UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

# LE PHÉNOMÈNE DE MOUILLAGE PARTIEL DANS LES MÉLANGES DE POLYMÈRES NON MISCIBLES TERNAIRES ET QUATERNAIRES

NICK VIRGILIO
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE CHIMIQUE)
MARS 2009

© Nick Virgilio, 2009.

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: 978-0-494-49427-1*
*Our file Notre référence*
*ISBN: 978-0-494-49427-1*

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

Cette thèse intitulée :

LE PHÉNOMÈNE DE MOUILLAGE PARTIEL DANS LES MÉLANGES DE POLYMÈRES NON MISCIBLES TERNAIRES ET QUATERNAIRES

présentée par : VIRGILIO Nick
en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. BERTRAND François, Ph.D., président
M. FAVIS Basil, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. CARREAU Pierre, Ph.D., membre
M. JÉRÔME Robert, Ph.D., membre

*À mes parents*

Je tiens en premier lieu à remercier mon directeur de recherche Basil Favis. Vos grandes aptitudes scientifiques ont beaucoup aidé à l'aboutissement de ce projet, mais ce sont vos qualités humaines qui vous distinguent encore davantage.

Merci également à Patrick Desjardins et à Gilles L'Espérance, sans qui ce projet aurait été beaucoup plus difficile à mener à terme. J'ai beaucoup apprécié travailler avec vous, et j'espère que nous aurons tous l'occasion de collaborer dans le futur.

Merci aux membres présents et passés du laboratoire de morphologie, ainsi qu'aux nombreuses gens qui m'ont aidé à Polytechnique durant toutes ces années, en particulier Carol, Gino, Jacques et Carl. Aux étudiants du baccalauréat à qui j'ai eu le très grand privilège d'enseigner, sachez que vous avez été une grande source de motivation. Lâchez pas!

Je remercie également le Fond Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologie (FQRNT) pour l'octroi d'une bourse d'étude qui fut fort appréciée.

Je tiens à remercier tout particulièrement Pierre Sarazin, mon grand ami et complice de labo, qui est parmi les meilleurs scientifiques que je connaisse. Merci d'avoir été là.

Merci Anne-Sophie pour ton support, on y est arrivé, on a enfin fini! Maintenant commence une nouvelle grande aventure que j'ai très hâte de partager avec toi!

Plus que tout, je tiens finalement à remercier ma famille. Durant toutes ces années, vous avez toujours été là dans les bons moments comme dans les plus difficiles. Vous êtes uniques et vrais.

## RÉSUMÉ

Cette thèse traite, pour la première fois, de la dominance du phénomène de mouillage partiel sur l'équilibre microstructural dans une variété de mélanges de polymères ternaires et quaternaires non miscibles préparés par voie fondue. Cette microstructure est caractérisée par une ligne de contact commune entre trois phases, dont la formation est prédite par la thermodynamique des systèmes capillaires lorsque les trois coefficients d'étalement du mélange sont négatifs. À partir de cette microstructure, une nouvelle méthode a été développée pour mesurer directement dans ces mélanges les tensions interfaciales, pour des systèmes modifiés ou non avec des copolymères. Cette nouvelle technique est basée sur 1) une combinaison faisceau ionique focalisé (FIB)/microscopie à force atomique (AFM), qui est nécessaire pour obtenir des informations de haute qualité sur la microstructure de ces systèmes et 2) la méthode du triangle de Neumann, qui utilise la valeur des angles de contact entre les phases à la ligne triphasée pour calculer les rapports des tensions interfaciales dans ces mélanges.

Les systèmes ternaires et quaternaires ont été préparés à l'état fondu dans un mélangeur interne et des recuits statiques de différentes durées ont par la suite été effectués. Le faisceau ionique focalisé permet d'obtenir une surface d'analyse très plane et dénuée de déformations mécaniques. De plus, la différence qui existe entre les taux de gravure des matériaux induit un contraste de nature topographique entre les phases. La topographie est ensuite mesurée à l'aide d'un microscope à force atomique et les images obtenues permettent d'analyser avec précision la géométrie autour de la ligne triphasée. Finalement, les rapports des tensions interfaciales sont calculés avec l'équation de Neumann. Des matériaux tels que le polyéthylène haute densité (HDPE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS) et le poly(méthyle méthacrylate) (PMMA) ont été utilisés en raison de leur importance commerciale et de leur disponibilité, mais également afin de pouvoir comparer les résultats de la nouvelle méthode à ceux obtenus avec une technique classique, le fil cassant, ou à des valeurs disponibles dans la

littérature. De plus, un poly(L-lactide) (PLLA) et un poly(ε-caprolactone) (PCL) ont été utilisés, étant donné l'intérêt qu'ils suscitent présentement dans le domaine des matériaux polymères.

La première partie du travail montre que les gouttelettes de PS dans un mélange ternaire PS/PP/HDPE 10/45/45 peuvent s'auto-organiser à l'interface PP/HDPE pour former une structure compacte. Cette microstructure résulte du mouillage partiel de l'interface PP/HDPE par les gouttelettes de PS et montre la formation d'une ligne de contact triphasée, tel que prédit par les coefficients d'étalement du mélange. Étonnamment, même lorsque très concentrées à l'interface, le PS reste sous forme de gouttes qui ne coalescent pas pour former une couche uniforme. L'affinité des gouttes de PS pour l'interface PP/HDPE a pu être contrôlée par l'ajout d'un copolymère dibloc styrène-b-(éthylène-butylène), qui migre préférentiellement à l'interface PS/HDPE, induit une diminution de la tension interfaciale et provoque une redistribution des gouttes de PS exclusivement à l'interface PP/HDPE, du côté HDPE. La formation de la structure compacte de gouttelettes de PS à l'interface PP/HDPE durant l'étape de recuit statique est accentuée par un effet de « balayage et d'adsorption » provoqué par la coalescence des phases co-continues de PP et de HDPE. De plus, la coalescence des gouttes de PS situées à l'interface est considérablement plus rapide comparativement à celle qui a lieu dans les phases. L'ajout de 1% de SEB accélère encore davantage la coalescence initiale des gouttes de PS à l'interface. Cependant, elle diminue rapidement et devient pratiquement nulle après 60 minutes de recuit statique lorsque l'interface PS/HDPE devient saturée en SEB. La formation de cette microstructure originale et très organisée est très similaire à celle des émulsions de Pickering ou à celle des *bijels*.

Dans la seconde partie de ces travaux, la méthode FIB-AFM-triangle de Neuman a été utilisée pour mesurer les rapports des tensions interfaciales dans quatre systèmes montrant une microstructure de type mouillage partiel : 1) PS/PP/HDPE, 2) PS/PCL/PP, 3) PLLA/PCL/PS et 4) PMMA/PS/PP. Les résultats obtenus ont montré une bonne

correspondance avec les valeurs obtenues par la méthode classique du fil cassant. Par la suite, une variation de la tension PS/HDPE a été mesurée dans le mélange PS/PP/HDPE compatibilisé avec 1% d'un copolymère dibloc SEB asymétrique, passant de 4.2 ± 0.6 mN/m à 3.3 ± 0.4 mN/m pour une concentration interfaciale apparente en copolymère égale à 0.19 ± 0.07 molécule de copolymère/nm$^2$. Finalement, une transition de microstructure spectaculaire a été observée dans le mélange quaternaire PMMA/PP/PS/HDPE 5/45/5/45 modifié avec un copolymère PE-b-PMMA, passant de gouttes composites PS/PMMA localisées sur le côté PP de l'interface PP/HDPE à des gouttes de Janus symétriques situées à l'interface PP/HDPE, ayant une hémisphère de PS en contact avec le PP, une hémisphère de PMMA en contact avec le HDPE et une ligne de contact quadruple entre les phases. La méthode FIB-AFM-triangle de Neumann a par la suite révélé une variation de la tension PMMA/HDPE, diminuant de 8.6 ± 0.9 mN/m à 3.7 ± 0.9 mN/m après l'ajout du copolymère PE-b-PMMA, pour une densité apparente de 0.30 ± 0.08 molécules de copolymère/nm$^2$.

La troisième partie des travaux a porté spécifiquement sur l'utilisation de la méthode FIB-AFM-triangle de Neumann pour mesurer des tensions modifiées dans des mélanges ternaires PS/PP/HDPE 10/45/45 compatibilisés avec des copolymères SEB, SB et SEBS. L'analyse de la morphologie a confirmé que la microstructure formée est sensible à la concentration en copolymère, mais aussi à l'architecture, au poids moléculaire et à la présence de liaisons non saturées dans les copolymères testés. Ainsi, le copolymère dibloc SEB symétrique s'est avéré le plus efficace pour faire diminuer la tension PS/HDPE, contrairement au tribloc qui ne montre pratiquement aucun effet significatif. La méthode FIB-AFM-triangle de Neumann a ensuite été utilisée pour mesurer une diminution de la tension PS/HDPE, qui est passée de 4.2 ± 0.6 mN/m à 3.0 ± 0.4 mN/m lorsque compatibilisée avec le SEB symétrique à une concentration apparente égale à 0.16 molécule de copolymère/nm$^2$, un résultat près des valeurs de saturation rapportées. Par la suite, une courbe d'émulsion illustrant la diminution de la tension interfaciale PS/HDPE en fonction de la concentration apparente du SEB symétrique à l'interface

modifiée a été obtenue. Curieusement, dans tous les cas, les tensions modifiées mesurées avec la méthode de Neumann se sont avérées significativement supérieures à 0.5 ± 0.2 mN/m, la valeur obtenue avec la méthode du fil cassant. Cette différence ne semble pas être due à une mauvaise migration du copolymère à l'interface PS/HDPE. Elle serait plutôt attribuable à l'élasticité interfaciale de l'interface compatibilisée, puisque cet effet peut s'additionner à la tension modifiée pour donner des valeurs anormalement élevées.

Finalement, les travaux qui ont été effectués ont clairement démontré qu'un recuit statique après l'étape de mélange permet au forces capillaires de structurer significativement la morphologie dans des mélanges ternaires et quaternaires modifiés ou non avec des copolymères. La microstructure formée d'une couche compacte de gouttes de PS à l'interface PP/HDPE, de même que celle montrant la formation de gouttes de Janus PMMA/PS à l'interface PP/HDPE, illustrent bien le potentiel de cette approche. De plus, la théorie capillaire classique des systèmes polyphasés permet d'expliquer et de contrôler la formation de ces architectures complexes. Ces concepts ont donc été utilisés, en association avec des travaux précédents ayant porté sur la fabrication de substrats poreux en PLLA à partir de mélanges binaires co-continus, pour fabriquer des substrats complexes ultraporeux en PLLA à partir d'un mélange quaternaire EPDM/PCL/PS/PLLA modifié avec un copolymère PS-b-PLLA. Les résultats qui ont été obtenus soulignent très clairement le fort potentiel de cette approche pour générer des matériaux polymères complexes.

## ABSTRACT

This thesis reports, for the first time, on the subject of partial wetting as the dominant equilibrium morphology in a wide range of melt processed ternary and quaternary immiscible multiphase polymer blends. This type of microstructure is characterized by the formation of a common line of contact between three phases, and is predicted to develop in a ternary system from the thermodynamics of capillary systems when the three spreading coefficients are negative. From this equilibrium morphology, a new method has been developed to measure directly in the blends the interfacial tensions of both non-modified and modified systems. This new technique is based on 1) a combination of focused ion beam preparation/atomic force microscopy analysis, which is required in order to obtain high quality morphological data used to rigorously examine these novel structures and 2) the Neumann triangle method, which uses the value of the contact angles between the phases at the 3-phase line to calculate the interfacial tension ratios within the blend.

The blends have been prepared in an internal mixer and quiescent annealing has been subsequently performed for different periods of time. FIB treatment gives a very smooth surface devoid of any mechanical deformation. Furthermore, the difference that exists between the etching rates of the materials induces a topographical contrast which permits to clearly distinguish the phases. This topography is subsequently measured with an AFM and the images are analyzed with precision around the 3-phase line. Finally, the interfacial tension ratios are calculated using the Neumann triangle relations. Materials such as high-density polyethylene (HDPE), polypropylene (PP), polystyrene (PS) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) have been used since they are commercially important and available, but also because the results obtained with the new method can be compared with those of a classical technique, the breaking thread, or with the available literature. Moreover, a poly(L-lactide) (PLLA) and a poly(ε-caprolactone) (PCL) have been used, given their increasing interest in the polymer field.

In the initial part of the work, it is shown that PS droplets in a melt processed 10/45/45 PS/PP/HDPE blend can self-organize and form a close-packed array at the PP/HDPE interface. This microstructure results from the partial wetting of the PP/HDPE interface by the PS droplets and reveals the formation of a 3-phase line of contact between the phases, as predicted by the spreading coefficients. Remarkably, even when highly concentrated at the interface, the PS remains in droplet form and does not coalesce into a uniform layer. Furthermore, the affinity of the PS droplets for the PP/HDPE interface has been controlled by the addition of a styrene-(ethylene-butylene) (SEB) diblock copolymer, which selectively migrates at the PS/HDPE interface, reduces the interfacial tension and induces a redistribution of the PS droplets exclusively at the PP/HDPE interface on the HDPE side. The formation of a close-packed array of PS droplets at the PP/HDPE interface during quiescent annealing is furthermore accentuated due to a "sweep and grab" effect induced by the coarsening of the PP/HDPE co-continuous structure. Coalescence of the PS droplets at the interface is significantly faster compared to the ones in the bulk phases. The addition of 1% SEB results in an even higher coalescence rate early in the quiescent annealing procedure. However, it rapidly decreases and falls virtually to zero after 60 minutes due to the saturation of the PS/HDPE interface by the SEB. The formation of this original and highly organized microstructure is very similar to those of Pickering emulsions and bijels.

In the second part of this work, the FIB-AFM-Neumann triangle method has been used to measure interfacial tension ratios in four systems displaying partial wetting : 1) PS/PP/HDPE, 2) PS/PCL/PP, 3) PLLA/PCL/PS and 4) PMMA/PS/PP. The results compare well with those obtained with the classical breaking thread technique. Subsequently, a variation of the PS/HDPE interfacial tension has been measured in the PS/PP/HDPE blend modified with 1% of an asymmetric SEB diblock copolymer, decreasing from $4.2 \pm 0.6$ mN/m to $3.3 \pm 0.4$ mN/m for an apparent areal density of $0.19 \pm 0.07$ copolymer molecules/nm$^2$, which is close to previously reported saturation

values. Finally, a spectacular microstructure transition has been observed in a quaternary PMMA/PP/PS/HDPE 5/45/5/45 blend modified with a PE-b-PMMA diblock copolymer, going from PS/PMMA composite droplets located on the PP side of the PP/HDPE interface to Janus droplets located symmetrically at the PP/HDPE interface, showing a side-by-side structure with a PS hemisphere in contact with the PP phase, a PMMA hemisphere in contact with the HDPE phase and a 4-phase line between the phases. Using the Neumann method, it has been shown that the PMMA/HDPE interfacial tension decreased from 8.6 ± 0.9 mN/m to 3.7 ± 0.9 after the addition of the PE-b-PMMA copolymer, for an apparent areal density of 0.30 ± 0.8 copolymer molecule/nm$^2$.

In the third part of this study, the FIB-AFM-Neumann triangle method has been used to measure PS/HDPE modified tensions in ternary PS/PP/HDPE 10/45/45 blends compatibilized with various SEB, SB and SEBS copolymers. The morphological analysis of the blends has confirmed that the microstructure, similar to the one described in the first part, is sensitive to the copolymer concentration, but also to its architecture, molecular weight and presence of insaturation within it. The symmetric SEB diblock copolymer has proven to be the most effective at decreasing the PS/HDPE interfacial tension, as compared to the triblock SEBS which has shown almost no effect at all. Using the FIB-AFM-Neumann triangle method, the PS/HDPE interfacial tension decreases from 4.2 ± 0.6 mN/m to 3.0 ± 0.4 mN/m for an apparent areal density of 0.16 copolymer molecule/nm$^2$ for the symmetric SEB copolymer, which is also near reported saturation values. By varying the concentration of the copolymer, an emulsion curve reporting the value of the PS/HDPE modified interfacial tension as a function of the apparent areal density of the symmetric SEB copolymer at the PS/HDPE interface has been obtained. Curiously, in all cases, the modified tensions were significantly higher compared to the 0.5 ± 0.2 mN/m result obtained with the breaking thread. This discrepancy does not appear to be due to a poor migration of the copolymer to the PS/HDPE interface, but is attributed to the interfacial elasticity of the compatibilized interface, a phenomena that has not been accounted for so far in experimental studies on

the morphology of compatibilized multicomponent polymer blends, and which can yield apparently high interfacial tension values for modified interfaces.

Finally, this work has shown that quiescent annealing of uncompatibilized or compatibilized multiphase blends after the melt mixing preparation step can result in a significant structuring of the morphology through the action of the capillary forces. The development of a close-packed array of PS droplets at the PP/HDPE interface and the formation of Janus PS/PMMA droplets at the same interface clearly illustrate the potential of this approach. Furthermore, classical capillary theory of multiphase blends can explain the formation of these complex architectures and suggests ways to control morphology development is such systems. These concepts have then been used, in association with a previous work on the design and the fabrication of porous PLLA scaffolds from binary co-continuous blends for tissue engineering applications, to develop complex ultraporous PLLA scaffolds from a quaternary EPDM/PCL/PS/PLLA blend modified with a PS-b-PLLA diblock copolymer. The results clearly show the significant potential of this approach to generate complex polymer architectures.

# TABLE DES MATIÈRES

**DÉDICACE** ..... **IV**

**REMERCIEMENTS** ..... **V**

**RÉSUMÉ** ..... **VI**

**ABSTRACT** ..... **X**

**TABLE DES MATIÈRES** ..... **XIV**

**LISTE DES TABLEAUX** ..... **XIX**

**LISTE DES FIGURES** ..... **XXI**

**LISTE DES ANNEXES** ..... **XXXVIII**

**CHAPITRE 1 - INTRODUCTION** ..... **1**

1.1 Quelques exemples intéressants de matériaux polymères microstructurés ..... 1

1.2 L'origine des forces capillaires et de la tension interfaciale ..... 5

1.3 L'utilisation des copolymères pour modifier les propriétés interfaciales ..... 7

1.4 Hypothèse de recherche et objectifs ..... 9

**CHAPITRE 2 - REVUE DE LA LITTÉRATURE** ..... **11**

2.1 Les systèmes capillaires ..... 11

2.1.1 La mouillabilité d'une surface ..... 11

2.1.2 Le développement de la microstructure dans des émulsions ternaires ..... 14

2.1.3 La microstructure de type mouillage partiel ..... 18

2.1.4 La formulation thermodynamique complète des systèmes capillaires ..... 23

2.1.5 Les mélanges de polymères ternaires non miscibles – Résultats expérimentaux ..... 25

2.1.6 Les systèmes non miscibles à plus de trois phases ..... 39
2.1.7 Les systèmes ternaires compatibilisés – Effet de l'élasticité interfaciale ..... 42
2.2 Notions fondamentales sur la modification des interfaces avec des copolymères ..... 46
2.2.1 L'effet du copolymère sur la tension interfaciale – Modèles théoriques ..... 46
2.2.2 La suppression de la coalescence par l'ajout d'un copolymère ..... 55
2.3 La courbe d'émulsion ..... 59
2.3.1 Description générale de la courbe d'émulsion ..... 59
2.3.2 Comparaison de l'efficacité de différents copolymères avec la courbe d'émulsion ..... 64
2.3.3 Distinction des effets de la diminution de la tension interfaciale et de la suppression de la coalescence ..... 66
2.4 La microscopie électronique en transmission ..... 68
2.4.1 Principaux résultats ..... 68
2.4.2 Calcul de l'aire interfaciale apparente $A_{App}$ ..... 70
2.5 Mesurer la tension interfaciale modifiée ..... 73
2.5.1 La méthode de la goutte pendante - *pendant drop* ..... 73
2.5.2 La méthode de la goutte tournante – *spinning drop* ..... 76
2.5.3 La méthode du fil cassant – *breaking thread* ..... 77
2.5.4 La méthode du triangle de Neumann ..... 81
2.5.5 Comparaisons avec les modèles théoriques de Noolandi et Leibler ..... 83
2.6 Approche expérimentale envisagée ..... 85

**CHAPITRE 3 - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ..... 88**

3.1 Plan général des expériences ..... 88
3.1.1 Matériaux utilisés ..... 89
3.1.2 Rhéologie ..... 91

3.1.3 Méthode du fil cassant ..... 92
3.1.4 Préparation des mélanges et recuits statiques ..... 94
3.1.5 Caractérisation au microscope électronique à balayage ..... 94
3.1.6 Analyse d'image pour le calcul du diamètre moyen ..... 94
3.1.7 Préparation des échantillons au faisceau ionique focalisé ..... 95
3.1.8 Caractérisation au microscope à force atomique ..... 95
3.1.9 Analyse d'image – Méthode de Neumann ..... 96

**CHAPITRE 4 - NOUVELLE STRUCTURE COMPACTE AUTO-ASSEMBLÉE DE GOUTTELETTES À L'INTERFACE DANS DES MÉLANGES TERNAIRES DE POLYMÈRES ..... 98**

4.1 Présentation du premier article ..... 98
4.2 Novel self-assembling close-packed droplet array at the interface in ternary polymer blends ..... 100
4.2.1 Abstract ..... 100
4.2.2 Introduction ..... 101
4.2.3 Experimental Methods ..... 105
4.2.4 Results and discussion ..... 110
4.2.5 Conclusion ..... 139
4.2.6 Acknowledgement ..... 140
4.2.7 References ..... 140

**CHAPITRE 5 - MESURE IN-SITU DE TENSIONS INTERFACIALES DANS DES MÉLANGES TERNAIRES ET QUATERNAIRES D'HOMOPOLYMÈRES NON MISCIBLES AYANT UNE MICROSTRUCTURE DE TYPE MOUILLAGE PARTIEL ..... 145**

5.1 Présentation du deuxième article ..... 145

5.2 In-situ measure of interfacial tensions in ternary and quaternary immiscible polymer blends demonstrating partial wetting. ..... 148
5.2.1 Abstract ..... 148
5.2.2 Introduction ..... 149
5.2.3 Experimental procedures ..... 156
5.2.4 Scanning electron microscope observations ..... 162
5.2.5 Results and discussion ..... 166
5.2.6 Conclusion ..... 193
5.2.7 Aknowledgements ..... 195
5.2.8 References ..... 195

**CHAPITRE 6 - MESURE IN-SITU DE TENSIONS INTERFACIALES MODIFIÉES DANS DES MÉLANGES DE POLYMÈRES TERNAIRES AYANT UNE STRUCTURE DE TYPE MOUILLAGE PARTIEL ..... 198**

6.1 Présentation du troisième article ..... 198
6.2 Modified Interfacial Tensions Measured In-Situ in Ternary Polymer Blends Demonstrating Partial Wetting ..... 200
6.2.1 Abstract ..... 200
6.2.2 Introduction ..... 201
6.2.3 Experiments ..... 205
6.2.4 Results and Discussion ..... 210
6.2.5 Conclusion ..... 234
6.2.6 Acknowledgement ..... 235
6.2.7 References ..... 235

**CHAPITRE 7 - DISCUSSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES ..... 238**

7.1 La migration du copolymère à l'interface PS/HDPE dans les mélanges ternaires PS/PP/HDPE ..... 238

7.2 La valeur des angles de contact lorsque la coupe effectuée au faisceau ionique n'est pas perpendiculaire à la ligne triphasée ..... 239
7.3 Effet de la géométrie de la microstructure sur la coalescence des phases ..... 240
7.4 Le développement de la microstructure dans les mélanges quaternaires ..... 242
7.5 Perspectives ..... 243

**CONCLUSION ..... 246**

**LISTE DES RÉFÉRENCES ..... 248**

**ANNEXES ..... 257**

## Liste des Tableaux

Tableau 3-1. Matériaux utilisés ..... 89

Tableau 3-2. Propriétés physiques des homopolymères utilisés ..... 90

Tableau 3-3. Propriétés des copolymères utilisés ..... 91

Tableau 3-4. Tensions interfaciales mesurées par la méthode du fil cassant ..... 93

Table 4-1. Materials characteristics ..... 106

Table 4-2. Interfacial tensions by the breaking thread technique and spreading coefficients ..... 107

Table 5-1. Materials characteristics ..... 157

Table 5-2 Ternary blends and their compositions ..... 158

Table 5-3. Interfacial tensions obtained by the breaking thread method ..... 160

Table 5-4. Spreading coefficients based on the breaking thread measurements ..... 162

Table 5-5. Number of measurements *N*, average contact angles and the corresponding standard deviations for each blend. ..... 174

Table 5-6. Average interfacial tension ratios and standard deviations for $\Gamma_A$, $\Gamma_B$ and $\Gamma_C$ obtained by the FIB-AFM-NT method compared with the breaking thread method results ..... 175

Table 5-7. Verification of the Laplace equation with the values obtained by the Neumann triangle method. ..... 190

Table 6-1. Material characteristics ..... 206

Table 6-2. Interfacial tensions by breaking thread and resulting spreading coefficients ..... 208

Table 6-3. Average values and standard deviations of the geometrical parameters of the PS droplets – effect of the copolymer architecture..... 221

Table 6-4. Average values and standard deviations of the interfacial tension ratios - effect of the copolymer architecture..... 221

Table 6-5. Average values and standard deviations of the geometrical parameters of the PS droplets – effect of the copolymer concentration ..... 225

Table 6-6. Effect of the copolymer concentration on the relative interfacial tensions ..... 226

## Liste des Figures

Figure 1-1. Matériaux polymères à microstructures complexes. a) Époxy composite résistant à de forts impacts (Ruzette & Leibler, 2005); b) microsphères polyphasées à l'image des drapeaux de plusieurs pays (Fialkowski, Bitner, & Grzybowski, 2005); c) particules colloïdales en forme de cornet de crème glacée (Sheu, El-Aasser, & Vanderhoff, 1990; Van Blaaderen, 2006) d) matériau ultraporeux en polylactide avec une fraction volumique de vide égale à 99.8% (Roy, Sarazin, & Favis, 2006). ..... 2

Figure 1-2. Polystyrène résistant aux impacts, composé d'une matrice de polystyrène dans laquelle sont dispersées des gouttes composites de polybutylène (en noir) et de polystyrène (gouttes apparaissant en blanc dans le polybutylène) (Leal & Asua, 2009). ..... 3

Figure 1-3. Substrat poreux en poly(L-lactide) (PLLA) après l'extraction de la phase polystyrène dans un mélange co-continu PS/PLLA (Sarazin & Favis, 2003). ..... 4

Figure 1-4. Diagramme comparant l'énergie d'une molécule A située à l'interface des matériaux non miscibles A et B, par rapport à l'énergie dans le volume A. Le manque d'affinité entre A et B, symbolisé par des flèches plus courtes, contribue à rendre la position de A plus instable à l'interface. Il y a donc une énergie en excès à l'interface AB, qui se manifeste par une tension interfaciale $\gamma_{AB}$ (De Gennes, Brochard-Wyart, & Quéré, 2004). ..... 6

Figure 1-5. Orientation d'un copolymère dibloc A-B à l'interface de deux phases homopolymères A et B non miscibles. ..... 8

Figure 1-6. Différents types de copolymères qui peuvent être synthétisés en laboratoire (Ruzette & Leibler, 2005). ..... 8

Figure 2-1. Étalement d'une goutte B sur une surface A et contributions du travail d'adhésion de B sur A et du travail de cohésion de B..... 12

Figure 2-2. Les quatre types de morphologies pouvant exister à l'équilibre thermodynamique dans un mélange ternaire non miscible composé d'une phase majeure B et de deux phases mineures A et C, avec les coefficients d'étalement associés. a) Morphologie à mouillage complet avec C formant un film entre A et B; b) morphologie à mouillage complet avec B formant un film entre A et C; c) morphologie à mouillage complet avec A formant un film entre B et C; d) morphologie à mouillage partiel montrant la ligne de contact entre les trois phases, qui est une caractéristique de cette microstructure (Torza, S & Mason, 1970)..... 15

Figure 2-3. Les quatre types de morphologies dans un mélange ternaire non miscible composé de deux phases majeures B et C et d'une phase mineure A, avec les coefficients d'étalement associés. a) Morphologie à mouillage complet avec C formant un film entre A et B; b) morphologie à mouillage complet avec B formant un film entre A et C; c) morphologies à mouillage complet avec A formant un film entre B et C; d) morphologie à mouillage partiel (Torza, Sergio, 1970) . ..... 17

Figure 2-4. Représentation schématique d'un système ternaire de type mouillage partiel, composé d'une phase majeure B et de deux phases mineures A et C. Les angles $\phi_{ij}$ et $\theta_i$, de même que les rayons de courbure $r_{ij}$ des interfaces permettent de caractériser complètement la microstructure (Torza, S & Mason, 1970)..... 18

Figure 2-5. Diagramme montrant la fermeture du triangle de Neumann. a) Chaque tension interfaciale est plus petite que la somme des deux autres, et le triangle est fermé; b) le mouillage complet de l'interface BC par A se produit lorsque $\gamma_{BC}$ est plus grande que la somme des deux autres tensions. L'énergie de l'interface BC est trop élevée, de sorte que A forme un film complet entre B et C pour la faire diminuer.....21

Figure 2-6. a) Microstructure d'un mélange ternaire PS/PC/PBT montrant l'étalement du PC à l'interface du PS et du PBT, tel que prévu par les coefficients d'étalement associés; b) mélange quaternaire PBT/PS/SAN75/PC (Hobbs, Dekkers, & Watkins, 1988).....27

Figure 2-7. Modèle basé sur l'énergie interfaciale minimale. a) Énergie interfaciale d'un système matrice A/gouttes composites (B/C); b) énergie interfaciale d'un système matrice A/gouttes composites (C/B) et c) énergie interfaciale d'un système matrice A/gouttes séparées (B+C) (Guo, H.-F., Gvozdic, & Meier, 1997; Guo, H. F., Packirisamy, Gvozdic, & Meier, 1997).....28

Figure 2-8. a) Mélange ternaire PE/PP/PS 70/20/10 et b) mélange quaternaire HDPE/PP/PS/PMMA 20/60/10/10 (Guo, H.-F., Gvozdic, & Meier, 1997; Guo, H. F., Packirisamy, Gvozdic, & Meier, 1997).....29

Figure 2-9. Évolution de la microstructure de gouttes composites PS/PMMA en fonction des fractions volumiques de PS et de PMMA. On remarque une transition de structure significative autour de la région d'inversion de phase, située à environ 60% de PMMA, et la formation d'une structure *shell/core* PS/PMMA lorsque la fraction volumique de PMMA dépasse un certain seuil (Reignier & Favis, 2000).....31

Figure 2-10. Effet de la viscosité du PMMA sur le seuil d'encapsulation complète par le PS. À gauche, l'utilisation d'un PMMA de faible viscosité permet d'abaisser la fraction volumique de PS qui est nécessaire pour former une couche complète autour du PMMA. L'utilisation d'un PMMA plus visqueux, à droite, montre de plus une encapsulation significative du PS par le PMMA et une augmentation de la fraction de PS nécessaire pour former une couche complète autour du PMMA (Reignier, Joel & Favis, Basil D., 2003).....32

Figure 2-11. Effet de l'élasticité des matériaux sur le développement de la morphologie durant l'étape de mélange. En a) et b), encapsulation du PMMA par le PS dans une matrice de HDPE, tel que prédit par les coefficients d'étalement « statiques ». En c), inversion de la structure de la goutte composite due à l'élasticité des matériaux. Dans ce cas, le PMMA forme la coquille autour du cœur de PS. Cette microstructure se renverse de nouveau si un recuit statique est effectué (Reignier, Favis, & Heuzey, 2003).....34

Figure 2-12. Mélanges ternaires co-continus HDPE/PS/PMMA 50/10/40 (en haut à gauche) et 50/12.5/37.5 (en haut à droite) (%vol.). Les phases majeures HDPE et PMMA forment un système co-continu, et la phase mineure de PS s'étale pour former un film complet et continu de quelques microns d'épaisseur à l'interface HDPE/PMMA, tel qu'illustré par la section (Zhang, Ravati, Virgilio, & Favis, 2007). .....36

Figure 2-13. Mélanges ternaires co-continus PE/PS/SBR montrant une triple percolation, avec la phase SBR à l'interface PE/PS. a) 45.3/30.2/24.5 et b) 37.7/37,7/24.5 PE/PS/SBR (%wt). (Luzinov, Pagnoulle, & Jérôme, 2000a). .....37

Figure 2-14. Système capillaire quaternaire ABCD montrant une ligne de contact entre quatre phases distinctes, avec les quatre interfaces associées. .....39

Figure 2-15. Les deux autres permutations possibles pour un système quaternaire avec une ligne de contact quadruple. a) Permutation de B et C par rapport à la Figure 2-14 et b) permutation de C et D par rapport à la Figure 2-14. .....41

Figure 2-16. Variation de la tension interfaciale AC dans un mélange non miscible ternaire de trois polymères A, B et C lorsque l'interface AC est *compatibilisée* avec un copolymère. L'élasticité interfaciale est induite par l'activité du copolymère à l'interface AC. a) Système de référence, avec une goutte A à l'interface BC; b) augmentation de la tension interfaciale AC due à la dilution du copolymère lorsque le rayon de courbure de l'interface AC augmente ($\alpha$ reste constant); c) augmentation de la tension interfaciale AC due à la dilution du copolymère lorsque l'angle $\alpha$ augmente ($r_{AC}$ reste constant).....44

Figure 2-17. Distribution du copolymère dans un mélange binaire de deux homopolymères A et B non miscibles.....47

Figure 2-18. Structure de l'interface lorsque le film de copolymère est complet à l'interface AB. On distingue une zone centrale d'épaisseur $d_0$, dans laquelle les blocs A et B se mélangent, et deux brosses A et B d'épaisseurs respectives $L_A$ et $L_B$. Les homopolymères peuvent ou non pénétrer les brosses, selon la densité du copolymère à l'interface et le poids moléculaire des blocs et des homopolymères. .....50

Figure 2-19. Densité d'énergie libre en excès à l'interface en fonction de la position relative par rapport au centre de l'interface, localisé à x/a = 0, pour une interface non compatibilisée *vs* une interface

compatibilisée. En bleu, la contribution des brosses A et B, qui permet de faire diminuer la tension interfaciale. En rouge, les contributions qui font augmenter la tension interfaciale. La valeur de la tension modifiée est donnée par l'addition de ces différentes contributions. L'aire résultante, représentant l'énergie interfaciale en excès, est plus petite pour l'interface modifiée (Shull & Kramer, 1990). ..... 52

Figure 2-20. Localisation du copolymère PS-b-PMMA (en noir), telle que vue au microscope électronique en transmission dans un mélange binaire PMMA/PCHMA (Macosko et al., 1996). ..... 54

Figure 2-21. Les deux mécanismes proposés pour expliquer la suppression de la coalescence lorsque l'interface entre deux homopolymères non miscibles est modifiée avec un copolymère. a) Gradient de concentration du copolymère à l'interface, causant des forces de Marangoni et b) répulsions stériques entre les blocs du copolymère situé sur deux interfaces adjacentes (Lyu, S., Jones, Bates, & Macosko, 2002). ..... 56

Figure 2-22. Forme générale d'une courbe d'émulsion typique. Initialement, le diamètre moyen $d$ de la phase dispersée diminue rapidement avec l'ajout du copolymère et se stabilise à $d_{\text{Éq}}$ après une concentration critique $\varphi_{\text{crit}}$. ..... 59

Figure 2-23. Courbe d'émulsion d'un mélange PS/EPR 80/20 compatibilisé avec un copolymère dibloc SEB (30% massique de styrène). La concentration critique en copolymère est d'environ 20% (basée sur le contenu de la phase dispersée d'EPR) (Cigana, P., Favis, & Jérôme, 1996). ..... 60

Figure 2-24. Distribution proposée du copolymère selon que l'on se trouve sous ou au-dessus de la concentration critique $\varphi_{crit}$. À $\varphi_{crit}$, l'interface est saturée en copolymère. Sous $\varphi_{crit}$, le copolymère pourrait être distribué à l'interface et à l'état monomoléculaire dans les phases. Au-dessus de $\varphi_{crit}$, le copolymère serait distribué à l'interface, à l'état monomoléculaire dans les phases et sous formes de micelles dans les phases. L'ajout subséquent de copolymère se traduirait par la formation supplémentaire de micelles. ..... 62

Figure 2-25. Aire interfaciale apparente d'un copolymère a) dibloc, b) tribloc et c) multibloc situé à l'interface des homopolymères A et B. ..... 64

Figure 2-26. Comparaison de l'efficacité de différents copolymères. a) HDPE/PS 80/20, comparaison entre un copolymère dibloc (30% massique de styrène) et un tribloc symétrique (30% styrène); b) HDPE/PS 90/10, comparaison de deux copolymères diblocs SEB1 et SEB2 (30% et 50% styrène respectivement) (Li, J. & Favis, 2002). ..... 65

Figure 2-27. Effets de la réduction de la tension interfaciale et de l'inhibition de la coalescence dynamique sur le diamètre moyen de la phase dispersée dans deux mélanges polypropylène/polyéthylène téréphtalate PP/PET 1/99 et 10/90 (Lepers, Favis, & Lacroix, 1999). ..... 67

Figure 2-28. a) Activité interfaciale d'un copolymère tribloc HPD-b-PIP-b-PS (en noir) dans un mélange binaire LDPE/PS (Fayt, R., Jérôme, R., & Teyssie, P. H., 1986); b) micelle d'un copolymère PS-g-PEO dans un mélange PS/PA6 compatibilisé. On distingue en noir les blocs PEO qui sont sélectivement marqués avec le $RuO_4$ (Jannasch, Hassander, & Wesslen, 1996). ..... 69

Figure 2-29. Micelles de PS-b-PMMA dans a) une matrice de PMMA et b) une matrice de poly(cyclohexyl méthacrylate) (Adedeji, Lyu, & Macosko, 2001). ..... 70

Figure 2-30. Localisation du copolymère PS-b-PMMA (5% wt.) dans des mélanges PMMA/PCHMA 20/75 %wt. a) $M_n$ (PMMA) = 35 000 g/mole, $M_n$ (PS-b-PMMA) = 85 000 g/mole et b) $M_n$ (PMMA) = 59 000 g/mole, $M_n$ (PS-b-PMMA) = 160 000 g/mole (Adedeji, Lyu, & Macosko, 2001). ..... 71

Figure 2-31. Principe de la goutte pendante. Une goutte du matériau B retenue par un capillaire est suspendue dans une matrice du matériau A (Xing, Bousmina, Rodrigue, & Kamal, 2000). ..... 74

Figure 2-32. Illustration de la méthode du fil cassant. Une fibre de polyamide-6 se déforme dans une matrice de polystyrène pour former des gouttes (Elemans, Janssen, & Meijer, 1990). ..... 78

Figure 2-33. Illustration schématique de la déformation d'un fil, avec les paramètres nécessaires pour calculer la valeur de la tension interfaciale associée (Chapleau, Favis, & Carreau, 1998). ..... 78

Figure 2-34. Évolution de l'amplitude de distorsion d'une fibre de PS (en μm) dans une matrice d'EPR contenant 0% ou 10% d'un copolymère dibloc SEB (CAP4741 = 30% massique de styrène, PD1 = 50% massique de styrène) (Lepers & Favis, 1999). ..... 80

Figure 2-35. Diminution de la tension interfaciale PS/EPR en fonction de la concentration du copolymère SEB dans l'EPR (Lepers & Favis, 1999). ..... 81

Figure 2-36. a) Goutte de PBT à l'interface du PS et du PMMA; b) angles de contact entre les trois phases PS, PBT et PMMA; c) modification de la géométrie lorsque 4% de PS-g-MA est additionné et d) lorsque 16.7% de PS-g-MA est additionné (Kim, Jeong, Son, & Jeon, 2000). .....82

Figure 3-1. Module de la viscosité complexe $\eta^*$ en fonction de la fréquence d'oscillation pour le HDPE, le PP et le PS. .....92

Figure 3-2. Possible morphologies in a ternary system composed of two major phases B and C (in white and grey) and one minor phase A (black), as predicted by the spreading coefficients. From a) to c), morphologies displaying complete wetting, in which phases C, B and A respectively wet the AB, AC and BC interfaces. The morphology in d) displays partial wetting, in which none of the phases locates between the other two, resulting in a line of contact along which the three phases meet. .....102

Figure 3-3. SEM micrographs of morphology of HDPE/PP/PS 45/45/45 vol.% blends immediately after melt processing with a) 0% SEB modifier, b) 1% SEB and c) 15% modifier. Note that the PS phase has been selectively extracted using cyclohexane.....111

Figure 3-4. SEM micrographs of the ternary HDPE/PP/PS 45/45/10 vol.% blend, 0% SEB, after a) 15 minutes of annealing time at 200°C; b) 30 minutes; c) 60 minutes and d) 120 minutes. Note that the PS phase has been extracted in order to facilitate the identification of the phases. .....114

Figure 3-5. FIB-AFM image of the HDPE/PP/PS 45/45/10 vol.% blend without compatibilizer, after 60 minutes of quiescent annealing time at 200°C. Note that the contact angles $\theta_{HDPE}$, $\theta_{PP}$ and $\theta_{PS}$ are similar

from one droplet to another, and the crystalline structure of the HDPE is clearly visible after FIB treatment. ..... 115

Figure 3-6. SEM micrographs of the ternary HDPE/PP/PS 45/45/10 vol.% blend with 1% SEB based on the PS content after a) 15 minutes of annealing time at 200°C; b) 30 minutes; c) 60 minutes and d) 120 minutes. Note that the PS phase has been extracted to facilitate the identification of the phases. ..... 117

Figure 3-7. SEM micrograph of the HDPE/PP/PS 45/45/10 vol.% blend with 1% SEB (based on the PS content) annealed for 60 minutes at 200°C. The PS droplets are almost all segregated at the HDPE/PP interface, preferentially on the HDPE side, and form a closely packed array. Note that the PS phase has been extracted in order to facilitate the identification of the phases. ..... 118

Figure 3-8. SEM micrographs showing the PS droplets closely packed at the HDPE/PP interface after 120 minutes of quiescent annealing time. a) View of the non-extracted PS droplets at the HDPE interface in blends containing 1% SEB, when the PP phase is pulled away from the interface by cryofracture. Note the deformation of some PS droplets when they are touching each other. b) View of the HDPE/PP interface in blend containing 1% SEB modifier, after removal of PP by cryofracture and selective extraction of the PS droplets with cyclohexane. c) Close-up view of micrograph b. ..... 120

Figure 3-9. a) FIB-AFM image of the 45/45/10 HDPE/PP/PS blend containing 1% SEB after 60 minutes of quiescent annealing time; b) close-up of the region delimited by the white square in a), showing a very fine line between the two PS droplets and a visible deformation of the two droplets along the contact area and c) section analysis along the

white line in b), giving the thickness of the film separating the two PS droplets.....121

Figure 3-10. SEM micrograph of the ternary HDPE/PP/PS 45/45/10 vol.% blend with 15% SEB (based on the PS content) after 60 minutes of quiescent annealing time. Note that the PS phase has been extracted in order to facilitate the identification of the phases. .....122

Figure 3-11. FIB-AFM micrograph of the HDPE/PP/PS 45/45/10 blend containing 15% SEB after 60 minutes of quiescent annealing time at 200°C. Almost all of the PS droplets are either at the HDPE/PP interface, forming clusters, or in the HDPE phase, confirming the affinity of the copolymer for the HDPE/PS interface. .....123

Figure 3-12. Effect of the SEB copolymer on morphology: a) initial morphology, when no compatibilizer is added; b) $\gamma_{HDPE/PS}$ modified with SEB is equal to $\gamma_{PP/PS}$ (3.5 mN/m), and PS is symmetric at the HDPE/PP interface; c) 1.6 mN/m < $\gamma_{HDPE/PS}$ modified with SEB < 3.5 mN/m, PS droplets are on the HDPE side of the HDPE/PP interface and d) $\gamma_{HDPE/PS}$ modified with SEB < 1.6 mN/m, PS droplets are in HDPE.....126

Figure 3-13. FIB-AFM image of the HDPE/PP/PS 45/45/10 vol.% blend containing 1% SEB after 60 minutes of quiescent annealing time at 200°C. The PS drop has clearly relocated toward the HDPE side of the HDPE/PP interface due to the copolymer. .....128

Figure 3-14. Number average diameter $d_n$ of the PS droplets, at the interface, in the bulk, and for the binary PP/PS blend, as a function of annealing time; a) 45/45/10 HDPE/PP/PS blend without SEB and b) 45/45/10 HDPE/PP/PS blend with 1% SEB based on PS content. .....131

Figure 3-15. Comparison between the number average diameters in number $d_n$ for PS droplets at the HDPE/PP interface with 0% and 1% SEB as a function of annealing time. ..... 133

Figure 3-16. Schematic showing the formation of the PS droplets close-packed structure. The HDPE network is in grey, the PP network is white and the PS droplets are in black. During annealing, the HDPE and PP networks coarsen and the HDPE/PP interface moves (indicated by the arrows in a). The resulting movement of the HDPE/PP interface results in PS droplets initially in the PP relocating at the HDPE/PP interface, in b). At the same time, the droplet size increase by coalescence and the close-packed structure forms due to the decrease in HDPE/PP interfacial area (c). ..... 136

Figure 4-1. Possible morphologies in a ternary system composed of two minor phases A and C (in black and grey) and one major phase B (white), as predicted by the spreading coefficients. From a) to c), morphologies displaying complete wetting, in which phases C, B and A respectively wet the AB, AC and BC interfaces. In d), morphology displaying partial wetting, in which none of the phases locates between the other two, resulting in a 3-phase line of contact [14]. ..... 151

Figure 4-2. Geometrical parameters of a ternary blend displaying partial wetting [14]. $\theta_A$, $\theta_B$ and $\theta_C$ are the contact angles between the phases at the line of 3-phase contact and $\gamma_{AB}$, $\gamma_{AC}$ and $\gamma_{BC}$ are the three interfacial tensions. ..... 152

Figure 4-3. Typical examples of breaking thread results used to calculate the interfacial tensions for a) PMMA2/PP, PCL/PP and PS/PCL pairs and b) PS/HDPE, PS/PP and PP/HDPE pairs. ..... 161

Figure 4-4. FIB-AFM topographical images of blends 1 to 4 displaying partial wetting between the components; a) PS/PP/HDPE (blend 1), b) PS/PCL/PP (blend 2), c) PLLA/PCL/PS (blend 3), d) PMMA/PP/PS/HDPE (blend 4).....168

Figure 4-5. Example of the geometrical construction used to measure the relative interfacial tensions for the PS/PP/HDPE ternary blend (blend 1). a) Original FIB-AFM image; b) circle fitted on the PS/HDPE interface (in white), with the corresponding angle $\phi_{PS/HDPE}$ and radius of curvature $r_{PS/HDPE}$ joining the circle's center to the line of 3-phase contact; c) addition of the circle fitted on the PS/PP interface (in black) with the corresponding angle $\phi_{PS/PP}$ and radius of curvature $r_{PS/PP}$ joining the circle's center to the line of 3-phase contact. Note that the PP/HDPE interface is planar, so that the angle $\phi_{PP/HDPE} = 0$ and the radius of curvature $r_{PP/HDPE} \rightarrow \infty$. .....171

Figure 4-6. Example of the geometrical construction used to measure the relative interfacial tensions for the PMMA/PP/PS ternary combination in the PMMA/PP/PS/HDPE quaternary blend (blend 4). a) Original FIB-AFM image; b) circle fitted on the PMMA/PS interface (in black), with the corresponding angle $\phi_{PMMA/PS}$ and radius of curvature $r_{PMMA/PS}$ joining the circle's center to the line of 3-phase contact; c) addition of the circle fitted on the PMMA/PP interface in white with the corresponding angle $\phi_{PMMA/PP}$ and radius of curvature $r_{PMMA/PP}$ joining the circle's center to the line of 3-phase contact.; d) similar procedure for the PP/PS interface in grey. .....173

Figure 4-7. Effect of the SEB copolymer on PS/PP/HDPE ternary blend morphology. SEM micrograph of PS/PP/HDPE a) with 0% SEB (PS extracted with cyclohexane) and b) with 1% SEB based on the PS

content (PS extracted with cyclohexane); c) FIB-AFM image of the PS/PP/HDPE/SEB 10/45/45/(1% based on PS content) blend; d) geometric construction on the FIB-AFM image to measure the $\phi$ angles. ..... 179

Figure 4-8. A 4-phase line of contact in the PMMA/PP/PS/HDPE/PE-b-PMMA blend; a) 5/45/5/45/(2%PE-b-PMMA on PMMA content) SEM micrograph after 30 minutes of quiescent annealing and subsequent selective extraction of the PMMA phase using acetic acid; b) 2.5/45/7.5/45/(2%PE-b-PMMA on PMMA content) SEM micrograph after 30 minutes of quiescent annealing and subsequent selective extraction of the PMMA phase using acetic acid; c) FIB-AFM image showing the Janus type of droplet and the multiphase line of contact between the four homopolymers in the 5/55/5/45/(2%PE-b-PMMA on PMMA content) blend. ..... 185

Figure 4-9. Geometrical construction used to measure the modified PMMA/HDPE interfacial tension in the PMMA/PP/PS/HDPE/PE-b-PMMA blend (blend 6a) using the Neumann method. a) Original FIB-AFM image; b) circle fitted on the PMMA/PS and PMMA/HDPE interfaces; c) segment showing the intersection between the 4-phase line of contact and the PP/HDPE interface; d) circle fitted on the PMMA/PS interface, and the XY axis with the $\theta$ contact angles and the interfacial tensions used in Equation 9. ..... 187

Figure 4-10. Geometrical construction used to measure the modified PMMA/HDPE interfacial tension in the PMMA/PP/PS/HDPE/PE-b-PMMA blend (blend 6a) using the Laplace equation (Equation 13). a) Original FIB-AFM image; b) circle fitted on the PMMA/HDPE and PP/PS interfaces, with the corresponding radius of curvature

($r_{PMMA/PE}$ and $r_{PP/PS}$) joining the circle's center to the line of 3-phase contact; c) addition of the circle fitted on the PMMA/PS interface with the corresponding radius of curvature $r_{PMMA/PS}$ joining the circle's center to the line of 3-phase contact. ..... 192

Figure 5-1. Geometrical parameters of a ternary blend displaying partial wetting [24]. $\theta_A$, $\theta_B$ and $\theta_C$ are the contact angles between the phases at the line of 3-phase contact and $\gamma_{AB}$, $\gamma_{AC}$ and $\gamma_{BC}$ are the three interfacial tensions. ..... 203

Figure 5-2. Effect of the copolymer architecture on the morphology of PS/PP/HDPE 10/45/45 blends. a) Unmodified blend; b) 1% SEB1 (based on PS content); c) 1% SEB2; d) 1% SEB3; e) 1% SB; f) 1% SEBS. Note that the PS has been selectively extracted to increase the contrast between the phases. Note that in b) and d) all PS particles are located at the PE/PP interface. ..... 212

Figure 5-3. Effect on the morphology of a copolymer having an affinity for the PS/HDPE interface in a PS/PP/HDPE 10/45/45 blend. a) Initial morphology, when no compatibilizer is added; b) $\gamma^{mod}_{PS/HDPE}$ modified with a copolymer is equal to $\gamma_{PP/PS}$ (3.5 mN/m), and the PS droplets are symmetric at the HDPE/PP interface; c) 1.6 mN/m < $\gamma^{mod,}_{PS/HDPE}$ modified with copolymer < 3.5 mN/m. The PS droplets are on the HDPE side of the HDPE/PP interface and d) $\gamma^{mod}_{HDPE/PS}$ modified with copolymer < 1.6 mN/m, PS droplets are in the HDPE phase. ..... 214

Figure 5-4. SEM micrographs of annealed PS/PP/HDPE 10/45/45 blends modified with a) 1% SEB1 and b) 1% SEB3. The PS droplets are more on the HDPE side of the PP/HDPE interface for 1% SEB3.

Note that the PS has been extracted to increase the contrast between the phases. .....216

Figure 5-5. FIB-AFM images of PS/PP/HDPE 10/45/45 %vol. blends after 30 minutes of quiescent annealing used for the Neumann triangle analysis with a) 0% copolymer; b) 1% SEB1 and c) 1% SEB3. .....219

Figure 5-6. Geometrical construction displaying the fitted circles and the $\phi$ angles used to calculate the contact angles $\theta$, and the radius of curvature of the PS/HDPE interface (in black) and PS/PP interface (in white); a) and b) PS/PP/HDPE 10/45/45 and b) PS/PP/HDPE/SEB1 10/45/45/(1% on PS content) after 30 minutes of quiescent annealing time. .....220

Figure 5-7. SEM micrographs of PS/PP/HDPE 10/45/45 blends after 30 minutes of quiescent annealing showing the migration of the PS droplets towards the HDPE phase as the SEB3 concentration increases. a) 0% SEB; b) 0.1% SEB; c) 0.5% SEB; d) 1% SEB and e) 2 % SEB.....223

Figure 5-8. FIB-AFM micrographs of PS/PP/HDPE 10/45/45 blends after 30 minutes of quiescent annealing used for the Neumann triangle analysis, showing the gradual migration of the PS droplets towards the HDPE phase as the concentration in SEB3 increases. a) 0.1% SEB; b) 0.5% SEB; c) 1% SEB and d) 2% SEB. .....224

Figure 5-9. Value of the modified PS/HDPE interfacial tension as a function of the SEB3 copolymer apparent areal density at the interface. The larger error bars correspond to the standard deviation $\sigma$ and the smaller ones to the 95% confidence interval CI. The copolymer concentration, based on the PS phase volume, is shown in brackets. .....227

Figure 5-10. Effect of interfacial elasticity on the interfacial tension for an interfacially modified ternary system displaying a line of 3-phase contact. a) Initial system without copolymer. Droplet is principally in Phase B; b) System after compatibilization of the AC interface. Droplet is still principally in Phase A.; c) relocalization of the droplet towards Phase C and dilution of the copolymer at the AC interface, interfacial elasticity present; d) variation of $\gamma_{AB}$ when $r_{AB}$ is increased while keeping the angle $\alpha$ constant and e) variation of $\gamma_{AB}$ when $\alpha$ is increased while $r_{AB}$ is kept constant. ..... 230

Figure 6-1. Évolution de la microstructure dans le mélange ternaire compatibilisé PS/PP/HDPE. a) Après compatibilisation de l'interface PS/HDPE, formation d'une structure compacte de gouttes de PS à l'interface PP/HDPE; b) Après compatilisation des interfaces PS/HDPE et PP/HDPE, formation hypothétique, par percolation « forcée », d'un film de PS. ..... 241

## Liste des Annexes

**A – 1.** Tableaux récapitulatifs sur les mélanges ternaires, les courbes d'émulsion et la mesure de tensions interfaciales modifiées ..... **257**

**A – 2.** Calcul des angles de contact apparents, comparaison avec les valeurs exactes et résultats d'une simulation ..... **269**

**A – 3.** Towards complex ultra-porous scaffolds using interfacially modified quaternary immiscible polymer blends prepared by melt processing ..... **282**

# Chapitre 1 - Introduction

## 1.1 Quelques exemples intéressants de matériaux polymères microstructurés

Les matériaux polymères polyphasés à microstructures complexes (Figure 1-1) font partie de la matière dite *molle* (De Gennes, 1992). Cette classe de matériaux est appelée à jouer un rôle de plus en plus important dans un nombre croissant de niches technologiques, comme par exemple :

- Les matériaux à résistance élevée aux impacts (Cruz-Ramos, 2000; Majumdar & Paul, 2000);

- Les substrats servant à la croissance cellulaire en génie tissulaire (Engelmayr Jr et al., 2008; Sarazin & Favis, 2003; Smith, Liu, & Ma, 2008);

- Les colloïdes asymétriques (Binks, B. P. & Fletcher, 2001; Hong, Cacciuto, Luijten, & Granick, 2008; Liang, Cacciuto, Luijten, & Granick, 2006);

- Les émulsions de Pickering (Arditty, Whitby, Binks, Schmitt, & Leal-Calderon, 2003; Aveyard, Binks, & Clint, 2003; Binks, Bernard P. & Clint, 2002; Binks, B. P. & Lumsdon, 2000; Kralchevsky, Ivanov, Ananthapadmanabhan, & Lips, 2005; Sacanna, Kegel, & Philipse, 2007);

- Les *bijels* (Cates & Clegg, 2008; Stratford, Adhikari, Pagonabarraga, Desplat, & Cates, 2005);

- Les matériaux qui s'auto-assemblent (Böker, He, Emrick, & Russell, 2007; Ruzette & Leibler, 2005);

- Les matériaux auto-réparants (Bouteiller, 2007; Cordier, Tournilhac, Soulie-Ziakovic, & Leibler, 2008);

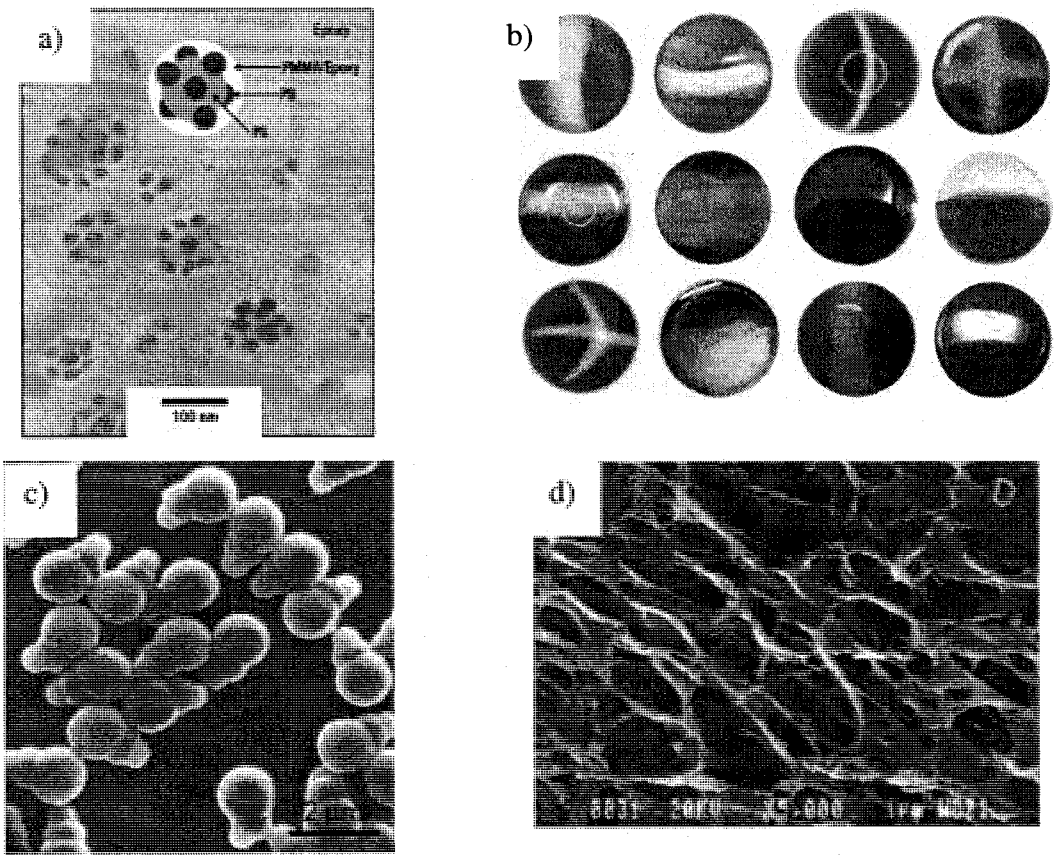



Figure 1-1. Matériaux polymères à microstructures complexes. a) Époxy composite résistant à de forts impacts (Ruzette & Leibler, 2005); b) microsphères polyphasées à l'image des drapeaux de plusieurs pays (Fialkowski, Bitner, & Grzybowski, 2005); c) particules colloïdales en forme de cornet de crème glacée (Sheu, El-Aasser, & Vanderhoff, 1990; Van Blaaderen, 2006) d) matériau ultraporeux en polylactide avec une fraction volumique de vide égale à 99.8% (Roy, Sarazin, & Favis, 2006).

Le polystyrène à haute résistance (Figure 1-2) est constitué d'une matrice rigide de polystyrène dans laquelle sont dispersées des particules de l'ordre du micron composées d'un élastomère, tel que le polybutylène, qui permet d'absorber les chocs, et d'un second matériau permettant de créer un lien physique avec la matrice pour permettre un transfert adéquat des contraintes mécaniques (Leal & Asua, 2009). Lorsque la taille et la distance interparticulaire sont optimisées, on obtient un polystyrène résistant aux chocs et impacts.

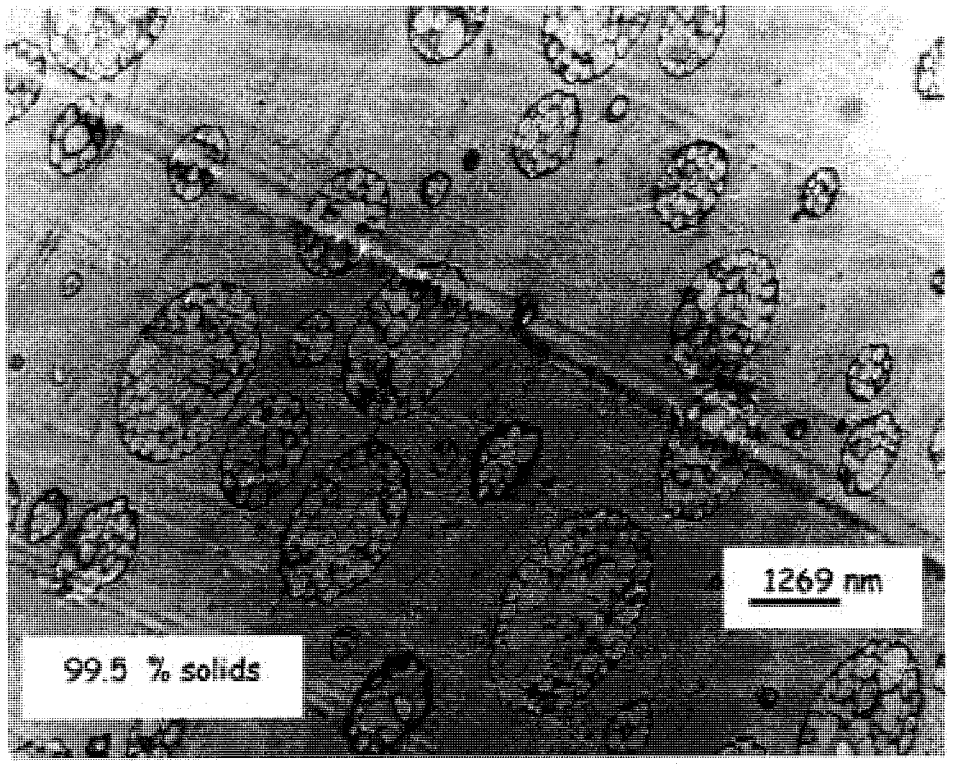



Figure 1-2. Polystyrène résistant aux impacts, composé d'une matrice de polystyrène dans laquelle sont dispersées des gouttes composites de polybutylène (en noir) et de polystyrène (gouttes apparaissant en blanc dans le polybutylène) (Leal & Asua, 2009).

De leur côté, les colloïdes trouvent applications dans une foule de secteurs : alimentaire, cosmétiques, métallurgie, catalyse, etc. Les colloïdes anisotropiques sont une classe relativement nouvelle de particules (Figure 1-1c). Elles peuvent montrer un seuil de percolation très bas, ce qui est intéressant pour les propriétés de transport, et ont le potentiel de s'assembler pour former des structures relativement complexes. Cette anisotropie peut également être associée à une multifonctionnalité, qui est intéressante pour le design de matériaux actifs sensibles à des stimulis externes.

Les mélanges de polymères co-continus forment une gamme intéressante de matériaux plastiques. L'exemple le plus simple consiste en un mélange de deux homopolymères non miscibles qui forment deux phases continues enchevêtrées l'une dans l'autre (Figure 1-3).

