase modèle se présentant sous la forme d'un mélange ternaire matrice/gouttes composites. L'interface est modélisée expérimentalement par une interphase modèle discrète d'épaisseur contrôlée. Cette interphase sert de système de référence qui servira à valider la nouvelle méthode d'analyse microscopique. 28

Figure 2.11: Types de structures obtenues en fonction des coefficients d'étalement. Système ternaire 1/2/3, la phase 2 est la matrice. (Phase 1 = noire; Phase 2 = blanc; Phase 3 = gris). a) Encapsulation complète de la phase 1 par la phase 3; b) Encapsulation complète de la phase 3 par la phase 1; c) Encapsulation partielle; d) Dispersion séparée. 30

Figure 2.12 : a) Mélange ternaire PS/PC/PBT dans les proportions 1/3/7 montrant l'encapsulation du PS par le PC et b) Mélange quaternaire PBT/PS/SAN/PC 7/3/2/2, montrant une compétition entre le PC et le SAN pour migrer à la surface du PS. (Hobbs et *al.*, 1988) 31

Figure 2.13: Effet de l'élasticité sur l'encapsulation dans des mélanges PEHD/PS/PMMA. a) PS encapsule PMMA, tel que prédit par l'énergie interfaciale statique et b) PMMA encapsule PS, effet de l'élasticité sur la minimisation de l'énergie libre interfaciale (Reignier et *al.*, 2003). 33

Figure 2.14: Sous inclusions de PP dans des gouttes dispersées de PC, a) Micrographie MET et b) Micrographie MEB. (Favis et *al.*, 1992 et 1988)..... 34

Figure 2.15: Mélanges ternaires 80%PEHD/20%(PS+PMMA) avec PS (coquille) et PMMA (coeur), ici extrait à l'acide acétique. a) 62%PS, basé sur le contenu en phase dispersé et b) 33%PS. Micrographies effectuées au MEB (Reignier et *al.*, 2003)..... 35

Figure 2.16 : Épaisseur de la coquille de PS en fonction de la taille des gouttes composites pour différentes compositions PMMA/PS (mélanges PEHD/(PS+PMMA) 80/20). (Reignier et *al.*, 2003)..... 36

Figure 2.17 : Coquille de PS autour d'un cœur de PMMA pour un ratio PMMA/PS = 6. (Reignier et *al.*, 2003)..... 37

Figure 2.18: Composantes de base d'un microscope à force atomique en mode dynamique TMAFM. 39

Figure 2.19: Oscillation de la pointe, a) oscillation libre et b) oscillation avec pointe engagée à la surface..... 40

Figure 2.20: Mode imagerie sur un mélange poly(L-lactide)/polystyrène 20/80, a) Topographie et b) Phase. Dimensions : 3.9µm x 3.9µm, échelle topographique : 100nm , échelle de phase : 60°; c) Topographie et d) Phase. Dimensions : 550nm, échelle topographique : 50nm, échelle de phase : 40°..... 42

Figure 2.21 : Courbe de force obtenue par le rapprochement graduel de la pointe qui oscille vers la surface, a) amplitude d'oscillation et b) phase de l'oscillation..... 44

Figure 2.22 : Balayage en fréquences sur un échantillon de polystyrène, a) A_0 (oscillation libre) et b) r_{sp} = 0.7. (Bar et al., 1999)..... 46

Figure 2.23: Modélisation du bras de levier et de la pointe comme étant une masse ponctuelle rattachée à un ressort (Anczykowski et *al.*, 1999)..... 50

Figure 2.24: Interactions entre la pointe et la surface. a) Forces de Van der Waals, b) forces capillaires et c) forces viscoélastiques. 51

Figure 2.25 : Contributions de l'élasticité, de la viscoélasticité et de la tension de surface sur le déphasage mesuré. Les paramètres de la simulation sont η = 30 Pa.s (triangles), $\gamma_{\text{rétraction de la pointe}}$ = 60 mJ m^{-2}, $\gamma_{\text{avancement de la pointe}}$ = 10 mJ m^{-2} (carrés), A_{sp}/A_0 = 0.6, Q = 500. (Tamayo et Garcia, 1997) 54

Figure 2.26 : Courbes de force $\Delta\phi_0$ vs z_c, a) Expérimental pour le mica (ligne pleine) et le PP (ligne pointillée), b) Simulation du mica avec et sans hystérésis et c) Simulation du PP avec hystérésis. (Tamayo et Garcia., 1997) 55

Figure 2.27 : $\Delta\phi_0$ vs r_{sp} à A_0 = 60nm pour 3 échantillons de PDMS de différentes densités de réticulation (carrés : 0.50.MPa, cercles : 0.97 MPa et triangles : 1.32 MPa). (Bar et *al.*, 1999) 56

Figure 2.28: Types de courbes de force. a) Sans maximum local, b) avec maximum local et transition discontinue, c) avec maximum local et transition continue (Garcia et San Paulo, 2000) et d) avec hystérésis, sur un échantillon de styrène-co-butadiène « rubber » (Bar et *al.*, 2000) 58

Figure 2.29 : Courbes de balayage en fréquences pour a) Oscillation libre (A_0 = 40nm), pointe de Si sur substrat de Si, b) r_{sp} = 0.3, pointe de Si sur substrat de Si (Bar et *al.*, 1998) et c) simulation numérique, A_0 = 10nm, z_c = 7nm, E = 1.2GPa. Le sens des flèches indique le sens du balayage en fréquence (Garcia et San Paulo, 1999). 59

Figure 2.30 : Origine d'un type d'instabilité dans l'imagerie par contraste de phase. a) Pour une amplitude d'oscillation déterminée A_{sp} (ici à environ 14nm), deux valeurs de z_c sont possibles, chacune donnant une valeur de $\Delta\phi_0$ distincte et b) observation de l'instabilité entre

les lignes pointillées sur un échantillon de InAs avec points quantiques. (Garcia et San Paulo, 2000) 61

Figure 2.31 : Spectre d'oscillation du bras de levier en interaction avec la surface. Image du haut : modélisation ressort-masse ponctuelle. Image du bas : modélisation du bras de levier (système continu). (Garcia et Pérez, 2002) 65

Figure 2.32 : Graphiques du déphasage $\Delta\phi_0$ en fonction de r_{sp} pour différentes amplitudes A_0 pour a) Mica; b) Mica, Si et Saphir avec A_0 = 140nm; c) Polyéthylènes haute densité (carrés) et basse densité (points noirs) à A_0 = 100nm et d) Poly(diéthyl-siloxane) et Si à A_0 = 140nm. (Magonov et *al.*, 1997) 68

Figure 2.33 : Déphasage expérimental $\Delta\phi_0$ vs Équation 37 sur un échantillon de PDMS, pente = 0.81 (Bar et *al.*, 1998) 72

Figure 2.34 : Copolymère tribloc styrène-éthylène/butylène-styrène SEBS, a) « Tapping » modéré et b) « Tapping » fort. (Topographie = gauche, phase = droite). Images : 500nm X 500nm (Mclean et Sauer, 1997) 74

Figure 2.35 : Images topographiques (gauche) et de phases (droite) sur mélange PES/PPO pour a) A_0 = 15nm et r_{sp} = 0.8, b) A_0 = 15nm et r_{sp} = 0.4, c) A_0 = 15nm et r_{sp} = 0.2, d) A_0 = 45nm et r_{sp} = 0.8, e) A_0 = 45nm et r_{sp} = 0.4, f) A_0 = 45nm et r_{sp} = 0.1, g) A_0 = 75nm et r_{sp} = 0.85, h) A_0 = 75nm et r_{sp} = 0.4, i) A_0 = 75nm et r_{sp} = 0.1. Domaines circulaires : PPO, matrice : PES. La dimension des images est de 1.8µm x 1.8µm. (Bar et *al.*, 1997) 76

Figure 2.36: Films minces de PS/PMMA/PVP 2 :1 :2. AFM : A, C, E. LFM : B, D, F. Concentration des solutions en contenu total de polymère : 6 mg/ml (A, B), 7 mg/ml (C, D), 9 mg/ml (E, F). (Cyganik et *al.*, 2002) 78

Figure 2.37 : Morphologie de mélanges polypropylène isotactique/poly(éthène-*co*-1-butène) (i-PP/PEB) : a) i-PP/PEB52 (52% de 1-butène) et b) i-

PP/PEB70 (70% de 1-butène). Les surfaces ont été préparées par microtomie. (Thomann et *al.*, 1998) 80

Figure 2.38 : Mélange 30%PP/70%EPDM contenant des domaines distincts de EPDM avec différentes densités de réticulation. (Galuska et *al.*, 1997)..... 81

Figure 2.39 : Morphologie du HIPS, a) Contraste topographique au TMAFM et b) Contraste de phase au TMAFM, c) MET avec marquage au OsO_4. Images : 4µm X 4µm. (Pfau et *al.*, 1999)..... 82

Figure 2.40 : Préparation d'une surface par faisceau ionique focalisé (FIB) pour une étude au AFM selon la méthode d'Ebel et *al.* (1998)..... 84

Figure 2.41 : Image AFM en topographie d'une surface GaAs/InGaP après préparation au FIB. L'échelle verticale est de 5nm. (Ebel et *al.*, 1998)..... 85

Figure 2.42: Dispositif de l'émetteur à champs et de l'obtention du faisceau. (Tseng, 2004) 86

Figure 2.43 : Formation du cône de Taylor au bout de l'émetteur à champ, évolution du cône au cours du temps. (Suvorov et Zubarev, 2004)..... 87

Figure 2.44 : Micrographie au MET d'une coupe transversale d'un spécimen de pile photovoltaïque. Les lignes pointillées représentent les interfaces. (Loos et *al.*, 2002)..... 89

Figure 2.45 : Couche amorphe résultante sur la surface d'une lame de silicium cristallin préparée par a) clivage mécanique, b) polissage ionique à petit angle, c) polissage ionique standard et d) faisceau ionique focalisé FIB. La flèche indique la couche de matériel redéposée après pulvérisation. (McCaffrey et *al.*, 2001) 90

Figure 3.1: Plan global d'expérimentation. 92

Figure 4.1: Matrix/composite droplets ternary polymer blend presenting a model interphase as a way to eventually study polymer interfaces. 103

Figure 4.2: a) Surface preparation using focused ion beam FIB and b) Ion scanning microscope micrographies of the resulting surface prepared with Focused Ion Beam on a 80%HDPE/10%PS/10%PMMA blend..... 110

Figure 4.3: a) TMAFM topographical surface images of 1) HDPE/PS 80/20 (vertical scale is 50 nm), 2) HDPE/PMMA 80/20 (vertical scale is 100 nm) and 3) HDPE/PS/PMMA 80/10/10 (vertical scale is 100 nm). Pictures were taken at 95% of the free oscillation amplitude A_0, scan sizes are 10μmX10μm. b) TMAFM corresponding sections of 1) HDPE/PS 80/20, 2) HDPE/PMMA 80/20 and 3) HDPE/PS/PMMA 80/10/10. 113

Figure 4.4: Comparison between a) SEM surface analysis of HDPE/PS/PMMA 80/10/10, prepared by cryomicrotomy and PS extraction using cyclohexane and b) TMAFM surface analysis of HDPE/PS/PMMA, prepared by cryomicrotomy and FIB. 115

Figure 4.5: TMAFM surface images of 80%HDPE/20%(PS+PMMA) at different PS/PMMA ratios. Pictures were taken at 95% of the free oscillation amplitude A_0, scan sizes are 10μmX10μm. 116

Figure 4.6: Volume average diameter D_v of composite droplets for 80%HDPE/20%(PS+PMMA) blends with different PS content of composite droplets..... 118

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

a	Rayon de l'aire de contact entre la pointe et la surface	R	Rayon de la pointe du bras de levier
$<a>$	Rayon de contact moyen entre la pointe et la surface sur un cycle d'oscillation	$<S>$	Rigidité moyenne sur un cycle d'oscillation
a_1	Coefficient de dissipation interne du bras de levier	t_c	Temps de contact entre la pointe et la surface
A	Constante de Hamaker	T	Température
A_0	Amplitude d'oscillation libre du bras de levier	$w(x,t)$	Déflection du bras de levier au point x et au temps t
A_{sp}	Amplitude d'oscillation du bras de levier engagé à la surface	W_0	Énergie cinétique maximum en oscillation libre
b	Longueur d'un monomère	$W_{dissipée}^{eff}$	Énergie dissipée sur un cycle d'oscillation
d	Épaisseur de l'interface	$W_{dissipée}^{visqueux}$	Énergie dissipée sur un cycle d'oscillation du aux pertes visqueuses et intrinsèques
D_n	Diamètre moyen en nombre	$W_{dissipée}^{Tip-surface}$	Énergie dissipée sur un cycle d'oscillation du à l'interaction pointe-surface
D_v	Diamètre moyen en volume	z	Déviation de la pointe par rapport à l'équilibre
E	Module d'Young du bras de levier	z_c	Distance séparant la base du bras de levier par rapport à la surface
E^*	Module d'Young effectif	$z_d(t)$	Mouvement d'oscillation de la base entraînant le bras de levier
E_{In}	Énergie injectée dans le système	α	Facteur d'amortissement du milieu d'oscillation du bras de levier
E_{Out}	Énergie dissipée par le système	χ	Paramètre d'interaction
$F_{amortissement\ (air + bras))}$	Force d'amortissement intrinsèque et par frottement dans l'air.	δ	Profondeur de la déformation de la surface lorsque la pointe déforme celle-ci
F_{DMT}	Force de contact Desjarguin-Muller-Toporov	Δ	Déphasage angulaire

F_{ext}	Force externe entraînant le bras de levier	$\Delta\phi_0$	Déphasage à ω_0 entre la phase à oscillation libre et la phase lorsque la pointe est engagée à la surface
F_{med}	Force externe exercée par le milieu d'oscillation sur le bras de levier	ΔG	Variation d'énergie libre
$F_{Tip\text{-}surface}$	Force s'exerçant entre la pointe et la surface analysée	ΔH	Variation de l'enthalpie
F_{VdW}	Force de Van der Waals	ΔS	Variation de l'entropie
h	Épaisseur du bras de levier	$\Delta\omega$	Variation de la fréquence de résonance lorsque la pointe est en contact avec la surface
H	Épaisseur de la coquille d'une goutte composite	$\Delta\omega_{mi\text{-}hauteur}$	Largeur à mi-hauteur de la courbe d'amplitude d'oscillation en fonction de la fréquence
I	Moment d'inertie du bras de levier	ε	Correction apportée à la constante de rappel du bras de levier par l'approximation harmonique lorsque la pointe interagit avec la surface
k	Constante de Boltzmann	ε_0	Permittivité du vide
k_c	Constante de rappel du bras de levier	ϕ	Phase de l'oscillation du bras de levier par rapport à la force d'entraînement
k_{eff}	Constant de rappel effective lorsque la pointe est en contact avec la surface	$\phi_{Interface}$	Profil de composition des constituants à l'interface
L	Longueur du bras de levier	ϕ_{PD}	Fraction volumique en phase dispersée
m	Masse équivalente du système bras de levier-pointe	ϕ_{PS}	Fraction volumique en PS
M_w	Poids moléculaire moyen pondéré sur la masse	γ	Tension interfaciale
n	Indice de réfraction	η	Viscosité de la surface analysée
N_a	Poids moléculaire du polymère A	λ'	Longueur d'onde dans le vide
N_B	Poids moléculaire du polymère B	ν	Coefficient de Poisson

$\overline{P_{in}}$	Puissance fournie dans le système moyennée sur un cycle d'oscillation	θ	Angle d'incidence du faisceau
$\overline{P_{Out}^{Intrinsèque}}$	Puissance dissipée intrinsèque et par le frottement dans l'air moyennée sur un cycle d'oscillation	ρ_c	Densité du bras de levier
$\overline{P_{Out}^{Tip-surface}}$	Puissance dissipée par l'interaction pointe-surface moyennée sur un cycle d'oscillation	σ	Coefficient d'étalement
Q	Facteur de qualité du bras de levier à oscillation libre	ω_0	Fréquence de résonance du bras de levier à oscillation libre
Q_{eff}	Facteur de qualité effectif lorsque la pointe est en contact avec la surface	ω_{eff}	Fréquence de résonance du bras de levier lorsqu'il est engagé à la surface
r	Coefficient de Fresnel	ω_{MAX}	Fréquence d'oscillation où l'amplitude est maximum
r_{sp}	Ratio de A_{sp}/A_0	$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement
R	Coefficient de réflexion	τ	Contrainte de cisaillement

CHAPITRE I
INTRODUCTION

1.1 Le problème de la caractérisation des interfaces dans les mélanges de polymères immiscibles préparés par voie fondue

Les phénomènes de surfaces et d'interfaces trouvent aujourd'hui applications dans de nombreux domaines de recherche, notamment la catalyse hétérogène, la croissance de tissus dans des substrats poreux, la fabrication de matériaux à haute performance via les propriétés d'adhésion entre les phases, etc. Mais qu'est-ce qu'une interface? Comment définir les limites et propriétés physiques d'une telle région? Par définition, une interface est la région de transition entre deux phases ou deux milieux de compositions et de structures chimiques différentes. Cette région est caractérisée par une épaisseur et un gradient de composition des différents constituants (Figure 1.1).

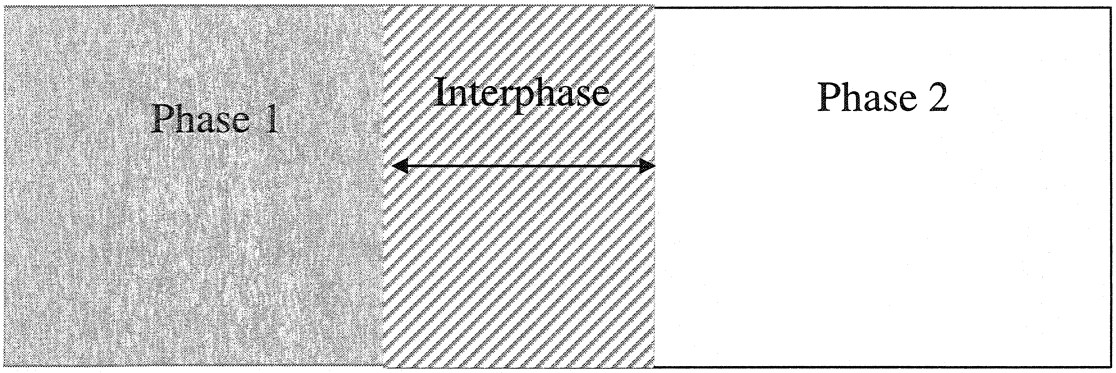


Figure 1.1: L'interface est la région de transition entre deux phases immiscibles qui ont des propriétés chimiques et physiques différentes

Dans un mélanges de deux substances immiscibles A et B (telles de l'huile et de l'eau), l'interface est la zone de transition située entre les phases distinctes hétérogènes A et B, donc la région de transition entre l'huile et l'eau. Cette zone de transition est caractérisée

par un gradient de composition des matériaux (les compositions relatives de l'huile et l'eau à chaque point varient selon la position considérée). Elle s'étend sur une certaine distance *d* et cette épaisseur est fonction des matériaux constitutifs, mais aussi du procédé de mélange. En général, dans un mélange polyphasé, les propriétés de l'interface sont, avec la morphologie et les propriétés des matériaux de base, responsables des propriétés du matériau final (Figure 1.2).

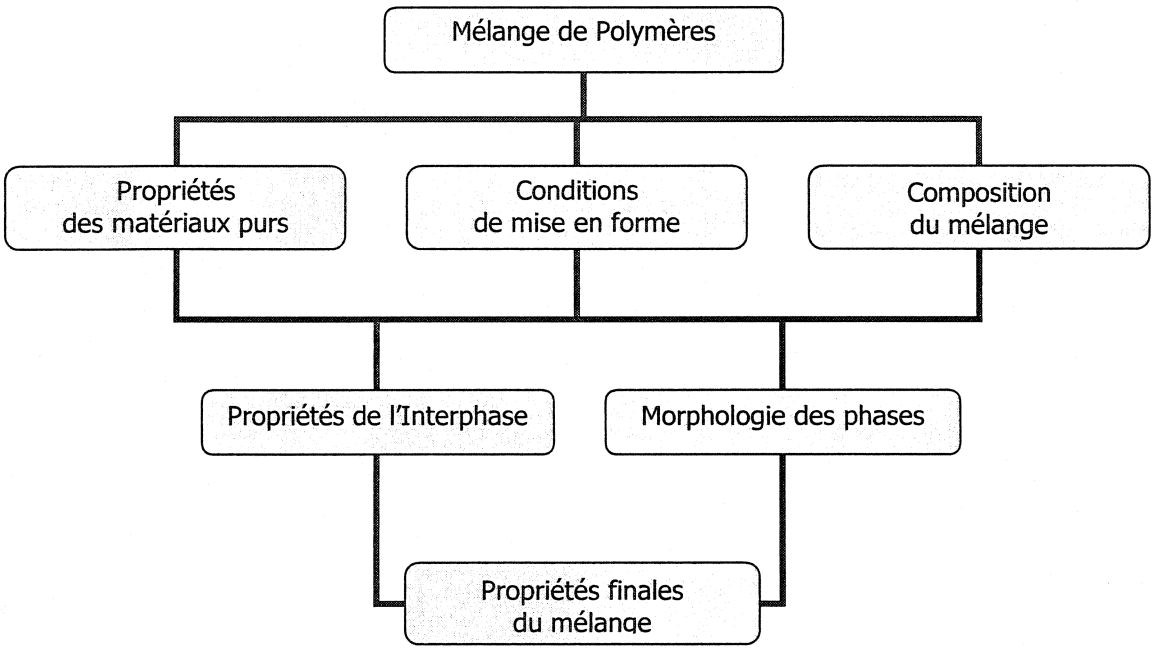


Figure 1.2 : Relation entre l'interface, la morphologie et les propriétés des matériaux.

Contrôler les propriétés moléculaires de l'interface, c'est-à-dire son épaisseur, son profil de composition et sa structure, c'est donc contrôler les phénomènes et réactions qui s'y déroulent et dans une certaine mesure les propriétés des matériaux polyphasés obtenus. Les interfaces sont présentes dans tous les mélanges ou matériaux polyphasés. L'interface peut être le résultat d'une combinaison entre des phases gazeuses, aqueuses et solides. Dans le cas ici considéré, on s'attardera sur l'interface entre deux polymères à l'état solide. Il s'agit donc d'une interface solide-solide.

Les mélanges de polymères immiscibles ou polyphasés, préparés par voie fondue, présentent des interfaces entre les différentes phases du système. En général, les différentes phases sont composées de polymères de natures chimiques différentes. Dans un mélange binaire, par exemple, l'interface est une zone de transition entre la région composée du polymère A et celle du polymère B (Figure 1.3).

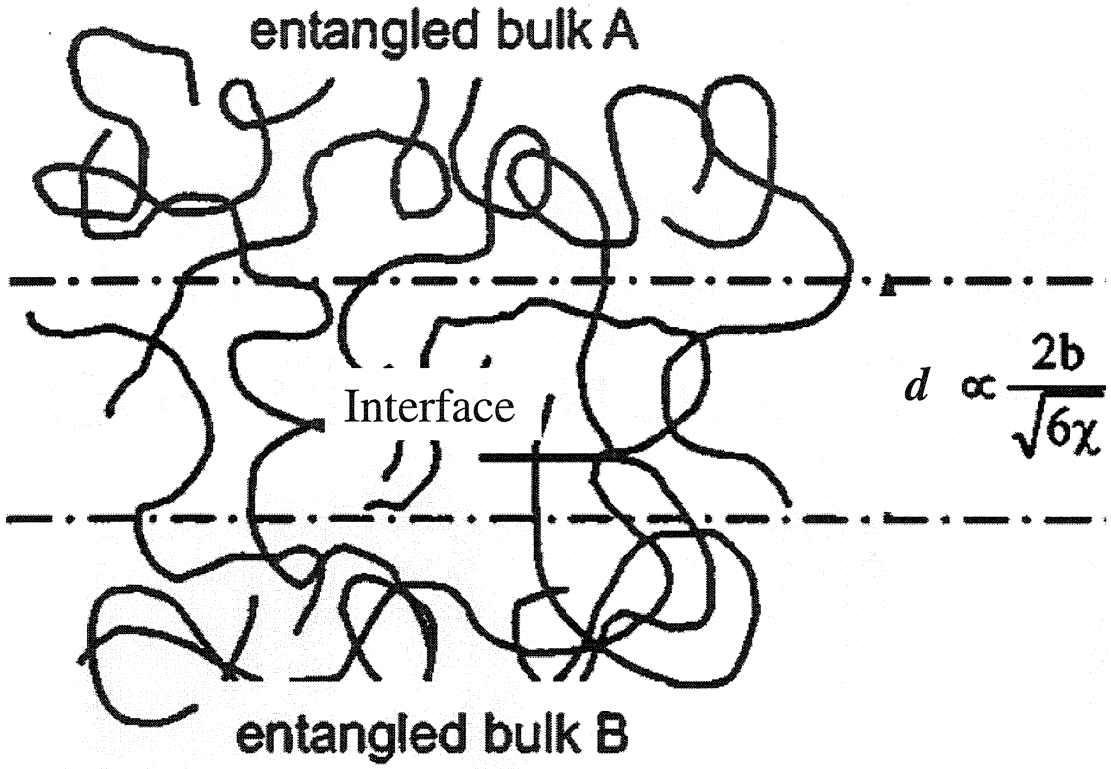


Figure 1.3: Zone de transition ou interface entre une phase de polymère A et une pnase ae polymère B. Il y a interpénétration des chaînes sur une certaine distance *d.* (Macosko et *al.*, 2002)

Les interfaces dans les mélanges de polymères immiscibles sont de très faibles dimensions, soient de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, dépendamment des paires de matériaux. À cause de leurs dimensions très réduites, il est difficile d'étudier ces zones de transitions. Dans l'étude de films polymères multicouches, l'ellipsométrie et la réflexion spéculaire des neutrons, comme on le verra plus loin, se

sont montrées fort utiles, de même que la microscopie électronique en transmission MET dans certains cas. Cependant, ces techniques s'appliquent pour des films minces et ne sont pas adaptées en général pour les mélanges de polymères préparés par voie fondue. Il est en fait beaucoup plus difficile d'aller voir les interfaces entre deux phases présentes à l'intérieur d'un volume de mélange. Un des problèmes majeurs vient de la préparation des spécimens avant la microscopie. Comme les polymères sont des matériaux plutôt mous (comparativement aux métaux, semi-conducteurs et céramiques) et sensibles aux radiations, il est très difficile de trouver une technique de préparation permettant de couper dans le volume sans déformer ou altérer chimiquement les matériaux, les phases et les interfaces. Par exemple, la microtomie (dans un environnement cryogénique ou non), une technique classique consistant à couper avec un couteau de verre de fines tranches de polymères, est employée pour préparer des échantillons destinés à des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET). Si cette technique de préparation est utile pour étudier la microstructure, elle est par contre mal adaptée pour l'étude de la nanostructure et notamment l'interface. Les contraintes mécaniques induites par le couteau sont importantes et causent très souvent une séparation entre les différentes phases (décollement), détruisant du même coup la région d'intérêt (Figure 1.4).

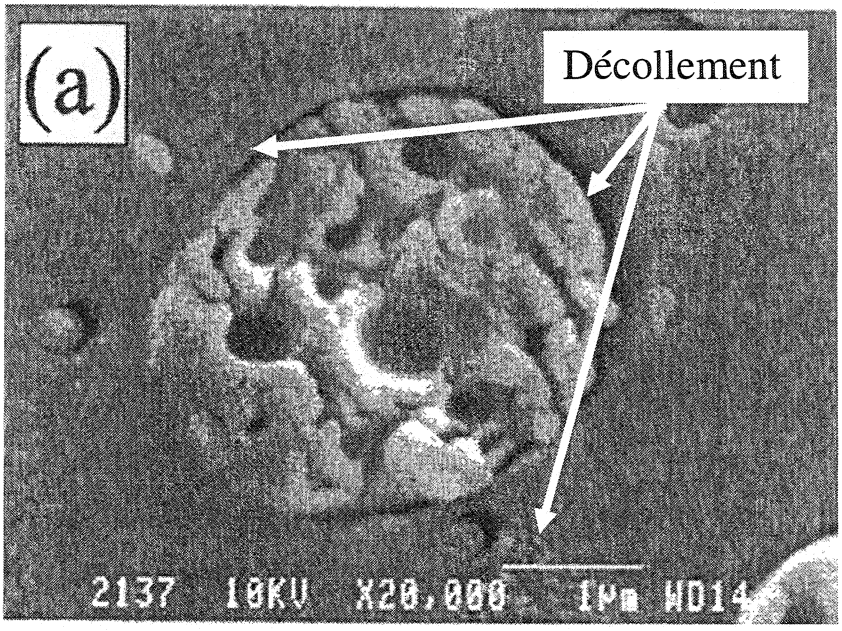


Figure 1.4: Décollement à l'interface, un problème relié à l'utilisation de la microtomie. Il est aussi possible de distinguer la rugosité de la surface. (Reignier et *al.*, 2003)

De plus, la rugosité relativement importante de la surface (comparativement aux détails que l'on veut étudier) peut être la source d'artefacts non désirés lors de l'étude de la nanostructure. C'est pourquoi l'étude directe de l'interface dans les mélanges de polymères immiscibles préparés par voie fondue est encore difficile. Pour étudier et quantifier les paramètres propres à l'interface, il sera alors nécessaire de trouver la bonne combinaison de préparation des échantillons et de microscopie. Par la suite, il sera possible d'envisager un contrôle accru des propriétés de l'interface dans les mélanges de polymères polyphasés.

1.2 Approche envisagée

1.2.1 De l'interface à l'interphase: utilisation d'un système modèle

On constate que les méthodes de préparation, de microscopie et d'analyse de l'interface (et de la nanostructure) utilisées pour les mélanges de polymères préparés par voie fondue (et aussi dans les matériaux polyphasés « mous » en général) sont encore à développer et à raffiner. Les techniques classiques de préparation et de microscopie sont souvent mal adaptées l'une à l'autre pour attaquer le problème de l'étude de l'interface. Sur quoi peut-on alors se baser pour vérifier la fiabilité et la validité d'une nouvelle méthode d'analyse? Une idée intéressante est d'analyser la morphologie d'un mélange de polymères polyphasé déjà bien étudié et caractérisé via une méthode classique (par exemple la microtomie suivie du MEB) et de comparer les résultats obtenus avec ceux de la nouvelle approche. Ce mélange, que l'on nommera système modèle, sert de référence et permet de valider la nouvelle technique de caractérisation. Il faut choisir ce système avec attention, de façon à ce qu'il puisse permettre de graduellement descendre vers l'observation de structures de dimensions nanométriques ou équivalentes à celles de l'interface.

Un système qui est particulièrement bien adapté à ce genre d'approche est un mélange de polymères immiscibles ternaire (constitué de trois homopolymères immiscibles) dont la morphologie est du type matrice/gouttes composites. Ce système consiste en un homopolymère A, constituant la matrice, avec un homopolymère B, constituant le coeur des gouttes composites, et un homopolymère C, constituant la peau ou la coquille des gouttes composites. L'intérêt de ce système vient du fait qu'en choisissant les bonnes compositions de départ et en appliquant les bonnes conditions de mélangeage, il est possible de faire varier l'épaisseur de la coquille de quelques centaines de nanomètres à quelques nanomètres seulement, soit une épaisseur de l'ordre d'une macromolécule. Cette coquille est en fait une interphase modèle (et non une interface) entre deux autres polymères de natures différentes (Figure 1.5).

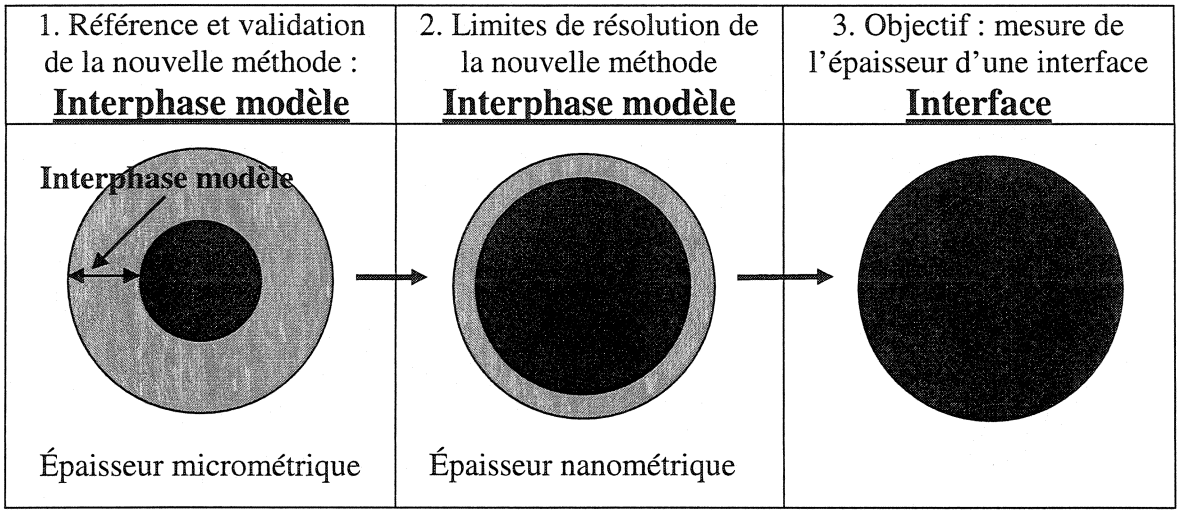


Figure 1.5: Utilisation d'un système modèle pour valider la nouvelle méthode d'analyse microscopique des mélanges de polymères qui est proposée

Pour des coquilles relativement épaisses, il est possible d'utiliser des techniques classiques (microtomie suivie du MEB) pour déterminer quantitativement son épaisseur. Ces données servent donc de points de comparaisons avec la nouvelle technique d'analyse. En supposant que la correspondance est bonne, on peut alors envisager l'observation de structure nanométrique avec un degré de fiabilité relativement satisfaisant. En résumé, on a donc une interphase modèle qui, via une analyse classique, nous servira à valider la nouvelle méthode d'analyse de la nanostructure.

1.2.2 Quelle est la nouvelle méthode envisagée?

La nouvelle méthode envisagée pour étudier l'interface doit satisfaire certaines exigences: 1) Elle ne doit pas induire de décollement aux interfaces; 2) Elle doit minimiser la déformation des matériaux; 3) Elle doit permettre d'obtenir une résolution de l'ordre du nanomètre ou moins; 4) Elle doit permettre de distinguer chimiquement les divers constituants.

Ces dernières années, certaines techniques de préparation physique de surfaces, telles le faisceau ionique focalisant FIB et les plasmas, se sont montrées fort utiles et sont venues

compléter les techniques déjà existantes (telles la microtomie, technique mécanique, et le polissage ionique classique, une méthode physique). Dans le cadre de ces travaux, afin de minimiser la déformation des matériaux, la surface d'analyse a été préparée avec un faisceau ionique focalisé FIB. Il s'agit d'une méthode physique qui consiste à bombarder le matériau à étudier avec un faisceau de particules (en l'occurrence ici des ions de gallium). On enlève ainsi une fine couche de matériaux pour exposer la surface et les interfaces à étudier, et ce sans induire de contraintes mécaniques. La méthode est discutée plus en détail au Chapitre 4.

Il faut par la suite pouvoir distinguer des matériaux de natures différentes et avoir une résolution élevée (de l'ordre du nanomètre). Ces dernières années, il y a eu un développement fort important au niveau des techniques de microscopie dites à sonde rapprochée, ou microscopie à force atomique AFM. Cet outil, constitué d'une pointe balayant la surface à analyser, peut dans certains cas aller jusqu'à une résolution atomique. Le modèle initial s'est fortement diversifié et a donné naissance à une multitude de techniques dérivées, dont un mode dynamique appelé « tapping mode atomic force microscope » (TMAFM). Dans le cadre de ces travaux, la méthode dynamique TMAFM à modulation d'amplitude sera employée, puisqu'elle peut théoriquement permettre une distinction chimique des matériaux jusqu'à l'ordre du nanomètre. Il s'agit d'une analyse de surface consistant en une pointe de silicium (le rayon de courbure de la pointe est de l'ordre de 10-20nm) "tapant" rapidement la surface à une fréquence ω et une amplitude d'oscillation A prédéterminées. La pointe, très près de la surface, subit alors des forces d'interaction (attractives et répulsives) qui modifient son mouvement par rapport à celui en oscillation libre (loin de la surface). Ceci permet d'obtenir de l'information sur la rugosité et la nature chimique des matériaux présents à la surface. Puisque ces interactions varient selon la nature des matériaux, il est possible de distinguer des zones hétérogènes dans des matériaux polyphasés et d'obtenir ainsi une représentation chimique de la surface.

1.3 Hypothèses et objectifs de recherche

Étant donné l'émergence et le perfectionnement des techniques de microscopie à force atomique AFM, il pourrait être possible, combiné à une technique de préparation des échantillons adéquate, d'étudier la structure nanométrique des mélanges de polymères préparés par voie fondue. Parmi les techniques de préparation existantes, le faisceau ionique focalisé est encore peu utilisé pour préparer des surfaces polymériques destinées à des analyses nanométrique. Cette technique est reconnue pour donner des surfaces très plane (de l'ordre de quelques nanomètres), et ce sans induire de contraintes mécaniques pouvant endommager la structure des matériaux. La préparation au faisceau ionique focalisé, combinée à des analyses de surface au TMAFM, peut s'avérer une technique d'analyse permettant une résolution nanométrique des constituants. L'analyse nanométrique peut avoir pour but d'étudier les nanophases présentes, s'il y en a, ou d'étudier les zones de transition , ou interfaces, entre les différentes phases du mélange.

L'objectif général de ces travaux de maîtrise consiste donc à:

1. Développer une technique de préparation de la surface des échantillons de mélanges de polymères préparés par voie fondue **limitant les modifications physiques** (décollement des interfaces) et **les modifications chimiques**, et ce dans le but éventuel d'analyser les interfaces et interphases dans des mélanges polymères polyphasés.

Les objectifs spécifiques de ces travaux consistent à :

1. Évaluer l'applicabilité et l'effet du faisceau ionique focalisé FIB pour préparer des surfaces d'échantillons destinées à des analyses microscopiques;
2. Revenir sur l'applicabilité du microscope à force atomique en mode dynamique TMAFM (« Tapping mode atomic force microscope ») pour caractériser qualitativement et quantitativement la morphologie , les interphases et les interfaces dans des mélanges polymères polyphasés dont les échantillons ont été préparés au FIB.

CHAPITRE II
REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Les mélanges de polymères immiscibles préparés par voie fondue

2.1.1 Thermodynamique de la miscibilité des mélanges

Mélanger des polymères est une voie intéressante pour obtenir des matériaux aux propriétés spécifiques provenant de la combinaison des propriétés des matériaux de base ou de la synergie se développant entre eux. Les mélanges de polymères peuvent être classés dans deux grandes familles : les mélanges miscibles et les mélanges immiscibles. Du point de vue de la thermodynamique, deux conditions doivent être satisfaites pour qu'il y ait miscibilité entre les différents constituants d'un mélange. Ces conditions se traduisent par les inégalités mathématiques suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \qquad \text{Équation 1}$$

$$\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial c^2} > 0 \qquad \text{Équation 2}$$

où ΔG est la variation de l'énergie libre ($G_{mélange} - G_{Composants\ \ initiaux}$), ΔH est la variation d'enthalpie de mélange, T est la température et ΔS est la variation de l'entropie de mélange. L'Équation 1 signifie que l'énergie libre de mélange doit être inférieure à l'énergie libre de départ des constituants, alors que la deuxième stipule que cette énergie est un minimum de la fonction ΔG. Graphiquement, pour un mélange binaire de deux constituants A et B, les points de miscibilités stables sont données par les minimums de la courbe de ΔG en fonction de la concentration, si les minimums sont inférieurs à 0 (flèches sur la Figure 2.1):

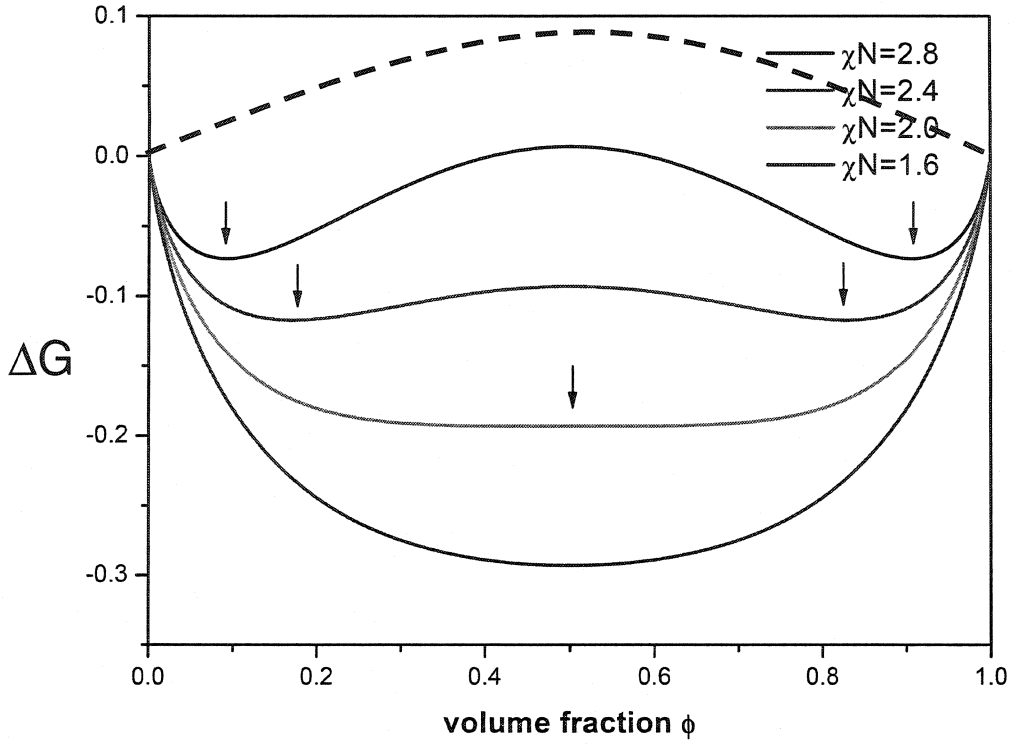


Figure 2.1 : Diagramme de la stabilité des mélanges selon la théorie de Flory-Huggins pour des poids moléculaires égaux.

Dans la limite où les deux constituants sont quasi totalement immiscibles (comme c'est souvent le cas avec des polymères de natures différentes), on obtient la courbe pointillée et les deux minimums représentent les constituants purs.

2.1.2 Les mélanges de polymères

Les mélanges de polymères peuvent être constitués d'homopolymères, de copolymères ou autres macromolécules. Les mélanges classiques binaires de deux homopolymères sont en général immiscibles. Afin de comprendre pourquoi, il faut regarder les différentes contributions à la variation de l'énergie libre (Équation 1). La première (premier terme du membre de droite) se rapporte à l'enthalpie de mélange et donc à l'affinité entre des segments de chaîne de différentes espèces d'homopolymères. En général, des espèces

différentes ont tendance à avoir moins d'affinité entre elles et préfèrent donc se retrouver avec des chaînes du même type. Cette tendance est mesurée à l'aide du paramètre d'interaction χ. Une valeur positive de ce paramètre, c'est-à-dire une affinité inter-espèce moindre, comme c'est souvent le cas entre espèces différentes d'homopolymères, apporte une contribution positive à la différence d'énergie de mélange et entraîne l'immiscibilité entre les différents constituants.

Le deuxième terme de la variation de l'énergie libre de mélange ΔG concerne la variation de l'entropie (ou nombre de configurations moléculaires possibles) du mélange. En général, le mélange de deux espèces entraîne une plus grande entropie (ou un plus grand désordre), et donc une contribution négative à ΔG, favorisant le mélange. Si cette variation est suffisamment grande, elle peut contrebalancer l'effet de l'enthalpie de mélange et mener à une variation globale de ΔG négative, et donc à une miscibilité des composants. Pour de petites molécules, cette contribution est relativement large. Cependant, il en va autrement pour les polymères. On peut expliquer le phénomène par la représentation de Flory. Imaginons un mélange de deux types de petites molécules différentes, soient des noires et les blanches (Figure 2.2).

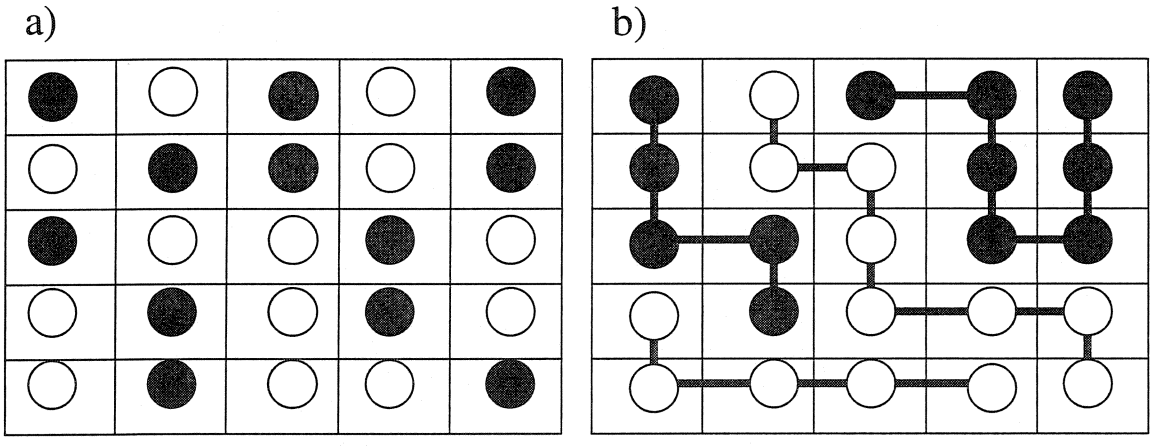


Figure 2.2 : Représentation schématique d'un mélange. a) De petites molécules et b) de deux homopolymères différents.

Pour de petites molécules (Figure 2.2a), le nombre de configurations possibles du système (le nombre de façons possibles de placer les billes blanches et noires) est relativement grand, de sorte que l'entropie de mélange pourra contrebalancer l'effet de l'enthalpie de mélange. Si, par contre, certaines des billes noires sont reliées entre elles (et certaines des billes blanches entre elles), on obtient des chaînes s'apparentant à des polymères (Figure 2.2b). En reliant les billes, on diminue le nombre de configurations possibles du mélange et on baisse l'entropie de mélange. Advenant que les chaînes soient très longues, il peut arriver que l'entropie de mélange ne soit plus assez élevée pour contrebalancer l'effet de l'enthalpie, entraînant une séparation des phases et une immiscibilité des constituants.

Dans un mélange de polymères, le nombre de configurations possibles est donc beaucoup plus petit que pour de petites molécules. Dans ce cas, la contribution de l'entropie de mélange à la variation de l'énergie libre est très limitée et sera souvent insuffisante pour contrebalancer l'effet de l'enthalpie, entraînant ainsi une séparation des phases (ou des homopolymères) et un mélange immiscible.

2.1.3 Les mélanges de polymères immiscibles préparés par voie fondue

Mélanger des polymères immiscibles par voie fondue, comme on l'a dit précédemment, est une façon intéressante d'obtenir de nouveaux matériaux aux propriétés découlant de celles des matériaux purs originaux, mais aussi de la synergie s'établissant entre les constituants. Les mélanges sont en général préparés dans des mélangeurs internes ou dans des extrudeuses et, puisqu'ils sont immiscibles, présentent deux ou plusieurs phases organisées en différentes structures. On peut classer ces structures ou morphologies en deux grandes catégories: 1) celles du type matrice/gouttes dispersées et 2) celles du type système co-continu. Le système matrice/phase dispersée consiste en une phase continue d'un matériau A formant la matrice avec des gouttes d'un matériau B dispersées dans celle-ci, les gouttes n'étant pas connectées entre elles. La structure co-continue, quant à elle, est un enchevêtrement de deux phases continues 1 et 2.

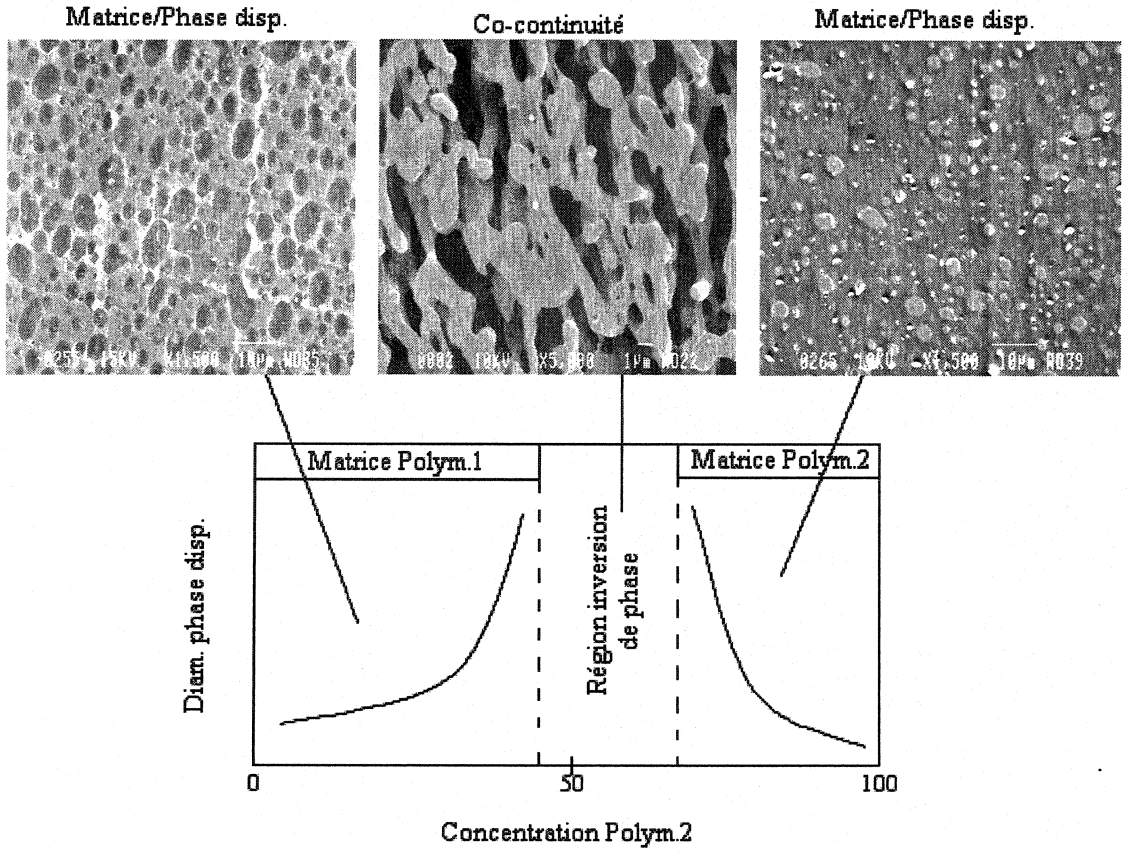


Figure 2.3: Morphologies des mélanges de polymères binaires en fonction de la composition.

Lors du mélange de deux homopolymères, le type de morphologie obtenue dépend de la proportion de chacun des constituants et des conditions expérimentales de mélange (température, taux de cisaillement, etc.). Globalement, on peut distinguer trois régions aux morphologies distinctes en fonction de la composition pour des mélanges de polymères 1 et 2 (Figure 2.3). En partant de la gauche, à 0% de 1 (et donc à 100% de B), on obtient une matrice de polymère 2 avec des gouttes dispersées de 1. Puis, lorsque la proportion de 1 devient assez grande, on passe à une morphologie co-continue, où l'on a

La morphologie des mélanges de polymères est un des paramètres importants déterminant les propriétés finales des mélanges. L'étude de la morphologie des mélanges de polymères est un domaine actif de recherche. Plusieurs techniques de préparation et de microscopie sont utilisées pour étudier la morphologie des mélanges, notamment la microtomie, la rupture fragile et le polissage (pour la préparation) et la microscopie électronique à balayage et en transmission (MEB et MET) pour l'analyse.

Parallèlement à la morphologie, l'interface est l'autre paramètre-clé déterminant les propriétés d'un mélange. L'adhésion entre les phases est en grande partie responsable de la bonne tenue mécanique des matériaux polyphasés. Si l'étude de la morphologie est un domaine de recherche relativement développé avec des méthodes de travail éprouvées, l'étude expérimentale de l'interface, dans les mélanges de polymères préparés par voie fondue, est encore difficile, surtout en ce qui concerne la quantification de son épaisseur, de son profil de composition et de sa structure. Une bonne partie du problème est située au niveau du manque de techniques adéquates pour préparer les échantillons, alors que l'autre est située au niveau de la microscopie. Il faut en fait trouver la bonne combinaison de préparation et de microscopie qui permettra d'obtenir les informations désirées tout en minimisant la présence d'artefacts. Que connaît-on présentement de l'interface? Il est intéressant de survoler la théorie des interfaces dans les mélanges immiscibles de polymères et de voir ce qui a été fait expérimentalement pour les caractériser.

2.2 Théorie des interfaces dans les mélanges de polymères immiscibles

Le développement d'une interface entre deux matériaux immiscibles résulte de deux types de forces qui s'opposent, à savoir celles qui favorisent le mélange, et celles qui s'y opposent. L'enthalpie de mélange tend à séparer les constituants via des interactions défavorables, alors que l'entropie de mélange tend à les mélanger de façon à maximiser le nombre de configurations possibles du système. L'interface résulte d'un équilibre entre ces forces. Il s'agit d'une zone de transition qui permet de minimiser l'énergie libre du système. Les différentes théories des interfaces dans les mélanges de polymères sont relativement jeunes (Broseta et *al.*, 1990 et 1987, Helfand et *al.*, 1975, 1972 et 1971,

Leibler, 1982, Noolandi et Hong, 1982 et 1981). Le premier modèle moderne fut proposé par Helfand et Tagami (1971) au début des années 70. Ils ont proposé un modèle théorique permettant d'estimer l'épaisseur et le profil de composition dans un mélange immiscible de polymères. Leurs travaux, basés sur ceux de Pouchly (1963), Vrij (1968), DiMarzio (1965) et Edwards (1965), reposent sur la thermodynamique et la mécanique statistique des polymères. En utilisant une approche de champs moyen, ils ont dérivé une équation de diffusion modifiée qui leur a permis d'estimer théoriquement l'épaisseur d, le profil de composition ϕ et la tension interfaciale γ d'une interface de polymères entre deux matériaux modérément incompatibles ($\chi \sim 0.02$) (Figure 2.4):

$$d = 2b/(6\chi)^{1/2} \qquad \text{Équation 3}$$

$$\phi = \frac{1}{2}[1 + \tanh(z/d)] \qquad \text{Équation 4}$$

$$\gamma = \frac{kT}{b^2}\left(\frac{\chi}{6}\right)^{1/2} \qquad \text{Équation 5}$$

où b est la longueur effective d'une unité monomère (~6 ou 7Å), χ est le paramètre d'interaction entre différentes espèces, k est la constante de Boltzmann, T est la température et z la position par rapport au milieu de l'interface. Ce modèle repose sur des hypothèses et simplifications de base, telles des poids moléculaires infinis et monodispersés. Ces équations leur ont permis d'estimer l'épaisseur des interfaces pour des mélanges polystyrène/polybutadiène (PS/PB) et polystyrène/poly(méthyle-méthacrylate) (PS/PMMA) à 3nm et 5nm respectivement, des valeurs relativement près des résultats expérimentaux comme on le verra plus loin.

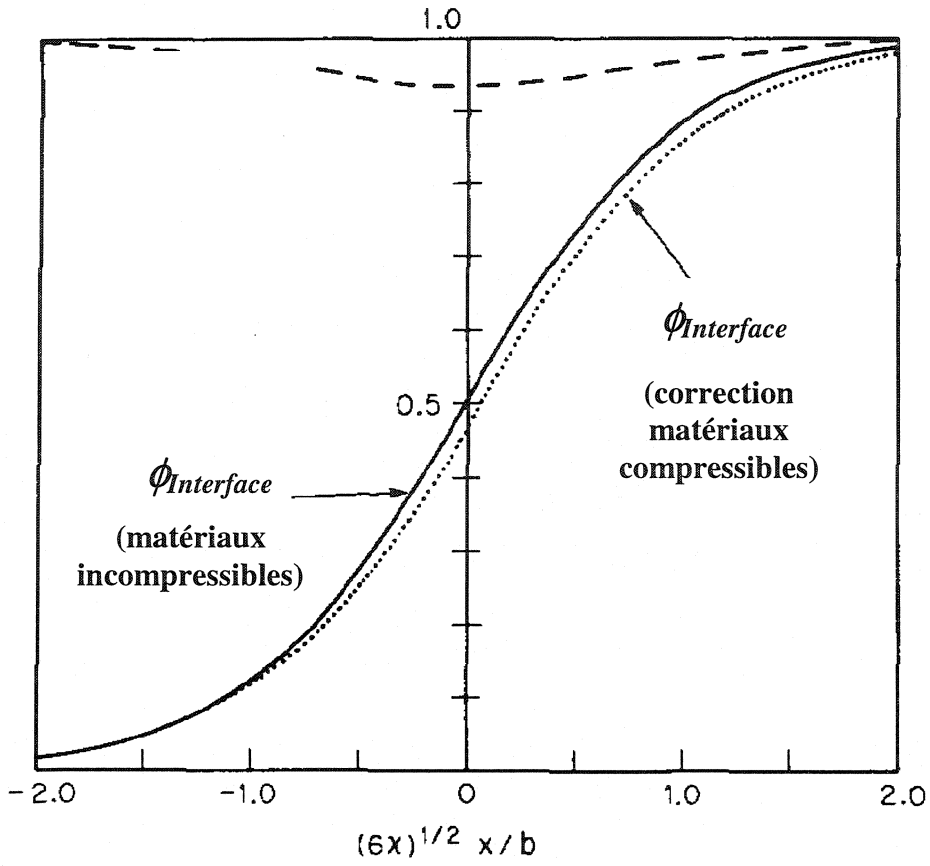


Figure 2.4: Profil de composition de l'interface du modèle de Helfand et Tagami. (Helfand et Tagami, 1972)

Broseta et *al.* (1990) ont raffiné le modèle de Helfand et Tagami en incluant des corrections pour des poids moléculaires finis et polydispersés. Pour des poids moléculaires finis de A et B, l'épaisseur de l'interface est donnée par :

$$d = d_\infty \left[1 + \ln \frac{2}{\chi} \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B} \right) \right] \qquad \text{Équation 6}$$

où d_∞ est l'épaisseur pour des poids moléculaires infinis (Équation 3), N_A et N_B sont les degrés de polymérisation des polymères A et B et χ est le paramètre d'interaction. Pour

des matériaux polydispersés, ils ont montré que les petites chaînes ont tendance à migrer à l'interface. Cela a pour effet d'augmenter l'entropie de mélange et donc de diminuer l'excès d'énergie libre de l'interface.

Les prédictions théoriques montrent que les interfaces polymères sont relativement petites (de l'ordre du nanomètre). Les observer expérimentalement demande donc des techniques de microscopie ayant une résolution de cet ordre et permettant de différentier des phases chimiquement différentes.

2.3 Mesures expérimentales du profil et de l'épaisseur de l'interface dans les mélanges de polymères

La plupart des mesures expérimentales concernant l'épaisseur et la composition des interfaces dans les mélanges immiscibles de polymères ont été effectuées sur des films multicouches ou sur des films déposés sur un substrat. Certaines techniques expérimentales, dont l'ellipsométrie et la réflexion des neutrons, sont particulièrement bien adaptées à ce genre de géométrie. Si elles ne peuvent pas être pour l'instant adaptées à l'étude des mélanges préparés par voie fondue, elles fournissent par contre une façon de vérifier la validité des modèles théoriques discutés précédemment. L'ellipsométrie en particulier s'est montrée très utile pour étudier les interfaces et phénomènes de diffusion inter-espèces dans les mélanges de polymères immiscibles.

2.3.1 L'ellipsométrie : principe expérimental

L'ellipsométrie est une technique dont la résolution va du nanomètre à quelques centaines de nanomètres. Le principe physique est relativement simple et repose sur l'optique linéaire appliquée aux lames minces. Un rayon lumineux traverse successivement des couches minces de différents matériaux (et donc d'indices de réfraction différents). Ce rayon est au départ une onde polarisée linéairement. Cette onde est constituée d'une composante perpendiculaire à la surface du plan d'incidence (plan défini par la direction de propagation et la normale à la surface analysée) et d'une composante parallèle au (ou contenu dans le) plan d'incidence (Figure 2.5).

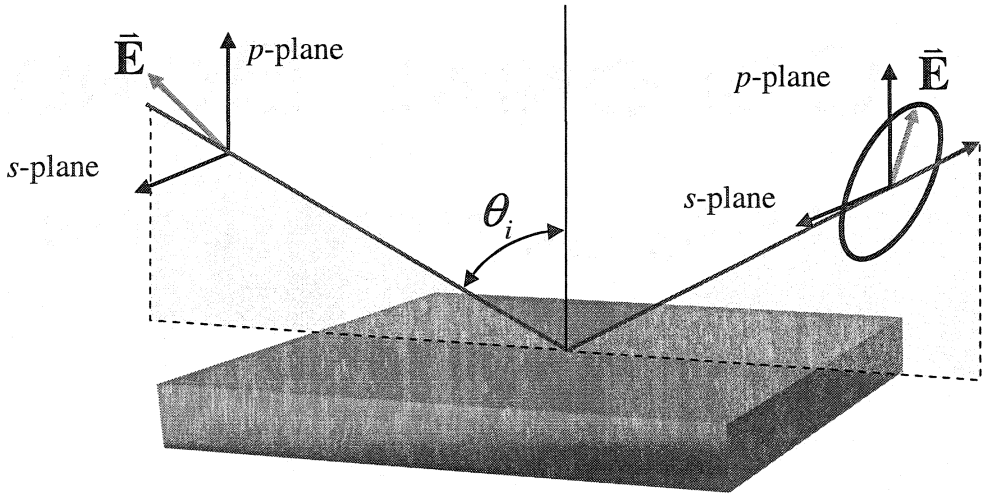


Figure 2.5 : Principe physique de l'ellipsométrie[1]. Le plan *p* est parallèle au plan d'incidence, alors que le plan *s* est perpendiculaire au plan d'incidence. Le plan d'incidence est défini par la droite définissant le faisceau et la normale à la surface.

En traversant les différentes couches du film, une partie de l'onde est transmise et l'autre est réfléchie. L'onde réfléchie à l'extérieur verra son intensité et son état de polarisation modifiés par rapport à l'onde originale incidente. Le rapport de la composante réfléchie perpendiculaire sur celle contenue dans le plan d'incidence est un nombre complexe qui dépend de la nature et de l'épaisseur des couches de matériaux, de l'angle d'incidence du faisceau et de la longueur d'onde utilisée. Expérimentalement, on mesure l'intensité résultante de l'onde réfléchie et le déphasage résultant Δ entre les composantes du plan perpendiculaire et du plan d'incidence (Équation 7) :

$$\rho = \frac{R_m^p}{R_m^s} = \frac{\left|R_m^p\right|}{\left|R_m^s\right|} \frac{\exp\left(i\Delta_p\right)}{\exp\left(i\Delta_s\right)} = \tan\left(\psi\right)\exp\left(i\left(\Delta_p - \Delta_s\right)\right) \qquad \text{Équation 7}$$

où

[1] Source : http://www.uta.edu/optics/research/ellipsometry/ellipsometry.htm.

$$R_m^\nu = \frac{r_m^\nu + R_{m+1}^\nu \exp(-iD_{m+1})}{1 + r_m^\nu R_{m+1}^\nu \exp(-iD_{m+1})}, \qquad (\nu = p,s) \qquad \text{Équation 8}$$

$$D_m = 4\pi n_m d_m (\cos\theta_m)/\lambda' \qquad \text{Équation 9}$$

$$r_m^p = \frac{n_{m+1}\cos\theta_m - n_m\cos\theta_{m+1}}{n_{m+1}\cos\theta_m + n_m\cos\theta_{m+1}} \qquad \text{Équation 10}$$

$$r_m^s = \frac{n_m\cos\theta_m - n_{m+1}\cos\theta_{m+1}}{n_m\cos\theta_m + n_{m+1}\cos\theta_{m+1}} \qquad \text{Équation 11}$$

Les lettres p et s correspondent aux indices des polarisations parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, m est le numéro de la couche considérée, d_m est l'épaisseur de la couche m, les r sont les coefficients de Fresnel, n_m est l'indice de réfraction de la couche m, λ' est la longueur d'onde utilisée (valeur correspondant à la propagation dans le vide) et les R sont les coefficients de réflexion. À partir de ces mesures, on peut à l'aide de méthodes numériques déterminer les épaisseurs d_m des couches de matériaux du film.

2.3.2 L'ellipsométrie appliquée à la mesure de l'épaisseur d'une interface

L'ellipsométrie est donc une méthode utile pour mesurer l'épaisseur de couches minces. Cependant, pour mesurer l'épaisseur d'une interface, quelques suppositions sont nécessaires. Il faut à priori connaître l'indice de réfraction de celle-ci. Or, à travers une interface, l'indice de réfraction n'est pas constant mais varie plutôt avec la composition, qui est en général inconnue. Une approximation est donc nécessaire. Dans le cas des mesures expérimentales sur les interfaces polymères, la moyenne des indices de réfraction des matériaux est utilisée. Suivant cette approximation, pour le cas d'un système à deux polymères, on utilise le modèle à 4 couches (Figure 2.6):

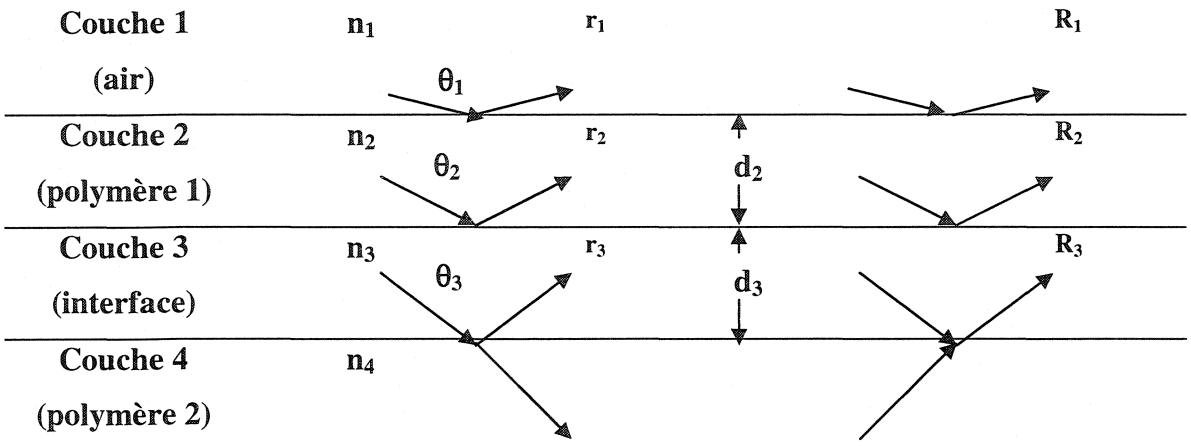


Figure 2.6: Modèle à quatre couches pour mesurer l'épaisseur d'une interface

Le milieu 1 est l'air (indice de réfraction n_1), le milieu 2 est le premier polymère (indice de réfraction n_2), le milieu 3 fait office d'interface (d'indice de réfraction $(n_2+n_4)/2$) et le milieu 4 est le deuxième polymère (indice de réfraction n_4), un substrat en général beaucoup plus épais que le la couche 2. En résolvant numériquement les équations 7 à 11, on peut ainsi déterminer l'épaisseur d de l'interface. Une certaine erreur est cependant rattachée à cette mesure, notamment à cause des simplifications initiales. De plus, il est à noter que l'ellipsométrie ne fournit qu'une mesure de l'épaisseur de l'interface, mais pas de son profil de composition. Yukioka et *al.* (1992) ont étudié des interfaces de poly(méthyle-méthacrylate) (PMMA)/poly(styrène-*co*-acrylonitrile) (SAN) à l'aide de l'ellipsométrie. En faisant varier le pourcentage d'acrylonitrile AN dans le SAN, ils ont obtenu la possibilité de jouer sur la miscibilité du SAN avec le PMMA, et donc sur l'épaisseur de l'interface entre ces deux matériaux. À 130°C, le SAN et le PMMA sont immiscibles pour un SAN avec un contenu en AN inférieur à 10% et supérieur à environ 33%. En déposant un film de SAN sur un substrat de PMMA et en effectuant un recuit à 130°C durant plus de deux heures, ils ont mesuré dans le cas du SAN à 5% de AN (SAN-5) une interface d'environ 19nm d'épaisseur (stable sur pratiquement toute la durée du

recuit, Figure 2.7a), tandis qu'un SAN avec 25% de AN possède une interface de 60nm après 2 heures et ne semble pas encore avoir atteint l'équilibre (Figure 2.7b).

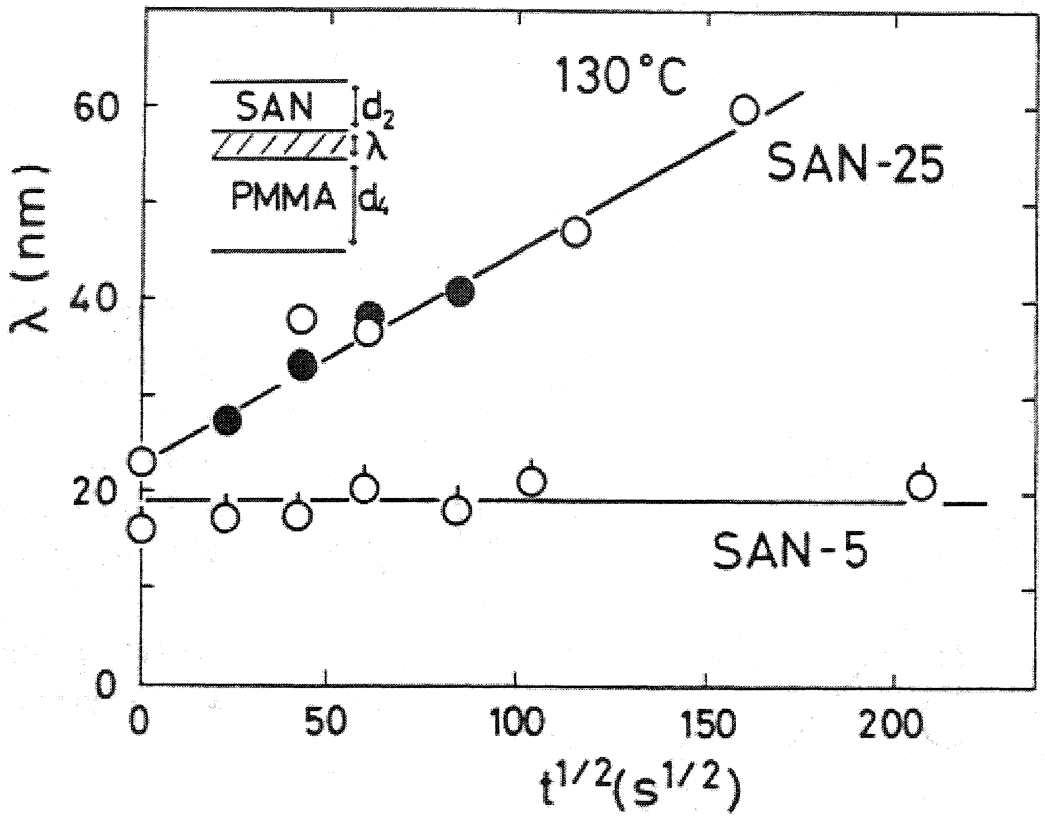


Figure 2.7 : Mesures ellipsométriques de l'épaisseur de l'interface SAN/PMMA en fonction du temps de recuit pour le SAN-5 et le SAN-25. (Yukioka et *al.*, 1992)

Il y a donc dans ce dernier cas une interdiffusion continue des polymères l'un dans l'autre et un élargissement de l'interface dans le cas du SAN-25, tandis qu'un équilibre semble avoir été atteint dans le cas SAN-5. Il est intéressant de noter que cette technique leur a fourni une méthode pour mesurer le coefficient de diffusion inter-espèce et la possibilité de le comparer avec le modèle de Brochard (Brochard et *al.*, 1983), leur permettant ainsi

de relier l'épaisseur de l'interface avec le temps de diffusion. En plus du temps de diffusion, ils ont aussi considéré l'effet du poids moléculaire M_w du PMMA et ont constaté une diminution de l'épaisseur de l'interface avec l'augmentation de M_w. Ils ont aussi observé une augmentation de la force d'adhésion avec une augmentation de l'épaisseur de l'interface.

Yukioka et Inoue (1993) ont aussi effectué des mesures ellipsométriques sur d'autres systèmes, notamment le polystyrène/poly(méthyle-*co*-styrène) (PS/MS) avec des MS ayant différents contenus en styrène. Pour un contenu en styrène nul (système PS/PMMA, Figure 2.8), les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prédictions théoriques du modèle de Broseta (Équation 6).

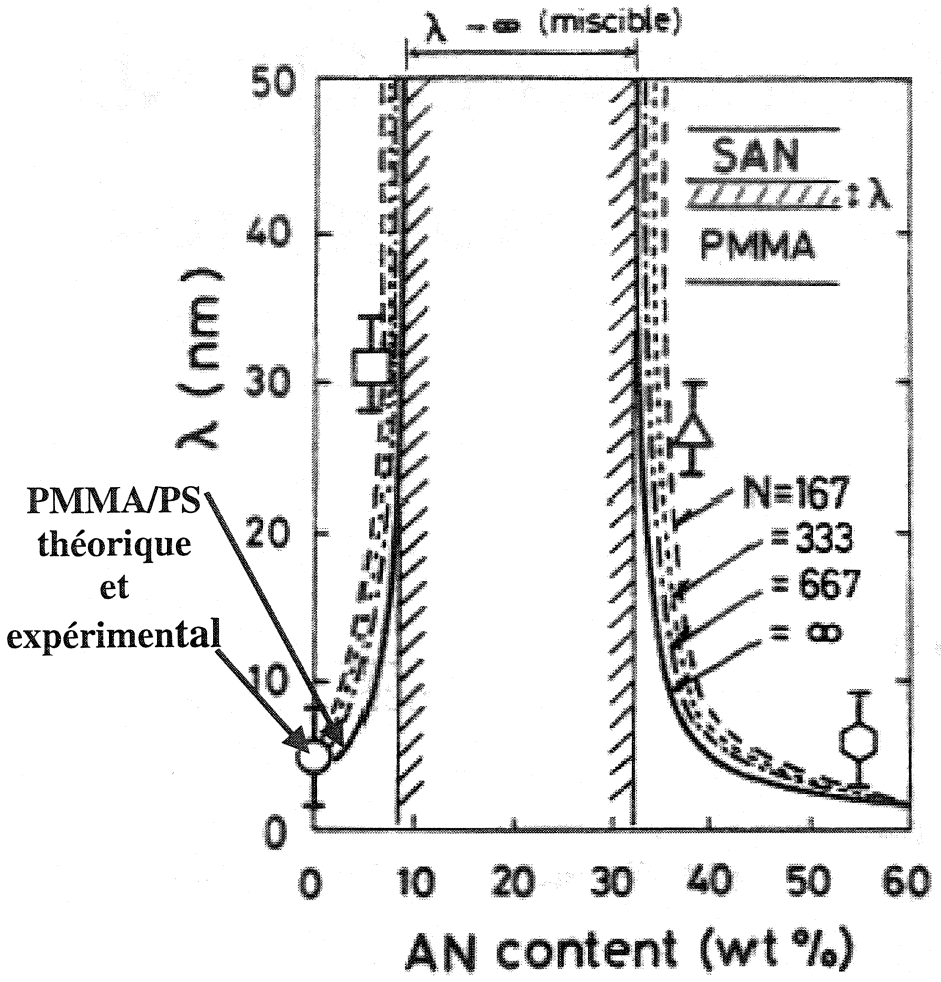


Figure 2.8 : Mesures ellipsométriques de l'épaisseur de l'interface du système PS/PMMA. (Yukioka et Inoue, 1993)

Cependant, les mélanges homopolymère/copolymère (PS/MS et PMMA/SAN) montrent des résultats qui divergent d'avec ce modèle.

Kressler et *al.* (1993) ont par la suite comparé les mesures ellipsométriques d'une interface SAN/PMMA à celles obtenues au microscope électronique en transmission (MET). En utilisant le tétroxyde de ruthénium, qui marque davantage le styrène, ils ont

pu observer une zone de transition pour les systèmes SAN-38.7/PMMA et PS/PMMA (Figure 2.9).

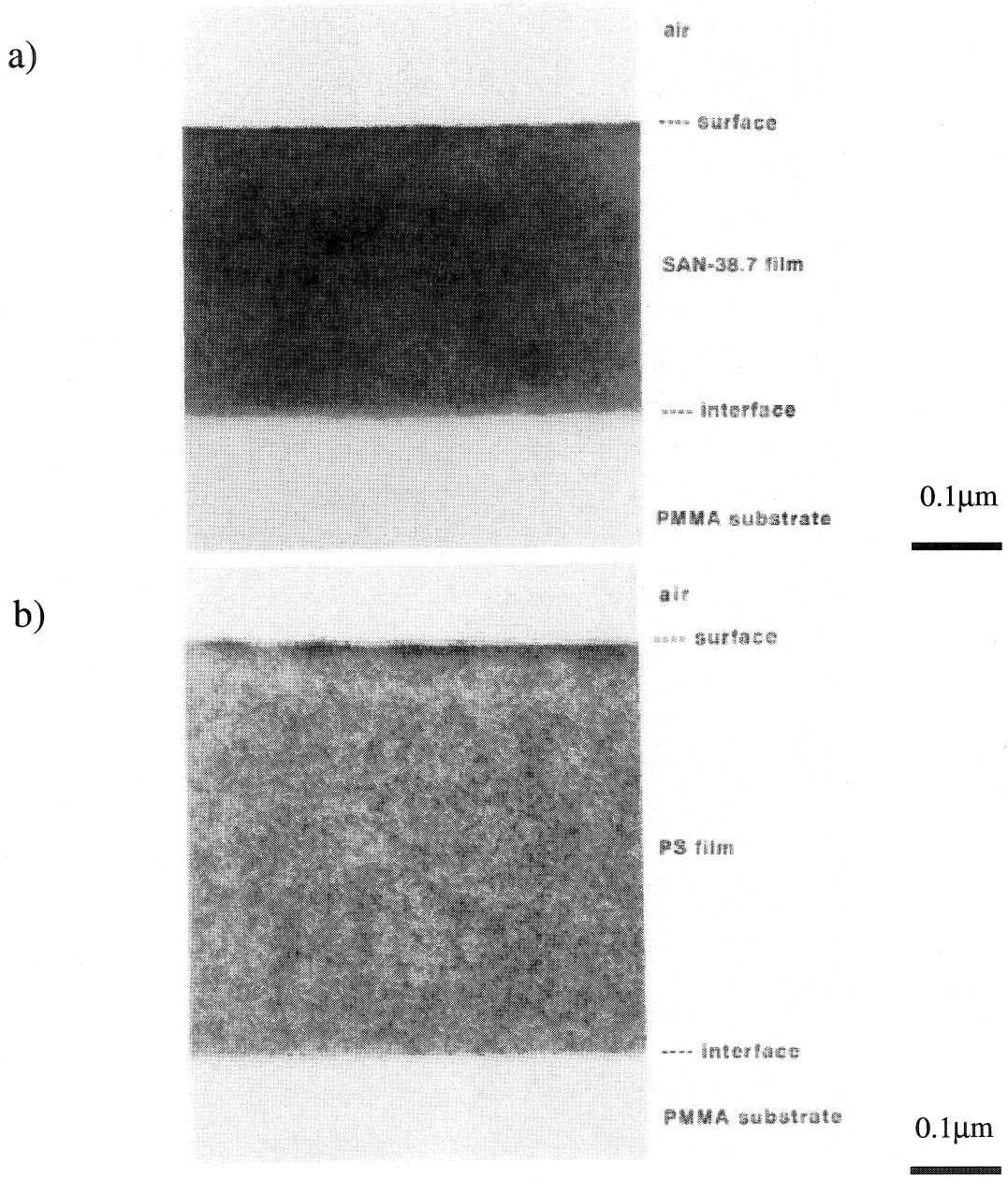


Figure 2.9: Micrographies MET des mesure de l'interface pour les systèmes a) SAN-38.7/PMMA et b) PS/PMMA. (Kressler et *al.*, 1993)

Dans le cas du premier système, ils ont mesuré une épaisseur interfaciale de 32nm ± 3nm avec les deux méthodes. Pour le deuxième système, ils ont mesuré 5nm ± 3nm au TEM et 3nm par ellipsométrie. On remarque d'ailleurs que l'interface de la Figure 2.9a (SAN-38.7/PMMA) est plus diffuse que celle de la Figure 2.9b (PS/PMMA). Ces mesures sont remarquables en ce sens que non seulement elles sont dans l'ordre des prédictions du modèle de Helfand-Tagami (notamment dans le deuxième cas), mais elles permettent de comparer des mesures effectuées avec deux méthodes distinctes et d'avoir une idée de la validité des méthodes.

La réflexion des neutrons est une autre méthode qui repose sur des principes semblables à l'ellipsométrie. Elle permet d'avoir une résolution accrue (de l'ordre de quelques angstroms à quelques nanomètres), de sorte que l'ellipsométrie et la réflexion des neutrons sont deux techniques qui se complètent bien pour l'étude des interfaces de polymères. Cependant, elle n'est aussi applicable que pour des géométries planes (films et films multicouches). Fernandez et *al.* (1988) ont utilisé cette technique et ont mesuré pour le mélange PS/PMMA une interface de l'ordre de 2.0±0.5nm, ce qui est inférieur aux valeurs obtenues précédemment. Cependant, la réflexion des neutrons est mal adaptée à l'étude des interfaces asymétriques, ce qui peut expliquer le résultat. Sauer et *al.* (1991) ont mesuré l'épaisseur de l'interface dans les mélanges compatibles de poly(vinyle-méthyle-éther) (PVME) et PS par ellipsométrie et réflexion des neutrons. Avant recuit, les deux techniques ont donné un résultat de l'ordre de 5nm. Après 12 minutes de recuit à 80°C, les résultats montrent des divergences. Par ellipsométrie, ils ont obtenu une valeur d'environ 50nm, alors que la réflexion des neutrons donne environ 10nm. Ils ont aussi expliqué cette divergence par le profil de composition asymétrique de l'interface. Comme l'ellipsométrie, la réflexion des neutrons ne permet pas de déterminer la composition de l'interface. On doit plutôt faire appel à des modèles et maximiser les paramètres de celui-ci pour reproduire le plus exactement possible les résultats expérimentaux. De plus, il est nécessaire d'avoir à proximité une source de neutrons, chose qui n'est pas disponible partout. Il est cependant intéressant de pouvoir comparer plusieurs techniques de mesure, puisque la comparaison des résultats peut permettre de

valider et de comprendre les résultats obtenus, ainsi que d'avoir une idée des limites des méthodes employées.

L'utilisation des géométries planes, combinées avec l'ellipsométrie, la réflexion des neutrons et le MET, sont des méthodes intéressantes et utiles pour avoir une idée générale de l'interface dans les mélanges polymères immiscibles. Ces techniques permettent entre autre d'avoir une idée des coefficients de diffusion, mais aussi de la tension interfaciale et de l'épaisseur de l'interface. Malheureusement, le profil de composition ne peut être obtenu avec précision. Si ces méthodes permettent d'avoir un aperçu de l'interface pour des mélanges de polymères sous formes de géométries planes, les interfaces dans les mélanges préparés par voie fondue restent inaccessibles. Les conditions de mise en forme et les effets dynamiques peuvent avoir une influence non négligeable sur l'épaisseur, la composition et la structure moléculaire de l'interface. Les résultats obtenus sur des films seront donc très probablement différents de ceux obtenus pour des mélanges préparés par voie fondue.

2.4 Mélanges de polymères ternaires : utilisation d'une interphase modèle pour valider une nouvelle combinaison de préparation des échantillons et d'analyse microscopique

2.4.1 De l'interface à l'interphase modèle

Comme l'ellipsométrie ne peut pas être appliquée directement à l'étude des interfaces dans les mélanges de polymères immiscibles préparés par voie fondue, il faut trouver une approche différente pour aborder la problématique. La microscopie électronique en transmission MET est un outil puissant pour sonder la nanostructure de certains mélanges (Li et *al.*, 1997), mais la préparation des lames minces entraîne souvent un décollement des phases aux interfaces et la perte de l'une des phases. La microscopie à force atomique (AFM) est une avenue intéressante à explorer puisqu'elle offre une résolution élevée et, à la base, des contraintes de préparation pouvant sembler peu exigeantes, mis à part une surface relativement plane. Cependant, l'AFM n'est pas encore très utilisé dans l'étude

des mélanges de polymères préparés par voie fondue. Qui plus est, l'interface est une zone de transition relativement petite encore très peu explorée dans les mélanges polymères préparés par voie fondue. Il importe alors de vérifier quelles sont les capacités de l'appareil quant à la résolution maximale qu'il peut atteindre et jusqu'à quel point il peut différencier des phases hétérogènes composées de matériaux différents. Comme il a été mentionné dans l'introduction, pour vérifier la validité d'une nouvelle méthode d'analyse de la micro et de la nanostructure, une façon utile est d'employer un ou des mélanges de polymères déjà caractérisés avec une méthode classique. Ce ou ces mélanges doivent de plus posséder des caractéristiques qui se rapprochent de la dimension des structures que l'on veut éventuellement étudier, soient les interfaces (donc de l'ordre de quelques nanomètres). Un type de mélange particulièrement adapté à ce travail est un mélange ternaire matrice/gouttes composites. Il s'agit d'un mélange tel qu'un des polymères forme la matrice, alors que l'un des deux autres forme le coeur des gouttes composites et l'autre la peau ou la coquille entourant le cœur (Figure 2.10).