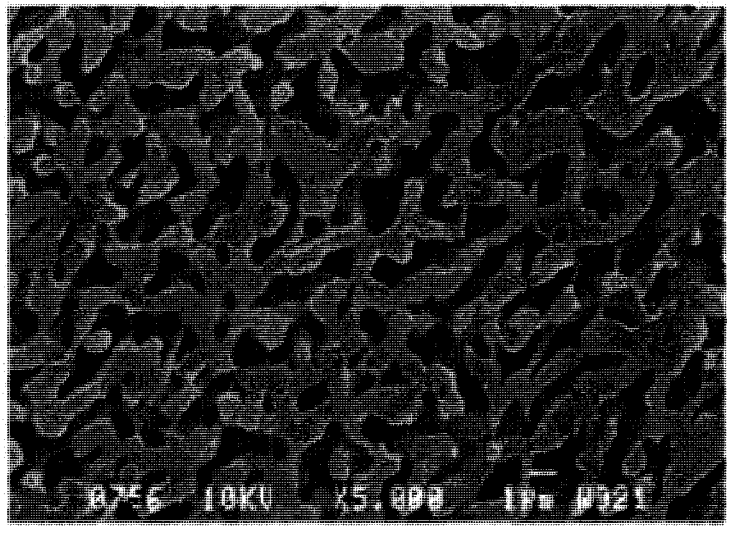



Figure 1-3. Substrat poreux en poly(L-lactide) (PLLA) après l'extraction de la phase polystyrène dans un mélange co-continu PS/PLLA (Sarazin & Favis, 2003).

Une application potentielle pour ce type de matériau est en génie tissulaire (Sarazin & Favis, 2003). La régénération des tissus demande un support de croissance relativement sophistiqué qui doit répondre à de nombreux critères : 1) biocompatibilité du matériau avec les tissus régénérés; 2) espace de croissance tissulaire suffisant; 3) espace pour la vascularisation et le transport des vecteurs de croissance; 4) résorption du matériau si nécessaire; 5) anisotropie dans certains cas. La possibilité de préparer un mélange co-continu avec un matériau biocompatible et un second pouvant être sélectivement extrait est une méthode relativement nouvelle pour obtenir un support de croissance cellulaire.

Les exemples ci-dessus illustrent bien l'importance de contrôler la microstructure pour des matériaux destinés à des applications technologiques de pointe. Il est fascinant d'observer la complexité de ces architectures tridimensionnelles et de comprendre comment elles peuvent être générées. La cinétique du procédé, les matériaux choisis et leurs proportions, les propriétés interfaciales et les forces capillaires ont des impacts particulièrement considérables sur le développement de la morphologie, que ce soit pour des émulsions, des matériaux biologiques ou des mélanges de polymères non miscibles (De Gennes, 1992; De Gennes, Brochard-Wyart, & Quéré, 2004), qui sont l'objet d'étude de cette thèse.

## 1.2 L'origine des forces capillaires et de la tension interfaciale

Les forces capillaires ont pour origine la tension interfaciale $\gamma$ qui s'exerce à l'interface de deux phases non miscibles. Cette tension est une indication de l'affinité entre ces dernières et provient de l'énergie en excès qu'une molécule possède lorsqu'elle est localisée à l'interface (De Gennes, Brochard-Wyart, & Quéré, 2004).

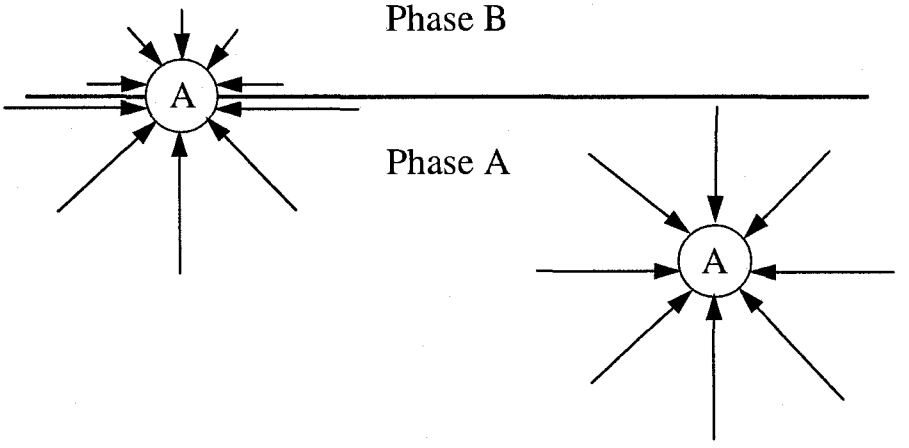



Figure 1-4. Diagramme comparant l'énergie d'une molécule A située à l'interface des matériaux non miscibles A et B, par rapport à l'énergie dans le volume A. Le manque d'affinité entre A et B, symbolisé par des flèches plus courtes, contribue à rendre la position de A plus instable à l'interface. Il y a donc une énergie en excès à l'interface AB, qui se manifeste par une tension interfaciale $\gamma_{AB}$ (De Gennes, Brochard-Wyart, & Quéré, 2004).

Plus la tension interfaciale est faible, plus l'affinité entre les deux matériaux est élevée. À l'inverse, plus la tension est élevée, moins les deux matériaux ont une affinité entre eux. L'interface est de plus caractérisée par un profil de composition et une épaisseur qui, en général, est de l'ordre de 1-10 nm (Helfand & Tagami, 1971) avec une tension interfaciale associée qui varie de quelques dixièmes de mN/m pour des polymères à la limite de la miscibilité, à 20 mN/m pour des matériaux polymères ayant une très faible affinité.

Finalement, la tension interfaciale a non seulement un impact sur la taille des phases, mais aussi sur leurs positions relatives (Favis, Basil D., 2000; Torza, S & Mason, 1970).

Le contrôle des forces capillaires constitue donc une voie très intéressante pour guider le développement de la microstructure dans les mélanges polyphasés. Ce contrôle peut s'effectuer par un choix adéquat des matériaux, mais aussi par la modification sélective des interfaces afin « d'ajuster » la ou les tensions.

## 1.3 L'utilisation des copolymères pour modifier les propriétés interfaciales

La méthode la plus connue pour modifier l'interface entre deux homopolymères non miscibles est d'ajouter un copolymère qui agit comme un agent *tensioactif* ou *émulsifiant*. À l'image d'un savon qui permet de disperser de l'huile dans l'eau, le copolymère favorise la dispersion des phases dans un mélange d'homopolymères non miscibles en migrant à l'interface, en abaissant la valeur de la tension interfaciale et en inhibant la coalescence des phases. Les copolymères sont des molécules *hybrides*, qui sont constituées de segments complémentaires ayant chacun une affinité pour une des phases (Ruzette & Leibler, 2005). Cette bimodalité (ou polymodalité dans le cas plus général) permet de *compatibiliser* les phases. Un copolymère typique peut être constitué d'une chaîne A et d'une chaîne complémentaire B, qui sont reliées l'une à l'autre par une de leurs extrémités respectives. Il s'agit dans ce cas particulier d'un copolymère « dibloc », qui aura tendance à se positionner à l'interface des deux homopolymères A et B avec la partie A orientée dans la phase A et la partie B dans la phase B (Figure 1-5).

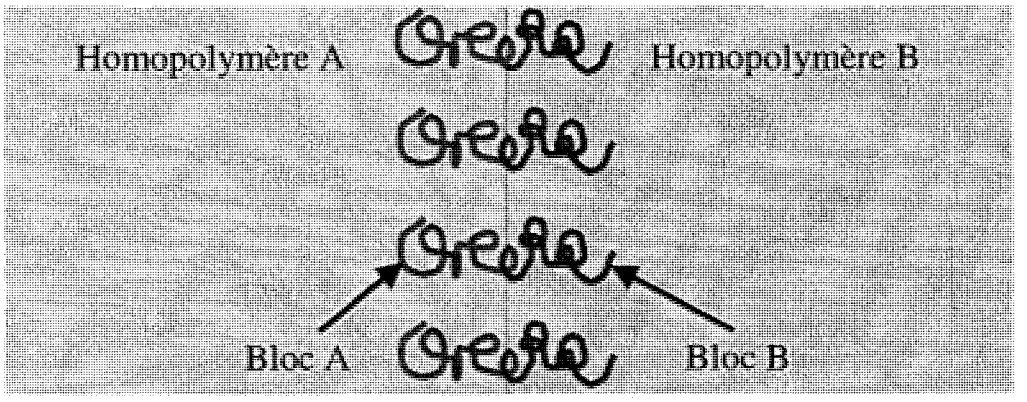



Figure 1-5. Orientation d'un copolymère dibloc A-B à l'interface de deux phases homopolymères A et B non miscibles.

Il existe plusieurs types de copolymères, avec des architectures et des compositions extrêmement variées. La Figure 1-6 en montre quelques exemples typiques qui peuvent être synthétisés.

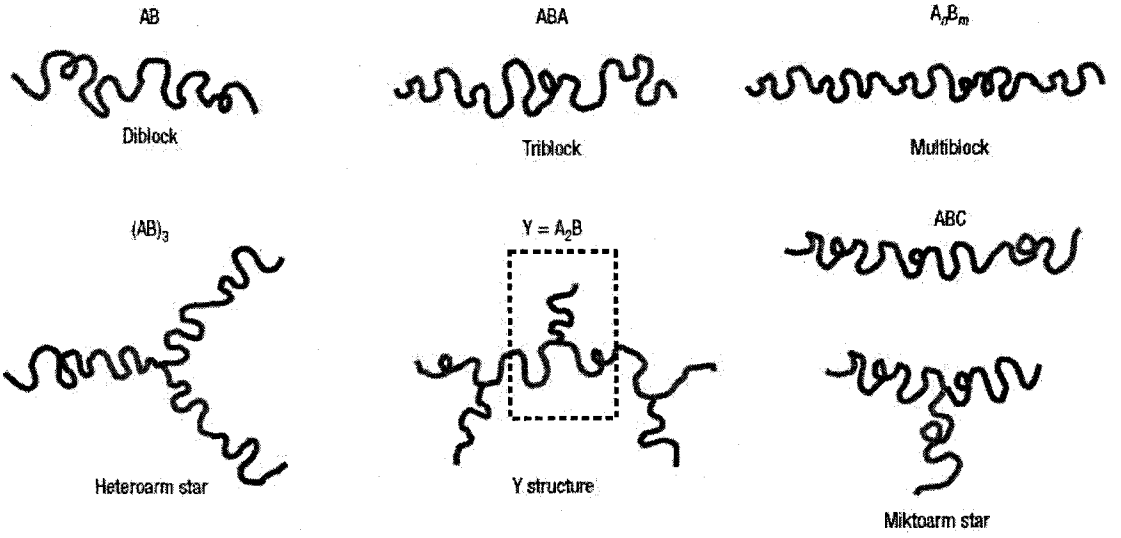



Figure 1-6. Différents types de copolymères qui peuvent être synthétisés en laboratoire (Ruzette & Leibler, 2005).

Les forces capillaires ont le potentiel de structurer un matériau polymère polyphasé. De plus, l'utilisation des copolymères constitue une voie intéressante pour contrôler encore davantage le développement de la microstructure résultante. Cependant, le rôle des forces capillaires est encore mal compris dans la mise en forme par voie fondue des matériaux polymères polyphasés. Il est donc pertinent, dans l'optique de ce travail, de poser les trois questions suivantes :

1- De quelle façon les forces capillaires gèrent et contrôlent le développement de la microstructure dans des mélanges polyphasés constitués d'au moins trois homopolymères non miscibles?

2- Quel est l'effet d'une modification interfaciale sur le développement de la microstructure dans ces situations?

3- Comment peut-on mesurer et quantifier l'efficacité du copolymère utilisé?

## 1.4 Hypothèse de recherche et objectifs

Les mélanges de polymères sont en général préparés par voie fondue. Ce procédé est avantageux puisqu'il est relativement simple, n'implique pas directement l'utilisation de solvants et peut s'effectuer à plusieurs échelles. Cette approche offre également la possibilité de mélanger plusieurs matériaux simultanément et de modifier les interfaces par l'ajout de copolymères. Finalement, ce type de mise en forme permet aux forces capillaires d'influencer significativement le développement de la microstructure et constitue de ce fait une approche intéressante pour en étudier les effets.

Les objectifs généraux des travaux de cette thèse sont de :

1. Comprendre le rôle des interfaces lors du développement de la morphologie dans des mélanges ternaires et quaternaires d'homopolymères non miscibles;

2. Développer de nouvelles microstructures à partir de mélanges ternaires et quaternaires;

3. Développer une méthode pour mesurer la tension interfaciale directement dans les mélanges préparés par voie fondue;

4. Développer une méthode pour mesurer la variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration du copolymère à l'interface modifiée.

Les objectifs spécifiques des travaux de cette thèse sont de :

1. Évaluer le potentiel de la méthode FIB-AFM (Virgilio, Favis, Pepin, Desjardins, & L'Esperance, 2005) pour préparer et analyser les échantillons utilisés;

2. Comprendre le développement de la morphologie dans des mélanges ternaires avec et sans l'ajout d'un copolymère;

3. Mettre en évidence des morphologies complexes pouvant se développer dans des mélanges quaternaires qui ne sont pas observables dans les mélanges ternaires.

# Chapitre 2 - Revue de la littérature

## 2.1 Les systèmes capillaires

### 2.1.1 La mouillabilité d'une surface

> *La capillarité est l'étude des interfaces entre deux liquides non miscibles, ou entre un liquide et l'air.* - Pierre-Gilles de Gennes, dans *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves (2004)*

Cette définition de la capillarité est très générale et laisse deviner l'importance des phénomènes capillaires dans de nombreuses disciplines. Il est donc pertinent de s'attarder sur quelques travaux précurseurs dans ce domaine de recherche. Les expériences et explications de William Harkins (Harkins, 1941; Harkins & Feldman, 1922) précèdent le traitement thermodynamique complet et rigoureux des systèmes capillaires. Il suggéra qu'une goutte d'un liquide B (choisi parmi une série de liquides avec une énergie de surface croissante, allant d'huiles organiques jusqu'au mercure) peut s'étendre et former un film sur la surface d'un liquide A (huile, eau ou mercure) si le travail d'adhésion de B sur A est plus élevé que le travail de cohésion de B. La situation est illustrée à la Figure 2-1 pour des surfaces d'aires unitaires.

| Travail de cohésion de B | Travail d'adhésion de B sur A |
|---|---|
| $W_B^C = 2\gamma_B$ | $W_{B/A}^A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$ |

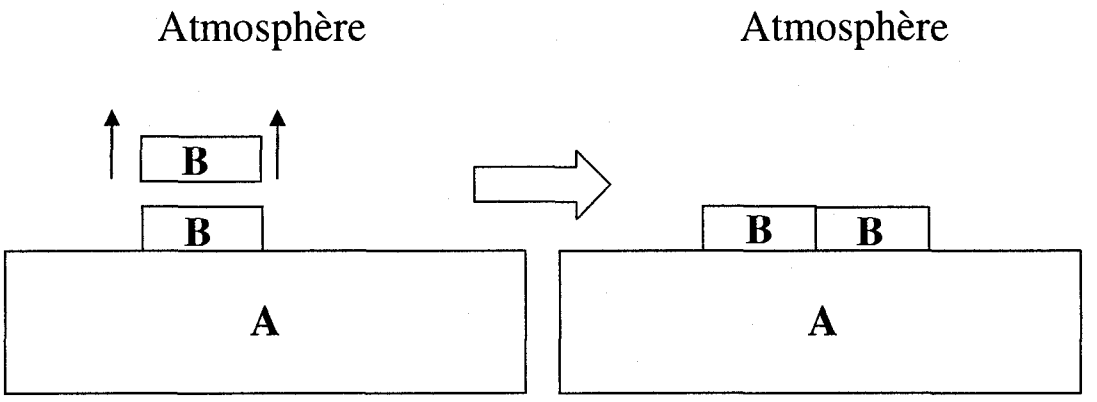



Figure 2-1. Étalement d'une goutte B sur une surface A et contributions du travail d'adhésion de B sur A et du travail de cohésion de B.

Harkins a formulé mathématiquement cette explication en introduisant les coefficients d'étalement λ, appelés également *spreading coefficients* :

$$\lambda_{B/A} = W_{B/A}^A - W_B^C \qquad \text{Équation 1}$$

$\lambda_{B/A}$ est le coefficient d'étalement de B sur A (noté B/A), $W_{B/A}^A$ est le travail d'adhésion de B sur A, tandis que $W_B^C$ est le travail de cohésion de B. Si le travail d'adhésion est supérieur au travail de cohésion, $\lambda_{B/A}$ est positif et il y a formation d'un film de B sur A. On dit alors que B mouille complètement la surface A. Par contre, si $\lambda_{B/A}$ est négatif, l'étalement n'a pas lieu et B ne mouille pas A, ou ne mouille que partiellement la surface A.

Pour une surface d'aire unitaire, on peut exprimer $W_{B/A}^{A}$ et $W_{B}^{C}$ en fonction des tensions de surface $\gamma_A$ et $\gamma_B$ et de la tension interfaciale $\gamma_{AB}$ (Figure 2-1 et Équations 1 et 2) :

$$W_{B}^{C} = 2\gamma_B \qquad \text{Équation 2a}$$

$$W_{B/A}^{A} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \qquad \text{Équation 2b}$$

On peut alors réécrire $\lambda_{B/A}$ en fonction des tensions :

$$\lambda_{B/A} = \gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB}) \qquad \text{Équation 3}$$

$\lambda_{B/A}$ correspond à la variation de la densité d'énergie libre de Gibbs lorsque B forme un film sur A. Il est intéressant de constater, tel que mentionné par Harkins (1922), qu'une goutte de A ne s'étalera pas nécessairement sur une surface B, même si l'inverse se produit. Il est dans ce cas nécessaire de calculer le coefficient d'étalement de A sur B, noté $\lambda_{A/B}$, qui n'est pas nécessairement égal à $\lambda_{B/A}$ (Équation 4), étant donné la permutation des termes par rapport à l'Équation 3 :

$$\lambda_{B/A} = \gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB}) \neq \gamma_B - (\gamma_A + \gamma_{AB}) = \lambda_{A/B} \qquad \text{Équation 4}$$

En général, les deux coefficients $\lambda_{A/B}$ et $\lambda_{B/A}$ seront différents puisque $\gamma_A$ et $\gamma_B$ ne sont habituellement pas égales. Dans le cas contraire, les deux coefficients $\lambda_{A/B}$ et $\lambda_{B/A}$ sont identiques et les deux liquides pourront s'étendre mutuellement l'un sur l'autre si les $\lambda$ sont positifs. S'ils sont négatifs, l'étalement n'aura pas lieu. Harkins et al. ont vérifié l'Équation 3 pour un grand nombre de systèmes et ont démontré avec succès sa validité. Notons que les travaux de Harkins ont été effectués avec des systèmes ternaires

planaires, composés de deux matériaux A et B en contact avec l'atmosphère, qui est dans ce cas la troisième phase C.

### 2.1.2 Le développement de la microstructure dans des émulsions ternaires

Torza et Mason (Torza, Sergio, 1970; Torza, S & Mason, 1970) ont plus tard généralisé les concepts de Harkins pour des émulsions de trois matériaux liquides non miscibles A, B et C, et ont montré que la morphologie finale peut être prédite à l'aide de trois coefficients d'étalement :

$$\lambda_{BAC} = \gamma_{BC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{AC}) \qquad \text{Équation 5a}$$

$$\lambda_{ABC} = \gamma_{AC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{BC}) \qquad \text{Équation 5b}$$

$$\lambda_{ACB} = \gamma_{AB} - (\gamma_{AC} + \gamma_{BC}) \qquad \text{Équation 5c}$$

$\lambda_{BAC}$ est le coefficient d'étalement qui indique si A peut s'étaler et former un film entre les phases B et C (d'où l'indice A entre B et C). $\lambda_{ABC}$ est le coefficient d'étalement de B entre A et C et $\lambda_{ACB}$ est le coefficient d'étalement de C entre A et B. Un coefficient positif indique qu'il y aura formation d'un film. Dans ce cas, les deux autres sont nécessairement négatifs. Finalement, il est également possible d'avoir simultanément trois coefficients négatifs. Ces quatre possibilités permettent de générer autant de types de morphologies distinctes, qui sont divisées en deux groupes principaux : 1) les morphologies avec mouillage total ou complet et 2) les morphologies avec mouillage partiel. Ces quatre types sont illustrés à la Figure 2-2, avec les signes des coefficients d'étalement associés, pour des systèmes ternaires composés d'une phase majeure B et de deux phases mineures A et C :

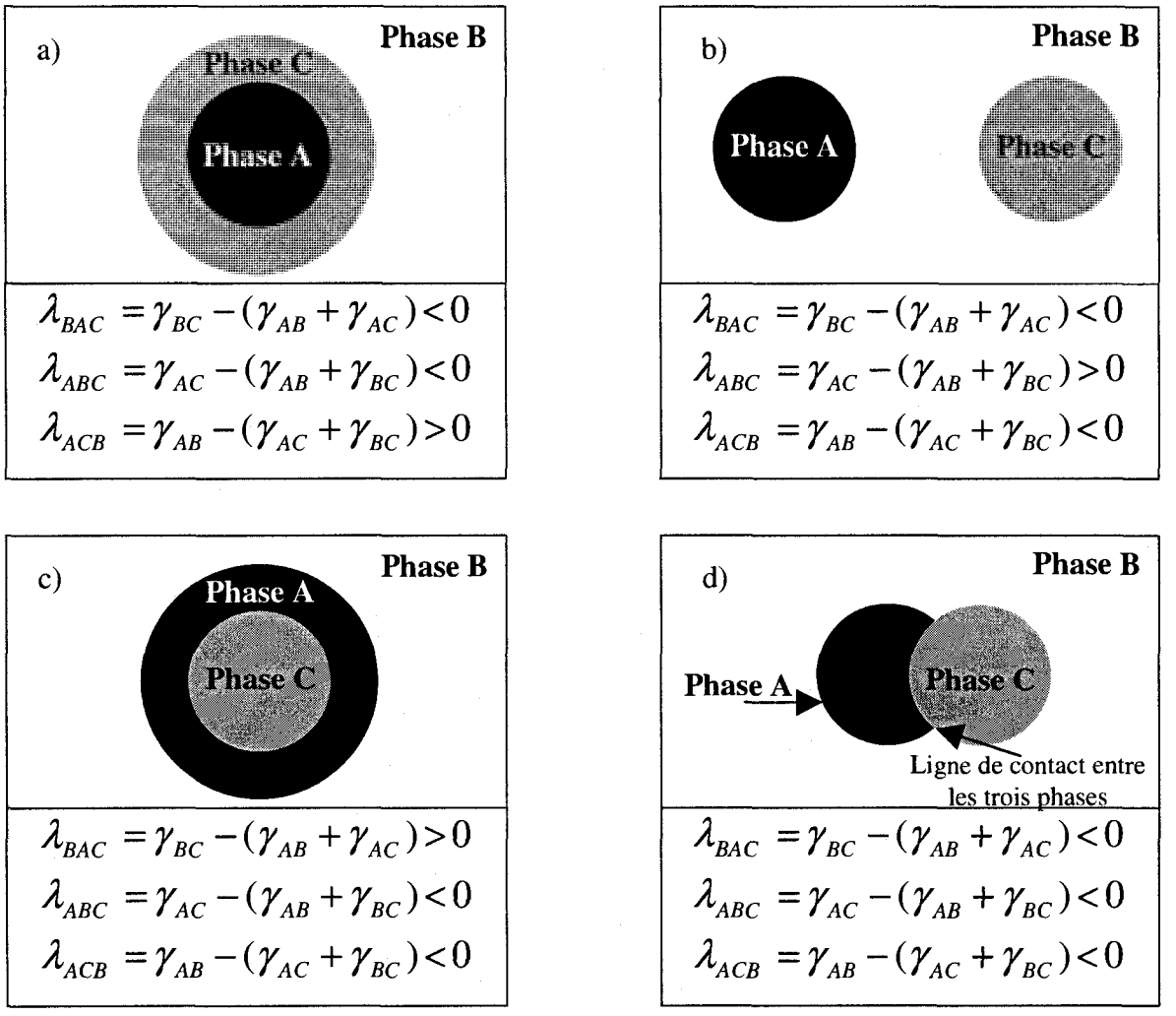



Figure 2-2. Les quatre types de morphologies pouvant exister à l'équilibre thermodynamique dans un mélange ternaire non miscible composé d'une phase majeure B et de deux phases mineures A et C, avec les coefficients d'étalement associés. a) Morphologie à mouillage complet avec C formant un film entre A et B; b) morphologie à mouillage complet avec B formant un film entre A et C; c) morphologie à mouillage complet avec A formant un film entre B et C; d) morphologie à mouillage partiel montrant la ligne de contact entre les

trois phases, qui est une caractéristique de cette microstructure (Torza, S & Mason, 1970).

La Figure 2-2a à 2.2c montre les trois types de morphologies à mouillage complet avec respectivement les phases C, B et A formant un film à l'interface des deux autres matériaux. Le coefficient d'étalement associé à celui formant le film est positif, alors que les deux autres sont négatifs. Lorsque les trois coefficients d'étalement sont négatifs (Figure 2-2d), les trois phases sont mutuellement en contact le long d'une ligne et trois interfaces AB, AC et BC sont formées. Il s'agit de la microstructure à mouillage partiel. Ces quatre types de morphologies sont également observables dans les mélanges complémentaires de deux phases majeures et d'une phase mineure (Figure 2-3).

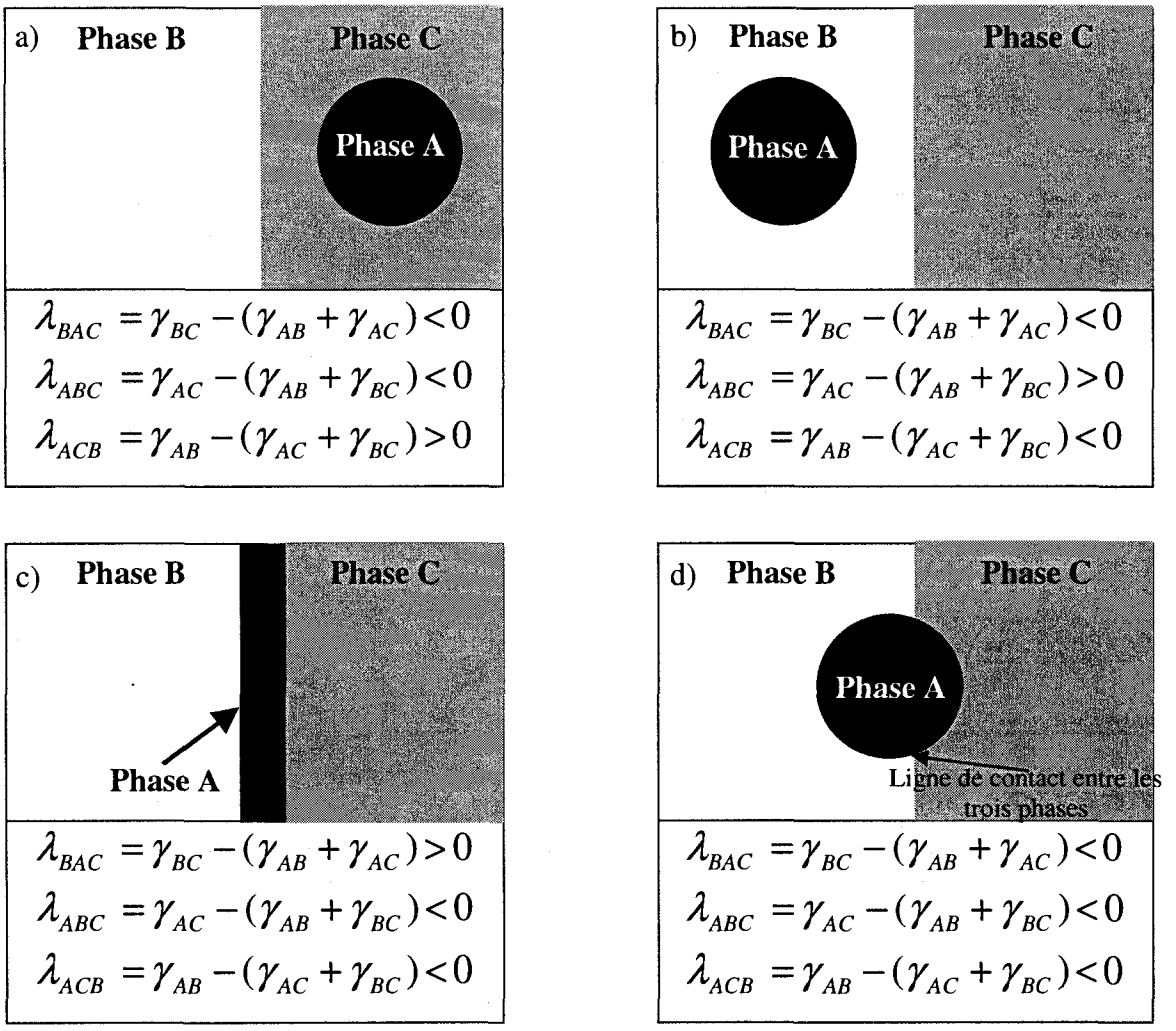



Figure 2-3. Les quatre types de morphologies dans un mélange ternaire non miscible composé de deux phases majeures B et C et d'une phase mineure A, avec les coefficients d'étalement associés. a) Morphologie à mouillage complet avec C formant un film entre A et B; b) morphologie à mouillage complet avec B formant un film entre A et C; c) morphologies à mouillage complet avec A formant un film entre B et C; d) morphologie à mouillage partiel (Torza, Sergio, 1970) .

### 2.1.3 La microstructure de type mouillage partiel

La morphologie à mouillage partiel présente la caractéristique particulière d'avoir une ligne de contact entre les trois phases A, B et C. La géométrie d'équilibre de ce type de système est caractérisée par les trois rayons de courbure des interfaces $r_{AB}$, $r_{AC}$ et $r_{BC}$, par les angles $\phi_{AB}$, $\phi_{AB}$ et $\phi_{BC}$, et par les angles de contact $\theta_A$, $\theta_B$ et $\theta_C$, qui sont contenus dans le plan perpendiculaire à la ligne (Figure 2-4).

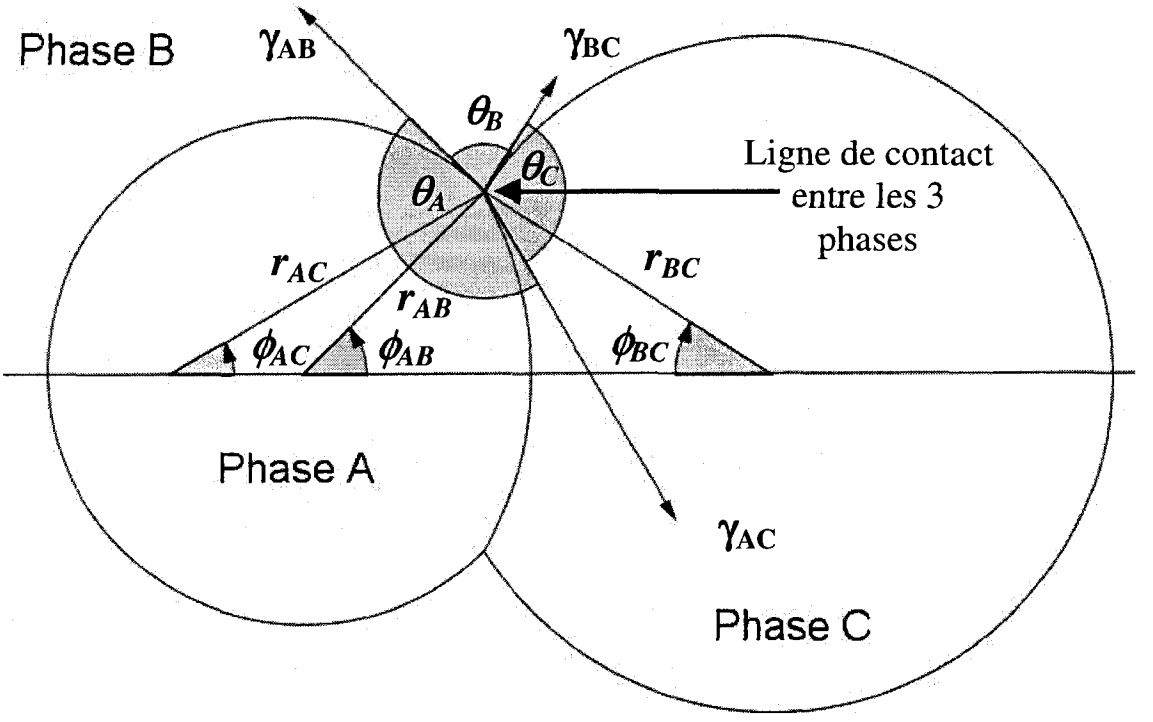



Figure 2-4. Représentation schématique d'un système ternaire de type mouillage partiel, composé d'une phase majeure B et de deux phases mineures A et C. Les angles $\phi_{ij}$ et $\theta_i$, de même que les rayons de courbure $r_{ij}$ des interfaces permettent de caractériser complètement la microstructure (Torza, S & Mason, 1970).

Torza et Mason (1970) ont calculé la géométrie d'équilibre pour ce type de microstructure en utilisant entre autre les équations de Laplace et de Neumann :

$$p_A - p_B = \frac{2\gamma_{AB}}{r_{AB}} \qquad \text{Équation 6a}$$

$$p_A - p_C = \frac{2\gamma_{AC}}{r_{AC}} \qquad \text{Équation 6b}$$

$$p_C - p_B = \frac{2\gamma_{BC}}{r_{BC}} \qquad \text{Équation 6c}$$

$$\vec{\gamma}_{AB} + \vec{\gamma}_{AC} + \vec{\gamma}_{BC} = \vec{0} \qquad \text{Équation 7}$$

$p_A$, $p_B$ et $p_C$ sont les pressions internes respectives des phases A, B et C. L'équation de Laplace (Équations 6a-c) est la condition d'équilibre mécanique à chacune des interfaces AB, AC et BC. Elle relie la différence de pression entre deux phases à la tension interfaciale et au rayon de courbure de l'interface. Si le rayon est très grand, on retrouve alors la condition d'équilibre mécanique classique correspondant à l'égalité des pressions entre les différentes phases d'un système. Il est également possible de combiner les trois équations de Laplace pour éliminer les termes de pression :

$$\frac{\gamma_{AB}}{r_{AB}} = \frac{\gamma_{BC}}{r_{BC}} + \frac{\gamma_{AC}}{r_{AC}} \qquad \text{Équation 8}$$

De son côté, l'équation de Neumann (Équation 7) est la condition d'équilibre mécanique pour la ligne de contact triple. Tout au long de celle-ci, les trois tensions interfaciales agissent sur la ligne dans un plan qui lui est perpendiculaire. L'équilibre mécanique est atteint lorsque la somme vectorielle des tensions dans le plan est nulle. Les trois tensions

forment alors trois angles de contact $\theta_A$, $\theta_B$ et $\theta_C$, et la mesure de ces derniers permet de calculer les rapports des tensions interfaciales $\Gamma_A$, $\Gamma_B$ et $\Gamma_C$ dans le système (Rowlinson & Widom, 2002) :

$$\Gamma_A = \frac{\gamma_{AC}}{\gamma_{AB}} = \frac{\sin\theta_B}{\sin\theta_C} \qquad \text{Équation 9a}$$

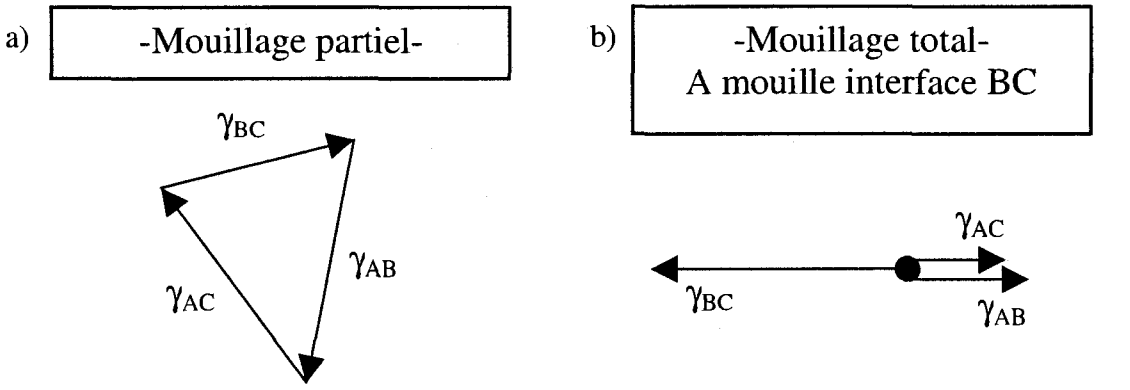
$$\Gamma_B = \frac{\gamma_{BC}}{\gamma_{AB}} = \frac{\sin\theta_A}{\sin\theta_C} \qquad \text{Équation 9b}$$

$$\Gamma_C = \frac{\gamma_{BC}}{\gamma_{AC}} = \frac{\sin\theta_A}{\sin\theta_B} \qquad \text{Équation 9c}$$

En mesurant les angles de contact, il est donc possible de calculer les rapports des tensions interfaciales dans un mélange ternaire non miscible à la condition que la microstructure soit de type mouillage partiel. Comme nous le verrons plus loin, cette méthode a été utilisée à quelques reprises pour un nombre limité de combinaisons ternaires de polymères, et ce pour des échantillons fabriqués en déposant une goutte du polymère A entre deux films des polymères B et C. Elle n'a cependant pas été utilisée jusqu'à maintenant avec des mélanges ternaires préparés par voie fondue.

Il est utile de remarquer que si la somme vectorielle des tensions interfaciales peut s'annuler, les trois vecteurs qui correspondent aux tensions interfaciales peuvent alors former un triangle fermé (Figure 2-5a). Cette construction géométrique porte le nom de *triangle de Neumann* et la magnitude de chaque tension est plus petite que la somme des deux autres. Par contre, s'il est impossible de fermer le triangle, une des trois tensions est nécessairement plus grande que la somme des deux autres (Figure 2-5b). L'analogie avec les coefficients d'étalement est directe. Ces derniers permettent en fait de vérifier la fermeture du triangle de Neumann. Si les trois coefficients sont négatifs, chaque tension est plus petite que la somme des deux autres, le triangle est fermé et la ligne de contact

triple est stable. Par contre, si un des coefficients est positif, une des tensions est plus grande que la somme des deux autres. La ligne de contact triple est alors instable, un des matériaux forme un film complet à l'interface des deux autres et la morphologie est de type mouillage complet.




$$\vec{\gamma}_{AB} + \vec{\gamma}_{AC} + \vec{\gamma}_{BC} = \vec{0} \qquad \lambda_{BAC} = \gamma_{BC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{AC}) > 0$$

Figure 2-5. Diagramme montrant la fermeture du triangle de Neumann. a) Chaque tension interfaciale est plus petite que la somme des deux autres, et le triangle est fermé; b) le mouillage complet de l'interface BC par A se produit lorsque $\gamma_{BC}$ est plus grande que la somme des deux autres tensions. L'énergie de l'interface BC est trop élevée, de sorte que A forme un film complet entre B et C pour la faire diminuer.

Les émulsions de Pickering et les *bijels*, composés de deux liquides non miscibles additionnés de micro/nano-particules localisées à l'interface des deux fluides, sont des exemples typiques de matériaux avec une microstructure de type mouillage partiel, dans lesquels il existe une ligne de contact triple entre le solide et les deux autres phases (Arditty, Schmitt, Lequeux, & Leal-Calderon, 2005; Arditty, Whitby, Binks, Schmitt, & Leal-Calderon, 2003; Aveyard, Binks, & Clint, 2003; Binks, Bernard P & Clint, 2002; Binks, B P & Fletcher, 2001; Binks, B.P & Lumsdon, 2000; Böker, He, Emrick, &

Russell, 2007; Cates & Clegg, 2008; Kralchevsky, Ivanov, Ananthapadmanabhan, & Lips, 2005; Sacanna, Kegel, & Philipse, 2007; Stratford, Adhikari, Pagonabarraga, Desplat, & Cates, 2005; Whitesides & Ross, 1995). La localisation des particules à l'interface des deux liquides permet de minimiser l'énergie libre du mélange. Ces particules créent ensuite une barrière cinétique qui inhibe la coalescence des phases et stabilise la microstructure. Plus près du domaine des polymères, les mélanges binaires d'homopolymères non miscibles additionnés de micro/nano-particules solides (noir de carbone, silicate) peuvent montrer une morphologie similaire à celle des émulsions de Pickering et des *bijels* (Calberg et al., 1999; Gubbels et al., 1995; Mironi-Harpaz & Narkis, 2001; Vermant, Cioccolo, Golapan Nair, & Moldenaers, 2004). La localisation des particules à l'interface des deux homopolymères peut être de nature cinétique ou thermodynamique.

Il est possible de prévoir le type de microstructure qui sera obtenue à l'équilibre dans les mélanges ternaires si les tensions interfaciales sont connues au départ. Il est également possible de calculer les rapports des tensions interfaciales à partir des angles de contact si la microstructure est de type mouillage partiel. Cette approche est particulièrement intéressante pour mesurer la tension interfaciale entre des homopolymères non miscibles. Si le mélange ternaire est bien choisi, de manière à obtenir une microstructure de type mouillage partiel, la mise en forme à l'état fondu peut permettre en théorie aux forces capillaires de « diriger » le système vers l'état d'équilibre.

Après l'étape de mélange en fondu, un recuit statique des échantillons peut ensuite permettre au système de relaxer et permettre ainsi à la ligne de triple contact et aux angles de contact associés d'atteindre l'équilibre. Finalement, une trempe rapide du mélange pourra geler la microstructure pour être ensuite analysée afin d'obtenir la valeur des angles de contact et des rapports des tensions interfaciales.

### 2.1.4 La formulation thermodynamique complète des systèmes capillaires

Les Sections 2.1.2 et 2.1.3 ont porté sur le cas particulier des systèmes capillaires composés de trois matériaux non miscibles. Les équations de Laplace et de Neumann correspondent aux conditions d'équilibre de la microstructure pour des mélanges montrant une morphologie de type mouillage partiel. Deux points essentiels et complémentaires ressortent de cette analyse :

1) Les forces capillaires peuvent contribuer significativement au développement de la microstructure dans les matériaux polyphasés;

2) La morphologie des matériaux polyphasés peut donner des informations quantitatives sur les propriétés interfaciales, et plus particulièrement sur la valeur des tensions interfaciales.

La formulation thermodynamique complète des systèmes capillaires permet de généraliser ces concepts pour divers types de problèmes : mélanges de trois liquides non miscibles, systèmes solide-liquide-gaz, systèmes polyphasés (plus de trois phases) ou avec une tension interfaciale variable, etc. (Boruvka & Neumann, 1977; Boruvka, Rotenberg, & Neumann, 1985; Buff & Saltsburg, 1956; Chen, Gaydos, & Neumann, 1996; Gaydos, Li, & Neumann, 1993; Li, Dongqing & Neumann, 1993; Li, D. & Neumann, 1994; Pasandideh-Fard, Chen, Mostaghimi, & Neumann, 1996; Shadnam & Amirfazli, 2003).

Pour ce faire, il faut au départ choisir un potentiel thermodynamique adéquat permettant de simplifier le problème (Boruvka, Rotenberg, & Neumann, 1985; Callen, 1985; Reiss, 1996), de sorte qu'il soit plus aisé de trouver les conditions d'équilibre. Cette étape cruciale est néanmoins celle qui est probablement la plus ambiguë dans la littérature. Un bon choix permet ensuite de déterminer les conditions d'équilibre du système étudié, tandis qu'un choix inadéquat peut mener à une résolution difficile ou à des conditions

d'équilibre incomplètes ou erronées. En général, pour les systèmes capillaires composés de matériaux non miscibles, la température et le potentiel chimique des espèces sont les deux variables intensives qui restent constantes. Il est adéquat dans ce cas d'utiliser le grand potentiel $\Omega$ (Boruvka, Rotenberg, & Neumann, 1985; Callen, 1985) :

$$\Omega = U - TS - \mu N \qquad \text{Équation 10}$$

U est l'énergie interne du système, T est la température, S est l'entropie, $\mu$ est le potentiel chimique et N est le nombre de moles. Il est à noter que la pression n'est pas nécessairement constante dans les systèmes capillaires. Au contraire, elle peut varier d'une phase à l'autre étant donné que l'équilibre mécanique est assuré par l'équation de Laplace. Ce dernier point est parfois une source de confusion dans l'étude des systèmes capillaires, qui peut mener au choix moins pratique de l'énergie libre de Gibbs comme potentiel thermodynamique.

Pour un mélange ternaire de matériaux non miscibles, le grand potentiel $\Omega_{Total}$ est donné par la somme des grands potentiels des phases $\Omega^V$ et des interfaces $\Omega^I$ :

$$\begin{aligned}\Omega_{Total} &= \Omega_A^V + \Omega_B^V + \Omega_C^V + \Omega_{AB}^I + \Omega_{AC}^I + \Omega_{BC}^I \\ &= \Omega^V + \Omega^I\end{aligned} \qquad \text{Équation 11}$$

avec

$$\Omega^V = U^V - TS^V - \sum_i \mu_i N_i^V = -\sum_i P_i V_i \qquad \text{Équation 12a}$$

$$\Omega^I = U^I - TS^I - \sum_i \mu_i N_i^I = \sum_j \gamma_j A_j \qquad \text{Équation 12b}$$

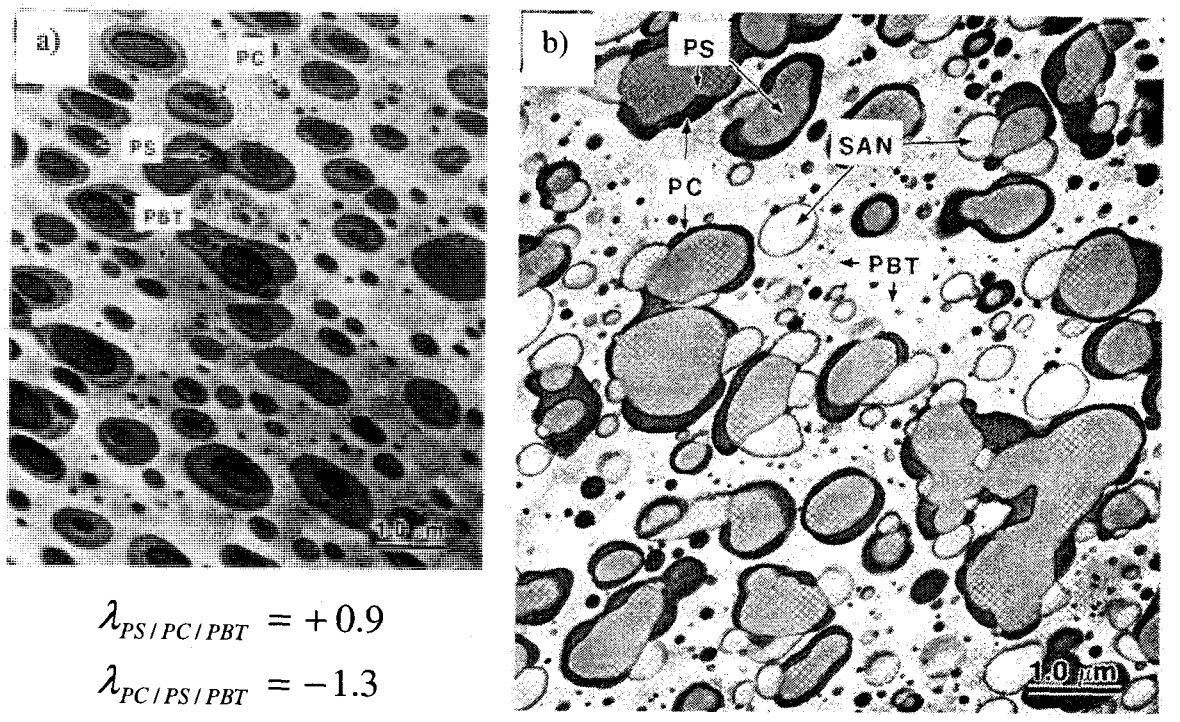
V correspond au volume et A à l'aire de l'interface. À l'équilibre thermodynamique, la condition $\delta\Omega = 0$ permet de retrouver les équations de Laplace et de Neumann (Équations 6 et 7). Les effets de la ligne de tension et de la courbure des interfaces peuvent également être considérés avec cette formulation. Cependant, ces deux contributions sont supposément négligeables lorsque les rayons de courbure de la ligne de tension et des interfaces sont supérieurs à 50-100 nm.

La prochaine section s'attardera aux travaux ayant porté sur le développement de la morphologie dans des mélanges ternaires d'homopolymères non miscibles préparés par voie fondue, et à la comparaison des résultats expérimentaux aux prévisions basées sur les coefficients d'étalement. Le Tableau A-1 de l'Annexe 1 regroupe certains des principaux résultats recensés dans la littérature.

### 2.1.5 Les mélanges de polymères ternaires non miscibles – Résultats expérimentaux

Les mélanges de trois homopolymères non miscibles préparés par voie fondue sont des systèmes capillaires de trois liquides viscoélastiques. La préparation des mélanges est généralement effectuée par extrusion (méthode continue) ou par *batch* (mélangeur interne). Conséquemment, la microstructure n'est pas à l'équilibre thermodynamique et la coalescence observée lors d'une étape de recuit le confirme. Cependant, les forces capillaires vont agir de manière à diriger le système vers l'état d'équilibre. De plus, si l'équilibre GLOBAL n'est pas atteint, ce n'est pas nécessairement le cas au niveau LOCAL dans le mélange. Cette section s'attardera donc à vérifier si la morphologie de mélanges de polymères préparés par voie fondue correspond néanmoins aux prévisions thermodynamiques concernant l'ordre relatif des phases dans le matériau polyphasé, tel qu'illustré à la Figure 2-2 et à la Figure 2-3.

Les coefficients d'étalement sont en général très utilisés dans ces travaux, puisqu'ils permettent de prévoir la position relative des phases avec des calculs simples qui ne demandent que les valeurs des tensions interfaciales. Hobbs et al. (1988) furent parmi les premiers à les utiliser pour caractériser la morphologie finale de mélanges ternaires d'homopolymères. Ils ont montré une très bonne correspondance entre les prévisions des coefficients et les résultats expérimentaux. La micrographie de la Figure 2-6a montre la microstructure d'un mélange ternaire de polystyrène/polycarbonate/polybutylène téréphtalate (PS/PC/PBT) avec les coefficients d'étalements associés. Ces derniers concordent avec le type de microstructure observée, c'est-à-dire le mouillage complet de l'interface PS/PBT par le PC. La micrographie de la Figure 2-6b montre quant à elle la morphologie d'un mélange quaternaire PBT/PS/SAN75/PC.



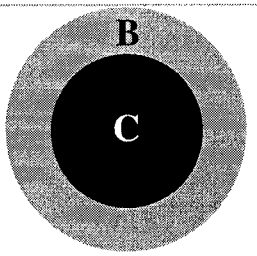

$$\lambda_{PS/PC/PBT} = +0.9$$
$$\lambda_{PC/PS/PBT} = -1.3$$
$$\lambda_{PS/PBT/PC} = -5.5$$

Figure 2-6. a) Microstructure d'un mélange ternaire PS/PC/PBT montrant l'étalement du PC à l'interface du PS et du PBT, tel que prévu par les coefficients d'étalement associés; b) mélange quaternaire PBT/PS/SAN75/PC (Hobbs, Dekkers, & Watkins, 1988).

Guo et al. (1997) ont par la suite proposé un modèle basé sur la minimisation de l'énergie interfaciale, et non sur les tensions interfaciales, pour prévoir la morphologie résultante dans des mélanges ternaires PE/PP/PS et PE/PS/PMMA (Figure 2-7 et Figure 2-8).

a)

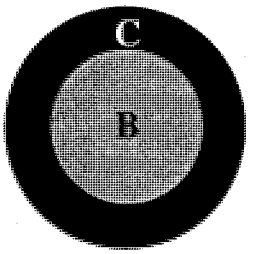
Matrice **A**




$$\left(\sum A_{ij}\gamma_{ij}\right)_{B/C} = (4\pi)^{1/3}\left[n_B^{1/3}(1+x)^{2/3}\gamma_{AB} + n_C^{1/3}\gamma_{BC}\right] \times \left(3V_C\right)^{2/3}$$

b)

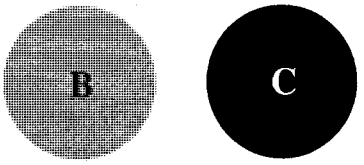
Matrice **A**




$$\left(\sum A_{ij}\gamma_{ij}\right)_{C/B} = (4\pi)^{1/3}\left[n_B^{1/3}x^{2/3}\gamma_{BC} + n_C^{1/3}(1+x)^{2/3}\gamma_{AC}\right] \times \left(3V_C\right)^{2/3}$$

c)

Matrice **A**




$$\left(\sum A_{ij}\gamma_{ij}\right)_{B+C} = (4\pi)^{1/3}\left[n_B^{1/3}x^{2/3}\gamma_{AB} + n_C^{1/3}\gamma_{AC}\right] \times \left(3V_C\right)^{2/3}$$

Figure 2-7. Modèle basé sur l'énergie interfaciale minimale. a) Énergie interfaciale d'un système matrice A/gouttes composites (B/C); b) énergie interfaciale d'un système matrice A/gouttes composites (C/B) et c) énergie interfaciale d'un système matrice A/gouttes séparées (B+C) (Guo, H.-F., Gvozdic, & Meier, 1997; Guo, H. F., Packirisamy, Gvozdic, & Meier, 1997).

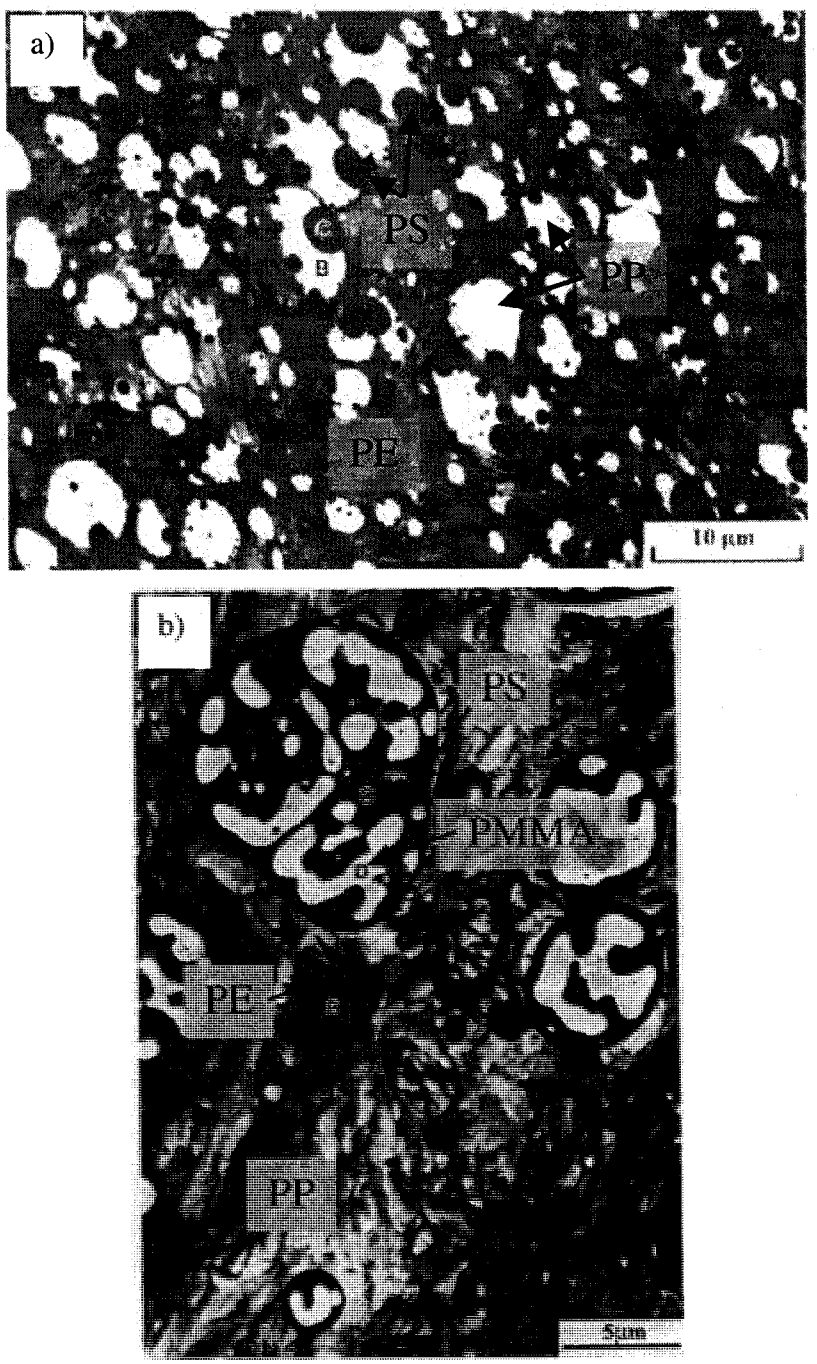



Figure 2-8. a) Mélange ternaire PE/PP/PS 70/20/10 et b) mélange quaternaire HDPE/PP/PS/PMMA 20/60/10/10 (Guo, H.-F., Gvozdic, & Meier, 1997; Guo, H. F., Packirisamy, Gvozdic, & Meier, 1997).

Bien que leur argument initial basé sur la minimisation de l'énergie du système soit juste, ils n'ont pas souligné le fait important que les coefficients d'étalement découlent de ce même principe. Les auteurs proposent de calculer directement l'énergie interfaciale pour trouver la microstructure qui la minimise, tandis que les coefficients d'étalement utilisent l'approche basée sur les conditions d'équilibre, c'est-à-dire les extrémums de l'énergie du système. En théorie, les deux approchent doivent donc donner des résultats similaires. Cependant, Guo et al. postulent que seulement trois types de microstructures peuvent exister à l'équilibre, qui correspondent aux trois microstructures à mouillage complet (Figure 2-2 et Figure 2-7), et oublient la morphologie à mouillage partiel. Cet oubli les a certainement amenés à mal interpréter leurs résultats expérimentaux pour le mélange PE/PP/PS. Bien qu'ils montrent que le PS est localisé à l'interface PE/PP sous forme de gouttelettes (Figure 2-8a), ils associent ce résultat non pas à la minimisation de l'énergie du système, mais plutôt à une poussée des gouttes de PS lors de la cristallisation du PP. Or, les trois coefficients d'étalement sont négatifs et indiquent qu'une morphologie de type mouillage partiel est fort probable dans ce système (Tableau A-1 de l'Annexe 1), comme on le verra dans le premier article de cette thèse.

Certains travaux ont porté sur les effets des propriétés viscoélastiques des polymères sur la morphologie résultante après l'étape de mise en forme (Luzinov, Pagnoulle, & Jérôme, 2000a, 2000b; Luzinov, Xi, Pagnoulle, Huynh-Ba, & Jérôme, 1999; Reignier & Favis, 2000; Reignier, Joel & Favis, Basil D., 2003; Reignier, Joel & Favis, Basil D, 2003; Reignier, Favis, & Heuzey, 2003). Luzinov et al. (1999) et Reignier et Favis (2000) ont montré que la morphologie d'une phase dispersée de gouttes composites, qui sont composées de deux homopolymères (Figure 2-2a et c), est significativement reliée à la région d'inversion de phase des matériaux (Figure 2-9).

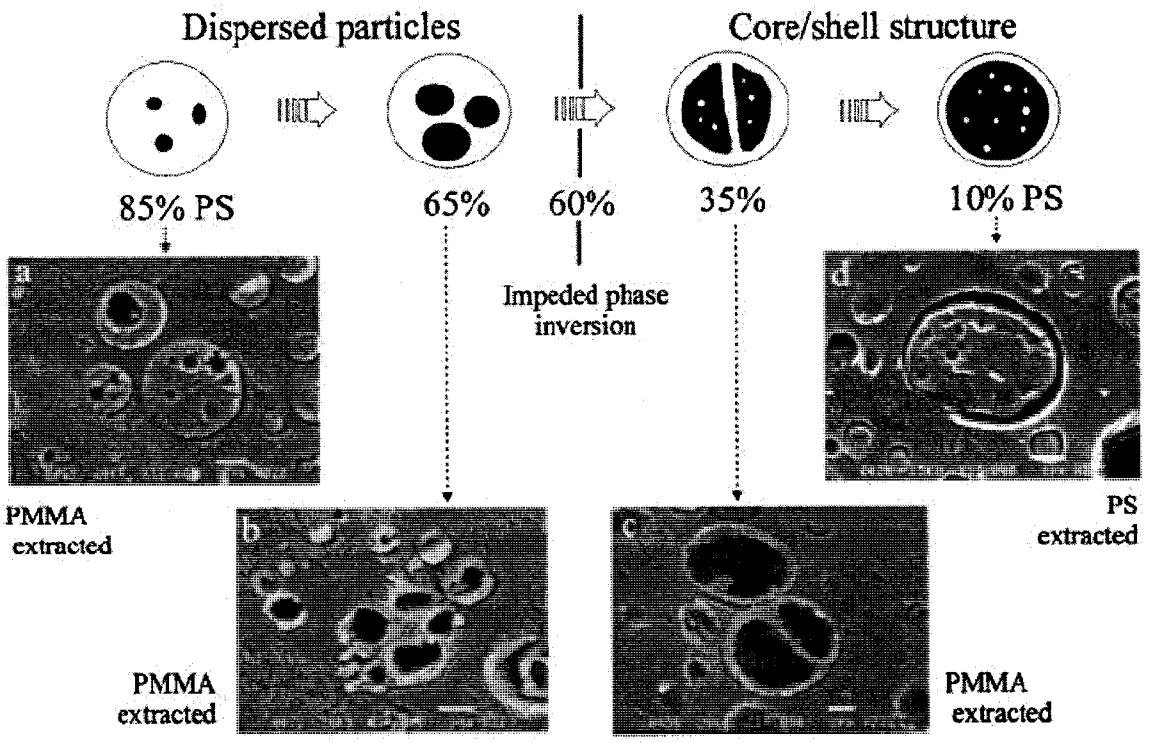



Figure 2-9. Évolution de la microstructure de gouttes composites PS/PMMA en fonction des fractions volumiques de PS et de PMMA. On remarque une transition de structure significative autour de la région d'inversion de phase, située à environ 60% de PMMA, et la formation d'une structure *shell/core* PS/PMMA lorsque la fraction volumique de PMMA dépasse un certain seuil (Reignier & Favis, 2000).

Reignier et Favis (2003) ont de plus montré que la ségrégation des matériaux dans les gouttes composites PS/PMMA dépend de la viscosité des homopolymères, et que cette ségrégation a un impact direct sur la quantité de PS qu'il faut utiliser pour former une couche complète autour du PMMA (Figure 2-10).

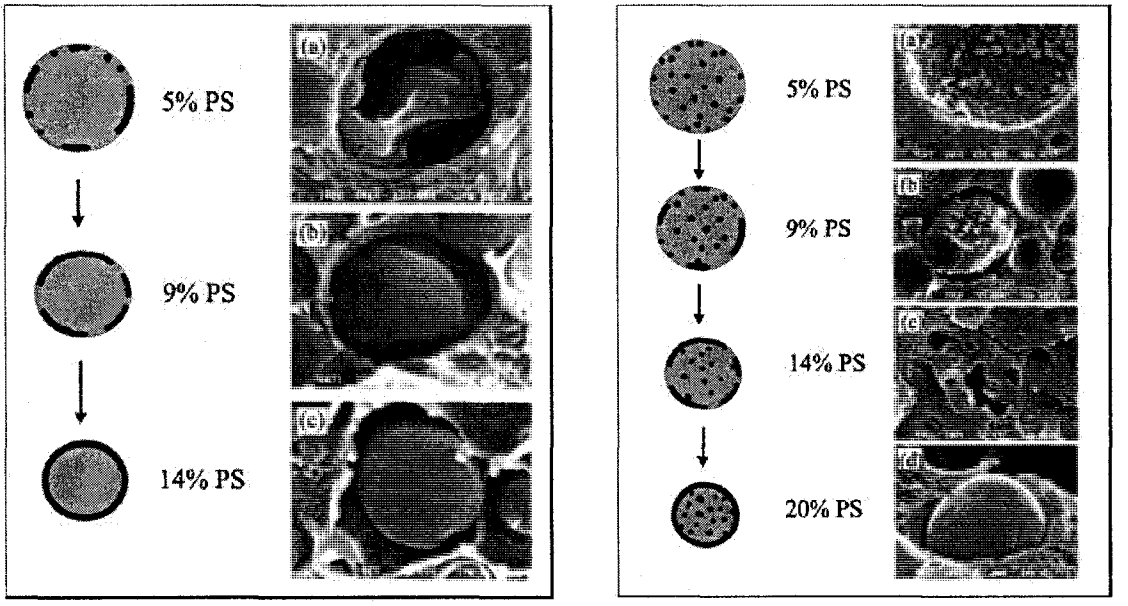



Figure 2-10. Effet de la viscosité du PMMA sur le seuil d'encapsulation complète par le PS. À gauche, l'utilisation d'un PMMA de faible viscosité permet d'abaisser la fraction volumique de PS qui est nécessaire pour former une couche complète autour du PMMA. L'utilisation d'un PMMA plus visqueux, à droite, montre de plus une encapsulation significative du PS par le PMMA et une augmentation de la fraction de PS nécessaire pour former une couche complète autour du PMMA (Reignier, Joel & Favis, Basil D., 2003).

Reignier et al. (2003) ont également démontré que l'élasticité des matériaux (à ne pas confondre avec l'élasticité interfaciale, qui est un phénomène complètement différent, comme on le verra plus loin) peut avoir un impact significatif sur la microstructure. Leurs travaux, basés sur ceux de Van Oene (Vanoene, 1972), ont montré que la tension interfaciale « statique » peut changer durant la mise en forme en raison de la différence d'élasticité entre les matériaux (Équation 13). La nouvelle tension interfaciale « dynamique » est donnée par :

$$\gamma_{Dynamique} = \gamma_{Statique} + \frac{r_{P.D.}}{6}\left(N_{1,P.D.} - N_{1,M}\right) \qquad \text{Équation 13}$$

$\gamma_{Dynamique}$ est la tension interfaciale « dynamique » lors de la mise en forme du mélange, $\gamma_{Statique}$ est la tension interfaciale « statique », $r_{P.D.}$ est le rayon d'une gouttelette de la phase dispersée, et ($N_{1,P.D.}$, $N_{1,M}$) sont les contraintes normales se développant dans les matériaux durant la mise en forme. La tension interfaciale dynamique peut soit être plus petite que la tension statique si la différence des contraintes normales est négative, soit plus élevée si la différence des contraintes normales est positive. Un tel changement peut renforcer les prévisions basées sur les coefficients d'étalement « statiques », ou bien au contraire diriger l'évolution de la morphologie vers un état différent de celui qui est prédit. Ainsi, Reignier et al. (2003) ont montré qu'il est possible d'inverser la structure *shell/core* des gouttes composites PS/PMMA dans une matrice de HDPE en « ajustant » l'élasticité de chacune des phases (Figure 2-11).

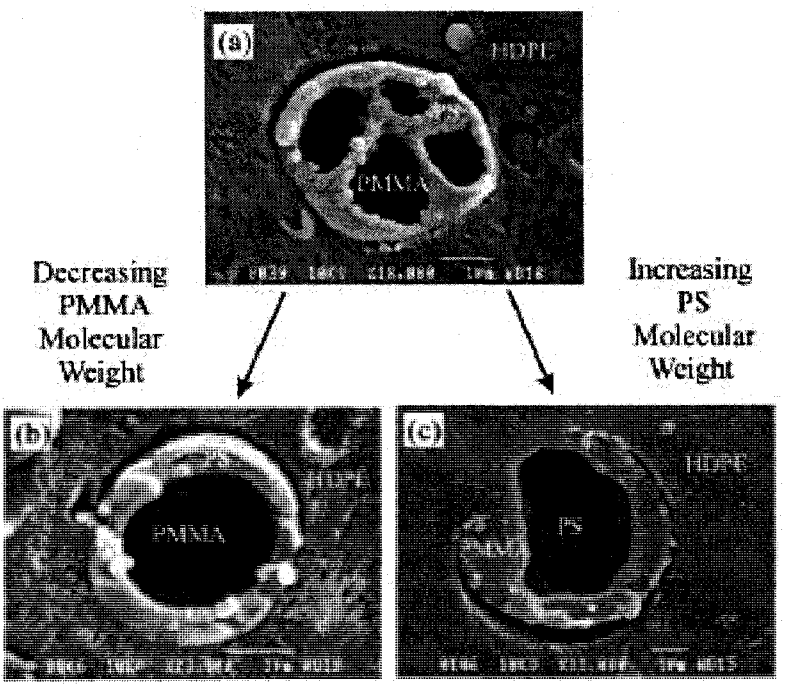



Figure 2-11. Effet de l'élasticité des matériaux sur le développement de la morphologie durant l'étape de mélange. En a) et b), encapsulation du PMMA par le PS dans une matrice de HDPE, tel que prédit par les coefficients d'étalement « statiques ». En c), inversion de la structure de la goutte composite due à l'élasticité des matériaux. Dans ce cas, le PMMA forme la coquille autour du cœur de PS. Cette microstructure se renverse de nouveau si un recuit statique est effectué (Reignier, Favis, & Heuzey, 2003).

Un recuit statique subséquent permet de renverser de nouveau la structure vers l'état prédit par les coefficients d'étalement statiques. À partir de ces résultats, Reignier et al. (2003) ont proposé un modèle basé sur celui de Guo et al. (1997), mais modifié pour tenir compte de l'élasticité des matériaux, afin de prévoir la morphologie obtenue après l'étape de mélange.

Suite à ces travaux, Zhang et al. (2007) ont récemment obtenu un réseau de polystyrène avec un seuil de percolation extrêmement bas. Pour ce faire, ils ont utilisé la même combinaison ternaire HDPE/PS/PMMA, mais ont choisi un mélange composé de deux phases majeures de HDPE et de PMMA (en proportions identiques) et d'une phase mineure de PS, afin que ce dernier forme un film totalement continu à l'interface du mélange co-continu HDPE/PMMA (Figure 2-12). Ils ont ainsi obtenu un réseau continu de PS avec une fraction volumique dans le mélange aussi basse que 3%. Cette structure auto-assemblée résulte du mouillage total de l'interface HDPE/PMMA par le PS, tel que prédit par les coefficients d'étalement. Luzinov et al. ont également montré la formation d'une morphologie similaire dans des mélanges PS/SBR/PE (Figure 2-13), dans laquelle le SBR forme une une couche à l'interface PS/PE.

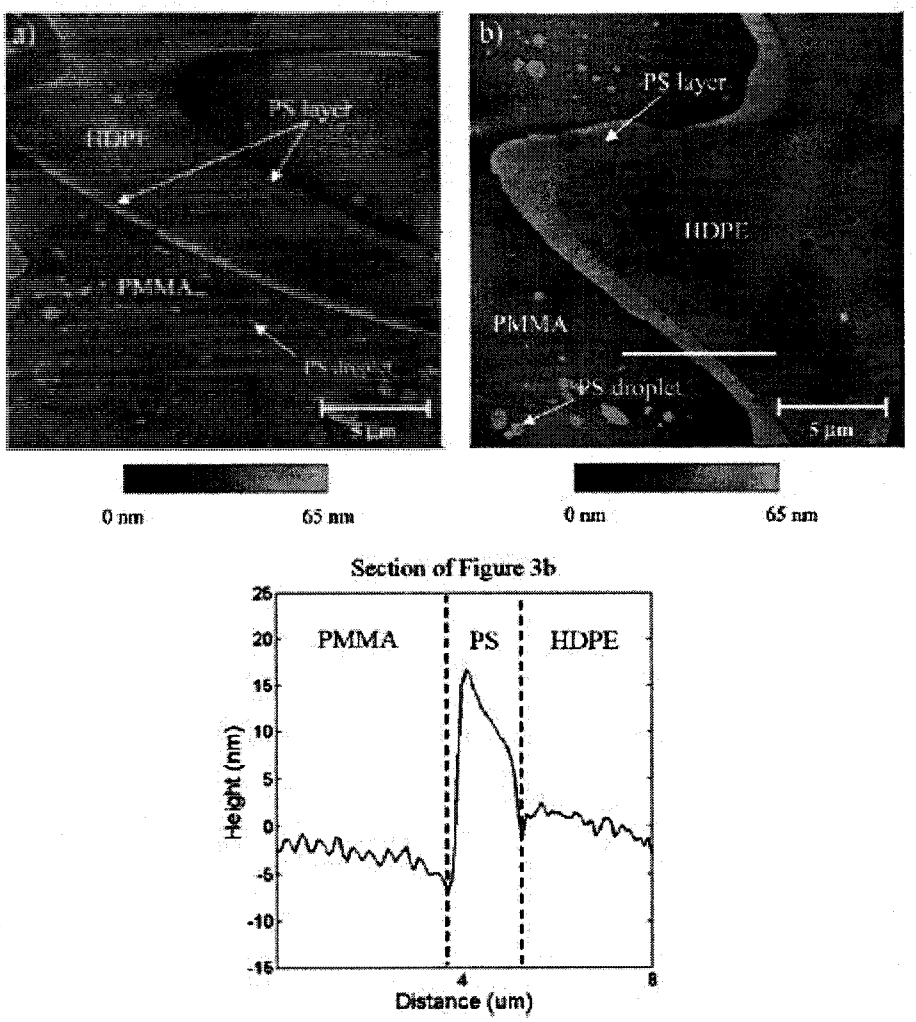



Figure 2-12. Mélanges ternaires co-continus HDPE/PS/PMMA 50/10/40 (en haut à gauche) et 50/12.5/37.5 (en haut à droite) (%vol.). Les phases majeures HDPE et PMMA forment un système co-continu, et la phase mineure de PS s'étale pour former un film complet et continu de quelques microns d'épaisseur à l'interface HDPE/PMMA, tel qu'illustré par la section (Zhang, Ravati, Virgilio, & Favis, 2007).

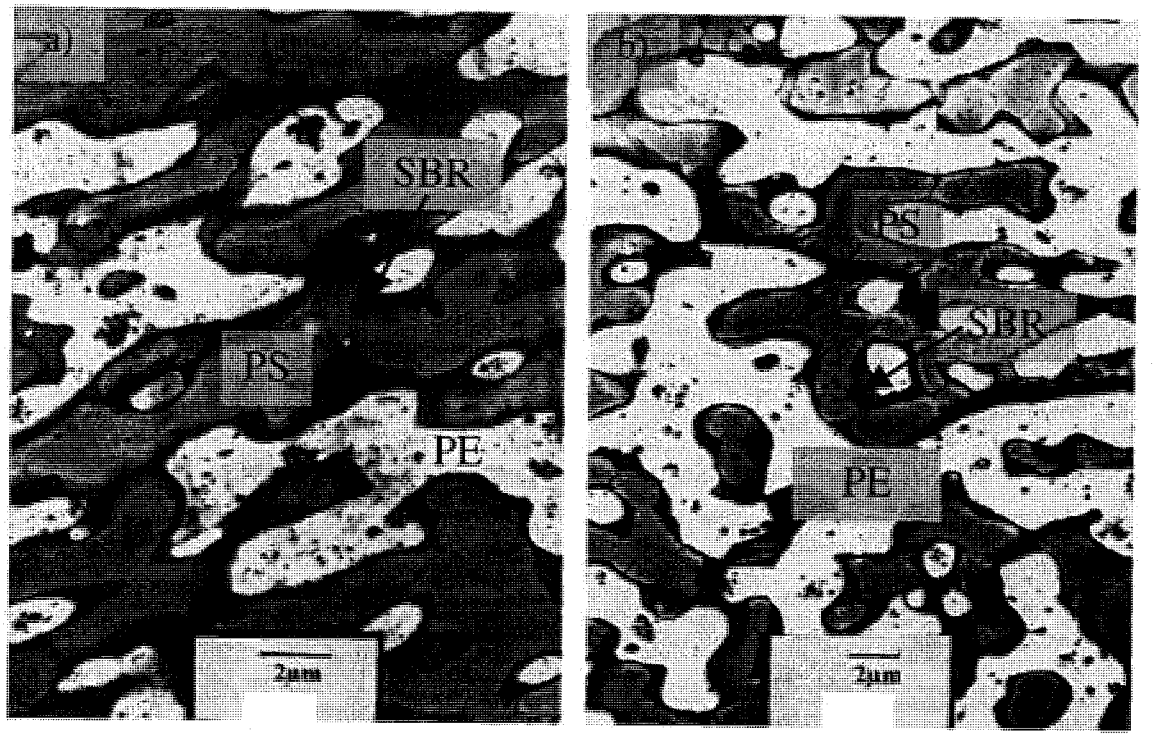



Figure 2-13. Mélanges ternaires co-continus PE/PS/SBR montrant une triple percolation, avec la phase SBR à l'interface PE/PS. a) 45.3/30.2/24.5 et b) 37.7/37,7/24.5 PE/PS/SBR (%wt). (Luzinov, Pagnoulle, & Jérôme, 2000a).

Finalement, quelques travaux ont abordé brièvement le sujet des systèmes ternaires modifiés avec des copolymères (De Freitas, Valera, De Souza, & Demarquette, 2007; Guo, H.-F., Gvozdic, & Meier, 1997; Guo, H. F., Packirisamy, Gvozdic, & Meier, 1997; Harrats, Omonov, & Groeninckx, 2005; Horiuchi, Matchariyakul, Yase, & Kitano, 1997). Le copolymère ajouté au mélange ou synthétisé *in situ* a pour effet de faire diminuer au moins une des tensions interfaciales. Dans tous les cas, la morphologie est significativement affectée et les résultats concordent en général avec les prédictions des coefficients d'étalement.

Il est à noter que l'utilisation des coefficients d'étalement a généré une certaine confusion dans le domaine des mélanges de polymères. Certains travaux basent leurs conclusions sur le calcul d'un ou de deux coefficients d'étalement, de manière analogue à Harkins (1922, 1941). Il faut cependant tenir compte du fait que les systèmes étudiés par Harkins étaient fort différents d'un mélange ternaire de polymères. Harkins a étudié l'étalement d'une goutte d'un matériau B sur une surface d'un matériau A, l'atmosphère étant par défaut le troisième « matériau C ». Les contraintes physiques reliées à cette géométrie ont alors permis de « négliger » le calcul de deux coefficients d'étalement.

Une autre cause probable de confusion est la méconnaissance des travaux de Torza et Mason (1970), qui ne sont pratiquement jamais cités, bien qu'ils constituent une des meilleures études fondamentales ayant été réalisées sur les systèmes ternaires. Ces travaux montrent très clairement que trois coefficients d'étalement sont nécessaires ET suffisants pour étudier les systèmes ternaires.

La morphologie de type mouillage partiel, bien que sporadiquement rapportée (De Freitas, Valera, De Souza, & Demarquette, 2007; Debolt & Robertson, 2006; Horiuchi, Matchariyakul, Yase, & Kitano, 1997; Valera, Morita, & Demarquette, 2006), n'a pratiquement pas fait l'objet d'une étude systématique jusqu'à maintenant, malgré l'intérêt qu'elle peut susciter. Ainsi, les résultats précédents montrent que les forces capillaires sont en général suffisamment fortes pour maintenir la position relative des phases dans un mélange polyphasé, même si la préparation est effectuée à l'état fondu sous l'effet de forces dispersives considérables. Il est donc raisonnable de penser qu'il serait possible d'observer le mouillage partiel dans des mélanges ternaires si le choix des matériaux est adéquat. À partir de ce point, un recuit statique aiderait à stabiliser la géométrie de la ligne de triple contact et une analyse de la microstructure pourrait être effectuée pour mesurer les angles de contact et les rapports des tensions interfaciales entre les phases. Cette approche pourrait être particulièrement intéressante pour caractériser des systèmes dans lesquels ont été ajoutés des copolymères ayant servi à

modifier les tensions interfaciales, puisque l'étape de mélange aide significativement à la migration du copolymère vers l'interface compatibilisée.

### 2.1.6 Les systèmes non miscibles à plus de trois phases

La formulation thermodynamique des systèmes capillaires peut être généralisée à des systèmes à *n* phases (Gaydos, Li, & Neumann, 1993; Shadnam & Amirfazli, 2003). Une situation particulièrement inusitée est la possibilité d'observer des lignes polyphasées, formées par le contact entre quatre phases ou plus (Figure 2-14).

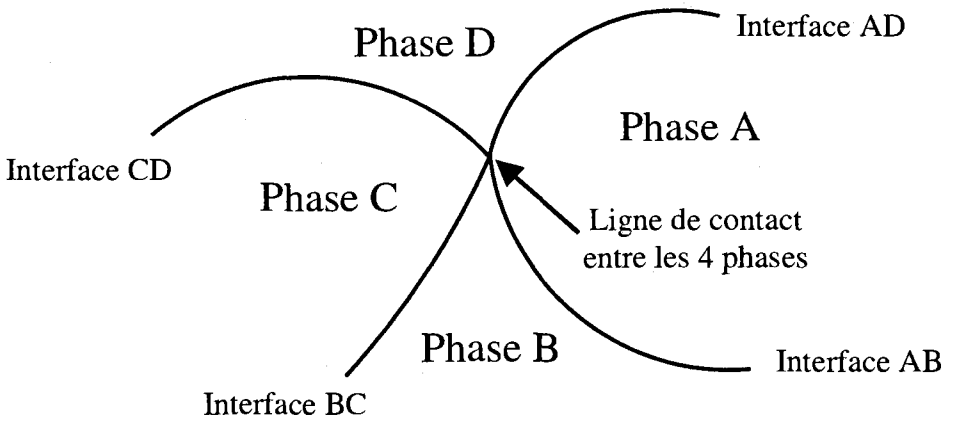



Figure 2-14. Système capillaire quaternaire ABCD montrant une ligne de contact entre quatre phases distinctes, avec les quatre interfaces associées.

La dérivation des conditions d'équilibre est relativement systématique et similaire au cas triphasé. Pour un système quaternaire, ces conditions sont données par quatre équations de Laplace (Équations 13a-d) et une équation de Neumann (Équation 14) :

$$p_A - p_B = \frac{2\gamma_{AB}}{r_{AB}} \qquad \text{Équation 13a}$$

$$p_B - p_C = \frac{2\gamma_{BC}}{r_{BC}} \qquad \text{Équation 13b}$$

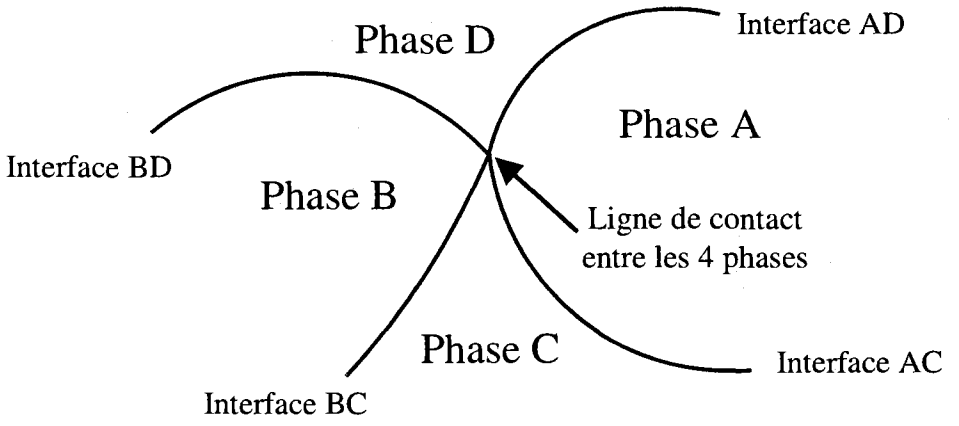
$$p_C - p_D = \frac{2\gamma_{CD}}{r_{CD}} \qquad \text{Équation 13c}$$

$$p_A - p_D = \frac{2\gamma_{AD}}{r_{AD}} \qquad \text{Équation 13d}$$

$$\vec{\gamma}_{AB} + \vec{\gamma}_{BC} + \vec{\gamma}_{CD} + \vec{\gamma}_{AD} = \vec{0} \qquad \text{Équation 14}$$

L'analyse de la microstructure est par contre plus délicate. Six interfaces différentes peuvent être dénombrées (AB, AC, AD, BC, BD et CD), mais seulement quatre peuvent coexister pour former une ligne de contact entre les quatre phases. Trois permutations devraient donc être considérées pour étudier la stabilité d'une ligne quaternaire. La première est montrée à la Figure 2-14. Les deux autres sont montrées à la Figure 2-15 :

a)




b)

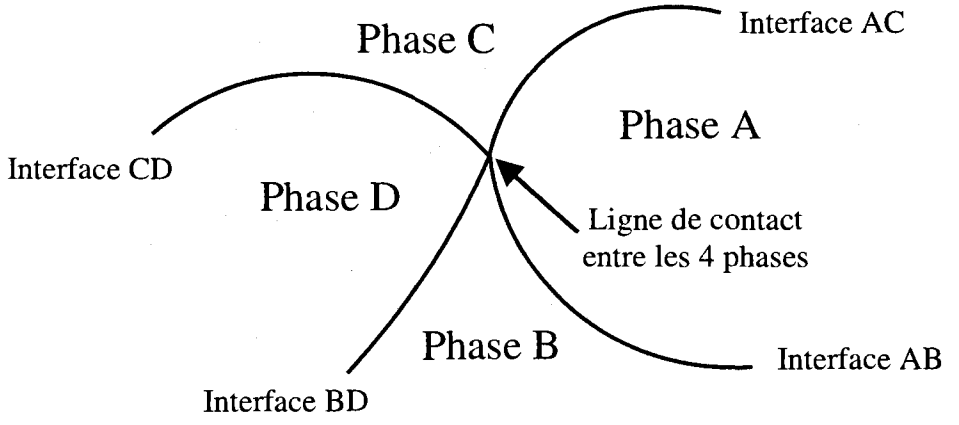



Figure 2-15. Les deux autres permutations possibles pour un système quaternaire avec une ligne de contact quadruple. a) Permutation de B et C par rapport à la Figure 2-14 et b) permutation de C et D par rapport à la Figure 2-14.

Pour un système quaternaire, la variété de microstructures est beaucoup plus élevée que dans le cas d'un système ternaire. Si la ligne de contact entre les quatre phases est

instable, le système quaternaire peut évoluer vers d'autres types de morphologies qui pourraient combiner simultanément des sous-structures de types mouillages partiel et total. Cette situation illustre bien la complexité des systèmes capillaires lorsque le nombre de phases distinctes augmente.

Il n'y a pas pour l'instant d'étude expérimentale détaillée et systématique ayant porté sur les systèmes polymères quaternaires. Guo et al. (1997) ont cependant abordé le développement de la morphologie dans des mélanges quaternaires polyéthylène/polypropylène/polystyrène/poly(méthyle méthacrylate) (PE/PP/PS/PMMA) (Figure 2-8b). Ils ont notamment montré comment il est possible de manipuler la position relative des phases dispersées par l'utilisation de copolymères. Hobbs et al. (1988) ont aussi analysé brièvement la morphologie de mélanges quaternaires PC/SAN/PS/PBT, sans toutefois décrire systématiquement les caractéristiques de la microstructure et en expliquer la formation (Figure 2-6b). Bref, ce sujet est encore ouvert à l'exploration.

### 2.1.7 Les systèmes ternaires compatibilisés – Effet de l'élasticité interfaciale

Une interface est élastique si sa tension interfaciale est fonction de la déformation qu'on lui applique. Une interface entre deux homopolymères ne l'est pas en général, puisque la déformation de celle-ci n'entraîne pas une modification de la tension interfaciale. Cependant, elle le devient si on modifie l'interface avec un copolymère. Li et Neumann (Li, D. & Neumann, 1993) ont formulé les conditions d'équilibre d'un système capillaire dans lequel une interface montre un comportement élastique. Dans cette situation, les équations de Laplace et de Neumann doivent être modifiées pour tenir compte de l'élasticité interfaciale. Pour une goutte d'un matériau A située à l'interface des phases B et C (Figure 2-16a), avec une interface AC élastique, les équations modifiées de Laplace et de Neumann sont :

$$p_A - p_B = \frac{2\gamma_{AB}}{r_{AB}} \qquad \text{Équation 15a}$$

$$p_A - p_C = \left(\frac{2}{r_{AC}}\right)\left(\gamma_{AC} + r_{AC}\left(\frac{\partial\gamma_{AC}}{\partial r_{AC}}\right) + \frac{\alpha}{2}\left(\frac{\partial\gamma_{AC}}{\partial\alpha}\right)\right) \qquad \text{Équation 15b}$$

$$p_B - p_C = \frac{2\gamma_{BC}}{r_{BC}} \qquad \text{Équation 15c}$$

$$\left(\gamma_{AC} + r_{AC}\left(\frac{\partial\gamma_{AC}}{\partial r_{AC}}\right) + \frac{\alpha}{2}\left(\frac{\partial\gamma_{AC}}{\partial\alpha}\right)\right)\cos\alpha + \gamma_{AB}\cos\beta = \gamma_{BC} \qquad \text{Équation 16a}$$

$$\left(\gamma_{AC} + r_{AC}\left(\frac{\partial\gamma_{AC}}{\partial r_{AC}}\right) + \frac{\alpha}{2}\left(\frac{\partial\gamma_{AC}}{\partial\alpha}\right)\right)\sin\alpha = \gamma_{AB}\sin\beta \qquad \text{Équation 16b}$$

Les Équations 15a-c sont les trois équations de Laplace et l'Équation 15b s'applique plus spécifiquement à l'interface élastique AC. Le membre de droite contient deux termes supplémentaires qui rendent compte de l'élasticité interfaciale. Le premier de ces deux termes donne la variation de la tension interfaciale en fonction du rayon de courbure $r_{AC}$ lorsque l'angle $\alpha$ est constant, tel qu'illustré à la Figure 2-16b. Le deuxième terme donne la variation de la tension interfaciale en fonction de l'angle $\alpha$ lorsque le rayon $r_{AC}$ est constant (Figure 2-16c).

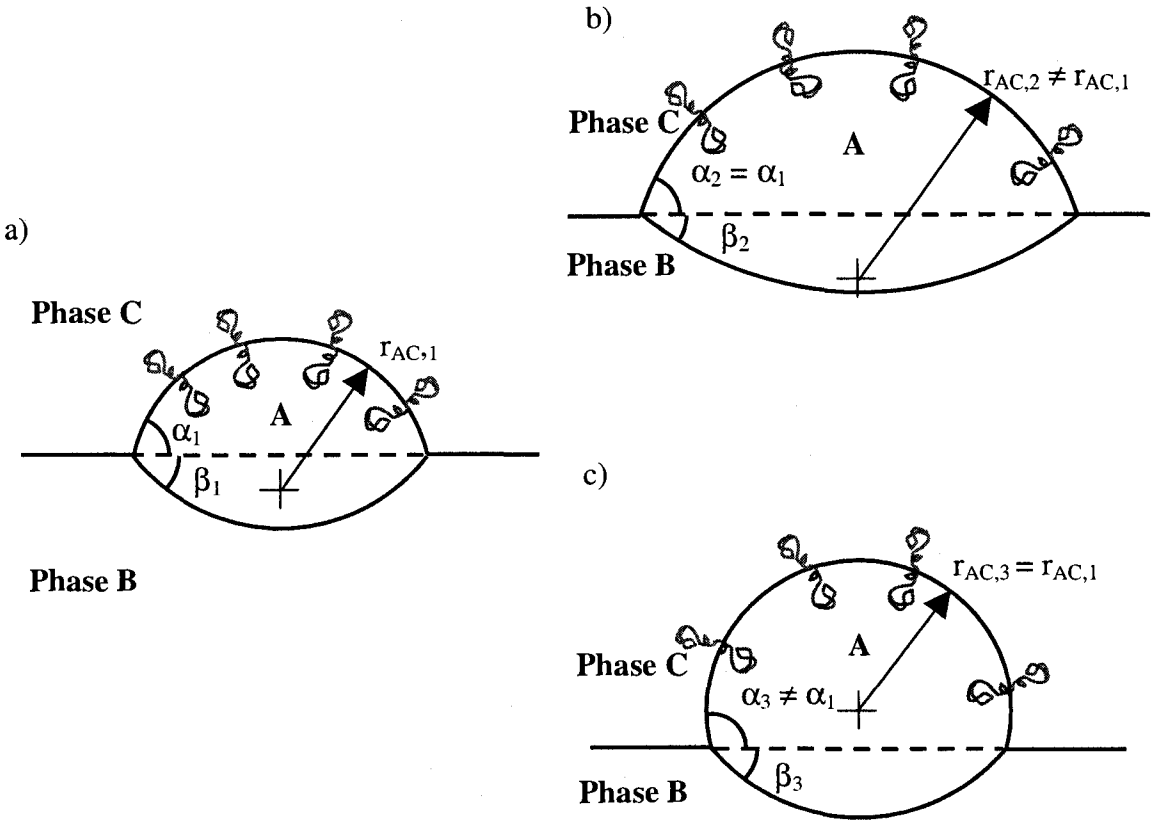



Figure 2-16. Variation de la tension interfaciale AC dans un mélange non miscible ternaire de trois polymères A, B et C lorsque l'interface AC est *compatibilisée* avec un copolymère. L'élasticité interfaciale est induite par l'activité du copolymère à l'interface AC. a) Système de référence, avec une goutte A à l'interface BC; b) augmentation de la tension interfaciale AC due à la dilution du copolymère lorsque le rayon de courbure de l'interface AC augmente ($\alpha$ reste constant); c) augmentation de la tension interfaciale AC due à la dilution du copolymère lorsque l'angle $\alpha$ augmente ($r_{AC}$ reste constant).

Les Équations 16a et b sont celles de Neumann lorsque la forme vectorielle (Équation 7) est décomposée selon les axes X et Y dans le plan perpendiculaire à la ligne de tension. Elles contiennent également les deux contributions élastiques qui dépendent de $r_{AC}$ et $\alpha$.

Cette élasticité a un impact potentiellement important lorsque l'on veut mesurer une tension interfaciale qui a un comportement élastique (Li, D. & Neumann, 1993). Si la méthode utilisée est basée sur les équations de Laplace et/ou de Neumann (méthode de la goutte pendante, du triangle de Neumann, de la *sessile drop*, du fil cassant, voir Section 7.1), la mesure effectuée ne donne pas nécessairement la valeur de la tension interfaciale modifiée. Elle donne plutôt une valeur des effets combinés de la tension interfaciale ET de l'élasticité interfaciale. Dès lors, la première question qui apparaît est de savoir quel effet, entre la tension interfaciale et l'élasticité interfaciale, domine dans le système capillaire étudié. Par la suite, la difficulté expérimentale majeure consiste à trouver une façon de mesurer séparément ces deux effets.

Les interfaces polymères *compatibilisées* sont par définition des interfaces élastiques puisque la tension interfaciale est fonction de la concentration du copolymère à l'interface. Ainsi, la méthode de Neumann (Section 2.1.3) est potentiellement sensible à l'élasticité interfaciale dans un système ternaire compatibilisé de type mouillage partiel. Il serait pertinent d'y porter attention puisque l'impact de ce phénomène sur le développement de la morphologie dans les mélanges polyphasés compatibilisés n'a pas encore fait l'objet d'une étude détaillée.

La prochaine section portera sur les copolymères. La première partie s'attardera sur les bases fondamentales de l'activité d'un copolymère à l'interface et présentera les principaux modèles théoriques qui permettent de calculer la variation de la tension interfaciale en fonction des caractéristiques physico-chimiques du copolymère utilisé. Par la suite, les deuxième et troisième parties présenteront les méthodes expérimentales

généralement utilisées pour mesurer la modification des propriétés interfaciales. Les avantages et limites de chaque méthode seront finalement discutés.

## 2.2 Notions fondamentales sur la modification des interfaces avec des copolymères

L'ajout d'un copolymère à l'interface de deux homopolymères non miscibles A et B a comme principaux effets :

1- De faire diminuer la tension interfaciale $\gamma_{AB}$ et d'assurer ainsi une dispersion plus fine des matériaux;

2- De supprimer partiellement ou totalement les effets de la coalescence dynamique et de la coalescence statique lors de la mise en forme.

Ces deux effets sont importants et permettent en général d'améliorer significativement les propriétés d'un matériau polymère polyphasé. Il importe donc de comprendre de quelle façon le copolymère modifie les propriétés de l'interface et d'identifier les paramètres qui doivent être considérés lorsque l'on choisit un copolymère.

### 2.2.1 L'effet du copolymère sur la tension interfaciale – Modèles théoriques

Lorsqu'un copolymère est ajouté à l'interface de deux homopolymères A et B non miscibles, la tension interfaciale $\gamma_{AB}$ entre les deux phases diminue. Cette diminution est due à l'activité du copolymère. À de faibles concentrations, ce dernier peut être distribué de trois façons distinctes dans les matériaux A et B (Figure 2-17) (Leibler, 1987, 1991; Noolandi, J. & Hong, 1982; Noolandi, J & Hong, 1984; Shull & Kramer, 1990):

1- Distribution monomoléculaire dans le volume des phases, avec un potentiel chimique $\mu_{mono}$;

2- Formation d'un film de copolymère à l'interface des deux phases homopolymères A et B, avec un potentiel chimique $\mu_{interface}$;

3- Formation de micelles, qui sont des structures auto-assemblées de molécules de copolymères, dans le volume des phases avec un potentiel chimique $\mu_{micelle}$.

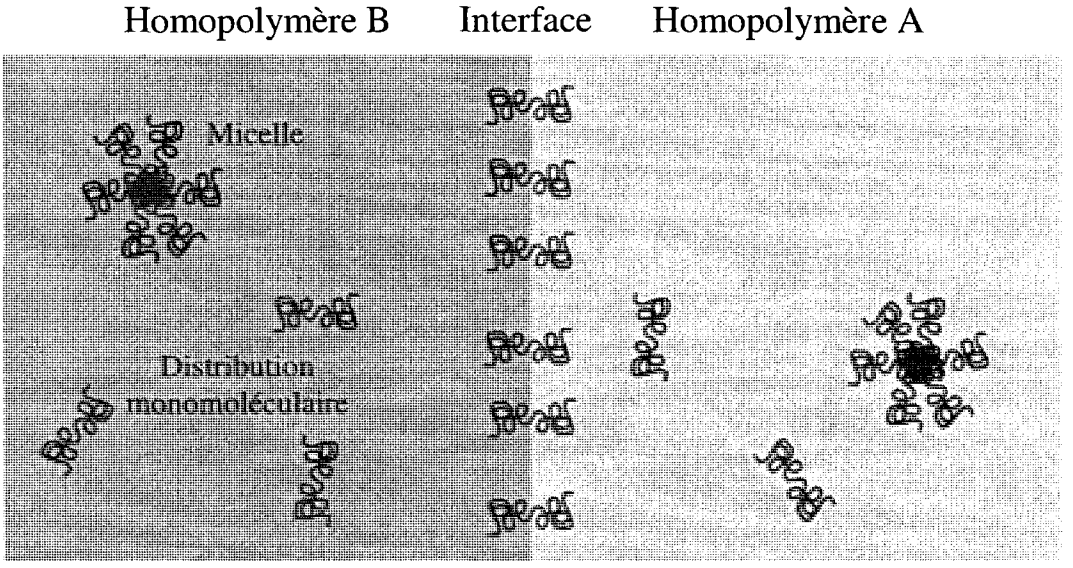



Figure 2-17. Distribution du copolymère dans un mélange binaire de deux homopolymères A et B non miscibles.

La distribution du copolymère dans le mélange est gérée par le potentiel chimique $\mu$ du copolymère. La variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration en copolymère montre en général trois régimes distincts, qui sont :

1- Une décroissance exponentielle initiale rapide. Dans ce cas, on a une distribution monomoléculaire du copolymère dans les phases, le film de copolymère à l'interface est incomplet, il n'y a pas de micelles formées et

$$\mu_{Monomoleculaire} = \mu_{Interface} < \mu_{Micelle}$$

2- Une décroissance plus lente mais tout de même rapide lorsque le film de copolymère à l'interface est formé, alors que la concentration en copolymère continue d'augmenter. Dans ce cas, le copolymère est distribué à l'état monomoléculaire et à l'interface, mais il n'y a toujours pas de micelles formées, de sorte que

$$\mu_{Monomoleculaire} = \mu_{Interface} < \mu_{Micelle}$$

3- Une stabilisation de la tension interfaciale lorsque la concentration critique d'apparition des micelles $\varphi_{\text{Micelle}}$ est atteinte. Dans ce cas, l'ajout de copolymère se traduit systématiquement par la formation de micelles et non par une décroissance de la tension interfaciale. Il y a alors une égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_{Monomoleculaire} = \mu_{Interface} = \mu_{Micelle}$$

Dans le premier régime, Noolandi et Hong (1982, 1984) ainsi que Leibler (1987, 1991) ont démontré, pour un copolymère dibloc, que la décroissance de la tension interfaciale est très rapide et peut être approximée par une fonction exponentielle :

$$\Delta\gamma_{AB} \cong d\varphi_{Copo}\left\{\left(\frac{1}{2}\chi_{AB} + \frac{1}{N}\right) - \frac{1}{N}\exp\left(\frac{N\chi_{AB}}{2}\right)\right\} \qquad \text{Équation 17}$$

$\varphi_{Copo}$ est la concentration du copolymère dispersé sous forme monomoléculaire dans les phases homopolymères, $\chi_{AB}$ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, $N = N_A + N_B$ est le degré de polymérisation du copolymère et $d$ est un paramètre qui peut être déterminé numériquement par un traitement plus complet du problème.

Le deuxième régime apparaît lorsque le copolymère forme un film complet à l'interface. Les molécules sont alors « entassées » les unes contre les autres et sont plus ou moins déformées et étirées (Figure 2-18) (De Gennes, 1980; Leibler, 1987, 1991; Shull & Kramer, 1990).

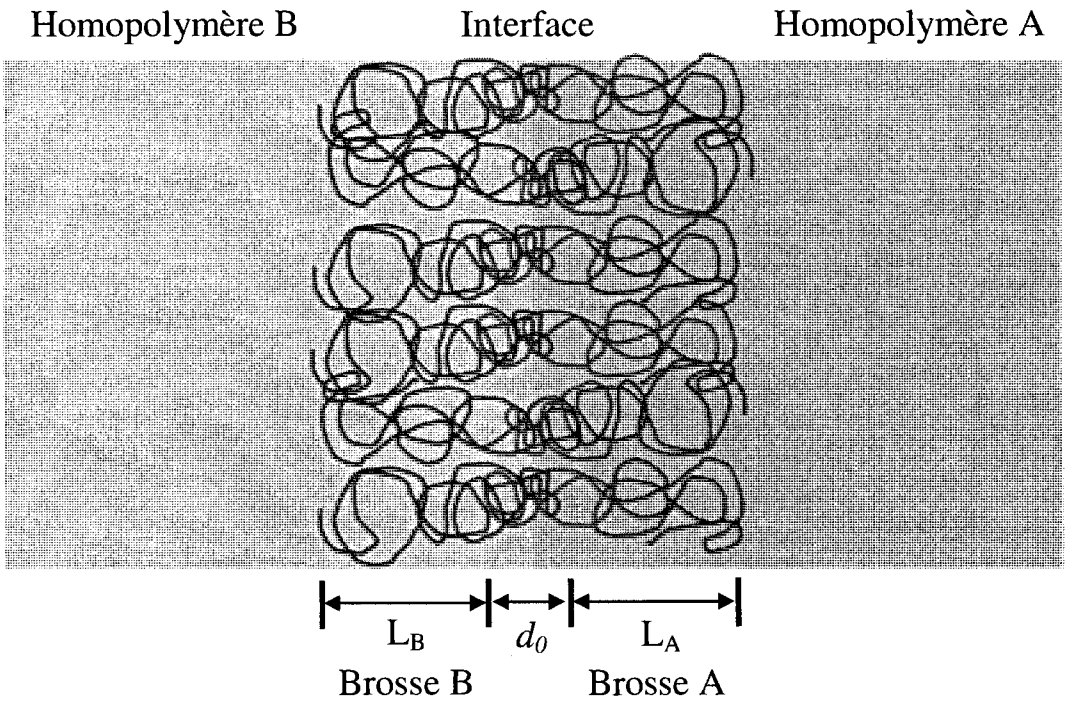



Figure 2-18. Structure de l'interface lorsque le film de copolymère est complet à l'interface AB. On distingue une zone centrale d'épaisseur $d_0$, dans laquelle les blocs A et B se mélangent, et deux brosses A et B d'épaisseurs respectives $L_A$ et $L_B$. Les homopolymères peuvent ou non pénétrer les brosses, selon la densité du copolymère à l'interface et le poids moléculaire des blocs et des homopolymères.

Au centre de l'interface, il y a une étroite zone d'épaisseur $d_0$ dans laquelle les deux blocs se mélangent. Puis, de chaque côté de cette région, les blocs du copolymère forment des « brosses » d'épaisseurs respectives $L_A$ et $L_B$. L'activité de ces brosses est responsable de la décroissance de la tension interfaciale dans ce régime. Finalement, il y a une interface entre chaque brosse et la phase homopolymère associée. Tel que mentionné par Leibler (1987),

*« [...] lorsque l'aire interfaciale (par chaîne de copolymère) augmente, les chaînes de copolymère relaxent, sont moins déformées et plus gonflées, et l'énergie du film diminue. Cet effet est à l'origine de l'activité interfaciale des copolymères blocs. »*

En d'autres mots, si les blocs sont trop compressés latéralement, l'aire interfaciale aura tendance à augmenter pour permettre au chaînes de relaxer, entraînant une diminution de la tension interfaciale. Shull et Kramer (1990) on bien illustré l'effet d'un copolymère dibloc sur la tension interfaciale dans ce régime en séparant les effets de la zone centrale d'épaisseur $d_0$, des brosses et des interfaces copolymère/homopolymère sur la tension interfaciale. La zone centrale a un effet similaire à celui d'une interface non compatibilisée, étant donné le contact défavorable entre les blocs A et B du copolymère. Il en résulte une contribution positive sur l'énergie interfaciale en excès. Par contre, l'activité des brosses résulte en une contribution négative qui permet de réduire significativement l'énergie interfaciale en excès (Figure 2-19).

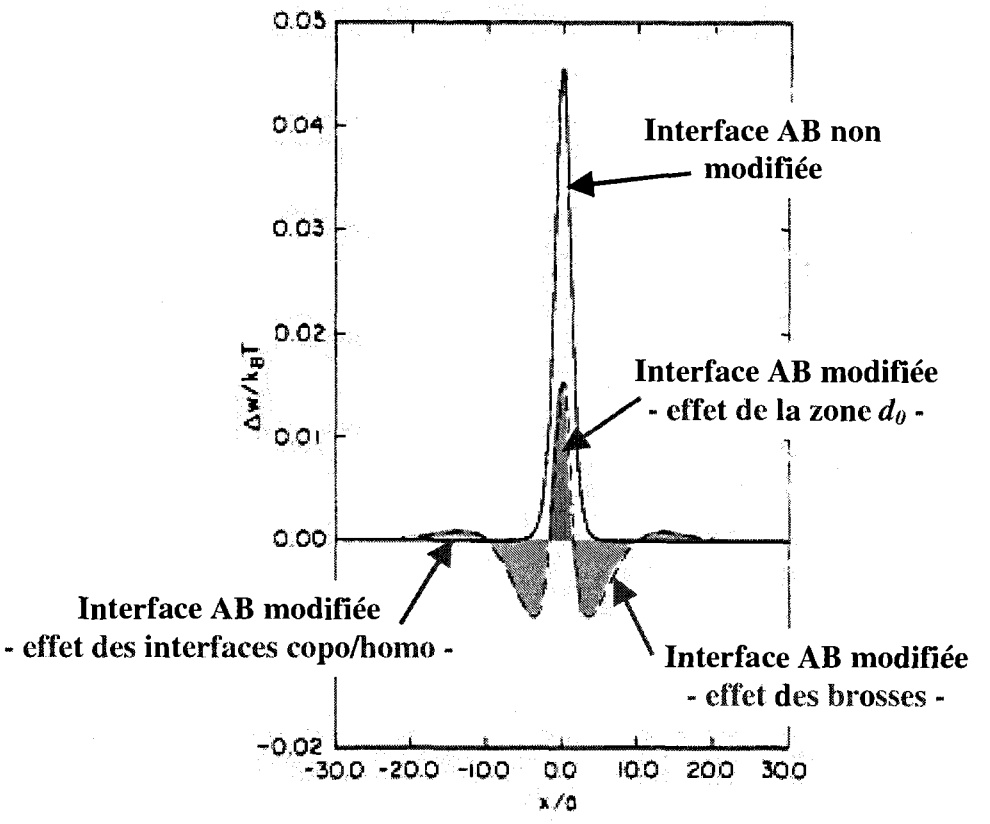



Figure 2-19. Densité d'énergie libre en excès à l'interface en fonction de la position relative par rapport au centre de l'interface, localisé à x/a = 0, pour une interface non compatibilisée *vs* une interface compatibilisée. En bleu, la contribution des brosses A et B, qui permet de faire diminuer la tension interfaciale. En rouge, les contributions qui font augmenter la tension interfaciale. La valeur de la tension modifiée est donnée par l'addition de ces différentes contributions. L'aire résultante, représentant l'énergie interfaciale en excès, est plus petite pour l'interface modifiée (Shull & Kramer, 1990).

Leibler (1987, 1991) a analysé deux situations expérimentalement intéressantes dans ce régime. Selon la densité interfaciale du copolymère, le poids moléculaire des blocs et celui des homopolymères, ces derniers peuvent pénétrer et se mélanger aux brosses pour

donner une *wet brush*, ou se séparer de ces dernières pour laisser des brosses de copolymère pur, c'est-à-dire des *dry brush*. Pour chacune de ces deux situations, la variation de la tension interfaciale en fonction de la densité du copolymère à l'interface est donnée par :

*Dry brush*

$$\Delta\gamma_{AB} = \frac{3\sigma^3 N k_B T}{a^2} \qquad \text{Équation 18a}$$

*Wet brush*

$$\Delta\gamma_{AB} = \left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} \frac{\sigma^{5/3} k_B T}{a^2} \left(\frac{N_A}{P_A^{2/3}} + \frac{N_B}{P_B^{2/3}}\right) \qquad \text{Équation 18b}$$

$\sigma$ est la densité du copolymère à l'interface, $k_B$ est la constante de Boltzmann, T est la température, $a$ est la longueur d'un monomère, $P_A$ et $P_B$ sont les degrés de polymérisation des homopolymères et $N_A$ et $N_B$ sont les degrés de polymérisation des blocs du copolymère ($N = N_A + N_B$). La diminution de la tension interfaciale est plus rapide dans le cas de la *dry brush* ($\sigma^3$) comparativement à la *wet brush* ($\sigma^{5/3}$). De plus, un copolymère de haut poids moléculaire est plus efficace puisque $\Delta\gamma \propto N$.

Le troisième régime débute avec la formation des micelles de copolymères dans le volume des phases. Ces dernières apparaissent lorsque le potentiel chimique atteint une valeur seuil $\mu_{\text{Micelle}}$. À partir de ce point, la tension interfaciale se stabilise et l'ajout de copolymère se traduit par la formation de micelles additionnelles. Le copolymère a dès lors atteint sa limite d'efficacité. La formation des micelles est notamment reliée à l'asymétrie et à l'architecture des copolymères. Un copolymère dibloc asymétrique aura davantage tendance à former des micelles par rapport à un copolymère symétrique. La *wet brush* est également plus susceptible à la formation de micelles.

La Figure 2-20 montre une micrographie prise au microscope électronique en transmission d'un mélange poly(méthyle méthacrylate)/poly(cyclohexyle méthacrylate) PMMA/PCHMA compatibilisé avec un copolymère dibloc polystyrène-*bloc*-poly(méthyle méthacrylate) PS-b-PMMA (Macosko et al., 1996). On peut y voir le copolymère (marqué en noir) à l'interface des deux homopolymères, mais aussi dans la phase de PMMA sous forme de micelles.

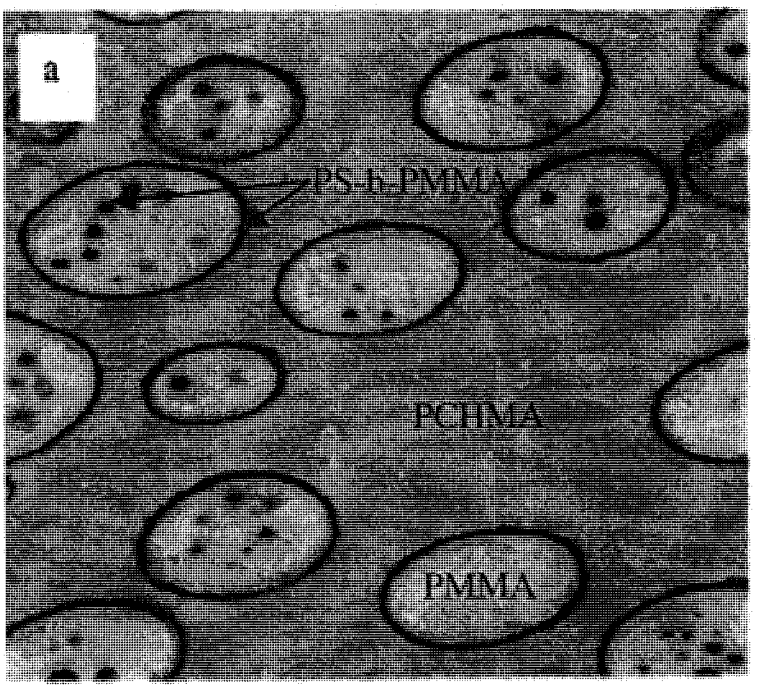



Figure 2-20. Localisation du copolymère PS-b-PMMA (en noir), telle que vue au microscope électronique en transmission dans un mélange binaire PMMA/PCHMA (Macosko et al., 1996).

Un copolymère est efficace si la tension interfaciale tombe à zéro avant que n'apparaissent les micelles. Leibler (1987) mentionne d'ailleurs que cette situation peut se produire pour une *dry brush* avec un copolymère dibloc relativement symétrique.

En pratique, il est difficile d'atteindre l'équilibre thermodynamique dans ces systèmes, étant donné la viscosité élevée des matériaux polymères et les temps de diffusion élevés qui en résultent. La dispersion et l'adsorption du copolymère à l'interface sont donc en général également contrôlées par des facteurs cinétiques, et la morphologie finale sera nécessairement dépendante des paramètres de la mise en forme. La vérification expérimentale de ces modèles pose donc un défi considérable. En résumé, l'efficacité d'un copolymère dépend principalement des paramètres suivants :

- Le poids moléculaire des blocs du copolymère $N_A$ et $N_B$
- Le poids moléculaire des homopolymères $P_A$ et $P_B$
- L'architecture du copolymère
- La concentration du copolymère dans le mélange
- Les paramètres de la mise en forme tels que la température, le taux de cisaillement dans le mélangeur et le temps de mélange

### 2.2.2 La suppression de la coalescence par l'ajout d'un copolymère

Le deuxième effet important causé par la *compatibilisation* de l'interface est la suppression partielle ou totale de la coalescence dynamique (lors de la mise en forme) et de la coalescence statique (lors d'un recuit). Deux mécanismes principaux sont proposés pour expliquer le phénomène (Figure 2-21) :

1- Inhibition de la coalescence causée par un gradient de la tension interfaciale, résultat d'une distribution inhomogène du copolymère à l'interface, qui induit des forces de Marangoni (Blawzdziewicz, Vlahovska, & Loewenberg, 2000; Chesters, 1991; Cristini, Blawzdziewicz, & Loewenberg, 1998; Milner & Xi, 1996; Wang, Zinchenko, & Davis, 1994);

2- Inhibition causée par des répulsions stériques dues à la compression des blocs du copolymère dans la zone inter particulaire (Lyu, S.-P., Bates, & Macosko, 2000; Lyu, S., Jones, Bates, & Macosko, 2002; Macosko et al., 1996; Sundararaj & Macosko, 1995).

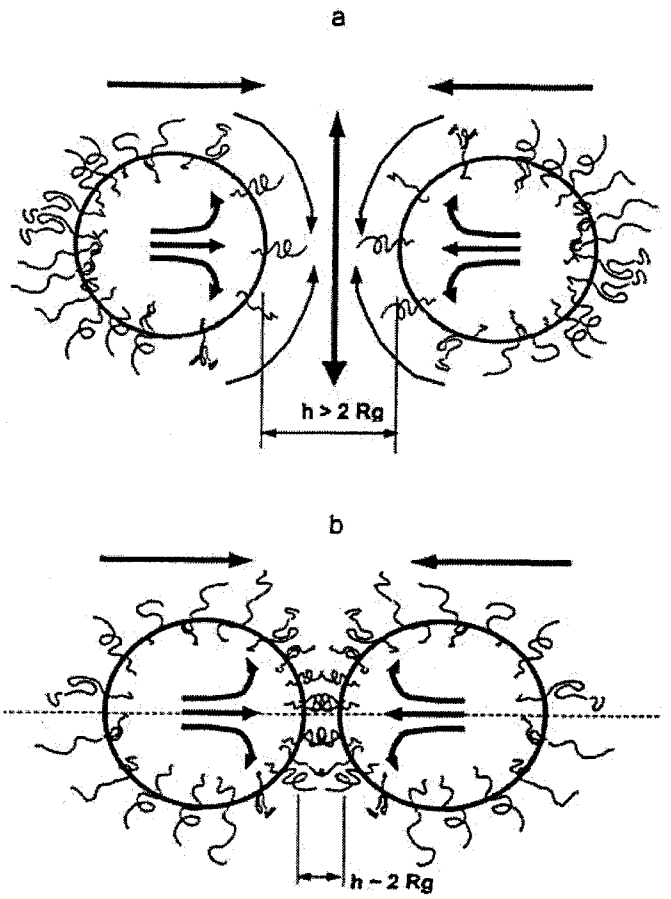



Figure 2-21. Les deux mécanismes proposés pour expliquer la suppression de la coalescence lorsque l'interface entre deux homopolymères non miscibles est modifiée avec un copolymère. a) Gradient de concentration du copolymère à l'interface, causant des forces de Marangoni et b) répulsions stériques entre les blocs du copolymère situé sur deux interfaces adjacentes (Lyu, S., Jones, Bates, & Macosko, 2002).

Le premier mécanisme (Figure 2-21a) est causé par le drainage du film entre deux particules de la phase dispersée lorsqu'elles se rapprochent. Ce drainage entraîne le copolymère hors de la zone inter particulaire, induisant un gradient de la concentration du copolymère à l'interface et des forces de Marangoni qui s'opposent à la formation de ce gradient et qui repoussent les gouttelettes. Dans ce modèle, le copolymère est mobile à l'interface. Milner et Xi (1996) ont proposé une équation permettant de calculer la concentration interfaciale minimale $\Sigma_{Min}$ pour inhiber la coalescence :

$$\Sigma_{Min} = \frac{5}{32} \frac{d_{PD} \eta_m \dot{\gamma}}{k_B T} \qquad \text{Équation 19}$$

$d_{P.D.}$ est le diamètre de la phase dispersée, $\eta_m$ est la viscosité de la matrice, $k_B$ et T sont la constante de Boltzmann et la température, et $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement. La concentration interfaciale minimale est donc dépendante du taux de cisaillement et non du poids moléculaire du copolymère.

Le deuxième mécanisme qui est proposé pour expliquer la suppression de la coalescence repose sur les répulsions stériques entre les deux films de copolymère situés sur des gouttelettes adjacentes (Figure 2-21b). Dans ce cas, il y a un équilibre entre les forces de Van der Waals, qui sont attractives, et les forces élastiques répulsives causées par la déformation des blocs du copolymère. Macosko et al. (1995, 1996, 2000 et 2002) ont proposé un modèle permettant de calculer la concentration interfaciale requise pour inhiber la coalescence :

$$\Sigma_{Min} = \frac{20}{27\pi \langle r_0^2 \rangle} \qquad \text{Équation 20}$$

dans lequel $\langle r_0^2 \rangle$ caractérise l'aire occupé par une molécule de copolymère à l'interface. Contrairement au modèle précédent, le modèle basé sur les répulsions stériques montre une dépendance de $\Sigma_{Min}$ sur le poids moléculaire du copolymère via $\langle r_0^2 \rangle$, et non sur le taux de cisaillement.

Les travaux expérimentaux montrent une dépendance claire de la concentration minimale sur le poids moléculaire du copolymère. Par contre, l'effet du taux de cisaillement semble beaucoup moins important, laissant suggérer que l'effet des forces de Marangoni est secondaire par rapport à l'effet stérique (Lyu, S., Jones, Bates, & Macosko, 2002).

Dans les deux cas, les prévisions théoriques quantitativers sur la concentration minimale requise $\Sigma_{Min}$ sont très en deçà des valeurs expérimentales obtenues. Les deux modèles sous-estiment donc la quantité de copolymère nécessaire pour stabiliser la morphologie.

L'efficacité d'un copolymère dépend entre autre de son architecture, du poids moléculaire de ses différents segments et de celui des homopolymères, mais aussi des paramètres de la mise en forme. Les prochaines sections porteront sur les techniques et méthodes expérimentales généralement utilisées pour mesurer l'efficacité relative de différents copolymères.

## 2.3 La courbe d'émulsion

### 2.3.1 Description générale de la courbe d'émulsion

Dans un mélange binaire compatibilisé préparé par voie fondue, la courbe d'émulsion montre l'évolution du diamètre moyen des gouttelettes de la phase dispersée en fonction de la concentration du copolymère (Cigana, P. & Favis, 1998; Cigana, Patrick, Favis, Albert, & Vu-Khanh, 1997; Cigana, P., Favis, & Jérôme, 1996; Favis, B. D., 1994; Fayt, R., Jérôme, R., & Teyssie, P., 1986; Harrats, Fayt, & Jérôme, 2002; Harrats & Jérôme, 2005; Li, J. & Favis, 2002; Liang, Favis, Yu, & Eisenberg, 1999; Matos, Favis, & Lomellini, 1995; Polizu, Favis, & Vu-Khanh, 1999; Willis & Favis, 1988).

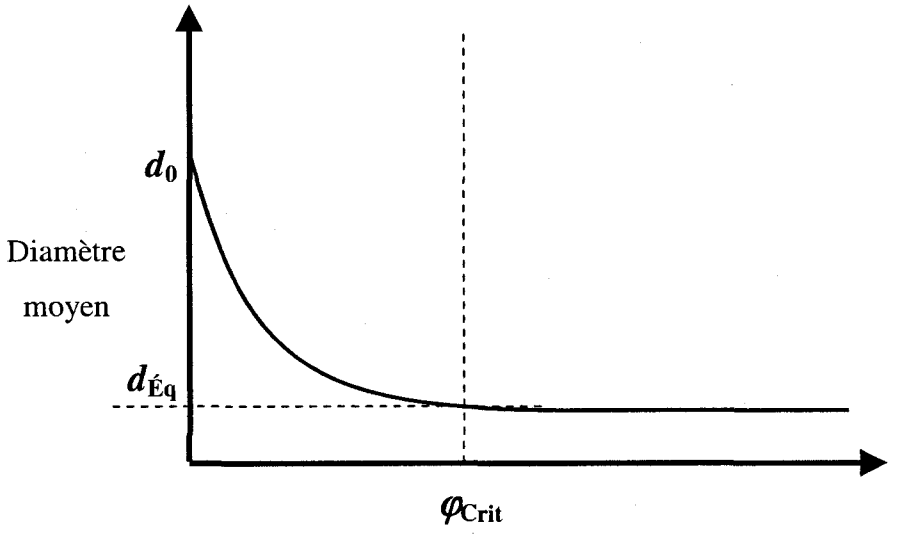



Figure 2-22. Forme générale d'une courbe d'émulsion typique. Initialement, le diamètre moyen $d$ de la phase dispersée diminue rapidement avec l'ajout du copolymère et se stabilise à $d_{Éq}$ après une concentration critique $\varphi_{crit}$.

La courbe d'émulsion est caractérisée par une décroissance initiale rapide du diamètre moyen des gouttelettes de la phase dispersée (à partir de $d_0$, le diamètre moyen sans compatibilisant), et par une stabilisation à un diamètre d'équilibre $d_{Éq}$ lorsque la concentration critique $\varphi_{Crit}$ est atteinte. Le Tableau A-2 de l'Annexe 1 dresse une liste de résultats recensés dans la littérature, et la Figure 2-23 montre la courbe d'émulsion d'un mélange polystyrène/éthylène-propylène PS/EPR 80/20 modifié avec un copolymère dibloc hydrogéné styrène-(1,4-éthylène-butylène) (SEB, 30% massique de styrène) (Cigana, P., Favis, & Jérôme, 1996).

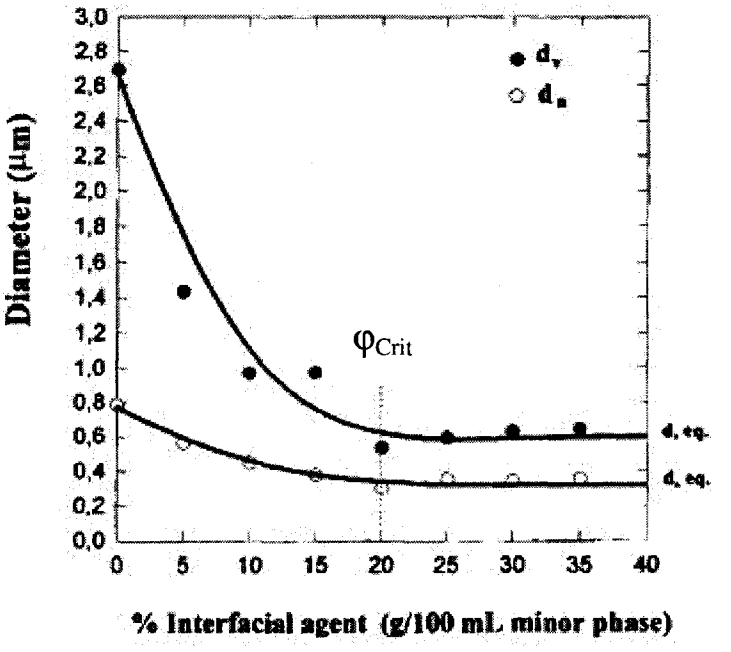



Figure 2-23. Courbe d'émulsion d'un mélange PS/EPR 80/20 compatibilisé avec un copolymère dibloc SEB (30% massique de styrène). La concentration critique en copolymère est d'environ 20% (basée sur le contenu de la phase dispersée d'EPR) (Cigana, P., Favis, & Jérôme, 1996).

Les diamètres moyens en nombre et en volume montrent bien une décroissance initiale rapide avec l'ajout du copolymère, jusqu'à la concentration critique égale à 20%. Par la suite, il y a une stabilisation de la taille des gouttelettes de la phase dispersée.

L'aspect et les paramètres quantitatifs de la courbe d'émulsion sont notamment sensibles aux facteurs suivants :

1- Le poids moléculaire des homopolymères et des blocs du copolymère;

2- L'architecture du copolymère;

3- Les paramètres de la mise en forme du mélange, notamment la température, le taux de cisaillement, le temps de mélange et les fractions relatives de chacune de deux phases.

En général, plus le diamètre moyen de la phase dispersée diminue, plus le copolymère est considéré comme efficace. Par contre, la comparaison de différentes courbes d'émulsion peut être délicate lorsque les paramètres de la mise en forme sont différents d'un mélange à l'autre. Il est donc préférable de maintenir constants les paramètres de la mise en forme constants comparer l'efficacité de différents copolymères pour un mélange donné.

Il y a une forte analogie entre la courbe d'émulsion et la diminution de la tension interfaciale en fonction de la concentration du copolymère (Section 2.6.1). La diminution significative du diamètre moyen de la phase dispersée en fonction de la concentration en copolymère indique clairement que ce dernier est actif à l'interface. Il semble de plus y avoir un lien entre la concentration $\varphi_{crit}$ de la courbe d'émulsion et la concentration critique de micellisation $\varphi_{Micelle}$ qui existe à l'équilibre thermodynamique.

On pourrait donc diviser la courbe d'émulsion en deux zones distinctes, situées de part et d'autre de la concentration critique (Figure 2-24).