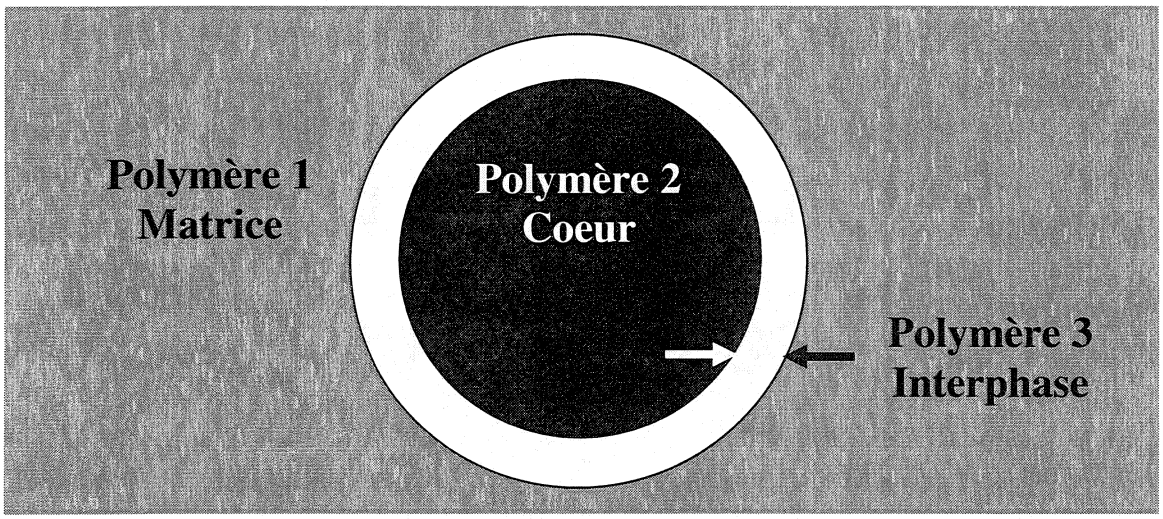


Figure 2.10 : De l'interface à l'interphase : utilisation d'une interphase modèle se présentant sous la forme d'un mélange ternaire matrice/gouttes composites. L'interface est modélisée expérimentalement par une interphase modèle discrète d'épaisseur contrôlée. Cette interphase sert de système de référence qui servira à valider la nouvelle méthode d'analyse microscopique.

En contrôlant bien la composition et les conditions de mise en forme, il est possible d'obtenir des coquilles dont l'épaisseur varie de quelques centaines de nanomètres à théoriquement quelques nanomètres, soit une épaisseur de l'ordre de deux fois le rayon de giration d'une macromolécule. Cette interphase modèle servira à vérifier les capacités de l'appareil quant à sa résolution spatiale et sa capacité à distinguer des phases distinctes. Comme on peut mesurer l'épaisseur des coquilles avec la technique classique microtomie-MEB pour des épaisseurs supérieures 100nm, une zone de référence pour valider la nouvelle approche est disponible, dépendamment des mélanges choisis. Par la suite, pour des coquilles inférieures à 100nm d'épaisseur, on peut évaluer les limites de la nouvelle méthode. D'une interface, on passe donc pour l'instant à une interphase modèle. Il est donc intéressant de voir comment il est possible de générer de telles structures.

2.4.2 Mélanges ternaires de polymères immiscibles: considérations thermodynamiques

La morphologie des mélanges ternaires de polymères immiscibles est le résultat de trois phénomènes principaux : 1) La minimisation de l'énergie libre interfaciale (effet thermodynamique), 2) Les effets dynamiques lors du mélange (effet visqueux) et 3) Les effets des étapes de la mise en forme. Le contrôle de ces trois paramètres permet d'obtenir une multitude de morphologies différentes, aussi il importe de s'attarder quelque peu sur ceux-ci.

Lorsque l'on mélange des matériaux immiscibles, un des phénomènes qui détermine la morphologie du mélange est la minimisation de l'énergie libre interfaciale. En d'autres mots, le système cherche à avoir une énergie libre interfaciale minimum. Pour ce faire, les matériaux cherchent à occuper certains endroits stratégiques dans le mélange. Torza et Mason (1970) ont étudié la morphologie de systèmes ternaires à l'aide de solutions composées de trois liquides immiscibles, soient les liquides 1, 2 et 3. En supposant que le liquide 2 est largement en excès et forme la phase continue (la matrice), ils ont montré que quatre structures peuvent être obtenues après mélange, et que celle qui minimise l'énergie interfaciale l'emportera sur les autres. Pour décrire cette situation, ils ont utilisé

les coefficients d'étalement σ_{ij} (Équation 12), donnant la tendance du composant i à encapsuler ou à s'étendre sur le composant j. :

$$\sigma_{ij} = \gamma_{jk} - \gamma_{ik} - \gamma_{ji} \qquad \text{Équation 12}$$

où les $\gamma_{\alpha\beta}$ sont les tensions interfaciales des paires de polymères. Dépendamment du signe de ces coefficients d'étalement, ils ont montré qu'il est possible de prédire comment se disposeront les matériaux les uns par rapport aux autres (Figure 2.11).

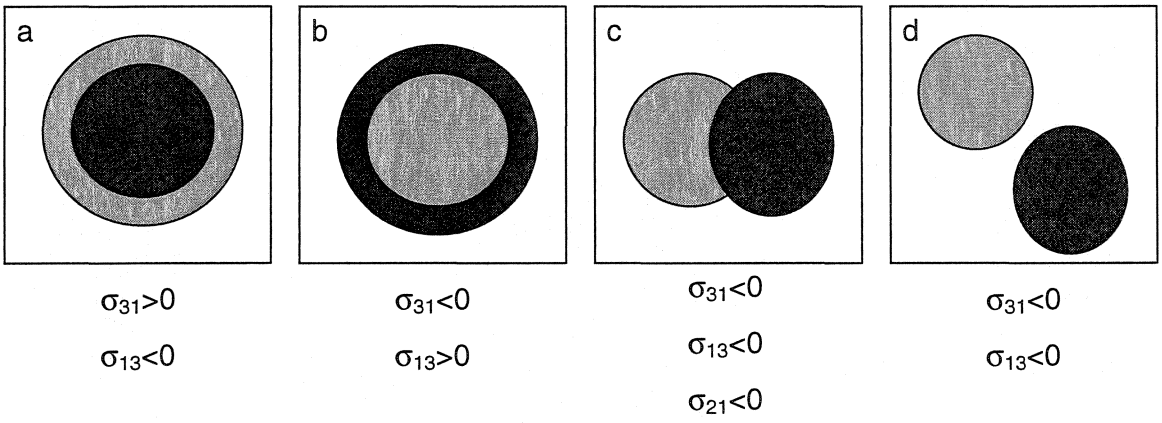


Figure 2.11: Types de structures obtenues en fonction des coefficients d'étalement. Système ternaire 1/2/3, la phase 2 est la matrice. (Phase 1 = noire; Phase 2 = blanc; Phase 3 = gris). a) Encapsulation complète de la phase 1 par la phase 3; b) Encapsulation complète de la phase 3 par la phase 1; c) Encapsulation partielle; d) Dispersion séparée.

On voit donc que la morphologie matrice/gouttes composites est un des résultats possibles. Hobbs et *al.* (1988) ont retrouvé ces mêmes prédictions pour des mélanges ternaires de polymères en se basant sur une version modifiée de l'équation de Harkin. Ils ont étudié des systèmes ternaires et quaternaires provenant de la combinaison de PS, polycarbonate (PC), poly(butylène-téraphthalate) (PBT), PMMA et SAN (Figure 2.12).

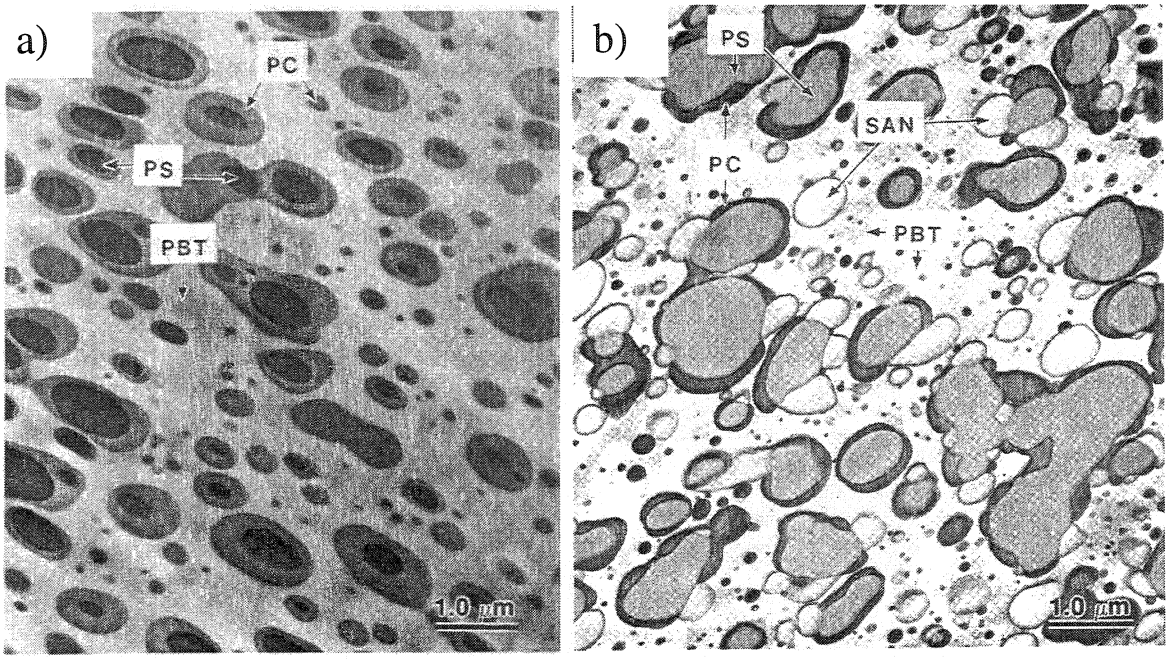


Figure 2.12 : a) Mélange ternaire PS/PC/PBT dans les proportions 1/3/7 montrant l'encapsulation du PS par le PC et b) Mélange quaternaire PBT/PS/SAN/PC 7/3/2/2, montrant une compétition entre le PC et le SAN pour migrer à la surface du PS. (Hobbs et *al.*, 1988)

Les coefficients d'étalement sont basés sur les tensions interfaciales des paires de constituants et non pas sur l'énergie interfaciale totale. Théoriquement, il faudrait aussi tenir compte de l'aire interfaciale pour minimiser l'énergie totale. Guo et *al.* (1997) ont donc modifié le modèle des coefficients d'étalement en ajoutant la contribution de l'aire interfaciale. Bien que plus rigoureux, une difficulté apparaît immédiatement pour appliquer ce modèle, puisque l'on ne connaît généralement pas les dimensions de chacune des gouttelettes dispersées dans un mélange. Comme on ne peut pas connaître l'aire interfaciale exacte, on peut utiliser des valeurs moyennes qui simplifient beaucoup le problème. Ils ont donc étudié des mélanges ternaires de polystyrène/polyéthylène haute densité/polypropylène (PS/PEHD/PP) et de PMMA/PEHD/PS. Alors que la tension interfaciale est le facteur principal contrôlant la morphologie, la surface totale joue un

rôle secondaire. Ils ont de plus montré que l'ajout d'un copolymère, qui a pour effet de diminuer la tension interfaciale, peut complètement changer la morphologie. Par exemple, le système PEHD/PP/PS 70/20/10, qui a une morphologie du type gouttes composites PS/PP coeur/coquille, montre une morphologie du type gouttes de PS et PP séparées après l'ajout de 2% d'un copolymère styrène-éthylène. L'ajout d'un copolymère peut donc servir à modifier et à contrôler la structure du mélange effectué.

La dynamique de mélange peut aussi avoir une influence sur la minimisation de l'énergie interfaciale. Vanoene (1972) a montré que sous des conditions dynamiques de mélange, la tension interfaciale statique entre deux phases α et β est modifiée par des effets élastiques. La tension interfaciale dynamique n'est donc pas égale à la tension interfaciale statique, ce qui laisse suggérer que l'interface dans des conditions dynamiques diffère aussi de l'interface dans des conditions statiques. Cet effet élastique peut entraîner la formation de gouttes composites. De plus, Reignier et *al.* (2003) ont observé de leur côté un autre effet intéressant du à la tension interfaciale dynamique. En effet, dans des systèmes PEHD/PS/PMMA où le PMMA forme en général le coeur et le PS la coquille (Figure 2.13a), une inversion de structure a été observée pour une certaine paire PS/PMMA. Le PS forme dans ce cas le coeur et le PMMA la coquille (Figure 2.13b), résultat d'une modification des tensions interfaciales statiques dans des conditions dynamiques de mélange.

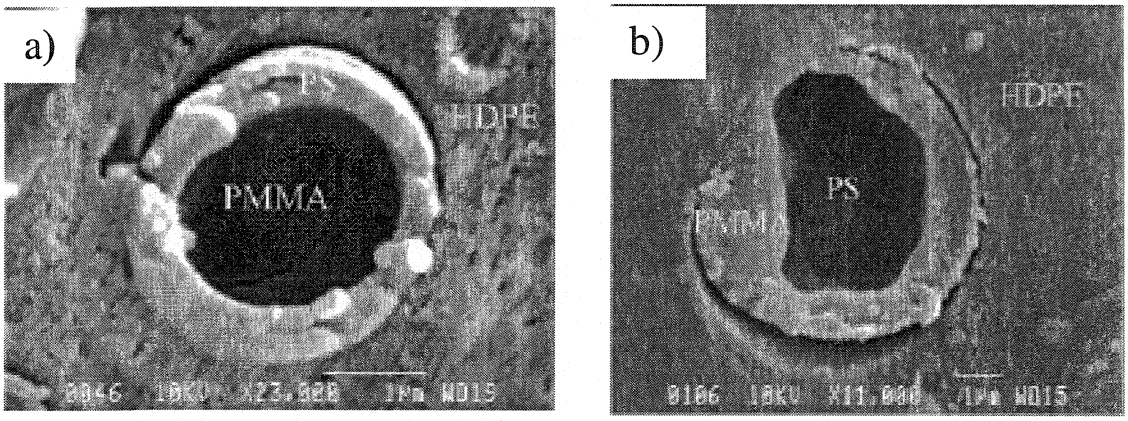


Figure 2.13: Effet de l'élasticité sur l'encapsulation dans des mélanges PEHD/PS/PMMA. a) PS encapsule PMMA, tel que prédit par l'énergie interfaciale statique et b) PMMA encapsule PS, effet de l'élasticité sur la minimisation de l'énergie libre interfaciale (Reignier et *al.*, 2003).

En effectuant un recuit, une seconde inversion de structure s'est produite, le PMMA migrant au coeur et le PS à l'interphase pour former de nouveau la coquille, telle que prédite avec les coefficients d'étalement et les tensions interfaciales statiques. Il s'agit d'un bel exemple du contrôle de la structure d'un mélange de polymères via les conditions de mise en forme.

En plus des effets thermodynamiques, la viscosité des constituants peut aussi avoir un effet significatif sur la morphologie des mélanges ternaires. L'effet de la viscosité des constituants peut soit aller de pair avec les tendances thermodynamiques, soit aller à l'encontre de la thermodynamique (Gupta et Srinivasan, 1993, Nemirovski et *al.*, 1995). Dans ce dernier cas, on obtient généralement des morphologies peu structurées. Finalement, les conditions de mise en forme peuvent aussi avoir un effet sur la morphologie finale. Favis et *al.* (1992 et 1988) ont observé des sous-inclusions de PP dans le PC dans des mélanges PP/PC (Figure 2.14).

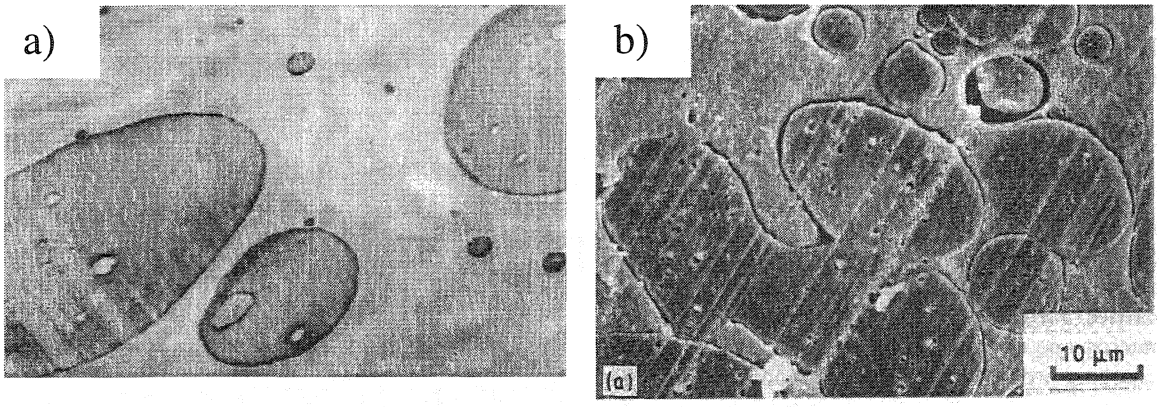


Figure 2.14: Sous inclusions de PP dans des gouttes dispersées de PC, a) Micrographie MET et b) Micrographie MEB. (Favis et *al.*, 1992 et 1988)

Ils ont été capables d'obtenir une morphologie matrice/gouttes composites (PP dans PC) en mélangeant tout d'abord à une composition PP/PC 20/80 (PP sous forme de gouttes dans PC), puis en ajoutant ensuite le reste du PP pour provoquer une inversion de phase (PP devient la phase majoritaire et forme la matrice). Cependant, à cause de la grande viscosité du PC, le PP initialement mélangé au PC reste dans celui-ci et ne migre que très lentement vers la matrice. Ils ont donc été capables non seulement d'obtenir des gouttes composites, mais aussi de contrôler la quantité de PP dans le PC en contrôlant le temps de mélange.

2.4.3 Système ternaire modèle employé

Le système ternaire qui a été employé dans le cadre de ce travail est constitué des polymères immiscibles PEHD/PS/PMMA. La composition en PEHD a été maintenue constante à 80%vol. Ce dernier forme dans ce cas la matrice. Le contenu en phase dispersée PMMA+PS a été maintenu constant à 20%. Les gouttes composites sont formées d'un coeur de PMMA et d'une coquille ou peau de PS. L'épaisseur de la peau de PS est contrôlée via le ratio volumique de PMMA/PS (pour un contenu total constant à 20%). Reignier et *al.* (2003 et 2000) ont étudié ce système en détail et montré qu'en

choisissant soigneusement les matériaux, il est possible d'obtenir des mélanges avec des polymères parfaitement ségrégés (Figure 2.15).

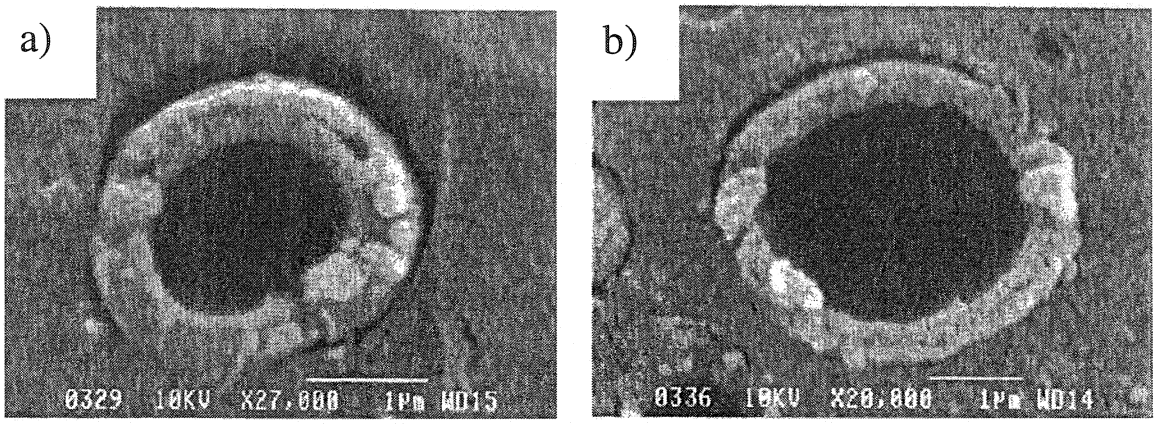


Figure 2.15: Mélanges ternaires 80%PEHD/20%(PS+PMMA) avec PS (coquille) et PMMA (coeur), ici extrait à l'acide acétique. a) 62%PS, basé sur le contenu en phase dispersé et b) 33%PS. Micrographies effectuées au MEB (Reignier et *al.*, 2003)

Le contrôle de la mise en forme permet d'obtenir des gouttes composites de dimensions relativement constantes sur une large gamme de compositions en PS et en PMMA, alors que le ratio PMMA/PS permet de contrôler l'épaisseur de la coquille de PS, celle-ci variant de quelque 300nm (à 50/50 %vol. PS/PMMA) à théoriquement 20-30nm (à 14/86 %vol. PS/PMMA), soit une épaisseur de l'ordre d'une couche moléculaire équivalente à deux fois le rayon de giration du PS. Ils ont caractérisé la morphologie de ces systèmes en préparant les spécimens par cryomicrotomie, puis en extrayant le PS ou le PMMA avec du cyclohexane ou de l'acide acétique (des solvants sélectifs). Une fois l'extraction terminée, les observations microscopiques ont été effectuées au MEB. Cet appareil ayant une résolution limitée, ils n'ont pu mesurer l'épaisseur des coquilles de façon quantitative et précise en deçà de 100nm. Pour obtenir une valeur de l'épaisseur de la coquille de PS, ils ont donc employé un modèle géométrique simple basé sur l'hypothèse que tous les

polymères sont parfaitement ségrégés. En mesurant le diamètre moyen des gouttes composites, il est par la suite possible d'estimer l'épaisseur H des coquilles avec l'Équation 13:

$$H = \frac{1}{2} D_v \sqrt[3]{\left(1 - \left(1 - \phi_{PS} / \phi_{PD}\right)\right)} \qquad \text{Équation 13}$$

En faisant varier les compositions relatives du PS et du PMMA, ils ont obtenu l'épaisseur de la coquille de PS en fonction de la taille des gouttes composites (Figure 2.16).

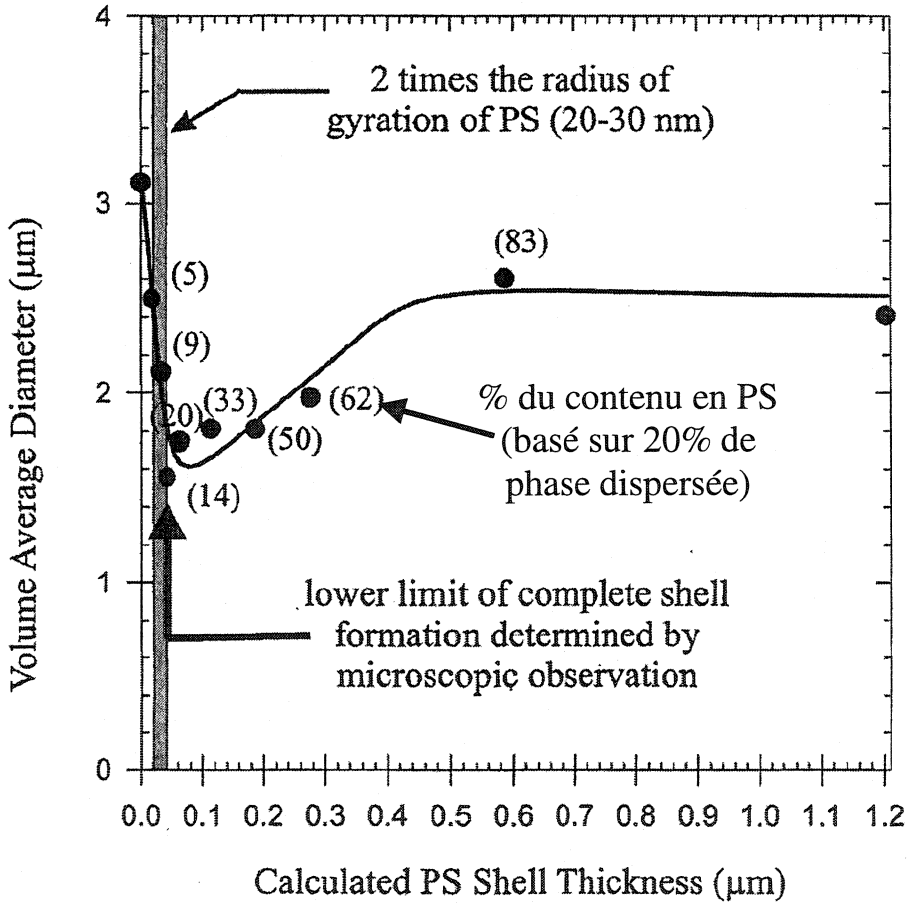


Figure 2.16 : Épaisseur de la coquille de PS en fonction de la taille des gouttes composites pour différentes compositions PMMA/PS (mélanges PEHD/(PS+PMMA) 80/20). (Reignier et *al.*, 2003)

Pour observer des coquilles de moins de 100nm d'épaisseur, ils ont tenté une combinaison ultramicrotomie-MET, mais l'ultramicrotomie a comme conséquence de décoller les interfaces, de sorte que les gouttes composites tombent et laissent des trous dans les lames minces destinées au MET. Cependant, des observations au MEB tendent à montrer que le PS forme bel et bien une couche à l'interphase même pour une faible composition en PS, comme le montre la Figure 2.17.

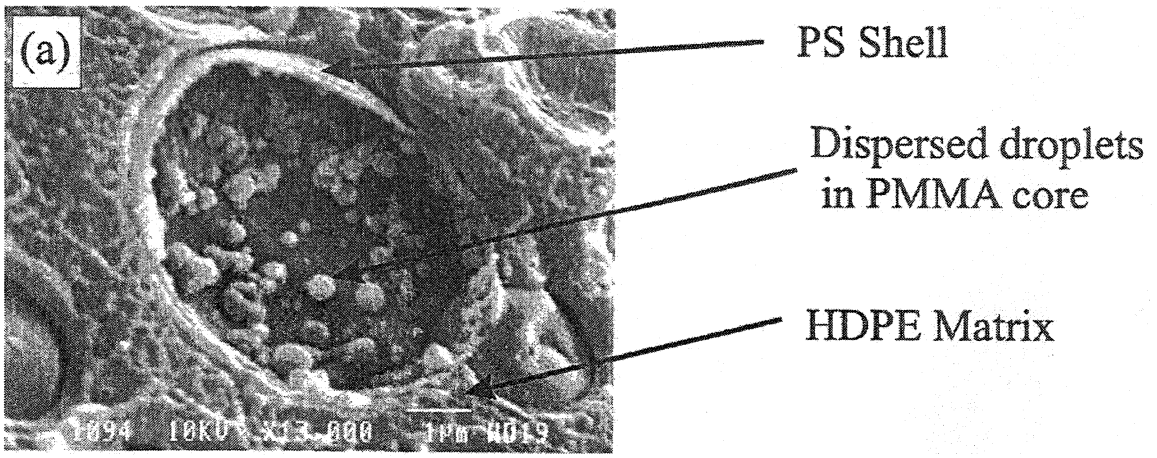


Figure 2.17 : Coquille de PS autour d'un cœur de PMMA pour un ratio PMMA/PS = 6. (Reignier et *al.*, 2003)

Pour mesurer expérimentalement des coquilles de moins de 100nm d'épaisseur, il faut donc trouver une combinaison préparation-microscopie adéquate.

2.5 Microscopie à force atomique en mode dynamique

2.5.1 Description générale de l'appareil

Le microscope à force atomique (AFM) est un appareil relativement récent (Binnig et *al.*, 1986). Le principe de base consiste à balayer la surface d'un échantillon avec une pointe appuyée sur celle-ci, à la manière d'un tourne-disque. Les déviations de la pointe dues

aux interactions entre la pointe et la surface permettent d'obtenir des informations sur la topographie et la chimie de la surface analysée. Il s'agit d'une méthode qui peut permettre d'obtenir une résolution atomique de la surface dépendamment des conditions d'imagerie. Cependant, dans le cas des matériaux mous, tels les polymères, la force exercée par la pointe sur la surface peut abîmer cette dernière et induire des artefacts indésirables lors de l'imagerie. Pour palier à ce problème, le système de balayage à contact permanent a été modifié de façon à obtenir un système à contact intermittent (ou mode dynamique) (Zhong et *al.*, 1993). On compte parmi les différentes variantes le "tapping mode atomic force microscope" (TMAFM).

Le TMAFM consiste en une pointe rattachée à un bras de levier qui oscille et tape la surface à une certaine fréquence et à une certaine force. Le temps de contact et la force de contact sont donc réduits (une force de quelques centaines de nN en contact, alors qu'elle est de quelques nN ou moins seulement avec le TMAFM), ce qui permet de réduire considérablement les dommages causés à la surface. Les composantes principales d'un microscope à force atomique en mode dynamique TMAFM sont la pointe (et son support), le scanner (composé d'un cristal piézoélectrique, permettant le positionnement précis entre l'échantillon et la pointe), le laser, qui est réfléchi sur le bras de levier, le détecteur à photodiode, qui détecte le laser après réflexion sur le bras de levier (et ainsi l'oscillation et les changements de celle-ci), le détecteur électronique et les contrôles électronique (Figure 2.18).

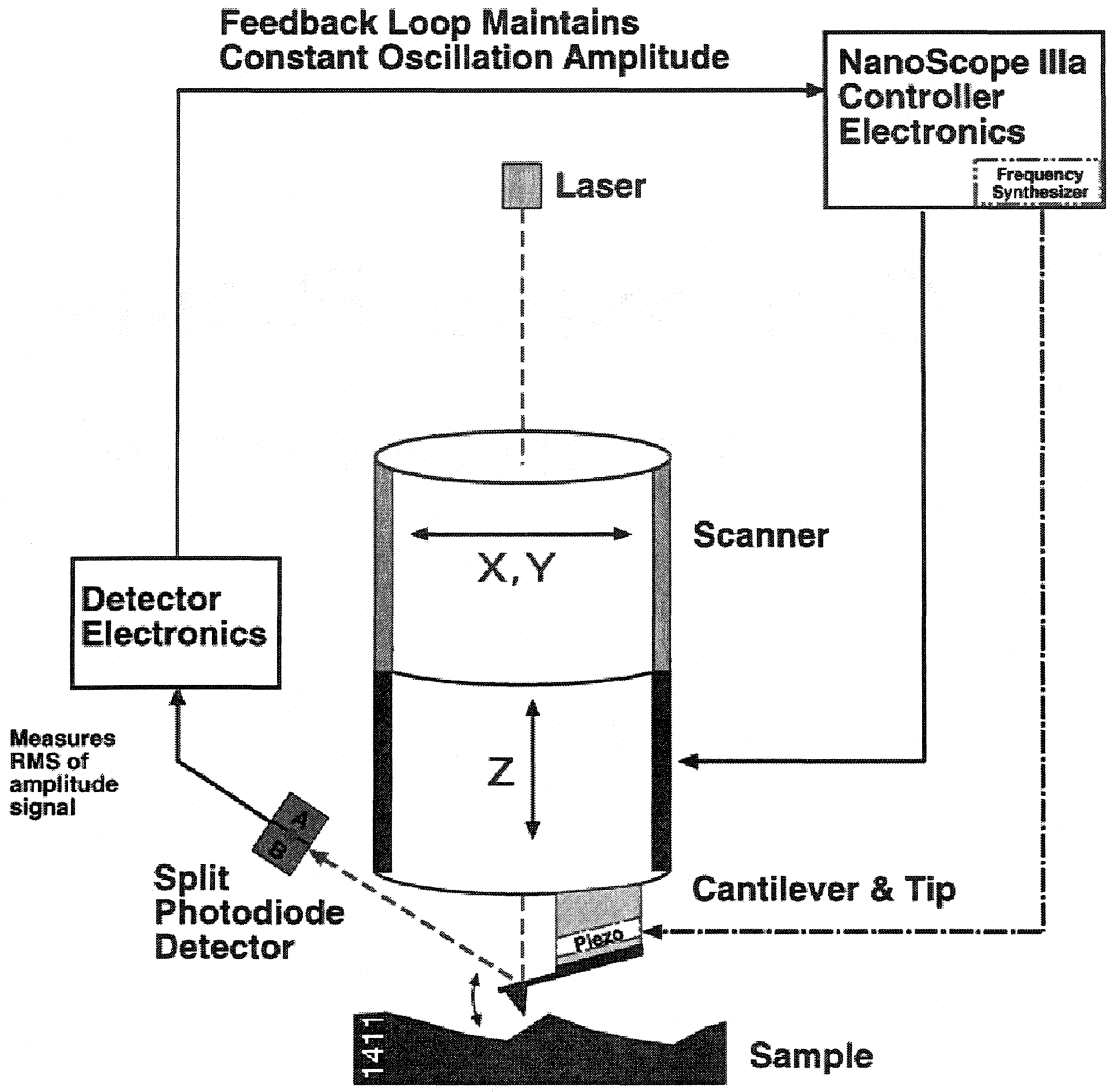


Figure 2.18: Composantes de base d'un microscope à force atomique en mode dynamique TMAFM[2].

[2] Digital Instruments (2000), Scanning Proble Microscopy Training Notebook, Version 3.0.

2.5.1.1 L'imagerie au TMAFM

Pour obtenir une image de la surface de l'échantillon, le principe consiste à balayer celle-ci avec une pointe oscillante rattachée à un bras de levier. Le bras de levier est entraîné par une force externe sinusoïdale F_{ext} et oscille initialement à une fréquence près de la fréquence de résonance ω_0 du bras et à une amplitude initiale libre A_0. À ce moment, la pointe n'interagit pas avec la surface. (Figure 2.19a).

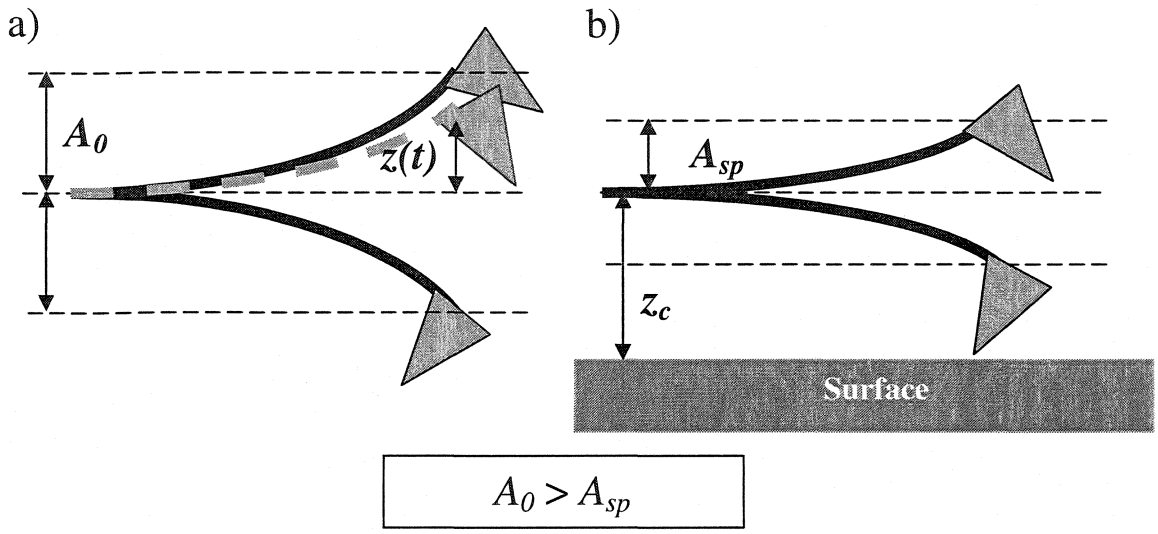


Figure 2.19: Oscillation de la pointe, a) oscillation libre et b) oscillation avec pointe engagée à la surface

A_0 est l'amplitude d'oscillation libre, A_{sp} (*sp* pour « setpoint ») est l'amplitude d'oscillation lorsque la pointe est engagée à la surface, z_c est la distance séparant la base du bras de levier par rapport à la surface et $z(t)$ est la déviation de la pointe par rapport à sa position d'équilibre. L'amplitude libre A_0 varie en général entre 20nm et 100nm. Le ratio $r_{sp} = A_{sp}/A_0$ est le rapport de l'amplitude d'oscillation de la pointe engagée à la surface divisé par l'amplitude d'oscillation libre. Cette valeur est fixée au début de l'expérience et varie entre 0 et 1. À 0, la pointe n'oscille plus et est écrasée sur la surface, alors qu'à 1 elle est théoriquement en oscillation libre. Cette valeur peut être ajustée au

cours de l'expérience afin d'augmenter ou de diminuer le temps d'interaction et la force qui s'exercent entre la pointe et la surface. Plus A_0 et A_{sp} sont élevées, plus le temps de contact entre la pointe et la surface diminue. Plus A_0 est élevé et A_{sp} est petit, plus la force qui s'exerce entre la pointe et la surface est élevée.

Le mouvement de la pointe est de plus caractérisé par la phase de l'oscillation ϕ par rapport à la force d'entraînement externe. Cette phase diffère selon que la pointe est engagée à la surface ou non. Finalement, le système est caractérisé par la fréquence de résonance du bras de levier. À oscillation libre, la fréquence de résonance est donnée par ω_0. Lorsque la pointe est engagée, la fréquence de résonance change pour devenir égale à ω_{eff}.

Le mode imagerie consiste à initialement rapprocher graduellement la pointe oscillant à A_0 près de la surface. En interagissant avec la surface, l'amplitude change et commence éventuellement à diminuer (Figure 2.19b). Puis, lorsque l'amplitude d'oscillation du bras atteint la valeur A_{sp}, la pointe commence à balayer la surface. Les contrôles électroniques, à travers le laser et la détection à la photodiode, agissent de façon à maintenir l'amplitude d'oscillation du bras de levier constante à A_{sp}. Si l'amplitude d'oscillation diminue trop par rapport à A_{sp}, le système réagit en augmentant la distance z_c entre la base du bras de levier et la surface : le levier s'éloigne de la surface. Si l'amplitude d'oscillation augmente trop par rapport à A_{sp}, le système réagit en diminuant la distance z_c entre le bras de levier et la surface : le bras de levier se rapproche de la surface. À chaque point (X,Y) de la surface, la position verticale z_c est enregistrée. L'ensemble des valeurs de z_c enregistrées sur un ensemble de points de la surface constitue une représentation topographique de la surface (Figure 2.20a et c).

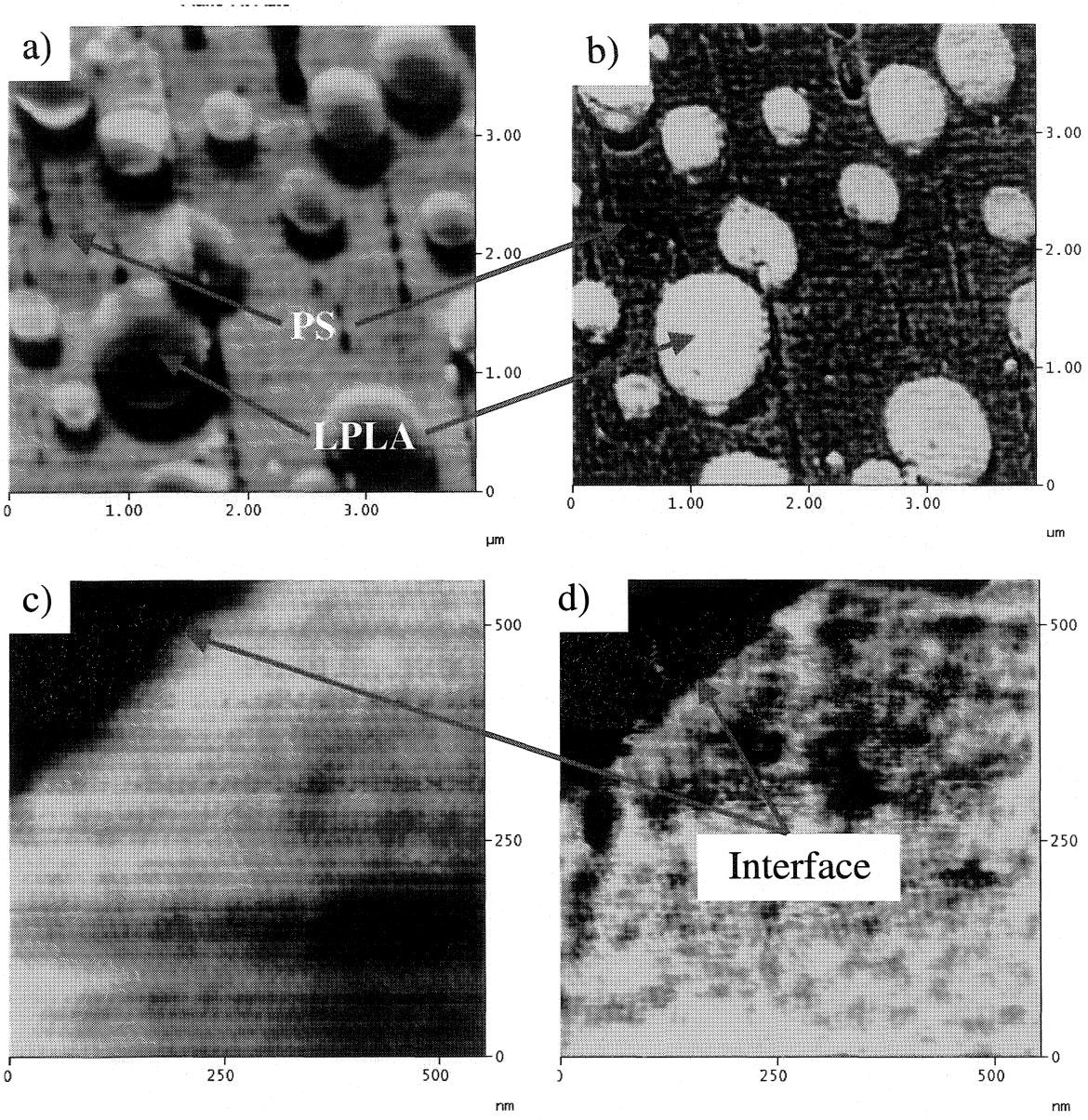


Figure 2.20: Mode imagerie sur un mélange poly(L-lactide)/polystyrène 20/80, a) Topographie et b) Phase. Dimensions : 3.9µm x 3.9µm, échelle topographique : 100nm , échelle de phase : 60°; c) Topographie et d) Phase. Dimensions : 550nm, échelle topographique : 50nm, échelle de phase : 40°.