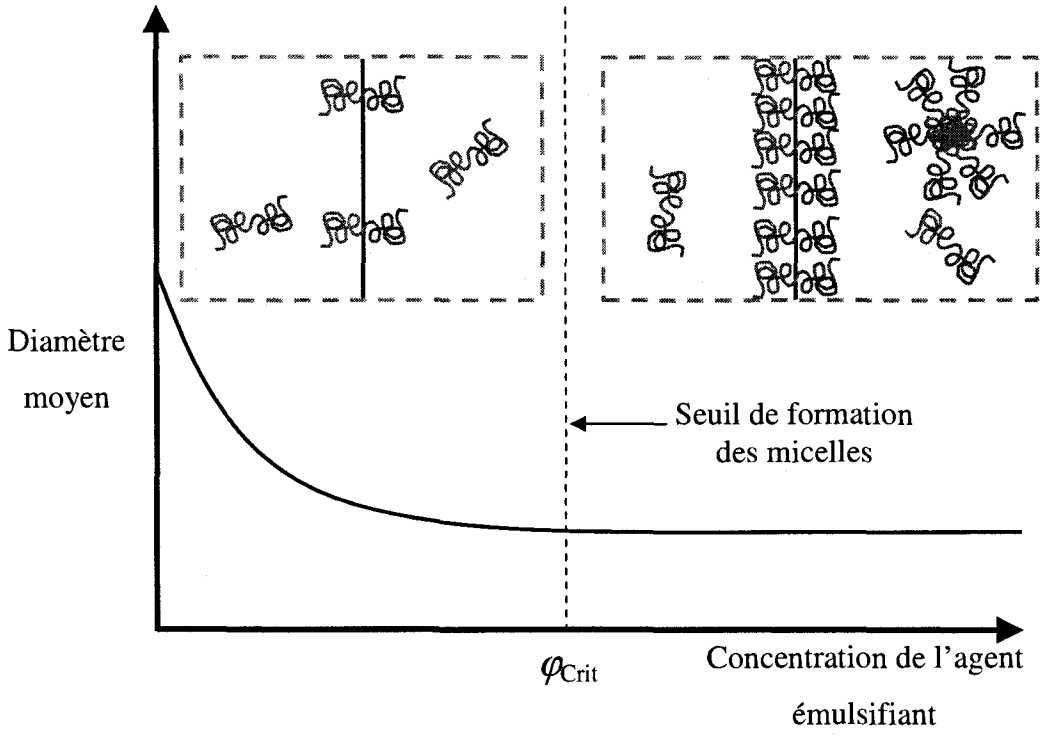



Figure 2-24. Distribution proposée du copolymère selon que l'on se trouve sous ou au-dessus de la concentration critique $\varphi_{crit}$. À $\varphi_{crit}$, l'interface est saturée en copolymère. Sous $\varphi_{crit}$, le copolymère pourrait être distribué à l'interface et à l'état monomoléculaire dans les phases. Au-dessus de $\varphi_{crit}$, le copolymère serait distribué à l'interface, à l'état monomoléculaire dans les phases et sous formes de micelles dans les phases. L'ajout subséquent de copolymère se traduirait par la formation supplémentaire de micelles.

Sous la concentration critique, le copolymère est probablement distribué majoritairement à l'interface et dans les phases sous forme monomoléculaire. Lorsque $\varphi_{crit}$ est atteinte, l'interface devient saturée en copolymère, la taille de la phase dispersée se stabilise et

l'ajout supplémentaire de copolymère se traduit possiblement par la formation de micelles dans les phases homopolymères. Ce mécanisme reste encore à être vérifié avec certitude. Tel que mentionné à la Section 2.6.1, la viscosité élevée des mélanges de polymères rend la dispersion du copolymère relativement difficile et très dépendante des paramètres de la mise en forme. L'analogie proposée précédemment est donc envisageable d'un point de vue semi-quantitatif, mais reste encore à être vérifiée expérimentalement de façon rigoureuse.

Un des avantages de la courbe d'émulsion vient du fait qu'elle peut être utilisée pour calculer la concentration interfaciale apparente du copolymère $\Sigma_{App}$ à l'interface modifiée (ou l'aire interfaciale apparente par molécule, $A_{App} = 1/\Sigma_{App}$). On doit pour ce faire initialement poser comme hypothèse que le copolymère est totalement et uniformément distribué à l'interface. La concentration apparente est alors donnée par (Adedeji, Lyu, & Macosko, 2001; Cigana, P. & Favis, 1998; Cigana, P., Favis, & Jérôme, 1996; Li, J. & Favis, 2002; Macosko et al., 1996) :

$$A_{App} = \frac{6M}{d_{PD}\, N_{Av}\, \varphi_c} \qquad \text{Équation 21}$$

M est la masse moléculaire du copolymère, $d_{PD}$ est le diamètre de la phase dispersée, $N_{Av}$ est le nombre d'Avogadro et $\varphi_C$ est la concentration volumique du copolymère dans la phase dispersée. En théorie, un copolymère de haut poids moléculaire a une aire interfaciale apparente $A_{App}$ plus élevée. De même, les copolymères multiblocs auront tendance à avoir des aires apparentes plus élevées que les copolymères diblocs étant donné leurs multiples points d'ancrage possibles à l'interface (Figure 2-25). Finalement, une aire interfaciale anormalement basse peut indiquer une ségrégation incomplète du copolymère à l'interface et/ou la formation possible de micelles.

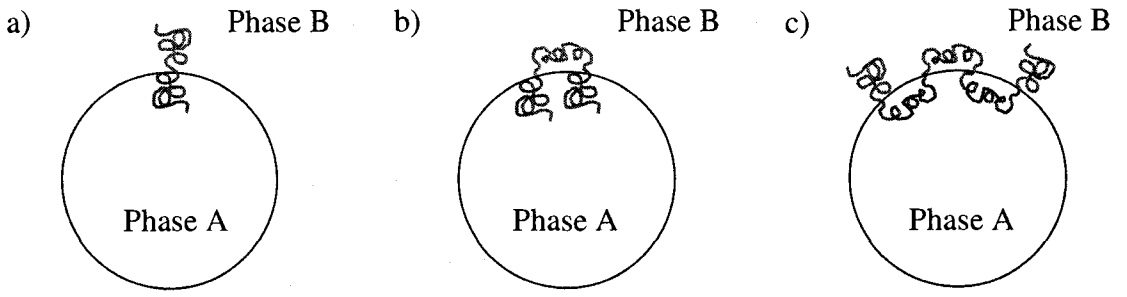



Figure 2-25. Aire interfaciale apparente d'un copolymère a) dibloc, b) tribloc et c) multibloc situé à l'interface des homopolymères A et B.

La courbe d'émulsion est un outil pratique et accessible pour quantifier l'efficacité d'un copolymère dans un mélange binaire de deux homopolymères non miscibles. La concentration critique $\varphi_{crit}$, le diamètre initial $d_0$, le diamètre à l'équilibre $d_{Éq}$ lorsque la concentration critique est atteinte et l'aire interfaciale apparente $A_{App}$ du copolymère sont les paramètres quantitatifs généralement considérés. Par contre, elle ne permet pas de mesurer directement la tension interfaciale modifiée.

### 2.3.2 Comparaison de l'efficacité de différents copolymères avec la courbe d'émulsion

La courbe d'émulsion peut aussi être employée pour comparer l'efficacité de différents copolymères, pour détecter la formation possible de micelles ou pour évaluer la difficulté à disperser le copolymère. La Figure 2-26 compare l'efficacité de différents copolymères SEB (diblocs) et SEBS (triblocs) qui ont été utilisés pour émulsifier des mélanges de polyéthylène haute densité/polystyrène HDPE/PS 80/20 et 90/10 (Li, J. & Favis, 2002).

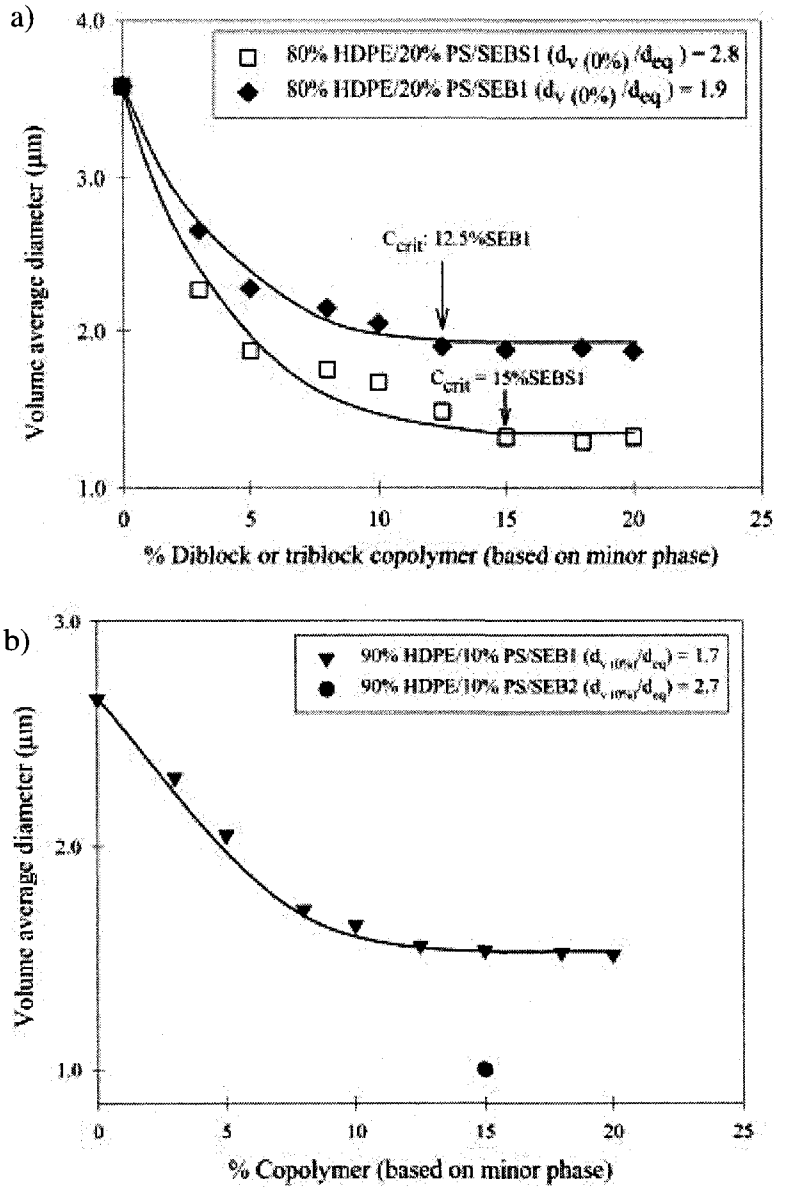



Figure 2-26. Comparaison de l'efficacité de différents copolymères. a) HDPE/PS 80/20, comparaison entre un copolymère dibloc (30% massique de styrène) et un tribloc symétrique (30% styrène); b) HDPE/PS 90/10, comparaison de deux copolymères diblocs SEB1 et SEB2 (30% et 50% styrène respectivement) (Li, J. & Favis, 2002).

Dans la Figure 2-26a, il apparaît clairement que le copolymère tribloc est plus efficace que le dibloc pour faire diminuer la tailles des gouttelettes de PS, tandis que le dibloc SEB2 est plus efficace que le dibloc SEB1 (Figure 2-26b). La concentration critique d'un bon copolymère est en général très basse, de sorte qu'il en faut très peu pour effectuer la compatibilisation.

Finalement, en relation avec les Équations 18a et b, l'augmentation du poids moléculaire du copolymère devrait en améliorer l'efficacité. Curieusement, cette tendance n'est pratiquement pas observée dans les mélanges préparés par voie fondue (Tableau A-1.2, Annexe 1). En pratique, la viscosité élevée d'un copolymère de haut poids moléculaire rend la dispersion plus difficile et peut se traduire par l'effet inverse.

### 2.3.3 Distinction des effets de la diminution de la tension interfaciale et de la suppression de la coalescence

La courbe d'émulsion peut également être utilisée pour distinguer les effets de la diminution de la tension interfaciale et de l'inhibition de la coalescence dynamique (Lepers, Favis, & Lacroix, 1999; Lepers, Favis, & Tabar, 1997). En général, lorsque la fraction volumique de la phase dispersée est très faible, la coalescence dynamique est négligeable et la diminution du diamètre moyen de la phase dispersée n'est causée que par la réduction de la tension interfaciale. Par la suite, plus la composition en phase dispersée augmente, plus l'effet de l'inhibition de la coalescence dynamique devient important. Il est possible de distinguer ces effets en comparant des courbes d'émulsion obtenues pour différentes fractions volumiques de la phase dispersée. La Figure 2-27 en illustre un exemple.

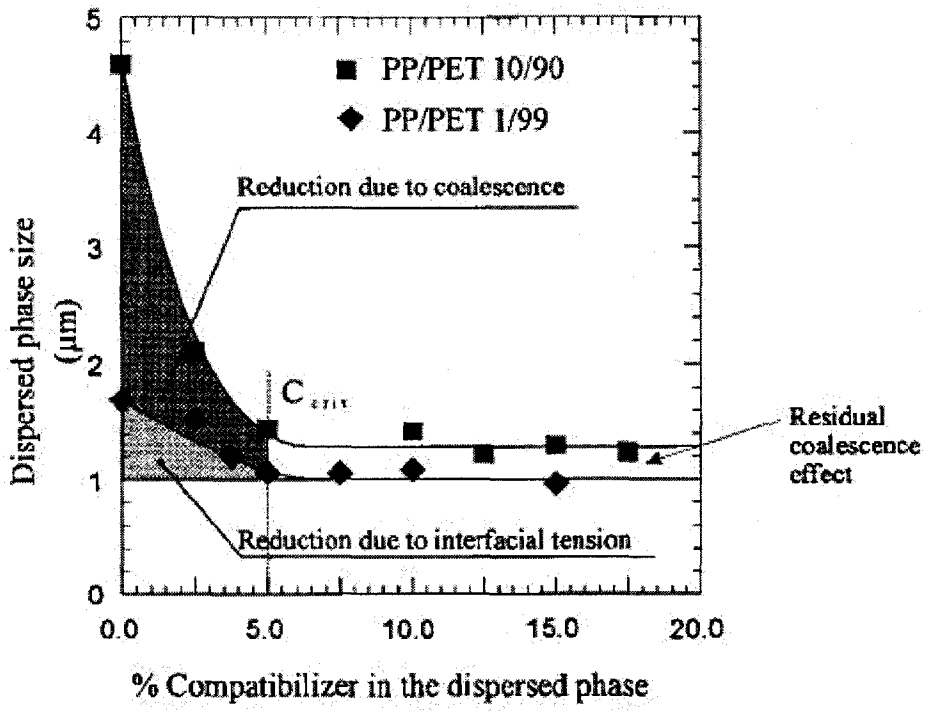



Figure 2-27. Effets de la réduction de la tension interfaciale et de l'inhibition de la coalescence dynamique sur le diamètre moyen de la phase dispersée dans deux mélanges polypropylène/polyéthylène téréphtalate PP/PET 1/99 et 10/90 (Lepers, Favis, & Lacroix, 1999).

Si le copolymère est efficace, le diamètre moyen de la phase dispersée devrait être quasi indépendant de la fraction volumique jusqu'à la région d'inversion de phase. Lepers et al. (1999) ont montré que la taille finale de la phase dispersée pour un mélange PP/PET contenant 10% de PP est légèrement plus élevée que pour le mélange contenant 1% de PP. Le copolymère utilisé dans ce cas-ci est donc relativement efficace. Ils ont finalement quantifié les effets de la réduction de la tension interfaciale et de l'inhibition de la coalescence en utilisant le rapport des aires sous les courbes, identifiées respectivement en gris pâle et en gris foncé.

## 2.4 La microscopie électronique en transmission

### 2.4.1 Principaux résultats

La microscopie électronique en transmission (MET) est un outil puissant pour étudier la dispersion d'un copolymère puisque la résolution spatiale est de l'ordre d'une fraction de nanomètre. Pour étudier la microstructure de mélanges de polymères, il faut initialement préparer les échantillons par ultramicrotomie, puis utiliser un marqueur sélectif (en général le $OsO_4$ ou le $RuO_4$) pour obtenir un contraste suffisant entre les phases (Brown & Butler, 1997; Trent, Scheinbeim, & Couchman, 1983).

Fayt et al. (1986) ont analysé au MET un mélange de polyéthylène basse densité/polystyrène LDPE/PS modifié avec un copolymère tribloc polybutadiène hydrogéné-*bloc*-polyisoprène-*bloc*-polystyrène (HPD-b-PIP-b-PS). Le marquage du bloc PIP avec le $OsO_4$ a permis de visualiser le copolymère à l'interface LDPE/PS (Figure 2-28a) et de calculer une aire interfaciale apparente de 2.6 $nm^2$/molécule de copolymère (Équation 21). Polance et al. (1994) ont de leur côté étudié la dispersion d'un copolymère dibloc polystyrène-*bloc*-polybutadiène (S-b-Bd) dans une matrice de PS et ont montré la formation de micelles sphériques après une mise en forme à l'état fondu. Jannash et al. (1996) ont quant à eux étudié la dispersion d'un copolymère polystyrène greffé avec du polyéthylène-oxyde (PS-g-PEO) dans un mélange binaire de polystyrène/polyamide-6 PS/PA6 80/20 et ont confirmé l'activité interfaciale du copolymère, de même que la formation de micelles et de domaines de copolymère dans la phase matrice PS (Figure 2-28b).

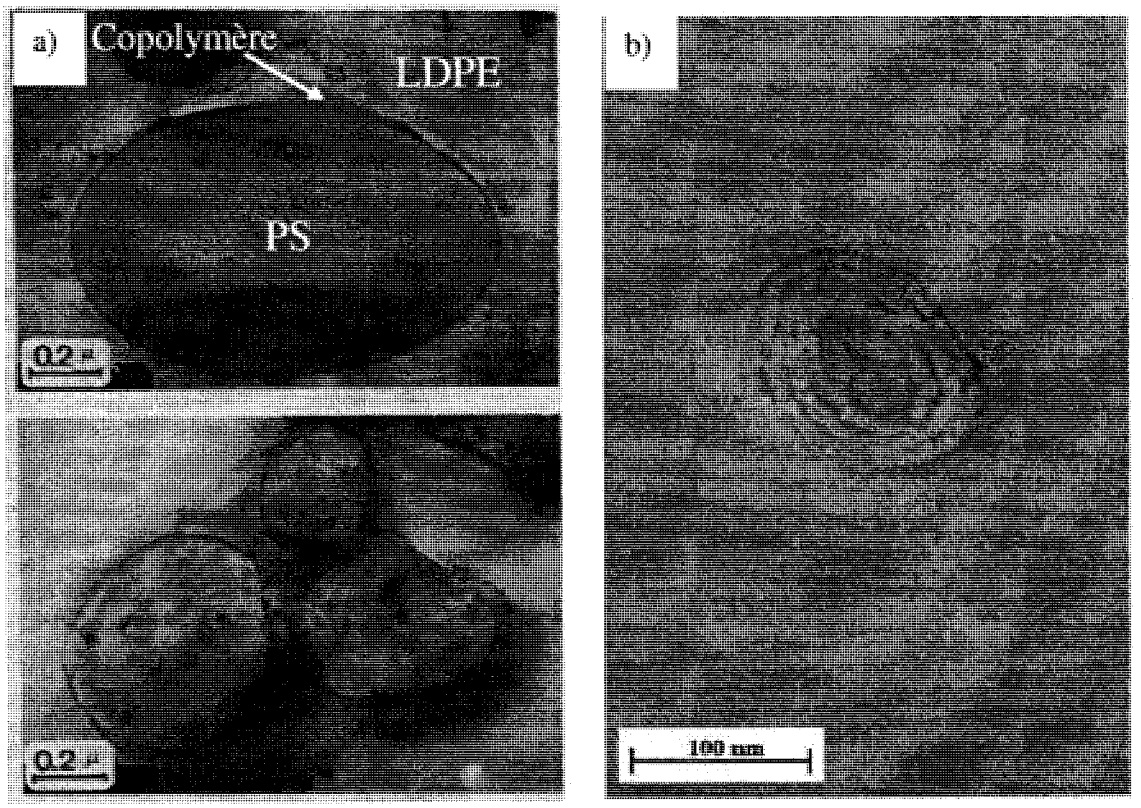



Figure 2-28. a) Activité interfaciale d'un copolymère tribloc HPD-b-PIP-b-PS (en noir) dans un mélange binaire LDPE/PS (Fayt, R., Jérôme, R., & Teyssie, P. H., 1986); b) micelle d'un copolymère PS-g-PEO dans un mélange PS/PA6 compatibilisé. On distingue en noir les blocs PEO qui sont sélectivement marqués avec le $RuO_4$ (Jannasch, Hassander, & Wesslen, 1996).

Finalement, Tremblay et al. (Tremblay, Tremblay, Favis, Selmani, & L'Esperance, 1995) ont étudié la perte d'énergie des électrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) pour localiser le copolymère dans un mélange réactif composé de PS et d'un élastomère.

### 2.4.2 Calcul de l'aire interfaciale apparente $A_{App}$

Macosko et al. (1996, 2001) ont réalisé des études quantitatives intéressantes à partir de mélanges binaires non miscibles polystyrène/poly(méthyle méthacrylate) PS/PMMA et poly(méthyle méthacrylate)/poly(cyclohexyle méthacrylate) PMMA/PCHMA modifiés avec des copolymères dibloc PS-b-PMMA. L'analyse des mélanges PMMA/PCHMA est particulièrement intéressante. Les blocs PS possèdent une affinité avec la phase PCHMA et réagissent sélectivement avec le $RuO_4$, laissant ainsi clairement voir où est distribué le copolymère dans le mélange. La Figure 2-29a montre des micelles de PS-b-PMMA dans le PMMA pur. Le cœur des micelles est constitué de PS, qui apparaît en noir dû au $RuO_4$. La structure des micelles s'inverse lorsque le copolymère est dispersé dans le PCHMA. Le cœur est alors composé de PMMA et la couronne en PS (Figure 2-29b).

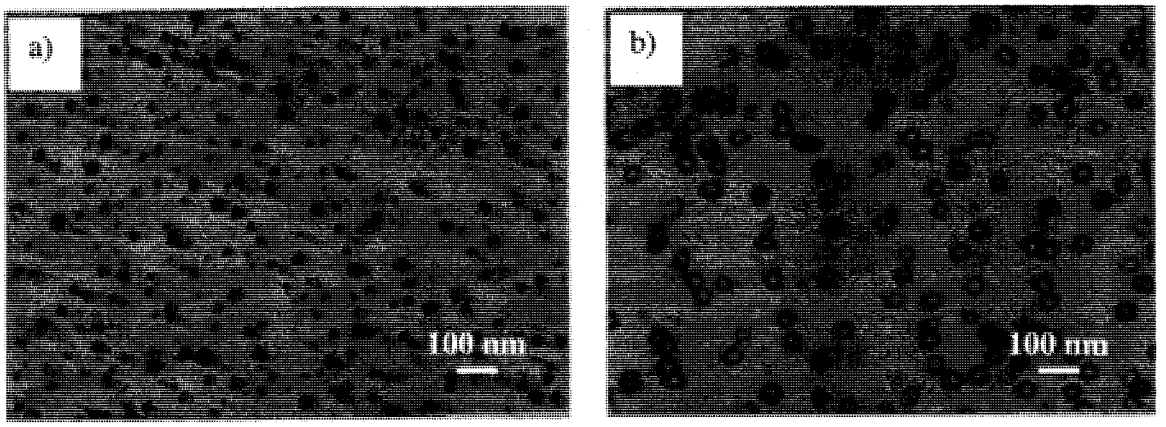



Figure 2-29. Micelles de PS-b-PMMA dans a) une matrice de PMMA et b) une matrice de poly(cyclohexyl méthacrylate) (Adedeji, Lyu, & Macosko, 2001).

Le copolymère PS-b-PMMA est actif à l'interface lorsqu'il est dispersé dans le mélange binaire PMMA/PCHMA (Figure 2-30).

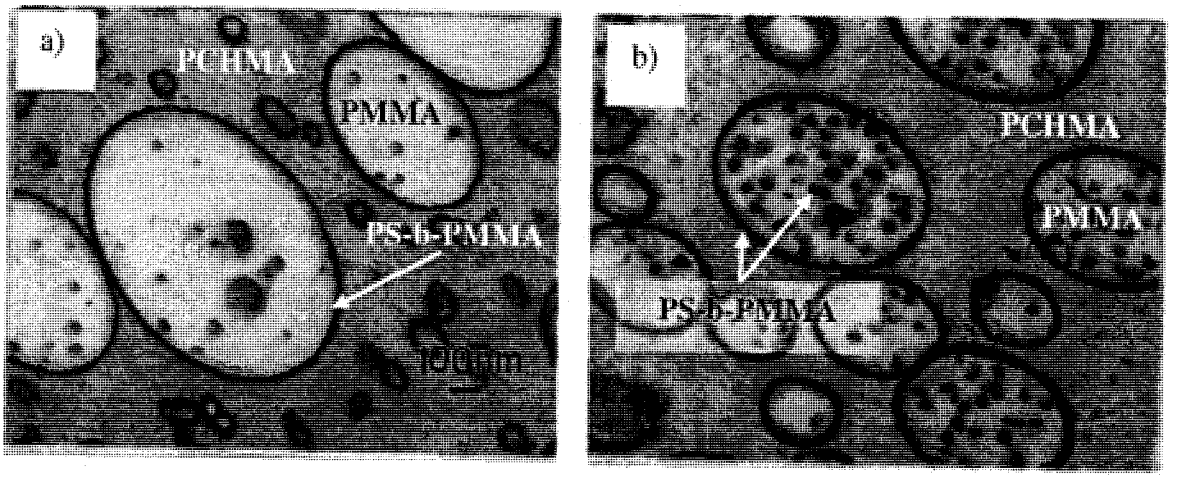



Figure 2-30. Localisation du copolymère PS-b-PMMA (5% wt.) dans des mélanges PMMA/PCHMA 20/75 %wt. a) $M_n$ (PMMA) = 35 000 g/mole, $M_n$ (PS-b-PMMA) = 85 000 g/mole et b) $M_n$ (PMMA) = 59 000 g/mole, $M_n$ (PS-b-PMMA) = 160 000 g/mole (Adedeji, Lyu, & Macosko, 2001).

La Figure 2-30a montre une couche de copolymère qui entoure chaque gouttelette de PMMA, avec le bloc PS apparaissant en noir, ainsi que quelques micelles qui sont visibles dans la phase dispersée de PMMA. La Figure 2-30b montre une situation semblable avec un copolymère de plus haut poids moléculaire, mais dans laquelle il y a davantage de micelles dans le PMMA.

Adedji et al. (2001) ont calculé la concentration interfaciale apparente $\Sigma_{App}$ en utilisant une formule similaire à l'Équation 21. Ils ont aussi calculé l'état de saturation de l'interface en comparant la concentration interfaciale apparente à la concentration interfaciale $\Sigma_0$ du copolymère dans sa structure lamellaire pure (Russell et al., 1991). Les valeurs obtenues sont des minimums puisqu'elles ne tiennent pas compte de la présence des micelles dans les phases homopolymères. Lorsque $\Sigma_{App}/\Sigma_0 < 1$, l'interface est considérée comme insaturée. Si $\Sigma_{App}/\Sigma_0 \approx 1$, il y a saturation, alors qu'il y a un excès

advenant que $\Sigma_{App}/\Sigma_0 > 1$. Ils ont de plus tenté de mesurer l'épaisseur de la zone interfaciale modifiée à l'aide des micrographies prises au MET, avec un succès mitigé. L'angle de la coupe à l'ultramicrotome, l'épaisseur du film analysé, les dommages induits par le faisceau électronique et l'interaction entre le bloc PS et le PCHMA sont autant de causes possibles pouvant avoir eu un effet sur les résultats des mesures effectuées. L'interaction favorable entre les blocs PS et le PCHMA est un point particulièrement intéressant. Elle peut induire un gonflement des blocs PS et favoriser l'enchevêtrement de ceux-ci avec le PCHMA, ce qui pourrait avoir un impact non négligeable sur la microstructure et les propriétés mécaniques. De plus, une des lacunes de ces travaux est l'absence d'un critère permettant de situer approximativement la concentration critique à laquelle il y a saturation de l'interface. Il est donc fort possible que le copolymère soit en excès dans le mélange. La combinaison d'une courbe d'émulsion avec une étude microscopique au MET aurait été très intéressante puisqu'elle aurait permis de vérifier l'état de la dispersion du copolymère avant et après la concentration critique $\varphi_{crit}$.

La microscopie électronique à transmission peut permettre de localiser le copolymère dans un mélange binaire compatibilisé et d'estimer l'état de saturation de l'interface. Pour ce faire, il faut qu'un des blocs puisse être sélectivement marqué pour être détecté ensuite au MET. Cette technique est par contre difficile à utiliser pour des mélanges de deux homopolymères non miscibles A et B modifiés avec des copolymères diblocs de type A-b-B, puisqu'il n'y a aucune distinction chimique entre les blocs et les homopolymères correspondants. Pour pallier à ce problème, il faudrait modifier chimiquement un des homopolymères ou un des blocs. Par contre, dans le cas échéant, l'affinité du copolymère pour l'interface serait également modifiée.

## 2.5 Mesurer la tension interfaciale modifiée

Une autre voie intéressante pour quantifier l'efficacité d'un copolymère est de mesurer la variation de la tension interfaciale entre deux homopolymères lorsque le copolymère est ajouté à l'interface. Quatre méthodes sont généralement utilisées pour effectuer ce type de mesure avec des matériaux polymères : 1) la méthode de la goutte pendante; 2) la méthode de la goutte tournante; 3) la méthode du fil cassant et 4) la méthode du triangle de Neumann. Le Tableau A-1.3 à l'Annexe 1 regroupe un certain nombre de résultats provenant de divers travaux.

### 2.5.1 La méthode de la goutte pendante - *pendant drop*

La méthode de la goutte pendante, ou *pendant drop*, est très utilisée pour mesurer la tension interfaciale entre deux homopolymères non miscibles A et B (Demarquette, Martinelli Catelli de Souza, Palmer, & Macaubas, 2003; Xing, Bousmina, Rodrigue, & Kamal, 2000). Le principe consiste à suspendre avec un capillaire une goutte du polymère B dans une matrice de polymère A, en s'assurant que la densité de A est moindre que celle de B. Le principe est illustré à la Figure 2-31.

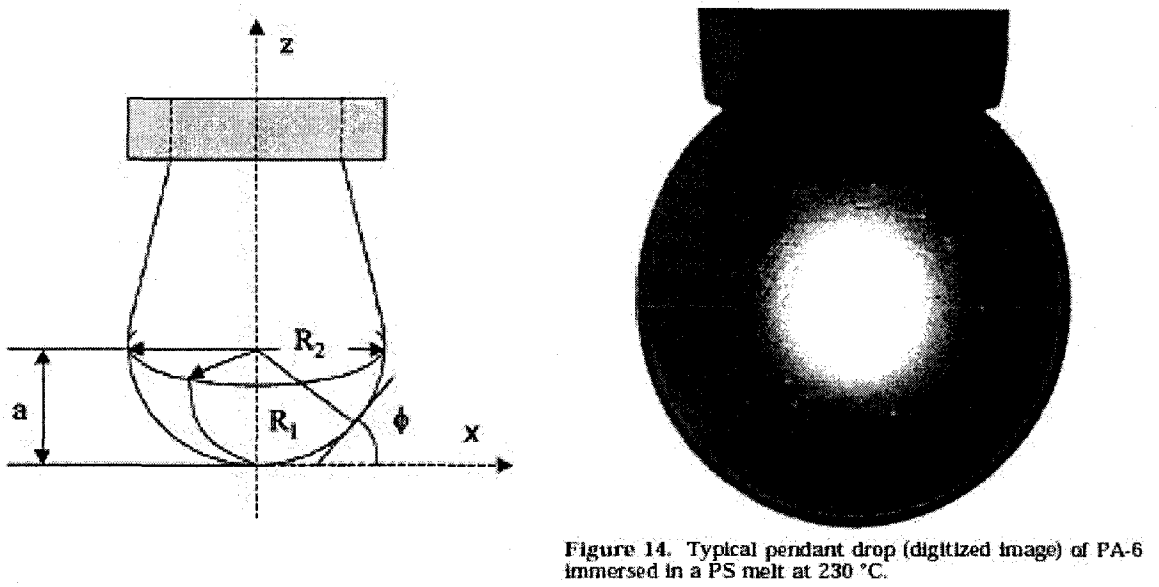



Figure 2-31. Principe de la goutte pendante. Une goutte du matériau B retenue par un capillaire est suspendue dans une matrice du matériau A (Xing, Bousmina, Rodrigue, & Kamal, 2000).

À l'équilibre, la forme de la goutte peut être décrite par l'équation de Laplace (Équation 6), qui contient dans ce cas une contribution hydrostatique supplémentaire (Adamson, 1982) :

$$\frac{1}{R_1/a} + \frac{\sin\phi}{x/a} = B\frac{z}{a} + 2 \qquad \text{Équation 22}$$

avec

$$B = \frac{\Delta\rho g a^2}{\gamma} \qquad \text{Équation 23}$$

$R_1$ est le rayon de courbure de l'interface dans de plan de la page (Figure 2-31), $a$ est le rayon de courbure au sommet de la goutte et $B$ est un facteur de forme. L'angle $\phi$ et le système de coordonnées X-Z sont indiqués à la Figure 2-31. Dans l'Équation 22, le paramètre $B$ contient les différentes contributions qui gèrent la forme de la goutte : la tension interfaciale $\gamma_{AB}$, la différence de densité $\Delta\rho$ entre A et B et l'accélération gravitationnelle $g$. Lorsque le système atteint l'équilibre, la tension interfaciale entre les deux homopolymère est déterminée par un processus numérique : on pose une série de valeurs de $\gamma$, on calcule B pour chacune et on résout l'équation de Laplace pour obtenir la forme résultante. La tension interfaciale entre les matériaux A et B est celle pour laquelle la forme calculée correspond à la forme de la goutte dans le montage expérimental.

Pour mesurer une tension interfaciale modifiée entre les homopolymères A et B, il faut au préalable ajouter le copolymère à l'un des homopolymères. Le copolymère doit par la suite migrer à l'interface et la forme de la goutte doit se stabiliser. Anastasiadis et al. (Anastasiadis, Gancarz, & Koberstein, 1989; Retsos, Anastasiadis, Pispas, Mays, & Hadjichristidis, 2004; Retsos, Margiolaki, Messaritaki, & Anastasiadis, 2001) ont utilisé cette technique pour mesurer la variation de la tension interfaciale dans des systèmes polystyrène/poly-1,2-butadiène (PS/PB) et polystyrène/polyisoprène (PS/PI) de faibles poids moléculaires. Ils ont montré que la variation de $\gamma$ est sensible à l'architecture et au poids moléculaire des copolymères utilisés. Hu et al. (Hu, Koberstein, Lingelser, & Gallot, 1995) ont quant à eux étudié un système polystyrène/poly(diméthylsiloxane) PS/PDMS et ont mesuré une réduction de 82% de la tension interfaciale à une concentration de 0.002% en copolymère.

La méthode de la goutte pendante permet d'obtenir des mesures très précises, avec une erreur de l'ordre de 1% (De Gennes, Brochard-Wyart, & Quéré, 2004). Par contre, elle nécessite de connaître la différence de densité entre les deux homopolymères, en général très faible, ce qui peut être une source d'erreur non négligeable. La viscosité élevée des

polymères rend le temps d'équilibration relativement long, entraînant dans certains cas des problèmes de dégradation. Le temps de diffusion du copolymère étant également relativement long, les matériaux utilisés sont en général de bas poids moléculaires. Finalement, il est difficile d'estimer la concentration interfaciale du copolymère avec cette méthode.

### 2.5.2 La méthode de la goutte tournante – *spinning drop*

La méthode de la goutte tournante (ou *spinning drop*) consiste à analyser la forme d'une goutte de liquide A, immergée dans un liquide B plus dense, qui est soumise à un mouvement rotatif très rapide. La goutte s'étire, prend la forme d'un long cylindre et, à l'équilibre, l'action de la force centrifuge est contrebalancée par celle de la tension interfaciale. Lorsque la longueur du cylindre est beaucoup plus élevée que son rayon (L >> r), la tension interfaciale peut être calculée en utilisant l'équation suivante (Chang, Macosko, & Morse, 2007; Gennes, P.-G. d., Brochard-Wyart, & Quéré, 2004) :

$$\gamma = \frac{1}{32}\Delta\rho\omega^2 d^3 \qquad \text{Équation 24}$$

$\Delta\rho$ est la différence de densité entre les homopolymères A et B, $\omega$ est la fréquence angulaire de rotation (en rad/s) et $d$ est le diamètre du cylindre à l'état stationnaire.

Il faut également ajouter le copolymère à l'homopolymère A ou B avant le début de l'expérience. Chang et al. (2007) ont utilisé cette méthode pour mesurer la tension interfaciale modifiée dans des systèmes polyisoprène/poly(diméthylsiloxane) (PI/PDMS) compatibilisés avec des copolymères diblocs PI-b-PDMS. Dans le meilleur des cas, ils ont mesuré une tension modifiée de 0.0007 mN/m, comparativement à une tension initiale de 3.5 mN/m, soit une baisse de 99.98%, ce qui constitue à notre connaissance la variation la plus importante rapportée dans la littérature. Il est à noter

que les matériaux utilisés étaient de bas poids moléculaires, permettant ainsi d'effectuer les mesures à température ambiante. Ainsi, la viscosité des homopolymères était de l'ordre de 1 Pa, soit de 1000 à 10 000 fois moindre que les matériaux utilisés en général en plasturgie.

La méthode de la goutte tournante est relativement simple mais elle est limitée, comme pour la méthode de la goutte pendante, par le manque de données sur le temps de diffusion et sur la concentration finale du copolymère à l'interface. Les matériaux ayant une viscosité élevée peuvent également poser problème, puisque le temps d'équilibration peut devenir relativement long, posant ainsi des problèmes de dégradation.

### 2.5.3 La méthode du fil cassant – *breaking thread*

La méthode du fil cassant est une technique dynamique dans laquelle la tension interfaciale est calculée à partir de l'évolution de la forme d'une fibre d'un homopolymère A contenue dans une matrice d'un homopolymère B. La fibre se déforme graduellement pour se transformer en gouttelettes afin de minimiser l'aire interfaciale entre A et B (Tomotika, 1935) (Figure 2-32).

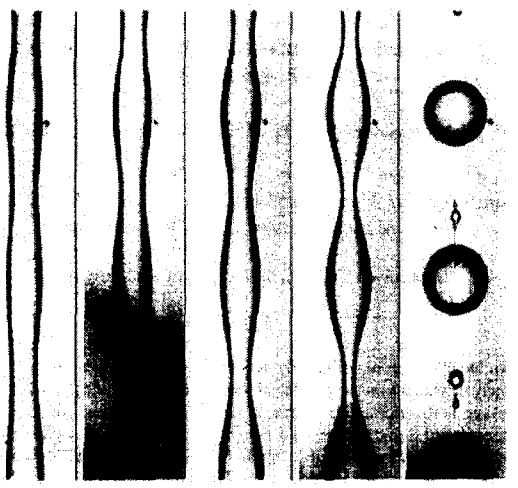


Figure 2-32. Illustration de la méthode du fil cassant. Une fibre de polyamide-6 se déforme dans une matrice de polystyrène pour former des gouttes (Elemans, Janssen, & Meijer, 1990).

Tomotika (1935) a analysé ce processus pour des fluides newtoniens et a montré que la vitesse de déformation de la fibre est entre autre une fonction de la viscosité des matériaux A et B, du rayon initial de la fibre $R_0$ et de la tension interfaciale $\gamma_{AB}$. En mesurant l'amplitude relative de déformation $\alpha/\alpha_0$ (Figure 2-33) en fonction du temps de déformation $t$, il est possible de calculer la tension interfaciale entre A et B à l'aide de l'Équation 25.

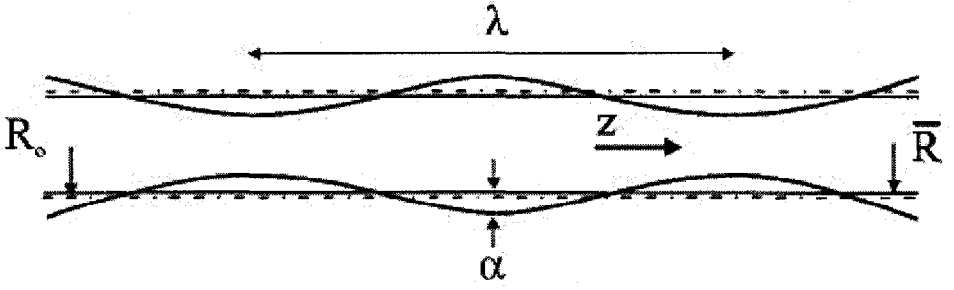



Figure 2-33. Illustration schématique de la déformation d'un fil, avec les paramètres nécessaires pour calculer la valeur de la tension interfaciale associée (Chapleau, Favis, & Carreau, 1998).

$$q = \frac{\gamma \Omega(\lambda, p)}{2\eta_m R_0}$$ Équation 25

$q$ est la pente donnée par le graphique de $\ln(\alpha/\alpha_0)$ en fonction du temps $t$ (Figure 2-34), $\Omega$ est une fonction tabulée qui dépend entre autre de la longueur d'onde de déformation de la fibre $\lambda$ et du rapport de viscosité de la phase dispersée et de la matrice $\eta_d$ / $\eta_m$. Cette équation est valide au début de la déformation, lorsque la forme de la fibre est sinusoïdale. Pour un rapport de viscosité donné, la vitesse de déformation $q$ est maximale pour une certaine longueur d'onde $\lambda_{max}$. Finalement, une diminution de la tension interfaciale et/ou une augmentation de la viscosité ont pour effet de ralentir l'évolution de la forme de la fibre. La Figure 2-34 montre trois courbes tirées des travaux de Lepers et Favis (1999) qui illustrent l'évolution de la distorsion d'une fibre de polystyrène dans une matrice élastomère EPR non modifiée ou contenant 10% d'un copolymère dibloc SEB.

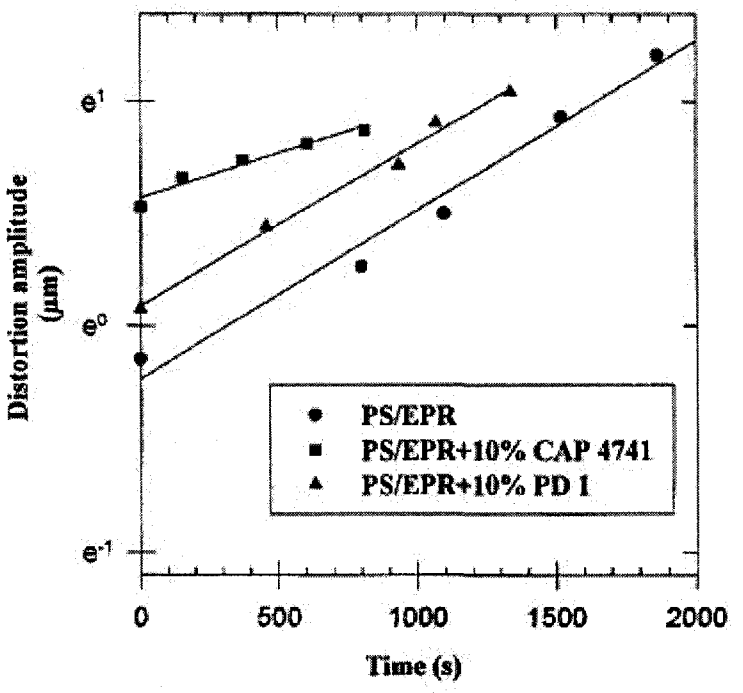



Figure 2-34. Évolution de l'amplitude de distorsion d'une fibre de PS (en µm) dans une matrice d'EPR contenant 0% ou 10% d'un copolymère dibloc SEB (CAP4741 = 30% massique de styrène, PD1 = 50% massique de styrène) (Lepers & Favis, 1999).

Cette méthode convient particulièrement bien pour des homopolymères de hauts poids moléculaires ayant une viscosité élevée (< $10^5$ Pa), puisqu'elle ne demande pas d'atteindre un état d'équilibre. Elemans et al. (1990) ont utilisé cette approche pour un système polyéthylène/polystyrène (PE/PS) modifié avec un copolymère dibloc PE-b-PS (SEB) et ont mesuré une diminution de 4.7 à 1.1 mN/m. Mekhilef et al. (1997) ont effectué des mesures avec un système similaire compatibilisé avec un copolymère triblocs PS-PE-PS (SEBS) et ont mesuré une diminution de 5.6 à 1.1 mN/m, tandis que Lepers et Favis (1999) ont mesuré une diminution de 6.5 à 3.5 mN/m dans un système PS/EPR modifié avec un copolymère dibloc SEB.

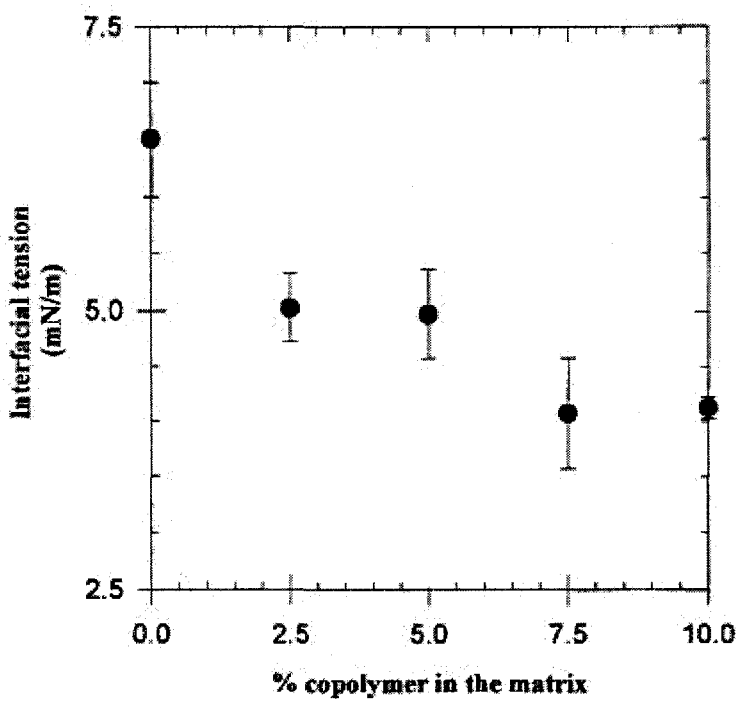



Figure 2-35. Diminution de la tension interfaciale PS/EPR en fonction de la concentration du copolymère SEB dans l'EPR (Lepers & Favis, 1999).

Le copolymère doit être ajouté initialement à l'un des matériaux pour qu'il puisse ensuite migrer vers l'interface. La viscosité des matériaux étant relativement élevée, il est nécessaire d'ajouter une quantité significative de copolymère (de l'ordre de 5 à 10 grammes de copolymère par 100 ml d'homopolymère) pour obtenir une valeur minimum de la tension interfaciale modifiée. Cet ajout se traduit en général par une augmentation significative de la viscosité, qui doit être prise en compte pour ne pas sous-estimer la valeur de la tension interfaciale modifiée.

### 2.5.4 La méthode du triangle de Neumann

Quelques auteurs ont également utilisé la méthode du triangle de Neumann (Section 2.1.3) pour mesurer une tension interfaciale modifiée (Dong Choon, Unyong, & Du

Yeol, 2007; Kim, Jeong, Son, & Jeon, 2000; Zhang, X. & Kim, 1998). Pour ce faire, une goutte d'un homopolymère A est prise en sandwich entre deux films des homopolymères B et C, tel qu'illustré à la Figure 2-36a. Par la suite, le système est recuit afin que les angles de contact atteignent leurs valeurs d'équilibre, tel que décrit à la Section 2.1.3 et illustré à la Figure 2-36.

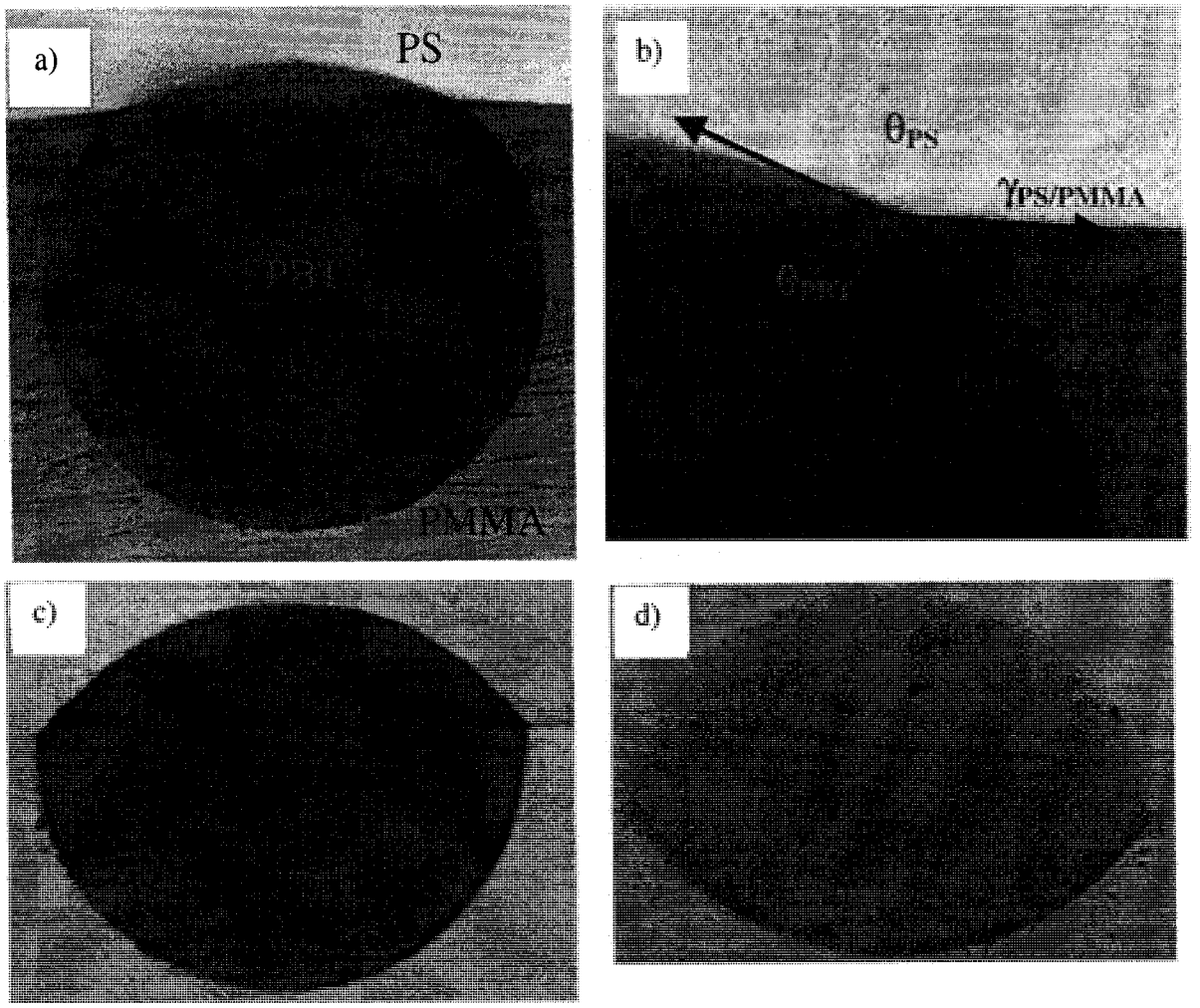



Figure 2-36. a) Goutte de PBT à l'interface du PS et du PMMA; b) angles de contact entre les trois phases PS, PBT et PMMA; c) modification de la géométrie lorsque 4% de PS-g-MA est additionné et d) lorsque 16.7% de PS-g-MA est additionné (Kim, Jeong, Son, & Jeon, 2000).

Dong Choon et al. (2007), Kim et al. (2000) et Zhang et al. (1998) ont utilisé cette approche pour des combinaisons ternaires PP/PS/PMMA et PS/PBT/PMMA additionnées d'un polystyrène greffé avec de l'anhydride maléique (PS-g-MA), qui vient réagir avec le PBT pour former un copolymère à l'interface PS/PBT. Une modification significative des angles de contact a été observée (Figure 2-36c et d). Cette modification indique clairement une diminution de $\gamma_{PS/PBT}$.

Cette méthode, comme pour les trois autres précédentes, requiert l'addition du copolymère ou des réactifs initiaux dans une des phases. Le recuit permet ensuite au copolymère de migrer à l'interface ou d'être synthétisé par une réaction chimique. Il est alors difficile d'en estimer la quantité à l'interface. Il faut de plus mentionner que ces travaux n'établissent pas de lien entre la méthode de Neumann, les systèmes capillaires et les coefficients d'étalement. Les auteurs ne mentionnent pas les critères qui peuvent permettre de discriminer les systèmes ternaires pour lesquels cette méthode est applicable. Tel que nous l'avons vu, la méthode du triangle de Neumann est applicable si les trois coefficients d'étalement sont négatifs. Cette condition assure la formation d'une ligne de contact entre les trois phases, qui est nécessaire pour l'emploi de cette approche.

### 2.5.5 Comparaisons avec les modèles théoriques de Noolandi et Leibler

Quelques travaux ont comparé des résultats expérimentaux obtenus avec les méthodes de la goutte pendante et du fil cassant avec les modèles théoriques de Noolandi et de Leibler (Section 2.6.1). Anastasiadis et al. (1989) ont mesuré expérimentalement la diminution de la tension interfaciale dans un système PS/PB compatibilisé avec un copolymère dibloc PS-b-PB et ont montré une corrélation relativement satisfaisante avec le modèle de Noolandi. Hu et al. (1995) ont obtenu des résultats similaires pour un système PS/PDMS compatibilisé avec un copolymère dibloc PS-b-PDMS. Ils ont par contre observé que la réduction de la tension interfaciale dépend significativement du

choix de l'homopolymère dans lequel le copolymère est initialement ajouté. Cette observation est importante puisqu'elle illustre que l'équilibre thermodynamique n'est pas facilement atteignable dans ces systèmes, même lorsque les poids moléculaires sont relativement faibles. Il faut donc être prudent dans l'interprétation de ces résultats.

Lepers et Favis (1989) ont étudié la diminution de la tension interfaciale dans des systèmes PS/EPR de hauts poids moléculaires compatibilisés avec des copolymères diblocs PS-b-PE (SEB). Ils ont montré que pour des poids moléculaires élevés, les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques de Noolandi et Leibler sont qualitativement semblables, avec une décroissance de la tension interfaciale, mais qu'il faut ajouter considérablement plus de copolymère qu'en théorie pour observer une diminution significative de la tension interfaciale. Cette incompatibilité vient probablement en bonne partie de la difficulté à faire migrer le copolymère à l'interface. À l'équilibre thermodynamique, sous la concentration critique d'apparition des micelles $\varphi_{Micelle}$, la concentration du copolymère sous forme monomoléculaire est approximativement proportionnelle à $exp(\chi N_{bloc})$ (Leibler, 1987). $\chi$ est le paramètre d'interaction entre les deux espèces et $N_{bloc}$ est le poids moléculaire du bloc non miscible avec la phase homopolymère considérée. Plus le poids moléculaire du copolymère augmente, plus la concentration à l'équilibre du copolymère sous forme monomoléculaire dans les phases homopolymères diminue. Cette diminution est très rapide étant donnée la dépendance exponentielle. Dans les travaux d'Anastasiadis (1989), les concentrations utilisées expérimentalement sont du même ordre que les fractions volumiques théoriques sous forme monomoléculaire, ce qui explique en partie la bonne corrélation observée. Dans les travaux de Lepers et Favis (1999), les concentrations expérimentales sont beaucoup plus élevées que nécessaire en théorie. Cette situation peut expliquer les différences significatives qu'ils ont observées entre les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques. Par contre, d'un point de vue expérimental, il est essentiel d'utiliser de telles concentrations pour observer une

diminution significative de la tension interfaciale, étant donné la viscosité élevée de ces systèmes.

Dans tous les cas, la comparaison des résultats expérimentaux aux modèles théoriques est très délicate. Dans toutes les méthodes employées, le système n'est initialement pas à l'équilibre thermodynamique. Le copolymère doit d'abord migrer à l'interface et dans l'autre phase pour atteindre l'état d'équilibre entre les phases et l'interface. Il s'agit de la difficulté majeure associée aux méthodes décrites ci-dessus.

## 2.6 Approche expérimentale envisagée

La morphologie de type mouillage partiel, comme on l'a vu à la Section 2.1.3, permet de calculer les rapports des tensions interfaciales dans une combinaison ternaire de matériaux non miscibles par la mesure des angles de contact entre les phases le long de la ligne triphasée. Cette morphologie n'a pas encore fait l'objet d'une étude systématique dans le domaine des mélanges ternaires de polymères non miscibles. La première étape des travaux de cette thèse consistera donc à trouver des combinaisons ternaires de type mouillage partiel. Le choix des mélanges ternaires sera effectué en calculant les coefficients d'étalement, qui doivent tous trois être négatifs (Figure 2-2 et Figure 2-3). Les mélanges seront préparés par voie fondue dans un mélangeur interne puis recuits de manière statique. Finalement, la microstructure sera analysée pour vérifier s'il y a bien contact entre les trois phases le long d'une ligne commune.

La deuxième partie de ces travaux concerne le développement d'une méthode pour mesurer les tensions interfaciales directement dans les mélanges ternaires à mouillage partiel préparés par voie fondue. Elle sera basée sur une combinaison de la technique FIB-AFM (Virgilio, Favis, Pepin, Desjardins, & L'Esperance, 2005), qui servira à

préparer et à analyser les échantillons, et sur le triangle de Neumann (Section 2.1.3). Deux conditions doivent être satisfaites pour utiliser cette approche :

1- Le mélange ternaire doit être de type mouillage partiel;

2- Les angles de contact doivent être à leurs valeurs d'équilibre.

La préparation des échantillons pour la mesure des angles de contact sera effectuée en utilisant un faisceau ionique focalisé (FIB). Cette technique physique, qui consiste à pulvériser les matériaux à l'aide d'un faisceau d'ions, a pour avantage de limiter la déformation de la surface des échantillons comparativement à la microtomie. De plus, la rugosité résultante de la surface est de l'ordre du nanomètre et le contraste entre les phases est de nature topographique. Ainsi, le faisceau grave davantage les matériaux qui se décomposent facilement, tel que le PMMA, et grave moins ceux qui ont tendance à réticuler, tel que le PS. La surface montre alors différents paliers (ou niveaux), et chacun est associé à une phase (ou à un matériau) en particulier.

La morphologie sera par la suite analysée avec un microscope à force atomique en mode dynamique (« Tapping mode »), puisque cet instrument est sensible à des variations de topographie de l'ordre de quelques nanomètres. Les angles de contact seront mesurés à partir des images AFM et serviront à calculer les rapports des tensions interfaciales, qui seront comparés à des mesures effectuées indépendamment à l'aide de la méthode du fil cassant.

La troisième partie de ces travaux utilisera la méthode décrite ci-dessus pour mesurer des tensions interfaciales modifiées. La microstructure doit donc être de type mouillage partiel après la compatibilisation. L'étape de mélange a comme avantage de favoriser considérablement la migration du copolymère à l'interface, comparativement aux méthodes présentées à la Section 2.5. De plus, la concentration apparente du copolymère

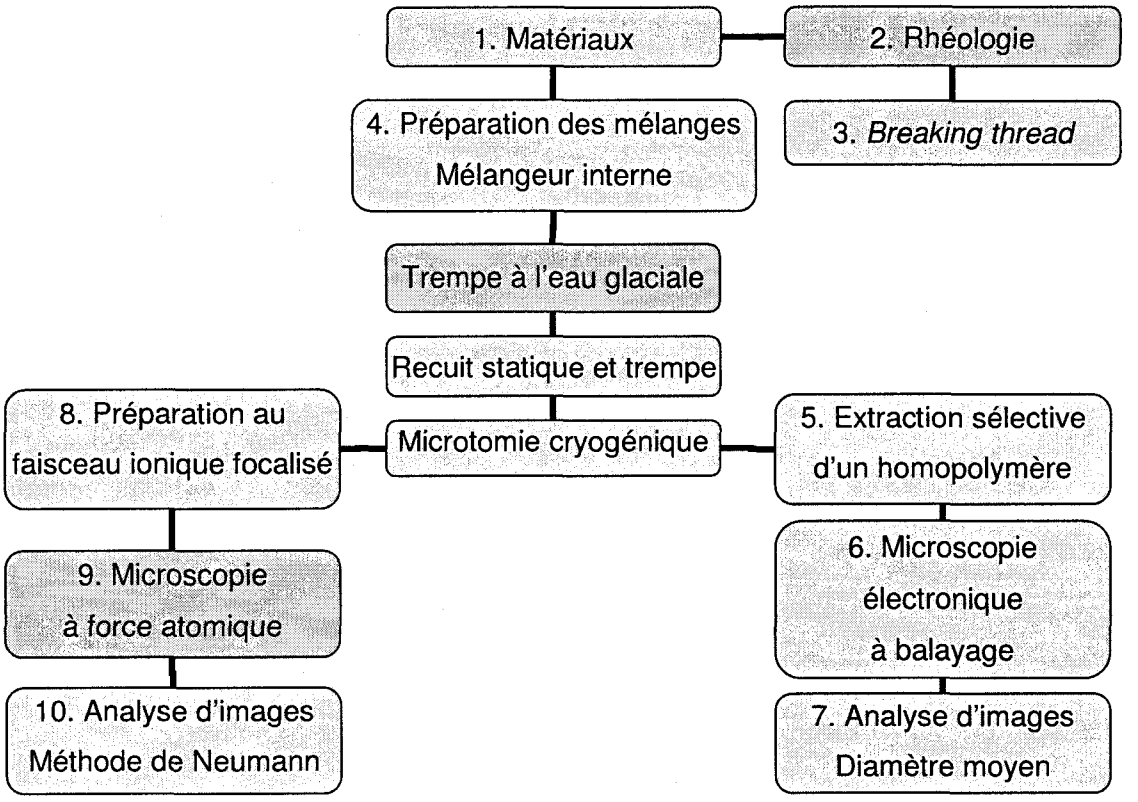
à l'interface modifiée peut être estimée en employant une procédure similaire à celle qui est décrite à la Section 2.3. On pourra donc en théorie mesurer la variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration apparente du copolymère à l'interface modifiée.

Le développement de microstructures complexes sera effectué en parallèle avec les travaux précédents. On s'attardera entre autre à l'effet d'un compatibilisant sur la morphologie d'un mélange ternaire de type mouillage partiel, mais aussi sur la possibilité d'en générer de nouvelles dans des mélanges quaternaires. L'effet d'un recuit statique sur les mélanges sera particulièrement étudié.

D'un point de vue application, l'Annexe 3 présente un quatrième article qui est maintenant en préparation. Ce travail préliminaire provient d'une mise en commun des concepts et résultats obtenus dans cette thèse avec les travaux effectués au préalable par le Dr. Pierre Sarazin, qui ont porté sur le développement de substrats poreux en polylactide (PLLA) pour des applications en génie tissulaire à partir de mélanges binaires co-continus. Ces travaux ont mené à la réalisation de substrats ultraporeux en polylactide à partir de mélanges quaternaires modifiés avec un copolymère dibloc.

# Chapitre 3 - Méthodes expérimentales

## 3.1 Plan général des expériences



### 3.1.1 Matériaux utilisés

Sept homopolymères et six copolymères ont été utilisés (Tableau 3.1).

Tableau 3-1. Matériaux utilisés

| Homopolymères | Fournisseurs |
|---|---|
| - Polyéthylène haute densité (HDPE) | HDPE 3000 de Pétromont |
| - Polypropylène (PP) | PD702 de Basell |
| - Polystyrène (PS) | 615APR, Americas Styrenics |
| - Poly(méthyle méthacrylate) (PMMA1) | 200336 d'Aldrich |
| - Poly(méthyle méthacrylate) (PMMA2) | IRD-2 de Rohm and Haas |
| - Poly(ε-caprolactone) (PCL) | Perstorp (Solvay-Interox) |
| - Poly(L-lactide) (PLLA) | Boehringer-Ingelheim |
| **Copolymères** | **Fournisseurs** |
| - Dibloc styrène-*b*-(éthylène-butylène) hydrogéné 1,4 (SEB1) | CAP4741 de Shell |
| - Dibloc SEB2 | CAP4745 de Shell |
| - Dibloc SEB3 | CERM, Université de Liège |
| - Dibloc styrène-b-butadiène (SB) | CERM, Université de Liège |
| - Tribloc styrène-(éthylène-butylène)-styrène hydrogéné 1,4 (SEBS) | G1651 de Shell |
| - Dibloc (éthylène-butylène)-b-(méthyle méthacrylate) hydrogéné 1,4 (PE-b-PMMA) | Polymer Source, Inc. |

Les caractéristiques physico-chimiques de chacun sont données dans les Tableaux 3.2 et 3.3.