En oscillant près de la surface, la pointe entre en contact avec celle-ci périodiquement. La pointe subit alors des forces attractives et répulsives qui modifient son mouvement par rapport à l'oscillation libre. Dans ce cas, le mouvement du bras n'est plus nécessairement sinusoïdal et il devient déphasé par rapport au mouvement original libre. La fréquence de résonance et l'amplitude d'oscillation changent. La détection de ces modifications permet par la suite d'obtenir des informations sur la topographie et la composition chimique de la surface.

Lorsque la pointe est engagée sur la surface, la phase de l'oscillation peut diminuer ou augmenter par rapport à la valeur de l'oscillation libre. Cette variation dépend de l'interaction entre la pointe et la surface. Le déphasage, c'est-à-dire la différence entre la phase à oscillation libre et la phase à oscillation engagée, est lié en grande partie à la nature des matériaux et à la dissipation énergétique entre la pointe et la surface. Le contraste en phase de la surface peut donc permettre d'obtenir de l'information chimique sur les constituants (et donc de différencier des matériaux différents) (Figure2.20b et d).Comme on le verra plus loin, le contraste topographique, le contraste en phase et la modification de la fréquence de résonance sont étroitement liés. Finalement, une distinction doit pouvoir être faite entre les véritables caractéristiques de l'échantillon (topographie et chimie) et les artefacts reliés aux conditions d'imagerie (Bar et *al.*, 1999, Ebenstein et *al.*, 2002, Knoll et *al.*, 2001, , Kühle et *al.*, 1998, Van Noort et *al.*, 1997). Il en résulte que l'analyse d'image subséquente n'est pas triviale.

2.5.2 Les différents modes d'opération au TMAFM

Avec le mode imagerie, où l'amplitude d'oscillation A_{sp} et la fréquence d'oscillation sont maintenues constantes, il y a deux autres modes d'opérations qui permettent d'obtenir de l'information pertinente sur l'échantillon. Le deuxième mode d'opération permet d'obtenir l'amplitude d'oscillation A et la phase de l'oscillation ϕ en fonction de la distance z_c séparant la base du bras de levier et la surface (Figure 2.21). La courbe obtenue se nomme courbe de force :

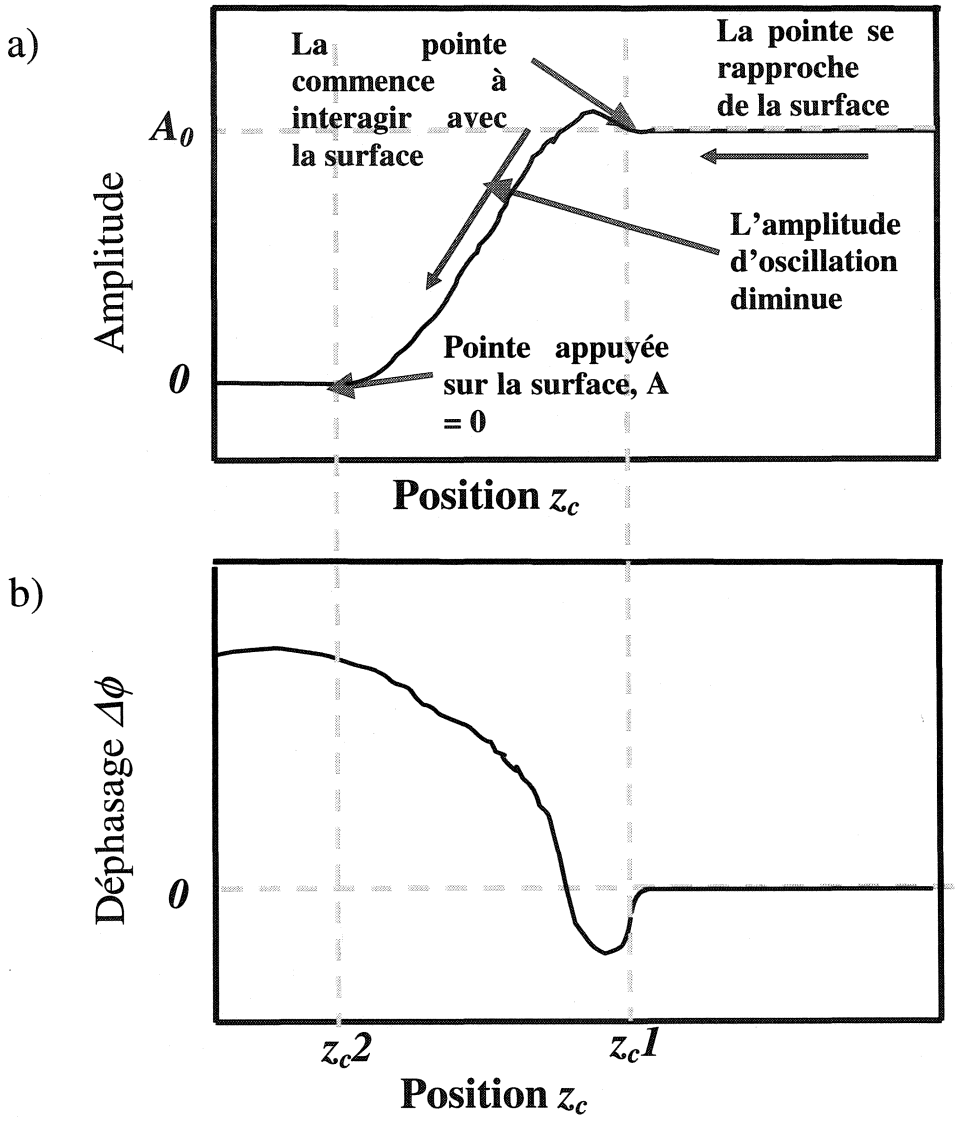


Figure 2.21 : Courbe de force obtenue par le rapprochement graduel de la pointe qui oscille vers la surface, a) amplitude d'oscillation et b) phase de l'oscillation.

Pour obtenir une courbe de force, on choisit tout d'abord la fréquence d'oscillation du bras de levier et l'amplitude d'oscillation libre A_0. Par la suite, on fixe la position (X,Y) de la pointe sur la surface et on désactive le mécanisme de rétroaction contrôlant l'amplitude d'oscillation A_{sp}. L'amplitude d'oscillation sera ainsi libre de varier lorsque la pointe

interagira avec la surface. On approche ensuite tranquillement la pointe de la surface et on commence à enregistrer la valeur de l'amplitude d'oscillation A et la phase du mouvement. Au départ, lorsque la pointe n'interagit pas avec la surface, l'amplitude d'oscillation est égale à A_0 (amplitude d'oscillation libre) et la phase est égale à la phase à oscillation libre (le déphasage est nul, Figure 2.21b). Graduellement, la pointe se rapproche de la surface et arrive à une distance z_{c1} où des forces commencent à agir sur elle (Figure 2.21). Ces forces ont pour effet de modifier l'amplitude d'oscillation et la phase du mouvement de la pointe par rapport aux valeurs à oscillation libre. Au fur et à mesure que la pointe se rapproche de la surface, l'amplitude d'oscillation diminue, jusqu'à ce que la pointe soit complètement appuyée sur celle-ci: l'amplitude d'oscillation devient nulle (Figure 24, Point z_c2). On peut par la suite faire marche arrière et revenir à l'amplitude d'oscillation libre. La courbe de force obtenue permet d'obtenir A et ϕ en fonction de la distance séparant la pointe de la surface. Il est important de remarquer que le chemin du retour n'est pas nécessairement le même que celui d'aller. En effet, il n'est pas rare que les courbes de force montre des phénomènes d'hystérésis.

Le troisième mode d'opération est le balayage en fréquence. Pour ce faire, on engage la pointe oscillant à une fréquence près de la résonance et à amplitude libre A_0 sur la surface à une valeur A_{sp}. On coupe par la suite le mécanisme de rétroaction et on effectue un balayage en fréquences, c'est-à-dire que l'on fait osciller le bras de levier des basses aux hautes fréquences et vice-versa. On enregistre durant ce balayage l'amplitude d'oscillation A et la phase ϕ du bras de levier en fonction de la fréquence d'oscillation (Figure 2.22). Durant le balayage, l'interaction entre la pointe et la surface modifie le spectre obtenu par rapport à celui à oscillation libre.

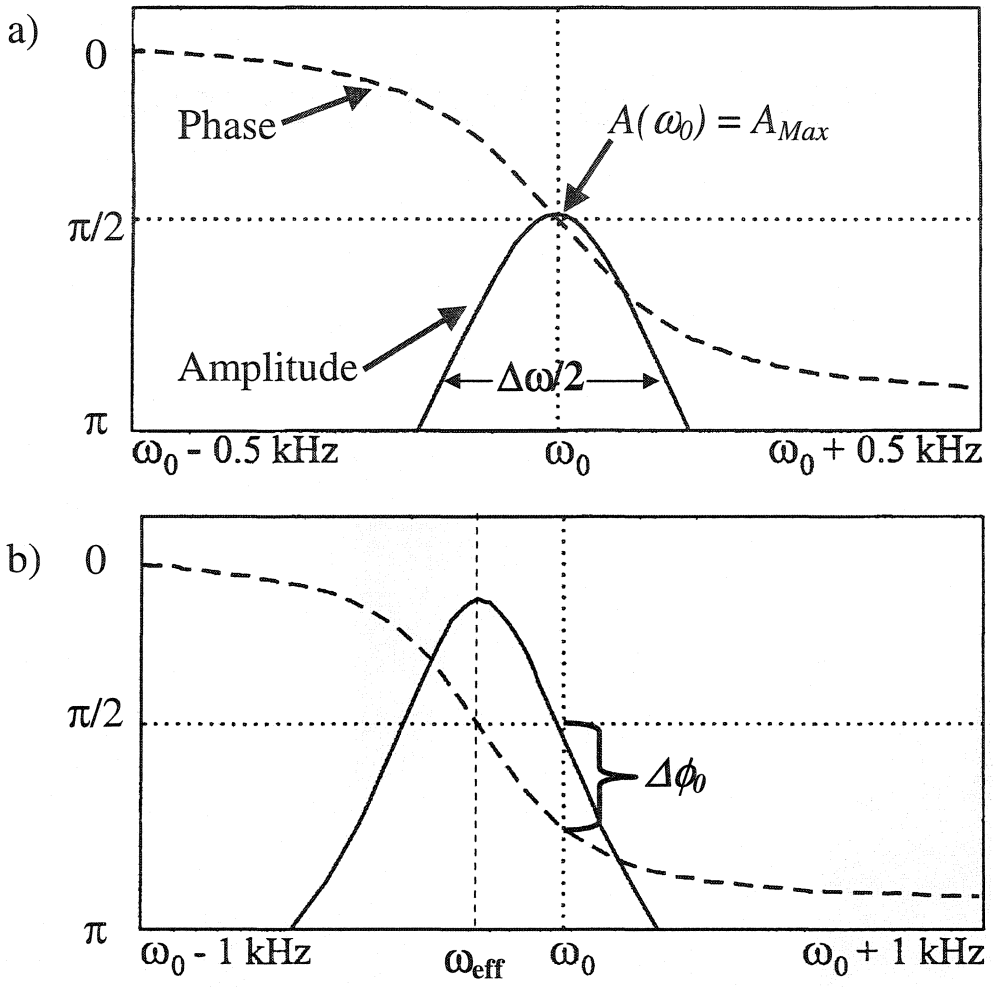


Figure 2.22 : Balayage en fréquences sur un échantillon de polystyrène, a) A_0 (oscillation libre) et b) r_{sp} = 0.7. (Bar et al., 1999)

À oscillation libre (Figure 2.22a), le balayage en fréquence est caractérisé par un maximum de l'amplitude d'oscillation A. Ce maximum est situé à ω_0, la fréquence de résonance à oscillation libre. À la fréquence de résonance, la phase de l'oscillation est égale à $\pi/2$. En dessous de la fréquence de résonance, la phase tend vers 0, tandis qu'elle tend vers π pour des fréquences au-dessus de la résonance. La hauteur et la largeur du pic de résonance sont reliées aux caractéristiques intrinsèques de l'oscillateur ainsi qu'au

milieu dans lequel il oscille (généralement l'air, l'eau ou le vide). On caractérise l'oscillation libre à l'aide du facteur de qualité Q de l'oscillateur, défini comme étant:

$$Q = \frac{\omega_0}{\alpha} \approx \frac{\omega_0}{\Delta\omega_{mi-hauteur}} \quad \text{(Pour } Q >> 1\text{)} \qquad \text{Équation 14}$$

où ω_0 est la fréquence de résonance, α le facteur d'amortissement et $\Delta\omega_{mi\text{-}hauteur}$ la bande de fréquences située entre les deux valeurs de ω pour lesquelles l'amplitude d'oscillation est égale à $A(\omega_0)/2$. Lorsqu'il n'y a pas d'effets visqueux, le facteur de qualité tend donc vers l'infini et l'amplitude d'oscillation $A(\omega_0)$ tend elle aussi vers l'infini.

Lorsque la pointe entre en contact avec la surface, la courbe de balayage en fréquences change (Figure 2.22b). On y voit ω_0, qui correspond à la fréquence de résonance à oscillation libre, et ω_{eff}, qui est la fréquence de résonance lorsque la pointe est engagée à la surface. À la fréquence de résonance, la phase est égale à 90°. Lorsque la pointe interagit avec la surface, il y a un déplacement de la fréquence de résonance de ω_0 à ω_{eff}. La phase de l'oscillation est égale à 90° à ω_{eff} et non plus à ω_0. Le déphasage $\Delta\phi_0$ est alors défini comme étant la différence à ω_0 entre la phase à oscillation libre et la phase lorsque la pointe est engagée à la surface (Figure 2.22b et d, Équation 15). C'est ce déphasage qui est utilisé pour obtenir des images en contraste de phase.

$$\Delta\phi_0 = \frac{\pi}{2} - \phi(\omega_0) \qquad \text{Équation 15}$$

Finalement, le contraste de phase entre deux points différents de la surface P_1 et P_2 est défini par la différence de déphasage qu'il y a entre ces deux points :

$$\delta(\Delta\phi_0) = (\Delta\phi_0)_{P1} - (\Delta\phi)_{P2} \qquad \text{Équation 16}$$

Si cette différence est nulle, le déphasage $\Delta\phi_0(P_1)$ est égal à $\Delta\phi_0(P_2)$. Comme pour les courbes de forces, les courbes d'aller et de retour des balayages en fréquences peuvent ne pas se superposer et présenter des phénomènes d'hystérésis (ce point est discuté plus en détail à la section 2.5.3).

Ces trois modes d'opération sont complémentaires et fournissent des renseignements sur la nature des interactions entre la surface et la pointe. Ces interactions peuvent être relativement complexes. Dans les trois sections suivantes, on verra comment on peut obtenir des renseignements sur des échantillons à l'aide de ces trois modes d'opération.

2.5.3 Analyse des résultats au TMAFM: résolution de l'équation du mouvement

2.5.3.1 Modélisation du système pointe-bras de levier

Comme on l'a vu précédemment, la pointe du TMAFM, lorsqu'elle balaie la surface, subit différentes forces tant attractives que répulsives. La force résultante sur la pointe est fonction de la distance entre la pointe et la surface. Comme la pointe oscille, cette distance varie dans le temps, et la force résultante entre la pointe et la surface varie donc aussi dans le temps. De même, lorsque la pointe est en contact avec la surface, la profondeur d'indentation (et l'aire de contact pointe/surface) varie dans le temps. Cette situation rend donc l'analyse et la compréhension des mesures relativement complexes. Quelles forces peuvent agir sur le système pointe-surface? Au nombre de celles-ci, on retrouve les forces de Van der Waals, les forces capillaires (reliées à la présence d'une fine pellicule d'eau à la surface), les forces électrostatiques (pour des surfaces chargées) et les forces viscoélastiques (lorsque la pointe appuie sur le matériau qui se déforme). Ces forces peuvent de plus être conservatives et/ou dissipatives d'énergie. Comment peut-on dès lors relier l'effet de ces forces aux résultats obtenus avec les différents modes d'opération? Une analyse rigoureuse du problème consiste à résoudre l'équation de mouvement du bras de levier lorsqu'il est soumis à un ensemble de forces externes. Dans ce cas, on a l'équation générale suivante (Rodriguez et Garcia, 2002):

$$\frac{EI}{L^4}\frac{\partial^4}{\partial x^4}\left[w(x,t)+a_1\frac{\partial w(x,t)}{\partial t}\right]+bh\rho_c\frac{\partial^2 w(x,t)}{\partial t^2}=F_{ext}(x,t)+F_{med}+F_{Tip-surface}(x,t)$$

Équation 17

où E est le module d'Young du bras de levier, I le moment d'inertie du bras (considéré rectangulaire), $w(x,t)$ est la déflection du bras au point x sur le levier au temps t, a_1 le coefficient de dissipation interne du bras de levier et ρ_c la densité du matériau du bras de levier. L, b, et h sont respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur du bras de levier. F_{ext} la force motrice externe entraînant le bras de levier, F_{med} est la force exercée par le milieu d'opération sur le bras et $F_{Tip\text{-}surface}$ la force entre la pointe et la surface. Pour résoudre cette équation, il faut donc modéliser adéquatement les contributions à la droite de l'égalité. On obtient une équation complexe, aussi utilise-t-on des méthodes numériques pour la résoudre. Cependant, les méthodes numériques, bien qu'utiles, peuvent cacher le sens physique des résultats obtenus. Aussi est-il plus pertinent pour l'instant de s'attarder sur des modèles plus simples qui permettent de mettre en évidence la physique du problème et d'expliquer de façon qualitative (ou semi quantitative) les courbes et images obtenues.

Tamayo et Garcia (1996) ont abordé le problème de la résolution du mouvement du bras de levier en analysant puis en simplifiant l'équation de mouvement de celui-ci. Pour ce faire, ils ont modélisé le bras de levier et la pointe comme étant équivalents à une masse sphérique m rattachée à un ressort de constante de rappel k_c qui modélise le bras de levier (Figure 2.23) :

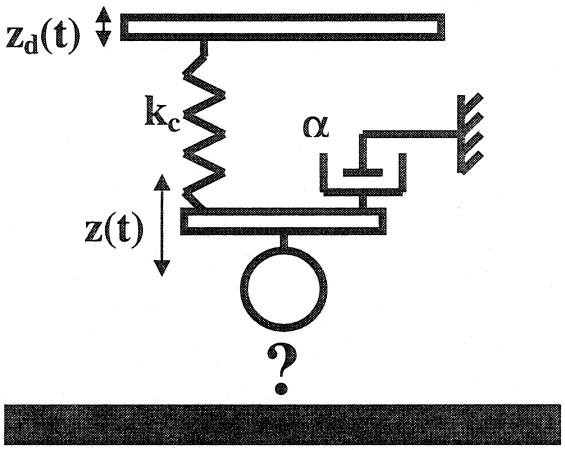


Figure 2.23: Modélisation du bras de levier et de la pointe comme étant une masse ponctuelle rattachée à un ressort (Anczykowski et *al.*, 1999).

où $z(t)$ est la déflection de la pointe par rapport à sa position d'équilibre z_c, $z_d(t)$ est l'oscillation de la base entraînant le bras de levier (généralement beaucoup plus petite que $z(t)$), k_c est la constante de rappel et α le coefficient d'amortissement. De cette façon, on élimine le mouvement dans l'espace du bras et l'on se concentre sur le mouvement de la pointe (modélisée par une petite sphère) en un point précis. Ils ont dû par la suite déterminer les forces agissant sur le système, de telle sorte que l'équation du mouvement est donnée par:

$$m\ddot{z} = -k_c z - \frac{m\omega_o}{Q}\dot{z} + F_{ext}\cos(\omega t) + F_{Tip-surface}(z_c, z) \qquad \text{Équation 18}$$

Le premier terme de droite est la force de rappel du bras de levier (le ressort), le deuxième est la dissipation visqueuse dans le milieu (généralement l'air, l'eau ou le vide), le troisième est la force motrice entraînant le bras de levier et le dernier terme l'interaction entre la pointe (la masse m) et la surface. En oscillation libre, le dernier

terme de droite disparaît et l'on a un simple oscillateur harmonique avec amortissement entraîné par une force extérieure. La solution analytique de ce dernier problème est bien connue et servira de référence. C'est le dernier terme de droite qui rend l'Équation 18 en général insolvable par méthode analytique. Il est important de bien modéliser ce terme pour obtenir des solutions numériques acceptables.

2.5.3.2 Les forces agissant entre la pointe et la surface

Supposons que la position d'équilibre du bras de levier est à une distance z_c de la surface et que le bras oscille librement à A_0. En s'approchant de la surface (on considère une surface non chargée), les premières forces que sentira la pointe sont les forces de Van der Waals (Figure 2.24a) :

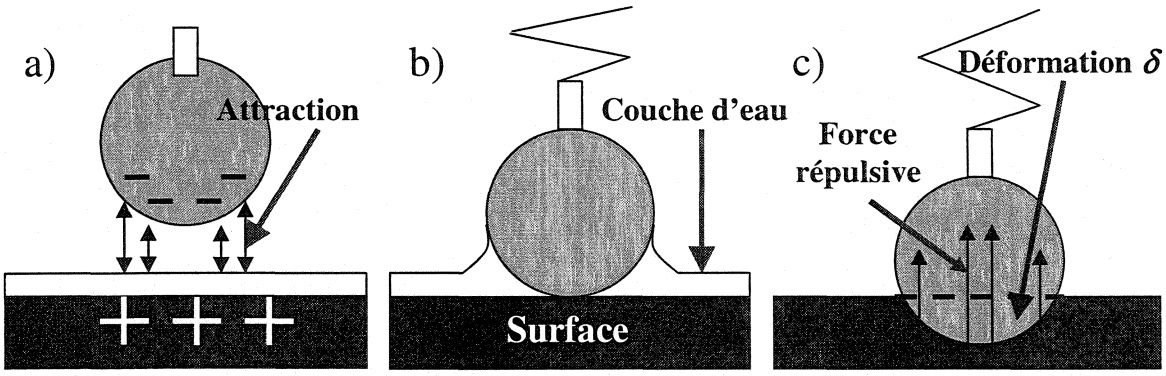


Figure 2.24: Interactions entre la pointe et la surface. a) Forces de Van der Waals, b) forces capillaires et c) forces viscoélastiques.

Ces forces sont attractives et résultent de l'induction instantanée de dipôles électriques sur la surface et la pointe, créant ainsi une attraction entre les deux. Pour une pointe sphérique et une surface plane, cette force est donnée par l'Équation 19:

$$F_{VdW}(z_c, z) = \frac{-AR}{6(z_c + z)^2}, z_c + z > a_0 \qquad \text{Équation 19}$$

A est la constante de Hamaker, R le rayon de la pointe (considérée sphérique dans ce cas), z_c la distance entre le bras de levier au repos et la surface, z la déviation de la pointe par rapport à sa position d'équilibre et a_0 une distance interatomique.

Par la suite, la pointe peut entrer en contact avec une mince couche d'eau à la surface. Les forces capillaires résultent de l'interaction entre cette mince couche d'eau et la pointe (Figure 2.24b). Ces forces peuvent être difficiles à contrôler et dépendent du milieu de travail (humidité relative), de la propreté des surfaces et de leur hydrophilicité (Zitzler et *al.*, 2002). De plus, elles peuvent être une source d'artefacts lors de l'imagerie, surtout s'il y a un gradient de mouillabilité de la surface, résultat d'une surface hétérogène. Pour des conditions d'imagerie optimale, il est donc préférable de réduire au maximum l'influence des forces capillaires et d'avoir une surface d'analyse aussi propre que possible.

Par la suite, lorsque la pointe fait contact avec la surface, celle-ci se déforme sous l'action d'une force mécanique : il y a indentation de la pointe dans la surface (Figure 2.24c). Cette indentation résulte de la combinaison des forces d'adhésion F_a et de la déformation viscoélastique du matériau. La modélisation du contact est encore aujourd'hui sujette à discussion. Plusieurs modèles existent et se complètent (Desjarguin-Muller-Toporov DMT, Johnson-Kendall-Roberts JKR, Hertz, Bradley et Maugis-Dugdale) (Pietrement, 2000), mais aucun n'est valide en général dans toutes les situations et certains sont également plus ardus que d'autres à appliquer. Le modèle Desjarguin-Muller-Toporov (DMT) est généralement bien adapté pour les surfaces de contact rigides avec une faible force d'adhésion et pour un petit rayon de courbure de la pointe. Le modèle Johnson-Kendall-Roberts (JKR) est quant à lui mieux adapté pour des surfaces peu rigides avec une force d'adhésion élevée et un rayon de courbure de la pointe élevé. De plus, comme les polymères sont des matériaux viscoélastiques, la déformation de la surface peut aussi comporter un terme visqueux dissipatif. Garcia et Pérez (2002) ont en général utilisé les modèles DMT et JKR pour leurs simulations. Lorsqu'il y a contact entre la pointe et la surface, la force de contact $F(z_c, z)$, dans le cas DMT, est modélisée par :

$$F_{DMT}(z_c, z) = \frac{-AR}{6a_0^2} + \frac{4E\sqrt{R}}{3-3\nu^2}(a_0 - z_c - z)^{3/2} - \eta\sqrt{R(a_0 - z_c - z)}\frac{dz}{dt}, \qquad z_c + z > a_0$$

Équation 20

où E est le module d'Young, ν le coefficient de Poisson et η la viscosité du matériau de surface. Le premier terme de droite est la force d'adhésion F_a, le deuxième la force de répulsion élastique (modèle DMT) et le troisième la force visqueuse. Le terme d'adhésion, dans le cas du modèle DMT, est aussi modélisé par :

$$F_a = \frac{AR}{6a_0^2} = 4\pi R\gamma$$

Équation 21

où R est le rayon du cercle de contact et γ la tension de surface. Il est à noter que $\gamma_{\text{rétraction de la pointe}} \neq \gamma_{\text{avancement de la pointe}}$ nécessairement, ce qui aura une conséquence significative sur les résultats obtenus.

Lorsque tous les termes précédents sont mis ensemble, on obtient une équation différentielle non linéaire que l'on ne peut résoudre analytiquement. On doit donc faire appel à des méthodes de résolution numérique comme la méthode de Runge-Kutta du 4$^{\text{ème}}$ ordre. La résolution numérique de l'équation du mouvement ci-dessus permet de calculer l'amplitude d'oscillation résultante, le déphasage $\Delta\phi_0$ (Équation 15), le temps de contact t_c entre la pointe et la surface lors d'une oscillation et la force $F_{Tip\text{-}surface}$ entre la pointe et la surface en fonction du temps et de la séparation. On doit par contre assigner des valeurs à plusieurs termes, dont le facteur de qualité Q, le rayon de la pointe R, le coefficient de poisson ν, la viscosité η, le module de Young E, la déformation du matériau δ et l'énergie de surface γ.

2.5.3.3 Le contraste de phase : influence de l'élasticité, de la viscosité et de l'énergie de surface

Les simulations numériques faites à partir de la modélisation précédente ont montré que à r_{sp} constant, le contraste de phase est indépendant du module élastique E (contribution élastique) en l'absence de dissipation énergétique (Garcia et *al.*, 1998, Tamayo et Garcia, 1997). En d'autres mots, pour r_{sp} constant, le contraste de phase est constant pour des matériaux purement élastiques, alors qu'il varie entre des matériaux de différentes viscoélasticités (relié à une perte d'énergie d'oscillation dans le matériau, Figure 2.25) ou lorsque $\gamma_{\text{rétraction de la pointe}} \neq \gamma_{\text{avancement de la pointe}}$.

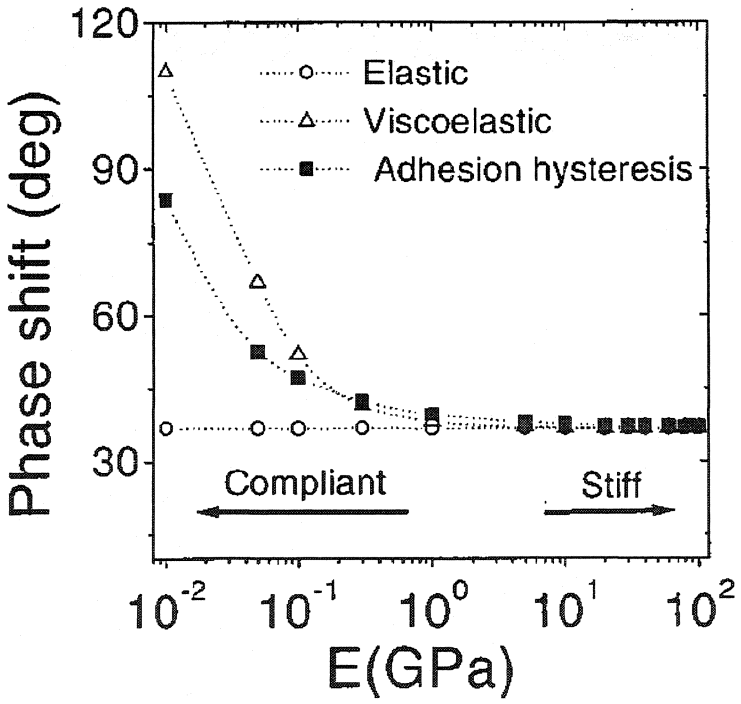


Figure 2.25 : Contributions de l'élasticité, de la viscoélasticité et de la tension de surface sur le déphasage mesuré. Les paramètres de la simulation sont η = 30 Pa.s (triangles), $\gamma_{\text{rétraction de la pointe}}$ = 60 mJ m^{-2}, $\gamma_{\text{avancement de la pointe}}$ = 10 mJ m^{-2} (carrés), A_{sp}/A_0 = 0.6, Q = 500. (Tamayo et Garcia, 1997)

Tamayo et Garcia (1997) ont effectué des mesures expérimentales sur des échantillons de PP et de mica. Par la suite, les simulations numériques qu'ils ont effectuées ont montré qu'il est possible de reproduire l'allure générale des courbes de force expérimentales en tenant compte de la viscosité des matériaux (notamment dans le cas du PP) et de l'inégalité des tensions de surface avant et après rétraction (Figure 2.26).

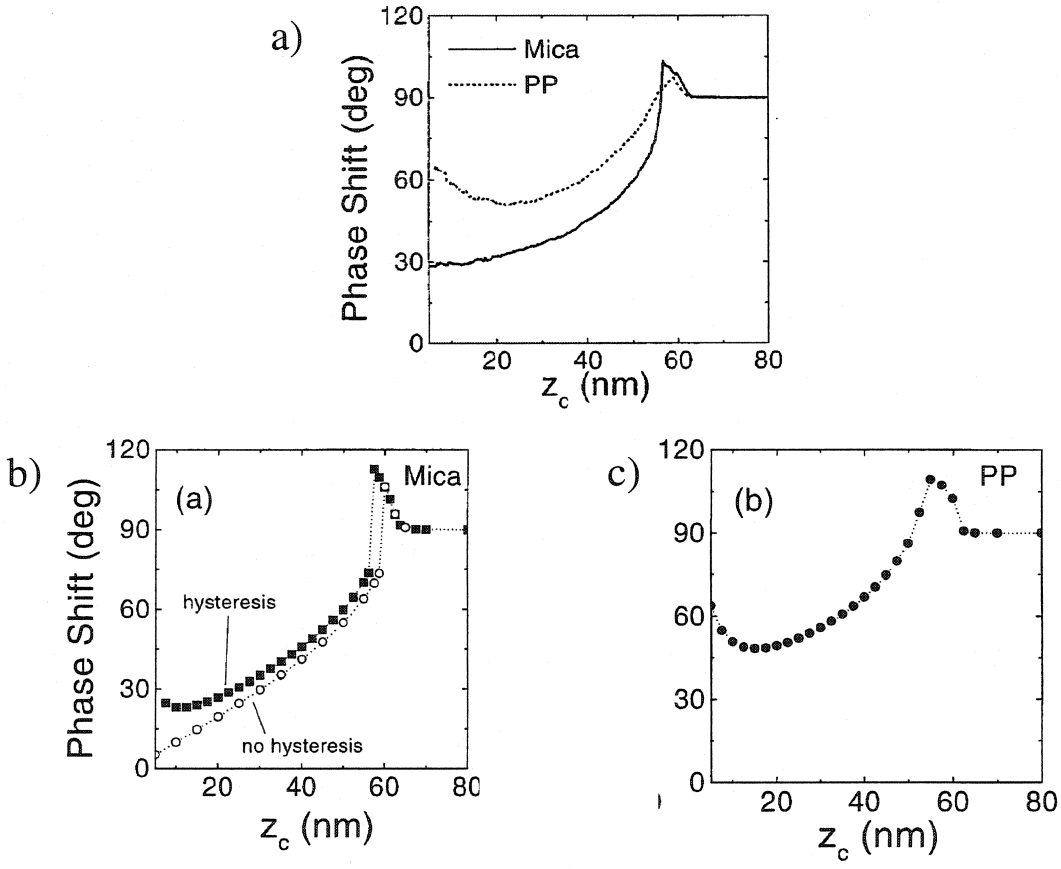


Figure 2.26 : Courbes de force $\Delta\phi_0$ vs z_c, a) Expérimental pour le mica (ligne pleine) et le PP (ligne pointillée), b) Simulation du mica avec et sans hystérésis et c) Simulation du PP avec hystérésis. (Tamayo et Garcia., 1997)

Il est difficile de pouvoir vérifier expérimentalement les résultats théoriques avancés ci-dessus. En effet, il n'est pas évident de pouvoir préparer une série de matériaux aux

propriétés élastiques différentes, mais semblables en ce qui a trait à l'énergie de surface, à la densité et à la viscosité. Pour tenter de vérifier ces résultats théoriques, Bar et *al.* (2000, 1999) ont effectué des expériences sur des échantillons de poly(diméthyl-siloxane) PDMS avec différentes densités de réticulation. La réticulation permet d'obtenir des PDMS dont les modules d'élasticité varient de 0.5 à 1.32 MPa, alors que la densité, la température de transition vitreuse et l'énergie de surface sont maintenues quasi constantes. Pour la viscosité, San Paulo et Garcia (2001) parlent d'une valeur de l'ordre de 5 Pa·s. Peu de choses sont mentionnées à ce sujet. On remarque cependant sur la Figure 2.25 que pour une viscosité identique, deux matériaux ayant des modules E différents auront des déphasages différents. Pour une amplitude d'oscillation A_0 de 60nm, ils ont obtenu une relation quasi linéaire entre $\Delta\phi_0$ et r_{sp} (Figure 2.27).

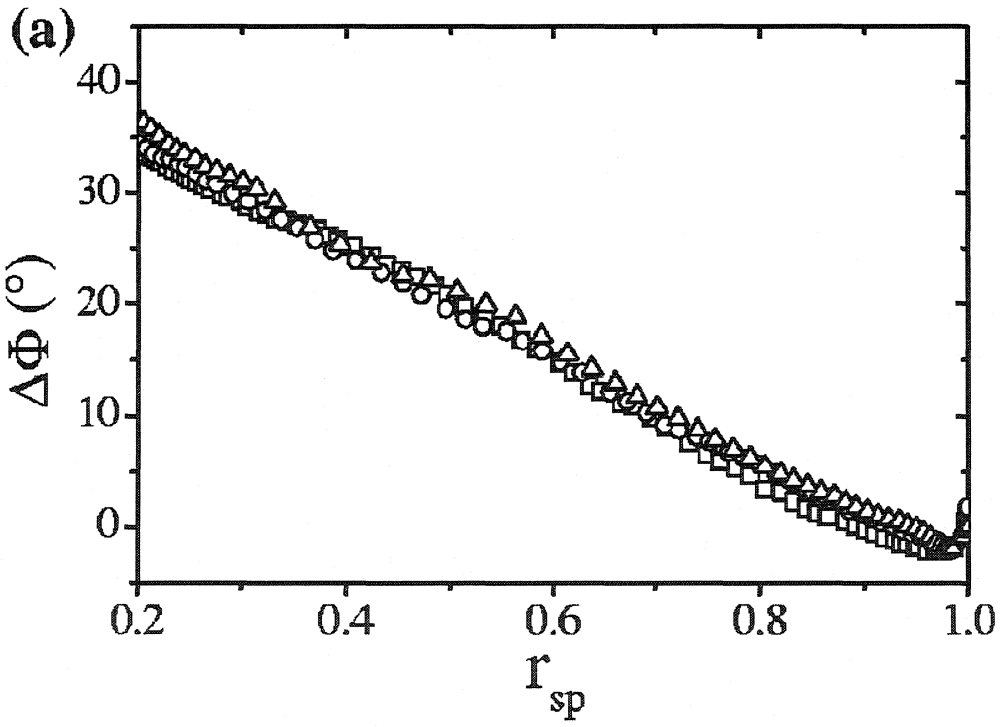


Figure 2.27 : $\Delta\phi_0$ vs r_{sp} à A_0 = 60nm pour 3 échantillons de PDMS de différentes densités de réticulation (carrés : 0.50.MPa, cercles : 0.97 MPa et triangles : 1.32 MPa). (Bar et *al.*, 1999)

Il est très intéressant de voir que pour un même ratio r_{sp}, les déphasages $\Delta\phi_0$ sont très semblables entre les trois PDMS (dispersion de ±3-4°). San Paulo et Garcia (2001) ont quant à eux montré une bonne corrélation entre les simulations numériques et les résultats expérimentaux sur les échantillons de PDMS. Selon Tamayo et Garcia, pour qu'il y ait contraste de phase en imagerie, il doit y avoir présence de 1) hystérésis de l'énergie de surface et/ou 2) dissipation visqueuse. En supposant qu'il n'y ait pas d'hystérésis de l'énergie de surface, il reste la contribution de la viscosité. Comme celle-ci semble relativement faible (il faudrait davantage d'informations à ce sujet), les conditions pour qu'il y ait contraste de phase sont très peu satisfaites, d'où les résultats obtenus pour les PDMS. Ces résultats semblent donc montrer que lorsque r_{sp} est maintenu constant (ce qui est le cas dans le mode imagerie), les propriétés élastiques seules n'ont pas d'influence sur le contraste de phase observé. Il n'y aura contraste de phase que s'il y a dissipation d'énergie.

2.5.3.4 Hystérésis des courbes de force et des balayages en fréquence : résultat de la bimodalité de l'oscillation du bras de levier

Pour approfondir davantage la compréhension de l'interaction entre la pointe et la surface, il est utile d'étudier les courbes de forces et les balayages en fréquences. Les résultats expérimentaux et la résolution numérique de l'équation du mouvement montrent qu'il est possible d'obtenir trois types généraux de courbes de force, dépendamment des paramètres initiaux (Garcia et San Paulo, 2000): 1) les courbes sans maximum local, 2) les courbes avec maximum local et transition discontinue et 3) les courbes avec maximum local et transition continue (Figure 2.28).

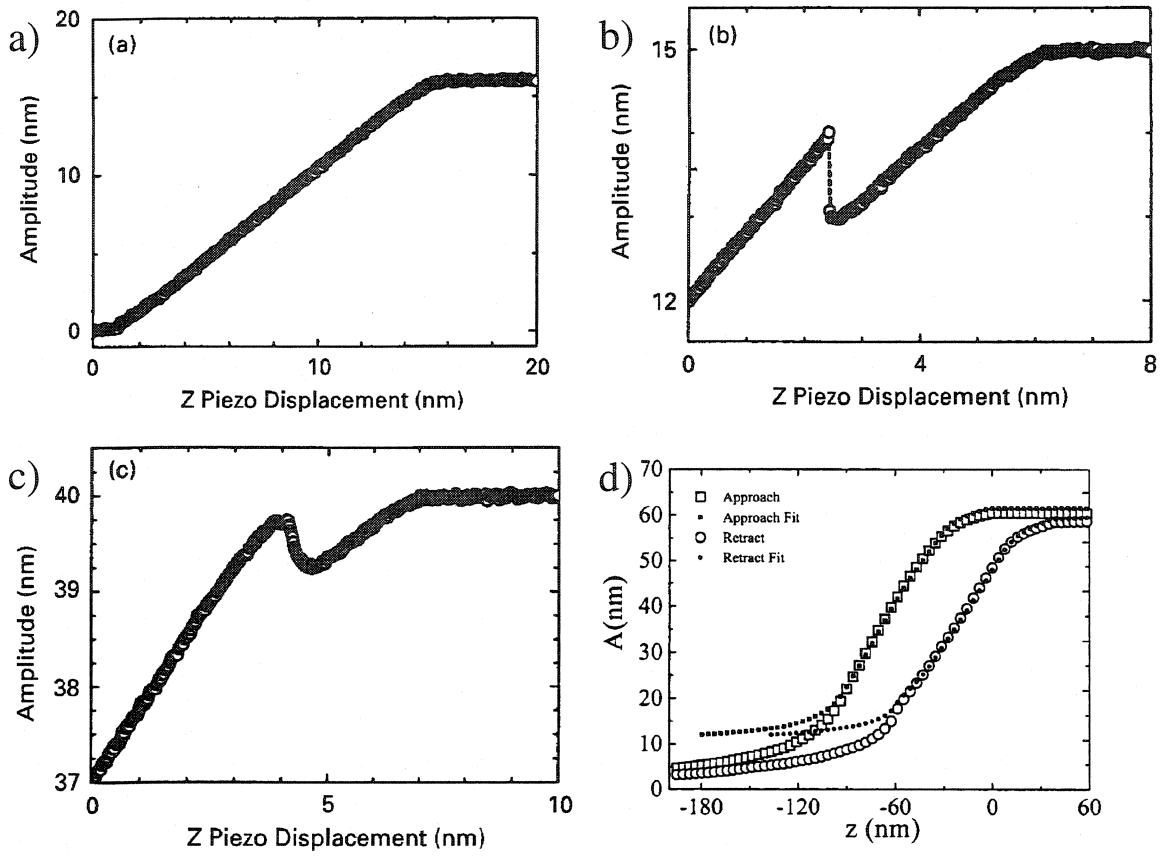


Figure 2.28: Types de courbes de force. a) Sans maximum local, b) avec maximum local et transition discontinue, c) avec maximum local et transition continue (Garcia et San Paulo, 2000) et d) avec hystérésis, sur un échantillon de styrène-co-butadiène « rubber » (Bar et *al.*, 2000)

De plus, associé à ces courbes, on observe parfois des phénomènes d'hystérésis (Bar et *al.*, 2000) (Figure 2.28d). De la même façon, les balayages en fréquence montrent aussi des phénomènes d'hystérésis (Bar et *al.*, 1999 et 1998, Garcia et San Paulo, 1999) (Figure 2.29b).