Tableau 3-2. Propriétés physiques des homopolymères utilisés

| Homopolymères | $M_n \times 10^{-3}$[a] (g/mol) | Melt Index[b] | $\eta_0 \times 10^{-3}$ (Pa.s)[c] |
|---|---|---|---|
| HDPE | - | 8.1<br>190°C/2.16 kg | 1.1 |
| PP | 89 | 35.0<br>230°C/2.16 kg | 0.71 |
| PS | 95 ($M_w$) | 14.0<br>200°C/5 kg | 4.04 |
| PMMA 1[d] | 7.8 | - | - |
| PMMA 2[d] | 46.8 | 5.5 | 35.8 |
| PLLA[e] | - | - | 20 |
| PCL | 69 | 3.0<br>190°C, 2.16 kg | 1.1 |

[a] Informations données par les fournisseurs

[b] Norme ASTM D1238

[c] À 200°C

[d] Reignier et al. (2003). $M_n$ mesuré par GPC

[e] Sarazin et Favis (2003)

Tableau 3-3. Propriétés des copolymères utilisés

| Copolymères | $M_n \times 10^{-3}$ (g/mol) | % Styrène (wt.) |
|---|---|---|
| SEB1 | 67 | 30 |
| SEB2 | 187 | 26 |
| SEB3 | 63 | 53 |
| SB | 450 | 39 |
| SEBS | 174 | 33 |
| PE-b-PMMA | 44 | 55 (% PMMA) |

### 3.1.2 Rhéologie

La caractérisation rhéologique des homopolymères a été effectuée en mode dynamique avec un rhéomètre SR-5000 à contrainte imposée de *Rheometrics*. Les expériences ont été réalisées en mode oscillatoire avec une géométrie à plaques parallèles et un espacement de 1.0 mm sous une atmosphère d'azote. La stabilité thermique des matériaux a été vérifiée à 200°C en utilisant un mode oscillatoire à 1 Hz. La région de viscoélasticité linéaire a été définie en effectuant des balayages en contrainte à des fréquences de 0.1 et 10 Hz. La viscosité au plateau newtonien à faible taux de cisaillement $\eta_0$ est obtenue en mode oscillatoire en utilisant le module de la viscosité complexe $|\eta^*|$ à basse fréquence, l'angle de perte étant suffisamment près de 90° pour considérer les homopolymères comme des fluides newtoniens non-élastiques. Quelques propriétés rhéologiques sont données dans le Tableau 3.2 et à la Figure 3-1.

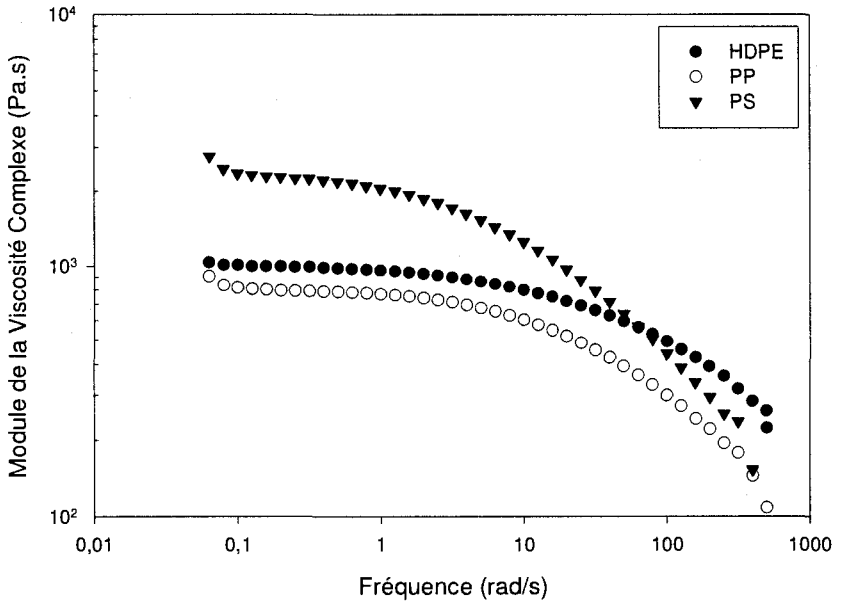



Figure 3-1. Module de la viscosité complexe $\eta^*$ en fonction de la fréquence d'oscillation pour le HDPE, le PP et le PS.

### 3.1.3 Méthode du fil cassant

La méthode du fil cassant (*breaking thread*) a été utilisée pour mesurer la tension interfaciale entre les différentes paires d'homopolymères. Les mesures ont été effectuées à 200°C avec un microscope Optiphot-2 de *Nikon* équipé d'un module chauffant FP-82HT et d'un processeur central FP-90 de *Mettler*. Les images ont été enregistrées et analysées avec les logiciels Streampix v.III et Visilog v.6.3 fournis par *Norpix Inc.* Les tensions interfaciales ont été calculées en utilisant l'Équation 25.

Tous les homopolymères ont été initialement pré-mélangés avec 0.2% d'Irganox pour prévenir les risques de dégradation durant les manipulations. Les tensions $\gamma_{PS/HDPE}$, $\gamma_{PS/PP}$, $\gamma_{PS/PCL}$ et $\gamma_{PMMA2/PP}$ ont été obtenues en utilisant des fils de PS et de PMMA2 de 30 à 60 µm de diamètre préalablement recuits à 120°C pendant 24 heures sous vide, tandis

que $\gamma_{PP/HDPE}$ et $\gamma_{PCL/PP}$ ont été obtenues avec des fils de PP. Les laminés ont par la suite tous été recuits 24 heures à 130°C sous vide. Dans tous les cas, $\lambda_{Expérimental} = \lambda_{Maximum} \pm 10\%$. Entre quatre et douze essais ont été effectuées pour chaque tension, sauf pour $\gamma_{PP/HDPE}$ (deux mesures seulement ayant été considérées fiables). Les valeurs moyennes et écart-types pour chaque tension sont donnés dans le Tableau 3.3

Tableau 3-4. Tensions interfaciales mesurées par la méthode du fil cassant

| Paires de polymères | Nombre de mesures | Tensions interfaciales $\gamma$ (mN/m) |
|---|---|---|
| PS/HDPE | 5 | $4.9 \pm 0.6$ |
| PS/PP | 5 | $3.5 \pm 0.2$ |
| PP/HDPE | 2 | $1.9 \pm 0.5$ |
| PMMA/HDPE | - | $8.6 \pm 0.9$[a] |
| PMMA/PP | 4 | $4.8 \pm 0.7$ |
| PMMA/PS | - | $2.4 \pm 0.3$[a] |
| PCL/PP | 12 | $5.8 \pm 1.0$ |
| PS/PCL | 7 | $2.4 \pm 0.6$ |
| PLLA/PS | - | $5.8 \pm 0.6$[b] |
| PLLA/PCL | - | Non disponible |

[a] Reignier et Favis (2000)

[b] Sarazin et Favis (2003)

La méthode du fil cassant a également été utilisée pour mesurer la tension interfaciale $\gamma_{HDPE/PS}$ modifiée avec le SEB3. Le HDPE a été initialement mélangé avec 20% de SEB3 pendant 5 minutes à 200°C et 50 RPM avec une purge d'azote dans le mélangeur interne. Le module de la viscosité complexe a été mesuré selon la procédure décrite à la section précédente pour obtenir la viscosité au plateau.

### 3.1.4 Préparation des mélanges et recuits statiques

Les mélanges ont été préparés dans un mélangeur interne Plasti-Corder Digi-System de *C. W. Brabender* avec une purge d'azote à une vitesse de 50 RPM, une température de 200°C et un temps de mélange de 8 minutes, sauf lorsque spécifié. Une petite quantité d'Irganox B225 (0.2% massique), un antioxydant de *Ciba-Geigy*, a été ajoutée aux mélanges afin de limiter l'oxydation thermique du polyéthylène et du polypropylyène. Après cette étape, les spécimens ont été immédiatement plongés dans l'eau glaciale pour geler la microstructure. Les recuits statiques ont été effectués avec des morceaux de mélange sous une presse chaude à 200°C pour des temps variant de 5 à 120 minutes. Les échantillons ont ensuite été plongés dans l'eau glaciale pour geler la morphologie.

### 3.1.5 Caractérisation au microscope électronique à balayage

Les échantillons ont été préparés avec un microtome RM 2165 de *Leica* équipé d'une chambre de refroidissement à l'azote liquide LN21 et de couteaux de verre. Par la suite, des solvants ont été utilisés pour extraire sélectivement certains homopolymères : 1) cyclohexane pour le PS et l'EPDM et 2) acide acétique pour le PMMA et le PCL, le temps d'extraction variant de quelques jours à un mois. Une mince couche d'un alliage or/paladium (Au/Pd) a par la suite été déposée avec un plasma pulsé sur les surfaces microtomées. Les observations morphologiques ont été effectuées avec un microscope électronique à balayage JSM 840 de *Jeol* opéré à un voltage de 10kV et un courant de $6\times10^{-11}$A.

### 3.1.6 Analyse d'image pour le calcul du diamètre moyen

Les images obtenues au microscope électronique à balayage ont été utilisées pour mesurer les diamètres moyens $d_n$ et $d_v$ des particules de la phase dispersée. Entre 100 et 500 particules ont été analysées pour chaque mélange concerné avec une table digitalisante de *WACOM* et le logiciel Sigmascan Pro v.5. Puisque la coupe au

microtome ne passe pas nécessairement par le diamètre maximal des particules, et pour tenir compte de la distribution de la taille des gouttes, une correction basée sur les travaux de Saltikov (1967) a été appliquée afin d'obtenir des valeurs corrigées.

### 3.1.7 Préparation des échantillons au faisceau ionique focalisé

Les échantillons ont été préalablement préparés avec un microtome RM 2165 de *Leica* muni d'un système de refroidissement à l'azote LN21 et de couteaux de verre. Un dépôt d'or/paladium (Au/Pd) a été effectué sur la surface avec un plasma pulsé. La préparation au faisceau ionique a été effectuée avec un FIB-2000A de *Hitachi* en utilisant un faisceau de $Ga^+$ à 30kV, un courant situé entre 0.8-3.0 nA et un temps de résidence de 3 µsec (*dwelling time*). Le temps de préparation au FIB variait de 6 à 12 heures pour pulvériser une couche supplémentaire de 5 à 10 µm d'épaisseur. La surface dégagée pour les observations au AFM a une superficie d'environ 100 µm × 100 µm. Une description détaillée est donnée dans l'article de Virgilio et al. (2005).

### 3.1.8 Caractérisation au microscope à force atomique

Les échantillons préparés au FIB ont été analysés avec un microscope à force atomique Dimension 3100 équipé d'un module de contrôle Nanoscope IVa de *Veeco Instruments*, opéré en mode dynamique (*tapping mode*). Des pointes PPP-NCH-W de *Nanosensors* ont été utilisées : 1) fréquence de résonance située entre 204-497 kHz; 2) constante de rappel de 10-130 N/m; 3) longueur et largeur du bras de levier de 125 ± 10 µm et 30 ± 7.5 µm et 4) hauteur de la pointe de 10-15 µm et rayon < 10 nm. Les images topographiques (hauteur) ont été traitées avec le logiciel de l'appareil pour éliminer l'inclinaison des échantillons et l'effet rideau (*curtain effect*) dû à la préparation au FIB.

### 3.1.9 Analyse d'image – Méthode de Neumann

Les images FIB-AFM ont été utilisées pour mesurer les rapports des tensions interfaciales à partir de la méthode de Neumann. La Figure 2-4 montre les différents paramètres géométriques qui ont été mesurés sur les images, à savoir les angles $\phi_{AB}$, $\phi_{AC}$ et $\phi_{BC}$ et les rayons de courbure des interfaces $r_{AB}$, $r_{AC}$ et $r_{BC}$. Pour chaque particules analysée, trois cercles épousant le contour des interfaces AB, AC et BC ont tout d'abord été tracés, puis les centres de ceux-ci ont été reliés par une droite commune correspondant à l'axe de symétrie du système. Les origines de chaque cercle ont par la suite été reliées par des segments de droite correspondant à $r_{AB}$, $r_{AC}$ et $r_{BC}$ au point de contact entre les trois phases. Les angles compris entre les segments de droite et l'axe de symétrie correspondent à $\phi_{AB}$, $\phi_{AC}$ and $\phi_{BC}$.

Les angles de contact $\theta_A$, $\theta_B$ and $\theta_C$ ont été calculés à partir des équations suivantes :

$$\theta_A = \phi_{AC} + \pi - \phi_{AB} \qquad \text{Equation 26a}$$

$$\theta_B = \phi_{AB} + \phi_{BC} \qquad \text{Equation 26b}$$

$$\theta_C = \pi - \phi_{AC} - \phi_{BC} \qquad \text{Equation 26c}$$

Finalement, les rapports des tensions interfaciales $\Gamma_A$, $\Gamma_B$, $\Gamma_C$ ont été calculés en utilisant les Équations 9a-c.

Cette approche a été utilisée afin d'obtenir davantage de précision sur les angles de contact, puisqu'il est difficile de tracer directement des droites tangentes aux interfaces au point de contact entre les trois phases. Il est à noter que $\phi_{BC} \rightarrow 0$ et $r_{BC} \rightarrow \infty$ lorsque la phase C devient majeure. Les Équations 26a-c peuvent alors être simplifiées. Finalement, la moyenne de chaque ratio $\overline{\Gamma}_i$ est donnée par :

$$\overline{\Gamma}_i = \frac{\sum_N \Gamma_i}{N}$$ Équation 27

N étant le nombre de mesures effectuées. Davantage de détails sur la géométrie de ces systèmes sont donnés dans l'article de Torza et Mason (1970).

# Chapitre 1 - Nouvelle structure compacte auto-assemblée de gouttelettes à l'interface dans des mélanges ternaires de polymères

## 3.2 Présentation du premier article

Article accepté pour publication dans *Macromolecules* le 9 mars 2009

Auteurs : Nick Virgilio, Carl Marc-Aurèle et Basil D. Favis

Le premier article met en évidence le phénomène de mouillage partiel dans des mélanges ternaires de polyéthylène haute densité/polypropylène/polystyrène (HDPE/PP/PS). Après un recuit statique, la morphologie montre la présence de gouttelettes de PS (phase mineure) partiellement localisées à l'interface des phases majeures de HDPE et de PP, tel que prévu par les trois coefficients d'étalement négatifs (Torza, S & Mason, 1970).

Lorsque 1% d'un copolymère SEB est ajouté au mélange, trois changements significatifs sont observés : 1) pratiquement tout le PS est localisé sous forme de gouttelettes à l'interface HDPE/PP, qui forment alors une structure compacte très similaire à celle d'une émulsion de Pickering ou d'un *bijels* (voir Section 2.1.3); 2) les gouttes de PS migrent du côté PP de l'interface vers le côté HDPE avec l'addition du copolymère et 3) la coalescence des gouttes de PS et des phases HDPE et PP diminue significativement après 15 minutes de recuits.

Les contributions scientifiques de ce travail sont :

1- La mise en évidence du phénomène de mouillage partiel dans les mélanges ternaires non miscibles HDPE/PP/PS et l'explication des conditions nécessaires pour mener à la formation de ce type de microstructure;

2- Le contrôle de la localisation des gouttelettes de PS à l'interface HDPE/PP par l'ajout d'un copolymère et démonstration de l'effet stabilisant de celui-ci sur la microstructure lors d'un recuit statique;

3- L'estimation de la tension interfaciale $\gamma_{HDPE/PS}$ lorsqu'elle est modifiée avec un copolymère, en se basant sur l'évolution de la microstructure et les coefficients d'étalement.

## 3.3 Novel self-assembling close-packed droplet array at the interface in ternary polymer blends

### 3.3.1 Abstract

This paper reports, for the first time, on the self-assembly of polystyrene (PS) droplets into a perfectly segregated close-packed droplet array at a high-density polyethylene/polypropylene (HDPE/PP) interface during melt processing. Remarkably, even when highly concentrated at the interface, the PS remains in droplet form and does not coalesce into a uniform layer at the interface. This highly organized, Pickering-type emulsion microstructure is induced by the partial wetting of the HDPE/PP interface by the PS droplets. It is shown that the affinity of the PS droplets for the HDPE/PP interface can be controlled by the addition of a 1,4-hydrogenated styrene-(ethylene-butylene) (SEB) diblock copolymer. A focused ion beam/atomic force microscopy technique is used to show that, depending on the concentration of SEB copolymer, the PS droplets migrate from the PP side to the HDPE side of the HDPE/PP interface due to the selective location of the SEB copolymer at the HDPE/PS interface. The close-packed droplet array at the interface is accentuated during annealing due to a "sweep and grab" effect induced by the coarsening of the HDPE/PP co-continuous microstructure. It is shown that this phenomenon of assembled droplets, as well as the migration of the droplets at the interface, can be thermodynamically predicted via spreading coefficient theory. The special case of interfacial coalescence of the PS droplets in these systems was also studied by varying the time of quiescent annealing. In the unmodified blend, the coalescence rate is significantly higher for the PS droplets located at the HDPE/PP interface compared to the ones in the bulk phases. The addition of 1% SEB copolymer results in an even higher coalescence rate early in the quiescent annealing procedure. However, coalescence rapidly decreases and falls to virtually zero after 60 minutes due to the saturation of the HDPE/PS interface by the SEB copolymer. It is shown that when interfacially modified PS droplets are located at the HDPE/PP interface they also serve to completely stabilize the co-continuous HDPE/PP network from further coalescence.

This work opens new perspectives in generating novel complex microstructures in polymer blends.

### 3.3.2 Introduction

The tendency of a liquid drop to spontaneously spread on a solid or on a liquid surface of another component is a classical phenomenon in the physics of wetting. In the early 1920's, Harkins presented a thermodynamic explanation of this effect [1,2]. He demonstrated that a liquid spontaneously spreads on a surface, i.e. completely wets the surface, if the interfacial free energy of the resulting system decreases. He then conducted a series of experiments with different drop-surface pairs and showed that a spreading coefficient $\lambda_{ijk}$ was a simple and useful mathematical expression capable of predicting the wetting characteristics of many systems :

$$\lambda_{ikj} = \gamma_{ij} - (\gamma_{ik} + \gamma_{jk}) \qquad \text{Equation 1}$$

In Harkin's setup, the $\gamma$'s are the three interfacial tensions between the different pairs of materials, namely $\gamma_{\text{surface-atmosphere}}$, $\gamma_{\text{liquid-atmosphere}}$ and $\gamma_{\text{liquid-surface}}$. $\lambda_{ikj}$ gives the tendency of component $k$ (the liquid) to spontaneously spread at the interface of components $i$ (in this case the surface) and $j$ (the atmosphere). In order for component $k$ to spread at the $ij$ interface, the $\lambda_{ikj}$ spreading coefficient must be positive. If negative, the spreading of $k$ at the $ij$ interface does not occur, or, in other words, component $k$ does not wet the $ij$ interface. It is worthy to note that in Harkin's original paper, the spreading coefficients had only two indexes, since the third (and omitted one $j$) was by default the atmosphere.

Subsequently, Torza and Mason [3] used this approach and generalized it for emulsions of three immiscible components. By considering the thermodynamic framework developed by Harkins, they showed that the resulting morphology of a ternary mixture can be predicted by using a set of three spreading coefficients, each giving the tendency

of one component to spread at the interface of the other two. In ternary immiscible mixtures with constituents A, B and C, the three spreading coefficients are calculated by successively designating components A, B and C as the component $k$ that spreads at the interface of the other two components $i$ and $j$. Depending on the values of the three spreading coefficients, four different morphologies can result in blends composed of two major phases and one minor phase (Figure 3-2).

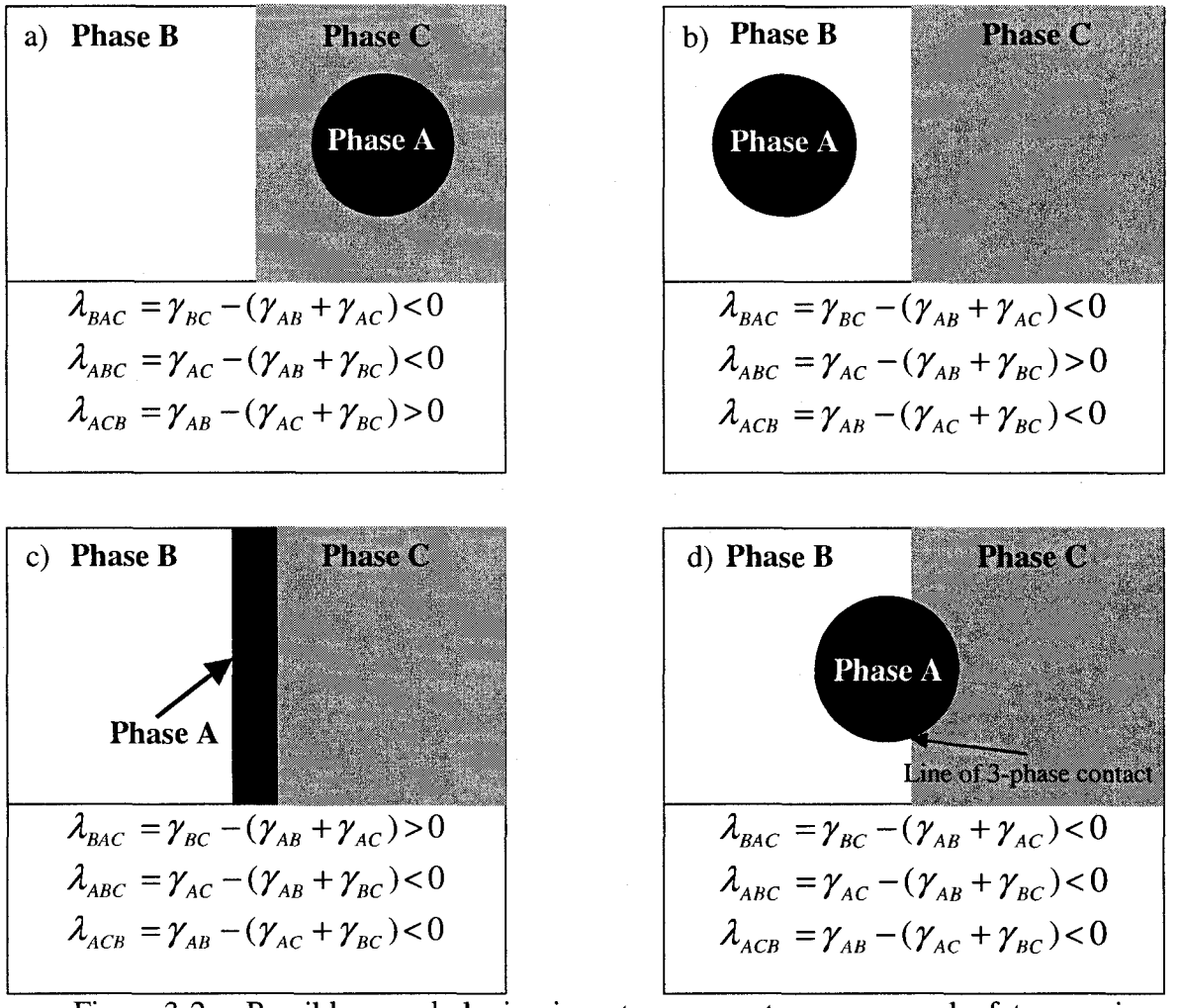



Figure 3-2. Possible morphologies in a ternary system composed of two major phases B and C (in white and grey) and one minor phase A (black), as predicted by the spreading coefficients. From a) to c), morphologies displaying complete wetting, in which phases C, B and A respectively

wet the AB, AC and BC interfaces. The morphology in d) displays partial wetting, in which none of the phases locates between the other two, resulting in a line of contact along which the three phases meet.

Three of these correspond to complete wetting (Figure 3-2a-c) : two are complete segregation of the minor phase into the major phases and the third corresponds to spreading of the minor phase at the interface of the two major ones. The fourth morphology is the case of partial wetting [3-5]. In that case, none of the three components spreads at the interface of the other two. Instead, the three phases meet along a common line of contact (Figure 1d). In addition, the spreading coefficients are also able to predict the resulting wetting behavior in ternary blends composed of one major phase and two minor phases [5].

This general framework has been used to predict the resulting morphology of multiphase polymer blends prepared by melt processing, and several papers have been published over the last 20 years concerning complex morphology development in ternary polymer blends [6-19]. Hobbs et al. [6] successfully used the spreading coefficients to predict encapsulation behaviour in ternary and quaternary polymer blends of polystyrene, polycarbonate, poly(butylene terephthalate), poly(methyl methacrylate) and styrene-acrylonitrile copolymers. Guo et al. [8] used a variation incorporating interfacial area to predict the morphology of droplet-in-droplet multicomponent blends of PS, PE, PP and PMMA, but made no mention of the case of partial wetting. In a recent series of papers, Reignier et al. [11-14] conducted a detailed fundamental study on ternary HDPE/PS/PMMA blends with PMMA/PS core/shell composite droplets dispersed in an HDPE matrix. They showed that compositional, thermodynamic and viscoelastic properties of the materials all have significant effects on the morphology and the rheological properties of these blends. It is important to note that some important misconceptions still remain in the polymer blend literature concerning the use of the spreading coefficients. One often encountered is the prediction of the morphology in

ternary polymer blends based on the calculation of only 1 or 2 spreading coefficients. This can lead to erroneous conclusions, especially when these are negative. In ternary blends, three spreading coefficients are necessary to correctly predict the resulting morphology.

Discrepancies have in some cases been observed between spreading coefficient predictions and experimental results. Among the causes, it has been shown that kinetic effects related to the viscosity and elasticity of the materials can sometimes have significant impacts when polymer blends are prepared by melt processing [7,12]. This is especially the case when kinetic contributions, such as phase viscosity, are relatively high. For example, Reignier et al. [12], using Van Oene's concept of a dynamic interfacial tension [20], showed a reversal of the PMMA/PS core/shell composite droplet morphology in a HDPE/PS/PMMA ternary blend due to elastic effects, even though the PMMA/PS core/shell structure is predicted by spreading coefficients and is usually observed experimentally in a HDPE matrix [8, 11, 12, 14]. However, it is clear that the minimization of the interfacial free energy is a major driving force in the morphology development of multicomponent blends prepared by melt mixing.

Most of the work published so far on ternary polymer blends has studied morphology formation related to complete wetting, while partial wetting is rarely mentioned [17-19]. Horiuchi et al. [19] observed partial encapsulation in ternary blends of polyamide-6/polycarbonate/polystyrene (PA6/PC/PS) and polyamide-6/polycarbonate/styrene-(ethylene-butylene)-styrene triblock copolymer (PA6/PC/SEBS). They were able to switch to complete encapsulation by using reactive species of PS and SEBS grafted with maleic anhydride (PS-g-MA and SEBS-g-MA). In addition, a few papers have used the Neumann triangle method to measure interfacial tensions between different polymer pairs [21-23]. In that method, a droplet of polymer A is placed between two films of polymer B and C. After melting, the droplet of polymer A reaches an equilibrium geometry, and the three phases meet along a common line of contact. For this method to

be applicable, the three spreading coefficients must be negative, which corresponds to partial wetting, as illustrated in Figure 1d. The relative magnitude of the interfacial tensions can then be obtained by measuring the contact angles between the phases. Hyun et al. [21], Kim et al. [22] and Zhang et al. [23] have used this method to measure interfacial tensions for ternary combinations of polypropylene/polystyrene/poly(methyl methacrylate) (PP/PS/PMMA) and polystyrene/poly(butylene terephthalate)/poly(methyl methacrylate) (PS/PBT/PMMA) with and without the addition of a small amount of poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-GMA). For this last case, the PS-GMA reacted with the PBT to form a PBT-graft-PS copolymer, lowering the PS/PBT interfacial tension. This modification significantly affected the geometry of contact between the phases, confirming the sensitivity of the Neumann triangle method to measure variations of the interfacial tensions.

The objective of this paper is to report on a novel partial-wetting type of microstructure formation resulting in the close-packing of PS droplets at an HDPE/PP interface during melt processing. The relative position of the PS droplets at the interface and their preferred interaction with the other blend components will be studied and interpreted via an analysis of interfacial tension and interfacial saturation effects. Finally, the special case of coalescence of the PS droplets at the HDPE/PP interface will be examined by studying the influence of quiescent annealing time and selective interfacial modification with an SEB diblock copolymer.

### 3.3.3 Experimental Methods

#### 3.3.3.1 Materials

Three homopolymers and one diblock copolymer were used. A barefoot resin of high-density polyethylene, HDPE 3000, was supplied by Petromont. Polypropylene PP PD702 was obtained from Basell and polystyrene PS 615APR from the Dow Chemical Company. SEB CAP4741, a commercial 1,4-hydrogenated styrene-(ethylene-butylene)

diblock copolymer with 30% styrene and 70% ethylene-butylene, was supplied by Shell. The materials characteristics are listed in Table 3-5.

Table 3-5. Materials characteristics

| Polymers | $M_n \times 10^{-3a}$ (g/mol) | Melt Index[a] (g/10min) | $\eta^* \times 10^{-3b}$ (Pa.s) at 200°C and $25 s^{-1}$ | $\eta_0 \times 10^{-3c}$ (Pa.s) at 200°C |
|---|---|---|---|---|
| HDPE | - | 8 | 0.42 | 1.1 |
| PP | 89 | 35 | 0.27 | 0.71 |
| PS | 95 ($M_w$) | 14 | 0.49 | 4.04 |
| SEB | 67 | - | - | - |

[a] Obtained from suppliers

[b] Modulus of the complex viscosity at a frequency of 25 $s^{-1}$

[c] Zero-shear viscosity

### 3.3.3.2 Rheology

Rheological characterization of the homopolymers was performed in dynamic mode using a SR-5000 constant stress rheometer from *TA Instruments*. The experiments were performed using oscillatory measurements in a parallel plate geometry with a gap of 1.0 mm under a nitrogen atmosphere. The stability of the materials was controlled at 1 Hz and 200°C. Stress sweeps at 0.1 Hz and 10 Hz were performed to identify the region of linear viscoelasticity. Frequency sweeps were subsequently performed to obtain the zero-shear viscosity of the pure homopolymers, which has been extrapolated by using the modulus of the complex viscosity at low frequencies when the plateau value was reached, the loss angle being sufficiently near 90° to consider the homopolymers as non-elastic Newtonian fluids. The rheological properties are reported in Table 3-5.

### 3.3.3.3 Interfacial tension measurement

All interfacial tensions were measured using the breaking thread method [24, 25]. For the $\gamma_{HDPE/PS}$ and $\gamma_{PP/PS}$ interfacial tensions measurements, PS threads with diameters ranging from 30-60 μm were first annealed at 100°C for 24 hours under vacuum to remove the residual stress. PS threads were subsequently sandwiched between HDPE and PP films respectively. For the $\gamma_{HDPE/PP}$ interfacial tension measurement, PP threads were sandwiched between HDPE films. Measurements were then performed at 200°C using an Optiphot-2 microscope from Nikon and a Mettler FP-82HT hot-stage connected to a Mettler FP-90 central processor. Digital images were captured and analyzed using Streampix v.III and Visilog v.6.3 software applications, provided by Norpix. Between five and ten measurements were obtained for each reported interfacial tension value, except for the $\gamma_{HDPE/PP}$ tension for which only two were considered. The results are reported in Table 3-6. As a matter of comparison, Guo et al. [8] reported values of 5.9, 5.1 and 1.1 mN/m respectively for the HDPE/PS, PP/PS and HDPE/PP interfacial tensions, which follow similar trends to ours. The results we obtained are typically comparable with those from other publications [8-10, 14, 15, 26].

Table 3-6. Interfacial tensions by the breaking thread technique and spreading coefficients

| Polymer pairs | Interfacial tensions $\gamma$ (mN/m) | | Spreading coefficients $\lambda$ (mN/m) | |
|---|---|---|---|---|
| HDPE/PS | 4.9 ± 0.6 | | $\lambda_{HDPE/PS/PP}$ | -6.5 ± 1.3 |
| PP/PS | 3.5 ± 0.2 | | $\lambda_{HDPE/PP/PS}$ | -0.5 ± 1.3 |
| HDPE/PP | 1.9 ± 0.5 | | $\lambda_{PP/HDPE/PS}$ | -3.3 ± 1.3 |

#### 3.3.3.4 Blend preparation and annealing

HDPE/PP/PS blends with constant volume compositions of 45/45/10 with either 0%, 1% or 15% SEB (based on the volume of PS) were prepared in a Plasti-Corder Digi-System internal mixer from C.W. Brabender Instruments Inc. at 200°C and 50 RPM for 8 minutes under a constant nitrogen flow. A small amount (0.2% wt.) of Irganox B-225 from Ciba-Geigy was added to the blends in order to prevent thermal degradation. In order to uniformly distribute and maximize the migration of the SEB to the HDPE/PS interface, pure PS was initially blended with 1% or 15% SEB based on the PS volume content at 180°C and 50 RPM for 5 minutes under a constant nitrogen flow. The ternary blends were prepared subsequently with the required amount of PS+SEB. After blending, the blends were quenched in cold water to freeze-in the morphology. Blends were annealed at 200°C for 0, 15, 30, 60 and 120 minutes respectively. They were plunged into cold water to freeze-in the morphology.

#### 3.3.3.5 Scanning electron microscope observations

Samples were cryogenically microtomed using a Leica RM2165 microtome equipped with an LN21 cooling system. For SEM observations, the PS phase was then extracted at room temperature for three days using cyclohexane as a selective solvent and dried for 2 days at 60°C under vacuum in an oven. The samples were then coated with a gold/palladium layer by plasma deposition. SEM observations were conducted using a JEOL JSM 840 scanning electron microscope operated at 10 keV and $6 \times 10^{-11}$ A.

#### 3.3.3.6 Focused ion beam sample preparation and atomic force microscopy analysis

Samples for focused ion beam (FIB) preparation were first cryogenically microtomed. A gold-paladium layer was then deposited on the samples by plasma deposition and, finally, the surface of the specimens was further smoothed by a focused ion beam

treatment. Surface etching was performed using a Hitachi 2000A FIB with a $Ga^+$ focused ion beam operated at 30 keV and 3 nA, with an etching window of 120×10 $\mu m^2$ and a dwelling time of 3 μsec. The etched surface was then analyzed by AFM in tapping mode using a Dimension 3100 scanning probe microscope from Veeco Instruments equipped with a Nanoscope IVa control module. The tips used were model PPP-NCH-W from Nanosensors, with a resonance frequency of 204-497 kHz, a force constant of 10-130 N/m, length and width of 125 ± 10 μm and 30 ± 7.5 μm, and tip height of 10-15 μm. Images were subsequently treated with the AFM software to remove the effects caused by the inclination of the samples and the curtain effect produced by FIB surface preparation. Details concerning the procedure are given in a previous paper [27].

#### 3.3.3.7 Image analysis and average diameter measurements

SEM micrographs were used to measure the average diameters in number and volume ($d_n$ and $d_v$) of the PS droplets. The PS droplets to be analyzed were initially separated into two categories: 1) the PS droplets located at the HDPE/PP interface and 2) the PS droplets completely located inside the PP phase. The values of $d_n$ and $d_v$ were calculated for each of these two categories. The PS droplets on the micrographs were manually digitized using a digitizing table from Wacom and SigmaScan v.5 software. Since microtomy does not generally cut the PS particles at the equator, and to account for polydispersity effects, the Saltikov correction procedure [28] was also applied in order to obtain corrected values of the diameters. Between 100 and 500 PS droplets were used to perform the calculations when possible, and the associated errors on the average diameter values go from 50% for the smallest average diameter values to 15% for the highest values.

### 3.3.4 Results and discussion

#### 3.3.4.1 State of the morphology right after melt processing

Immediately after melt processing, the microstructure of the 45/45/10 HDPE/PP/PS ternary blend without copolymer consists of small PS droplets ($d_n$ = 0.8 μm) distributed in a co-continuous HDPE/PP blend, as shown in Figure 3-3a. By selectively extracting the PS droplets with cyclohexane, it is possible to clearly distinguish the three phases. The voids correspond to the extracted PS droplets. The HDPE corresponds to the regions displaying a certain roughness and is a result of the crystalline structure of the HDPE. Finally, the PP phase corresponds to the smooth surface domains.

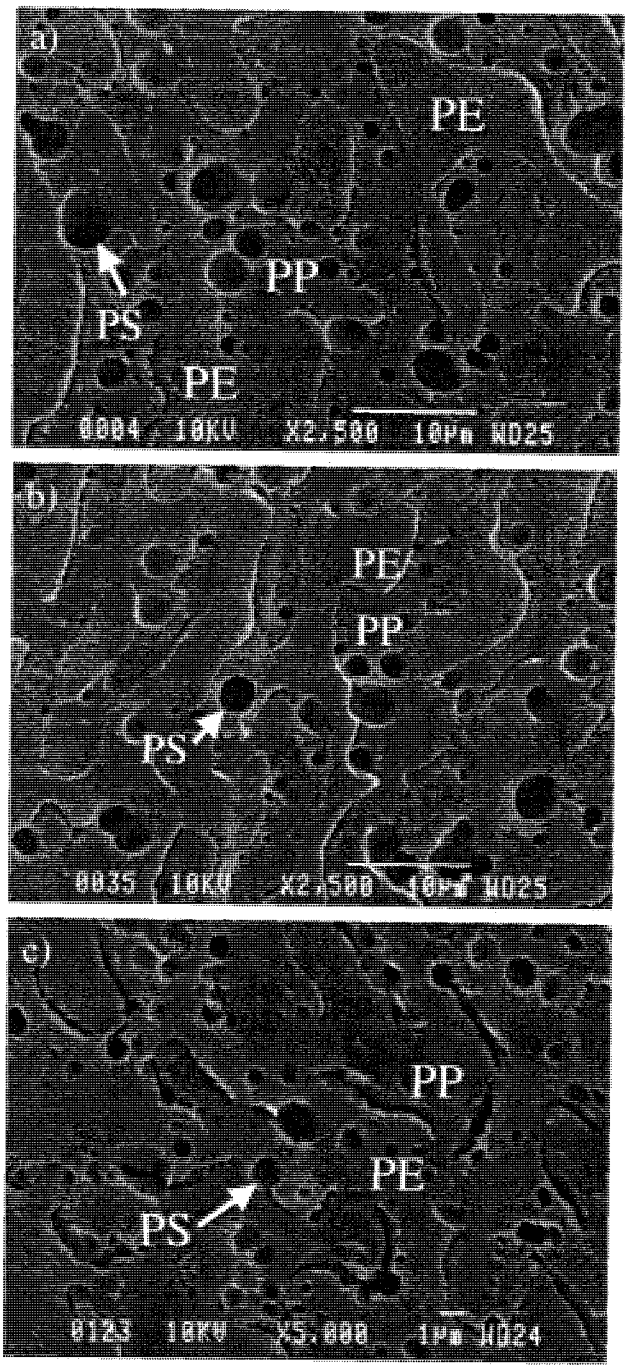



Figure 3-3. SEM micrographs of morphology of HDPE/PP/PS 45/45/45 vol.% blends immediately after melt processing with a) 0% SEB modifier, b) 1% SEB and c) 15% modifier. Note that the PS phase has been selectively extracted using cyclohexane.

Since the spreading coefficients are all negative (Table 3-6), the predicted morphology corresponds to PS droplets located at the HDPE/PP interface, with a preference for the PP side, since the PP/PS interfacial tension is lower than the HDPE/PS one (Table 3-6). Experimentally, it should be noted that no PS particles are observed in the HDPE phase. However, only a portion of the PS droplets seem to be located at the HDPE/PP interface, with a definite tendency to locate on the PP side. Another fraction is located inside the PP phase. The segregation of the PS droplets at the HDPE/PP interface is thus incomplete and the theoretical prediction based on spreading coefficients is only partially observed. Note that we obtained similar results by using a PS with a much lower viscosity and also with a PP with a higher viscosity. The explanation might be related to the spreading coefficients values themselves. If we examine these more closely, it is relevant to note that $\lambda_{HDPE/PP/PS}$ = -0.5 ± 1.3 mN/m, a borderline value for partial wetting. In such a case, viscoelastic forces acting on the PS droplets during the mixing step are possibly strong enough to drive them from the HDPE/PP interface into the PP phase, even if the thermodynamic tendency indicates that the PS droplets are more stable at the HDPE/PP interface [7, 12, 19].

If 1% of the SEB diblock copolymer is added to the blend (based on the PS content), very little effect on the PS phase size is observed, but it now appears that most of the PS droplets are located at the HDPE/PP interface (Figure 3-3b).

After adding 15% of the SEB copolymer to the blend, the morphology after melt processing shows significant differences (Figure 3-3c). The size of the PS droplets is much smaller ($d_n$ = 0.45 μm) and they are now located inside the HDPE phase or at the HDPE/PP interface, with a preference for the HDPE side. In this case the PS droplets are excluded from the PP phase.

To further enhance the details of the morphology and the effect of the copolymer on microstructure formation, quiescent annealing of the blends was performed. It leads to

spectacular differences in morphology development, as we will show in the next sections.

### 3.3.4.2 The evolution of the morphology as a function of quiescent annealing time

#### *3.3.4.2.1 From partial to complete segregation of the PS droplets at the HDPE/PP interface with the addition of the SEB copolymer*

Quiescent annealing of the uncompatibilized and compatibilized blends was performed for 15, 30, 60 and 120 minutes at 200°C. In uncompatibilized blends, we observe a clear tendency for the PS droplets to locate at the HDPE/PP interface after quiescent annealing, in accordance with spreading coefficient predictions, although the segregation is incomplete and a significant number of PS particles still remain in the PP phase (Figure 3-4). Note, however, that the PS droplets are completely segregated from the HDPE phase. Also, the PS droplets located at the HDPE/PP interface clearly prefer the PP side, as shown in the Focused Ion Beam/Atomic Force Microscope (FIB-AFM) image of Figure 3-5, which is expected since $\gamma_{PP/PS} < \gamma_{HDPE/PS}$.

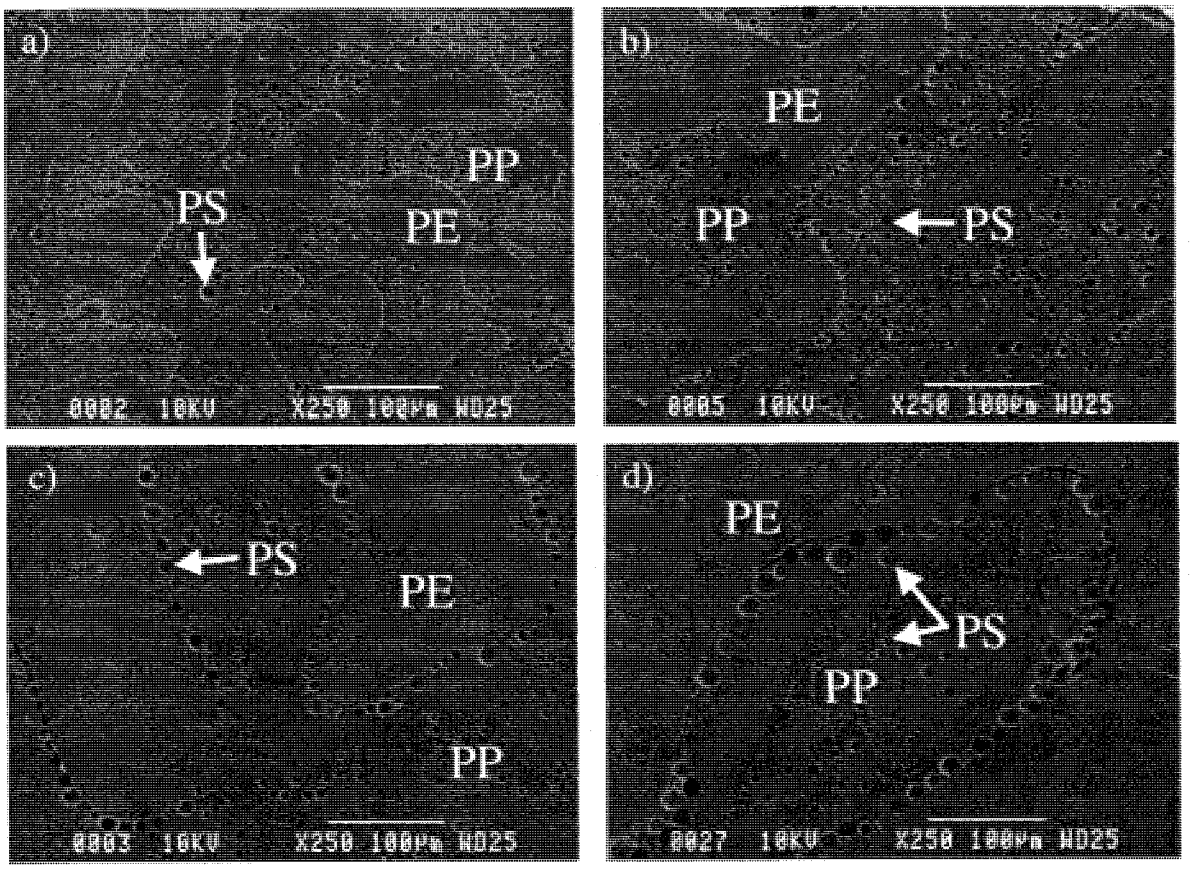



Figure 3-4. SEM micrographs of the ternary HDPE/PP/PS 45/45/10 vol.% blend, 0% SEB, after a) 15 minutes of annealing time at 200°C; b) 30 minutes; c) 60 minutes and d) 120 minutes. Note that the PS phase has been extracted in order to facilitate the identification of the phases.

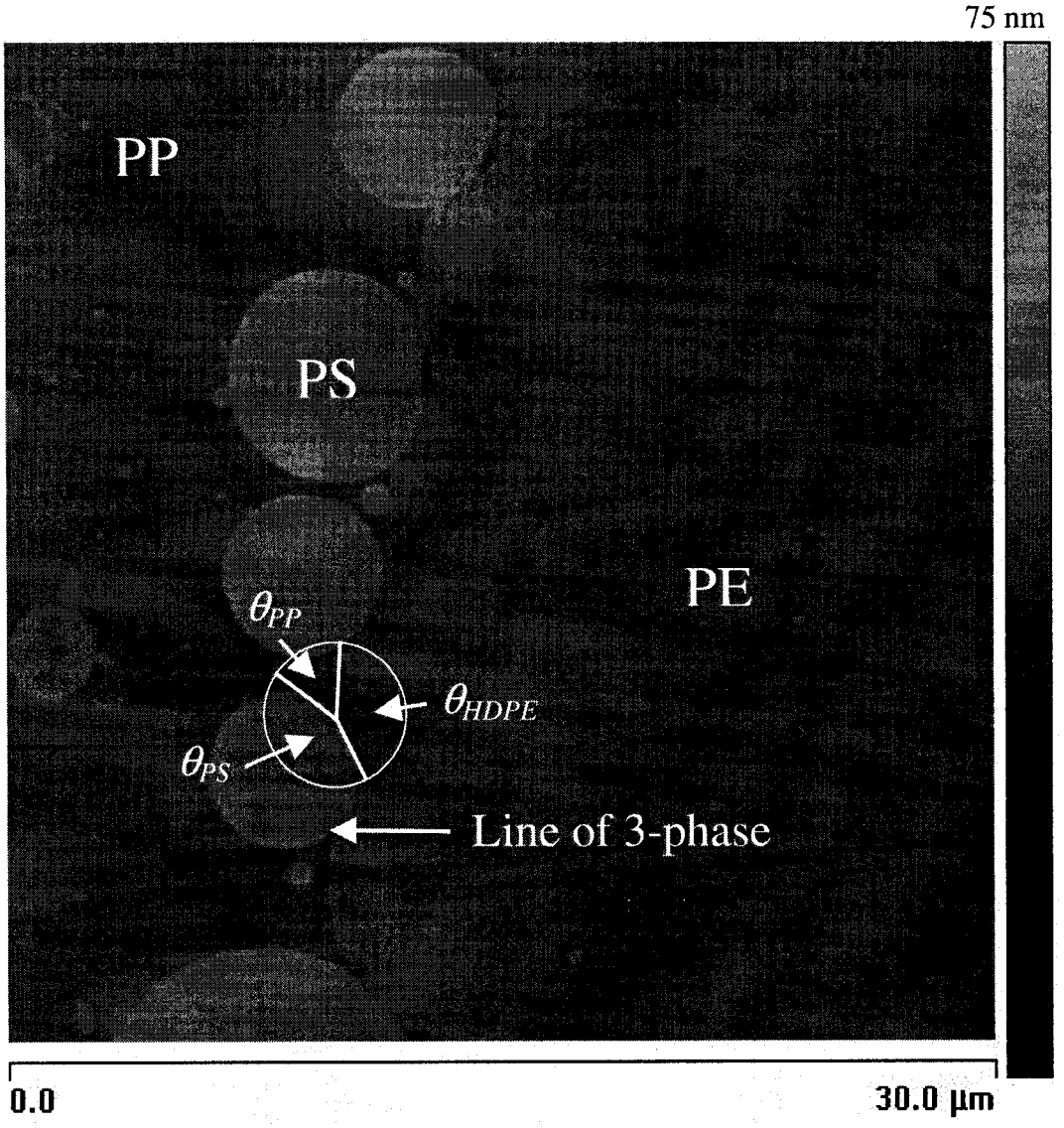



Figure 3-5. FIB-AFM image of the HDPE/PP/PS 45/45/10 vol.% blend without compatibilizer, after 60 minutes of quiescent annealing time at 200°C. Note that the contact angles $\theta_{HDPE}$, $\theta_{PP}$ and $\theta_{PS}$ are similar from one droplet to another, and the crystalline structure of the HDPE is clearly visible after FIB treatment.

Furthermore, along the line of 3-phase contact, the three contact angles $\theta_{PS}$, $\theta_{HDPE}$ and $\theta_{PP}$ (Figure 3-5) between the phases are very similar from one droplet to another. This

strongly supports the case of partial wetting of the HDPE/PP interface by PS droplets, since constant contact angles are expected in that situation. This is a consequence of the equilibrium between the three interfacial tensions along the line of contact. As mentioned in the introduction, the Neumann triangle method can be used to measure the interfacial tensions between such materials in ternary immiscible blends displaying partial wetting [3, 21-23, 29]. It could also be interesting to study the effect of polydispersity on the formation of these systems. As demonstrated by Chaffin et al. [30,31], oligomers and low molecular weight polymer chains tend to migrate to the interfaces, inducing a decrease of the interfacial tensions [32,33]. This could be measured by the modification of the 3-phase line of contact, if significant enough.

A spectacular transition occurs when the blend containing 1% SEB is annealed. The micrographs of Figure 3-6 and Figure 3-7 show that almost all of the PS droplets are perfectly segregated at the HDPE/PP interface.

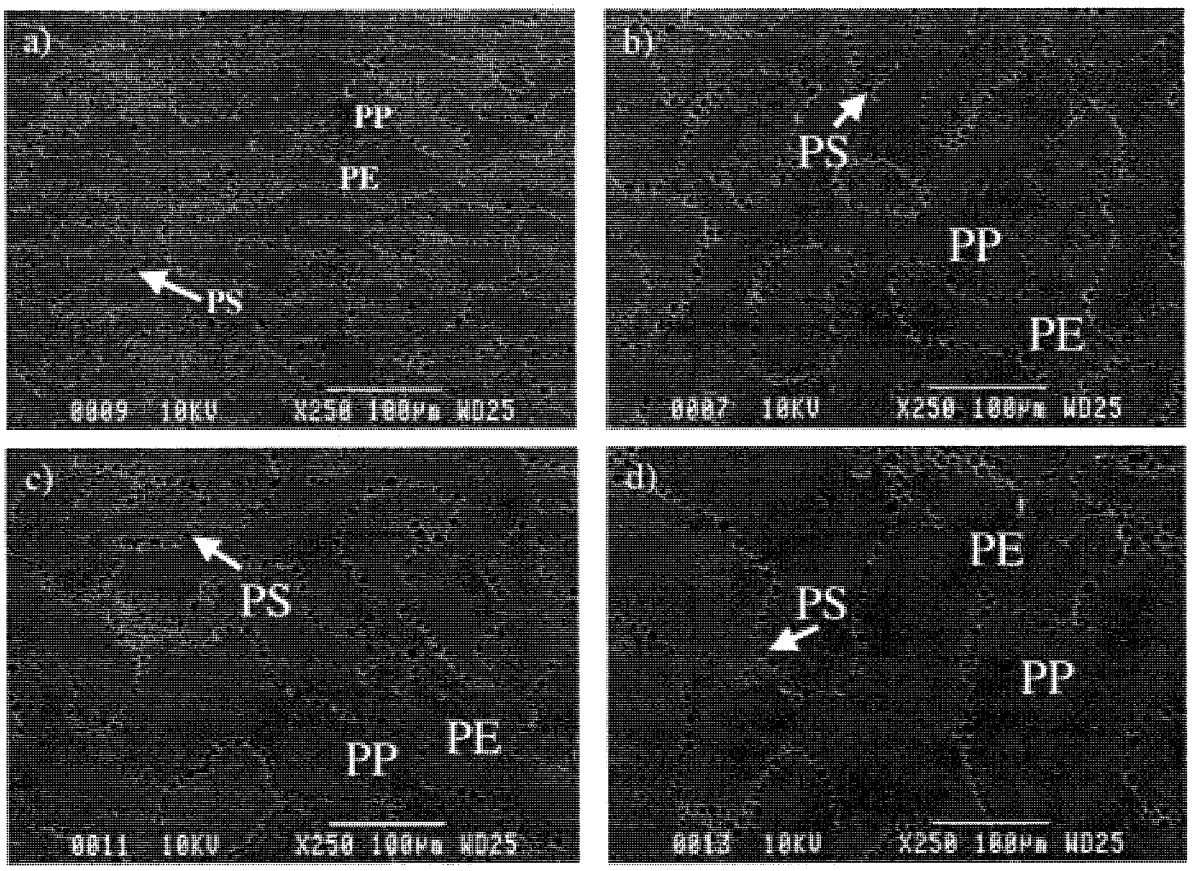



Figure 3-6. SEM micrographs of the ternary HDPE/PP/PS 45/45/10 vol.% blend with 1% SEB based on the PS content after a) 15 minutes of annealing time at 200°C; b) 30 minutes; c) 60 minutes and d) 120 minutes. Note that the PS phase has been extracted to facilitate the identification of the phases.

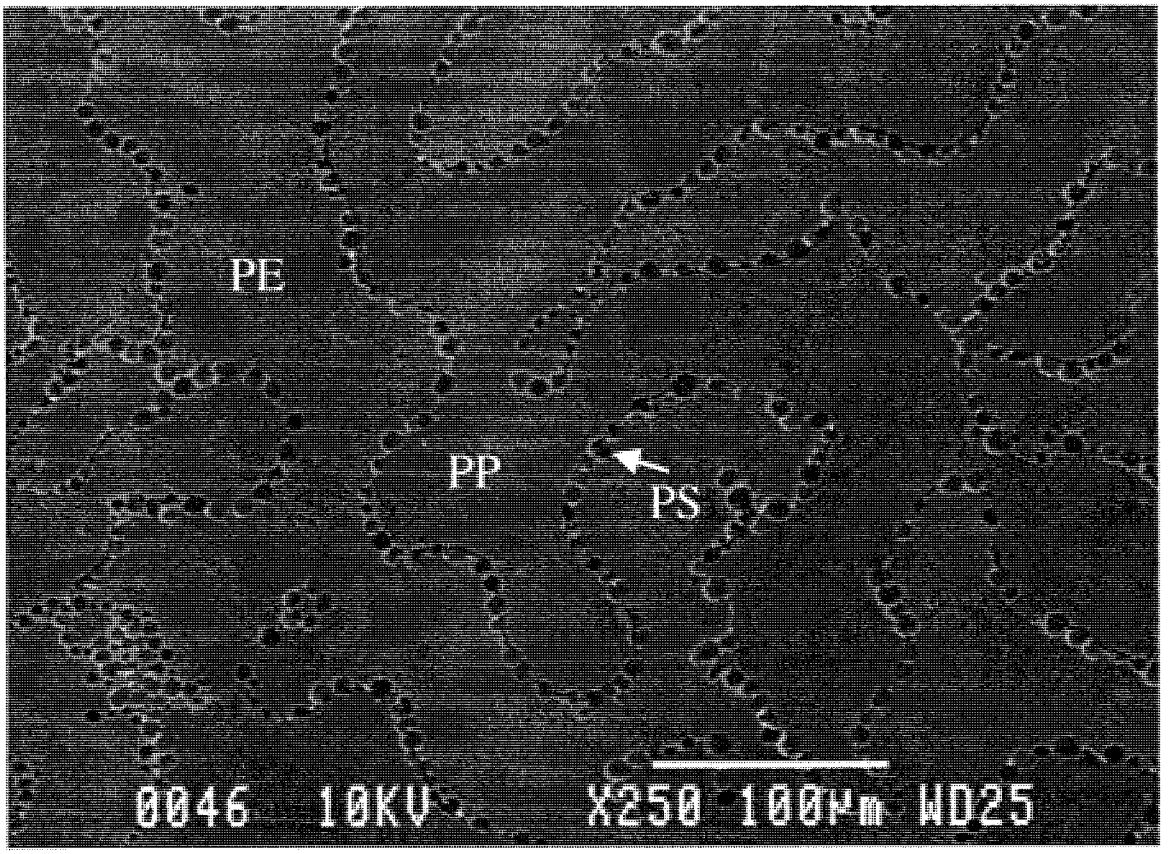



Figure 3-7. SEM micrograph of the HDPE/PP/PS 45/45/10 vol.% blend with 1% SEB (based on the PS content) annealed for 60 minutes at 200°C. The PS droplets are almost all segregated at the HDPE/PP interface, preferentially on the HDPE side, and form a closely packed array. Note that the PS phase has been extracted in order to facilitate the identification of the phases.

No PS droplets whatsoever are observed in either the HDPE or PP phase. The difference is striking compared to the 0% SEB case of Figure 3. After 15 minutes of quiescent annealing, all the PS droplets are already located at the HDPE/PP interface and after 30 minutes, the structure is quite compact and the droplets appear to be squeezed together. Furthermore, comparing Figure 3-6d to Figure 3-4d, we can see that the PS droplets

after 120 minutes are generally smaller in size compared to the 0% SEB case and that the HDPE and PP domains coarsen less rapidly. In Figure 3-8 an SEM micrograph is used to show the contour of an interface (as opposed to the single plane views shown in Figure 3-6 and Figure 3-7) and a very dense array of PS droplets is clearly shown. To our knowledge, this is the first time that polymer droplets have been reported to perfectly self-organize at a polymer/polymer interface. Furthermore, after 60 minutes of annealing time, the FIB/AFM micrograph of Figure 3-9 shows that a significant fraction of the PS droplets have clearly relocated from the PP side of the interface at 0% SEB to the HDPE side of the interface when 1% SEB is added, supporting the notion that the SEB preferentially locates at the HDPE/PS interface and lowers the corresponding interfacial tension.

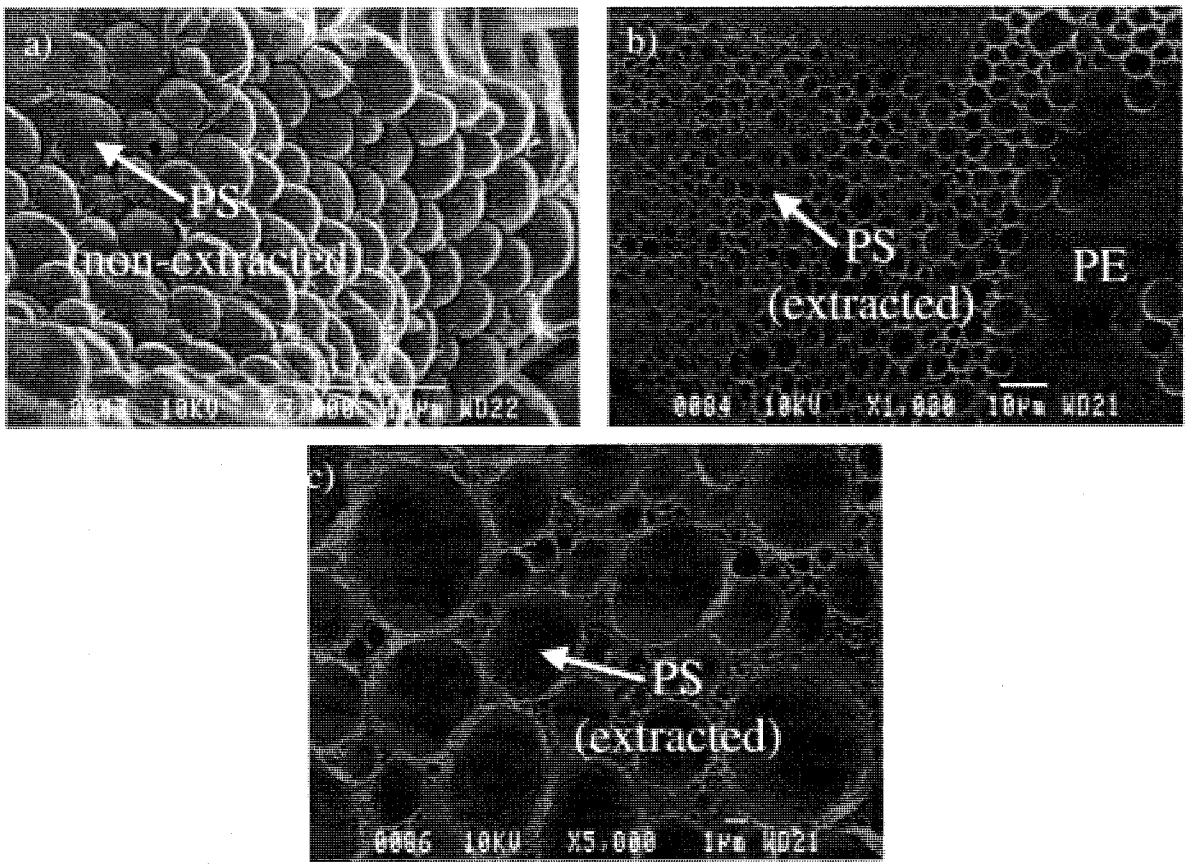



Figure 3-8. SEM micrographs showing the PS droplets closely packed at the HDPE/PP interface after 120 minutes of quiescent annealing time. a) View of the non-extracted PS droplets at the HDPE interface in blends containing 1% SEB, when the PP phase is pulled away from the interface by cryofracture. Note the deformation of some PS droplets when they are touching each other. b) View of the HDPE/PP interface in blend containing 1% SEB modifier, after removal of PP by cryofracture and selective extraction of the PS droplets with cyclohexane. c) Close-up view of micrograph b.

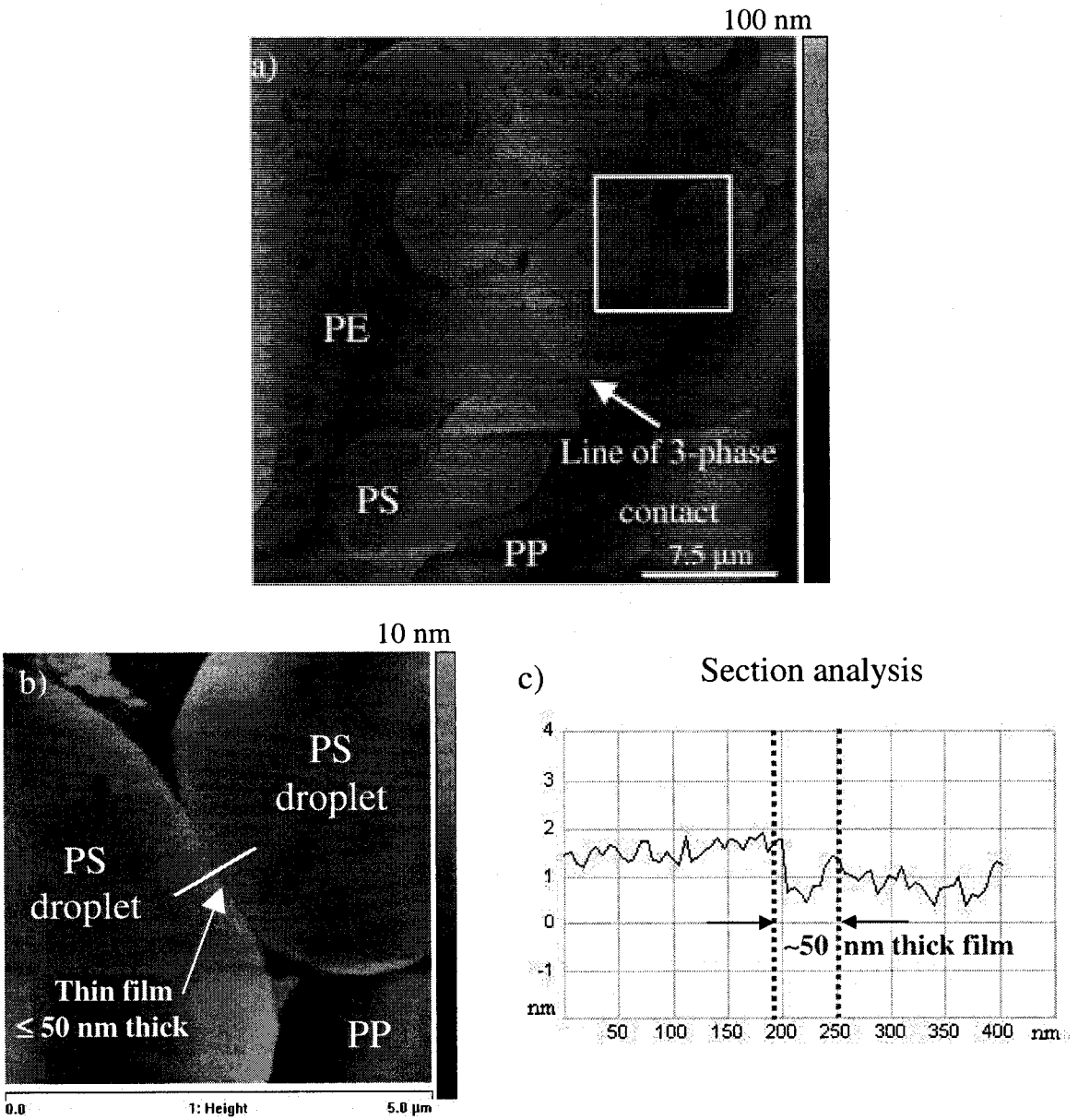



Figure 3-9. a) FIB-AFM image of the 45/45/10 HDPE/PP/PS blend containing 1% SEB after 60 minutes of quiescent annealing time; b) close-up of the region delimited by the white square in a), showing a very fine line between the two PS droplets and a visible deformation of the two droplets along the contact area and c) section analysis along the white line in b), giving the thickness of the film separating the two PS droplets.