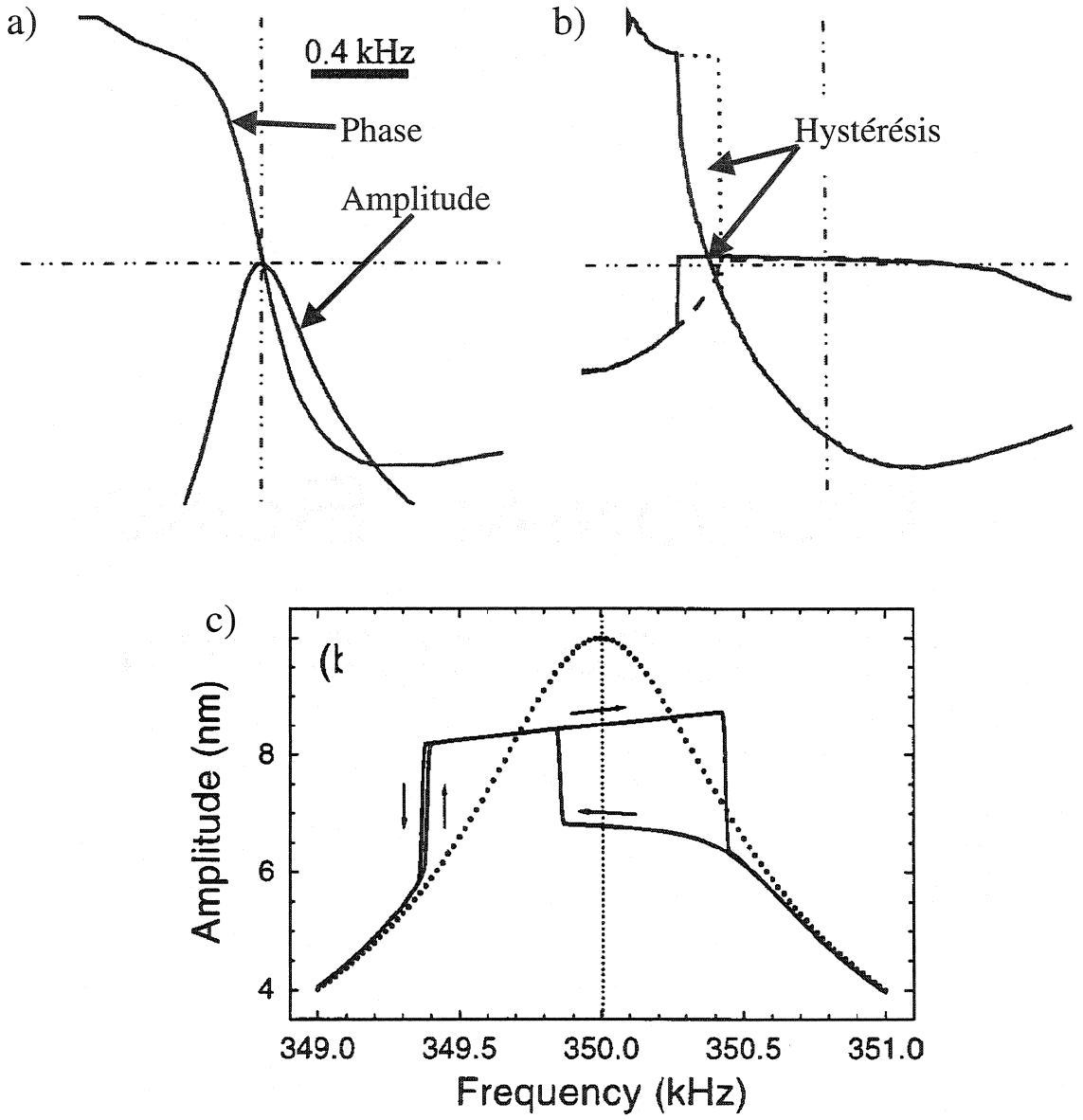


Figure 2.29 : Courbes de balayage en fréquences pour a) Oscillation libre (A_0 = 40nm), pointe de Si sur substrat de Si, b) r_{sp} = 0.3, pointe de Si sur substrat de Si (Bar et *al.*, 1998) et c) simulation numérique, A_0 = 10nm, z_c = 7nm, E = 1.2GPa. Le sens des flèches indique le sens du balayage en fréquence (Garcia et San Paulo, 1999).

Comment peut-on expliquer ces résultats? Physiquement, comme on a une équation différentielle non linéaire, plusieurs solutions ou états d'oscillation peuvent exister. L'état d'oscillation du système dépend en général des paramètres expérimentaux et des conditions initiales (Marion et Thornton, 1995). Typiquement, pour une amplitude d'oscillation A_0 du bras de levier située entre 20 et 100nm et pour un facteur de qualité situé entre 50 et 1000, deux états d'oscillation (ou solutions de l'équation différentielle) sont possibles (San Paulo et Garcia, 2002, Marth et *al.*, 1999). Le premier état, nommé *L* (pour *"Low"*), correspond à une situation où les forces attractives dominent le système. Le deuxième état, nommé *H* (pour *"High"*), correspond à une situation où les forces répulsives dominent le système. L'existence de ces deux solutions permet d'expliquer qualitativement les caractéristiques des trois types de courbes de forces. Ces deux solutions expliquent également les phénomènes d'hystérésis observés sur les courbes de forces et sur les balayages en fréquences. En fait, l'hystérésis résulte du changement de l'état d'oscillation de la pointe, celle-ci passant de l'état *L* à *H* ou *H* à *L*. Le régime d'oscillation de la pointe dépend des conditions initiales d'oscillation, des matériaux et des conditions expérimentales.

En imagerie, pour passer d'un état d'oscillation à l'autre, il faut qu'il y ait une perturbation sur la pointe durant le balayage de la surface. Ces perturbations peuvent être extrinsèques (dues aux bruits thermique et mécanique) ou intrinsèques (dues au temps fini de réponse de l'électronique, de l'ordre de 10^{-4} secondes). Les perturbations peuvent donc changer l'état d'oscillation de la pointe, ce qui explique pourquoi on observe parfois des instabilité en imagerie (Bar et *al.*, 1999, Garcia et San Paulo, 2000). Ces instabilités peuvent notamment induire des artefacts en contraste de phase : pour des valeurs constantes de A_{sp} et ω, on peut avoir deux valeurs de $\Delta\phi_0$ différentes, le système changeant d'une valeur à l'autre lorsqu'il est perturbé (Figure 2.30).

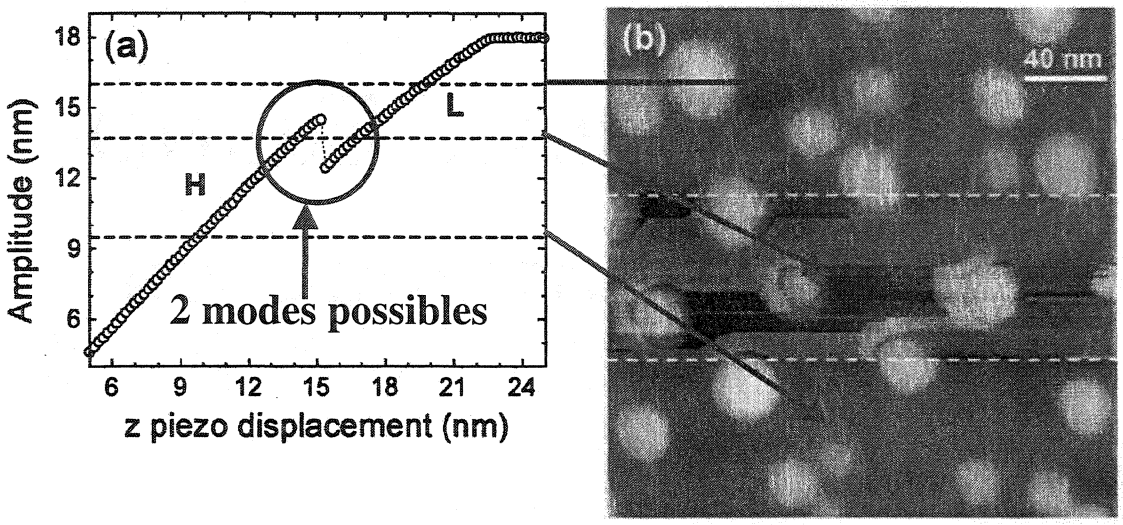


Figure 2.30 : Origine d'un type d'instabilité dans l'imagerie par contraste de phase. a) Pour une amplitude d'oscillation déterminée A_{sp} (ici à environ 14nm), deux valeurs de z_c sont possibles, chacune donnant une valeur de $\Delta\phi_0$ distincte et b) observation de l'instabilité entre les lignes pointillées sur un échantillon de InAs avec points quantiques. (Garcia et San Paulo, 2000)

Dans la partie supérieure de la Figure 2.30b, le bras de levier est dans l'état *L*. Cet état correspond à la ligne pointillée supérieure sur la Figure 2.30a. Un état d'oscillation est accessible. Dans la partie centrale de la Figure 2.30b, le bras de levier alterne entre les états *L* et *H*. On voit que la ligne pointillée centrale correspondante sur la Figure 2.30a donne deux états d'oscillation possible pour la même amplitude d'oscillation A_{sp}, ce qui explique les instabilités observées dans la partie centrale de la Figure 2.30b. Finalement, dans la partie inférieure de la Figure 2.30b, la pointe est dans l'état *H*. Un état est accessible, il n'y a donc pas d'instabilité observée.

Ces artefacts témoignent donc de la bimodalité de l'oscillation du bras de levier. Cependant, les causes exactes de cette bimodalité ne sont pas encore parfaitement comprises et sont causées par la non linéarité du système. De plus, l'hystérésis n'est pas

systématiquement observée. Elle semble l'être davantage pour des matériaux rigides ($E >$ 1GPa) et des amplitudes d'oscillation libre A_0 peu élevées.

2.5.4 Analyse et interprétation des résultats au TMAFM: approche énergétique

Résoudre l'équation du mouvement peut donc s'avérer une tâche relativement difficile. Anczykowski et *al.* (1999) et Cleveland et *al.* (1998) ont quant à eux emprunté le chemin complémentaire pour résoudre le problème. Ils ont plutôt analysé l'énergie du système pour en tirer des informations sur l'énergie dissipée et la phase de l'oscillation. En fait, en régime stationnaire, l'énergie fournie au système est égale à l'énergie perdue ou dissipée :

$$E_{In} = E_{Out} \qquad \text{Équation 22}$$

En utilisant la puissance moyenne sur un cycle d'oscillation, on a donc :

$$\overline{P_{In}} = \overline{P_{Out}^{Intrinseque}} + \overline{P_{Out}^{Tip-surface}} \qquad \text{Équation 23}$$

où le terme de gauche est la puissance moyenne sur un cycle fournie au système et le premier terme de droite la puissance dissipée intrinsèque dans le bras de levier et dans l'air. Le deuxième terme de droite est la puissance dissipée par l'interaction entre la pointe et la surface. La puissance moyenne fournie au système est donnée par :

$$\overline{P_{In}} = \frac{1}{2} k_c A_d A \omega \sin\phi \qquad \text{Équation 24}$$

où k_c est la constante de rappel du bras de levier, A_d l'amplitude d'oscillation de la base entraînant le bras de levier, A l'amplitude d'oscillation de la pointe engagée, ω la fréquence d'opération et ϕ le déphasage entre la force d'entraînement et l'oscillation du bras. La puissance moyenne dissipée intrinsèque et par frottement dans l'air est quant à elle donnée par :

$$\overline{P_0} = \frac{\alpha}{2} A^2 \omega^2 \qquad \text{Équation 25}$$

avec la force visqueuse dissipative donnée par :

$$F_{amortissement\ (air+bras)} = \alpha \dot{z} \qquad \text{Équation 26}$$

Sachant que $Q = k_c / \alpha m \omega_0$, on a:

$$\overline{P_{Out}^{Tip-Surface}} = \frac{1}{2} \frac{k_c A^2 \omega}{Q} \left[\frac{Q A_d \sin\phi}{A} - \frac{\omega}{\omega_0} \right] \qquad \text{Équation 27}$$

et, à $\omega = \omega_0$:

$$\overline{P_{Out}^{Tip-Surface}} = \frac{1}{2} \frac{k_c A^2 \omega_0}{Q} \left[\left(\frac{A_0}{A} \right) \sin\phi - 1 \right] \qquad \text{Équation 28}$$

qui est la puissance moyenne sur un cycle dissipée par l'interaction pointe-surface à $\omega = \omega_0$. Il est intéressant de remarquer que pour des forces conservatives ($\overline{P_{Out}^{Tip-Surface}} = 0$), la phase ϕ est constante :

$$\phi = Arc\sin\left(\frac{A}{A_0} \right) \qquad \text{Équation 29}$$

Ce résultat rejoint ceux de Garcia et *al.* (1998), à savoir qu'il y aura un contraste de phase s'il y a dissipation d'énergie. Anczykowski et *al.* (1999) ont effectué des mesures sur du PP et du polyuréthane (PUR) et ont montré que la dissipation visqueuse est approximativement trois fois plus élevée sur le PUR que sur le PP. Garcia et *al.* (1999)

ont quant à eux effectué des mesures sur du graphite (ϕ vs A/A_0) et ont montré une bonne correspondance entre les résultats expérimentaux et les résultats donnés par l'Équation 28. Il est important aussi de constater que cette approche ne donne qu'un résultat global, mais ne permet pas de comprendre les mécanismes sous-jacents à ces résultats.

San Paulo et Garcia (2001) ont aussi utilisé l'approche énergétique, notamment le théorème du viriel, et ont déduit une relation reliant l'amplitude d'oscillation A de la pointe engagée à la force et la puissance dissipée entre la pointe et la surface.

2.5.5 Analyse et interprétation des résultats au TMAFM: approximation harmonique

Comme on le voit donc, il n'est pas évident de prédire les résultats des mesures effectuées au TMAFM. Cependant, est-ils au moins possible de comprendre qualitativement et semi-quantitativement les résultats obtenus en fonction des conditions expérimentale et des propriétés des matériaux? Il a été montré (Rodriguez et Garcia, 2002, Tamayo, 1999) que si le facteur de qualité Q du bras de levier et/ou si la force entre la pointe et la surface est beaucoup plus petite que la force de rappel du bras de levier, les harmoniques d'ordres supérieurs provenant de la modification du mouvement du bras sont d'amplitudes généralement beaucoup plus petites que l'amplitude de l'harmonique originale (on parle d'un ou plusieurs ordres de 10, Figure 2.31).

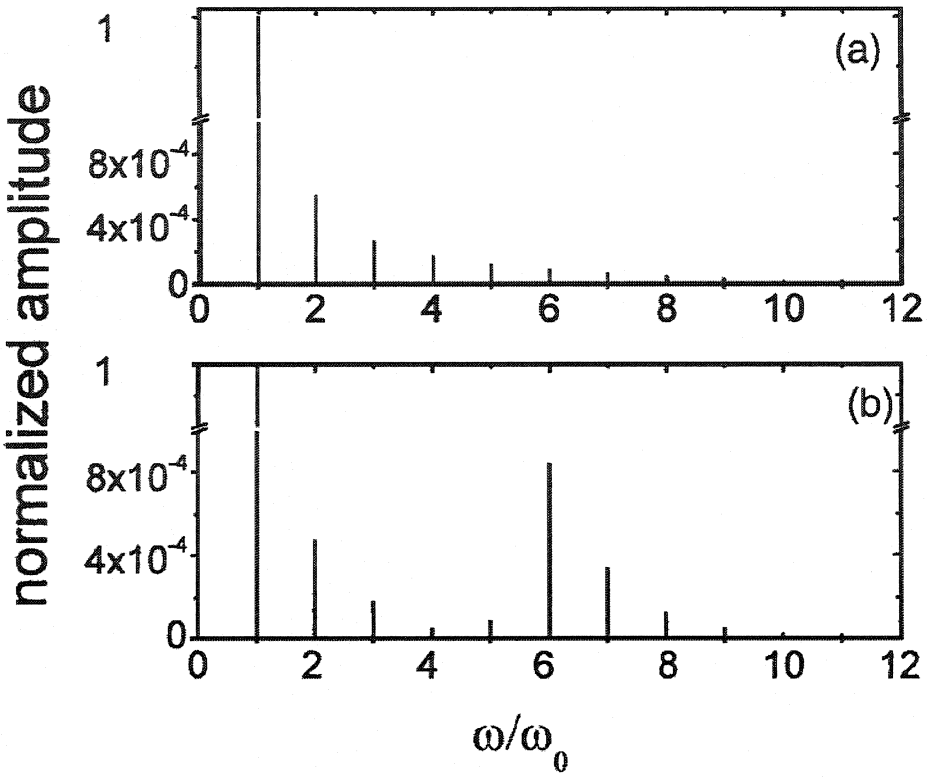


Figure 2.31 : Spectre d'oscillation du bras de levier en interaction avec la surface. Image du haut : modélisation ressort-masse ponctuelle. Image du bas : modélisation du bras de levier (système continu). (Garcia et Pérez, 2002)

Ce résultat permet de considérer le mouvement d'oscillation du bras de levier comme étant pratiquement sinusoïdal, avec une fréquence d'oscillation égale à la fréquence d'entraînement du bras de levier. L'approximation harmonique (Magonov et *al.*, 1997) consiste d'abord à poser l'hypothèse que la force entre la pointe et la surface a pour effet de modifier la constante de rappel du bras de levier. On a alors:

$$\varepsilon = \sum_i {\partial F_i}/{\partial z} \quad \rightarrow \quad k_{eff} = k_c + \varepsilon \qquad \text{Équation 30}$$

où k_c est la constante de rappel intrinsèque du bras de levier, k_{eff} est la constante de rappel effective du bras de levier en interaction avec la surface et ε la correction apportée à la constante intrinsèque du bras à cause des interactions pointe-surface. Il faut considérer cette approximation avec beaucoup de soins, puisque le potentiel de la surface n'est pas nécessairement parabolique et est sans aucun doute beaucoup plus complexe. Cependant, en supposant que cette correction est très petite en comparaison de la constante de rappel originale, on a alors l'approximation harmonique suivante:

$$\omega_0 \rightarrow \omega_{eff} = \omega_0 + \Delta\omega \qquad \text{Équation 31a}$$

$$k_c \rightarrow k_{eff} = k_c + \varepsilon \qquad \text{Équation 31b}$$

et

$$\frac{\varepsilon}{k_c} = \frac{2\Delta\omega}{\omega_0}, \qquad \text{pour } \varepsilon << k_c \qquad \text{Équation 32}$$

Puisque la pointe interagit avec la surface, la phase à ω_0 n'est plus $\pi/2$ mais devient plutôt:

$$\phi(\omega_0) = \frac{\pi}{2} = \arctan\left(\frac{m\omega_0^2}{Q(k_c - m\omega_0^2)}\right) \rightarrow \phi(\omega_0) = \arctan\left(\frac{m\omega_0^2}{Q(k_c + \varepsilon - m\omega_0^2)}\right) \approx \arctan\left(\frac{k_c}{Q\varepsilon}\right)$$

$$\text{pour } \varepsilon << k_c \qquad \text{Équation 33}$$

où l'on suppose que le facteur de qualité reste constant (hypothèse qui n'est pas vérifiée en réalité, on le verra plus tard). Le déphasage devient alors (Équation 15):

$$\Delta\phi_0 = \frac{\pi}{2} - \phi(\omega_0) = \frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{k_c}{Q\varepsilon}\right) \approx \frac{Q\varepsilon}{k_c} \qquad \text{Équation 34}$$

Suivant ce dernier résultat, on voit donc que le déphasage obtenu sera négatif si la force résultante moyenne sur la pointe est attractive ($\varepsilon < 0$) ou positif si la force résultante moyenne sur la pointe est répulsive ($\varepsilon > 0$).

2.5.5.1 Effet de l'élasticité et de l'aire de contact

Suivant la théorie développée par Hertz, lorsque la pointe est en contact avec la surface, on peut relier ε (positif dans le cas de la force répulsive reliée à la déformation de la surface) à la rigidité S du matériau :

$$S = \frac{\partial F}{\partial(\delta)} = \mu a E^* \qquad \text{Équation 35}$$

où δ est la profondeur de déformation de la surface, a le rayon de l'aire circulaire de contact à la surface, E^* le module d'élasticité effectif (égal au module de la surface dans le cas où la pointe est beaucoup plus dure que la surface) et μ un nombre entre 1.9 et 2.4. En supposant que $S \sim \varepsilon$ (et que l'on est dans un régime répulsif), on a donc:

$$\varepsilon \approx \langle S \rangle = \mu a E^* \quad \text{et} \qquad \Delta\phi_0 \approx \frac{Q\langle S \rangle}{k_c} = \varepsilon \langle a \rangle E^* \left(\frac{Q}{k_c} \right) \qquad \text{Équation 36}$$

où $\langle S \rangle$ est la rigidité moyenne sur un cycle et $\langle a \rangle$ le rayon de contact pointe-surface moyen sur un cycle. Le déphasage, d'après le résultat ci-dessus, est donc fonction de l'aire de contact moyenne et du module élastique du matériau. Magonov et *al.* (1997) ont étudié au TMAFM pour différentes amplitudes A_0 et ratios r_{sp} des surfaces de silicium et de saphir (E > 1GPa), de polyéthylène haute et basse densité (PEHD et PEBD) et de poly(diéthyl-siloxane) PDMS (E < 1GPa). Pour les surfaces dures, les déphasages mesurés sont positifs, indiquant une interaction en moyenne répulsive ($\varepsilon > 0$). De plus, le déphasage augmente en général avec la diminution du ratio r_{sp} (le contact entre la pointe et la surface est plus fort) (Figure 2.32a).

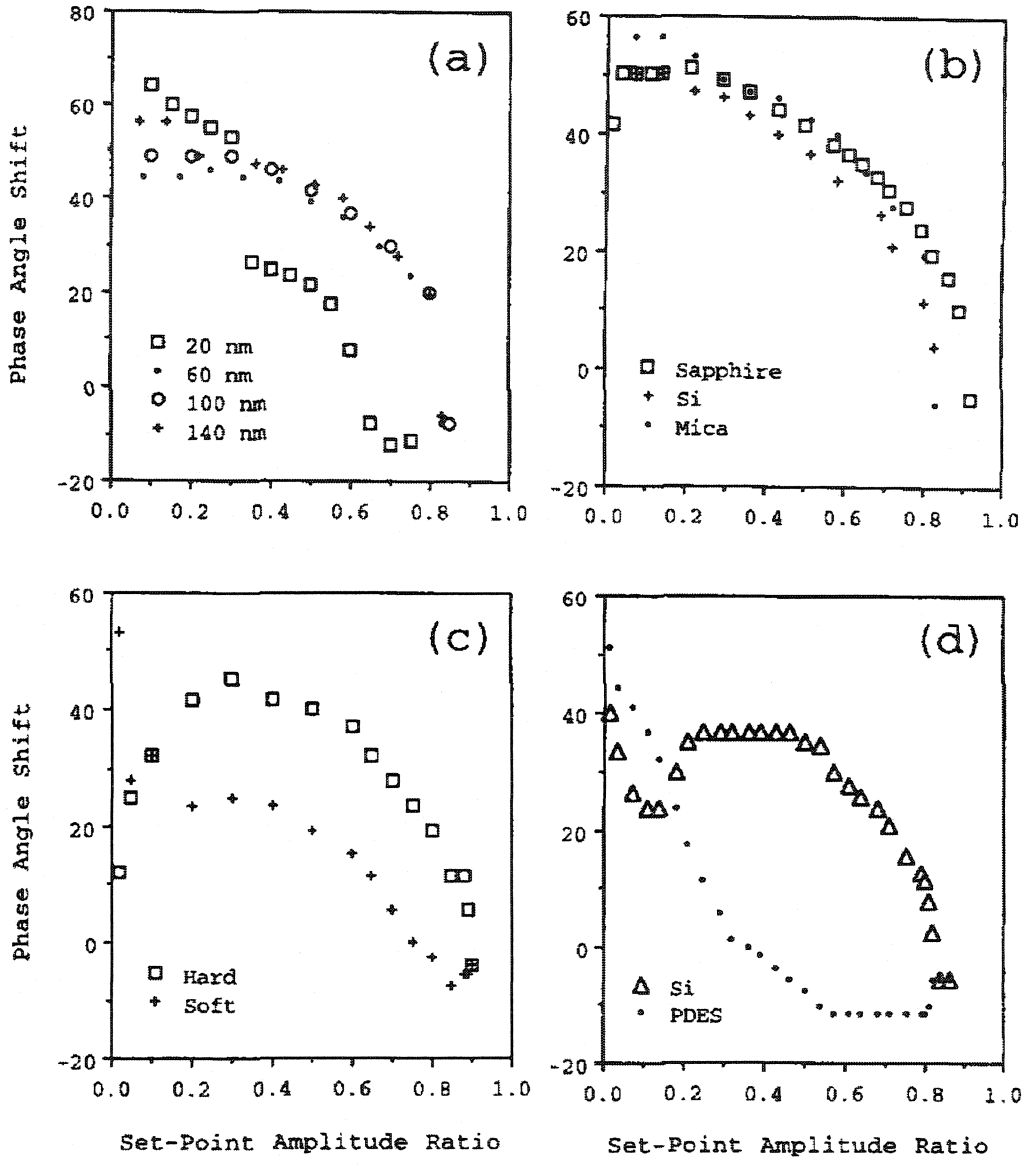


Figure 2.32 : Graphiques du déphasage $\Delta\phi_0$ en fonction de r_{sp} pour différentes amplitudes A_0 pour a) Mica; b) Mica, Si et Saphir avec A_0 = 140nm; c) Polyéthylènes haute densité (carrés) et basse densité (points noirs) à A_0 = 100nm et d) Poly(diéthyl-siloxane) et Si à A_0 = 140nm. (Magonov et *al.*, 1997)

Cette augmentation est probablement le résultat des forces de répulsion mécanique. Pour les surfaces moins dures, les résultats sont plus complexes. Au départ, on observe en général un déphasage négatif (résultat d'une force moyenne attractive $\varepsilon < 0$). Puis, à r_{sp} situé entre 0.2 et 0.8, la surface la plus dure produit le déphasage le plus élevé. Ce résultat est probablement du au module E plus élevé (voir Équation 36). Finalement, entre 0 et 0.2, la surface la moins dure présente un déphasage plus élevé. Ce résultat est probablement du à une aire de contact plus élevée puisque le matériau le plus mou est plus déformable (Équation 36). Cette inversion de contraste est observée pour un mélange PEHD (dur)/PEBD (mou) et PDES sur Si (Figure 2.32c et d).

Ces résultats semblent a priori aller à l'encontre du résultat obtenu par Garcia et *al.* (1998), qui stipulait que le déphasage n'est pas fonction de l'élasticité seule. Cependant, si on analyse bien la formule, on voit que pour deux matériaux avec des modules $E_1 < E_2$, on a des déformations de la surface δ telles que $\delta_1 > \delta_2$ (RÉF). Selon Garcia et *al.* (1998), les effets combinés de ces deux facteurs s'annulent pour donner un déphasage constant. Cette hypothèse est cependant encore discutée et n'est pas encore totalement prouvée. De plus, on néglige totalement ici l'effet de la dissipation de l'énergie via les effets visqueux et l'hystérésis de l'énergie de surface.

2.5.5.2 Effet de la dissipation d'énergie

Les équations développées ci-dessus ne tiennent pas compte de la modification du facteur de qualité Q de la pointe lorsque celle-ci est en contact avec la surface. Alors que la formule dérivée ci-dessus est reliée aux propriétés élastiques des matériaux, le facteur de qualité est quant à lui relié à l'énergie dissipée lors de l'oscillation du bras de levier. La dissipation de l'énergie via l'interaction entre la pointe et la surface entraîne donc une diminution du facteur de qualité Q. Ce dernier passe de Q à Q_{eff}. Cette énergie dissipée peut être intrinsèque (dissipée dans le bras de levier lors de l'oscillation), elle peut être dissipée dans l'air par le frottement (effet visqueux) ou dissipée dans le matériau par des processus inélastiques. Whangbo et *al.* (1998) ont postulé que puisque le facteur de qualité passe de Q à Q_{eff} lorsque la pointe interagit avec la surface, l'Équation 33 devient :

$$\Delta\phi_0 = \left(\frac{\pi}{2} - Arc\tan\left\{ \frac{\omega_0}{2Q_{eff}\Delta\omega} \right\} \right) \approx \frac{2Q_{eff}\Delta\omega}{\omega_0} \qquad \text{Équation 37}$$

Cette équation permet de relier le déphasage à deux quantités : la variation de la fréquence de résonance (liée à la variation de la constante de rappel du bras) et la variation du facteur de qualité du bras (liée aux pertes d'énergie lors de l'oscillation). Whangbo et al. (1998) ont défini $W_{dissipée}^{eff}$ comme étant la combinaison des pertes visqueuses dans l'air $W_{dissipée}^{visqueux}$ et des pertes provenant de l'interaction de la pointe avec la surface $W_{dissipée}^{Tip-surface}$. On a dans ce cas :

$$W_{dissipée}^{eff} = W_{dissipée}^{visqueux} + W_{dissipée}^{Tip-surface} \qquad \text{Équation 38}$$

En supposant que les pertes visqueuses dans l'air ne changent pas lorsque le bras de levier s'engage sur la surface (un modèle qu'il est ensuite possible de raffiner), la puissance dissipée par frottement visqueux dans l'air est :

$$W_{dissipée}^{visqueux} = \frac{2\pi}{Q}\sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}\, W_0 \approx \frac{2\pi W_0}{Q} \quad (Q \rangle\rangle 1) \qquad \text{Équation 39}$$

où $W_{dissipée}^{visqueux}$ est la dissipation visqueuse du bras dans le milieu, Q est le facteur de qualité en oscillation libre et W_0 l'énergie cinétique maximum en oscillation libre. Cette énergie maximum est donnée par :

$$W_0 = \frac{k_c A_0^2}{2} \qquad \text{Équation 40}$$

On peut déterminer Q_{eff} soit à partir de l'Équation 37, soit directement à partir des balayages en fréquences. Le facteur de qualité est égal à la fréquence de résonance effective divisée par la largeur à la mi-hauteur du pic d'amplitude (Équation 14) :

$$Q_{eff} \approx \frac{\omega_{eff}}{\Delta\omega_{mi-hauteur}} \qquad \text{Équation 41}$$

En se basant sur l'Équation 39, on peut relier le facteur de qualité Q_{eff} à l'énergie dissipée W_{eff} par :

$$Q_{eff} = \frac{2\pi W_0}{W_{eff}} \qquad \text{Équation 42}$$

En connaissant Q_{eff} (deux façon de le calculer, par les Équations 37 et 41), Q (Équation 14) et W_0 (par l'Équation 40), on peut par la suite déterminer l'énergie dissipée par l'interaction pointe-surface $W_{dissipée}^{Tip-surface}$. Il faut tout d'abord utiliser l'Équation 42 pour trouver $W_{dissipée}^{eff}$, puis l'Équation 39 pour déterminer $W_{dissipée}^{visqueux}$ et finalement l'équation 38 pour déterminer $W_{dissipée}^{Tip-surface}$. Whangbo et *al.* (1998) ont effectué des tests sur du poly(diméthyle-siloxane) (PDMS) et ont montré que les deux méthodes de calcul de Q_{eff} donne des résultats semblables, avec une certaine divergence dans la zone d'interaction où les forces attractives et répulsives agissent simultanément sur la pointe. D'autres travaux (Delineau et *al.*, 2000) montrent que l'approximation harmonique permet de bien expliquer qualitativement et quantitativement les résultats obtenus dans certaines conditions : 1) lorsqu'il n'y a pas de troncature des spectres de A vs ω (courbes de balayage en fréquences) et 2) lorsqu'il n'y a pas d'hystérésis observé dans les courbes de balayage en fréquences (on observe seulement un état d'oscillation). Il en résulte une très bonne correspondance entre le déphasage mesuré expérimentalement et l'Équation 37 (Figure 2.33, relation linéaire de pente unitaire approximativement), de même qu'une

relation pratiquement linéaire et entre le déphasage $\Delta\phi_0$ vs l'énergie dissipée entre la pointe et la surface $W_{dissipée}^{Tip-surface}$ (Delineau et *al.*, 2000).

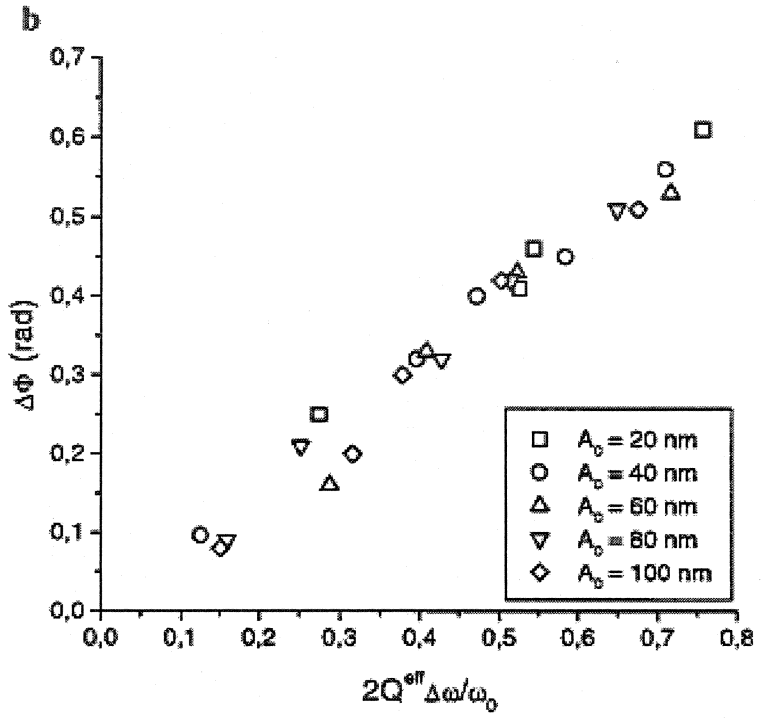


Figure 2.33 : Déphasage expérimental $\Delta\phi_0$ vs Équation 37 sur un échantillon de PDMS, pente = 0.81 (Bar et *al.*, 1998).

Il est important de souligner que les conditions expérimentales ont un effet significatif sur les courbes obtenues, notamment la forme de la pointe (Bar et *al.*, 1999). Une pointe fine bien pointue (petit rayon de courbure) est plus susceptible aux forces répulsives (et donc présente un déphasage positif). À l'inverse, une pointe ayant un grand rayon de courbure (abîmée) sera plus susceptible aux forces attractives et présentera donc un déphasage négatif.

Dans le cas où les courbes obtenues expérimentalement présentent des troncatures ou des phénomènes d'hystérésis, l'approximation harmonique donne des résultats quantitatifs

moins précis. Cependant, elle peut quand même permettre d'expliquer qualitativement l'allure générale des courbes obtenues (Bar et *al.*, 1998), notamment l'instabilité dans certains cas des images formées. L'approximation harmonique ne tient que pour une faible interaction entre la pointe et la surface, ce qui n'est probablement pas toujours le cas lors des manipulations, surtout lorsque l'amplitude d'oscillation A_0 est relativement élevée et le ratio A_{sp}/A_0 de moyen à faible (moins de 0.8).

2.6 Microscopie à force atomique appliquée aux mélanges de polymères

2.6.1 Application sur les films minces

Les couches minces de polymère, déposées sur un substrat plan par évaporation d'un solvant dans lequel est dissout un ou des polymères, sont des systèmes très bien adaptées pour des études au TMAFM. La raison principale est la possibilité d'avoir des surfaces très planes. De plus, aucune préparation particulière de la surface des échantillons n'est nécessaire, ce qui évite l'apparition de certains artefacts (rayures, décollement entre les phases, etc.). Combiné à l'imagerie par contraste de phase, cette technique s'est montrée particulièrement efficace pour observer les structures microscopiques et nanométriques des mélanges de polymères. Ces systèmes ont de plus permis de vérifier la validité des modèles théoriques développés ci-dessus.

Les travaux de Magonov et *al.* (1997), de même que ceux de Mclean et Sauer (1997), ont montré que l'interprétation des images topographiques au TMAFM peut être délicate, Elle demande une attention particulière afin de distinguer la vraie topographie par rapport aux artefacts qui peuvent être induits. Magonov et *al.* (1997) ont étudié un copolymère triblocs styrène-butadiène-styrène SBS. À r_{sp} élevé (« tapping » faible), les images obtenues montrent que les blocs de PS forment des structures filiformes ou lamellaires plus élevée par rapport aux blocs butadiène. En supposant que l'interaction entre la pointe et la surface est minimale à r_{sp} élevé, il est probable que les images acquises reflètent la topographie réelle de la surface. À r_{sp} faible (« tapping » fort), ils ont observé une inversion de contraste topographique. Ils ont expliqué le phénomène par une plus grande

interaction de la pointe avec le butadiène. À « tapping » fort, la pointe indente davantage la phase butadiène B et interagit davantage avec celle-ci. Ceci a pour effet de diminuer davantage l'amplitude d'oscillation dans la phase butadiène. Cette diminution est compensée par un éloignement de la pointe par rapport à la surface (z_c augmente), ce qui provoque l'inversion de contraste sur les images topographiques.

De leur côté, Mclean et Sauer (1997) ont étudié trois triblocs différents, dont un styrène-éthylène/butylène-styrène SEBS (Figure 2.34).

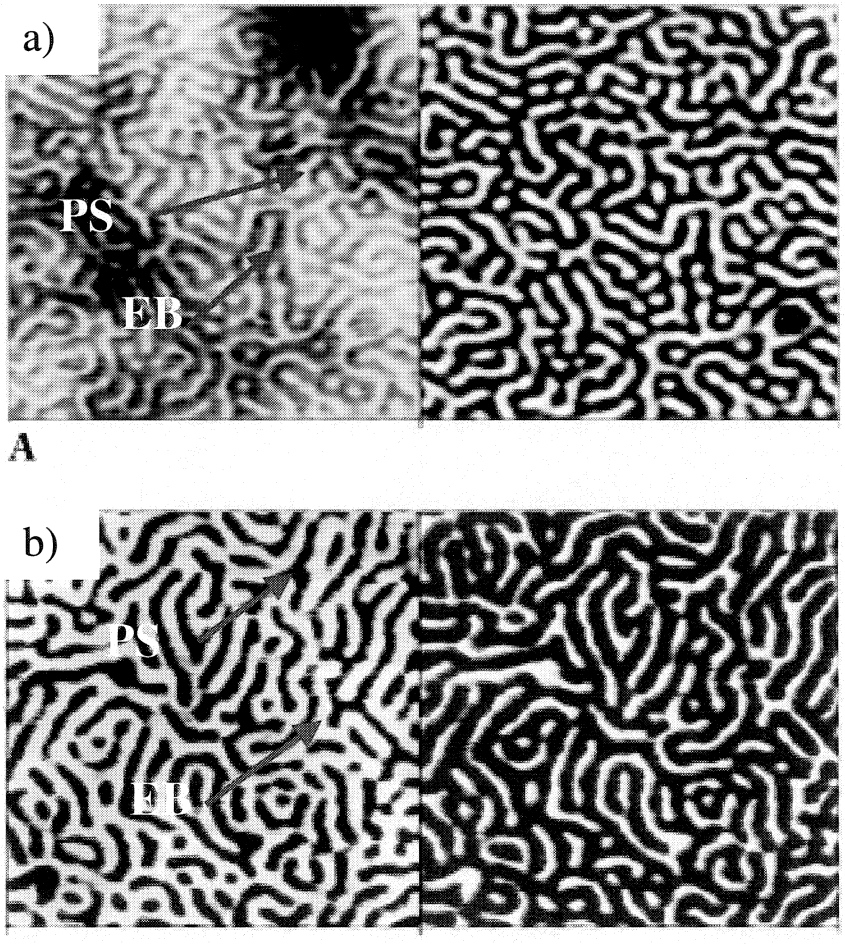


Figure 2.34 : Copolymère tribloc styrène-éthylène/butylène-styrène SEBS, a) « Tapping » modéré et b) « Tapping » fort. (Topographie = gauche, phase = droite). Images : 500nm X 500nm (Mclean et Sauer, 1997)

Pour un « tapping » modéré (Figure 2.34a), les résultats de Mclean et Sauer sont en accord avec ceux obtenus antérieurement par Motomatsu et *al.* (1997), à savoir que les régions plus élevées topographiquement correspondent aux blocs de styrène, plus rigides. Cependant, à « tapping » fort, ils ont observé une inversion du contraste topographique, c'est-à-dire que les régions élevées sont devenues les régions basses (les blocs styrène deviennent plus bas topographiquement) et les régions basses plus élevées (les blocs éthylène-butylène deviennent plus haut topographiquement) (Figure 2.34b). L'explication qu'ils ont apportée à ces observations s'apparente à celle apportée par Magonov et *al.* (1997).

Bar et *al.* (1997 et 1998) ont publié une série d'articles intéressants sur les phénomènes d'inversions de contrastes topographique et de phase. Ils ont étudié un mélange binaire de poly(éthène-*co*-styrène) (PES) et de poly(2,6-diméthyle-1,4-phénylène oxyde) (PPO) se présentant sous la forme d'une matrice de PES entourant des domaines circulaires de PPO (Figure 2.36). Pour déterminer la nature des domaines, ils ont utilisé des courbes de force. La courbe de force qui a la pente la plus élevée dans la région répulsive (du à l'indentation mécanique, reliée à la force de répulsion élastique) correspond au PPO, puisque celui-ci est beaucoup plus rigide que le PES à température ambiante. Pour comprendre les phénomènes d'inversion de contraste, ils ont étudié la surface PES/PPO avec trois amplitudes d'oscillation libre A_0 (15, 45 et 75nm) et trois ratios r_{sp} distincts (0.8, 0.4, 0.1). Ils ont de cette façon obtenu une série d'images topographiques et de phases (Figure 2.35).

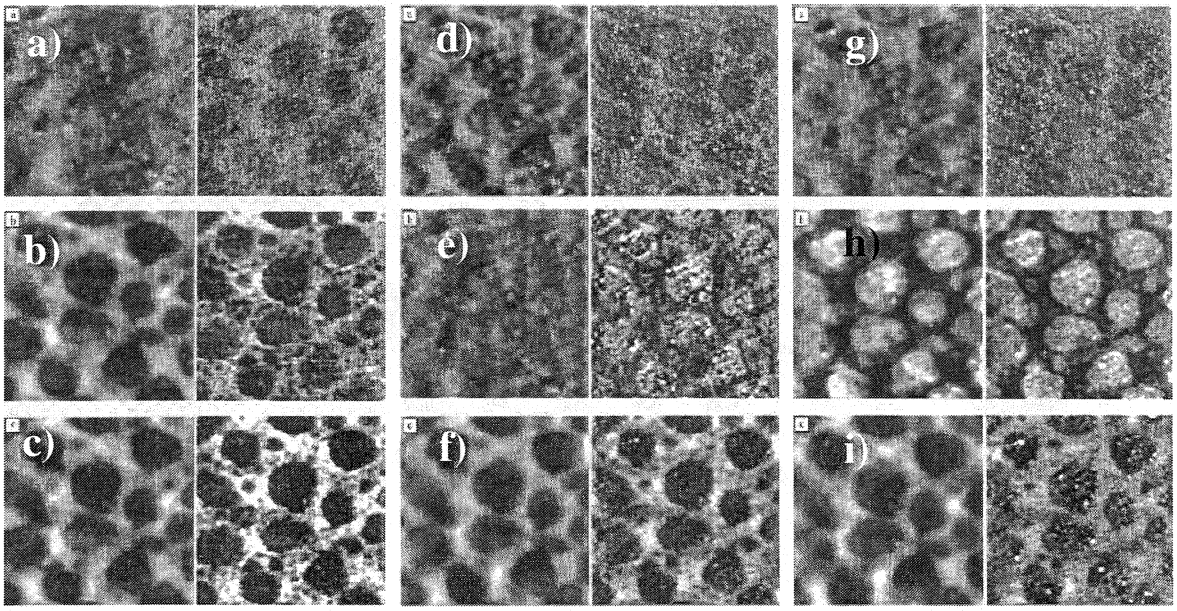


Figure 2.35 : Images topographiques (gauche) et de phases (droite) sur mélange PES/PPO pour a) A_0 = 15nm et r_{sp} = 0.8, b) A_0 = 15nm et r_{sp} = 0.4, c) A_0 = 15nm et r_{sp} = 0.2, d) A_0 = 45nm et r_{sp} = 0.8, e) A_0 = 45nm et r_{sp} = 0.4, f) A_0 = 45nm et r_{sp} = 0.1, g) A_0 = 75nm et r_{sp} = 0.85, h) A_0 = 75nm et r_{sp} = 0.4, i) A_0 = 75nm et r_{sp} = 0.1. Domaines circulaires : PPO, matrice : PES. La dimension des images est de 1.8µm x 1.8µm. (Bar et *al.*, 1997)

Dans certains cas, notamment pour A_0 = 75nm, on observe deux inversions de contraste topographique. Il en va de même pour la phase. L'interaction entre la pointe et la surface est donc complexe, notamment pour des matériaux relativement mous comme les polymères. Raghavan et *al.* (2000) ont conduit des études similaires sur des mélanges de PMMA/PB. De la même façon, ils ont observé des inversions de contrastes topographique et de phase. De façon générale, pour une amplitude A_0 élevée et un ratio r_{sp} élevé (« tapping » léger), on obtient probablement une représentation plus réaliste de la topographie (on minimise ainsi l'interaction entre la pointe et la surface). Pour une amplitude d'oscillation A_0 élevée et un ratio r_{sp} modéré (de 0.4 à 0.7), l'interaction entre la pointe et la surface semble dominée par la rigidité du matériau. Le matériau le plus

rigide donne une topographie et un déphasage plus élevé (Équation 35). Pour une amplitude d'oscillation A_0 élevée et un ratio r_{sp} faible (de l'ordre de 0.1), l'interaction entre la pointe et la surface semble dominée par l'aire de contact entre la pointe et le matériau. Dans ce cas, l'Équation 35 laisse présager un déphasage plus élevé dans le cas des matériaux moins rigide, ce qui peut expliquer les inversions observées lorsque l'on passe d'un « tapping » moyen à un « tapping » fort. L'inversion de contraste observée lorsque l'on passe d'un « tapping » léger à moyen peut être le résultat d'une transition entre une force moyenne attractive à une force moyenne répulsive.

Peu d'articles ont cependant porté sur l'analyse de mélanges ternaires par l'utilisation du AFM. Walheim et *al.* (1999) ont étudié des films ternaires de PS/PMMA/poly(2-vinylpyridine) (PVP) pour une variété de compositions. Utilisant le AFM en mode contact, ils ont montré que le PMMA se place entre le PS et le PVP, de façon à minimiser l'énergie libre interfaciale. Ils ont de plus montré que la morphologie finale est fonction de la composition relative des constituants et de la polarité de la surface, de façon à minimiser l'énergie libre interfaciale encore une fois. En effet, une surface non polaire donne un film de structure bidimensionnelle (dans le plan), alors qu'une surface polaire donne une structure tridimensionnelle. Cyganik et *al.* (2002) ont quant à eux étudié des mélanges ternaire de polystyrène deutéré dPS/PMMA/PVP de fractions massiques 2 :1 :2 à l'aide des modes contact (AFM) et latéral (LFM) (Figure 2.36).

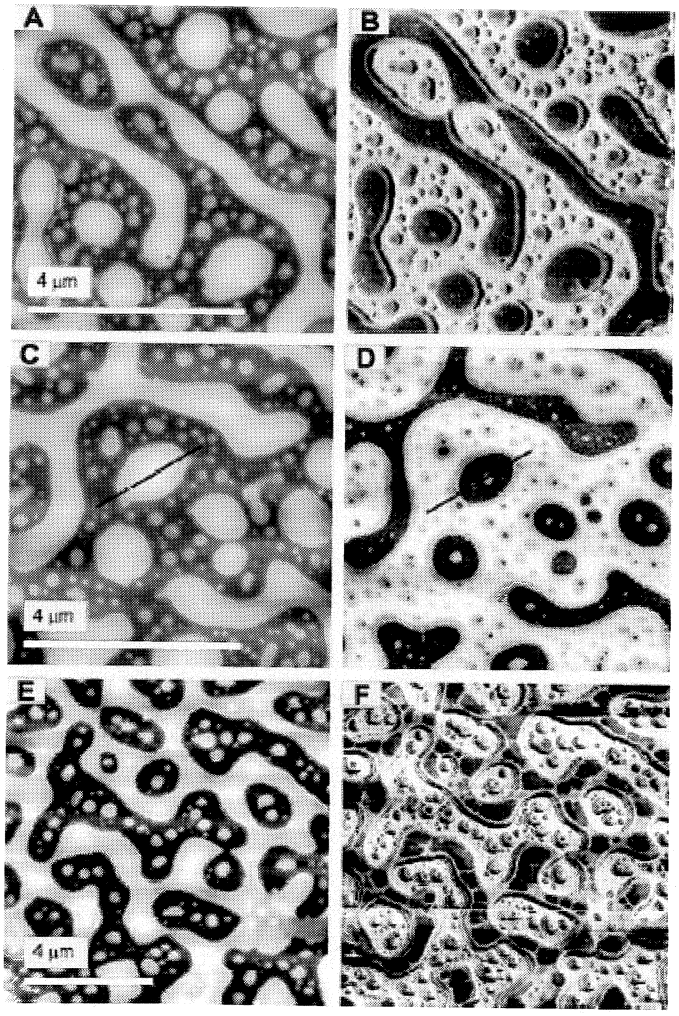


Figure 2.36: Films minces de PS/PMMA/PVP 2 :1 :2. AFM : A, C, E. LFM : B, D, F. Concentration des solutions en contenu total de polymère : 6 mg/ml (A, B), 7 mg/ml (C, D), 9 mg/ml (E, F). (Cyganik et *al.*, 2002)

Ce dernier mode est relié à l'adhésion entre la pointe et la surface, et donc à la nature du matériau étudié. Il s'agit donc d'une méthode susceptible de fournir des informations chimiques sur une surface hétérogène. Ils ont obtenus des résultats semblables à ceux de Walheim et *al.* (1999), à savoir que le PMMA se situe entre le dPS et le PVP.

2.6.2 Application sur les mélanges à structure tridimensionnelle

En complément aux études sur les films minces, il y a également eu des travaux portant sur l'étude de mélanges de polymères immiscibles à structure tridimensionnelle (structure dans un volume) et analysés au AFM. On compte parmi ces mélanges ceux préparés par voie fondue dans un mélangeur interne ou une extrudeuse. Dans ce cas, en plus de l'analyse au AFM, une étape de préparation de l'échantillon est nécessaire pour obtenir une surface relativement plane. En général, la microtomie ou l'ultramicrotomie (cryogénique ou non, dépendamment des mélanges) est utilisée pour préparer la surface. Dans ce cas, certaines difficultés de préparation peuvent venir gêner l'utilisation du AFM. Au nombre de celles-ci, on compte notamment la déformation des matériaux, la rugosité tout de même significative (de l'ordre de quelques centaines de nm dans certains cas) et le décollement des phases aux interfaces. C'est pourquoi les études de mélanges de polymères préparés par voie fondue ont été limitées jusqu'à maintenant.

Quelques articles ont notamment porté sur l'études des mélanges de polypropylène avec un autre polymère immiscible mais compatible (offrant donc une bonne adhésion à l'interface) (Labardi et *al.*, 1996, Nysten et *al.*, 1995, Swaminathan et Marr, 2000, Thomann et *al.*, 1998, Tomasetti et *al.*, 1998), ou sur la structure de copolymères à base de polypropylène présentant une structure complexe hétérogène (Tanem et *al.*, 2003). On distingue généralement très bien la microstructure des différentes phases (de l'ordre du micron ou de quelques centaines de nanomètres) (Figure 2.37). Cependant, on observe aussi une rugosité relativement importante qui gêne en partie l'étude de la nanostructure.

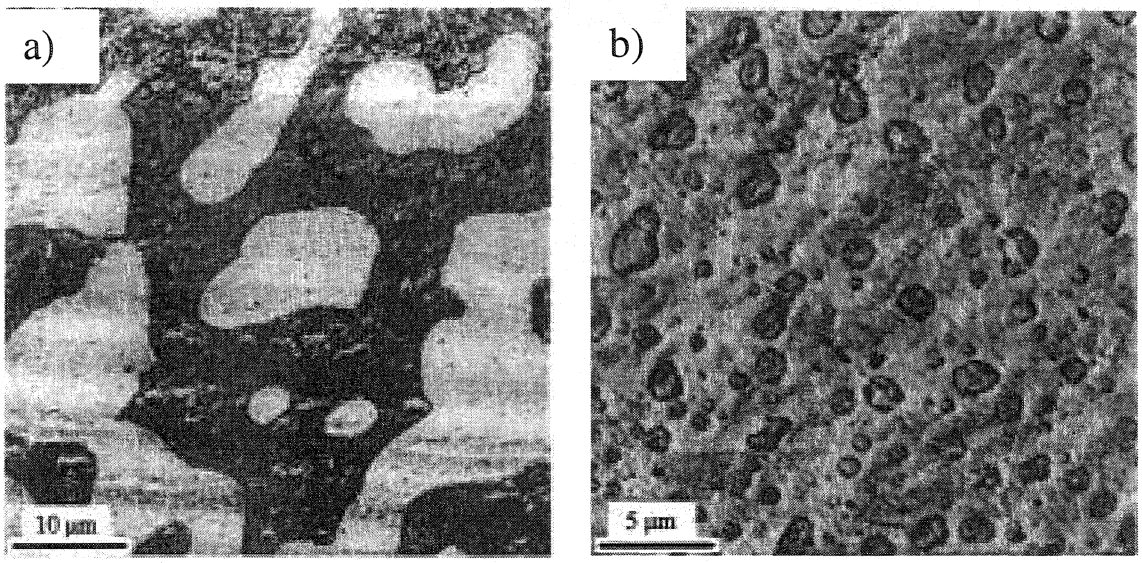


Figure 2.37 : Morphologie de mélanges polypropylène isotactique/poly(éthène-*co*-1-butène) (i-PP/PEB) : a) i-PP/PEB52 (52% de 1-butène) et b) i-PP/PEB70 (70% de 1-butène). Les surfaces ont été préparées par microtomie. (Thomann et *al.*, 1998)

Galuska et *al.* (1997) ont étudié une variété de mélanges immiscibles avec des échantillons préparés au microtome. Il ont employé un AFM à modulation de force (mode dynamique qui permet d'obtenir des informations sur les propriétés mécaniques, et donc un contraste chimique). Ils ont entre autre étudié des mélanges polypropylène/éthylène-propylène (PP/EP) et polypropylène/éthène-propène-diène (PP/EPDM) avec différents taux de réticulation de l'EPDM, chose qui est impossible à observer traditionnellement avec le MEB où le MET. Dans ce dernier cas, on distingue différentes régions à la surface. Le contraste pourrait être relié aux différences de propriétés mécaniques (Figure 2.38).

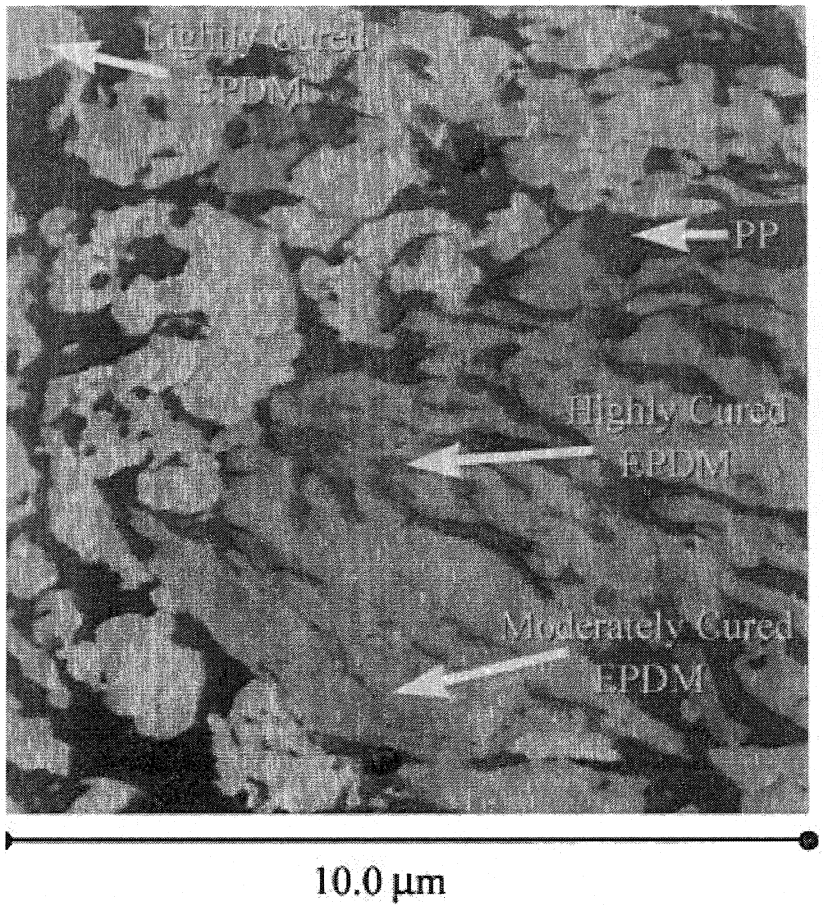


Figure 2.38 : Mélange 30%PP/70%EPDM contenant des domaines distincts de EPDM avec différentes densités de réticulation. (Galuska et *al.*, 1997)

Pfau et *al.* (1999) ont aussi utilisé la modulation de force pour étudier divers mélanges, dont le polystyrène à impact élevé (HIPS). Ce dernier est fort intéressant puisqu'il présente une morphologie cœur/peau de polybutadiène (peau) autour d'un cœur de PS (Figure 2.39).

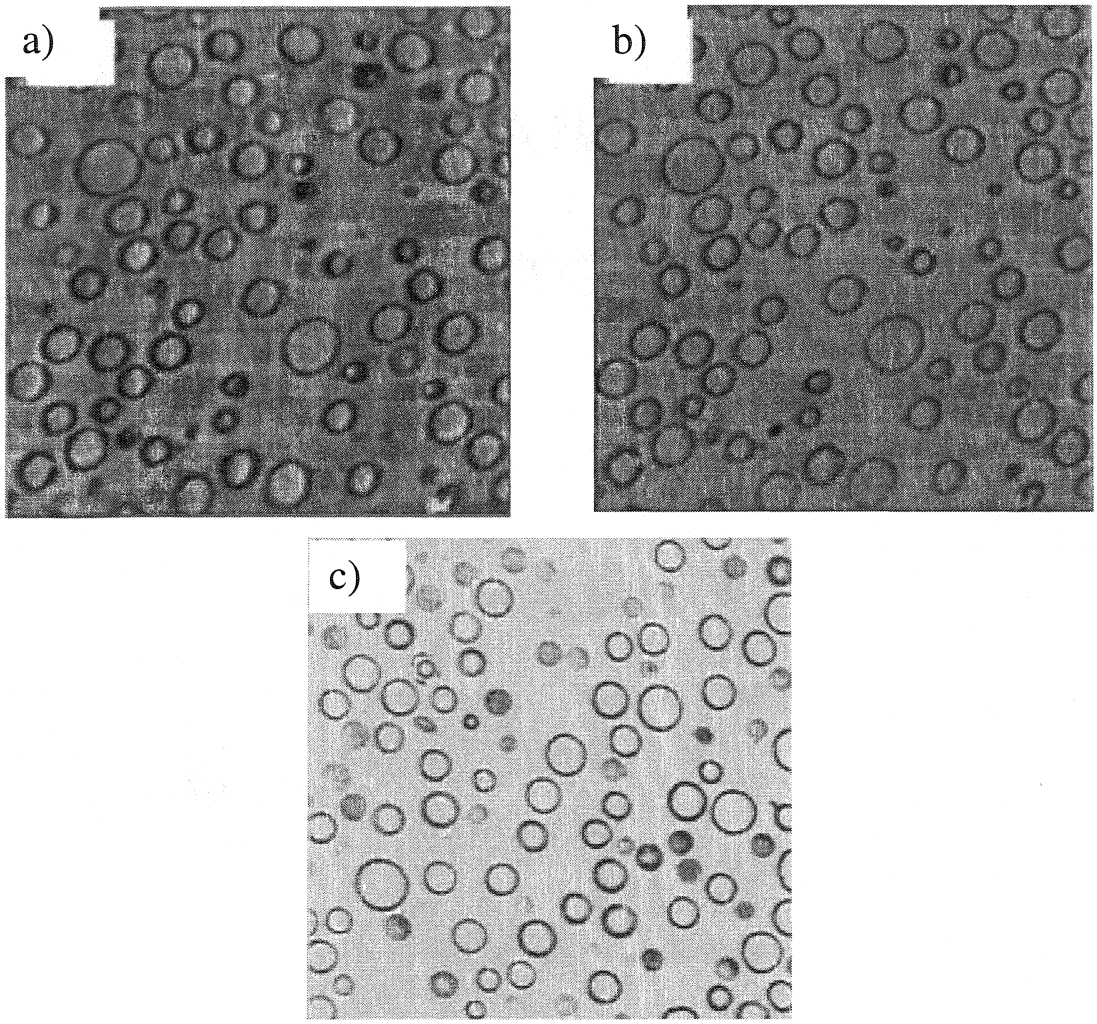


Figure 2.39 : Morphologie du HIPS, a) Contraste topographique au TMAFM et b) Contraste de phase au TMAFM, c) MET avec marquage au OsO_4. Images : 4µm X 4µm. (Pfau et *al.*, 1999)

Ils ont de plus montré que les résultats des études morphologiques au AFM correspondaient à ceux obtenus au MET, mais ils n'ont pas poussé leurs analyses plus loin vers la nanostructure. Finalement, Tomova et Radusch (2003) ont étudié des mélanges ternaires réactifs de polyamide-6 (PA-6)/polyamide-66 (PA-66) avec un élastomère (les copolymères éthane-propène-diène ou éthène-octène greffés avec des groupements d'anhydride maléique) et des mélanges PA-6/élastomère et PA-

66/élastomère. Les mélanges réactifs ont donné lieu à des morphologies complexes pouvant être expliquées avec les coefficients d'étalement (voir section 2.4.2).

Comme on le voit, peu de mélanges ont fait l'objet d'études via la microscopie à force atomique. La rugosité de la surface, la déformation des matériaux et le décollement des interfaces après la microtomie induisent des artefacts importants qui empêchent dans plusieurs cas l'étude de la microstructure et de la nanostructure. Il faudra donc trouver une méthode de préparation des échantillons alternative qui règlera ces inconvénients si l'on veut que la microscopie à force atomique deviennent une méthode fiable pour analyser la structure dans les mélanges de polymères préparés par voie fondue.

2.7 Faisceau ionique focalisé

2.7.1 Préparation d'une surface au FIB pour une analyse au AFM

La microtomie n'est donc pas un outil des plus efficace pour préparer des surfaces à analyser au AFM. La rugosité importante, les déformations mécaniques et le décollement aux interfaces sont des défauts induits par la microtomie qui à leur tour produisent des artefacts lors de l'imagerie au AFM. Le faisceau ionique focalisé (en anglais "Focused Ion Beam" ou FIB) est un outil relativement récent qui pourrait permettre de régler ces problèmes. Il s'agit d'un processus physique durant lequel une surface est balayée par un faisceau d'ions. Les ions, en entrant en collision avec la surface, enlèvent graduellement des couches très fines de matériaux, à la manière d'un sablage au jet de sable. Contrairement à la microtomie, cette technique n'induit pas de contraintes mécaniques sur la surface à analyser, laissant entrevoir la possibilité de préparer des surfaces sans déformations mécaniques et décollements aux interfaces.

Récemment, Ebel et *al.* (1998) ont employé une méthode originale pour analyser la microstructure d'hétérojonctions bipolaires GaAs/AlGaAs et GaAs/InGaP. Afin d'éviter des déformations mécaniques et des bris de la surface des échantillons destinés à être analysés au AFM, ils ont utilisé un faisceau ionique focalisé (FIB, de l'anglais « Focused Ion Beam ») pour préparer une surface lisse (Figure 2.40).

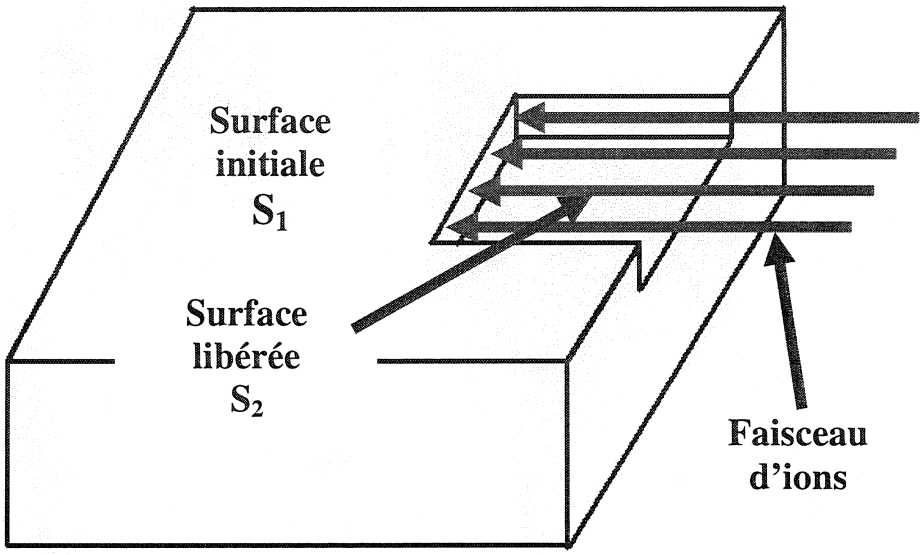


Figure 2.40 : Préparation d'une surface par faisceau ionique focalisé (FIB) pour une étude au AFM selon la méthode d'Ebel et *al.* (1998).

La méthode développée par Ebel et *al.* est relativement simple. Le faisceau ionique balaye une surface de dimensions définies par l'usager au début de l'expérience, de telle sorte que l'un des côtés de la fenêtre correspond à la surface initiale S_1 de l'échantillon. Le faisceau enlève graduellement des couches de matériaux et libère la surface lisse S_2 qui servira de surface d'analyse au AFM (Figure 2.41).

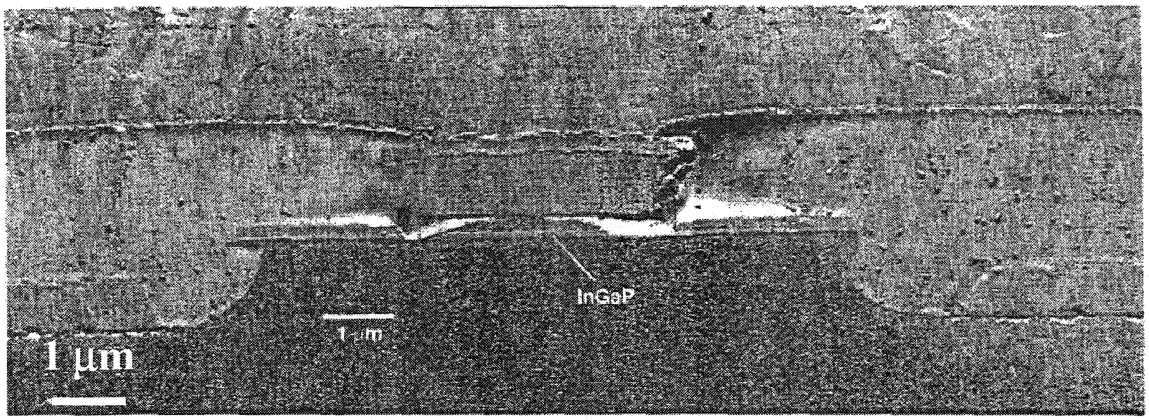


Figure 2.41 : Image AFM en topographie d'une surface GaAs/InGaP après préparation au FIB. L'échelle verticale est de 5nm. (Ebel et *al.*, 1998)

De cette façon, Ebel et *al.* ont obtenu une surface extrêmement lisse et ont pu observer la microstructure de leurs transistors. Le contraste topographique relève du fait que le taux de gravure est fonction de la nature des matériaux. Le contraste topographique permet donc d'observer des matériaux de natures chimiques différentes. Pour bien comprendre ce qui se produit, il est alors pertinent de se pencher sur le fonctionnement du FIB et sur l'effet du FIB sur les polymères.

2.7.2 Description générale de l'appareil

Le faisceau ionique focalisé est en fait un faisceau d'ions accélérés qui balaye une surface extrêmement petite, mais variable selon les paramètres choisis. Il est généralement utilisé dans un ou les buts suivants: 1) imagerie de la surface par microscopie ionique (de façon semblable au MEB) et 2) découper de façon très précise (à l'ordre de quelques dizaines de nm) des pièces microscopiques de matériaux dans le but de créer des motifs précis ou d'effectuer des analyses de microstructures (notamment au MET en découpant des lames minces). Il s'agit d'un outil récent qui permet notamment d'éviter en bonne partie les problèmes de préparation avec l'ultramicrotomie.

Le FIB comporte trois composantes principales: 1) la source liquide d'ions métalliques (en anglais "liquid metal ion source" ou LMIS) et les lentilles électromagnétiques, 2) le

système de pompes servant à maintenir le vide et 3) le système de contrôle électronique et de traitement d'image. On s'attardera sur la première composante, soit la LMIS et les lentilles, puisqu'elles forment le coeur de l'appareil.

Les ions métalliques sont émis à partir d'une source de métal liquide. En général, c'est le gallium Ga qui fait office de métal utilisé puisqu'il est liquide à température ambiante. Le gallium liquide est contenu dans un réservoir (Figure 2.42). Mis à part le réservoir, le système de base comporte notamment un fil électrique chauffant relié au réservoir, un émetteur à champs d'ions à un potentiel V_1, l'ouverture de contrôle de la source à un potentiel V_2, le premier système de lentilles à un potentiel V_3 et les lentilles asymétriques à un potentiel V_4 (Figure 2.42).

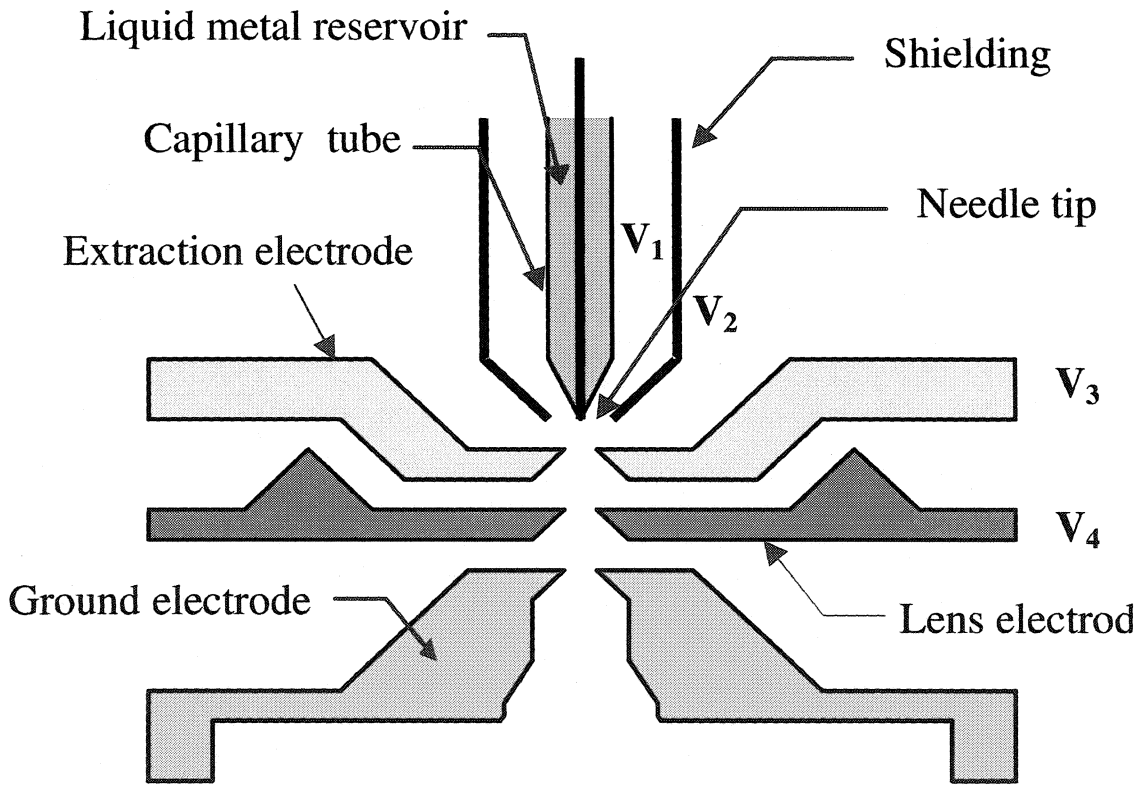


Figure 2.42: Dispositif de l'émetteur à champs et de l'obtention du faisceau. (Tseng, 2004)

Le faisceau d'ions est produit à l'aide d'un émetteur à champs. Au départ, cet émetteur doit être mouillé par le métal liquide (pour ce faire, on chauffe l'émetteur à l'aide d'un courant électrique). Une fois que l'émetteur est mouillé, une différence de potentiel V_1-V_3 est appliquée entre le gallium liquide et le premier système de lentilles sur une très courte distance, de façon à obtenir un champs électromagnétique très intense. À partir de ce moment, le gallium coule le long de l'émetteur et atteint la pointe (d'environ 5um de rayon). Une fois que le Ga a atteint la pointe de l'émetteur, il continue à être attiré par le champ et forme un mince cône au bout de la pointe de appelé cône de Taylor (Figure 2.43) (Suvorov et Zubarev, 2004).

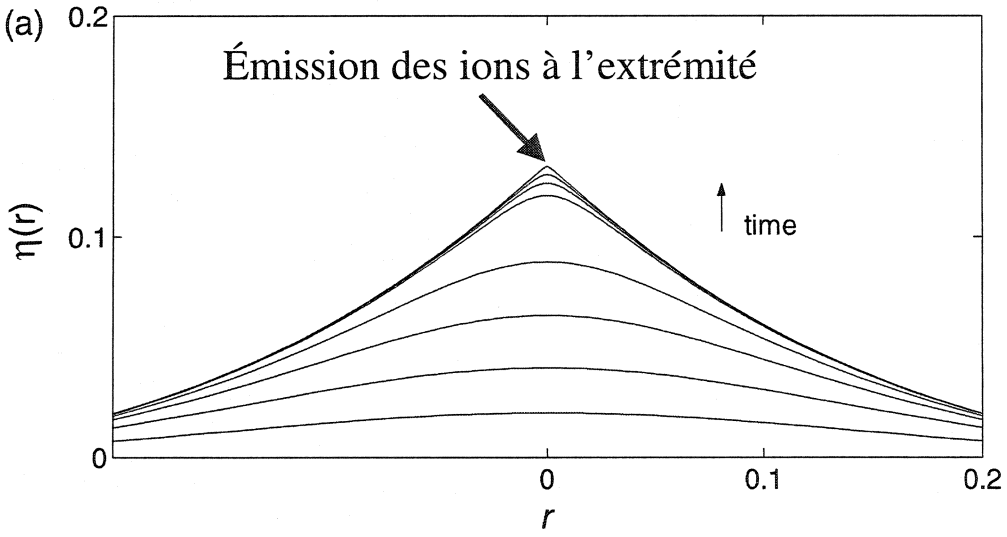


Figure 2.43 : Formation du cône de Taylor au bout de l'émetteur à champ, évolution du cône au cours du temps. (Suvorov et Zubarev, 2004)

Plus le cône s'allonge, plus le champ devient intense au bout de celui-ci. Ce cône est le résultat du balancement de deux forces, soient la tension de surface et la contrainte électrostatique :

$$\frac{\varepsilon_0 F^2}{2} = \frac{2\gamma}{r} \qquad \text{Équation 43}$$

où F est la force électrostatique, ε_0 la permittivité du vide et r le rayon de courbure à l'extrémité du cône de Taylor. À partir d'un certain point, les atomes de métal sont arrachés à la surface, s'évaporent et deviennent ionisés. On obtient alors les ions de gallium Ga^+. L'ouverture de contrôle, à un potentiel V_2, sert à protéger la masse principale de Ga liquide de l'intense champ et à ajuster la LMIS sans toucher au faisceau. De leur côté, les ions émis sont ensuite focalisés sur la région de la surface sélectionnée avec le système de lentilles électromagnétiques. Il s'agit donc d'un émetteur à champ puisque les ions sont émis par l'entremise d'un champ électromagnétique.

2.7.3 Faisceau ionique focalisé appliqué aux polymères

Peu de travaux ont porté sur l'étude de l'effet du FIB sur les polymères. Le FIB est cependant très utilisé pour préparer des lames minces destinées à des analyses au MET. Loos et *al.* (2002) ont utilisé le FIB pour préparer et des lames minces provenant de piles solaires. Les coupes, effectuées dans le sens transversal, ont permis de montrer au MET la structure interne relativement complexe de la pile sans pour autant induire des déformations mécaniques de la pièce (Figure 2.44).

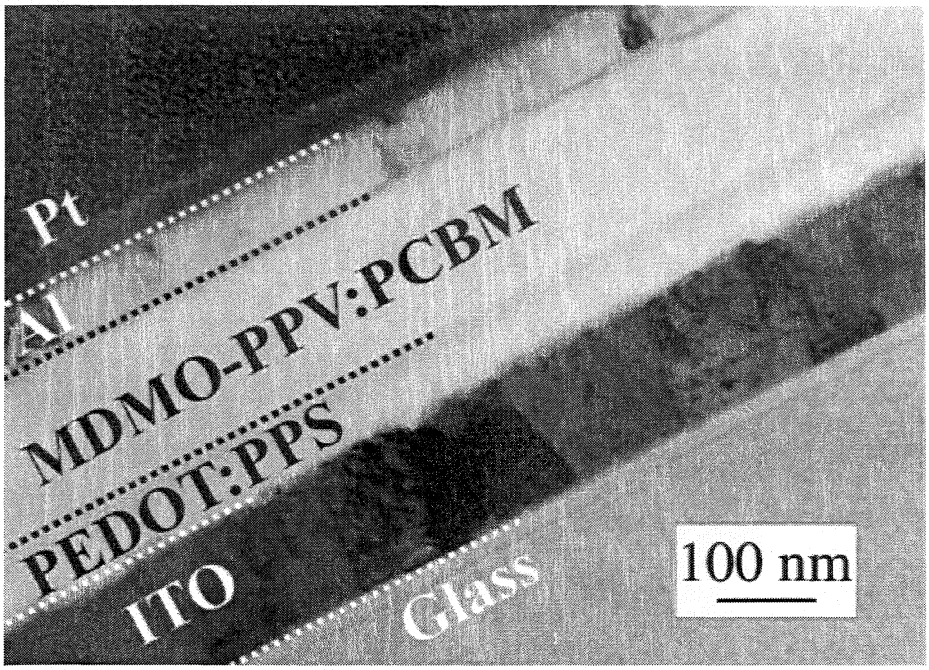


Figure 2.44 : Micrographie au MET d'une coupe transversale d'un spécimen de pile photovoltaïque. Les lignes pointillées représentent les interfaces. (Loos et *al.*, 2002)

Cependant, bien que le FIB n'induise pas de déformation mécanique, le faisceau d'ions a pour effet d'amorphiser le matériau sur une certaine épaisseur (Nakahara, 2003, Rubanov et Munroe, 2001, White et *al.*, 2001). Il est donc important de regarder quel est l'effet du FIB sur la chimie de la surface. McCaffrey et *al.* (2001) ont étudié l'effet de la préparation préliminaire sur une lame de silicium cristallin destinée à des analyses au MET. Pour ce faire, quatre techniques ont été comparées : 1) le clivage mécanique; 2) le polissage ionique à petit angle (« low-angle ion milling); 3) le polissage ionique standard et 4) le polissage par faisceau ionique focalisé (Ga^+ sur une gamme de voltages). La couche amorphe résultante à la surface est minimum lorsque la lame est préparée par clivage (Figure 2.45a, environ 1.0 à 1.5nm). Le faisceau ionique focalisé, dans des conditions optimales, donne une couche amorphisée de 22nm (Figure 2.45d).

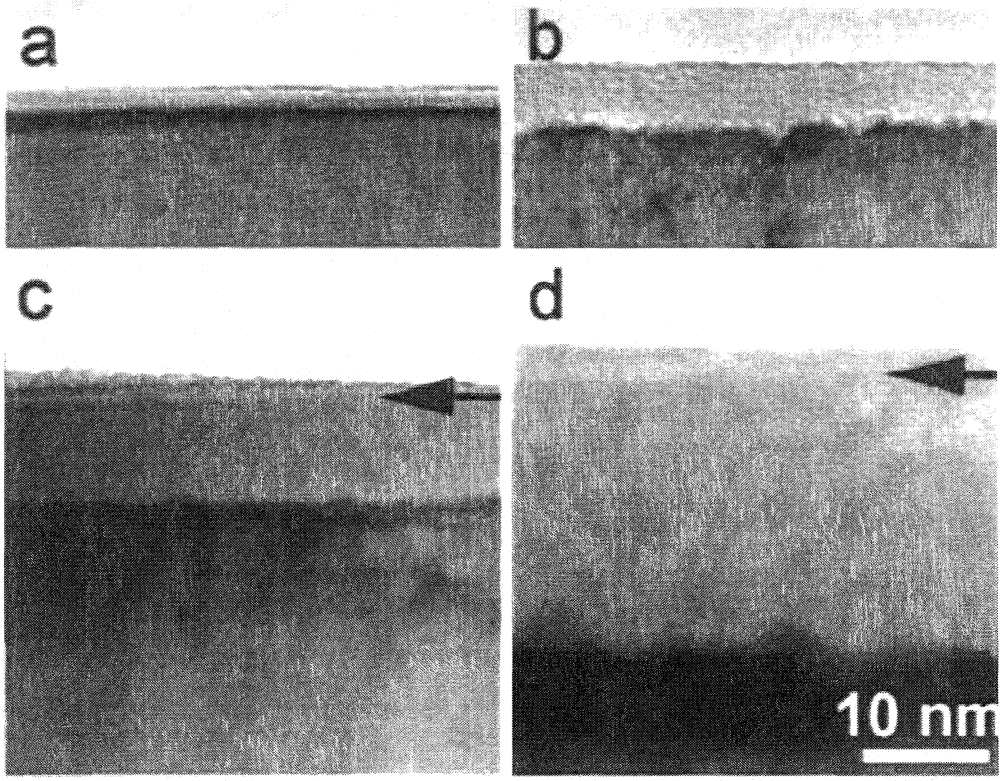


Figure 2.45 : Couche amorphe résultante sur la surface d'une lame de silicium cristallin préparée par a) clivage mécanique, b) polissage ionique à petit angle, c) polissage ionique standard et d) faisceau ionique focalisé FIB. La flèche indique la couche de matériel redéposée après pulvérisation. (McCaffrey et *al.*, 2001)

Merhari et *al.* (1991) ont étudié l'effet de faisceaux de Ar^+ à 200keV et de He^+ à 250keV sur un polyamidoimide PAI. L'implantation ionique fut variée de 10^{13} ions/cm^2 à $5x10^{16}$ ions/cm^2. Au nombre des phénomènes observés, ils ont noté une contraction du matériau (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) et une diminution de la résistivité électrique. Ils ont par la suite étudié le rôle des processus électroniques et nucléaires sur la perte d'énergie des ions, notamment en divisant le protocole expérimental en étapes clés et en conduisant des simulations. Ils ont montré que les processus électroniques ont probablement un rôle important à jouer, notamment au niveau de la contraction des

matériaux. Ektessabi et *al.* (2000) ont quant à eux étudié l'effet du FIB sur un poly(éthylène-téraphtalate) PET et un nylon-6. Le FIB induit un changement des propriétés et de la structure de la surface des polymères. Entre autre, il peut y avoir un réarrangement des liaisons chimiques et de la réticulation, un changement des proportions relatives des constituants (notamment C, H et O), une éjection de matériaux de surface et une incorporation des ions du faisceau sur une certaine épaisseur à la surface. De plus, on note une certaine pénétration latérale des ions (direction perpendiculaire au faisceau) de l'ordre de quelques nanomètres. Le faisceau induit finalement une augmentation de température du matériau qui peut-être significative (Ishitani et Kaga, 1995, Viguier et Mortensen, 2001).

Comme on le voit, l'effet du faisceau ionique focalisé sur les polymères n'est pas encore parfaitement compris. Cependant, la méthode développée par Ebel et *al.* (1998) est fort intéressante. Ce travail de maîtrise consistera donc en partie à vérifier l'applicabilité de cette méthode d'analyse aux mélanges polyphasés de polymères immiscibles.