When 15% of SEB is added to the blend, almost all of the PS droplets are located either in the HDPE phase or at the HDPE/PP interface for all annealing times (Figure 3-10 and Figure 3-11).

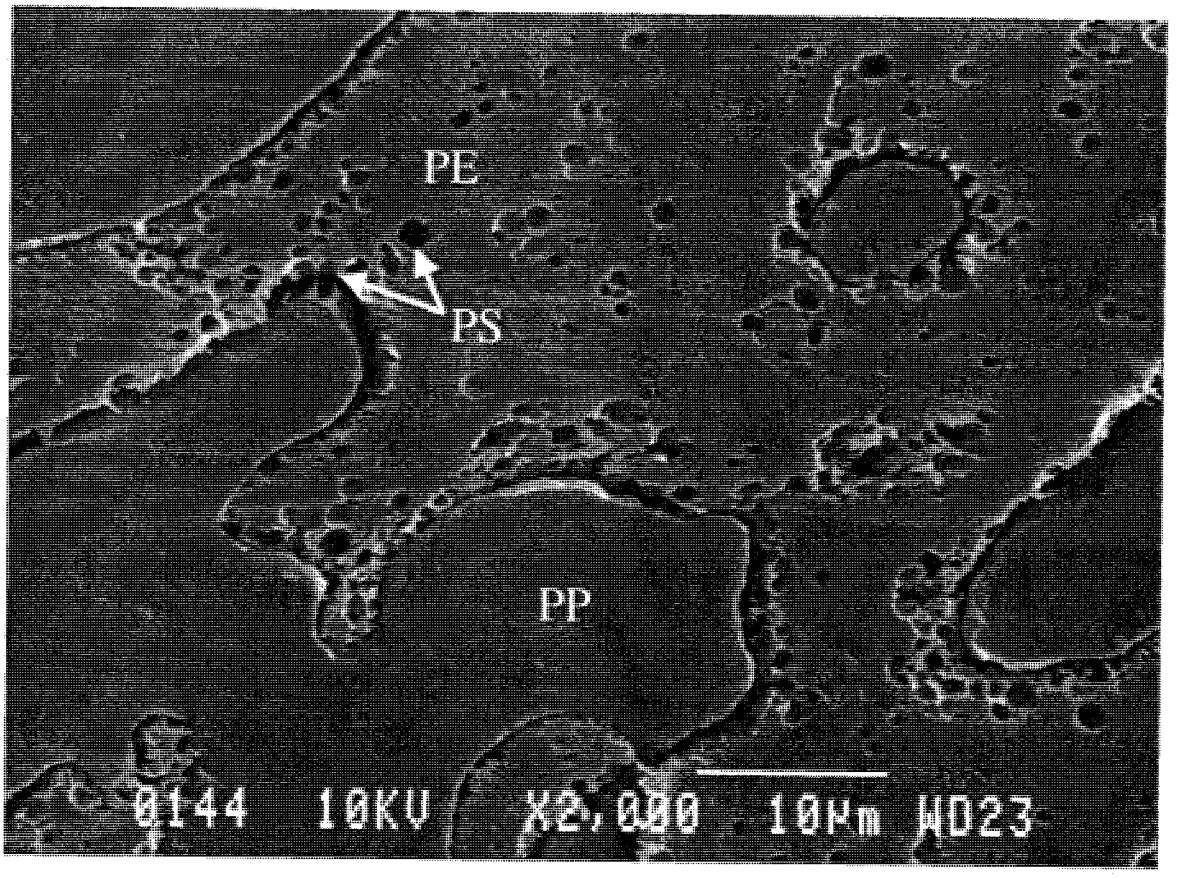



Figure 3-10. SEM micrograph of the ternary HDPE/PP/PS 45/45/10 vol.% blend with 15% SEB (based on the PS content) after 60 minutes of quiescent annealing time. Note that the PS phase has been extracted in order to facilitate the identification of the phases.

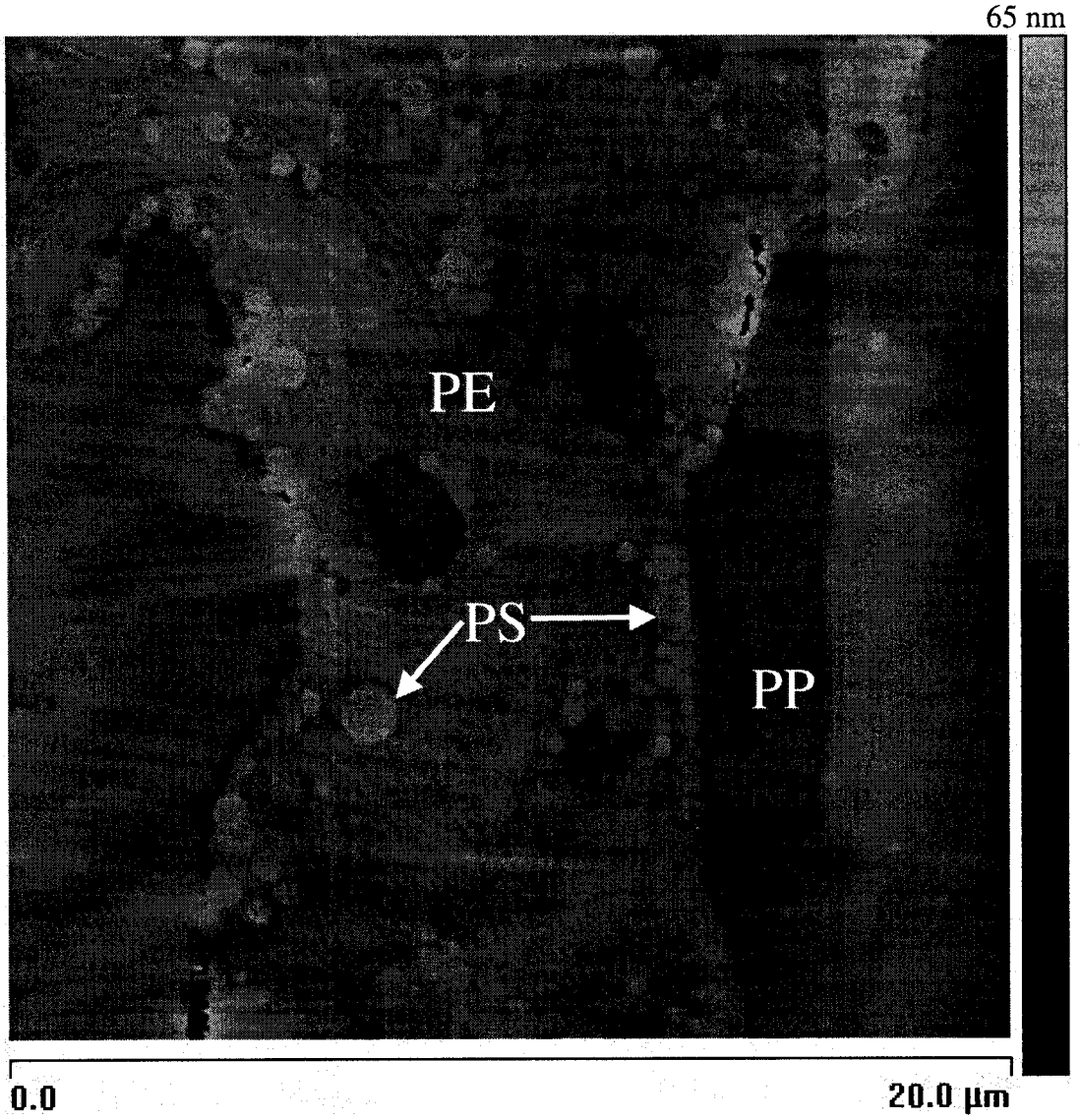



Figure 3-11. FIB-AFM micrograph of the HDPE/PP/PS 45/45/10 blend containing 15% SEB after 60 minutes of quiescent annealing time at 200°C. Almost all of the PS droplets are either at the HDPE/PP interface, forming clusters, or in the HDPE phase, confirming the affinity of the copolymer for the HDPE/PS interface.

Hence, at 0% SEB modifier, we observe PS droplets located either at the HDPE/PP interface or in the PP phase. The addition of 1% SEB results in the exclusive location of the PS droplets at the HDPE/PP interface (a complete segregation of the PS droplets from both phases). At 15% SEB, the PS droplets are located either at the HDPE/PP interface or in the HDPE phase and are completely segregated from the PP phase. Note that the apparent debonding between the HDPE and PP phases in Figure 3-10 is probably due to the fact that the PS droplets are very small and form an almost complete layer at the interface, making it look like cracks between the phases when the droplets are selectively extracted. These results point towards an approach which can selectively control the location of dispersed particles in a blend, either at an interface or in the volume of a particular phase.

### *3.3.4.2.2 Spreading coefficient mechanism*

These morphology transitions can be predicted by the spreading coefficients if we suppose that the PS droplets and the copolymer distribution are in quasi-equilibrium after quiescent annealing. When no compatibilizer is added, the three spreading coefficients have the following values :

$$\lambda_{HDPE/PS/PP} = \gamma_{HDPE/PP} - (\gamma_{HDPE/PS} + \gamma_{PP/PS}) = 1.9 - (4.9 + 3.5) = -6.5\ mN/m$$
$$\lambda_{HDPE/PP/PS} = \gamma_{HDPE/PS} - (\gamma_{HDPE/PP} + \gamma_{PP/PS}) = 4.9 - (3.5 + 1.9) = -0.5\ mN/m$$
$$\lambda_{PP/HDPE/PS} = \gamma_{PP/PS} - (\gamma_{HDPE/PP} + \gamma_{HDPE/PS}) = 3.5 - (4.9 + 1.9) = -3.3\ mN/m$$

Equations 2a-c

The three negative values above predict partial wetting but with a preference for PP to encapsulate PS more than HDPE (Figure 3-12a)

To pull the droplets towards the HDPE phase, $\gamma_{HDPE/PS}$ must decrease. If $\gamma_{HDPE/PS}$ decreases by adding SEB, a first significant morphological transition is expected when

$\gamma_{HDPE/PS}$ = 3.5 mN/m. At that point, $\lambda_{HDPE/PP/PS}$ and $\lambda_{PP/HDPE/PS}$ become equal and are still negative, while $\lambda_{HDPE/PP/PS}$ remains negative. This implies that the driving forces for encapsulation of PP about PS and HDPE about PS are equivalent. As a result, partial wetting is still predicted, but with PS droplets symmetrically located at the HDPE/PP interface, with half of the PS droplet volume in the PP phase and the other half in the HDPE phase (Figure 3-12b).

If $\gamma_{HDPE/PS}$ decreases even further by increasing the concentration of the modifier at the HDPE/PS interface, the PS droplets will relocate on the HDPE side of the HDPE/PP interface (Figure 3-12c). A second significant morphological transition is expected when $\gamma_{HDPE/PS} \leq 1.6$ mN/m. At this point, $\lambda_{PP/HDPE/PS} \geq 0$ while the other two spreading coefficients remain negative. The system passes from partial to complete wetting, with the PS droplets located exclusively in the HDPE phase (Figure 3-12d). This sequence of morphological transitions corresponds to the one observed experimentally for the PS droplets in the present study, which confirms the affinity of the SEB for the HDPE/PS interface.

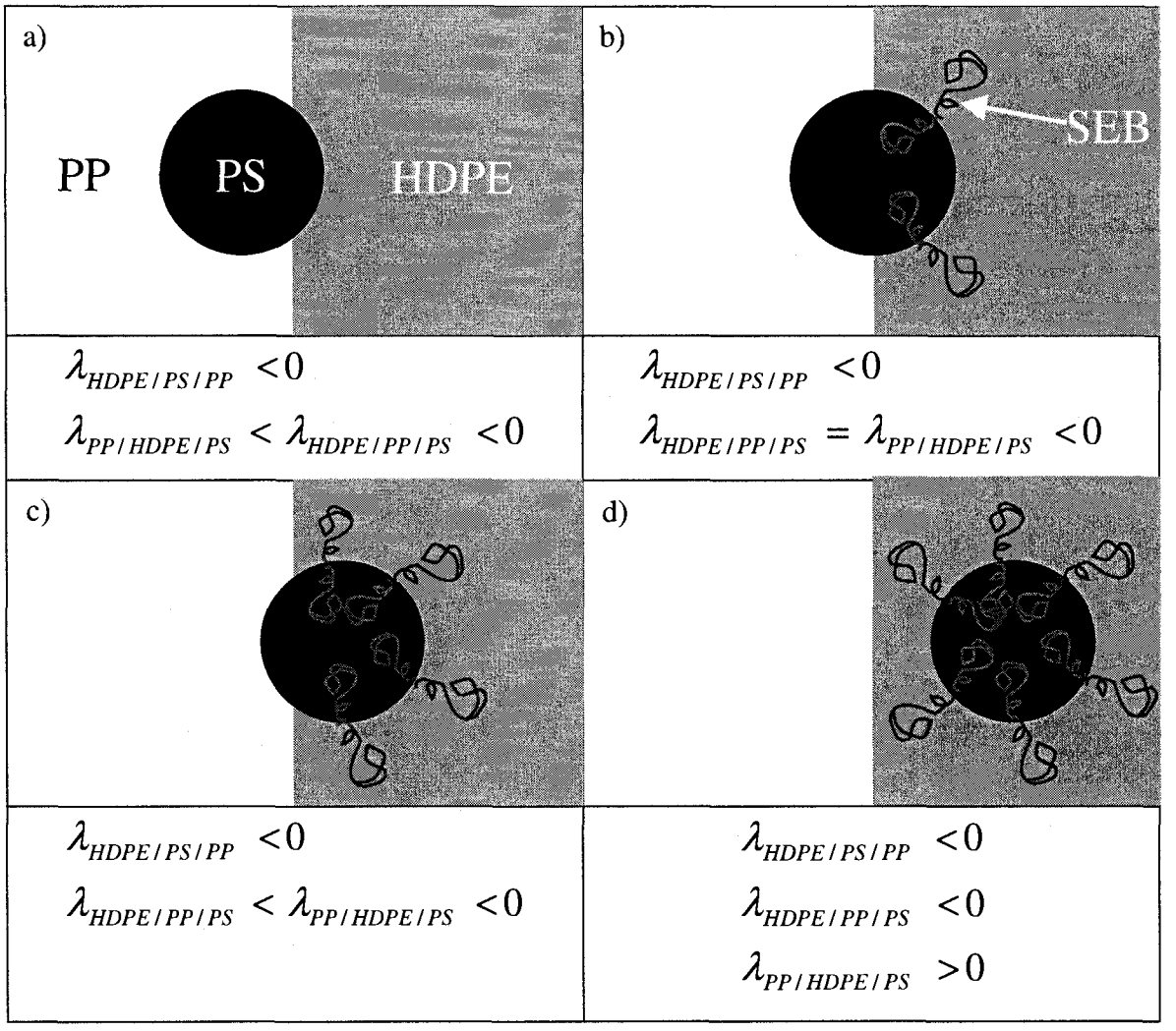



Figure 3-12. Effect of the SEB copolymer on morphology: a) initial morphology, when no compatibilizer is added; b) $\gamma_{HDPE/PS}$ modified with SEB is equal to $\gamma_{PP/PS}$ (3.5 mN/m), and PS is symmetric at the HDPE/PP interface; c) 1.6 mN/m < $\gamma_{HDPE/PS}$ modified with SEB < 3.5 mN/m, PS droplets are on the HDPE side of the HDPE/PP interface and d) $\gamma_{HDPE/PS}$ modified with SEB < 1.6 mN/m, PS droplets are in HDPE.

For the blend containing 1% SEB and annealed for 60 minutes, it clearly appears from the micrograph of Figure 3-7 and the FIB-AFM image of Figure 3-9 that the PS droplets are located on the HDPE side of the HDPE/PP interface. From this observation, and based on the discussion above, the modified HDPE/PS interfacial tension for that case is somewhere between 3.5 and 1.6 mN/m. Note that the measured interfacial tension for the unmodified HDPE/PS pair is 4.9 mN/m (see Table 3-6).

Similar conclusions are reached for the HDPE/PP/PS 45/45/10 blend containing 15% of SEB. Some of the PS droplets are on the HDPE side of the HDPE/PP interface, and some are completely in the HDPE phase. As a result, the HDPE/PS interfacial tension after modification with 15% SEB is probably close to 1.6 mN/m to account for the significant number of PS droplets within the HDPE phase.

It appears clear that the morphological transitions observed when SEB is added to the ternary blend are the consequences of 1) the preference of the copolymer to locate at the HDPE/PS interface and 2) the resulting decrease of $\gamma_{HDPE/PS}$.

#### *3.3.4.2.3 Variation of the HDPE/PS interfacial tension as a function of the areal density in copolymer*

For the compatibilized PS droplets, it is possible to calculate an apparent areal density in copolymer at the HDPE/PS interface. To do so, we must make the assumption that all the SEB migrates to the HDPE/PS interface during melt processing and subsequent quiescent annnealing. The apparent areal density $\Sigma$ of the copolymer located at the HDPE/PS interface is calculated by dividing the amount of copolymer in the PS droplet, equal to $4\pi r^3_{HDPE/PS}\varphi_{copo}N_{Av}/3M_{copo}$, by the area of the HDPE/PS interface, which is equal to $2\pi r^2_{HDPE/PS}(1-\cos\phi_{HDPE/PS})$ [34-37] :

$$\Sigma = \frac{2\, r_{HDPE/PS}\, \varphi_{copo}\, N_{AV}}{3 M_{copo} \left(1 - \cos \phi_{HDPE/PS}\right)} \qquad \text{Equation 3}$$

$r_{HDPE/PS}$ is the radius of curvature of the HDPE/PS interface defined in Figure 12 (here equal to 4.8 μm, the radius of the PS droplet); $\varphi_{copo}$ is the SEB copolymer concentration in the blend in g/100ml of PS (here 1g SEB/100ml of PS); $N_{AV}$ is Avogadro's number; $M_{copo}$ is the copolymer molecular weight and $\phi_{HDPE/PS}$ is the angle defined and illustrated on Figure 3-13 (which we approximate at 135°).

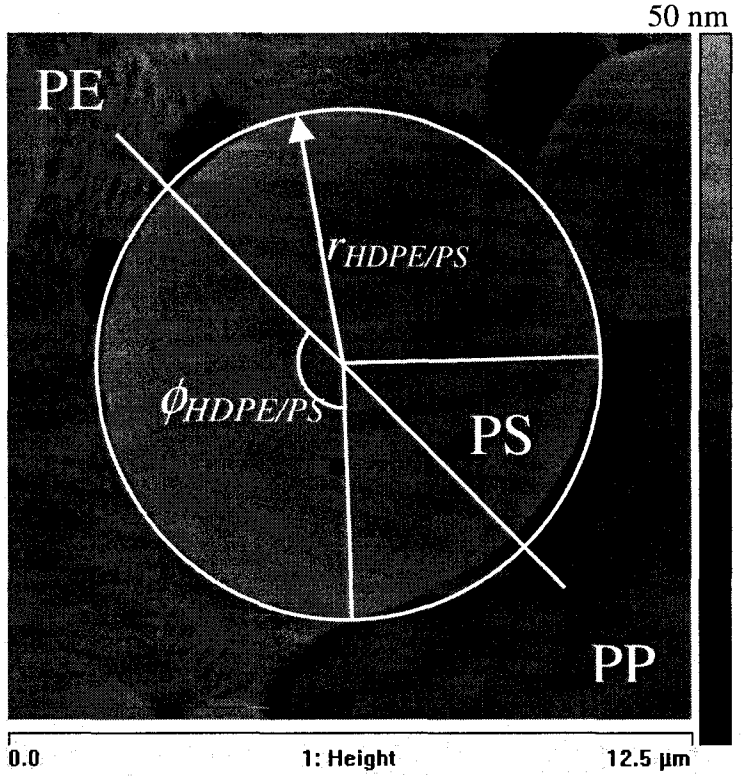



Figure 3-13. FIB-AFM image of the HDPE/PP/PS 45/45/10 vol.% blend containing 1% SEB after 60 minutes of quiescent annealing time at 200°C. The PS drop has clearly relocated toward the HDPE side of the HDPE/PP interface due to the copolymer.

The calculated apparent areal density $\Sigma$ is approximately 0.17 SEB molecules per $nm^2$, or 6 $nm^2$ per copolymer molecule, a value close to previously estimated saturation values [34-39]. As a matter of comparison, Polizu et al. [38] reported an almost identical apparent areal density value at saturation of 0.18 molecules/$nm^2$ in a PS/EPR blend compatibilized with an SEB diblock copolymer similar in composition and molecular weight to the one we used. Cigana et al. [34,35] reported a similar areal density value at saturation of 0.18 molecules/$nm^2$ for compatibilized PS/EPR blends with a similar diblock copolymer, while Li et al. [39] reported similar trends in HDPE/PS blends compatibilized with SEB and SEBS diblock and triblock copolymers. Macosko et al. [36] reported a saturation value of 0.12 molecules/$nm^2$ for a deuterated PS-*block*-PMMA of $M_n$ = 100 900. Using a scaling law, they estimated the saturation value at 0.145 molecules/$nm^2$ for a similar diblock of $M_n$ = 55 000. Adedeji et al. [37] reported apparent areal densities between 0.1 and 0.2 molecules/$nm^2$ for diblock PS-b-PMMA copolymers in binary blends of poly(cyclohexyl methacrylate) and poly(methyl methacrylate), near theoretical saturation values.

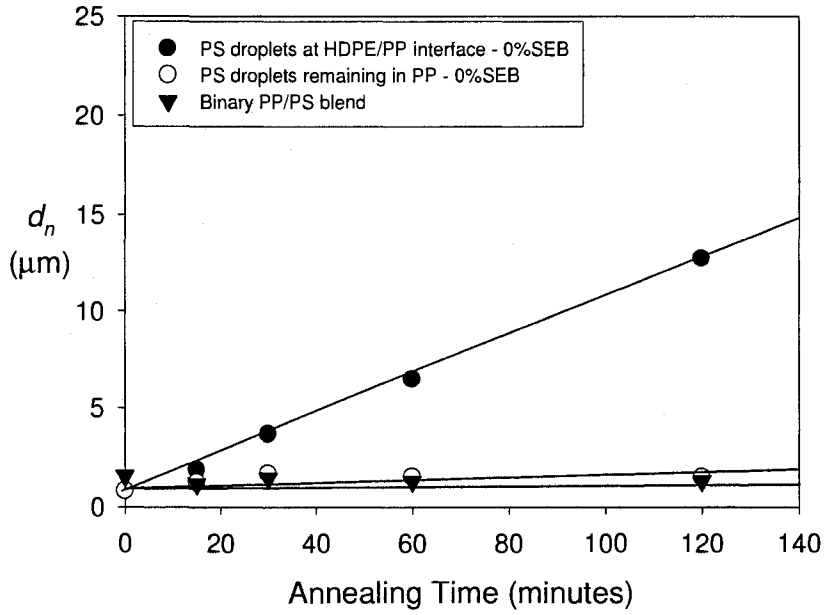
Consequently, one can estimate that the HDPE/PS interfacial tension modified with 1% of SEB copolymer is somewhere between 3.5 and 1.6 mN/m, for a surface coverage of about 6 $nm^2$/copolymer molecule or an areal density of 0.17 molecules/$nm^2$. This is an important result, since it is still a challenge to obtain quantitative data relating the variation of the interfacial tension as a function of the areal density of copolymer in a blend prepared by melt processing.

#### *3.3.4.2.4 Comparison of interfacial coalescence to bulk coalescence*

In order to examine coalescence phenomena of the PS droplets, the particle size was quantified as a function of the quiescent annealing time. The PS droplets were divided into two categories: 1) the PS droplets located at the HDPE/PP interface and 2) the PS droplets located in the PP bulk phase. The number and volume average diameters, $d_n$ and

$d_v$, were measured for each PS droplet category as a function of annealing time, for both uncompatibilized and compatibilized blends. Since initially, before annealing, it is difficult to distinguish which particles are at the interface and which are in the PP phase, the average diameter right after melt mixing is used for all the PS droplets. As a reference, we also give the average diameter of the PS droplets as a function of annealing time for the 80/20 PP/PS binary blend. Note that both the $d_n$ and $d_v$ results follow similar trends, so only the results for $d_n$ are reported here.

a)




b)

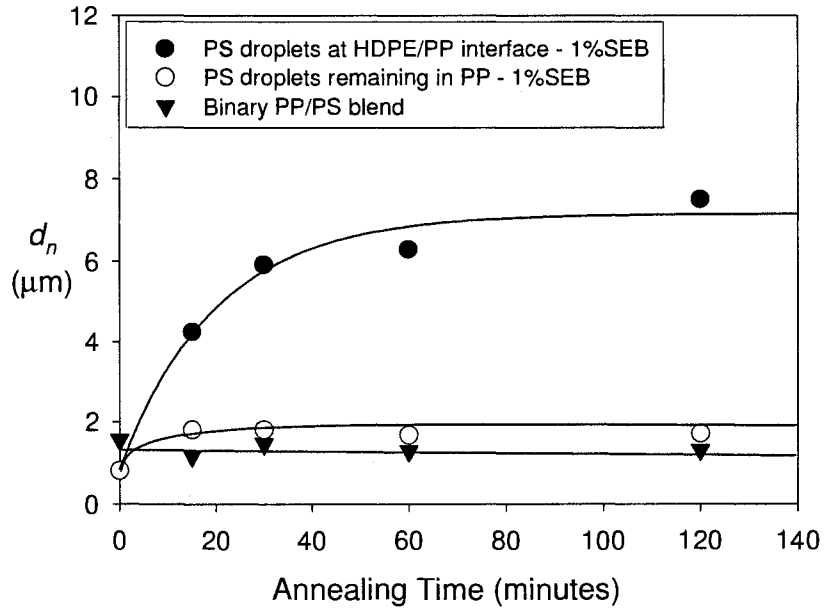



Figure 3-14. Number average diameter $d_n$ of the PS droplets, at the interface, in the bulk, and for the binary PP/PS blend, as a function of annealing time; a) 45/45/10 HDPE/PP/PS blend without SEB and b) 45/45/10 HDPE/PP/PS blend with 1% SEB based on PS content.

After annealing for 30 minutes, the PS droplets located at the HDPE/PP interface in the uncompatibilized blend increase from an initial 0.8 μm to approximately 3.7 μm in diameter (Figure 3-14a). If the annealing time is prolonged to 60 and 120 minutes, a significant increase in average droplet size is observed for the PS droplets located at the HDPE/PP interface (with $d_n$ = 12.7 μm after 120 minutes), while the PS droplets located in the PP phase remain nearly constant in size and are comparable to the PS droplets in the binary PP/PS blend (with $d_n$ = 1.5 μm after 120 minutes of annealing time). Clearly, and not unexpectedly, PS particles confined to the interface via the interfacial driving force discussed above demonstrate significantly higher coalescence due to a greater probability of collision with neighbouring droplets, especially since the HDPE/PP interfacial area decreases during the quiescent annealing procedure and brings the PS droplets closer to one another. The HDPE and PP networks coarsen during quiescent annealing and the available interfacial area for the PS droplets located at the HDPE/PP interface decreases [40-44]. This increases the rate of collisions and coalescence between the PS droplets located at the HDPE/PP interface compared to the ones located in the PP volume. Coalescence of the PS droplets located at the interface results in a decrease of the interfacial energy of the system. Although there is in an increase of the HDPE/PP interfacial area and energy after this process, the associated decrease of the HDPE/PS and PP/PS interfacial areas results in a negative overall interfacial energy variation, leading to a more stable state after coalescence.

For the 1% compatibilized blend, the number average diameter of the PS droplets prior to annealing is similar to the one without copolymer at 0.8 μm and reaches 7.5 μm after 120 minutes of quiescent annealing time for the PS droplets located at the interface (Figure 3-14b). This can be compared to 1.7 μm for the very few droplets located in the PP phase. Finally, for the 15% SEB compatibilized blend, the average droplet diameter does not change much with annealing time and stays at approximately 0.5 μm even after 120 minutes of annealing time for both the PS droplets at the HDPE/PP interface and in

the HDPE (Figure 3-3c, Figure 3-10 and Figure 3-11). This demonstrates, for this latter case, an almost complete coalescence suppression both at the interface and in the bulk.

### *3.3.4.2.5 Effect of the SEB copolymer on interfacial coalescence rates*

Clearly, significant differences are observed between the interfacial coalescence rates of the PS droplets depending on whether the blends contain either 0% or 1% SEB (Figure 3-15). First of all, the coarsening rate of the PS droplets containing 1% SEB at the HDPE/PP interface is initially more rapid as compared to the case without compatibilizer.

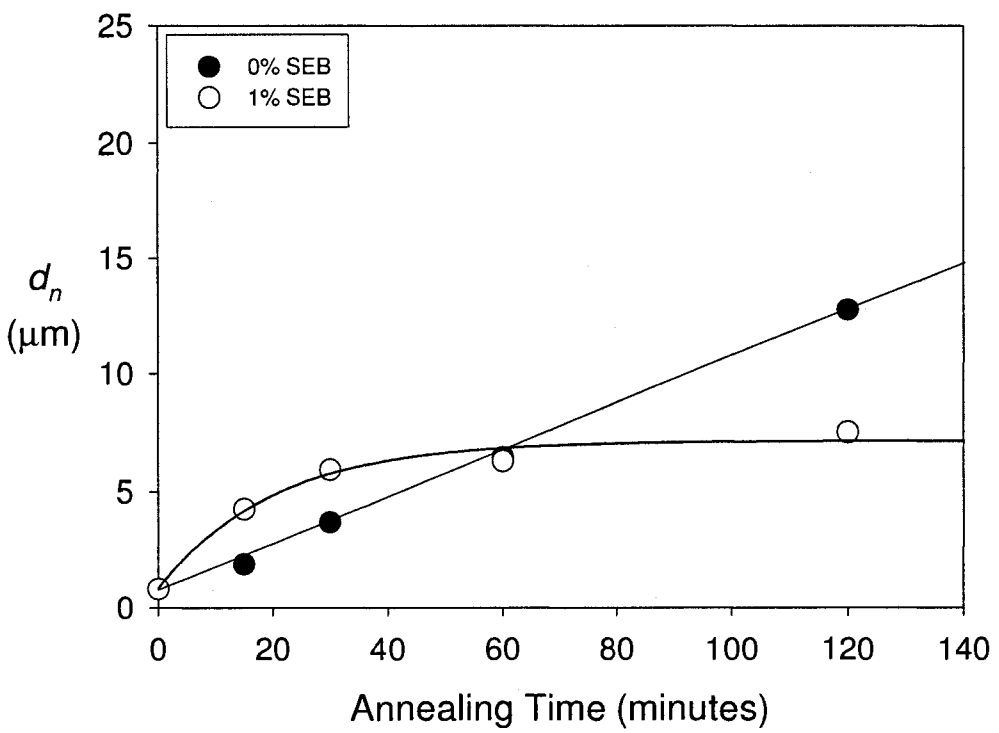



Figure 3-15. Comparison between the number average diameters in number $d_n$ for PS droplets at the HDPE/PP interface with 0% and 1% SEB as a function of annealing time.

The average diameter increases from 0.8 μm to 4.3 μm in the case of 1% SEB after 15 minutes of annealing time, as compared to 0.8 μm to 1.9 μm in the case of 0% SEB for the same annealing time. However, after the first 15 minutes of quiescent annealing, the coalescence rate of the 1% SEB compatibilized PS droplets at the HDPE/PP interface significantly decreases and falls below the coalescence rate of the PS droplets without the SEB compatibilizer. This ultimately leads to a significantly smaller average diameter compared to the uncompatibilized case after 120 minutes of annealing time. Moreover, the coalescence rate of the compatibilized system is very slow (virtually zero) between 60 and 120 minutes, the average diameter increasing from only 6.3 μm to 7.5 μm, as compared to 6.5 μm to 12.7 μm for the uncompatibilized case.

When 1% of the SEB copolymer is added, the driving force for partial wetting increases, resulting in significantly more PS particles at the interface at low annealing times compared to the 0% case. This also results in a greater collision probability between neighbouring PS droplets. Furthermore, at low annealing times, the PS droplets are preferentially located on the PP side of the interface (see Figure 3-3b and Figure 3-6a), thus significantly reducing the interfacial area modified by the copolymer. This could explain why the coalescence rate is faster initially for the 1% SEB blend. At longer annealing times, the PS droplets clearly relocate on the HDPE side of the interface (see Figure 3-6, Figure 3-7 and Figure 3-9) with an areal density in SEB close to interfacial saturation values as discussed above. This results in significant steric hindrances between neighbouring droplets and the suppression of coalescence of the PS droplets [45, 46], explaining the plateau effect observed in Figure 3-14b and Figure 3-15 for long annealing times. Figure 3-7 and Figure 3-8 also support an explanation based on steric repulsion as they show a very compact array of PS droplets after the addition of 1% SEB and at 60 minutes of annealing. In Figure 3-8c, it clearly appears that although the droplets are packed together, they remain separated by a thin layer. Also, we can see smaller droplets in the interstices between the larger ones. The FIB-AFM image of Figure 3-9 clearly shows PS droplets so close together that some deformation is

observed, although what appears to be a very thin film separates them. The section analysis of Figure 3-9b and c show that this film is very thin (most probably below 50 nm, although we are close to the resolution limit of the apparatus). These features are not observed for the 0% SEB blend, and support the idea of coalescence suppression by steric hindrance. These fully emulsified droplets serve not only to reduce the coalescence of PS at the interface, but also to stabilize the co-continuous HDPE/PP structure from further coarsening. This feature of interfacially modified PS droplets at the HDPE/PP interface is similar to the case of solid microparticles stabilizing Pickering emulsions [47-54] and bijels [55, 56].

Important questions will need to be addressed related to the initial distribution of the copolymer in the blend and its subsequent redistribution towards the HDPE/PS interface. These questions will be addressed in a future work.

#### *3.3.4.2.6 Conceptual mechanism for the assembly of PS droplets at the interface*

Since the coalescence rate of the binary PS in PP blend is low, one can readily conclude that the mobility of PS droplets in the PP phase during annealing is low. How then does one explain the perfection of the formation of the close-packed PS droplet structure at the interface arising from annealing? Two factors that can have a major impact on the formation of the close-packed structure are 1) the stability of the PS droplets at the HDPE/PP interface due to interfacial forces and 2) the mobility of the HDPE/PP interface. The first factor was discussed in the previous sections. The second factor, however, is also important. What appears to be occurring is a "sweeping" effect related to the movement of the HDPE/PP interface (Figure 3-16).

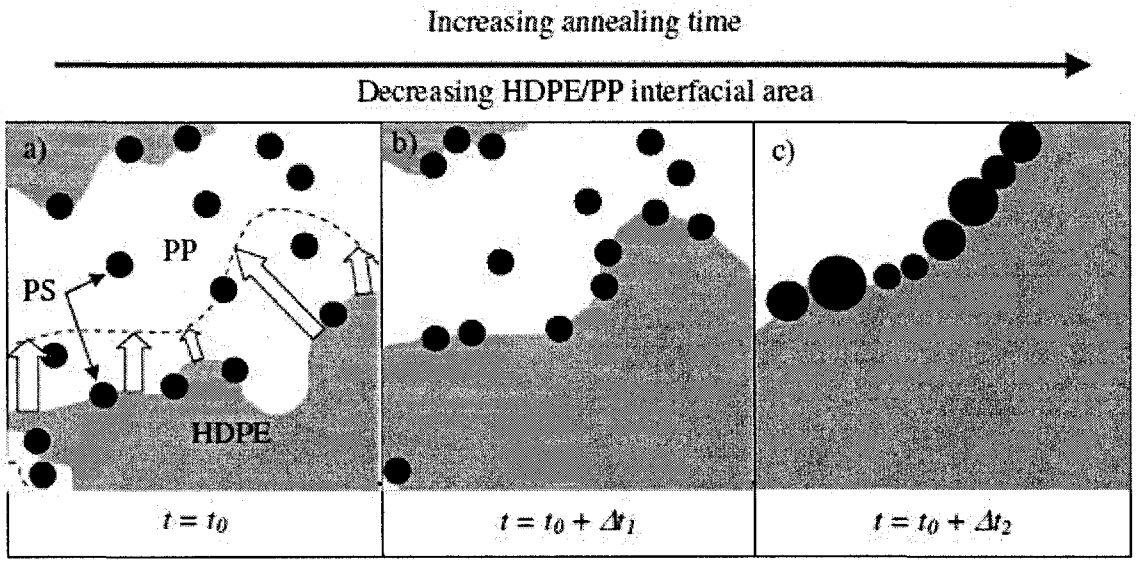



Figure 3-16. Schematic showing the formation of the PS droplets close-packed structure. The HDPE network is in grey, the PP network is white and the PS droplets are in black. During annealing, the HDPE and PP networks coarsen and the HDPE/PP interface moves (indicated by the arrows in a). The resulting movement of the HDPE/PP interface results in PS droplets initially in the PP relocating at the HDPE/PP interface, in b). At the same time, the droplet size increase by coalescence and the close-packed structure forms due to the decrease in HDPE/PP interfacial area (c).

During annealing, the co-continuous HDPE and PP domains coarsen rapidly, as can be seen in the micrographs of Figure 3-4 and Figure 3-6. During this coarsening, the overall HDPE/PP interfacial area decreases, as demonstrated in earlier papers studying coarsening of co-continuous binary blends [40-44]. This implies a movement of the HDPE/PP interface, which can grab PS droplets located in the PP phase while moving, increasing the number of PS droplets at the HDPE/PP interface. Since the PS droplets are more thermodynamically stable when located at the HDPE/PP interface, this

sweeping effect acts like a net that grabs and holds onto the droplets. This "sweep and grab" effect is probably more important at the beginning of the coarsening process, since the HDPE/PP interfacial area is higher initially. Thus, a strategy to increase the amount of PS particles at the HDPE/PP interface could be to have a very fine HDPE/PP co-continuous blend at the onset of the annealing process.

The coarsening of the HDPE and PP phases and the resulting decrease in interfacial area has another important impact. The PS droplets located at the interface draw closer to one another and contact between the droplets becomes more frequent. As the interfacial area decreases significantly, the PS droplets end up forming a tightly packed structure, as shown in Figure 3-4, Figure 3-6 and Figure 3-8. Once closely packed at the interface, the time it takes for droplets to approach one another is very small, and the dynamics of coalescence becomes controlled by the time it takes to drain and rupture the film between adjacent PS droplets. This effect is particularly evident when the copolymer is added to the blend. In that case, the PS droplets do not coalesce fast enough and this actually, in turn, slows down the whole HDPE/PP coarsening process. This feature is particularly evident in Figure 3-4d and Figure 3-6d where it can be seen that HDPE and PP domains are finer after 120 minutes of annealing time for the 1% SEB compatibilized blend compared to the 0% case. Thus, by controlling the coalescence rate of the PS droplets at the interface using a copolymer, it is also possible to control the coalescence rate of the co-continuous HDPE and PP networks.

#### *3.3.4.2.7 Similarities with Pickering emulsions and bijels*

The morphology of HDPE/PP/PS blends is closely related to the structure formation of Pickering emulsions [47-54] and bijels [55-56]. Pickering emulsions are droplet-in-matrix binary fluid mixtures, while bijels are binary co-continuous fluid systems. In both cases, their microstructure is stabilized against coalescence by a film of submicron-size particles at the interface that creates a kinetic barrier which slows down and ultimately

inhibits coarsening. In this work, compatibilized PS droplets act in a similar way to prevent the coarsening of the continuous HDPE and PP phases.

In all these situations, the selective segregation of the particles to the interface seems to be of thermodynamic origin and results in a significant decrease of the interfacial free energy, similar to our HDPE/PP/PS blends. Binks and Lumsdon [53], by selectively controlling the hydrophilic/hydrophobic character of their silica nanoparticles, were able to control wettability and, in turn, study the stability of their emulsions as a function of the surface properties of the particles. A similar study is underway with our HDPE/PP/PS blends, in which we will examine copolymer efficacy at stabilizing the structure of our ternary HDPE/PP/PS blends. Interestingly, thermodynamically stable Pickering emulsions have also been reported recently [48].

In another line of work, segregation of carbon black and silica particles to the interface has also been investigated in binary polymer blends [57-60]. A stabilizing effect against coalescence was also reported, together with significant modifications of the rheological and morphological properties such as an extension of the dual-phase region over a broader composition range. Furthermore, an ultralow percolation threshold for the carbon black particles was obtained due to its selective localization at the interface in binary PE/PS and PMMA/PS blends [59-60], resulting in a significant increase of the electrical conductivity.

Partial wetting can yield a number of novel polymer blend structures. A pertinent question we are now investigating is how many ternary systems display this property. We are also investigating the potential of the Neumann triangle method applied to these systems as an approach to obtain values of the interfacial tension both in the presence or absence of an interfacial modifier.

Clearly, the control of the wetting properties is a very promising approach to achieve novel complex morphological microstructures in multicomponent polymer blends.

### 3.3.5 Conclusion

This paper reports, for the first time, on the self-assembling of PS droplets into a close-packed array at the HDPE/PP interface in melt-processed HDPE/PP/PS ternary polymer blends. This highly organized microstructure is induced by the partial wetting of the HDPE/PP interface by the PS droplets. The close packed droplet array at the interface is accentuated by quiescent annealing due to a "sweep and grab" effect induced by the coarsening of the HDPE/PP co-continuous microstructure. The affinity of the PS droplets for the HDPE/PP interface can be predicted by spreading coefficient theory and can be further controlled by the addition of an SEB diblock copolymer. The addition of 1% SEB results in the almost complete localization of the PS droplets at the HDPE/PP interface. As the copolymer content increases, the PS droplets migrate from the PP phase and PP side of the HDPE/PP interface to the HDPE side and HDPE phase. This additional morphology transition can also be explained using the spreading coefficients and is a result of the particular affinity of the SEB copolymer for the HDPE/PS side of the interface. Using the spreading coefficients, it has been estimated that the copolymer reduces the HDPE/PS interfacial tension from 4.9 mN/m to about 1.6 mN/m for an apparent areal density of SEB of approximately 0.17 copolymer molecule/nm$^2$ at the HDPE/PS interface, a value close to reported saturation values. Below 1.6 mN/m the spreading coefficients predict complete wetting with PS droplets in the HDPE phase. An examination of the interfacial coalescence of these systems shows that the coalescence rate of the unmodified PS droplets located at the HDPE/PP interface is significantly higher than that for the PS droplets located in the PP bulk phase. The addition of 1% SEB copolymer results in an even higher coalescence rate for PS droplets at the interface, early in the quiescent annealing procedure. However, coalescence rapidly decreases and falls to virtually zero after 60 minutes due to the saturation of the

HDPE/PS interface by the SEB copolymer. It is shown that when interfacially modified PS droplets are located at the HDPE/PP interface they also serve to completely stabilize the co-continuous HDPE/PP network from further coalescence.

This work opens exciting perspectives in generating novel complex microstructures in polymer blends.

### 3.3.6 Acknowledgement

The authors thank Dr. Pierre Sarazin for fruitful discussions, Professor Patrick Desjardins from the Department of Engineering Physics for the use of the atomic force microscopy apparatus and Professor Gilles L'Espérance from the Center for Characterization and Microscopy of Materials $(CM)^2$ for the use of the focused ion beam. N. Virgilio acknowledges the Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) for a scholarship.

### 3.3.7 References

1. Harkins, W. D.; Feldman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 12, 2665-2685.
2. Harkins, W. D. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 552-568.
3. Torza, S.; Mason, S. G. *J. Coll. Int. Sci.* **1970**, *33*, 1, 67-83.
4. De Gennes, P.-G.; Brochard-Wyart, F.; Quéré, D. In *Capillarity and Wetting Phenomena – Drops, Bubbles, Pearls, Waves*; Springer Science: New York, 2004, p 15.
5. Torza, S. *Interfacial Phenomena in Shear and Electrical Fields.* Ph.D. Thesis, McGill University: Montreal, 1969.
6. Hobbs, S. Y.; Dekkers, M. E. J.; Watkins, V. H. *Polymer* **1988**, *29*, 1598-1602.

7. Nemirovski, N.; Siegmann, A.; Narkis, M. *J. Macromol. Sci.-Phys.* **1995**, *B34*, 4, 459-475.

8. Guo, H. F.; Packirisamy, S.; Gvozdic, N. V.; Meier, D. J. *Polymer* **1997**, *38*, 4, 785-794.

9. Luzinov, I. ; Xi, K.; Pagnoulle, C.; Huynh-Ba, G.; Jérôme, R. *Polymer* **1999**, *40*, 2511-2520.

10. Hemmati, M.; Nazokdast, H.; Panahi, H. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 1129-1137.

11. Reignier, J.; Favis, B. D. *AIChE Journal* **2003**, *49*, 4, 1014-1023.

12. Reignier, J.; Favis, B. D.; Heuzey, M.-C. *Polymer* **2003**, *44*, 49-59.

13. Reignier, J.; Favis, B. D. *Polymer* **2003**, *44*, 5061-5066.

14. Reignier, J.; Favis, B. D. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6998-7008.

15. Omonov, T. S.; Harrats, C.; Groeninckx, G. *Polymer* **2005**, *46*, 12322-12336.

16. Valera, T. S.; Morita, A. T.; Demarquette, N. R. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2663-2675.

17. Debolt, M. A.; Robertson, R. E. *Polym Eng. Sci.* **2006**, *46*, 385-398.

18. De Freitas, C. A.; Valera, T. S.; De Souza, A. M. C.; Demarquette, N. R. *Macromol. Symp.* **2007**, *247*, 260-270.

19. Horiuchi, S.; Matchariyakul, N.; Yase, K.; Kitano, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3664-3670.

20. Van Oene, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *40*, 448-467.

21. Hyun, D. C.; Jeong, U.; Ryu, D. Y. *J. Poly. Sci. B: Poly. Phys.* **2007**, *45*, 2729-2738.

22. Kim, J.K.; Jeong, W.-Y.; Son, J.-M.; Jeon, H.K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9161-9165.

23. Zhang, X.; Kim, J. K. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 499-504

24. Tomotika, S. *Proc. Roy. Soc. London A* **1934**, *A150*, 322-337.

25. Utracki, L. A.; Shi, Z. H. *Polym. Eng. Sci.* **1992**, *32*, 24, 1824-1833.

26. Mekhilef, N.; Favis, B. D.; Carreau, P. J. *J. Polym. Sci. B. Poly. Phys.* **1997**, *35*, 293-308.

27. Virgilio, N.; Desjardins, P.; Pépin, M.-F.; L'Espérance, G.; Favis, B.D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2368

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

29. J.S. Rowlinson and B. Widom *Molecular Theory of Capillarity*; Oxford University Press: Oxford, 1982, p 207.

30. Chaffin, K. A.; Knutsen, J. S.; Brant, P.; Bates, F. S. *Science* **2000**, *288*, 2187-2190.

31. Chaffin, K. A.; Bates, F. S.; Bryant, P.; Brown, G. M. *J. Poly. Sci. B.: Poly. Phys.* **2000**, *38*, 108-121.

32. Sauer, B. B.; Dee, G. T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2124-2126.

33. Anastasiadis, S. H.; Gancarz, I.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1988**, *21*, 2980-2987.

34. Cigana, P.; Favis, B. D.; Jerome, R. *J. Poly. Sci. B: Poly. Phys.* **1996**, *34*, 1691-1700.

35. Cigana, P.; Favis, B. D. *Polymer* **1998**, *39*, 3373-3378.

36. Macosko, C. W.; Guégan, P.; Khandpur, A.; Nakayama, A.; Marechal, P.; Inoue, T. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5590-5598.

37. Adedeji, A.; Lyu, S.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8663-8668.

38. Polizu, S.; Favis, B. D.; Vu-Khanh, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3448-3456.

39. Li, J.; Favis, B. D. *Polymer* **2002**, *43*, 4935-4945.

40. Pyun, A.; Bell, J. R.; Won, K. H.; Weon, B. M.; Seol, S. K.; Je, J. H.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2029-2035.

41. Omonov, T. S.; Harrats, C.; Groeninckx, G.; Moldenaers, P. *Polymer* **2007**, *48*, 5289-5302.

42. Yuan, Z.; Favis, B. D. *J. Poly. Sci. B : Poly. Phys.* **2006**, *44*, 711-721.

43. Galloway, J. A.; Jeon, H. K.; Bell, J. R.; Macosko, C. W. *Polymer* **2005**, *46*, 183-191.

44. Sarazin, P.; Favis, B. D. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1669-1679.

45. Lyu, S.; Jones, T. D.; Bates, F. S.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7845-7855.

46. Sundararaj, U.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2647-2657.

47. Böker, A.; He, J.; Emrick, T.; Russell, T. P. *Soft Matter* **2007**, *3*, 1231-1248.

48. Sacanna, S.; Kegel, W. K.; Philipse, A. P. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 158301.

49. Arditty, S.; Schmitt, V.; Lequeux, F.; Leal-Calderon, F. *Eur. Phys. J. B* **2005**, *44*, 381-393.

50. Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B.; Ananthapadmanabhan, K. P.; Lips, A. *Langmuir* **2005**, *21*, 50-63.

51. Arditty, S.; Whitby, C. P.; Binks, B. P.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F. *Eur. Phys. J. E* **2003**, *11*, 273-281.

52. Aveyard, R.; Binks, B. P.; Clint, J. H. *Adv. Coll. Int. Sci.* **2003**, *100-102*, 503-546.

53. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O. *Langmuir* **2000**, *16*, 8622-8631.

54. Whitesides, T. M.; Ross, D. S. *J. Coll. Int. Sci.* **1995**, *169*, 48-59.

55. Cates, M. E.; Clegg, P. S. *Soft Matter* **2008**, *4*, 2132-2138.

56. Stratford, K.; Adhikari, R.; Pagonabarraga, I.; Desplat J.-C.; Cates, M.E. *Science* **2005**, *309*, 2198-2201.

57. Vermant, J.; Cioccolo, G.; Golapan Nair, K.; Moldenaers, P. *Rheol. Acta* **2004**, *43*, 529-538.

58. Mironi-Harpaz, I.; Narkis, M. *J. Appl. Poly. Sci.* **2001**, *81*, 104-115.

59. Calberg, C.; Blacher, S.; Gubbels, F.; Brouers, F.; Deltour, R.; Jérôme, R. *J.Phys. D: Appl. Phys.* **1999**, *32*, 1517-1525.

60. Gubbels, F.; Blacher, S.; Vanlathem, E.; Jérôme, R,; Deltour, R.; Brouers, F.; Teyssie, P. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1559-1566.

# Chapitre 4 - Mesure in-situ de tensions interfaciales dans des mélanges ternaires et quaternaires d'homopolymères non miscibles ayant une microstructure de type mouillage partiel

## 4.1 Présentation du deuxième article

Soumis à *Macromolecules* le 14 mars 2009

Auteurs : Nick Virgilio, Patrick Desjardins, Gilles L'Espérance et Basil D. Favis

Le deuxième article de cette thèse montre en premier lieu que la morphologie de type mouillage partiel n'est pas une exception dans les mélanges ternaires. Au contraire, elle semble relativement fréquente, étant donné son observation dans quatre combinaisons ternaires formées de matériaux relativement communs.

Suite à ces observations, une méthode expérimentale pour mesurer les rapports des tensions interfaciales directement dans les mélanges ternaires préparés par voie fondue a été développée. Cette technique combine la méthode du triangle de Neumann, la microscopie à force atomique et la préparation des échantillons au faisceau ionique focalisé. Les résultats sont généralement comparables à ceux obtenus avec la méthode classique du fil cassant. De plus, cette nouvelle approche a été utilisée pour mesurer une tension PS/HDPE modifiée avec un copolymère SEB dans un mélange ternaire compatibilisé PS/PP/HDPE, en relation avec l'aire interfaciale apparente du copolymère à l'interface modifée. Ce dernier résultat est important, puisqu'il est encore difficile d'obtenir simultanément des informations sur la modification de la tension interfaciale et sur la concentration du copolymère à l'interface.

Finalement, un nouveau type de microstructure a été mis en évidence dans un mélange quaternaire PMMA/PP/PS/HDPE modifié avec un copolymère dibloc PE-b-PMMA. Elle se présente sous la forme de gouttes composites asymétriques PS/PMMA localisées à l'interface d'un système co-continu PP/HDPE. Les gouttes sont formées de deux hémisphères distinctes de PS et de PMMA, qui sont respectivement en contact avec la phase PP et la phase HDPE, ce qui mène à la formation d'une ligne de contact commune entre les quatre phases, un phénomène encore non répertorié expérimentalement dans les mélanges de polymères polyphasés. Ces gouttes composites PS/PMMA sont apparentées à la classe des particules de Janus, que l'on rencontre notamment dans le domaine des colloïdes asymétriques.

Les contributions scientifiques de ce travail sont :

1- Mise en évidence du phénomène de mouillage partiel dans les mélanges de polymères ternaires non miscibles PS/PP/HDPE, PS/PCL/EPDM, PLLA/PCL/PS et PMMA/PS/PP;

2- Développement d'une méthode pour mesurer les rapports des tensions interfaciales directement dans des mélanges ternaires de polymères non miscibles préparés par voie fondue, en combinant la méthode du triangle de Neumann, la microscopie à force atomique et à une préparation au faisceau ionique focalisé;

3- Mesure d'une tension interfaciale PS/HDPE modifiée avec un copolymère SEB dans un mélange ternaire PS/PP/HDPE préparé par voie fondue, en relation avec l'aire apparente du copolymère à l'interface modifiée;

4- Développement d'un nouveau type de microstructure dans des mélanges quaternaires PMMA/PP/PS/HDPE, qui montrent la formation de gouttes composites asymétriques PS/PMMA à l'interface PP/HDPE, ces gouttes étant

composées de deux hémisphères de PS et de PMMA en contact respectivement avec le PP et le HDPE.

## 4.2 In-situ measure of interfacial tensions in ternary and quaternary immiscible polymer blends demonstrating partial wetting.

### 4.2.1 Abstract

This paper reports for the first time on the use of the Neumann triangle method and the Laplace equation, combined with a focused ion beam sample preparation and atomic force microscopy, to measure interfacial tension ratios in partially wetted ternary and quaternary immiscible polymer blends prepared by melt processing. It is shown that PS/PP/HDPE, PS/PCL/PP, PLLA/PCL/PS and PMMA/PS/PP blend systems all display a partial wetting morphology and that the interfacial tension ratios obtained by this new approach compare well with results obtained by the classical breaking thread method. When 1% of an SEB diblock copolymer is added to the PS/HDPE system, the Neumann triangle method demonstrates that the interfacial tension decreases from $4.2 \pm 0.6$ mN/m to $3.3 \pm 0.4$ mN/m. An apparent areal density of $0.19 \pm 0.07$ molecule/nm$^2$ of copolymer at the PS/HDPE interface is estimated. In the case of quaternary blends, we report on the formation of a novel and spectacular type of morphology in a PMMA/PP/PS/HDPE blend modified with a PE-b-PMMA diblock copolymer, in which a 4-phase line of contact is observed. The morphology presents itself as a co-continuous PP/HDPE blend with PMMA/PS composite droplets displaying a side by side structure, similar to Janus droplets, located at the PP/HDPE interface. The PS hemisphere is located on the PP side of the interface and the PMMA hemisphere on the HDPE side. Using the Neumann method, we calculate a decrease of the PMMA/HDPE interfacial tension from $8.6 \pm 0.9$ mN/m to $3.7 \pm 0.9$ mN/m after the addition of the PE-b-PMMA diblock copolymer, for an apparent areal density of $0.30 \pm 0.08$ copolymer molecule/nm$^2$. A value of $4.1 \pm 1.2$ mN/m is obtained using the Laplace equation. This work is important since it allows the measurement, for the first time, of the interfacial tension of a blend system examined in-situ after melt processing.

### 4.2.2 Introduction

The controlled formation of complex microstructured multiphase materials is an important area of research in advanced materials science [1-4]. In immiscible multiphase polymer blends prepared by melt processing, morphology development is in part controlled by the interfacial properties between the phases, and more specifically by the interfacial tensions between the components. Although there are a good number of methods available to measure the interfacial tension between two immiscible homopolymers [5, 6], virtually all of these techniques require a dedicated ex-situ experimental setup. No work to date has measured the interfacial tension in-situ in polymer blend systems after melt mixing. Finally, the effect of interfacial modification on complex morphology formation has only been marginally addressed in the literature to date [7-11].

Ternary immiscible homopolymer blends have a definite potential to address these issues. The relative positions of the A, B and C phases can be predicted by using a set of three spreading coefficients [12-15] :

$$\lambda_{ABC} = \gamma_{AC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{BC}) \qquad \text{Equation 1a}$$

$$\lambda_{ACB} = \gamma_{AB} - (\gamma_{AC} + \gamma_{BC}) \qquad \text{Equation 1b}$$

$$\lambda_{BAC} = \gamma_{BC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{AC}) \qquad \text{Equation 1c}$$

The $\lambda$'s are the spreading coefficients and the $\gamma$'s are the interfacial tensions between the different phases. Each spreading coefficient gives the tendency of one phase to spread and form a continuous layer at the interface of the other two. For example, $\lambda_{ABC}$ gives the tendency of phase B to spread and form a layer at the interface of phases A and C. The two other coefficients correspond to the two complementary cases. If phase B

spreads between A and C, the corresponding spreading coefficient will be positive, while the other two will be negative. It is said that phase B completely wets the AC interface. Following this analysis, four types of microstructures can result and each is characterized by the signs of the spreading coefficients. Figure 4-1a to c show the three possible morphologies corresponding to complete wetting, with the signs of the spreading coefficients. In each case, the spreading coefficient related to the polymer forming the interfacial layer is positive, while the other two are negative. The fourth possible morphology appears when the three spreading coefficients are negative. In that case, none of the three polymers spreads and forms a complete layer at the interface of the other two. Instead, all three polymers meet along a common line of contact, called the 3-phase line, and each polymer phase is adjacent to the other two, resulting in a partial wetting type of morphology, as shown in Figure 4-1d.

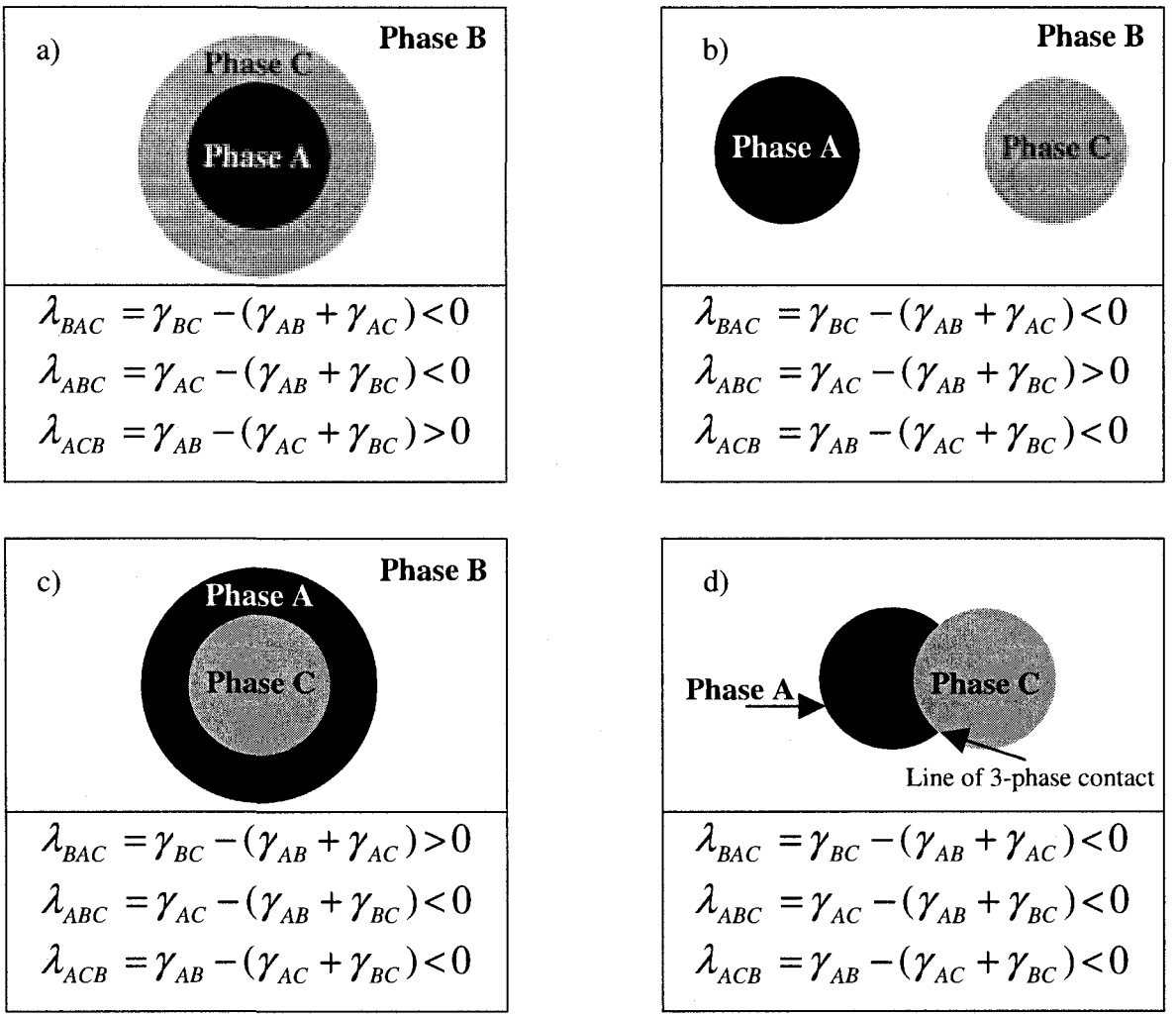



Figure 4-1. Possible morphologies in a ternary system composed of two minor phases A and C (in black and grey) and one major phase B (white), as predicted by the spreading coefficients. From a) to c), morphologies displaying complete wetting, in which phases C, B and A respectively wet the AB, AC and BC interfaces. In d), morphology displaying partial wetting, in which none of the phases locates between the other two, resulting in a 3-phase line of contact [14].

Torza and Mason [14, 15] have calculated the equilibrium geometry of contact between three immiscible phases displaying partial wetting when the effect of the 3-phase line of tension is negligible (Figure 4-2).