CHAPITRE III
MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

La Figure 3.1 montre le plan global d'expérimentations que nous avons suivi:

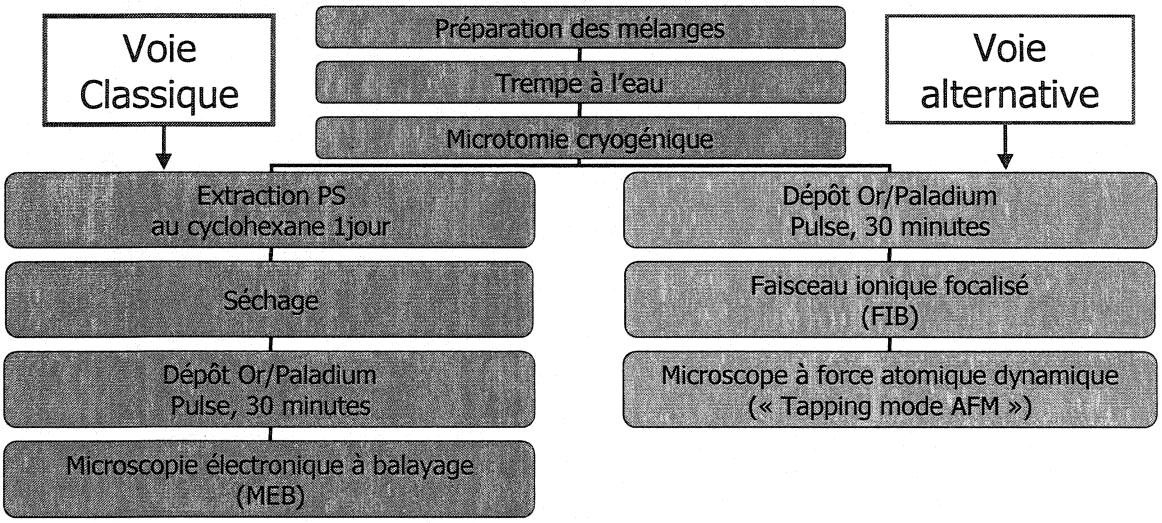


Figure 3.1: Plan global d'expérimentation.

Parallèlement à la nouvelle méthodologie proposée pour analyser la morphologie des systèmes ternaires PEHD/PS/PMMA (voie alternative), une méthodologie standard et éprouvée (voie classique) a été utilisée afin de comparer et de valider ou non les résultats finaux. Les paragraphes qui suivent détaillent les différentes étapes expérimentales.

3.1 Matériaux

Les mélanges ternaires PEHD/PS/PMMA ont été préparés avec un polyéthylène haute densité 4352N et un polystyrène 615 APR obtenus de Dow. Le poly(méthyle-méthacrylate) 20,033-6 a été obtenu chez Aldrich. Ces matériaux ont été choisis de telle

sorte qu'une très bonne ségrégation des homopolymères est obtenue lors du mélange. Les caractéristiques des matériaux sont données au Tableau I.

Tableau 3.1 : Propriétés des matériaux utilisés

	Mw[3]	Mn[3]	Melt	Density[4]		η*X10-3		N1 X 10-4	
	X10^{-3}	X10^{-3}	Index[4]	g/cm3 at		Pa.s		Pa	
	g/mol	g/mol	ASTM	20°C	200°C	at 200°C		at 200°C	
			g/10min			$\dot{\gamma}$ (5)	τ (6)	$\dot{\gamma}$ (5)	τ (6)
HDPE	79	24	4	0.96	0.75	1.2	1.2	2.2	2.2
PS	290	141	15	1.04	0.97	1.7	2.6	11	5.1
L-PMMA	11.9	7.8	-	-	1	0.04	0.04	0.02	0.6

3.2 Préparation des mélanges

Les mélanges par voie fondue ont été préparés dans un mélangeur interne Haake Rheocord 90 de 50ml à une vitesse de 50RPM, une température de 200°C et un temps de 8 minutes. Une petite quantité d'antioxydant (0.2% massique) Irganox B225 de Ciba-Geigy a été ajoutée au mélange afin de réduire l'oxydation thermique du polyéthylène. Après mélange, les spécimens ont été immédiatement plongés dans l'eau froide pour geler la morphologie.

3.3 Analyses morphologiques au microscope électronique à balayage MEB

Les échantillons ont été cryomicrotomés afin d'obtenir une surface plane. Un microtome RM 2165 de Leica équipé de couteaux de verre a été employé. Les échantillons et les couteaux ont été préalablement refroidis à -160°C avant que la microtomie ne soit

---

[3] Mesuré par GPC.

[4] Obtenu du fournisseur.

[5] Taux de cisaillement moyen durant le mélange : $\dot{\gamma} = 25\ s^{-1}$.

[6] Contrainte en cisaillement moyenne durant le mélange : $\tau = 2.7 \times 10^4\ Pa$.

effectuée. Par la suite, le polystyrène PS a été sélectivement dissout avec du cyclohexane à température ambiante pendant un jour. Une mince couche de Au/Pd a par la suite été déposée par plasma pulsé sur les surfaces microtomées pendant 20 minutes. Les observations morphologiques ont été effectuées avec un microscope électronique à balayage Jeol JSM 840 opéré à un voltage de 15kV.

3.4 Préparation des échantillons avec le faisceau ionique focalisé FIB

Les échantillons ont tout d'abord été cryomicrotomés afin d'obtenir une surface plane. Un microtome RM 2165 de Leica muni de couteaux de verre a été employé. Les échantillons et les couteaux ont tout d'abord été refroidis à -160°C avant la microtomie. Par la suite, un dépôt de Au/Pd effectué par plasma pulsé a été déposé sur les surfaces microtomées pendant 20 minutes. La préparation au faisceau ionique a été effectuée avec un FIB-2000A de Hitachi en utilisant un faisceau de Ga^+ à 30kV. Le courant du faisceau a été fixé à 0.8nA pour un temps de résidence par endroit de 3µsec. Une couche d'approximativement 3-4µm d'épaisseur a été enlevée en balayant parallèlement à la surface observée, comme montré à la Figure 4.2a. La surface dégagée pour les observations au AFM a une superficie d'environ 80µm x 80µm. Le temps de préparation au FIB est d'environ 8 heures et le taux de bombardement des ions Ga^+ d'environ $1.8x10^{15}$ ions/cm^2/sec.

3.5 Analyse morphologiques au microscope à force atomique dynamique TMAFM

Les observations morphologiques au TMAFM ont été effectuées avec un microscope Dimension 3100 de Veeco Instruments. Des pointes en silicium modèle RTESP de Veeco, avec des constantes de rappel de 20-80 N/m et fréquence de résonance d'approximativement 320 kHz ont été utilisées. La fréquence d'oscillation employée correspond à 98% de la fréquence de résonance à oscillation libre. Les images topographiques ont été prises à 95% de l'amplitude d'oscillation libre. Les échantillons ont été fixés à priori sur un support métallique avec une colle d'argent ou un ruban adhésif en graphite.

3.6 Analyse d'image et détermination des diamètres moyens

Les images obtenues au SEM et au TMAFM ont été utilisées pour analyser et quantifier la morphologie. Les images ont été analysées avec une table digitalisante de WACOM. Approximativement 200 particules ont été utilisées pour évaluer les diamètres moyens en nombre et en volume D_n et D_v des gouttes composites pour les images au TMAFM, alors qu'approximativement 600 gouttes ont été utilisées pour les analyses au MEB. Comme la microtomie et le FIB ne coupent pas nécessairement les gouttes à l'équateur, et pour tenir compte de la polydispersité de la distribution en taille des gouttes, une correction basée sur les travaux de Saltikov (1967) a été appliquée afin d'obtenir des valeurs corrigées de D_n et D_v. L'épaisseur des coquilles a été obtenue en soustrayant le diamètre moyen du coeur des gouttes à celui des gouttes composites entières, puis en divisant le résultat par deux.

CHAPITRE IV
VERS L'ANALYSE DES INTERPHASES DANS LES MÉLANGES TERNAIRES DE POLYMÈRES EN UTILISANT UNE PRÉPARATION AU FAISCEAU IONIQUE FOCALISÉ ET UNE ANALYSE AU MICROSCOPE À FORCE ATOMIQUE DYNAMIQUE

4.1 Présentation de l'article

L'étude des interphases dans les mélanges de polymères immiscibles préparés par voie fondue est un champ de recherche important concernant plusieurs disciplines, notamment la fabrication de matériaux haute performance, le génie tissulaire et tous les domaines concernant les interphases dans les matériaux dits mous. La quantification de l'interphase dans les mélanges immiscibles de polymères préparés par voie fondue, au niveau de son épaisseur, de sa composition et de sa structure moléculaire, reste encore aujourd'hui complexe et difficile, notamment à cause de l'absence d'un protocole général de préparation des échantillons et d'analyse nanométrique.

L'article qui suit concerne l'utilisation d'un faisceau ionique focalisé (FIB) appliqué à la préparation de surfaces lisses dans des mélanges de polymères préparés par voie fondue. Cette technique est utilisée pour deux raisons principales : 1) elle n'induit pas de contraintes mécaniques sur les matériaux, prévenant un décollement des interfaces et 2) elle permet d'obtenir des surfaces très lisses, avec une rugosité de l'ordre de quelques nanomètres. Ces surfaces sont ensuite analysées au microscope à force atomique en mode dynamique (TMAFM), une technique de microscopie permettant une résolution de l'ordre du nanomètre, soit de l'ordre de grandeur des interfaces dans les mélanges de polymères immiscibles.

Pour évaluer l'efficacité de la combinaison FIB/TMAFM, des systèmes polymères ternaires PEHD/PS/PMMA ayant une structure matrice/gouttes composites sont utilisés. Le PEHD forme la matrice, alors que le PS forme la coquille des gouttes composites et le

PMMA le cœur. Ce système a déjà fait l'objet d'une étude détaillé au microscope électronique à balayage dans des travaux antérieurs (Reignier et *al.*, 2003). Par un choix judicieux des polymères, ceux-ci sont parfaitement ségrégés. La taille des gouttes a été quantifiée au microscope électronique à balayage (MEB) et est de l'ordre du micromètre. L'épaisseur des coquilles de PS a pu être quantifiée expérimentalement, celle-ci allant de quelque 300nm pour un mélange PEHD/PS/PMMA 80/10/10 jusqu'à une épaisseur d'environ 100nm pour un mélange PEHD/PS/PMMA 80/3.33/6.67. En dessous de cette valeur, le MEB ne permet plus de distinguer nettement les structures. Les observations effectuées laissent cependant penser que cette coquille de PS peut atteindre une épaisseur de l'ordre d'une macromolécule, soit environ 20nm. La coquille de PS joue donc le rôle d'interphase modèle.

Les objectifs de cet article sont donc de :

1. Évaluer l'applicabilité et l'effet du faisceau ionique focalisé FIB pour préparer des surfaces d'échantillons destinées à des analyses microscopiques;
2. Revenir sur l'applicabilité du microscope à force atomique en mode dynamique TMAFM (« Tapping mode atomic force microscope ») pour caractériser qualitativement et quantitativement la morphologie et l'interphase dans des mélanges polymères polyphasés dont les échantillons ont été préparés au FIB;
3. Retrouver les valeurs expérimentales obtenues par Reignier et *al.* concernant l'épaisseur des coquilles de PS à l'aide de la combinaison FIB/TMAFM;
4. Évaluer les capacités du TMAFM au niveau de la résolution maximale qu'il est possible d'atteindre, c'est-à-dire déterminer quelle est la plus mince coquille de PS qu'il est possible d'imager;
5. Évaluer sommairement les effets du FIB sur la préparation de la surface.

Characterization of interphases in ternary polymer blends using focused ion beam preparation and atomic force microscopy

Nick Virgilio[□], *Marie-France Pépin*[†], *Patrick Desjardins*[†], *Gilles L'Espérance*[‡]

and Basil D. Favis[□]*

CRASP, Department of Chemical Eng., Ecole Polytechnique

Montreal, QC H3C 3A7 Canada

basil.favis@polymtl.ca

* To whom correspondence should be addressed

[□] CRASP, Department of Chemical Eng., École Polytechnique de Montréal

[†]Regroupement québécois sur les matériaux de pointe - RQMP, Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal

[‡] Center for characterization and microscopy of materials, $(CM)^2$, École Polytechnique de Montréal

4.2 Characterization of interphases in ternary polymer blends using focused ion beam preparation and atomic force microscopy

4.2.1 Abstract

In this paper we demonstrate the applicability of focused ion beam (FIB) preparation followed by tapping mode atomic force microscopy (TMAFM) to analyze interphase thicknesses in high density polyethylene/polystyrene/poly(methyl-methacrylate) (HDPE/PS/PMMA) ternary bulk polymer blends prepared by melt mixing. Previous work has shown that, in a polyethylene matrix, this blend exhibits a dispersed phase composed of a well-segregated PMMA core and a PS shell. Control of the PMMA/PS composition ratio allows for the control of shell thickness and hence this blend provides an excellent model system to analyze interphase thicknesses. A focused ion beam preparation was applied to the melt blended samples to prepare very smooth surfaces without mechanical deformation (i.e. no plowing or interfacial debonding), while TMAFM was used to obtain high-resolution images of the composite droplets in order to measure the mean diameter of the droplets and PS shell thickness. It is shown that the three polymer components have different ion beam etching rates, which results in a topological contrast between the phases of the blends when viewed by tapping mode atomic force microscopy. In this case, PMMA has the highest etching rate, while PS has the lowest and HDPE is intermediate. This high level of contrast between the phases allows for a clear identification of the PS interphase. In order to ensure that this procedure was not altering the blend phase sizes in any way, average composite droplet diameters obtained with FIB preparation and TMAFM measurements were compared with the classic technique of cryomicrotome preparation and SEM measurements. The dispersed phase size data from the two procedures compare well. The FIB/TMAFM approach allows for the estimation of PS interphase thicknesses from 200-100 nm depending on the PS/PMMA composition ratio. The approach presented here avoids the pitfalls associated with microtomy (microvoiding, deformation of the materials and debonding at the interface), extraction of polymers with selective solvents and staining techniques used to provide contrast. It provides significant advantages for the analysis of multi-component polymer blends or

blends with complex morphologies. It also provides a first step towards a new approach for analyzing interphase thickness in polymer blends. This work represents the first time that FIB and AFM have been combined to study the morphology of immiscible polymer blends.

4.2.2 Introduction

4.2.2.1 Polymer interfaces

Blending polymers is an important approach to develop new high-performance materials arising from synergetic interactions between the constituent polymers (Polizu et *al.*, 1999). Polymers, when mixed together, form immiscible blends due to thermodynamic considerations. Three key parameters determine the properties of immiscible polymer blends: the properties of the original materials, the morphology of the blends and the interface (thickness, composition and structure) between the different phases. While morphology has been extensively studied in the past and microscopic characterization conducted with well-established methods, much has still to be done in immiscible bulk polymer blends to quantitatively characterize the interface, or transition region, between the different phases of the blend in terms of thickness, structure and composition.

In the early 70's, Helfand and Tagami (1972 and 1971) proposed a theoretical model concerning the interface thickness and composition profile. Based on polymer statistical mechanics and a self-consistent field approximation, they used a modified diffusion equation that allowed them to estimate the interface thickness in the limit of infinite molecular weight and for moderately incompatible polymer pairs. Interface thickness and interfacial tension, or surface energy density, are given by:

$$H = 2b/(6\chi)^{1/2} \qquad \text{Equation 44}$$

$$\gamma = \frac{kT}{b^2}\left(\frac{\chi}{6}\right)^{1/2} \qquad \text{Equation 45}$$

where b is the effective length per monomer unit (~6 or 7 Å), χ the interaction parameter between different species, k the Boltzmann constant and T the temperature. Broseta et *al.* (1990) refined this model by studying the effects of finite molecular weight, high incompatibility between polymer pairs and polydispersity. They showed theoretically that

small chains have a tendency to migrate to the interface, increase the entropy and reduce the interfacial tension.

Direct experimental measurements of interface thickness have mostly been conducted on multilayer polymer films or polymer films deposited on flat polymer substrates. Yukioka et *al.* (1993 and 1992) studied PMMA/poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) interface thickness using spectroscopic measurements. By varying the content of acrylonitrile (AN) from 5% (SAN-5) to 25% (SAN-25), they were able to control the miscibility of the pair and interface thickness, going from an immiscible system to a miscible system. They deposited films of SAN on a PMMA substrate and annealed for different time periods at 130°C. Ellipsometric measurements showed that in the case of PMMA/SAN-5, the interface thickness reached a constant value of approximately 19 nm after annealing, while PMMA/SAN-25 showed a constant increase of interface thickness, reaching 60nm after annealing for 12 hrs. As a complement to ellipsometric measurements, they also investigated mechanical properties and showed an increase in tensile strength with an increase of interface thickness. Yukioka and Inoue (1993) also investigated PS/poly(methyl methacrylate-co-styrene) (MS) and PS/PMMA interfaces. They compared experimental results with theoretical predictions based on the Broseta model and found relatively good agreement in the case of the PS/PMMA interface (approximately 5 nm). Results of the PMMA homopolymer with different SAN copolymers were less satisfying, the experimental values being approximately twice as high as the theoretical predictions. Following this work, Kressler et *al.* (1993) investigated PMMA/SAN interface thickness for 0% and 38.7% AN. They compared ellipsometric and TEM results and found a common value of 32 nm ± 3 nm for PMMA/SAN-38.7, while for the PMMA/PS system they found a value of 5 nm ± 3 nm using TEM and 3 nm using ellipsometry. Also, the use of a staining agent and densitometric measurements using grayscale image analysis permitted to trace a profile of SAN concentration throughout the interface.

Although ellipsometry is a powerful tool, it does not permit one to investigate interfaces in bulk polymer blends prepared by melt mixing. It can only be applied to multilayer

polymer films with rather large surfaces and with parallel interfaces, and is therefore inappropriate for bulk polymer blends presenting a very fine dispersed phase of micrometer dimensions. Since the melt processing of polymer blends is very different from cast film preparation, interface characteristics for a given polymer pair will probably vary depending on the processing method.

Direct measurement of the interface thickness, composition and structure in immiscible polymer blends has proven to be quite difficult, mostly due to lack of adequate combinations of sample preparation methods and microscopy techniques. Microtomy and ultramicrotomy are the most commonly used methods to prepare samples to be analyzed. However, in many cases, microtomy induces deformation of the material, interfacial debonding between phases and important surface roughness effects. Also, electron microscopy has either insufficient resolution to probe such small regions (SEM) or requires difficult or inapplicable sample preparation methods (TEM).

4.2.2.2 Ternary polymer blends: use of a model interphase

A first step toward the measurement of the interface thickness and composition in bulk polymer blends is to measure the thickness of a model interphase (Figure 4.1).

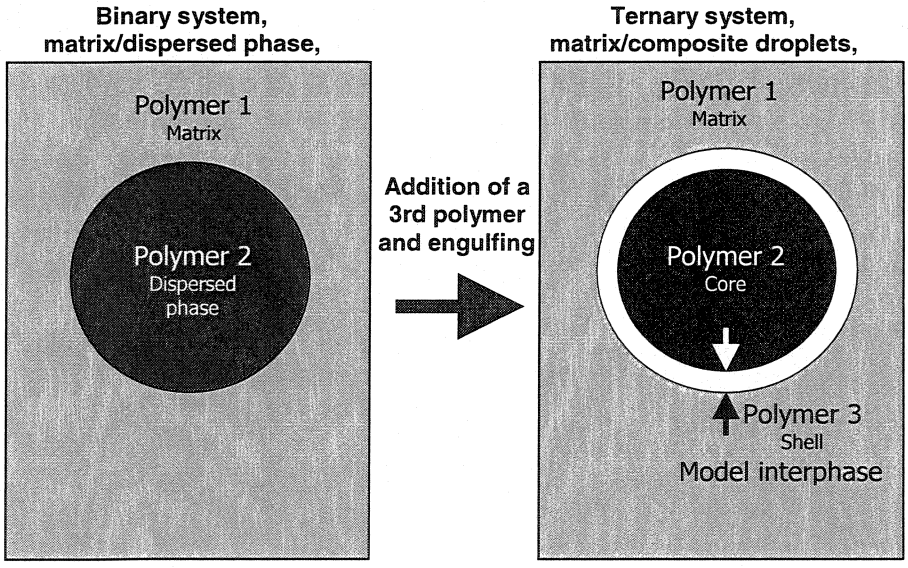


Figure 4.1: Matrix/composite droplets ternary polymer blend presenting a model interphase as a way to eventually study polymer interfaces.

Ternary polymer blends, and more specifically matrix/composite droplets systems, offer this opportunity. Morphology of ternary polymer blends prepared by melt mixing is a result of thermodynamic (Berger et *al.*, 1984; Legros et *al.*, 1997; Vanoene, 1972) and dynamic (or viscous) considerations (Gupta et *al.*, 1993; Nemirovski et *al.*, 1995), and control of processing conditions (Favis et *al.*, 1992 et 1988). The thermodynamic approach (Guo et *al.*; 1997; Harkin, 1952; Hobbs et *al.*; 1988; Torza et Mason, 1970) for predicting blend morphology is related to minimization of interfacial free energy. Spreading coefficients σ_{ij} (Equation 46) give the tendency of component *i* to spread or encapsulate component *j* while in a media of component *k*.

$$\sigma_{ij} = \gamma_{jk} - \gamma_{ik} - \gamma_{ji} \qquad \text{Equation 46}$$

Reignier et *al.* (2003 and 2000) and Guo et *al.* (1997) have extensively investigated HDPE/PS/PMMA ternary blends. They have shown that for blends of 80%vol. HDPE and 20%vol. of PS+PMMA, the system consists of a matrix of HDPE with PMMA/PS core/shell composite droplets, as predicted by the spreading coefficients. By carefully choosing the polymers and processing conditions, all polymers are highly segregated (Reignier and Favis, 2003). Control of the processing conditions also results in a nearly constant droplet size, while variation of the volume ratio of PMMA/PS allowed for the obtention of PS shells ranging from 200 nm for 50/50 PS/PMMA composite droplets (based on the total dispersed phase volume, which is maintained constant at 20%) to theoretically 20-30 nm thick shells for 14%PS/86%PMMA composite droplets, which is in the range of a molecular layer of PS. These values were obtained using a simple model based on perfect segregation of polymers and size of the dispersed phase, but they were not able to directly and quantitatively measure PS shell thickness from simple image analysis. While microtomy induces some mechanical deformations and high surface roughness, SEM microscopy requires selective extraction of one phase to enhance contrast and does not possess sufficient resolution to observe very thin shells. Also,

ultramicrotomy preparation for TEM observations has proven unsuccessful, due to HDPE/PS interfacial debonding.

4.2.2.3 Atomic force microscopy

As a complement to electron microscopy, AFM (Binnig et *al.*, 1986; Zhong et *al.*, 1993) is a powerful tool to study surface topography and composition of multiphase materials, including composite materials and polymer blends. Tapping mode AFM (TMAFM) has been employed for studying thin films of copolymers and binary polymer blends deposited by solvent casting methods (Bar et *al.*, 1998 and 1997; Budkowski et *al.*, 2003; Kajiyama et *al.*, 1994; McLean and Sauer, 1997; Motomatsu et *al.*, 1997; Raghavan et *al.*, 2000). Phase contrast has proven to be a powerful technique to distinguish regions of different chemical natures. A few articles have focused their attention on thin films of immiscible ternary polymer blends using AFM. Walheim et *al.* (1999) have studied 100 nm thick films of immiscible PS/PMMA/poly(2-vinylpyridine) (PVP) blends for a variety of compositions. Using contact mode AFM, they showed that PMMA is located between PS and PVP in order to minimize the interfacial free energy. Furthermore, variety of morphologies can be obtained, depending on the relative composition of blend constituents. Finally, the substrate's surface polarity has an important effect on the resulting morphology. While a non polar surface results in a planar film structure, a polar surface results in a 3-D film structure, which again minimizes surface free energy. Cyganik et *al.* (2002) studied 30-90 nm thick films of deuterated PS (dPS)/PMMA/PVP at a 2:1:2 weight composition fractions using contact and lateral (friction) mode AFM. This latter mode of analysis is related to tip-sample adhesion, which is characteristic of the material's nature. It is therefore a route to obtain chemical information on a heterogeneous surface. They obtained similar results to those of Walheim, in which PMMA situates itself between PS and PVP.

In addition to thin film study, there are also some reports on AFM investigations related to melt mixed polymer blend microstructure (Reifer et *al.*, 1995; Thomann et *al.*, 1998). Blends of polypropylene (PP) with a compatible copolymer (such as ethylene-propylene (EP)) offer good interfacial and mechanical properties that permit micrometer and

nanometer-scale structure investigations with AFM (Labardi et *al.*, 1996; Nysten et *al.*, 1995; Swaminathan et *al.*, 2000; Tomasetti et *al.*, 1998). Investigation of the EP dispersed phase reveals a complex structure presenting amorphous and crystalline regions of different chemical natures. Galuska et *al.* (1997) studied a variety of bulk polymer blends using AFM and samples prepared by microtomy. Force modulation AFM was used to map the elastic properties of the materials. PP/EP blends and PP/EPDM blends with different amounts of crosslinked EPDM were characterized. In the latter case, it was possible to distinguish the different degrees of crosslinking of EPDM, something that is impossible to observe with SEM and TEM. Pfau et *al.* (1999) also used force modulation AFM to map elastic properties for a variety of polymer blends, among which were rubber toughened PP and high-impact polystyrene (HIPS). Their images of HIPS, which possesses a matrix/composite droplet morphology, permitted the observation of 30-40 nm thick polybutadiene shells around the PS cores. They also showed that the TEM and AFM results are similar concerning the microstructure. HIPS is a well adapted blend for microtomy and AFM analysis. However, it is not the general case for polymer blends. Tomova and Radusch (2003) investigated ternary reactive blends of polyamide-6 (PA-6)/polyamide-66 (PA-66) with an elastomer, either ethane-propene-diene or ethene-octene copolymer grafted with maleic anhydride (EPDM-g-MA or EO-g-MA), and binary blends of PA-6/elastomer and PA-66/elastomer. Reactive blending gave rise to complex morphologies that could be explained using the spreading coefficients. Few melt processed polymer blend systems have been investigated with AFM. The major problem is the surface preparation using microtomy, which can induce artefacts on AFM images caused by deformation of the materials, important surface roughness and interfacial debonding. This problem has been one of the most important limitations for the applicability of AFM to the study of polymer blends.

4.2.3 Focused ion beam preparation

The focused ion beam technique to prepare samples is a relatively recent tool that that has the potential to solve the problems induced by cryomicrotomy. It is a physical process

that permits the preparation of surfaces with an ion beam, most commonly gallium ions with a typical energy of 30 keV. The beam scans and gradually etches the selected surface due to collisions of the ions with the material. By controlling the beam current and energy, the scanning speed and exposition time, it is possible to obtain very precise structures. Contrary to microtomy, this method does not induce mechanical stresses on the sample. This could solve the problem of deformation and interfacial debonding. Also, the precision of the beam results in an extremely smooth surface that is suitable for AFM analysis. However, surface treatment of polymers using high energy ions or radiations is known to cause amorphization of the sample surface (Musumeci et *al.*, 1995; Said et *al.*, 1988), scission and/or crosslinking of polymer chains (Calcagno et *al.*, 1988 and 1993; Sasuga et *al.*, 1999; Schnabel et *al.*, 1984), shrinkage of chains (Merhari et *al.*, 1991) and modifications of the surface chemistry (Bachman and Vasile, 1988; Beamson et *al.*, 1996; Terrasi et *al.*, 1991). FIB sample preparation has mainly been used with metallic and semi-conducting materials. Few papers have studied the effect of FIB treatment on polymer surfaces (Aubry et *al.*, 2002; Ektessabi et *al.*, 2000; White et *al.*, 2001), and none to our knowledge on polymer blend surfaces.

The objective of this work is to examine the potential of combining focused ion beam preparation and atomic force microscopy to examine polymer blend interphases. A polymer blend comprised of a core/shell dispersed phase will be used as a model system.

4.2.4 Experimental procedure

4.2.4.1 Materials

Ternary blends of HDPE, PS and PMMA were prepared with high-density polyethylene 4352 N and polystyrene 615 APR, both obtained from Dow. Poly(methyl-methacrylate) 20,033-6 was obtained from Aldrich. These materials were chosen so that very high levels of segregation of the homopolymers are obtained. Material characteristics are given in Table 3.1.

4.2.4.2 Blend preparation

Melt mixing was carried out in a 50 ml Haake Rheocord 90 chamber at 50 rpm and 200°C for 8 minutes. A small amount (0.2 wt %) of Irganox B225 antioxidant from Ciba-Geigy was added to the blend to reduce thermal oxidation of polyethylene. After mixing, samples from the blends were immediately cut and plunged into a bath of cold water to freeze the morphology.

4.2.4.3 Morphological analysis: scanning electron microscopy

The specimens were cryogenically microtomed to obtain a plane face using a microtome RM 2165 from Leica equipped with glass knives. Samples and knives were cooled to -160°C before microtomy was performed. Afterward, polystyrene was selectively dissolved with cyclohexane at room temperature for one day. Samples were then plasma coated with a gold-palladium layer under pulse mode for 20 minutes. Morphological observations were carried out with a Jeol JSM 840 scanning electron microscope operated at a voltage of 15kV.

4.2.4.4 Focused ion beam sample preparation

Specimens were first cryomicrotomed (see previous section) and then plasma-coated (see previous section). However, no selective extraction of a polymer was performed. The focused ion beam (FIB) surface preparation was performed with a Hitachi FIB-2000A using a 30 keV Ga^+ beam. Focused ion beam consists of a liquid metal ion source (LMIS), generally gallium Ga, which emits ions when subjected to a high voltage. Since this high potential is relative to a nearby electrode, the liquid metal assumes a conical shape and evaporation takes place at its apex. A flow of Ga coming from a nearby reservoir replaces the evaporated atoms. The atoms that evaporate are ionized, producing the Ga^+ ions. Since the emitting area is small, it is possible to focus the ion beam on a very small spot, resulting in a high resolution. Using a system of electromagnetic lens and diaphragms, it is possible to control the beam size, the intensity and area scanned. The beam current was set at approximately 0.8 nA and the dwelling time at 3 μs. A layer of approximately 3-4 μm thick was removed by milling parallel to the observed surface, as

shown in Figure 4.2a, on a 80 μm x 3-4 μm section during approximately 8 hrs, with a fluence rate of approximately $1.8X10^{15}$ ions/cm^2/sec.

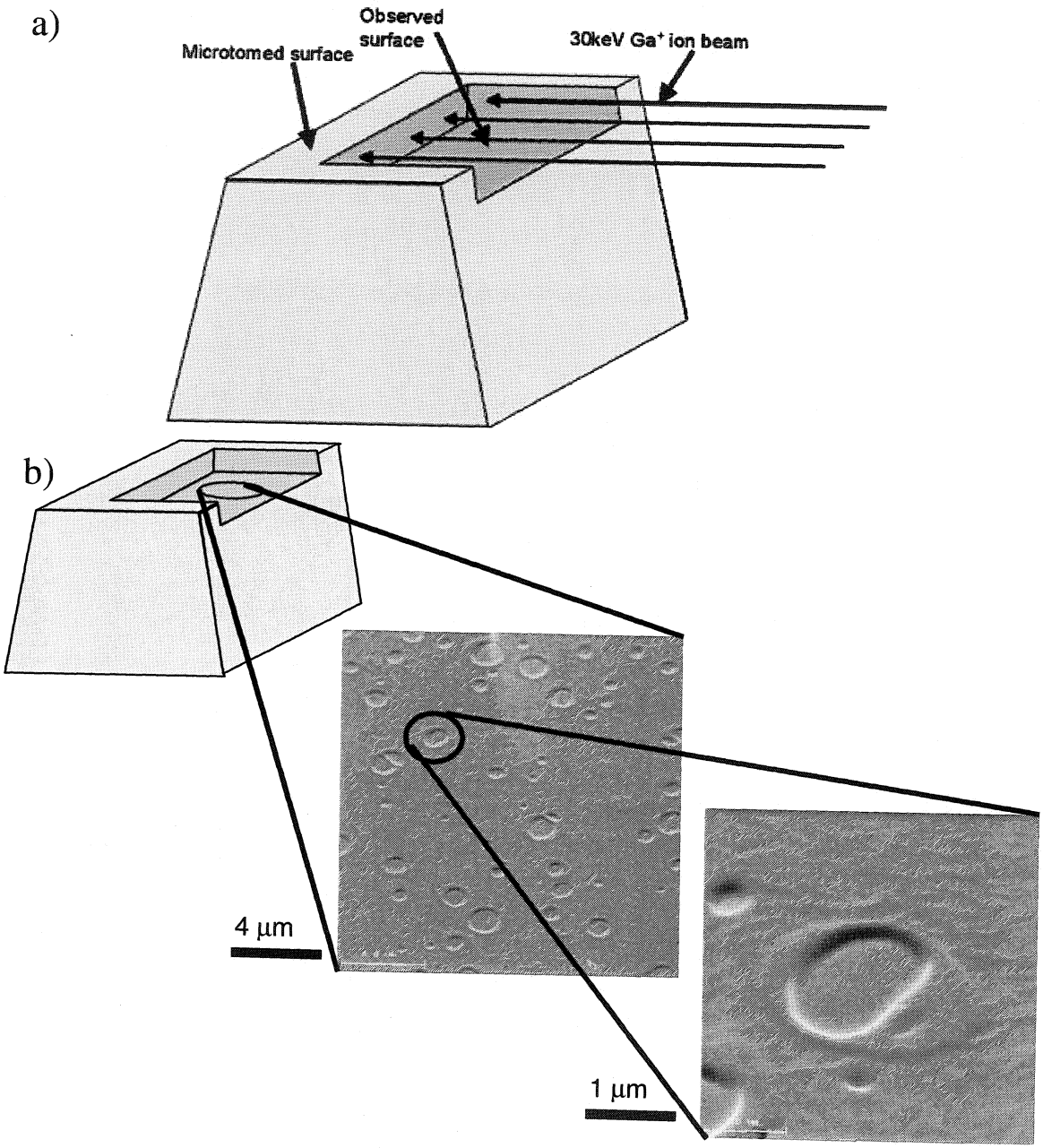


Figure 4.2: a) Surface preparation using focused ion beam FIB and b) Ion scanning microscope micrographies of the resulting surface prepared with Focused Ion Beam on a 80%HDPE/10%PS/10%PMMA blend.

4.2.4.5 Morphological analysis: atomic force microscopy

Morphological observations of specimens prepared with focused ion beam were carried out with a scanning probe microscope Dimension 3100 with a Nanoscope IIIa controller from Veeco Instruments. Silicon tips model RTESP from Veeco, with spring constants of 20-80 N/m and resonant frequency of approximately 320 kHz were used. The tip was oscillated at approximately 98% of the resonant frequency and the engagement on surface was done at 95% of the free oscillation amplitude. Topographical pictures were taken at 95% of the free oscillation amplitude. Specimens were fixed on a metallic support using silver glue or graphite tape.

4.2.4.6 Image analysis and average diameter measurements

Images obtained with SEM and AFM were used to quantify the morphology. Images were analyzed using a digitizing table from Wacom. Approximately 200 particles were used to evaluate the volume average diameters D_v of composite droplets using AFM images, and approximately 600 using SEM images. Since microtomy and focused ion beam preparation do not necessarily cut spheres at the equator, and to account for polydispersity effects, the Saltikov correction (1967) procedure was applied in order to obtain corrected values of D_v. Average shell thicknesses were obtained by measuring the PS shells directly on the AFM images. Four measurements were taken for each analyzed composite droplet. The average thickness values were obtained by simply averaging the measurements taken for each composition, with an estimated error of 5% for thick shells and 10% for the thin ones.

4.2.5 Results and discussion

4.2.5.1 Sample preparation using focused ion beam

Before focused ion beam preparation, cryomicrotomy was performed in order to obtain a relatively flat and straight surface. Alignment of the surface and the Ga^+ ion beam was performed manually, with particular attention to ensure that the beam and surface are

parallel to each other. Since it is important to avoid thermal damage of the sample as much as possible, a relatively low fluence rate was used. Surface analysis after FIB preparation reveals a wavelike structure perpendicular to the incident beam direction. This effect is due to the shape of the beam and operating parameters. These waves are relatively equidistant to each other (1.5 μm peak to peak) and their amplitude is approximately equal to 50 nm. Ion scanning microscope (ISM, within the FIB instrument) analysis reveals that this approach results in no interfacial debonding (as opposed to microtome preparation) and no mechanical deformation (Figure 4.2b).

4.2.5.2 AFM morphological analysis of samples prepared with focused ion beam: binary blends and determination of etching rates

In order to clearly identify and calibrate what are the observed features in ternary blends prepared with FIB and analyzed with AFM, we first investigated binary blends of 80%HDPE/20%PS and 80%HDPE/20%PMMA. Previous studies with SEM (Reignier et Favis, 2000) showed that both these systems consist of a HDPE matrix with PS or PMMA dispersed phases respectively. After FIB treatment and AFM analysis, similar morphologies were observed, as shown in Figure 4.3.

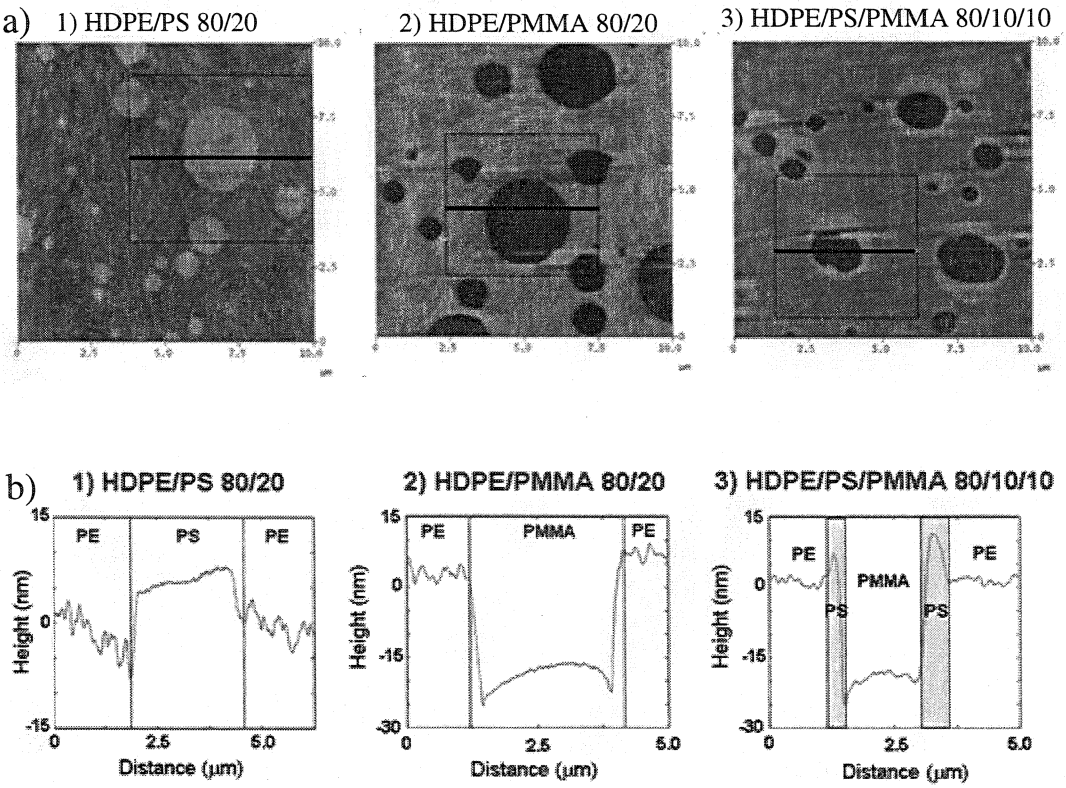


Figure 4.3: a) TMAFM topographical surface images of 1) HDPE/PS 80/20 (vertical scale is 50 nm), 2) HDPE/PMMA 80/20 (vertical scale is 100 nm) and 3) HDPE/PS/PMMA 80/10/10 (vertical scale is 100 nm). Pictures were taken at 95% of the free oscillation amplitude A_0, scan sizes are 10μmX10μm. b) TMAFM corresponding sections of 1) HDPE/PS 80/20, 2) HDPE/PMMA 80/20 and 3) HDPE/PS/PMMA 80/10/10.

The first image in Figure 4.3a shows the morphology of the 80%HDPE/20%PS blend. It appears that PS is etched less rapidly than HDPE, leading to a height difference between HDPE and PS of approximately 10 nm, as shown on the corresponding profile of Figure 4.3b. This difference can further be enhanced after the initial FIB preparation by milling the surface with a 30 keV Ga^+ ion beam perpendicular to the surface at a fluence rate of $1.8x10^{15}$ ions/cm^2/sec. for a couple of seconds or minutes. The HDPE/PMMA blend

exhibits a similar topography, but in that case PMMA appears to be milled faster than HDPE, leading to a height difference between HDPE and PMMA of approximately 25 nm, as shown in the second image of Figure 4.3a and by the second profile in Figure 4.3b. Again, this difference can be further enhanced by exposing the surface to a perpendicular Ga^+ ion beam. A high level contrast between the different polymer domains is thus obtained as a result of differences of topography levels, which results from differences in apparent etching rates. To our knowledge, it is the first time that such a method of sample preparation is applied to polymer blends. Under these experimental conditions, the apparent etching rates of HDPE, PS and PMMA are, in decreasing order:

PMMA > HDPE > PS

From previous work, it is known that ternary blends of HDPE/(PS+PMMA) consist of a HDPE matrix with dispersed composite droplets, with PS encapsulating PMMA. Maintaining the same FIB preparation parameters for ternary blend surface preparation as above, it is expected that AFM imaging will show higher topography for PS, which forms the skin or shell of the composite droplet, while PMMA, forming the core, will show lower topography and HDPE level will be in between the other two. The third image of Figure 4.3a confirms these predictions. As can be seen on the corresponding section in Figure 4.3b, we pass from a mid-level section, corresponding to the HDPE, to a higher region, which corresponds to the PS shell and then to a low-level region, which is PMMA. We then pass again in the PS region and return to the HDPE. The qualitative features of the blends are then compared to what is observed with microtome/SEM imaging. Figure 4.4a shows the morphology of a HDPE/PS/PMMA blend as seen with SEM (microtomy and PS extracted), while Figure 4.4b shows the same blend using AFM (FIB preparation, no extraction).

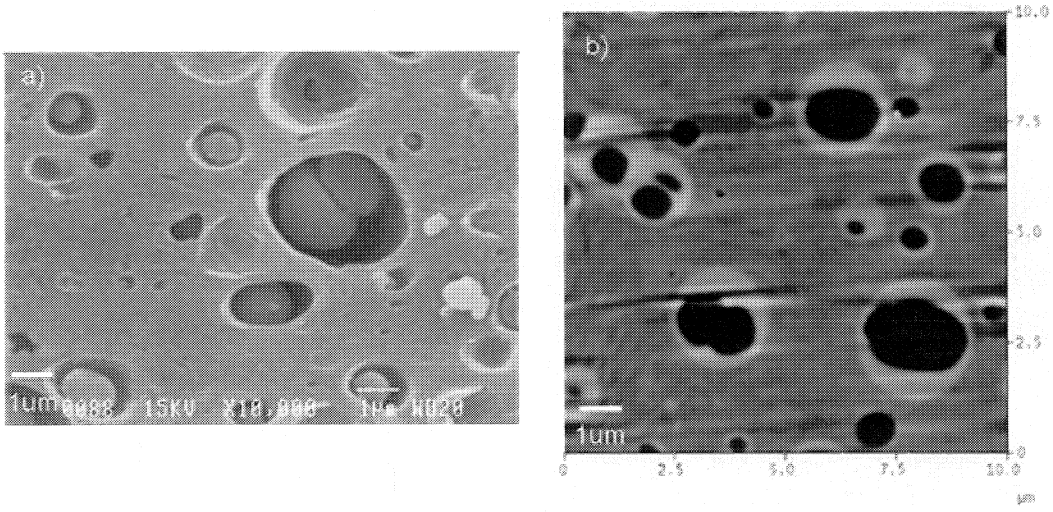


Figure 4.4: Comparison between a) SEM surface analysis of HDPE/PS/PMMA 80/10/10, prepared by cryomicrotomy and PS extraction using cyclohexane and b) TMAFM surface analysis of HDPE/PS/PMMA, prepared by cryomicrotomy and FIB.