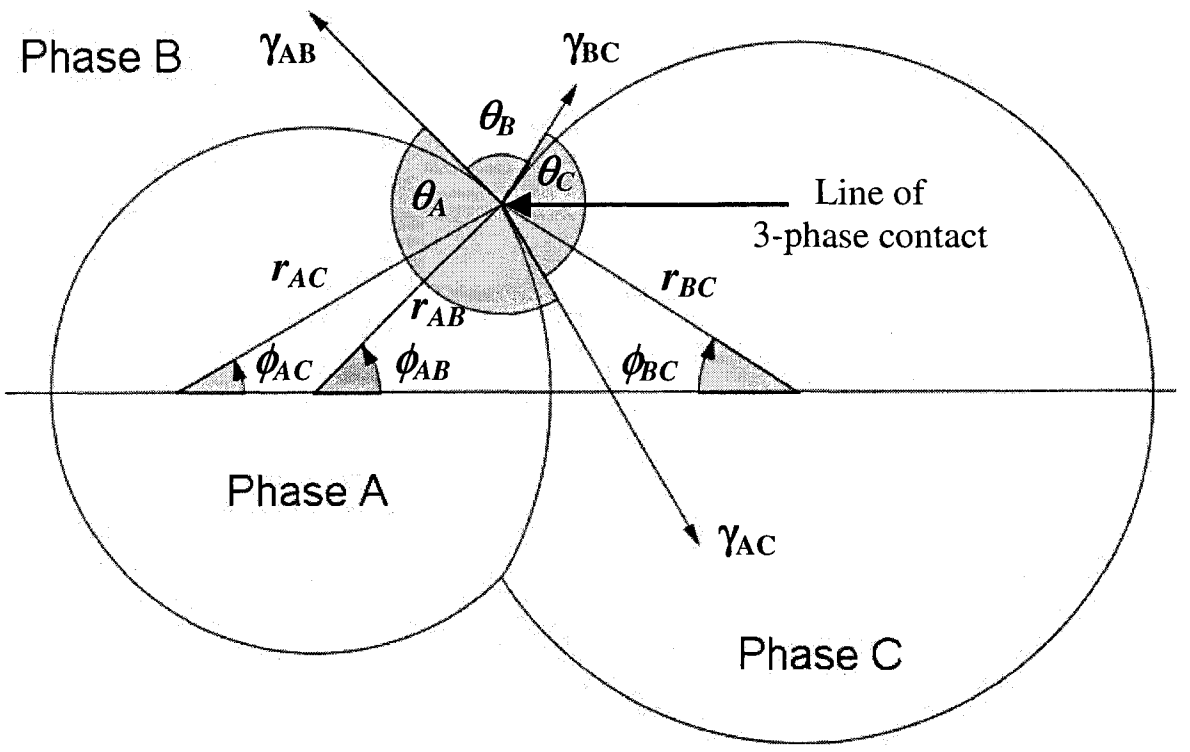



Figure 4-2. Geometrical parameters of a ternary blend displaying partial wetting [14]. $\theta_A$, $\theta_B$ and $\theta_C$ are the contact angles between the phases at the line of 3-phase contact and $\gamma_{AB}$, $\gamma_{AC}$ and $\gamma_{BC}$ are the three interfacial tensions.

For this type of microstructure, the equilibrium is reached when both the Laplace and the Neumann equations are satisfied [14-18]. The Laplace equation relates the pressure difference across a curved interface to the interfacial tension and the curvature of the interface. For partial wetting, three Laplace equations have to be satisfied, since there are three distinct interfaces AB, AC and BC :

$$p_A - p_B = \frac{2\gamma_{AB}}{r_{AB}} \qquad \text{Equation 2a}$$

$$p_A - p_C = \frac{2\gamma_{AC}}{r_{AC}} \qquad \text{Equation 2b}$$

$$p_C - p_B = \frac{2\gamma_{BC}}{r_{BC}} \qquad \text{Equation 2c}$$

where $p_A$, $p_B$ and $p_C$ are the internal bulk pressures of the homopolymer phases and $r_{AB}$, $r_{AC}$ and $r_{BC}$ are the radius of curvature of the corresponding interfaces. Furthermore, the three interfacial tensions act along the line of 3-phase contact in a common plane perpendicular to it. The equilibrium along the line is reached when the vector sum of the three interfacial tensions is equal to zero :

$$\vec{\gamma}_{AB} + \vec{\gamma}_{AC} + \vec{\gamma}_{BC} = \vec{0} \qquad \text{Equation 3}$$

This equation corresponds to the simplified form of the Neumann triangle relation [16-19]. At equilibrium, the three tensions (or phases) define three contact angles $\theta_i$. By measuring the contact angles, it is possible to calculate the three interfacial tension ratios $\Gamma_A$ , $\Gamma_B$ and $\Gamma_C$ between the components [19]:

$$\Gamma_A = \frac{\gamma_{AC}}{\gamma_{AB}} = \frac{\sin\theta_B}{\sin\theta_C} \qquad \text{Equation 4a}$$

$$\Gamma_B = \frac{\gamma_{BC}}{\gamma_{AB}} = \frac{\sin\theta_A}{\sin\theta_C} \qquad \text{Equation 4b}$$

$$\Gamma_C = \frac{\gamma_{BC}}{\gamma_{AC}} = \frac{\sin\theta_A}{\sin\theta_B} \qquad \text{Equation 4c}$$

In a ternary blend, each material is assigned a $\Gamma$ value and a contact angle $\theta$. Note that $\Gamma_C$ can also be calculated by combining $\Gamma_A$ and $\Gamma_B$. Finally, knowing the value of one interfacial tension, it is possible to calculate the values of the other two. In summary, in order to be able to use the Neumann triangle method, a ternary blend must display at equilibrium a partial wetting type of morphology in which a 3-phase line of contact is formed. Such morphologies are predicted when all three spreading coefficients are negative.

Although complete wetting has been reported in a certain number of papers [10, 11, 20-24], very few have reported partial wetting in ternary polymer blends [7, 9, 25]. In a recently submitted paper [26], we showed that PS/PP/HDPE ternary blends are a partial wetting type of system, and that it is possible to control this complete/partial wetting behaviour by the addition of a suitably chosen interfacial agent. This led to the formation of a striking new type of morphology in which the PS droplets are exclusively located at the HDPE/PP interface, forming a very dense array similar to a Pickering emulsion or a bijel. Horiuchi et al. [9] observed partial wetting in ternary polymer blends of polyamide-6/polycarbonate/polystyrene (PA6/PC/PS) and polyamide-6/polycarbonate/styrene-(ethylene-butylene)-styrene triblock copolymer (PA6/PC/SEBS). They induced a morphological transition from partial to complete wetting by using PS and SEBS grafted with maleic anhydride (PS-g-MA and SEBS-g-MA). By reacting at the interface with the PA6, a copolymer was formed, lowering the PS/PA6 or SEBS/PA6 interfacial tension and inducing the complete encapsulation of PC by PS or SEBS.

In addition, a few papers have used the Neumann triangle method to measure interfacial tensions between different polymer pairs. This work was not carried out on dispersed

melt processed materials, but rather on prepared layered samples. Hyun et al. [27], Kim et al. [28] and Zhang et al. [29] have measured interfacial tensions in ternary combinations of polypropylene/polystyrene/poly(methyl methacrylate) (PP/PS/PMMA) and polystyrene/poly(butylene terephthalate)/poly(methyl methacrylate) (PS/PBT/PMMA) with and without the addition of a small amount of poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (PS-GMA). For this last case, the PS-GMA reacts with the PBT to form a PBT-graft-PS copolymer, lowering the PS-PBT interfacial tension. This modification significantly changed the contact angles between the phases, confirming the sensitivity of the Neumann triangle method to measure variations of the interfacial tensions.

The objectives of this paper are to investigate the applicability of the Neumann triangle method and Laplace equation, combined with a focused ion beam sample preparation and atomic force microscopy analysis [30], in measuring in-situ interfacial tension ratios in ternary and quaternary immiscible homopolymer blends demonstrating partial wetting and prepared by melt processing. The effect of an interfacial modifier on the interfacial tension ratios will also be considered.

### 4.2.3 Experimental procedures

#### 4.2.3.1 Materials

Seven homopolymers and two diblock copolymers were used. A barefoot resin of high-density polyethylene, HDPE 3000, was supplied by Petromont. Polypropylene PP PD702 was obtained from Basell and polystyrene PS 615APR from Americas Styrenics. Poly(methyl methacrylate) 200336 (PMMA1) was supplied by Aldrich and used for the prepared blends, while PMMA IRD-2 (PMMA2) was from Rohm and Haas and was used for the breaking thread measurements. Poly(ε-caprolactone) (PCL) 6800 and a poly(L-lactide) (PLLA) were from Solvay-Interox and Boehringer-Ingelheim, respectively. SEB CAP4741, a commercial 1,4-hydrogenated styrene-*block*-(ethylene-butylene) diblock copolymer, was supplied by Shell. Finally, a diblock copolymer of 1,4-hydrogenated (ethylene-butylene)-*block*-methyl methacrylate (PE-b-PMMA) was synthesized by Polymer Source, Inc. The materials characteristics are listed in Table 4-1.

#### 4.2.3.2 Rheology

The rheological characterization of the homopolymers was performed using a SR-5000 constant stress rheometer from *TA Instruments*. All the experiments were performed using an oscillatory mode. A parallel plate geometry with a gap of 1.0 mm under a nitrogen atmosphere was employed. The stability of the pure materials was measured at 1 Hz and 200°C. Stress sweeps were performed to identify the region of linear viscoelasticity of the materials. Frequency sweeps were used to obtain the zero-shear viscosity of the pure homopolymers, which has been approximated using the modulus of the complex viscosity at low frequencies when the plateau value was reached. In all cases, the loss angles were sufficiently near 90° to consider the homopolymers as non-elastic Newtonian fluids. The rheological properties are reported in Table 4-1.

Table 4-1. Materials characteristics

| Polymers | $M_n \times 10^{-3}$a (g/mol) | Melt Index[a] (g/10min) (ASTM) | $\eta^* \times 10^{-3}$ (Pa.s) at 200°C and 25 $s^{-1}$ | $\eta_0 \times 10^{-3}$ (Pa.s) at 200°C |
|---|---|---|---|---|
| HDPE | - | 8.1 | 0.42 | 1.1 |
| PP | 89 | 35.0 | 0.27 | 0.71 |
| PS | 95 ($M_w$) | 14.0 | 0.49 | 4.04 |
| PMMA 1[b] | 7.8 | - | - | - |
| PMMA 2[b] | 46.8 | 5.5 | 7.0 | 35.8 |
| PLLA[c] | - | - | 5.0 | 20 |
| PCL | 69 | 3.0 | 1.0 | 1.1 |
| SEB | 21.0-b-46.0 | - | - | - |
| PE-b-PMMA | 21.0-b-24.0 | - | - | - |

[a] Obtained from suppliers

[b] Ref. [21, 22], $M_n$ determined by GPC

[c] Ref. [51]

#### 4.2.3.3 Blend preparation and annealing

The blends and the volume fractions of each constituent are listed in Table 2. Blends 1, 2 and 4 were prepared in a Plasti-Corder Digi-System internal mixer from C.W. Brabender Instruments Inc. at 200°C and 50 RPM for 8 minutes under a constant nitrogen flow. The PLLA/PCL/PS blend (blend 3) was mixed for 7 minutes.

The PS/PP/HDPE blend modified with 1% SEB copolymer (based on PS content, blend 5) was prepared in two steps to maximize the migration of the SEB copolymer to the HDPE/PS interface. Pure PS was initially blended with 1% SEB based on the PS volume content at 180°C and 50 RPM for 5 minutes under a constant nitrogen flow and then quenched in cold water. The ternary blend was subsequently prepared with the

required amount of PS+SEB, at 200°C and 50 RPM for 8 minutes under a constant nitrogen flow.

Blend 6 was also prepared in two steps to optimize the diffusion of the PE-b-PMMA diblock copolymer to the PMMA1/HDPE interface. First, the PMMA1 and the PE-b-PMMA copolymer were dissolved in toluene for a week to initially disperse the copolymer in the PMMA1. The solvent was afterwards evaporated and the binary solution was dried for two weeks in an oven at 50°C under vacuum. Blend 6 was then prepared at 200°C and 50 RPM for 8 minutes under nitrogen flow. A small amount (0.2% wt.) of Irganox B-225 from Ciba-Geigy was added to the blends in order to prevent thermal degradation.

After melt processing, the blends were first quenched in cold water to freeze-in the morphology and then annealed at 200°C for 5 minutes (blend 3) or 30 minutes (for the others). They were finally plunged into cold water again to freeze-in the morphology.

Table 4-2 Ternary blends and their compositions

| Blend | Polymer A Composition (%vol) | Polymer B Composition (%vol) | Polymer C Composition (%vol) | Polymer D Composition (%vol) | Polymer E Composition (%vol) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | PS<br>10 | PP<br>45 | HDPE<br>45 | - | - |
| 2 | PS<br>4 | PCL<br>53 | PP<br>43 | - | - |
| 3 | PLLA<br>10 | PCL<br>45 | PS<br>45 | - | - |
| 4 | PMMA<br>5 | PP<br>45 | PS<br>5 | HDPE<br>45 | - |
| 5 | PS<br>10 | PP<br>45 | HDPE<br>45 | SEB<br>1g/100ml PS | - |
| 6a<br>6b | PMMA<br>5<br>2.5 | PP<br>45<br>45 | PS<br>5<br>7.5 | HDPE<br>45<br>45 | PE-b-PMMA<br>2g/100ml<br>PMMA |

#### 4.2.3.4 Breaking thread for interfacial tension measurement

In order to obtain a reference value of interfacial tension, all binary blend permutations were measured using the breaking thread method (BT) [31, 32], except when specified. For the $\gamma_{PS/HDPE}$, $\gamma_{PS/PP}$ and $\gamma_{PS/PCL}$ interfacial tension measurements, PS threads with diameters ranging from 30-60 μm were first annealed at 120°C for 24 hours under vacuum to remove the residual stress. They were subsequently sandwiched between HDPE, PP or PCL films respectively. For the $\gamma_{PP/HDPE}$ interfacial tension measurement, PP threads were sandwiched between HDPE films. For the $\gamma_{PMMA2/PP}$ tension, PMMA2 threads with diameters ranging from 30-60 μm were first annealed at 100°C under vacuum to remove the residual stress and were then sandwiched between PP films. Finally, $\gamma_{PCL/PP}$ was measured by sandwiching PP fibers between PCL films. Measurements were performed at 200°C using an Optiphot-2 microscope from Nikon and a Mettler FP-82HT hot-stage connected to a Mettler FP-90 central processor. Digital images were captured and analyzed using Streampix v.III and Visilog v.6.3 software applications, provided by Norpix. The interfacial tensions are obtained by using the following equation :

$$q = \frac{\gamma \Omega}{\eta_m D_0} \qquad \text{Equation 5}$$

The interfacial tensions $\gamma$ are obtained from the slopes $q$ of the data shown on Figure 3. $\Omega$ is a tabulated function, $\eta_m$ is the viscosity of the polymer films used for the experiment and $D_0$ is the initial fiber diameter. Relative distortion amplitudes $\alpha/\alpha_0$ of the fibers, where $\alpha_0$ is the distortion amplitude $(D_{max} - D_{min})_{t=t0}$ at the beginning of the measurements and $\alpha$ is the distortion amplitude $(D_{max} - D_{min})_t$ at time $t$, are shown in Figure 4-3 for some homopolymer pairs. Between four and ten measurements were obtained for each tension, except for the $\gamma_{PP/HDPE}$ tension for which only two were considered reliable. The polymers were initially blended with Irganox B-225 (0.2% wt.)

to prevent thermal degradation during the experiment. The average interfacial tensions and standard deviations $\sigma$, along with the number of measurements N, are reported in Table 4-3, and their relative magnitudes are generally comparable with other reported results when available [7, 8, 10, 11, 21-23, 33, 34], except for the PS/PCL tension [35]. The spreading coefficient values for each blend are reported in Table 4-4.

Table 4-3. Interfacial tensions obtained by the breaking thread method

| Polymer pairs | Number of measurements N | Interfacial tensions $\gamma$ (mN/m) |
|---|---|---|
| PS/HDPE | 5 | $4.9 \pm 0.6$ |
| PS/PP | 5 | $3.5 \pm 0.2$ |
| PP/HDPE | 2 | $1.9 \pm 0.5$ |
| PMMA/HDPE | - | $8.6 \pm 0.9$[a] |
| PMMA/PP | 4 | $5.7 \pm 1.0$ |
| PMMA/PS | - | $2.4 \pm 0.3$[a] |
| PCL/PP | 12 | $5.8 \pm 1.0$ |
| PS/PCL | 7 | $2.4 \pm 0.6$ |
| PLLA/PS | - | $5.8 \pm 0.6$[b] |
| PLLA/PCL | - | Not measured due to degradation issue |

[a] From Ref. [21]

[b] Average from references [51] and [52]

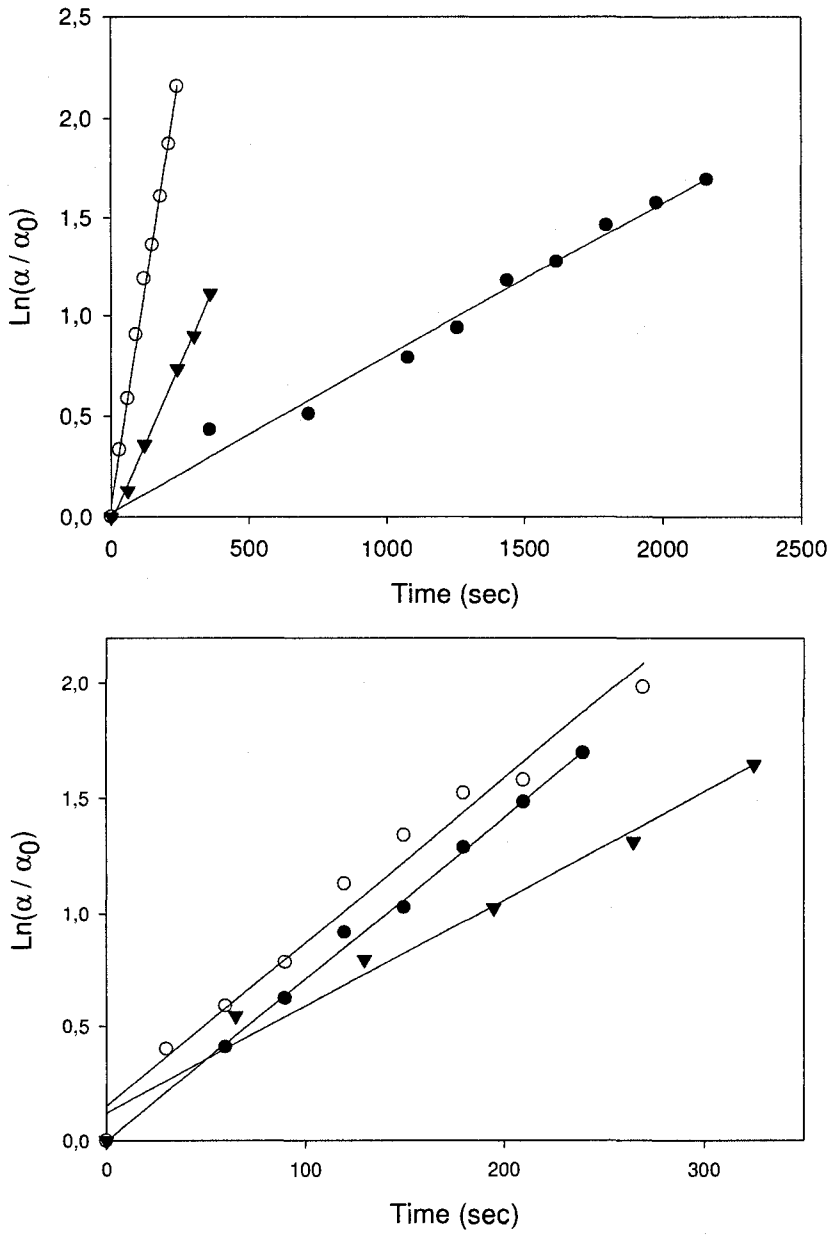



Figure 4-3. Typical examples of breaking thread results used to calculate the interfacial tensions for a) PMMA2/PP, PCL/PP and PS/PCL pairs and b) PS/HDPE, PS/PP and PP/HDPE pairs.

Table 4-4. Spreading coefficients based on the breaking thread measurements

| Ternary polymer blend | Spreading coefficients $\lambda$ (mN/m) (based on breaking thread) | | |
|---|---|---|---|
| PS/PP/HDPE | $\lambda_{HDPE/PS/PP}$ | -6.5 ± 1.3 | Partial wetting |
| | $\lambda_{HDPE/PP/PS}$ | -0.5 ± 1.3 | |
| | $\lambda_{PP/HDPE/PS}$ | -3.3 ± 1.3 | |
| PS/PCL/PP | $\lambda_{PP/PS/PCL}$ | -0.1 ± 1.8 | Partial wetting |
| | $\lambda_{PP/PCL/PS}$ | -4.7 ± 1.8 | |
| | $\lambda_{PCL/PP/PS}$ | -6.3 ± 1.8 | |
| PMMA/PP/PS | $\lambda_{PP/PMMA/PS}$ | -4.6 ± 1.5 | Partial wetting |
| | $\lambda_{PP/PS/PMMA}$ | -0.2 ± 1.5 | |
| | $\lambda_{PS/PP/PMMA}$ | -6.8 ± 1.5 | |
| HDPE/PS/PMMA | $\lambda_{HDPE/PMMA/PS}$ | -6.1 ± 1.8 | Complete wetting PS spreads between HDPE and PMMA |
| | $\lambda_{HDPE/PS/PMMA}$ | 1.3 ± 1.8 | |
| | $\lambda_{PS/HDPE/PMMA}$ | -11.1 ± 1.8 | |
| PMMA/PP/HDPE | $\lambda_{HDPE/PMMA/PP}$ | -11.5 ± 2.1 | Complete wetting PP spreads between HDPE and PMMA |
| | $\lambda_{HDPE/PP/PMMA}$ | 1.9 ± 2.1 | |
| | $\lambda_{PMMA/HDPE/PP}$ | -5.7 ± 2.1 | |

Note : the coefficients in grey indicate that complete wetting is expected in these ternary systems.

### 4.2.4 Scanning electron microscope observations

Samples were initially cryogenically microtomed using a Leica RM2165 microtome equipped with a LN21 cooling system. For SEM observations, the PS phase was subsequently extracted at room temperature for three days using cyclohexane as a selective solvent and then dried for 2 days at 60°C under vacuum in an oven. The

samples were then plasma coated with a gold-paladium layer. SEM observations were conducted using a JEOL JSM 840 scanning electron microscope operated at 10 kV and $6x10^{-11}$ A.

#### 4.2.4.1 Focused ion beam sample preparation and atomic force microscopy analysis

The combination of focused ion beam (FIB) and AFM has been shown in a previous paper [30] to result in an outstanding contrast between the phases for morphology analysis. Samples for the focused ion beam (FIB) preparation were first cryogenically microtomed. A gold-paladium layer was then deposited on the samples by plasma coating and, finally, the surface of the specimens was smoothed with the focused ion beam. The FIB surface etching was performed using a Hitachi 2000A $Ga^+$ focused ion beam operated at 30 keV and 3 nA, with an etching window of 120x10 $\mu m^2$ and a dwelling time of 3 μsec. The etched surface was then analyzed with an AFM in tapping mode using a Dimension 3100 scanning probe microscope from Veeco Instruments equipped with a Nanoscope IVa control module. Tips model PPP-NCH-W from Nanosensors, with a resonance frequency of 204-497 kHz, a force constant of 10-130 N/m, length and width of 125 ± 10 μm and 30 ± 7.5 μm, tip height of 10-15 μm and radius < 10 nm were used. Topographic (height) images were subsequently treated with the AFM software to remove the effects caused by inclination of the samples and the curtain effect produced by FIB surface preparation.

#### 4.2.4.2 The Neumann triangle method for interfacial tension analysis

##### *4.2.4.2.1 Method*

The Neumann triangle method (NT) was applied on the FIB-AFM images. This approach will be designated as the FIB-AFM-NT method or NT method. For each blend, the homopolymers used for the Neumann triangle analysis are identified by the letters A,

B and C (Table 4-2). For example, in blend 1 (PS/PP/HDPE), A = PS, B = PP and C = HDPE. The contact angles are $\theta_A = \theta_{PS}$, $\theta_B = \theta_{PP}$ and $\theta_C = \theta_{HDPE}$. The interfacial tension ratios are $\Gamma_A = \Gamma_{PS}$, $\Gamma_B = \Gamma_{PP}$ and $\Gamma_C = \Gamma_{HDPE}$ (Equations 4a-c), while the absolute interfacial tensions are $\gamma_{AB} = \gamma_{PS/PP}$, $\gamma_{AC} = \gamma_{PS/HDPE}$ and $\gamma_{BC} = \gamma_{PP/HDPE}$. A similar identification procedure is used for the other blends.

Figure 4-2 shows the geometric construction used to calculate the contact angles and the interfacial tensions ratios [14]. The AB, AC and BC interfaces are first completed to full circles, and their origins are joined by a common segment defining the symmetrical axis of rotation. Following this, the origin of each circle is joined to the line of 3-phase contact by the radius of curvature $r_{AB}$, $r_{AC}$ and $r_{BC}$. The angles $\phi_{AB}$, $\phi_{AC}$ and $\phi_{BC}$ are comprised by the axis of symmetry and the radius of curvature joining the circles' origins to the 3-phase line of contact. The contact angles $\theta_A$, $\theta_B$ and $\theta_C$ are calculated using the following equations:

$$\theta_A = \phi_{AC} + \pi - \phi_{AB} \qquad \text{Equation 6a}$$

$$\theta_B = \phi_{AB} + \phi_{BC} \qquad \text{Equation 6b}$$

$$\theta_C = \pi - \phi_{AC} - \phi_{BC} \qquad \text{Equation 6c}$$

This approach was used because of the difficulty in directly tracing tangent lines at the 3-phase line of contact. Finally, knowing the $\theta_i$ angles, the interfacial tension ratios $\Gamma_i$ were calculated using Equations 4a-c. Note that $\phi_{BC}$ tends to zero and $r_{BC}$ tends to infinity when phase C changes from a minor to a major phase, and Equations 6a-c can then be simplified. This simplification has been used for blends 1, 3, 5 and 6. More details concerning the geometrical analysis are given in ref. [14].

The number of measurements N, the average contact angles and the associated standard deviations are given in Table 4-5 for each blend. The average interfacial tension ratios and the associated standard deviations are reported in Table 4-6. Finally, the ratios calculated with the breaking thread measurements are also reported in Table 4-6 for comparison purposes.

#### *4.2.4.2.2 Sensitivity analysis of the NT method*

A sensitivity analysis for the FIB-AFM-NT method was conducted in order to verify how much $\Gamma$ varies for a small variation of $\theta$. The first partial derivatives of each interfacial tension ratio $\Gamma_k(\theta_i,\theta_j)$ (Equations 4a-c) were calculated for each blend. They are :

$$\frac{\partial \Gamma_k}{\partial \theta_i} = \frac{\cos\theta_i \ \Delta\theta_i}{\sin\theta_j} \qquad \text{Equation 7a}$$

$$\frac{\partial \Gamma_k}{\partial \theta_j} = \frac{-\cos\theta_j \ \sin\theta_i \ \Delta\theta_j}{(\sin\theta_j)^2} \qquad \text{Equation 7b}$$

The sensitivity is calculated by using the quadrature of the two partial derivatives with the standard deviations $\Delta\theta_i$ and $\Delta\theta_j$ on the average experimental contact angles. In most cases, the calculated sensitivities are similar to the reported experimental errors on $\Gamma_k$, which means that we are not measuring more precisely than experimentally possible. As expected, $\Gamma$ varies rapidly when a contact angle is either near 0° or 180°. These tendencies are representative of the results presented in Tables 5 and 6.

#### *4.2.4.2.3 Contact angle values when the 3-phase contact line is cut non-perpendicularly*

During the FIB milling step, the line of 3-phase contact is not necessarily cut perpendicularly and the measured contact angles are not the real ones, but apparent ones. An initial verification of this effect on the average $\Gamma$ values was done by conducting a simple simulation with a system geometrically similar to blend 1, with a droplet of phase A at a planar BC interface. Initial values were assigned to the three interfacial tensions (similar to the experimental ones obtained for blend 1, with $\gamma_{AC} = 4.2$, $\gamma_{AB} = 3.5$ and $\gamma_{BC} = 1.1$ mN/m) and the three real contact angles and interfacial tension ratios for the simulated system were calculated [14].

Following this, the simulated droplet was cut 67 times at different positions along the line of contact with varying orientations in order to calculate the average apparent contact angles and interfacial tension ratios. This was done by using a combination of geometry and differential calculus. The results suggest that a sufficient number of experimental measurements will yield average values close enough to the true interfacial tension ratios, with a 5% to 15% difference (calculated for a situation similar to blend 1) between them. Furthermore, the standard deviations on the average $\theta$ and $\Gamma$ values calculated with the 67 simulated cuts compare very well with the experimental standard deviations obtained for blend 1, indicating that the distributions around the average values come principally from this non-perpendicular cutting effect. More details on these results are given elsewhere [36].

### 4.2.5 Results and discussion

#### 4.2.5.1 Morphology after quiescent annealing

Figure 4-4 shows the morphology of blends 1 to 4 after melt processing and 30 minutes of quiescent annealing time. As reported in a recent paper from this group [26],

PS/PP/HDPE ternary blends display a partial wetting type of morphology with a 3-phase line of contact (Figure 4-4a). At a 10/45/45 %vol. composition, the resulting morphology consists of PS droplets located at the HDPE/PP interface with a fraction remaining in the PP phase. The location of the PS droplets at the PP/HDPE interface is predicted by the three negative spreading coefficients (Table 4-4), and their affinity for the PP side of the PP/HDPE interface is expected since the PS/PP interfacial tension is lower than the PS/HDPE one. Furthermore, it is relevant to note that the spreading coefficient $\lambda_{HDPE/PP/PS}$ is only slightly negative. This may explain why PS droplets are also observed in the PP phase, since viscoelastic forces might be strong enough in that case to pull PS droplets into the PP phase during the melt processing step.

A similar result is obtained for the PS/PCL/PP 4/53/43 blend (blend 2, Table 4-4b). PS droplets are observed at the PCL/PP interface, as predicted by the corresponding spreading coefficients (Table 4-4). PLLA droplets are observed at the PCL/PS interface in the PLLA/PCL/PS 10/45/45 blend (blend 3, Figure 4-4c). The spreading coefficients could not be calculated in this latter case since there was no available data on the PLLA/PCL interfacial tension. However, it is reasonable to assume that this tension is relatively low. Sarazin et al. [37] have shown that PCL forms submicron droplets in a PLA matrix, an indication of low interfacial tension.

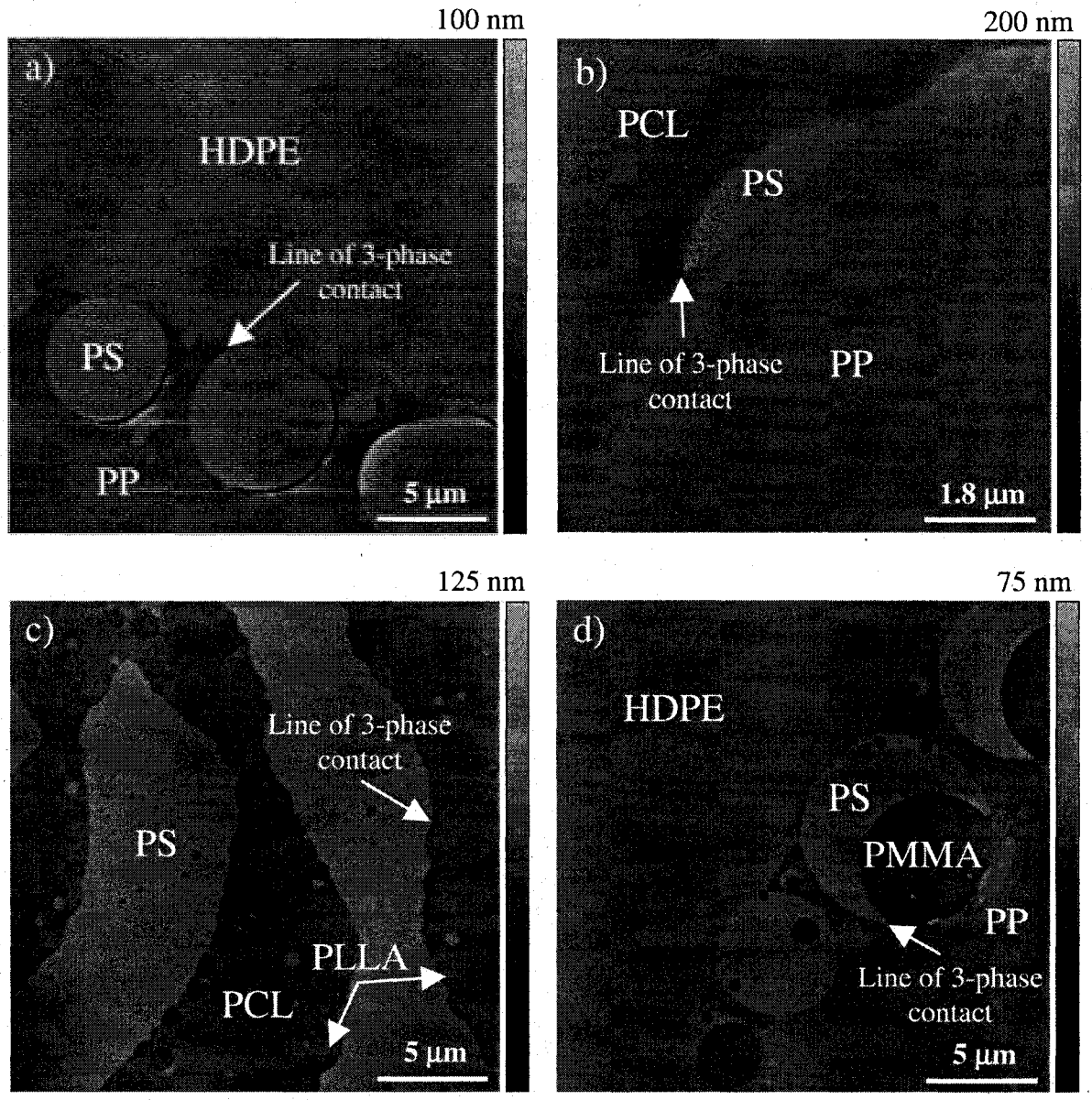



Figure 4-4. FIB-AFM topographical images of blends 1 to 4 displaying partial wetting between the components; a) PS/PP/HDPE (blend 1), b) PS/PCL/PP (blend 2), c) PLLA/PCL/PS (blend 3), d) PMMA/PP/PS/HDPE (blend 4).

For the quaternary blend PMMA/PP/PS/HDPE (blend 4, Figure 4-4d), the analysis is more delicate, since one set of three spreading coefficients is not enough to predict the resulting morphology. However, we can analyze the spreading coefficients of the four different ternary combinations in order to understand the formation of the microstructure (Table 4-4). The analysis of ternary HDPE/PS/PMMA blends has shown that complete wetting is theoretically predicted and experimentally observed, with the PS spreading at the HDPE/PMMA interface [10, 21, 22]. PMMA is then completely separated from the HDPE, as the schematics of Figure 1-1a and c illustrate. The spreading coefficients for the PMMA/PP/PS blend predict a partial wetting type of morphology. As a result, the minor phases of PS and PMMA dispersed in PP should give composite droplets of PS and PMMA, but with the two minor phases in contact with each other and the PP phase along a common line of contact, as the schematic of Figure 1d illustrates. For the PS/PP/HDPE combination, the PS is in contact with both the HDPE and the PP, as in blend 1, and as predicted by the corresponding spreading coefficients. Finally, for the PMMA/PP/HDPE ternary system, $\lambda_{HDPE/PP/PMMA}$ is positive, which means that the PMMA should be completely separated from the HDPE by the PP phase. The FIB-AFM image of Figure 4-4d shows that all these tendencies are respected. The PMMA phase is completely separated from the HDPE, and is in contact with the PS and the PP along a common line. In this case, the four sets of spreading coefficients support each other and seem to drive the morphology towards a unique equilibrium state. However, it is quite possible that other quaternary combinations could present conflicting sets of spreading coefficients, which would then result in more than one possible equilibrium morphological state. Furthermore, more complex morphologies, not predicted by the spreading coefficients, can arise in quaternary blends such as the formation of a 4-phase line of contact, as shown in a following section.

These results clearly show that partial wetting can be expected to be a frequently observed morphology in ternary and quaternary blends.

#### 4.2.5.2 Measurement of the interfacial tensions using the Neumann triangle method combined with FIB and AFM

In a ternary system, partial wetting between the components is a necessary condition in order to use the Neumann triangle method to measure the interfacial tensions. As shown in the preceding section, blends 1 to 4 do satisfy this prerequisite. The Neumann triangle method was applied following the FIB-AFM-NT protocol described in Section 5.4.6. Figure 4-5 and Figure 4-6 show examples of the geometric constructions used to measure the contact angles for the PS/PP/HDPE and PMMA/PP/PS ternary combinations (blends 1 and 4).

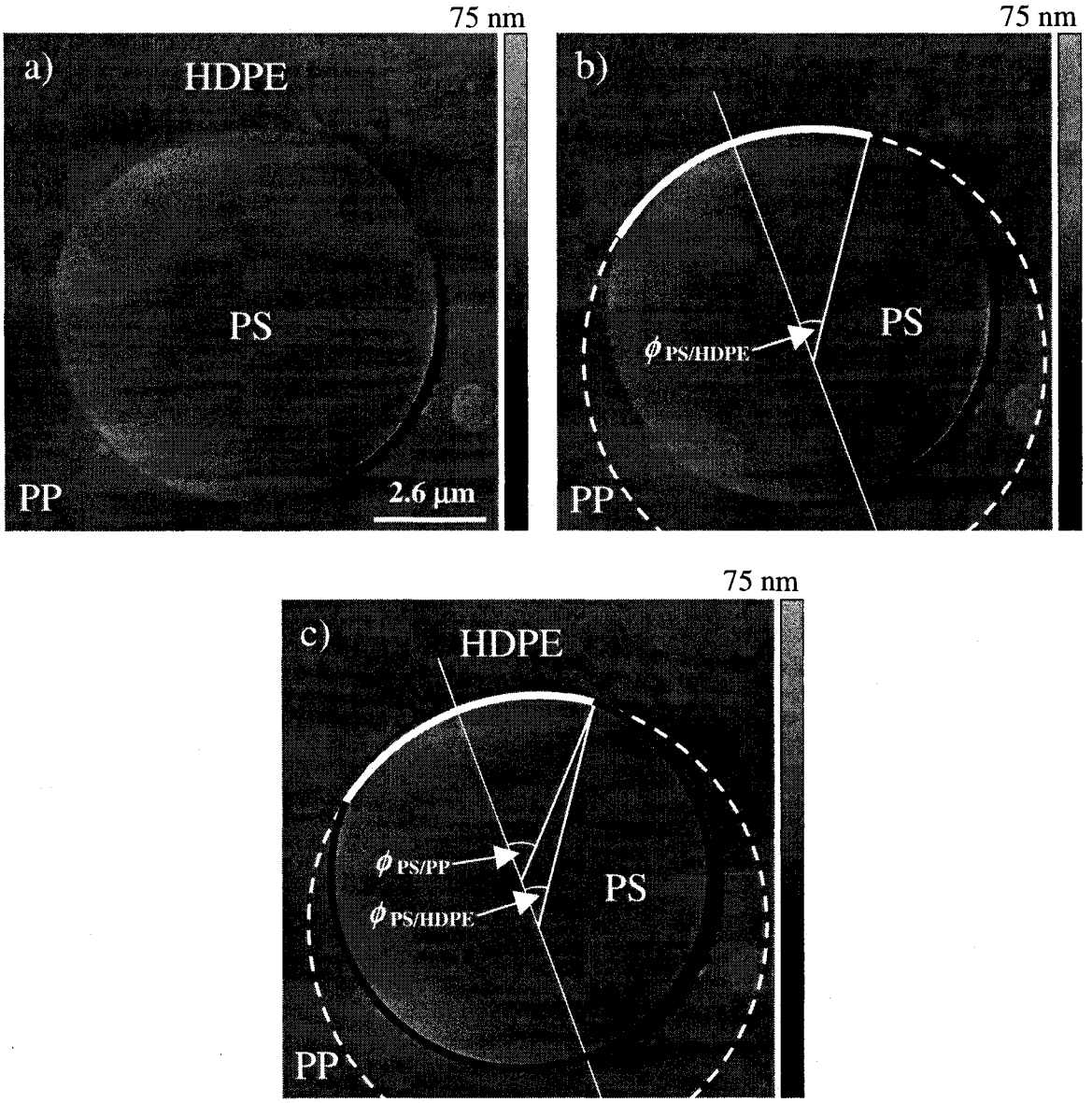



Figure 4-5. Example of the geometrical construction used to measure the relative interfacial tensions for the PS/PP/HDPE ternary blend (blend 1). a) Original FIB-AFM image; b) circle fitted on the PS/HDPE interface (in white), with the corresponding angle $\phi_{PS/HDPE}$ and radius of curvature $r_{PS/HDPE}$ joining the circle's center to the line of 3-phase

contact; c) addition of the circle fitted on the PS/PP interface (in black) with the corresponding angle $\phi_{PS/PP}$ and radius of curvature $r_{PS/PP}$ joining the circle's center to the line of 3-phase contact. Note that the PP/HDPE interface is planar, so that the angle $\phi_{PP/HDPE} = 0$ and the radius of curvature $r_{PP/HDPE} \rightarrow \infty$.

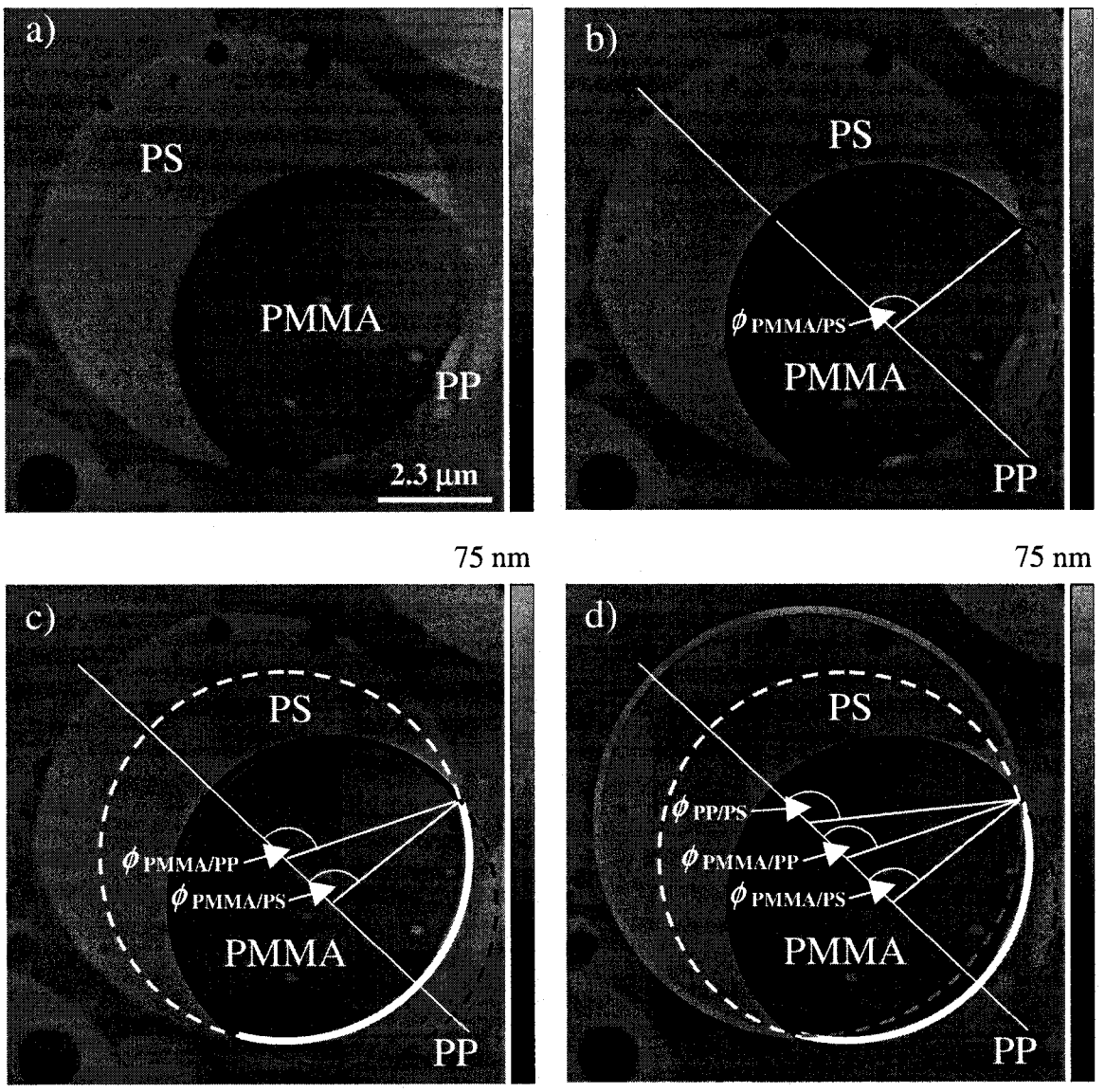



Figure 4-6. Example of the geometrical construction used to measure the relative interfacial tensions for the PMMA/PP/PS ternary combination in the PMMA/PP/PS/HDPE quaternary blend (blend 4). a) Original FIB-AFM image; b) circle fitted on the PMMA/PS interface (in black), with the corresponding angle $\phi_{PMMA/PS}$ and radius of curvature $r_{PMMA/PS}$

joining the circle's center to the line of 3-phase contact; c) addition of the circle fitted on the PMMA/PP interface in white with the corresponding angle $\phi_{PMMA/PP}$ and radius of curvature $r_{PMMA/PP}$ joining the circle's center to the line of 3-phase contact.; d) similar procedure for the PP/PS interface in grey.

The $\phi_{ij}$ angles were measured manually with a precision of ± 1°, and the $\theta_i$ angles were subsequently calculated using Equations 6a-c. The interfacial tension ratios $\Gamma_A$, $\Gamma_B$ and $\Gamma_C$, as defined in Equations 4a-c, were calculated. For comparison purposes, the interfacial tension ratios were also calculated using the interfacial tensions measured with the breaking thread (BT) method. The number of measurements N, the average values and the standard deviations of the interfacial tension ratios are reported in Table 4-5 and Table 4-6.

Table 4-5. Number of measurements *N*, average contact angles and the corresponding standard deviations for each blend.

| Blend | # Measures *N* | $\theta_A$ (°) | $\theta_B$ (°) | $\theta_C$ (°) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 34 | 171 ± 6 | 48 ± 12 | 141 ± 10 |
| 2 | 20 | 44 ± 8 | 150 ± 7 | 166 ± 5 |
| 3 | 42 | 144 ± 7 | 78 ± 11 | 139 ± 10 |
| 4 | 28 | 161 ± 9 | 172 ± 4 | 30 ± 9 |
| 5 | 39 | 165 ± 9 | 107 ± 10 | 88 ± 12 |

Table 4-6. Average interfacial tension ratios and standard deviations for $\Gamma_A$, $\Gamma_B$ and $\Gamma_C$ obtained by the FIB-AFM-NT method compared with the breaking thread method results.

| Blend | FIB-AFM-NT | | | Breaking thread | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\Gamma_A$ | $\Gamma_B$ | $\Gamma_C$ | $\Gamma_A$ | $\Gamma_B$ | $\Gamma_C$ |
| 1 | $1.2 \pm 0.1$ | $0.3 \pm 0.15$ | $0.2 \pm 0.1$ | $1.4 \pm 0.3$ | $0.5 \pm 0.3$ | $0.39 \pm 0.15$ |
| 2 | $2.2 \pm 0.5$ | $3.0 \pm 0.5$ | $1.4 \pm 0.1$ | $1.5 \pm 0.2$ | $2.4 \pm 0.2$ | $1.7 \pm 0.5$ |
| 3 | $1.5 \pm 0.2$ | $0.9 \pm 0.2$ | $0.6 \pm 0.1$ | - | - | $0.41 \pm 0.15$ |
| 4 | $0.4 \pm 0.15$ | $0.7 \pm 0.2$ | $2.1 \pm 1.1$ | $0.5 \pm 0.1$ | $0.7 \pm 0.1$ | $1.5 \pm 0.3$ |
| 5 | $0.95 \pm 0.05$ | $0.3 \pm 0.15$ | $0.3 \pm 0.15$ | - | - | - |

For the PS/PP/HDPE blend (blend 1), $\Gamma_A = \Gamma_{PS} = \gamma_{PS/HDPE}/\gamma_{PS/PP}$, $\Gamma_B = \Gamma_{PP} = \gamma_{PP/HDPE}/\gamma_{PS/PP}$ and $\Gamma_C = \Gamma_{HDPE} = \gamma_{PP/HDPE}/\gamma_{PS/HDPE}$. The values in Table 4-6 obtained by the FIB-AFM-NT method compare very well with the results obtained with the breaking thread method. Using $\gamma_{PP/PS} = 3.5 \pm 0.2$ mN/m (N = 5, Table 4) from the breaking thread technique results in $\gamma_{PS/HDPE} = 4.2 \pm 0.6$ and $\gamma_{PP/HDPE} = 1.1 \pm 0.6$ mN/m from the Neumann Triangle approach. These latter values compare well with other reported values in the literature [8, 10, 11, 21-23, 33, 34]. Note that it is important that accurate interfacial tension data be used to calculate the other two tensions using the Neumann triangle ratios.

The standard deviations for the results obtained by the FIB-AFM-NT method are between 0.1 – 0.15, while they are a little bit higher for the breaking thread method. In the case of very small interfacial tension ratios, as for $\Gamma_{PP}$ and $\Gamma_{HDPE}$, the associated standard deviation becomes important when compared to the value of the interfacial tension. For the case of the breaking thread method, this comes principally from the value of $\gamma_{PP/HDPE}$ since the associated standard deviation is already large compared to the

average value of the interfacial tension ($\gamma_{PP/HDPE}$ = 1.9 ± 0.5 mN/m). In the case of the FIB-AFM-NT method, the error principally comes from the value of $sin\theta_{PS}$ (0.18 ± 0.09), since $\theta_{PS}$ is close to 170°. It appears that for contact angles near 180° or 0°, the standard deviations have a greater impact on the associated relative errors, while the absolute values are comparable.

Note that in some cases, debonding between the PP and PS phases is observed. This is probably due to the contraction of the PP and HDPE phases when they recrystallize during quenching. However, this does not seem to affect significantly the curvature of the PS droplets (Figure 5). This debonding must be happening at a relatively low temperature ($T_{melting}$ (HDPE 3000) ≈ 120° and $T_{melting}$ (PP PD702) ≈ 160°) so that the morphology is difficult to deform. Furthermore, measurements between particles exhibiting voids and those without voids show very similar results.

Blend 2 (PS/PCL/PP) also shows a good correlation between the interfacial tension ratios obtained from the Neumann triangle and the breaking thread methods in Table 4-6, although for the FIB-AFM-NT method, $\Gamma_{PS} > \Gamma_{PP}$ (2.2 > 1.4) while it is the opposite for the breaking thread with $\Gamma_{PS} < \Gamma_{PP}$ (1.5 < 1.7). Since $\Gamma_{PS} = \gamma_{PS/PP}/\gamma_{PS/PCL}$ and $\Gamma_{PP} = \gamma_{PCL/PP}/\gamma_{PS/PP}$, this inversion could be due to a slightly too low value of $\gamma_{PS/PP}$ obtained by the breaking thread method (3.5 mN/m). With a value around 4.0 mN/m (more typically observed in the literature), this inversion disappears. This shows that it does not take much to significantly affect the values of the interfacial tension ratios.

For blend 3 (PLLA/PCL/PS), the comparison between the Neumann triangle and the breaking thread method cannot be performed because we do not have a BT value of $\gamma_{PLLA/PCL}$ due to degradation issues. To our knowledge, this interfacial tension value is not available in the literature. However, it is of great interest to see in Table 4-6 that the FIB-AFM-NT approach gives values of $\gamma_{PLLA/PCL}$ = 2.7 ± 1.3 mN/m and $\gamma_{PLLA/PS}$ = 4.0 ± 1.7 mN/m (5.8 mN/m by the BT) by using a value of $\gamma_{PCL/PS}$ = 2.4 ± 0.6 mN/m (N = 7,

BT value) with $\Gamma_{PCL}$ and $\Gamma_{PS}$ respectively. Concern should be taken with regard to the possible degradation of the PLLA, even if quiescent annealing was performed for only 5 minutes. Furthermore, the question of whether or not local equilibrium along the 3-phase line of contact is reached after such a short time of annealing is addressed in a following section.

Finally, for the quaternary blend (blend 4, PMMA/PP/PS/HDPE), both the FIB-AFM-NT and the breaking thread methods in Table 5 give similar results. Using the FIB-AFM-NT method and a value of $\gamma_{PS/PP} = 3.5 \pm 0.2$ mN/m (BT), it is found that $\gamma_{PMMA/PS} = 1.7 \pm 1.0$ mN/m and $\gamma_{PMMA/PP} = 5.0 \pm 0.8$ mN/m, which are comparable with the respective breaking thread values of $2.4 \pm 0.3$ and $5.7 \pm 1.5$ mN/m.

Both the NT and the BT methods generally give similar trends when analyzing the magnitudes of the interfacial tensions ratios, Most of the values obtained by the Neumann triangle method and the breaking thread method overlap over a certain range, except for $\Gamma_{PS}$ of blend 2 which is at the limit of experimental error.

The Neumann triangle method combined with the FIB-AFM method thus seems sensitive enough to measure the interfacial tension ratios in melt-processed polymer blends when a partial wetting type of morphology is obtained. This approach could prove extremely useful when other methods are difficult to use, as in the case of the PLLA/PCL interfacial tension where polymer degradation is an issue. It allows, for the first time, the *in-situ* measurement of the interfacial tensions of a blend system after melt processing. Moreover, it would be interesting to investigate on the possibility of using this method when complex fluids are involved, like thermoplastic starch, liquid crystals or for the case of solid/liquid solutions such as Pickering emulsions.

#### 4.2.5.3 The Effect of the SEB copolymer on the morphology and the interfacial tension

The addition of an SEB diblock copolymer to blend 1 significantly modifies the morphology and the geometry of contact between the phases. It decreases the PS/HDPE interfacial tension and displaces the PS droplets from the PP side to the middle or the HDPE side of the PP/HDPE interface (Figure 4-7). From a simple analysis based on the spreading coefficients, it has been shown recently that in order for the PS droplets to relocate on the HDPE side of the interface, the HDPE/PS interfacial tension should decrease to a value between 3.5 and 1.6 mN/m [26].

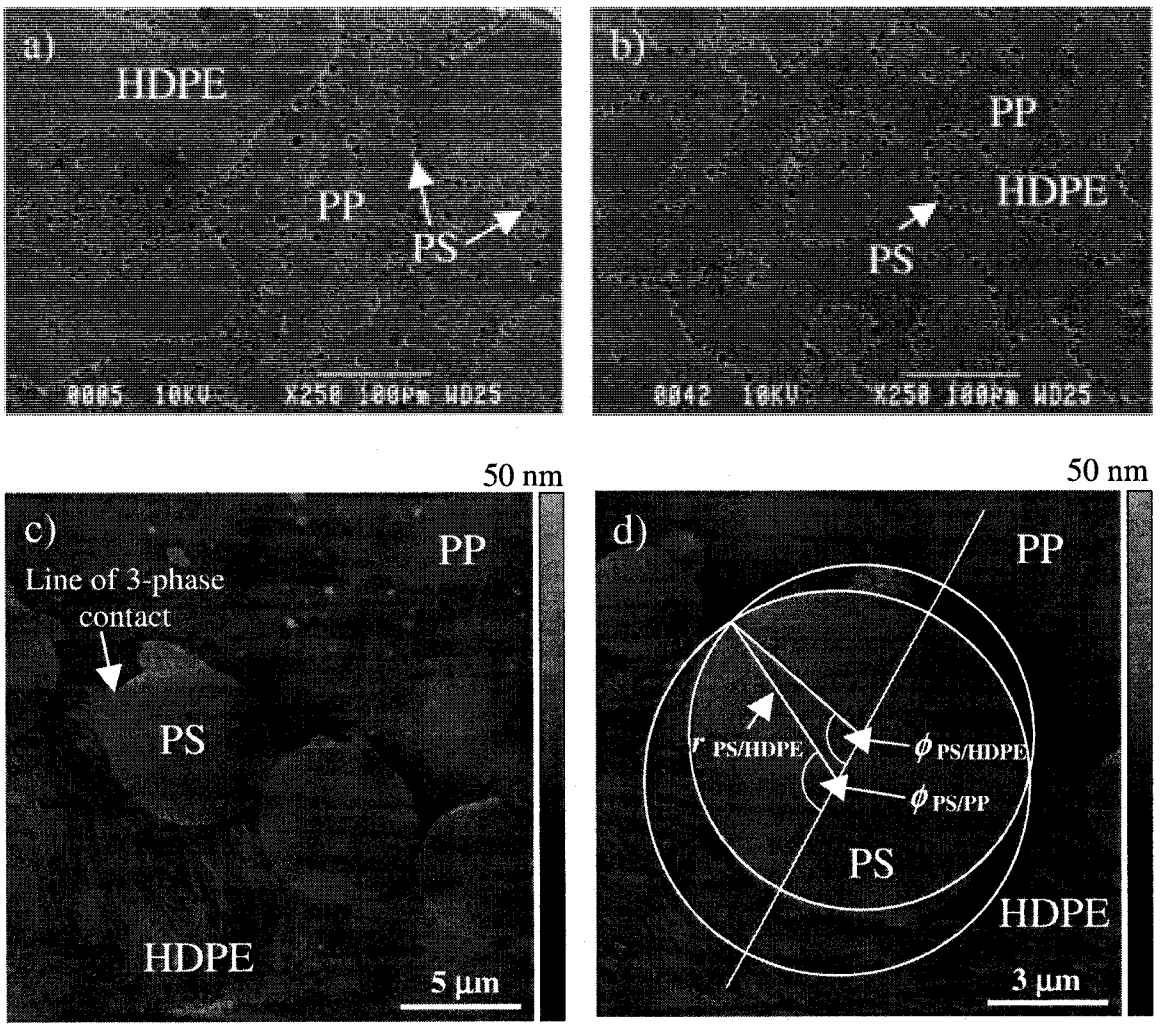



Figure 4-7. Effect of the SEB copolymer on PS/PP/HDPE ternary blend morphology. SEM micrograph of PS/PP/HDPE a) with 0% SEB (PS extracted with cyclohexane) and b) with 1% SEB based on the PS content (PS extracted with cyclohexane); c) FIB-AFM image of the PS/PP/HDPE/SEB 10/45/45/(1% based on PS content) blend; d) geometric construction on the FIB-AFM image to measure the $\phi$ angles.

The Neumann triangle method is able to give a more precise value of this modified interfacial tension in the compatibilized PS/PP/HDPE/SEB 10/45/45/(1%/PS content) blend (blend 5, Table 4-6). In that case, the ratio $\Gamma_{PP} = \gamma_{PP/HDPE}/\gamma_{PS/PP}$ has a value of 0.3 ± 0.15 (N = 39), equal to the value of the non-modified system (blend 1). This result points towards two possibilities. The first one is that both $\gamma_{PP/HDPE}$ and $\gamma_{PS/PP}$ are modified by the SEB copolymer in such a way that their ratio remains constant after modification. Although this is theoretically possible, it is unlikely at least for the HDPE/PP interface, and the most probable conclusion is that both the PP/HDPE and PS/PP interfacial tensions are mostly unaffected by the copolymer. $\Gamma_{PS}$, however, decreases from 1.2 ± 0.1 (N = 34, blend 1) to 0.96 ± 0.05 (N = 39) when the SEB compatibilizer is added to the blend. Since $\gamma_{PS/PP}$ remains constant (from the analysis of $\Gamma_{PP}$), this means that $\gamma_{PS/HDPE}$ significantly decreases. Using these $\Gamma_{PS}$ values and $\gamma_{PS/PP}$ = 3.5 ± 0.2 mN/m (BT method), $\Delta\gamma_{PS/HDPE}$ = -0.9 ± 0.6 mN/m and $\gamma_{PS/HDPE}$ drops from 4.2 ± 0.6 to 3.3 ± 0.4 mN/m. It clearly appears then that the activity of the SEB copolymer induces a decrease of the PS/HDPE interfacial tension and is highly selective for the corresponding interface, having little effect on both the PP/HDPE and PS/PP interfaces.

For comparison purposes, Lepers and Favis [38] reported for a PS/EPR blend compatibilized with a similar SEB copolymer, a drop in the interfacial tension from 6.5 mN/m to 3.4 mN/m using the breaking thread method. Mekhilef et al. [33] measured an interfacial tension decrease from 5.6 mN/m to 1.1 mN/m for an HDPE/PS blend with an SEBS triblock copolymer, while Elemans et al. [34] obtained a decrease from 4.7 to 1.1 mN/m for a PE/PS blend compatibilized with a diblock SEB. It is of interest to note that the interfacial tension decrease measured by Mekhilef et al. [33] (-4.5 mN/m) and Elemans et al. [34] (-3.6 mN/m) are significantly greater than the one we obtained (-0.9 mN/m) by the Neumann triangle method. These discrepancies will be considered in detail in an upcoming paper.

Following these results, it is also of interest to estimate the apparent areal density in copolymer at the HDPE/PS interface associated with the decrease of the interfacial tension. If all the copolymer is located at the HDPE/PS interface after melt processing and subsequent quiescent annealing, the apparent areal density Σ in copolymer can be calculated using the following formula [26]:

$$\Sigma = \frac{2\, r_{PS/HDPE}\, \varphi_{copo}\, N_{AV}}{3 M_{copo} \left(1 - \cos \phi_{PS/HDPE}\right)} \qquad \text{Equation 8}$$

where $r_{PS/HDPE}$ is the radius of curvature of the PS/HDPE interface, $\varphi_{copo}$ is the concentration of the copolymer in the PS phase, $N_{av}$ is Avogadro's number, $M_{copo}$ is the molecular weight of the copolymer and $\phi_{PS/HDPE}$ is the angle shown on Figure 7d. After 30 minutes of quiescent annealing time, the analysis of twelve droplets with an average radius of 3.5 ± 0.9 μm gives an average areal density of 0.19 ± 0.07 copolymer molecules/nm$^2$, or 5.0 ± 1.5 nm$^2$/copolymer molecule, for a corresponding interfacial tension decrease of 0.9 ± 0.6 mN/m.

This is an important result, since it is still a challenge to measure the variation of the interfacial tension as a function of the copolymer areal density in multiphase polymer blends. Polizu et al. [39] and Cigana et al. [40, 41] reported very similar areal density values at saturation of 0.18 molecules/nm$^2$ in PS/EPR blends compatibilized with an almost identical SEB diblock copolymer. Li et al. [42] showed comparable results for HDPE/PS blends compatibilized with SEB and SEBS copolymers. Macosko et al. [43] obtained a saturation value of 0.12 copolymer molecule/nm$^2$ for a deuterated PS-*block*-PMMA of *Mn* = 100 900 and, using a scaling law, they estimated the saturation value at 0.145 for a diblock of *Mn* = 55 000. Adedeji et al. [44] reported apparent areal densities between 0.1 and 0.2 copolymer molecule/nm$^2$ for diblock PS-b-PMMA copolymers in

binary blends of poly(cyclohexyl methacrylate) and poly(methyl methacrylate), near theoretical saturation values.

One of the advantages of the method we are presenting in this paper is the possibility of measuring the variation of the interfacial tension as a function of added interfacial modifier, an issue that still poses challenges in the field of polymer blends. Although the breaking thread and pendant drop methods, for example, can report a decrease of the interfacial tension when a copolymer is added, it is difficult to estimate the amount of copolymer located at the interface since these are static or low-shear techniques in which the copolymer must preferentially be added to one of the two phases [33, 34, 38, 45-48]. The approach we are proposing here allows for measurements of both the interfacial tension and the areal density of copolymer at the interface *in-situ* in a melt processed system. This significantly reduces the issues related to the migration of the modifier to the interface which limits the other techniques.