It can be seen that the structures are qualitatively similar. Because the Ga^+ beam during the milling procedure is parallel to the analyzed surface, it is expected that AFM topographical contrast will reveal no morphological features of the blends: the surface prepared with FIB is expected to be flat. It appears thus that even if no selective extraction of a polymer is done before or after FIB preparation, AFM topographical contrast reveals morphological features of the blends. What it means is that different polymers react differently when exposed to a 30 keV Ga^+ ion beam, and these differences reflect in the final topography of the milled surface, revealing the morphology of the blend. This could be a significant advantage for studying polymer blends morphology when selective extraction of a polymer and classic SEM analysis is impossible. Furthermore, Figure 4.4b shows that surface roughness after FIB preparation is negligible compared to microtomy preparation, no deformation of the materials occurs and no interfacial debonding is observed, three problems that had to be solved before studying interfaces in bulk polymer blends.

4.2.5.3 FIB preparation and AFM microscopy of ternary blends: comparisons with classical microtomy-SEM method

In this part of the work we will compare the mean diameters and shell thicknesses of 80%HDPE/20%(PS+PMMA) ternary polymer blends with SEM results. By varying the PMMA/PS volume ratio (for a total constant dispersed phase content of 20%vol.), it is possible to vary the PS shell thickness (our model interphase). Four ternary blends with different PMMA/PS volume ratios were analyzed: 1, 2, 4 and 6, plus binary blends of 80%HDPE/20%PS and 80%HDPE/20%PMMA. Samples of each composition were prepared with FIB and analyzed with AFM. Figure 4.5 shows topographical AFM images of the four ternary blend compositions that were analyzed.

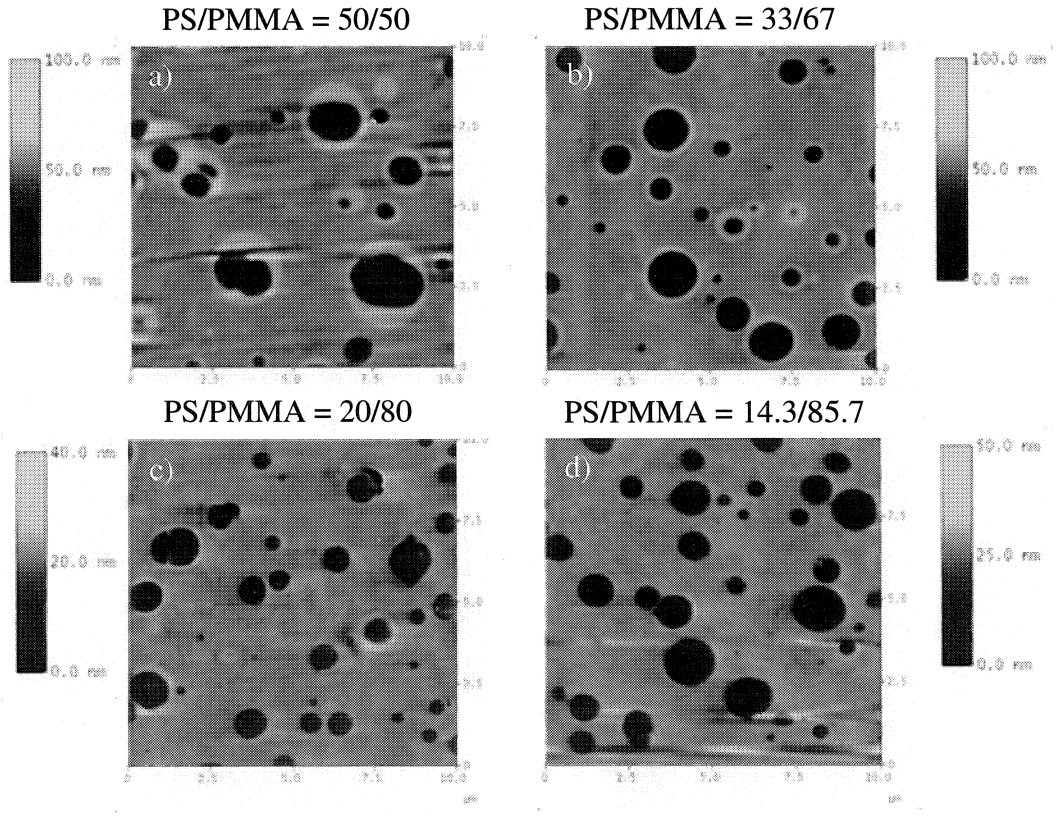


Figure 4.5: TMAFM surface images of 80%HDPE/20%(PS+PMMA) at different PS/PMMA ratios. Pictures were taken at 95% of the free oscillation amplitude A_0, scan sizes are 10μmX10μm.

As the composition in PS decreases, it can be seen that the PS shell thickness also decreases, while the composite droplets mean diameter does not change significantly with PMMA/PS ratio. Table 4.1 shows the volume average diameters D_v obtained with SEM and AFM analysis.

Table 4.1: Comparing SEM and AFM results for 80%HDPE/20%(PS+PMMA) blends

Compositions PS/PMMA	D_V composite droplets, SEM (μm)*	D_V composite droplets, AFM (±0.1μm)**
50/50	2.0	2.2
33/67	1.7	1.6
20/80	1.8	1.3
14.3/85.7	1.6	1.6
0/100	3.1	2.8

* : Approximately 600 composite droplets measured for each composition.

** : Approximately 200 composites droplets measured for each composition.

Overall, the results are quite similar. Figure 4.6 shows the dependence of the volume-average diameter of the composite droplets as a function of PS composition.

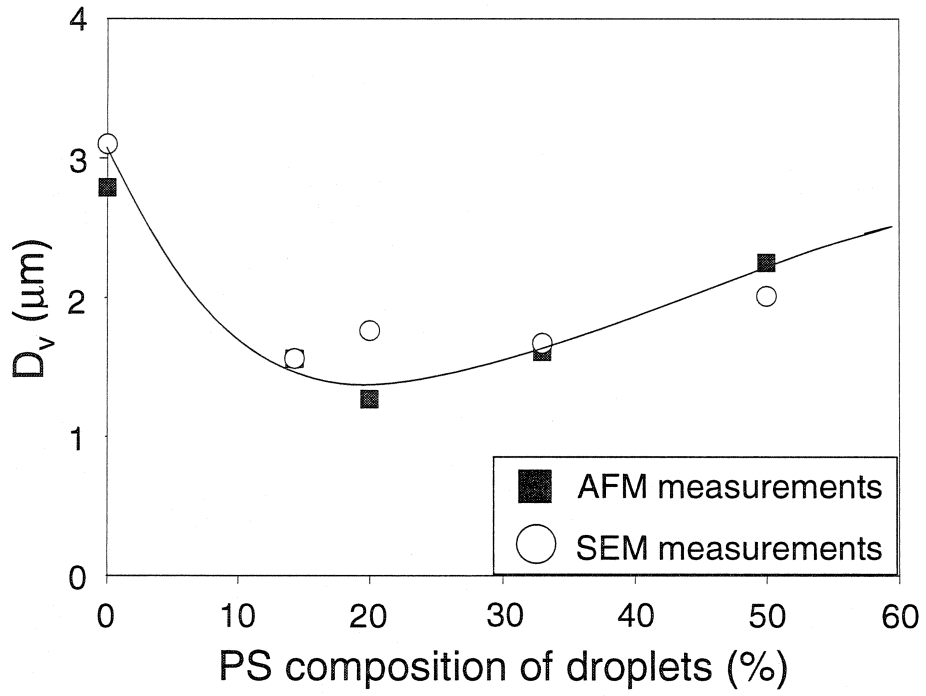


Figure 4.6: Volume average diameter D_v of composite droplets for 80%HDPE/20%(PS+PMMA) blends with different PS content of composite droplets.

As it can be seen, PS acts as a low-level emulsifier for the HDPE/PMMA system, decreasing the average size of the composite droplets. The minimum diameter is obtained for composite droplets compositions near 20%PS/80%PMMA. These results are in agreement with those obtained by Reignier et al (2003). FIB preparation and AFM analysis permit us to observe without problem all the droplets present at the surface, including the very small ones. It is possible then to have a clear idea of the particle size distribution. In comparison, the classical microtomy/extraction/SEM characterization method can result in loss of some particles, especially the small ones. Also, deformation

of the materials can make it difficult to decide if some features of the surface are particles or not. In some cases, it could then induce errors in the image analysis.

4.2.5.4 Quantitative measurement of the PS shell thickness

Following the measurements of the volume average diameters, it is of interest to measure the PS shell thickness as a function of PS content of the composite droplets. Using the classic microtomy/extraction/SEM procedure, it is possible to quantitatively measure shell thickness down to approximately 100nm. Below that value, material deformation, interfacial debonding and SEM resolution make it difficult. With FIB preparation and AFM analysis, progressing from Figure 4.5a to 4.5c, one clearly observes a decrease of the PS shell thickness with decreasing PS content. In Figure 4.5d, it becomes more difficult to distinguish the PS shell phase. The shell thickness was determined in a straightforward fashion by measuring it directly on the AFM images, as described in the experimental section. Table 4.2 shows the average shell thickness and the standard deviation for 50%PS/50%PMMA, 33%PS/67%PMMA and 20%PS/80%PMMA composite droplets.

Table 4.2: Thicknesses of PS shells (AFM results) for 80%HDPE/20%(PS+PMMA) blends

Composition PS/PMMA	D_v of composite droplets (μm) ± 0.1μm	Thickness of the shell (nm)
50/50	2.2	198
33/67	1.6	143
20/80*	1.4	103

* : Limiting case. Droplets measured only in the case where shells are clearly visible on the AFM images.

Average shell thickness goes from 198nm for the first composition, to 143nm for the second composition and finally 103nm for the third one. Also, in the 20%PS/80%PMMA case, the shell is so thin that we had to choose particles for which the shell was visible on the images. This selection method neglects the very thin shells and overestimates the average thickness. In all three cases, no correction was applied for the polydispersity effect and for the fact that the composite droplets are not necessarily cut at the equator. However, the shells are thin enough so that the corrections related to the measurements should be relatively small. Even if it is more difficult to see the PS shells for the 20%PS/80%PMMA and the 14.3%PS/85.7%PMMA compositions, it is still possible to see it in many cases. Also, a decrease in shell thickness is apparent between the two.

4.2.5.5 Limits of the method

It was difficult to experimentally measure the shell thicknesses for composite droplets with PS content inferior to 20%. In that case, the topographical contrast does not sufficiently resolve such small structures. Also, the FIB surface treatment can result in a certain loss of phase contrast, which is related to tip-sample interactions and the nature of the materials. This is probably due to the modification of the surface of the sample, possibly amorphization, crosslinking of the polymer, Ga^+ ion implantation and modification of the surface chemistry (relative atomic components ratios). Future work will attempt to remove the modified layer at the surface in order to improve contrast.

4.2.6 Conclusion

We demonstrate a novel approach for the analysis of interphases in immiscible ternary polymer blends using focused ion beam (FIB) preparation followed by tapping mode atomic force microscopy (TMAFM). A model 80%HDPE/20%(PS+PMMA) ternary blend, comprised of a HDPE matrix and a dispersed phase with a PS shell and a PMMA core was used. Shell thicknesses can be readily controlled in such a system by varying the PS/PMMA composition ratio. It is shown that the three polymer components have different ion beam etching rates, which results in a topological contrast between the

phases of the blends when viewed by tapping mode atomic force microscopy. This high level of contrast between the phases allows for a clear identification of the PS interphase. Subsequent image analysis allows for an estimation of interphase thickness with values ranging from 100 nm - 200 nm depending on the PS/PMMA composition ratio. This novel technique eliminates difficulties in morphology sample preparation such as debonding due to microtomy and the necessity of staining or solvent etching to improve contrast and provides a new approach towards the analysis of interphase thickness.

4.2.7 Acknowledgment

The authors thank Mr Eric Duschesne and Mr Philippe Plamondon, from the Center for characterization and microscopy of materials ($(CM)^2$) of École Polytechnique de Montreal, for helping during the preparation of samples using the FIB.

CHAPITRE V
DISCUSSIONS GÉNÉRALES ET CONCLUSIONS

5.1 Discussions générales

5.1.1 Observation de la morphologie des mélanges ternaires PEHD/PS/PMMA : contraste topographique

Un des objectifs de ce travail consistait à étudier l'applicabilité du AFM pour étudier la morphologie de mélanges de polymères immiscibles dont la surface des échantillons était préparée par faisceau ionique focalisé FIB. Le premier résultat intéressant provient du fait que le contraste au TMAFM entre les différentes phases (le contraste chimique) vient de l'analyse de la topographie de la surface. La topographie des surfaces analysées présente des particules sphériques, ou gouttes composites, constituées d'un cœur (niveau topographique le plus bas) et d'une coquille (niveau topographique le plus élevé) dans une matrice de niveau intermédiaire. Les analyses d'images subséquentes ont montré deux choses : le diamètre moyen des particules et l'épaisseur des coquilles varient en fonction du ratio de composition PMMA/PS. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus antérieurement au MEB avec des échantillons préparés par microtomie et extraction sélective d'un polymère avec un solvant (méthode classique). Il ressort que les particules sphériques observées par contraste topographique au TMAFM correspondent aux gouttes composites de PS/PMMA observées au MEB. Les coquilles, de topographie élevée, correspondent au PS qui englobe le PMMA, de topographie plus basse. Le FIB a donc pour effet de graver « sélectivement » les matériaux et de permettre de différentier topographiquement des phases hétérogènes. De plus, comme le FIB est un procédé physique et non mécanique, il ne semble pas y avoir de décollements aux interfaces ni de déformation des matériaux, ce qui satisfait à deux des exigences énoncées dans les objectifs du travail.

5.1.2 La perte du contraste en phase et son effet sur la distinction des différentes phases

Un deuxième résultat intéressant est la perte de contraste en phase. En effet, peu importe les conditions d'opération au TMAFM, il est impossible d'obtenir un contraste en phase de la surface traitée au FIB, contraste lié à la chimie des éléments présents à la surface. Ceci a pour effet de limiter la taille des structures qu'il est possible de distinguer. Comme il a été montré auparavant, le contraste en phase peut permettre de distinguer des structures de l'ordre de quelques nanomètres. Il est donc pour l'instant impossible de distinguer nettement les coquilles de PS pour des épaisseurs inférieures à quelque 100nm et donc de savoir si des coquilles d'épaisseur moléculaire existent. À quoi est due cette perte de contraste? On pourrait invoquer la trop grande similitude entre le PS et le PMMA, deux polymères rigides à température ambiante. Cependant, le PEHD est relativement mou, celui-ci étant au-dessus de sa température de transition vitreuse à température ambiante. On devrait donc être capable de distinguer ce dernier des deux autres, mais en vain. De plus, comme il est montré à la Figure 2.20, il est possible de très bien distinguer le PS du LPLA, même si ceux-ci sont rigides à température ambiante.

L'autre explication, davantage probable, vient de l'effet du FIB sur la surface. Comme on bombarde celle-ci avec des ions relativement lourds et énergétiques, une modification de celle-ci est à prévoir. Comme il en est discuté à la Section 2.7.3, le FIB peut avoir pour effet d'amorphiser la surface et d'uniformiser la chimie de celle-ci. De plus, il y a implantation en partie des ions Ga+ sur toute la surface exposée. Cette uniformisation de la surface peut donc avoir pour effet de diminuer la possibilité d'obtenir une distinction chimique entre les différentes phases, causant ainsi la perte du contraste de phase. Comme l'exposition au FIB est relativement longue, l'uniformisation de la surface est donc une possibilité à envisager.

5.1.3 Travaux futurs

Il a donc été possible d'obtenir une surface très plane au FIB et un contraste topographique permettant de distinguer et de quantifier les phases des mélanges jusqu'à

une certaine épaisseur limite de la coquille de PS situé aux alentours de 100nm. Cependant, l'effet du FIB sur la surface semble venir limiter la taille des structures qu'il est possible d'observer. Afin de vérifier si le FIB est responsable de la perte du contraste en phase, il faudra donc étudier l'effet de celui-ci sur la préparation d'une surface polymérique. Cette étude devra tenir compte des trois points suivants :

1. S'il y a formation d'une couche modifiée sur la surface exposée au FIB, quelle est son épaisseur?
2. Quel est le profil de composition de cette couche modifiée?
3. Quelle est la structure moléculaire de cette couche?

Si l'on parvient à répondre à ces questions, il sera alors par la suite possible d'envisager un traitement subséquent pour tenter d'enlever cette couche modifiée et ainsi retrouver la surface originale (en s'assurant que l'action d'enlever cette couche n'affecte pas trop la rugosité de celle-ci). Il sera alors très intéressant de retourner au AFM pour de nouvelles analyses morphologiques et vérifier s'il est possible de distinguer chimiquement les différentes espèces par contraste de phase.

5.2 Conclusion

La morphologie de mélanges polymères ternaires PEHD/PS/PMMA présentant une structure du type matrice de PEHD/gouttes composites de PS (coquille) et PMMA (coeur) a été quantifiée en terme du diamètre moyen des gouttes composites et de l'épaisseur des interphases modèles de PS. Pour ce faire, la surface des échantillons a tout d'abord été préparée avec un faisceau ionique focalisé (FIB). Le faisceau enlève graduellement des couches de matériaux et permet d'obtenir une surface lisse nécessaire pour des analyses au TMAFM. Le taux de gravure des matériaux dépend de la nature de ceux-ci, de sorte que la surface obtenue comporte différents niveaux correspondant aux différentes phases présentes à la surface. Le contraste topographique obtenu permet donc de distinguer chimiquement les différents polymères. De cette façon, il a été possible de quantifier l'épaisseur de l'interphase de PS pour des valeurs allant de 300nm jusqu'à une valeur avoisinant 100nm. Ces résultats sont confirmés par une analyse classique au MEB. Sous la valeur de 100nm, il devient difficile de distinguer clairement l'interphase de PS.

La préparation au FIB permet d'obtenir une surface beaucoup plus lisse qu'avec la préparation standard au microtome. De plus, il n'y a pas de décollement aux interfaces, de déformation ou d'étirement des matériaux à la surface. Le FIB pourrait cependant avoir pour effet d'uniformiser la chimie de la surface. Cet effet pourrait expliquer le fait qu'il est impossible d'obtenir un contraste en phase au TMAFM, ce dernier étant relié à la nature des matériaux présents à la surface. La perte du contraste en phase a comme conséquence de limiter les résultats qu'il est possible d'obtenir avec le TMAFM. Des travaux futurs devront donc être effectués pour étudier et caractériser les surfaces polymères après la préparation au FIB. Par la suite, il sera possible d'envisager des procédés pour enlever la couche modifiée en surface.

RÉFÉRENCES

1. ANCZYKOWSKI, B.; GOTSMANN, B.; FUCHS, H.; CLEVELAND, J. P. et ELINGS, V. B. (1999). How to measure energy dissipation in dynamic mode atomic force microscopy. Applied Surface Science, 140, 376-382.
2. AUBRY, C.; TRIGAUD, T.; MOLITON, J. P.; CHIRON, D. (2002). . Synthetic Metals, 127, 307-311.
3. BACHMAN, B. J.; VASILE, M. J. *Proceedings of the IEEE 38th Electronics Components Conference*, **1988**, 444-451.
4. BAR, G.; THOMANN, Y.; BRANDSCH, R.; CANTOW, H.-J. et WHANGBO, M.-H. (1997). Factors Affecting the Height and Phase Images in Tapping Mode Atomic Force Microscopy. Study of Phase-Separated Polymer Blends of Poly(ethane-*co*-styrene) and Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). Langmuir, 13, 3807-3812.
5. BAR, G.; THOMANN, Y. et WHANGBO, M.-H. (1998). Characterization of the Morphologies and Nanostructures of Blends of Poly(styrene)-*block*-poly(ethane-*co*-but-1-ene)-*block*-poly(styrene) with Isotactic and Atactic Polypropylenes by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy. Langmuir, 14, 1219-1226.
6. BAR, G.; BRANDSCH, R. et WHANGBO, M-H. (1998). Effect of Viscoelastic Properties of Polymers on the Phase Shift in Tapping Mode Atomic Force Microscopy. Langmuir, 14, 7343-7347.
7. BAR, G.; BRANDSCH, R.; BRUCH, M.; DELINEAU, L. et WHANGBO, M.-H. (2000). Examination of the relationship between phase shift and energy dissipation in tapping mode atomic force microscopy by frequency sweep and force-probe measurements. Surface Science, 444, L11-L16.
8. BAR, G.; BRANDSCH, R. et WHANGBO, M.-H. (1999). Correlation between frequency-sweep hysteresis and phase imaging instability in tapping mode atomic force microscopy. Surface Science, 436, L715-L723.

9. BAR, G.; BRANDSCH, R. et WHANGBO, M.-H. (1999). Effet of tip sharpness on the relative contributions of attractive and repulsive forces in the phase imaging of tapping mode atomic force microscopy. Surface Science, 422, L192-L199.
10. BAR, G.; BRANDSCH, R. et WHANGBO, M.-H. (1998). Description of the frequency dependence of the amplitude and phase angle of a silicon cantilever tapping on a silicon substrate by the harmonic approximation. Surface Science, 411, L802-L809.
11. BAR, G.; DELINEAU, L.; BRANDSCH, R.; BRUCH, M. et WHANGBO, M.-H. (1999). Importance of the indentation depth in tapping-mode atomic force microscopy study of compliant materials. Appl. Phys. Lett., 75, 4198-4200.
12. BAR, G.; DELINEAU, L.; BRANDSCH, R.; GANTER, M. et WHANGBO, M.-H. (2000). Hysteresis in the distance-sweep curves of elastomers and its implications in tapping mode atomic force microscopy. Surface Science, 457, L404-L412.
13. BEAMSON, G.; CLARK, N. W.; HAYES, N. W.; LAW, D. S.-L.; SIRACUSA, V.; RECCA, A. (1996). High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy of crystalline and amorphous poly(ethylene terephthalate): a study of biaxially oriented film, spin cast film and polymer melt. Polymer, 37, 379-385.
14. BERGER, W.; KAMMER, H. W. et KUMMERLÖWE, C. (1984). Melt Rheology and Morphology of Polymer Blends. Makromol Chem., Suppl. 8, 101-108.
15. BINNIG, G.; QUATE C. F. et GERBER, C. (1986). Atomic Force Microscope. Phys. Rev. Lett., 56, 930-934.
16. BROCHARD, F.; JOUFFROY, J. et LEVINSON, P. (1983). Polymer-polymer diffusion in melts. Macromolecules, 16, 1638-1641.
17. BROSETA, D.; FREDRICKSON, G. H.; HELFAND E. et LEIBLER, L. (1990). Molecular weight and polydispersity effects at polymer-polymer interfaces. Macromolecules, 23, 132-139.

18. BROSETA, D.; LEIBLER, L.; KADDOUR, L. O. et STRAZIELLE, C. (1987). A theoretical and experimental study of interfacial tension of immiscible polymer blends in solution. J. Chem. Phys., 87, 7248-7256.
19. BUDKOWSKI, A.; BERNASIK, A.; CYGANIK, P.; RACZKOWSKA, J.; PENC, B.; BERGUES, B.; KOWALSKI, K.; RYSZ, J. et JANIK, J. (2003). Substrate-Determined Shape of Free Surface Profiles in Spin-Cast Polymer Blend Films. Macromolecules, 36, 4060-4067.
20. CALCAGNO, L. ; FOTI, G. ; LICCIARDELLO, A. ; PUGLISI, O. (1988). Gel behavior of keV ion irradiated polystyrene. Appl. Phys. Lett., 53, 1495-1497.
21. CALCAGNO, L. ; PERCOLLA, R. ; MASCIARELLI, D. ; FOTI, G. (1993). Chain diffusion in ion crosslinked polystyrene gel. J. Appl. Phys., 74, 7572-7576.
22. CLEVELAND, J. P.; ANCZYKOWSKI, B.; SCHMID, A. E. et ELINGS, V. B. (1998). Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy. Appl. Phys. Lett., 72, 2613-2615.
23. CYGANIK, P.; BUDKOWSKI, A.; RACZKOWSKA, J. et POSTAWA, Z. (2002). AFM/LFM surface studies of a ternary polymer blend cast on substrates covered by a self-assembled monolayer. Surf. Sci., 507-510, 700-706.
24. DELINEAU, L.; BRANDSCH, R.; BAR, G. et WHANGBO, M.-H. (2000). Harmonic responses of a cantilever interacting with elastomers in tapping mode atomic force microscopy. Surface Science, 448, L179-L187.
25. DIMARZIO, E. A. (1965). Proper accounting of conformations of a polymer near a surface. J. Chem. Phys., 42, 2101-2106.
26. EBEL, J.; BOZADA, C.; SCHLESINGER, T.; CERNY, C.; DESALVO, G.; DETTMER, R.; GILLESPIE, J.; JENKINS, T.; NAKANO, K.; PETTIFORD, C.; QUACH, T.; SEWELL, J.; VIA, G. et WELCH, R. (1998). Cross-sectional Atomic Force Microscopy of Focused Ion Beam Milled Devices. *Reliability Physics Symposium Proceedings*, **1998**. *36th Annual. 1998 IEEE International , 31 March-2 April* **1998**, 157 – 162.

27. EBENSTEIN, Y.; NAHUM, E. et BANIN, U. (2002). Tapping mode atomic force microscopy for nanoparticle sizing: tip-sample interaction effects. Nanoletters, 2, 945-950.

28. EDWARDS, S. F. (1965). The statistical mechanics of polymers with excluded volume. Proc. Phys. Soc., 85, 613-624.

29. EKTESSABI, A. M. et SANO, T. (2000). Sputtering and thermal effect during ion microbeam patterning of polymeric films. Rev. Sci. Instrum., 71, 1012-1015.

30. FAVIS, B. D. et CHALIFOUX J. P. (1988). Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends. Polymer, 29, 1761-1767.

31. FAVIS, B. D.; LAVALLEE, C. et DERDOURI, A. (1992). Preparation of composite dispersed phase morphologies in incompatible and compatible blends during melt processing. J. Mater. Sci., 27, 4211-4218.

32. FERNANDEZ, M. L.; HIGGINS, J. S.; PENFOLD, J.; WARD, R. C.; SHACKLETON, C. et WALSH, D. J. (1988). Neutron reflection investigation of the interface between and immiscible polymer pair. Polymer, 29, 1923-1928.

33. GALUSKA, A. A.; POULTER, R. R. et MCELRATH, K. O. (1997). Force Modulation AFM of Elastomer Blends: Morphology, Fillers and Cross-linking. Surf. Interface Anal., 25, 418-429.

34. GARCIA, R. et PÉREZ, R. (2002). Dynamic atomic force microscopy methods. Surface Science Reports, 47, 197-301.

35. GARCIA, R. et SAN PAULO, A. (2002). Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy. Phys. Rev. B, 66, 041406-1-041406-4.

36. GARCIA, R. et SAN PAULO, A. (2000). Dynamics of a vibrating tip near or in intermittent contact with a surface. Phys. Rev. B, 61, R-13381-R13384.

37. GARCIA, R. et SAN PAULO, A. (2000). Amplitude curves and operating regimes in dynamic atomic force microscopy. Ultramicroscopy, 82, 79-83.

38. GARCIA, R. et SAN PAULO, A. (1999). Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy. Phys. Rev. B, 60, 4961-4967.

39. GARCIA, R.; TAMAYO, J.; CALLEJA, M. et GARCIA, F. (1998). Phase contrast in tapping-mode scanning force microscopy. Appl. Phys. A, 66, S309-S312.

40. GARCIA, R.; TAMAYO, J. et SAN PAULO, A. (1999). Phase contrast and surface energy hysteresis in tapping mode scanning force microscopy. Surf. Interface Anal., 27, 312-316.

41. GUO, H. F.; PACKIRISAMY, S.; GVOZDIC, N. V. et MEIER, D. J. (1997). Prediction and manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends: 1. Ternary systems. Polymer, 38, 785-794.

42. GUPTA, A. K. et SRINIVASAN, K. R. (1993). Melt Rheology and morphology of PP/SEBS/PC ternary blend. J. Appl. Polym. Sci., 47, 167-184.

43. Harkins, W. D. *'The Physical Chemistry of Surface Films'*, Reinhold Pub. Co., New York, **1952**, p.23

44. HELFAND, E. et TAGAMI, Y. (1971). Theory of the interface between immiscible polymers. J. Polym. Sci., Part B, 9, 741-746.

45. HELFAND, E. et TAGAMI, Y. (1972). Theory of the interface between immiscible polymers. II. J. Chem. Phys., 56, 3592-3601.

46. HELFAND, E. et SAPSE, A. M. (1975). Theory of unsymmetric polymer-polymer interfaces. J. Chem. Phys., 62, 1327-1331.

47. HOBBS, S. Y.; DEKKERS, M. E. et WATKINS, V. H. (1988). Effect of interfacial forces on polymer blend morphology. Polymer, 29, 1598.

48. HONG, K. M. et NOOLANDI, J. (1981). Theory of inhomogeneous multicomponent polymer systems. Macromolecules, 14, 727-736.

49. ISHITANI, T. et KAGA, H. (1995). Calculation of Local Temperature Rise in Focused-Ion-Beam Sample Preparation. J. Electron Microsc., 44, 331-336.

50. KAJIYAMA, T.; TANAKA, K.; OHKI, I.; GE, S.-R.; YOON, J.-S. et TAKAHARA, A. (1994). Imaging of Dynamic Viscoelastic Properties of a Phase-Separated Polymer Surface by Forced Oscillation Atomic Force Microscopy. Macromolecules, 1994, *27*, 7932-7934.

51. KNOLL, A.; MAGERLE, R. et KRAUSCH, G. (2001). Tapping mode atomic force microscopy on polymers: where is the true sample surface? Macromolecules, 34, 4159-4165.

52. KRESSLER, J.; HIGASHIDA, N.; INOUE, T.; HECKMANN, W. et SEITZ, F. (1993). Study of polymer-polymer interfaces : a comparison of ellipsometric and TEM data of PMMA/SAN systems. Macromolecules, 26, 2090-2094.

53. KÜHLE, A.; SORENSEN, A. H.; ZANDBERGEN, J. B. et BOHR, J. (1998). Contrast artifacts in tapping tip atomic force microscopy. Appl. Phys. A, 66, S329-S332.

54. LABARDI, M.; ALLEGRINI, M.; MARCHETTI, E. et SGARZI, P. (1996). Scanning force microscopy of polyolefinic rubbers in homopolypropylene matrices. J. Vac. Sci. Technol. B, 14, 1509-1512.

55. LEGROS, A.; CARREAU, P. J.; FAVIS, B. D. et MICHEL, A. (1997) Morphology modification by interfacial chemical reaction in a polyester/ethylene vinyl acetate/polyethylene blend. Polymer, 38, 5085-5089.

56. LEIBLER, L. (1982). Theory of phase equilibria in mixtures of copolymers and homopolymers. 2. Interfaces near the consolute point. Macromolecules, 15, 1283-1290.

57. LI, H.; CHIBA, T.; HIGASHIDA, N.; YANG, Y. et INOUE, T. (1997). Polymer-polymer interface in polypropylene/polyamide blends by reactive processing. Polymer, 38, 3921-3925.

58. LOOS, J.; VAN DUREN, J. K. J.; MORISSEY, F. et JANSSEN, R. A. J. (2002). The use of the focused ion beam technique to prepare cross-sectional transmission electron microscopy specimen of polymer solar cells deposited on glass. Polymer, 43, 7493-7496.

59. MAGONOV, S. N.; CLEVELAND, J.; ELINGS, V.; DENLEY, D. et WHANGBO, M.-H. (1997). Tapping-mode atomic force microscopy study of the near-surface composition of a styrene-butadiene-styrene triblock copolymer film. Surface Science, 389, 201-211.

60. MAGONOV, S. N.; ELINGS, V. et WHANGBO, M.-H. (1997). Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy. Surface Science, 375, L385-L391.

61. MARION, J. B. and THORNTON, S. T. (1995). Classical dynamics of particles and systems. 4ème edition, Saunders College Publishing, 638p.

62. MARTH, M.; MAIER, D.; HONERKAMP, J.; BRANDSCH, R. et BAR, G. (1999). A unifying view on some experimental effects in tapping-mode atomic force microscopy. J. Appl. Phys., 85, 7030-7036.

63. MCCAFFREY, J.P.; PHANEUF, M. W. et MADSEN, L. D. (2001). Surface damage formation during ion-beam thinning of samples for transmission electron microscopy. Ultramicroscopy, 87, 97-104.

64. MCLEAN, R. S. et SAUER, B. B. (1997). Tapping-Mode AFM Studies Using Phase Detection for Resolution of Nanophases in Segmented Polyurethanes and Other Block Copolymers. Macromolecules, 30, 8314-8317.

65. MERHARI, L.; BELORGEOT, C. et MOLITON, J. P. (1991). Ion irradiation induced effects in polyamide. J. Vac. Sci. Technol B, 9, 2511-2522.

66. MOTOMATSU, M.; MIZUTANI, W. et TOKUMOTO, H. (1997). Microphase domains of poly(styrene-*block*-ethylene/butylenes-*block*-styrene) triblock copolymers studied by atomic force microscopy. Polymer, 38, 1779-1785.

67. MUSUMECI, P.; CALCAGNO, L.; PERCOLLA, R. et FOTI, G. (1995). High-energy-ion damage in semicrystalline polyvinylidene fluoride. J. Appl. Phys., 77, 3766-3773.

68. NAKAHARA, S. (2003). Recent development in a TEM specimen preparation technique using FIB for semiconductor devices. Surface and Coating Technology, 169-170, 721-727.

69. NEMIROVSKI, N.; SIEGMANN, A. et NARKIS, M. J. (1995). Morphology of ternary immiscible polymer blends. Macromol. Sci.-Phys., B34, 459-475.

70. NOOLANDI, J. et HONG, K. M. (1982). Interfacial properties of immiscible homopolymer blends in the presence of block copolymer. Macromolecules, 15, 482-492.

71. NYSTEN, B.; LEGRAS, R. et COSTA, J.-L. (1995). Atomic force microscopy imaging of viscoelastic properties in toughened polypropylene resins. J. Appl. Phys., 78, 5953-5958.

72. PFAU, A.; JANKE, A. et HECKMANN, W. (1999). Determination of the Bulk Structure of Technical Multiphase Polymer Systems with AFM: Comparative AFM and TEM investigation. Surf. Interface Anal., 27, 410-417.

73. PIETREMENT, O. (2000). Imagerie et Caractérisation Nanomécanique des Surfaces par Microscopie à Force Atomique. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, France.

74. POLIZU, S.; FAVIS, B. D. et VU-KHANH, T. (1999). Morphology-Interface-Property relationships in polystyrene/ethylene-propylene rubber blends. 2. Influence of areal density and interfacial saturation of diblock and triblock copolymer interfacial modifiers. Macromolecules, 32, 3448-3456.

75. POUCHLY, J. (1963). Behavior of macromolecules on phase boundary. I. Configuration statistics of a chain on planar boundary. Collection of Czechoslov. Chem. Commun., 28, 1804-1818.

76. RAGHAVAN, D.; VANLANDINGHAM, M.; GU, X. et NGUYEN, T. (2000). Characterization of Heterogeneous Regions in Polymer Systems Using Tapping Mode and Force Mode Atomic Force Microscopy. Langmuir, 16, 9448-9459.

77. REIFER, D.; WINDEIT, R.; KUMPF, R. J.; KARBACH, A. et FUCHS, H. (1995). AFM and TEM investigations of polypropylene/polyurethane blends. Thin Solid Films, 264, 148-152.

78. REIGNIER, J. et FAVIS, B. D. (1990). Control of the subinclusion microstructure in HDPE/PS/PMMA ternary blends. Macromolecules, 33, 6998-7008.

79. REIGNIER, J. et FAVIS, B. D. (2003). Core-shell structure and segregation effects in composite droplet polymer blends. AIChE Journal, 49, 1014-1023.

80. REIGNIER, J.; FAVIS, B. D. et HEUZEY, M.-C. (2003). Factors influencing encapsulation behaviour in composite droplet-type polymer blends. Polymer, 44, 49-59.

81. RODRIGUEZ, T. R. et GARCIA, R. (2002). Tip motion in amplitude modulation (tapping mode) atomic-force microscopy: comparison between continuous and point-mass models. Appl. Phys. Lett., 80, 1646-1648.

82. RUBANOV, S. et MUNROE, P. R. (2001). Investigation of the structure of damage layers in TEM samples prepared using a focused ion beam. J. Mat. Sc. Lett., 20, 1181-1183.

83. SAID, M.; BALIK, C. M.; CARLSON, J. D. (1988). High-energy Ion Implantation of Polymers: Poly(vinylidene fluoride). Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 26, 1457-1467.

84. SALTIKOV, S. A. *Proceedings of the 2nd International Congress for Stereology*, Helias: New York, **1967**.

85. SAN PAULO, A. et GARCIA, R. (2001). Amplitude, deformation and phase shift in amplitude modulation atomic force microscopy: a numerical study for compliant materials. Surface Science, 471, 71-79.

86. SAN PAULO, A. et GARCIA, R. (2001). Tip-surface forces, amplitude, and energy dissipation in amplitude-modulation (tapping mode) force microscopy. Phys. Rev. B, 64, 193411-1-193411-4.

87. SASUGA, T. ; KUDOH, H. ; SEGUCHI, T. (1999). High energy ion irradiation effects on polymer materials-Changes in mechanical properties of PE, PSF and PES. Polymer, 40, 5095-5102.

88. SAUER, B. B. et Walsh, D. J. (1991). Use of neutron reflection and spectroscopic ellipsometry for the study of the interface between miscible polymer films. Macromolecules, 24, 5948-5955.

89. SCHNABEL, W.; KLAUMÜNZER, S.; SOTOBAYASHI, H.; ASMUSSEN, F.; TABATA, Y. (1984). Linear Energy Transfer Effects in the Radiolysis of

Polymers. 1. Main-Chain Degradation of Poly(methyl methacrylate). Macromolecules, 17, 2108-2111.

90. SWAMINATHAN, K. et MARR, D. W. M. (2000). Morphology Characterization of High-Impact Resistant Polypropylene Using AFM and SALS. J. Appl. Polym. Sci., 78, 452-457.
91. TAMAYO, J. (1999). Energy dissipation in tapping-mode scanning force microscopy with low quality factors. Appl. Phys. Lett., 75, 3569-3571.
92. TAMAYO, J. et GARCIA, R. (1997). Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy. Appl. Phys. Lett., 71, 2394-2396.
93. TAMAYO, J. et GARCIA, R. (1996). Deformation, contact time, and phase contrast in tapping mode scanning force microscopy. Langmuir, 12, 4430-4435.
94. TANEM, B. S.; KAMFJORD, T.; AUGESTAD, M.; LØVGREN, T. B. et LUNDQUIST, M. (2003). Sample preparation and AFM analysis of heterophase polypropylene systems. Polymer, 44, 4283-4291.
95. TERRASI, A.; FOTI, G.; HWU, Y.; MARGARIRONDO, G. (1991). Valence-band states of ion-bombarded polystyrene. J. Appl. Phys., 70, 1885-1887.
96. THOMANN, Y.; SUHM, J.; THOMANN, R.; BAR, G.; MAIER, R.-D. et MÜLHAUPT, R. (1998). Investigation of Morphologies of One- and Two-Phase Blends of Isotactic Poly(propene) with Random Poly(ethane-*co*-1-butene). Macromolecules, 31, 5441-5449.
97. TOMASETTI, E.; LEGRAS, R. et NYSTEN, B. (1998). Quantitative approach towards the measurement of polypropylene/(ethylene-propylene) copolymer blends surface elastic properties by AFM. Nanotechnology, 9, 305-315.
98. TOMOVA, D. et RADUSCH, H.-J. (2003). Morphology and Properties of Ternary Polyamide 6/Polyamide 66/Elastomer Blends. Polym. Adv. Technol., 14, 19-26.
99. TORZA, S. et MASON, S. G. (1970). Three-phase interactions in shear and electrical fields. Colloid Sci., 33, 67-83.

100. VAN NOORT, S. J. T.; VAN DER WERF, K. O.; De GROOTH, B. G.; VAN HULST, N. F. et GREVE, J. (1997). Height anomalies in tapping mode atomic force microscopy in air caused by adhesion. Ultramicroscopy, 69, 117-127.

101. VANOENE, H. (1972). Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow. J. Colloid Interface Sci., 40, 448-467.

102. VIGUIER, B. et MORTENSEN, A. (2001). Heating of TEM specimens during ion milling. Ultramicroscopy, 87, 123-133.

103. VRIJ, A. (1968). Equation for the interfacial tension between demixed polymer solutions. Journal of polymer science: Part A-2, 6, 1919-1932.

104. WHANGBO, M.-H.; BAR, G. et BRANDSCH, R. (1998). Description of phase imaging in tapping mode atomic force microscopy by harmonic approximation. Surface Science, 411, L794-L801.

105. WALHEIM, S.; RAMSTEIN, M. et STEINER, U. (1999). Morphologies in Ternary Polymer Blends after Spin-Coating. Langmuir, 15, 4828-4836.

106. WHITE, H.; PU, Y.; RAFAILOVICH, M.; SOKOLOV, J.; KING, A. H.; GIANNUZZI, L. A.; URBANIK-SHANNON, C.; KEMPSHALL, B.W.; EISENBERG, A.; SCHWARZ, S. A. et STRZHEMECHNY, Y. M. (2001). Focused ion beam/lift-out transmission electron microscopy cross sections of block copolymers films ordered on silicon substrates. Polymer, 42, 1613-1619.

107. YUKIOKA, S.; NAGATO, K. et INOUE, T. (1992). Ellipsometric studies on mutual diffusion and adhesion development at polymer-polymer interfaces. Polymer, 33, 1171-1176.

108. YUKIOKA, S. et INOUE, T. (1993). Ellipsometric studies on immiscible polymer-polymer interfaces. Polymer, 34, 1256-1259.

109. ZHAO, R. et MACOSKO, C. W. (2002). Slip at polymer-polymer interfaces: Rheological measurements on coextruded multilayers. J. Rheol., 46, 145-167.

110. ZHONG, Q.; INNISS, D.; KJOLLER, K. et ELINGS, V.B. (1993). Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. Surf. Sci., 290, L688-L692.

111. ZITZLER, L.; HERMINGHAUS, S. et MUGELE, F. (2002). Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy. Phys. Rev. B, 66, 155436-1-155436-8.