#### 4.2.5.4 Contact angle equilibrium after quiescent annealing

In order for the Neumann triangle method to be applicable, viscoelastic, hydrodynamic and inertial effects must be small or negligible compared to the effect of the interfacial tensions (or capillary effects) so that the system reaches a local quasi-equilibrium at the line of 3-phase contact. To evaluate the state of equilibrium of the system, it is of interest to look at the adimensional Bond number *Bo*, the capillary number *Ca* and the capillary time $\tau_c$, defined by Equations 9a-c [2] :

Bond number $$Bo = \frac{\rho g R^2}{\gamma}$$ Equation 9a

Capillary number $$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\gamma}$$ Equation 9b

Capillary time $$\tau_c = \frac{\eta R}{\gamma}$$ Equation 9c

Here, $\rho$ is the density of the droplet material, $g$ is the gravitational acceleration, $R$ is the radius of the droplet, $\gamma$ is the interfacial tension, $\eta_m$ is the viscosity of the matrix and $\dot{\gamma}$ is the shear rate during quiescent annealing and $\eta = \sqrt{\eta_m \eta_{DP}}$ . The Bond number is a comparison between the inertial forces and the interfacial tension, while the capillary number is a comparison between the viscous forces and the interfacial tension. Finally, the capillary time is a characteristic time related to the relaxation of the system.

For a droplet of 10 μm in diameter, with an interfacial tension around 3 mN/m and a density of about 1 g/cm$^3$, the Bond number has a value of $3 \times 10^{-5} << 1$. This means that the capillary or interfacial forces are much stronger than the inertial forces and that the effect of gravity is negligible on the droplets we are investigating for all blends.

For the capillary number, the analysis is more delicate since there seems to be no available data on the shear rate in polymer blends during quiescent annealing. Using a viscosity of 1000 Pa.s, an average interfacial tension of 3 mN/m and a droplet radius of 3 μm, the shear rate must be under 1 s$^{-1}$ in order to have a capillary number Ca < 1, and under 0.1 s$^{-1}$ for a capillary number Ca < 0.1. The first case is when the viscous forces are of similar magnitude to the interfacial forces, while the second case is when the viscous forces are much smaller than the interfacial forces. Observation of our FIB-AFM micrographs show that most of the droplets in the analyzed blends are nearly spherical or have interfaces with constant radius of curvature, and most show no sign of asymmetric deformation due to the flow field during quiescent annealing. This is a good indication that the viscous forces are relatively low and do not significantly affect the geometry of the droplets.

Finally, droplet relaxation after coalescence should be relatively fast and/or the frequency of collisions relatively low, in order to maximize the number of droplets at equilibrium for the analysis. In our case, using the same parameters we used for the Bond and Capillary numbers and $\eta = 2000$ Pa, we find a value of $\tau_{cap} \sim 10$ seconds, and so we can estimate that the relaxation time to reach a quasi-equilibrium geometry for a deformed droplet is around 10 seconds. Using the quiescent annealing data for the PS/PP/HDPE blend in a recently submitted paper (Figure 3-14), we can calculate an approximate time required for the PS average droplet volume to double, $\tau_{\text{double}}$. The inverse of this characteristic time corresponds to an average coalescence frequency between PS droplets. After 30 minutes of quiescent annealing, the calculated frequency of coalescence between two PS droplets is about one process every 9 minutes (or 540 seconds), which is significantly above the calculated capillary time. This means that a PS droplet has more than enough time to relax to a quasi-equilibrium shape after merging with another one.

The Neumann triangle analysis should not be conducted on droplets having close neighbours in order to avoid significant deformation of the contact angles, and the image analysis should be conducted on droplets with constant interfacial radius of curvature. This last point is important and is a good indication of whether or not equilibrium is reached. If this condition is not met, the droplet is not at equilibrium. Coalescence between droplets and the effect of shearing during quiescent annealing are the principal factors affecting the equilibrium morphology necessary for the use of the Neumann triangle method.

#### 4.2.5.5 Multiphase line of contact in quaternary polymer blends

A spectacular morphological transition is observed when a small amount of a PE-b-PMMA diblock copolymer (2% based on the PMMA content) is added to the quaternary PMMA/PP/PS/HDPE blend (blends 6a and b, Figure 4-8).

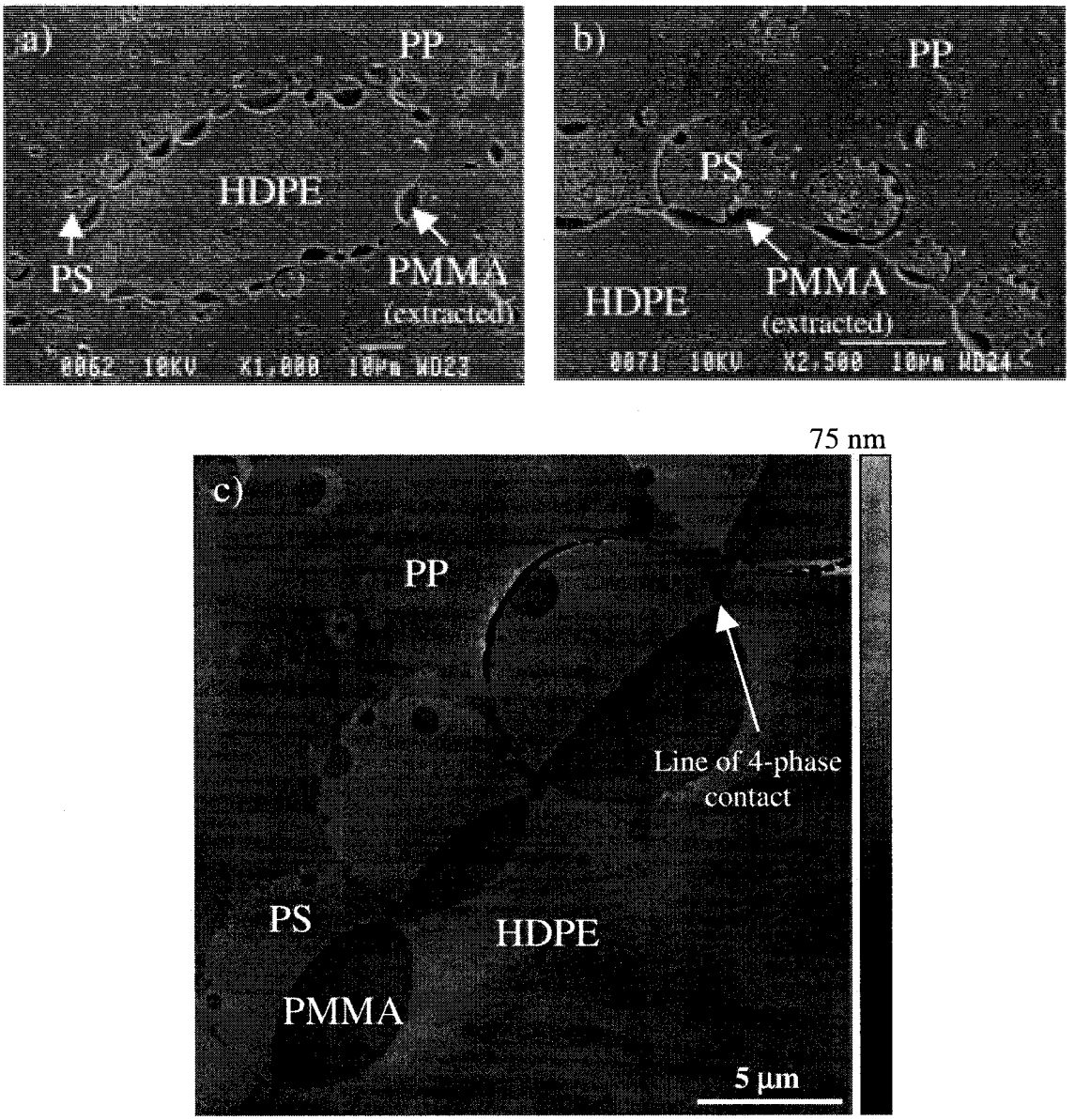



Figure 4-8. A 4-phase line of contact in the PMMA/PP/PS/HDPE/PE-b-PMMA blend; a) 5/45/5/45/(2%PE-b-PMMA on PMMA content) SEM micrograph after 30 minutes of quiescent annealing and subsequent selective extraction of the PMMA phase using acetic acid; b) 2.5/45/7.5/45/(2%PE-b-PMMA on PMMA content) SEM micrograph after 30 minutes of quiescent annealing and subsequent selective extraction of the PMMA phase using acetic acid; c) FIB-AFM image showing the Janus type of droplet and the multiphase line of contact

between the four homopolymers in the 5/55/5/45/(2%PE-b-PMMA on PMMA content) blend.

Initially, the PMMA is located in the PS droplets and partial wetting is observed between the PMMA, PS and PP phases (blend 4, Figure 4-4). When the PE-b-PMMA copolymer is added, the PMMA migrates toward the HDPE phase. It appears then that the copolymer has an affinity for the PMMA/HDPE interface. The PMMA also tends to remain in contact with the PS phase since the corresponding interfacial tension is relatively low (Table 4-3). As a result, PS/PMMA composite droplets displaying a side-by-side morphology are formed, with the PS hemisphere in contact with the PP and the PMMA hemisphere in contact with the HDPE (Figure 4-8). To our knowledge, it is the first time that such a structure is reported in quaternary polymer blends. These composite droplets are reminiscent of a class of complex colloidal particles called Janus droplets, which are characterized by two distinct hemispheres of materials A and B [49, 50]. Furthermore, these PS/PMMA Janus droplets form a very dense array at the PP/HDPE interface, as shown in Figure 4-6a and b. Finally, a significant feature is what appears to be the formation of a 4-phase line of contact.

We have applied the Neumann equation analysis to this situation in order to measure the PMMA/HDPE modified interfacial tension. Since a 4-phase line of contact appears to be formed, previous equations used to calculate the relative interfacial tensions do not apply here since the geometric characteristics are different. Figure 4-9 shows an example of the geometric construction we used to calculate the modified PMMA/HDPE interfacial tension.

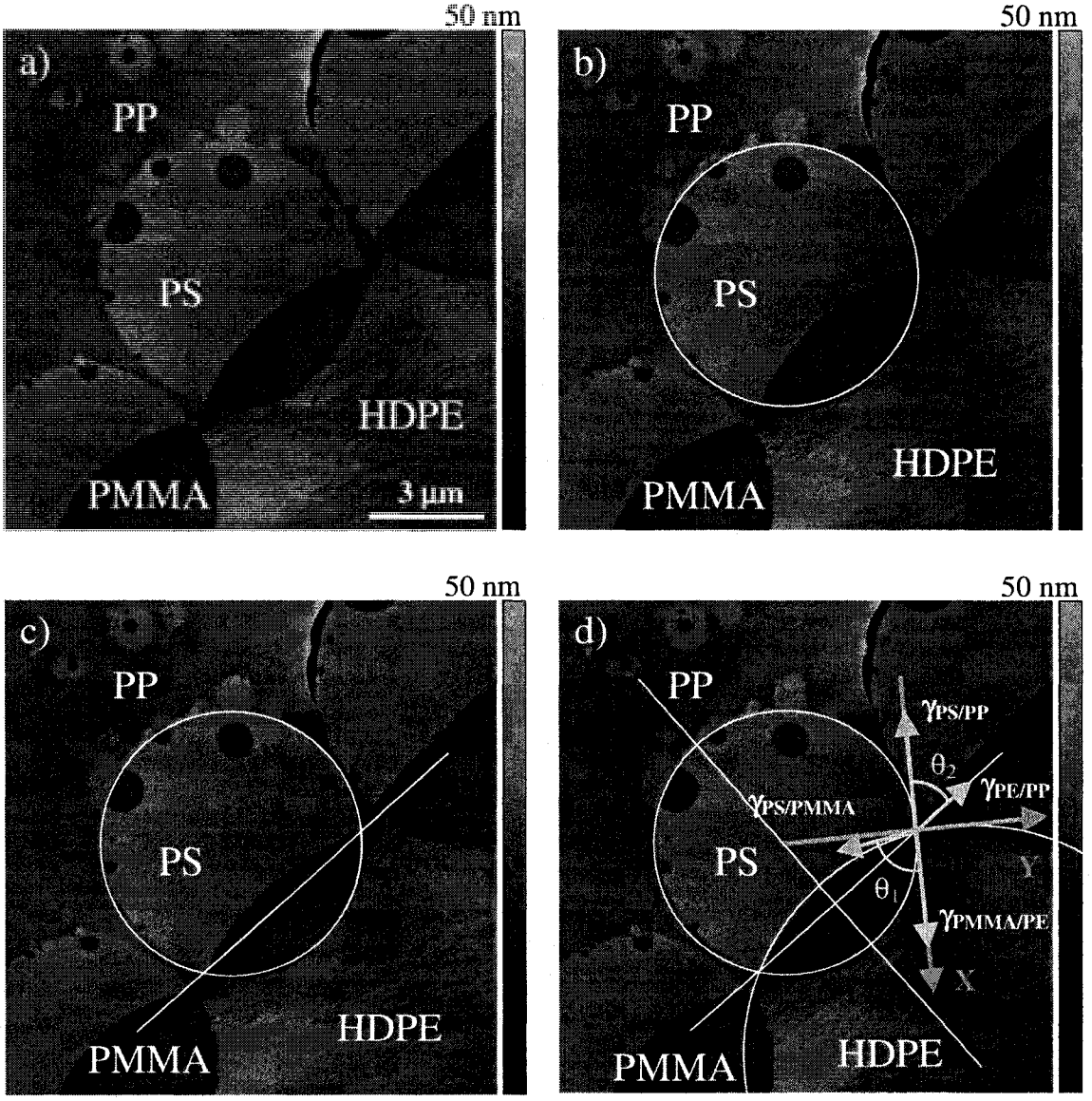



Figure 4-9. Geometrical construction used to measure the modified PMMA/HDPE interfacial tension in the PMMA/PP/PS/HDPE/PE-b-PMMA blend (blend 6a) using the Neumann method. a) Original FIB-AFM image; b) circle fitted on the PMMA/PS and PMMA/HDPE interfaces; c) segment showing the intersection between the 4-phase line of contact and the PP/HDPE interface; d) circle fitted on the PMMA/PS interface,

and the XY axis with the θ contact angles and the interfacial tensions used in Equation 9.

The origin of the XY reference axis is at the 4-phase line of contact. The X axis is oriented parallel to the modified $\gamma_{PMMA/HDPE}$ interfacial tension and the $\gamma_{PP/PS}$ interfacial tension, although both tensions are in opposite directions. At equilibrium, the resulting forces along the X and Y axis are zero. For the droplet of Figure 4-9, along the X axis, we have the following equation :

$$\gamma_{PP/PS} + \gamma_{PP/HDPE}\cos\theta_2 - \gamma_{PMMA/PS}\cos\theta_1 = \gamma_{PMMA/HDPE}$$

Equation 10

Using $\theta_1 = 79° \pm 2°$, $\theta_2 = 55° \pm 2°$, $\gamma_{PP/PS} = 3.5 \pm 0.2$ mN/m (Table 3), $\gamma_{PP/HDPE} = 1.1 \pm 0.6$ mN/m (blend 1, Table 5) and $\gamma_{PMMA/PS} = 1.7 \pm 1$ mN/m (blend 4, Table 4-6), Equation 10 gives a value of 3.8 ± 0.9 mN/m for the modified PMMA/HDPE interfacial tension. This represents a significant drop of 4.8 ± 1.8 mN/m compared to the unmodified PMMA/HDPE interfacial tension (8.6 ± 0.9 mN/m).

Using the interfacial tension ratios obtained with the Neumann method (Table 4-6) and a value of $\gamma_{PP/PS} = 3.5 \pm 0.2$ mN/m (BT method), the analysis of five droplets yields an average value of 3.9 ± 1.4 mN/m (N = 5) for the modified $\gamma_{PMMA/HDPE}$ interfacial tension, while we obtain an average value of 4.2 ± 1.1 mN/m (N = 5) using the interfacial tension values obtained by the breaking thread method. This represents a significant drop from 8.6 ± 0.9 to 4.7 ± 2.3 mN/m by using the Neumann triangle method, and to 4.4 ± 2.0 mN/m by using the values of the breaking thread method, which are two very comparable results. An apparent areal density of 0.30 ± 0.07 copolymer molecule/nm$^2$ is estimated for the PE-b-PMMA block copolymer at the PMMA/HDPE interface.

This morphology represents a limiting case for spreading coefficients predictions, since a number of quaternary structures cannot be predicted by this approach, including the 4-phase line of contact. This case shows the difficulty there can be in predicting blend morphology when four or more phases are present. Clearly, the number of possible resulting morphologies is much higher than in the case of ternary blends. These results open new possibilities in developing and controlling complex morphologies.

#### 4.2.5.6 The Laplace equation in Quaternary blends

Another alternative approach to measure interfacial tension ratios is by using the Laplace equation. In this part of the work, we will apply it to blends 1, 4 and 6a and it will be shown that the results are similar to those obtained with the Neumann triangle method.

In blends in which multiphase lines of contact are observed at equilibrium, there are two mechanical equilibrium conditions to be respected. The first one corresponds to the generalized Neumann triangle relation [16-18] at the line of contact between the phases. The second mechanical equilibrium condition is the equality of the Laplace equation across each interface in the blend. As mentioned in the introduction, in a ternary blend displaying partial wetting between phases A, B and C (Figure 4-2), the three Laplace equations that must be satisfied at equilibrium are given by Equations 2a to c. They can be combined together to give the following relation [14]:

$$\frac{\gamma_{AB}}{r_{AB}} = \frac{\gamma_{BC}}{r_{BC}} + \frac{\gamma_{AC}}{r_{AC}} \qquad \text{Equation 11}$$

where $r_{AB}$, $r_{BC}$ and $r_{AC}$ are the radius of curvature of the corresponding interfaces. If two interfacial tensions out of three and the radius of curvature of the interfaces are known, it

is then possible to obtain the third unknown interfacial tension. Equation 11, can also be rearranged as follows :

$$1 = \left( \frac{\Gamma_A}{r_{AC}} + \frac{\Gamma_B}{r_{BC}} \right) r_{AB} \qquad \text{Equation 12}$$

This equation can then be used to verify the interfacial tension ratios obtained by the Neumann triangle method. Table 4-7 reports the value of the right-hand side of Equation 12 for blends 1 (PS/PP/HDPE) and 4 (PMMA/PP/PS/HDPE) using the Γ values obtained by the FIB-AFM-NT method.

Table 4-7. Verification of the Laplace equation with the values obtained by the Neumann triangle method.

| Blend | RHS of Equation 12 |
|---|---|
| 1 | $1.02 \pm 0.09$ |
| 4 | $1.1 \pm 0.2$ |

As we can see, the results are nearly equal to 1 and satisfy Equation 12. We can apply a similar analysis for the PMMA/PP/PS/HDPE/PE-b-PMMA 5/45/5/45/(2%/PMMA) blend (blend 6a) in which a line of 4-phase contact is observed (Figure 4-8). In that case, the four Laplace equations that must be satisfied at equilibrium are :

$$p_{PS} - p_{PP} = \frac{2\gamma_{PS/PP}}{r_{PS/PP}} \qquad \text{Equation 13a}$$

$$p_{PMMA} - p_{PS} = \frac{2\gamma_{PMMA/PS}}{r_{PMMA/PS}} \qquad \text{Equation 13b}$$

$$p_{PMMA} - p_{HDPE} = \frac{2\gamma_{PMMA/HDPE}}{r_{PMMA/HDPE}} \qquad \text{Equation 13c}$$

$$p_{PP} - p_{HDPE} = \frac{2\gamma_{PP/HDPE}}{r_{PP/HDPE}} \qquad \text{Equation 13d}$$

From the FIB-AFM micrograph of Figure 4-8, it appears that the PP/HDPE interface is planar and, as a result, we can suppose that $r_{PP/HDPE} \rightarrow \infty$ and $p_{PP} = p_{HDPE}$ (Equation 13d). Then, combining Equations 12a to 12d, we obtain :

$$\frac{\gamma_{PMMA/HDPE}}{r_{PMMA/HDPE}} = \frac{\gamma_{PMMA/PS}}{r_{PMMA/PS}} + \frac{\gamma_{PS/PP}}{r_{PS/PP}} \qquad \text{Equation 14}$$

Equation 14 can be used to estimate the $\gamma_{PMMA/HDPE}$ interfacial tension modified with the PE-b-PMMA block copolymer. Figure 4-10 shows the geometric construction used with Equation 14. We have analyzed five droplets and, using $\gamma_{PP/PS}$ = 3.5 ± 0.2 mN/m and $\gamma_{PMMA/PS}$ = 1.7 ± 1 mN/m (from the Neumann triangle results in Table 5), we find that $\gamma_{PMMA/HDPE}$ significantly decreases from 8.6 ± 0.9 mN/m to 4.1 ± 1.2 mN/m for an average apparent areal density of 0.30 ± 0.08 copolymer molecules/nm$^2$, or 3.3 ± 1.3 nm$^2$/copolymer molecule when the PMMA/HDPE interface is modified with the PE-b-PMMA block copolymer. Using the breaking thread values, we find that $\gamma_{PMMA/HDPE}$ decreases from 8.6 ± 0.9 mN/m to 4.4 ± 1.2 mN/m.

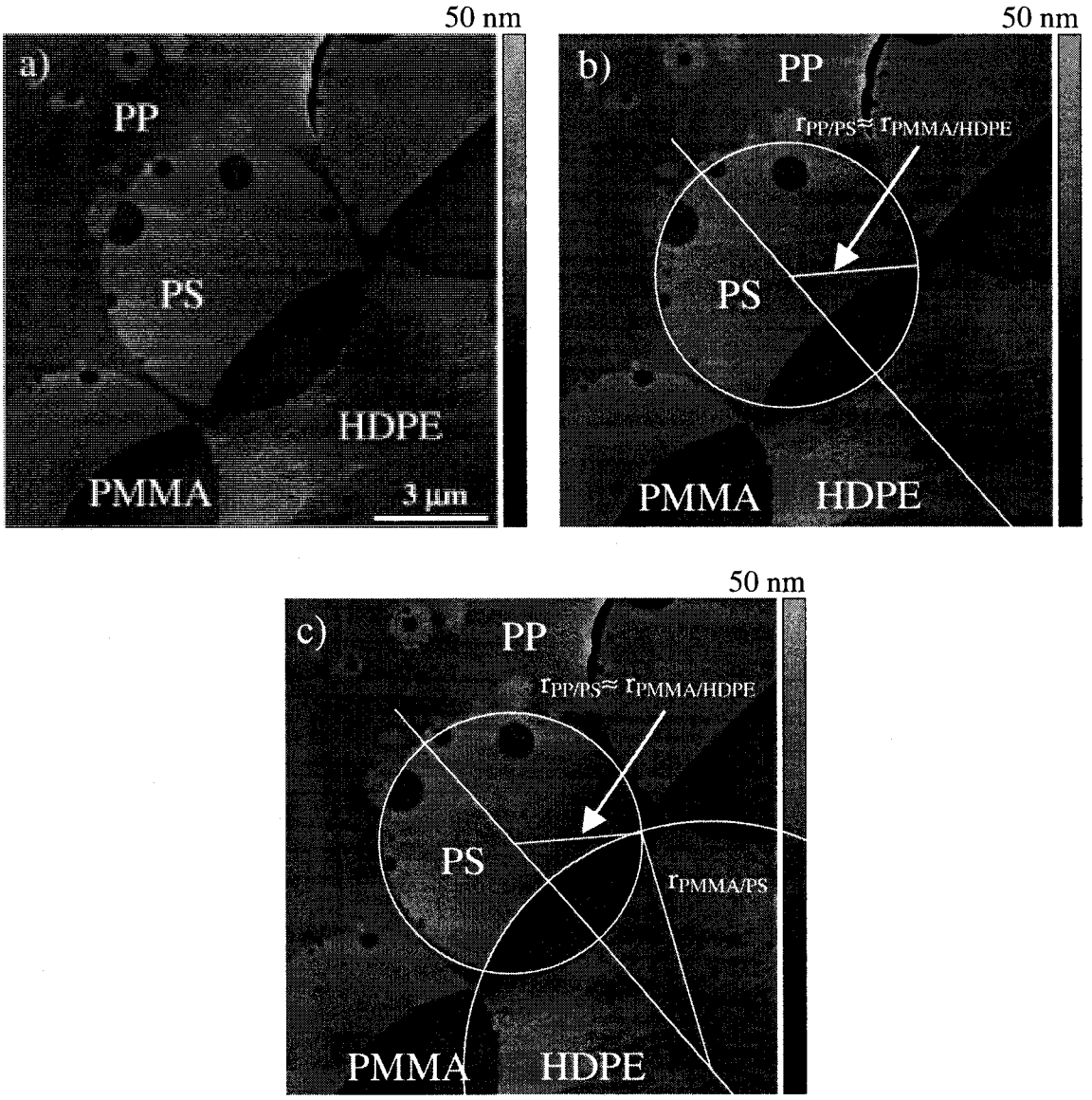



Figure 4-10. Geometrical construction used to measure the modified PMMA/HDPE interfacial tension in the PMMA/PP/PS/HDPE/PE-b-PMMA blend (blend 6a) using the Laplace equation (Equation 13). a) Original FIB-AFM image; b) circle fitted on the PMMA/HDPE and PP/PS interfaces, with the corresponding radius of curvature ($r_{PMMA/PE}$ and $r_{PP/PS}$) joining the circle's center to the line of 3-phase contact; c)

addition of the circle fitted on the PMMA/PS interface with the corresponding radius of curvature $r_{PMMA/PS}$ joining the circle's center to the line of 3-phase contact.

We can see that the results obtained with the Laplace equation compare very well with the ones obtained using the Neumann equation in the previous section. Further investigations will now have to be conducted in order to clarify under which conditions a 4-phase line of contact is formed. Although some interesting theoretical work has been published on multiphase lines of contact [17, 18], work remains to be done in order to be able to predict their formation.

These results are interesting in many ways. First, they show that it is possible to generate very complex morphologies with a relatively simple experimental approach combining mixing and quiescent annealing in order to let the equilibrium morphology develop. Furthermore, these structures can be used to obtain quantitative information on the state of the different interfaces, most notably the values of the interfacial tensions without and with interfacial modifiers. The apparent areal density of the copolymer can also be estimated. We are now currently investigating the effect of different copolymers on the resulting morphology, and especially on the relative efficacy of interfacial modifiers. It will also be interesting to investigate under which circumstances it is preferable to use the Neumann relation over the Laplace equation, and vice-versa, in order to increase the accuracy and precision of the results.

### 4.2.6 Conclusion

We have used the Neumann triangle method (NT) in combination with a focused ion beam (FIB) sample preparation and atomic force microscopy analysis (AFM) to measure the interfacial tension ratios in ternary and quaternary polymer blends with and without the addition of an interfacial modifier. Ternary blends of PS/PP/HDPE, PS/PCL/PP,

PLLA/PCL/PS and PMMA/PP/PS all present a partial wetting type of morphology, a necessary condition for the Neumann triangle method to be applicable. The interfacial tensions ratios obtained with the FIB-AFM-NT method compare well with those obtained by the classical breaking thread method, and both the NT and BT techniques give similar relative magnitudes for the interfacial tensions. The addition of a small amount of an SEB diblock copolymer to the PS/PP/HDPE blend has a significant effect on the blend morphology. The FIB-AFM-NT method allows for the measurement of a modified PS/HDPE interfacial tension, going from $4.2 \pm 0.6$ mN/m to $3.3 \pm 0.4$ mN/m for an apparent areal density of $0.19 \pm 0.07$ molecule/nm$^2$ in copolymer. Furthermore, in quaternary systems, we demonstrate a completely novel type of morphology consisting of Janus-type PS/PMMA composite droplets forming a dense array at the PP/HDPE interface. This is achieved by adding a small amount of a PE-b-PMMA diblock copolymer to a PMMA/PP/PS/HDPE quaternary blend. In this structure, the PMMA hemisphere of the droplets lies in the HDPE phase while the PS hemisphere lies in the PP phase, and the four phases meet along a common line of contact. From a simple morphological analysis and calculations using either the Neumann equation or the Laplace equation, it is shown that the PMMA/HDPE interfacial tension significantly decreases from $8.6 \pm 0.9$ to $4.0 \pm 2.0$ mN/m for an apparent areal density of $0.30 \pm 0.08$ mol./nm$^2$. This work opens new perspectives and approaches to generate complex morphologies and to quantify interfacial properties between the blend components.

This work is important since it allows the measurement, for the first time, of the interfacial tension of a blend system examined in-situ after melt processing. This method can also provide important information concerning the influence of an interfacial modifier on the interfacial tension and morphology, which has been an important challenge in the polymer blend literature. Virtually all the classic techniques for the measurement of interfacial tension do not allow for the efficacious melt mixing of interfacial modifier in the blend system and its subsequent migration to the interface. This has been an important systemic weakness in those methods that this new approach

is able to address. It also provides a route towards the measure of interfacial tension of systems that would otherwise experience degradation effects using typical ex-situ approaches.

### 4.2.7 Aknowledgements

N. Virgilio would like to thank Dr. Pierre Sarazin for fruitful discussions and the Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) for a scholarship.

### 4.2.8 References

1. Van Blaaderen, A. *Nature* **2006**, *439*, 545-546.
2. Fialkowski, M.; Bitner, A.; Grzybowski, B.A. *Nature Materials* **2005**, *4*, 93-97.
3. Ruzette, A.-V.; Leibler, L. *Nature Materials* **2005**, *4*, 19-31.
4. Roy, X.; Sarazin, P.; Favis, B.D. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1015-1019.
5. Xing, P.X.; Bousmina, M.; Rodrigue, D.; Kamal, M.R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8020-8034.
6. Demarquette, N. R.; De Souza, A. M. C.; Palmer, G.; Macaubas, P. H. *Polym. Eng. Sci.* **2003**, *43*, 670-683.
7. De Freitas, C. A.; Valera, T. S.; De Souza, A. M. C.; Demarquette, N. R. *Macromol. Symp.* **2007**, *247*, 260-270.
8. Omonov, T. S.; Harrats, C.; Groeninckx, G. *Polymer* **2005**, *46*, 12322-12336.
9. Horiuchi, S.; Matchariyakul, N.; Yase, K.; Kitano, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3664-3670.
10. Guo, H. F.; Packirisamy, S.; Gvozdic, N. V.; Meier, D. J. *Polymer* **1997**, *38*, 785-794.
11. Guo, H. F.; Gvozdic, N. V.; Meier, D. J. *Polymer* **1997**, *38*, 4915-4923.
12. Harkins, W. D.; Feldman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 2665-2685.

13. Harkins, W. D. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 552-568.
14. Torza, S.; Mason, S. G. *J. Coll. Int. Sci.* **1970**, *33*, 67-83.
15. Torza, S. *Interfacial Phenomena in Shear and Electrical Fields.* Ph.D. Thesis, McGill University: Montréal, 1969.
16. Li, D.; Neumann, A. W. *Adv. Coll. Int. Sci.* **1994**, *49*, 147-195.
17. Chen, P.; Gaydos, J.; Neumann, A.W. *Langmuir* **1996**, *12*, 5956-5962.
18. Shadnam, M.; Amirfazli, A. *Langmuir* **2003**, *19*, 4658-4665.
19. Rowlinson, J.S.; Widom, B. in *Molecular Theory of Capillarity* **2002**, Dover Publications Inc., Mineola, N.Y., 327p.
20. Hobbs, S. Y.; Dekkers, M. E. J.; Watkins, V. H. *Polymer* **1988**, *29*, 1598-1602.
21. Reignier, J.; Favis, B. D. *AIChE Journal* **2003**, *49*, 1014-1023.
22. Reignier, J.; Favis, B. D.; Heuzey, M.-C. *Polymer* **2003**, *44*, 49-59.
23. Valera, T. S.; Morita, A. T.; Demarquette, N. R. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2663-2675.
24. Zhang, J.; Ravati, S.; Virgilio, N.; Favis, B. D. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8817-8820.
25. Debolt, M. A.; Robertson, R. E. *Polym Eng. Sci.* **2006**, *46*, 385-396.
26. Virgilio, N.; Marc-Aurèle, C.; Favis, B. D. (Accepted for publication in Macromolecules).
27. Hyun, D. C.; Jeong, U.; Ryu, D. Y. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2007**, *45*, 2729-2738.
28. Kim, J.K.; Jeong, W.-Y.; Son, J.-M.; Jeon, H.K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9161-9165.
29. Zhang, X.; Kim, J. K. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 499-504.
30. Virgilio, N.; Desjardins, P.; Pépin, M.-F.; L'Espérance, G.; Favis, B.D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2368.
31. Tomotika, S. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **1934**, *A150*, 322-337.
32. Utracki, L. A.; Shi, Z. H. *Polym. Eng. Sci.* **1992**, *32*, 1824-1833.

33. Mekhilef, N.; Favis, B. D.; Carreau, P. J. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 293-308.

34. Elemans, P. H. M.; Janssen, J. M. H.; Meijer, H. E. H. *J. Rheol.* **1990**, *34*, 1311-1325.

35. Biresaw, G.; Carriere, C. J. *J. Appl. Poly. Sci.* **2001**, *83*, 3145-3151.

36. Virgilio, N. *Partial Wetting Phenomena in Ternary and Quaternary Immiscible Polymer Blends*. Ph.D. Thesis, École Polytechnique de Montréal: Montréal, 2009.

37. Sarazin, P.; Li, G.; Ortz, W. J.; Favis, B. D. *Polymer* **2008**, *49*, 599-609.

38. Lepers, J.-C.; Favis, B. D. *AIChE Journal* **1999**, *45*, 887-895.

39. Polizu, S.; Favis, B. D.; Vu-Khanh, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3448-3456.

40. Cigana, P.; Favis, B. D.; Jerome, R. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1996**, *34*, 1691-1700.

41. Cigana, P.; Favis, B. D. *Polymer* **1998**, *39*, 3373-3378.

42. Li, J.; Favis, B. D. *Polymer* **2002**, *43*, 4935-4945.

43. Macosko, C. W.; Guégan, P.; Khandpur, A.; Nakayama, A.; Maréchal, P.; Inoue, T. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5590-5598.

44. Adedeji, A.; Lyu, S.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8663-8668.

45. Chang, K.; Macosko, C. W.; Morse, D. C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3819-3830.

46. Retsos, H.; Margiolaki, I.; Messaritaki, A.; Anastasiadis, S. H. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 5295-5305.

47. Hu, W.; Koberstein, J. T.; Lingelser, J. P.; Gallot, Y. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5209-5214.

48. Anastasiadis, S. H.; Gancarz, I.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1449-1453.

49. De Gennes, P. G. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 645-648.

50. Böker, A.; He, J.; Emrick, T.; Russell, T. P. *Soft Matter* **2007**, *3*, 1231-1248.

51. Sarazin, P.; Favis, B. D. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1669-1679.

52. Biresaw, G.; Carriere, C. J. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.* **2002**, *40*, 2248-2258.

# Chapitre 5 - Mesure in-situ de tensions interfaciales modifiées dans des mélanges de polymères ternaires ayant une structure de type mouillage partiel

## 5.1 Présentation du troisième article

Soumis à *Macromolecules* le 16 mars 2009

Auteurs : Nick Virgilio, Patrick Desjardins, Gilles L'Espérance et Basil D. Favis

Le troisième article de cette thèse concerne spécifiquement la compatibilisation de l'interface PS/HDPE dans des mélanges ternaires PS/PP/HDPE et la mesure de tensions interfaciales modifiées à l'aide de la méthode développée dans l'article 2. Cinq copolymères sont initialement considérées : trois copolymères diblocs SEB, un copolymère dibloc SB et un copolymère tribloc SEBS. À notre surprise, le copolymère SEBS ne montre pratiquement aucune activité interfaciale significative.

Deux copolymères SEB de poids moléculaires similaires, l'un symétrique et l'autre asymétrique, montrent une activité interfaciale significative. Les résultats indiquent cependant que le copolymère symétrique induit une diminution légèrement plus importante de la tension interfaciale PS/HDPE. À partir de cette observation, une courbe de compatibilisation montrant la diminution de la tension interfaciale en fonction de la concentration apparente du copolymère symétrique à l'interface modifiée a été obtenue.

Étonnamment, la tension interfaciale ne diminue que d'environ 30%, passant de 4.2 mN/m à 3.0 mN/m, et ce même si l'interface PS/HDPE semble pratiquement saturée en copolymère. Cette faible diminution est d'autant plus inattendue étant donné que des mesures effectuées indépendamment avec la méthode du fil cassant montrent un effet

beaucoup plus important (diminution de la tension de 4.2 mN/m à 0.5 mN/m). Cette contradiction ne semble cependant pas être causée par une migration inefficace du copolymère à l'interface PS/HDPE lorsque la méthode de Neumann est utilisée, puisqu'une diminution significative de la taille des gouttes de PS et une suppression de la coalescence entre celles-ci sont observées.

La cause qui pour l'instant semble la plus probable pour expliquer ces résultats provient de l'élasticité de l'interface modifiée PS/HDPE. Cette élasticité doit être considérée dans le bilan d'équilibre du système et se traduit par l'ajout de termes supplémentaires dans l'équation du triangle de Neumann, qui s'additionnent à la tension interfaciale modifiée et donnent des valeurs expérimentales anormalement élevées.

Les contributions scientifiques de ce travail sont :

1- Étude comparative préliminaire portant sur l'effet de différents copolymères diblocs et triblocs lors du développement de la morphologie dans un mélange ternaire PS/PP/HDPE;

2- Mesure de la tension interfaciale modifiée en fonction de la concentration apparente du copolymère à l'interface PS/HDPE dans des mélanges ternaires PS/PP/HDPE compatibilisés préparés par voie fondue – études de l'architecture du copolymère (symétrique vs asymétrique) et de la concentration dans le mélange;

3- Mise en évidence de l'élasticité interfaciale et de son effet sur le développement de la morphologie dans des mélanges ternaires compatibilisés ayant une morphologie de type mouillage partiel.

## 5.2 Modified Interfacial Tensions Measured In-Situ in Ternary Polymer Blends Demonstrating Partial Wetting

### 5.2.1 Abstract

An *in-situ* Neumann triangle-focused ion beam-atomic force microscopy (NT-FIB-AFM) method has been used to measure interfacially modified PS/HDPE interfacial tensions in ternary PS/PP/HDPE blends demonstrating partial wetting prepared by melt mixing. The ternary blend was modified with SEB, SB and SEBS copolymers. Results related to the position of the PS droplet at the interface show that a symmetric diblock copolymer is somewhat more efficient in decreasing the interfacial tension compared to an asymmetric one of similar molecular weight, while the SEBS triblock copolymer appears to have no effect at all. Using the NT-FIB-AFM method, the lowest modified PS/HDPE interfacial tension gives a value of $3.0 \pm 0.4$ mN/m for the symmetric diblock, compared to $4.2 \pm 0.6$ mN/m (N = 34) for the unmodified interface. This corresponds to an apparent areal density in SEB copolymer equal to $0.16 \pm 0.03$ molecule/nm$^2$, which is near reported saturation values. By varying the concentration of the copolymer, an emulsion curve reporting the value of the PS/HDPE modified interfacial tension as a function of the apparent areal density of the copolymer at the PS/HDPE interface has been obtained. The interfacial tension values obtained by the NT-FIB-AFM approach are significantly higher than the $0.5 \pm 0.2$ mN/m (N = 3) result obtained by using the classical breaking thread method with the same materials. This discrepancy does not appear to be due to a poor migration of the copolymer to the PS/HDPE interface, but could be attributed to the interfacial elasticity of the compatibilized interface, a phenomena that has not been accounted for so far in experimental studies on the morphology of compatibilized multicomponent polymer blends.

### 5.2.2 Introduction

Modifying the interfaces and interfacial tensions in a multiphase polymer blend by the addition of copolymers can result in significant alterations of the morphology, the relative positions of the phases and in the generation of novel and quite complex types of microstructures [1-6].

Most of the studies that have been performed so far in quantifying the efficacy of copolymers in modifying the interface between two homopolymers have been done in the presence of only two homopolymers. The effects of the molecular weight, the architecture and the concentration of copolymer have been particularly investigated. Among the concepts and tools that have been used, the emulsification curve [7-12] and transmission electron microscopy analysis [13-15] have proven to be very reliable and useful. While the emulsification curve gives quantitative information on the efficacy of copolymers at decreasing the phase size and on the apparent areal density of the copolymer at the interface in binary blends, transmission electron microscopy gives the opportunity to precisely locate the copolymer in the blend and observe if micelles are formed. However, these two methods do not give any direct information on the value of the modified interfacial tension.

On the other hand, the breaking thread, the pendant drop and the spinning drop are some of the most frequently used methods to measure modified interfacial tensions between two immiscible homopolymers [16-22]. For these three methods, the copolymer must be separately blended with one of the two homopolymers. That system is then placed in contact with the other homopolymer and the interfacial tension experiment is carried out under either static or very low shear conditions. During the experiment, it is expected that the copolymer migrates to the interface and decreases the interfacial tension. Often, disproportionately high copolymer levels need to be loaded into the particular homopolymer phase in order to ensure that sufficient copolymer migrates to the interface. Furthermore, relatively low molecular weight homopolymers are generally

used to maximise the amount of copolymer that can diffuse to the interface during experiment. Although the above interfacial tension techniques do give significant results, the main drawback and challenge has been the copolymer migration issue and the resulting complications that ensue. In a typical polymer melt blending operation vigorous melt mixing techniques are known to be quite effective at driving the copolymer to the interface. Clearly, an in-situ method for measuring the interfacial tension of polymer blends directly after melt mixing would be the ideal scenario.

Another approach that can provide quantitative data on the interfacial tension in immiscible polymer blends is the Neumann triangle method [23-27]. It is an equilibrium technique based on the geometrical analysis of contact between three immiscible phases A, B and C demonstrating partial wetting and a common line of contact (Figure 5-1). In that situation, the three spreading coefficients of a ternary immiscible blend are negative [24].

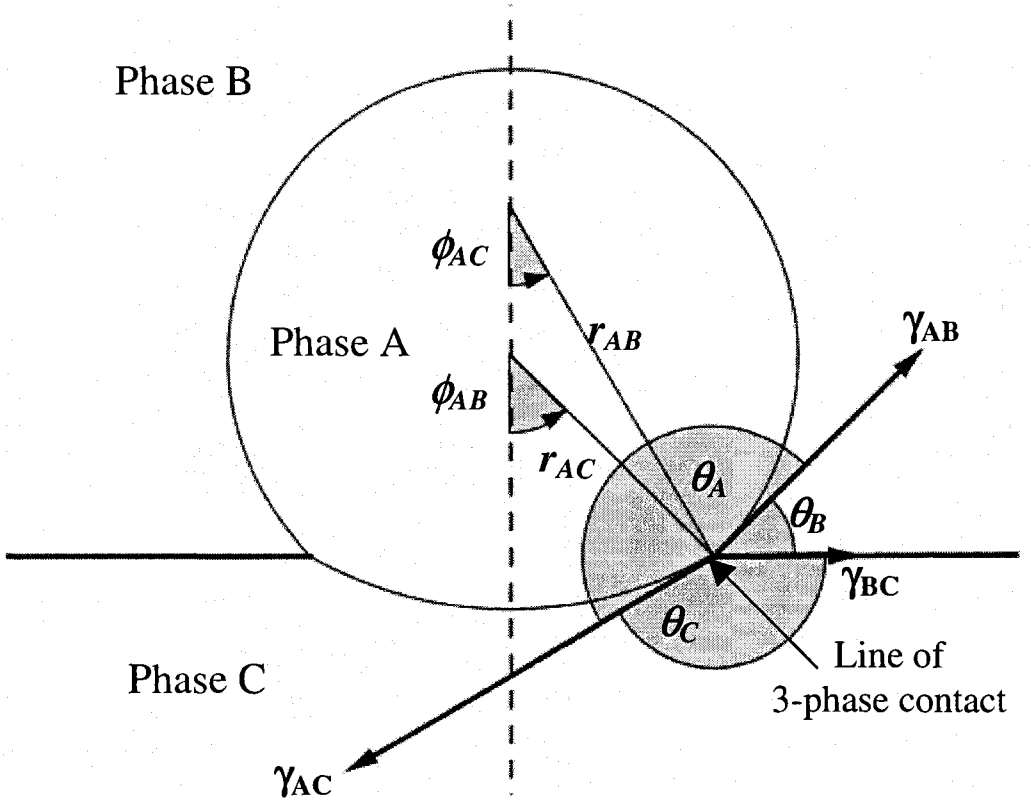



Figure 5-1. Geometrical parameters of a ternary blend displaying partial wetting [24]. $\theta_A$, $\theta_B$ and $\theta_C$ are the contact angles between the phases at the line of 3-phase contact and $\gamma_{AB}$, $\gamma_{AC}$ and $\gamma_{BC}$ are the three interfacial tensions.

When the effect of the line tension is neglected, the vector sum of the three interfacial tensions acting in the plane perpendicular to the line is equal to zero:

$$\vec{\gamma}_{AB} + \vec{\gamma}_{AC} + \vec{\gamma}_{BC} = \vec{0} \qquad \text{Equation 1}$$

The three tensions define three contact angles $\theta_A$, $\theta_B$ and $\theta_C$. Using these angles, it is then possible to calculate three interfacial tension ratios $\Gamma_i$ [23]:

$$\Gamma_A = \frac{\gamma_{AC}}{\gamma_{AB}} = \frac{\sin\theta_B}{\sin\theta_C} \qquad \text{Equation 2a}$$

$$\Gamma_B = \frac{\gamma_{BC}}{\gamma_{AB}} = \frac{\sin\theta_A}{\sin\theta_C} \qquad \text{Equation 2b}$$

$$\Gamma_C = \frac{\gamma_{BC}}{\gamma_{AC}} = \frac{\sin\theta_A}{\sin\theta_B} \qquad \text{Equation 2c}$$

The Neumann triangle gives relative values of the interfacial tensions. However, it is possible to calculate absolute values when the magnitude of at least one interfacial tension is known.

The use of the Neumann triangle method in multiphase polymer blends has until now been limited to a few cases [28-30], and only for laminate samples prepared under static conditions. One of the main reasons for this is that, until recently, partial wetting morphologies had only been mentioned qualitatively in a limited number of papers [1, 31, 32] and had not been the subject of a systematic study. In recent work from this laboratory [5, 6], we have demonstrated for the first time that partial wetting in multiphase polymer blends prepared by melt mixing can be observed as the dominant morphological state for a wide range of systems. This type of morphology was reported for four different ternary homopolymer blends : 1) polystyrene/polypropylene/high-density polyethylene PS/PP/HDPE; 2) polystyrene/poly(ε-caprolactone)/polypropylene; 3) poly(L-lactide)/poly(ε-caprolactone)/polystyrene and 4) poly(methyl methacrylate)/polystyrene/polypropylene. In addition, it was shown that the interfacial tension ratios measured directly on the blends *in-situ* using the Neumann triangle (NT) method combined with a focused ion beam (FIB) – atomic force microscopy (AFM) morphology preparation technique (NT-FIB-AFM) [6, 33] compared well with values obtained using the classical breaking thread method. Furthermore, it was demonstrated that the contact angles could be altered by the addition of an SEB diblock copolymer

that selectively modified the PS/HDPE interface. Using this *in-situ* Neumann method, a decrease of $\gamma_{PS/HDPE}$ from 4.2 ± 0.6 to 3.3 ± 0.4 mN/m_for an apparent areal density of 0.19 ± 0.07 copolymer molecule per $nm^2$ was measured, while the other two interfaces in that same blend showed no significant interfacial modification. This indicated a selectivity of the SEB for the PS/HDPE interface.

The objective of this work is to examine the potential of the *in situ* NT-FIB-AFM method to measure interfacial tensions in ternary PS/PP/HDPE blends compatibilized with various diblock and triblock copolymers. The compatibilization will be studied as a function of the apparent areal density in copolymer at the interface and the effects of copolymer architecture and copolymer concentration on the PS/HDPE interfacial tension will be investigated.

### 5.2.3 Experiments

#### 5.2.3.1 Materials

Three homopolymers and five copolymers were used. A barefoot resin of high-density polyethylene, HDPE 3000, was supplied by Petromont. Polypropylene PP PD702 was obtained from Basell and polystyrene PS 615APR from Americas Styrenics. SEB CAP4741 (SEB1), SEB CAP4745 (SEB2) and SEBS G1651 (SEBS), commercial 1,4-hydrogenated styrene-(ethylene-butylene) diblock and 1,4-hydrogenated styrene-(ethylene-butylene)-styrene triblock copolymers, were supplied by Shell. The SEB3 and SB (a styrene-butadiene diblock copolymer) were synthesized at the Center for Education and Research on Macromolecules (CERM) at the University of Liège, Belgium. The materials characteristics are listed in Table 1.

Table 5-1. Material characteristics

| Polymers | $M_n \times 10^{-3a}$ (g/mol) | % Styrene | Melt Index[a] (g/10min) | $\eta^* \times 10^{-3b}$ (Pa.s) at 200°C and $25s^{-1}$ | $\eta_0 \times 10^{-3c}$ (Pa.s) at 200°C |
|---|---|---|---|---|---|
| HDPE | - | - | 8 | 0.42 | 1.1 |
| PP | 89 | - | 35 | 0.27 | 0.71 |
| PS | 95 ($M_w$) | - | 14 | 0.49 | 4.04 |
| SEB1 | 67 | 30 | - | - | - |
| SEB2 | 187 | 26 | - | - | - |
| SEB3 | 63 | 53 | - | - | - |
| SB | 450 | 39 | - | - | - |
| SEBS | 174 | 33 | - | - | - |

### 5.2.3.2 Rheology

The rheological characterization of the homopolymers was performed using a SR-5000 constant stress rheometer from *TA Instruments* in dynamic mode. All the experiments were performed using an oscillatory mode in a parallel plate geometry with a gap of 1.0 mm under a nitrogen atmosphere. The stability of the pure materials was controlled at 1 Hz and 200°C and a stress sweep was performed to identify the region of linear viscoelasticity. Frequency sweeps were subsequently performed to obtain the zero-shear viscosity of the pure homopolymers, which has been extrapolated by using the modulus of the complex viscosity at low frequencies when the plateau value was reached. In all cases, the loss angles were sufficiently near 90° to consider the homopolymers as non-elastic Newtonian fluids. The rheological properties are reported in Table 1.

### 5.2.3.3 Blend preparation and annealing

All the blends contain 10% PS, 45% PP and 45% HDPE, based on volume fractions. The unmodified blend was prepared in a Plasti-Corder Digi-System internal mixer from C.W. Brabender Instruments Inc. at 200°C and 50 RPM for 8 minutes under a constant nitrogen flow. The 10/45/45 PS/PP/HDPE blends modified with copolymers were prepared in two steps to maximize the migration of the SEB copolymer at the PS/HDPE interface. Pure PS was initially blended with the required amount of copolymer (grams of copolymer/100 ml of PS) at 180°C and 50 RPM for 5 minutes under a constant nitrogen flow and then quenched into cold water. The modified ternary blends were prepared subsequently with the required amount of PS+copolymer, at 200°C and 50 RPM for 8 minutes of mixing under a constant nitrogen flow. A small amount (0.2% wt.) of Irganox B-225 from Ciba-Geigy was added to the blends in order to prevent thermal degradation. After blending, the materials were quenched in cold water to freeze-in the morphology. Quiescent annealing was then performed at 200°C for 30 minutes and the samples were finally plunged into cold water to freeze-in the morphology.

### 5.2.3.4 Interfacial tension measurement.

All the unmodified interfacial tensions were also measured using the breaking thread method [34, 35]. For the $\gamma_{PS/HDPE}$ and $\gamma_{PS/PP}$ interfacial tensions, PS threads with diameters ranging from 30-60 μm were first annealed at 100°C under vacuum to remove the residual stress. PS threads were subsequently sandwiched between HDPE or PP films respectively. For the $\gamma_{PP/HDPE}$ interfacial tension measurement, PP threads were sandwiched between HDPE films.

An HDPE/PS modified interfacial tension was also measured using the breaking thread method in order to compare with the Neumann triangle results. The HDPE was initially blended with 20% wt. of SEB3 at 200°C for 5 minutes at 50 RPM. The PS threads were

then sandwiched between two (HDPE+copolymer) films and the laminates were annealed during 24 hours at 130°C under vacuum. Measurements were then performed at 200°C using an Optiphot-2 microscope from Nikon and a Mettler FP-82HT hot-stage connected to a Mettler FP-90 central processor. Digital images were captured and analyzed using Streampix v.III and Visilog v.6.3 software applications, provided by Norpix. Five measurements were obtained for each tension, except for $\gamma_{PP/HDPE}$ tension for which only two were considered reliable. The polymers were initially blended with Irganox B-225 (0.2% wt.) to prevent thermal degradation during the experiment. The interfacial tension values and the spreading coefficients for the PS/PP/HDPE blend are reported in Table 2. As a matter of comparison, Guo et al. [2] reported values of 5.9, 5.1 and 1.1 mN/m respectively for the HDPE/PS, PP/PS and HDPE/PP interfacial tensions, which follow similar trends to ours.

Table 5-2. Interfacial tensions by breaking thread and resulting spreading coefficients

| Polymer pairs | Interfacial tensions $\gamma$ (mN/m) | | Spreading coefficients $\lambda$ (mN/m) | |
|---|---|---|---|---|
| HDPE/PS | 4.9 ± 0.6 (N = 5) | | $\lambda_{HDPE/PS/PP}$ | -6.5 ± 1.3 |
| PP/PS | 3.5 ± 0.2 (N = 4) | | $\lambda_{HDPE/PP/PS}$ | -0.5 ± 1.3 |
| HDPE/PP | 1.9 ± 0.5 (N = 2) | | $\lambda_{PP/HDPE/PS}$ | -3.3 ± 1.3 |
| HDPE/PS modified with 20% SEB3 (Breaking thread) | 0.5 ± 0.2 (N = 3) | | | |

### 5.2.3.5 Scanning electron microscope observations

Samples were initially cryogenically microtomed using a Leica RM2165 microtome equipped with a LN21 cooling system. For SEM observations, the PS phase was subsequently extracted at room temperature for three days using cyclohexane as a

selective solvent and then dried for 2 days at 60°C under vacuum in an oven. The samples were then plasma coated with a gold-paladium layer. SEM observations were conducted using a JEOL JSM 840 scanning electron microscope operated at 10 kV and $6x10^{-11}$ A.

#### 5.2.3.6 Focused Ion Beam Sample Preparation and Atomic Force Microscopy Analysis

Samples for focused ion beam (FIB) preparation were first cryogenically microtomed. A gold-paladium layer was then deposited on the samples by plasma and the surface of the specimens was subsequently smoothed by focused ion beam. FIB surface etching was performed using a Hitachi 2000A $Ga^+$ focused ion beam operated at 30 keV and 3 nA, with an etching window of 120x10 $\mu m^2$ and a dwelling time of 3 μsec. The etched surface was then analyzed by AFM in tapping mode using a Dimension 3100 scanning probe microscope from Veeco Instruments equipped with a Nanoscope IVa control module. Tips model PPP-NCH-W from Nanosensors, with a resonance frequency of 204-497 kHz, a force constant of 10-130 N/m, length and width of 125 ± 10 μm and 30 ± 7.5 μm, and tip height of 10-15 μm and radius < 10 nm were used. Topographic (height) images were subsequently treated with the AFM software to remove the effects caused by inclination of the samples and curtain effect produced by FIB surface preparation. Details concerning the procedure are given in a previous paper [32].

#### 5.2.3.7 The Neumann triangle method Image analysis

The Neumann triangle method was conducted on the AFM images of the samples treated initially with the FIB. As shown in Figure 1 , the PS phase was designated as phase A, PP as phase B and HDPE as phase C. The contact angles are $\theta_A = \theta_{PS}$, $\theta_B = \theta_{PP}$ and $\theta_C = \theta_{HDPE}$ and the interfacial tension ratios are given by $\Gamma_A = \Gamma_{PS}$, $\Gamma_B = \Gamma_{PP}$ and $\Gamma_C = \Gamma_{HDPE}$. The absolute interfacial tensions are $\gamma_{AB} = \gamma_{PS/PP}$, $\gamma_{AC} = \gamma_{PS/HDPE}$ and $\gamma_{BC} = \gamma_{PP/HDPE}$. In our

case, since phase C (HDPE) is also a major phase, note that $\phi_{PP/HDPE}$ ($\phi_{BC}$) tends to zero and $r_{PP/HDPE}$ ($r_{BC}$) tends to infinity.

For the procedure, the PS/PP and PS/HDPE interfaces are first completed to full circles, and their origins are joined by a common segment defining a symmetrical axis of rotation. Following this, the origin of each circle is joined to the line of 3-phase contact by the radius of curvature $r_{PS/PP}$ ($r_{AB}$) and $r_{PS/HDPE}$ ($r_{AC}$). The angles $\phi_{PS/PP}$ ($\phi_{AB}$) and $\phi_{PS/HDPE}$ ($\phi_{AC}$) are comprised by the axis of symmetry of the system and the radius of curvature joining the circles' origins to the 3-phase line of contact. The contact angles are calculated using the following equations [24]:

$$\theta_{PS} = \phi_{PS/HDPE} + \pi - \phi_{PS/PP} \qquad \text{Equation 3a}$$

$$\theta_{PP} = \phi_{PS/PP} \qquad \text{Equation 3b}$$

$$\theta_{HDPE} = \pi - \phi_{AC} \qquad \text{Equation 3c}$$

This approach was used because of the uncertainty associated with directly tracing tangent lines at the 3-phase line of contact. Finally, knowing the $\theta_i$ angles, the relative interfacial tensions $\Gamma_i$ were calculated using equations 2a-c. The average values are reported in Tables 3 to 6. More details concerning the geometrical analysis and the general analysis of the method can be found elsewhere [6, 24].

### 5.2.4 Results and Discussion

#### 5.2.4.1 PS droplet position at the PP/HDPE interface

Figure 5-2 shows the morphology of the unmodified (Figure 5-2a) and modified PS/PP/HDPE blends after 30 minutes of annealing time. As reported in previous work [5, 6], it clearly appears that the unmodified PS droplets have an affinity for the

PP/HDPE interface, as predicted by the three negative spreading coefficients (Table 5-2). The PS droplets will prefer to locate on the PP side of the PP/HDPE interface since $\gamma_{PS/PP}$ is lower than $\gamma_{PS/HDPE}$. However, there is also a significant fraction of the PS droplets inside the PP phase, while their segregation from the HDPE phase is complete.

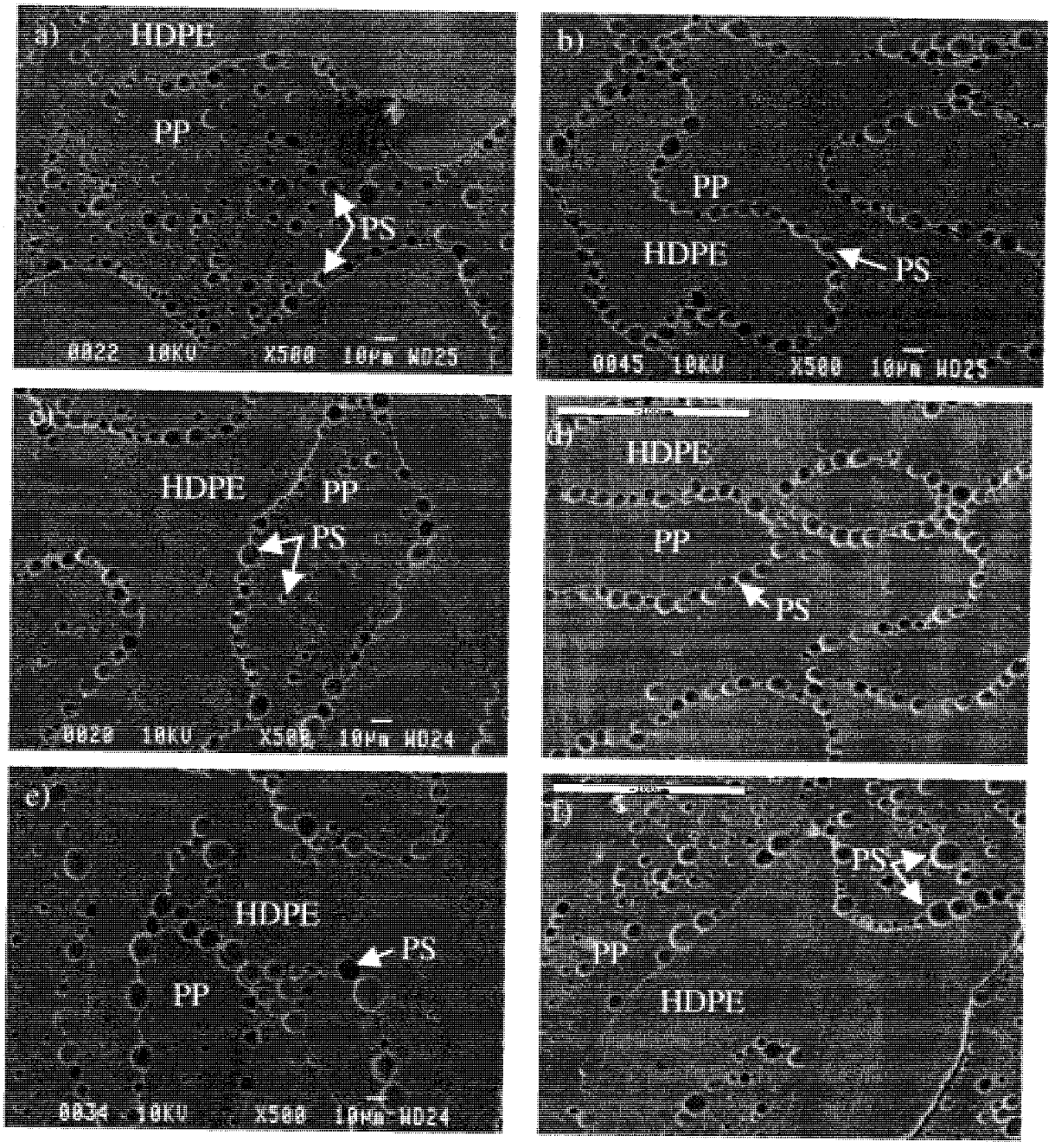



Figure 5-2. Effect of the copolymer architecture on the morphology of PS/PP/HDPE 10/45/45 blends. a) Unmodified blend; b) 1% SEB1 (based on PS content); c) 1% SEB2; d) 1% SEB3; e) 1% SB; f) 1%

SEBS. Note that the PS has been selectively extracted to increase the contrast between the phases. Note that in b) and d) all PS particles are located at the PE/PP interface.

The addition of a small amount of copolymer significantly modifies the morphology (Figure 5-2b-f). The effect of 1% SEB1 (Figure 5-2b) has been studied previously [5, 6]. The PS droplets are located exclusively at the PP/HDPE interface and form a very dense array after a short period of quiescent annealing time, accompanied by a suppression of coalescence. Furthermore, they are approximately located symmetrically at the PP/HDPE interface. Assuming that the SEB1 copolymer preferentially locates at the PS/HDPE interface and decreases the corresponding interfacial tension, this morphology modification can be explained by using the spreading coefficients (Figure 5-3) [4]:

$$\lambda_{PP/PS/HDPE} = \gamma_{HDPE/PP} - (\gamma_{HDPE/PS} + \gamma_{PP/PS}) \qquad \text{Equation 4a}$$

$$\lambda_{PS/PP/HDPE} = \gamma_{HDPE/PS} - (\gamma_{HDPE/PP} + \gamma_{PP/PS}) \qquad \text{Equation 4b}$$

$$\lambda_{PS/HDPE/PP} = \gamma_{PP/PS} - (\gamma_{HDPE/PP} + \gamma_{HDPE/PS}) \qquad \text{Equation 4c}$$

When no interfacial modifier is added, all three spreading coefficients are negative, with $\lambda_{PS/HDPE/PP}$ being smaller than $\lambda_{PP/PS/HDPE}$. This would predict PS droplets should preferentially lie on the PP side of the PP/HDPE interface. However, $\gamma_{PS/HDPE}$ decreases by adding the SEB1 copolymer. When the modified PS/HDPE interfacial tension ($\gamma^{mod}_{PS/HDPE}$) decreases and becomes equal to $\gamma_{PS/PP}$ (3.5 mN/m, Table 5-2), the droplets are then predicted to be half in the HDPE phase and half in the PP phase, as the schematic of Figure 5-3b shows. When $\gamma^{mod}_{PS/HDPE}$ decreases below $\gamma_{PS/PP}$, $\lambda_{PS/HDPE/PP}$ becomes higher than $\lambda_{PP/PS/HDPE}$ and the PS droplets will preferentially relocate on the HDPE side of the PP/HDPE interface (Figure 5-3c). Finally, if $\gamma^{mod}_{PS/HDPE}$ decreases below 1.6 mN/m, the PS droplets are predicted to relocate exclusively into the HDPE phase.

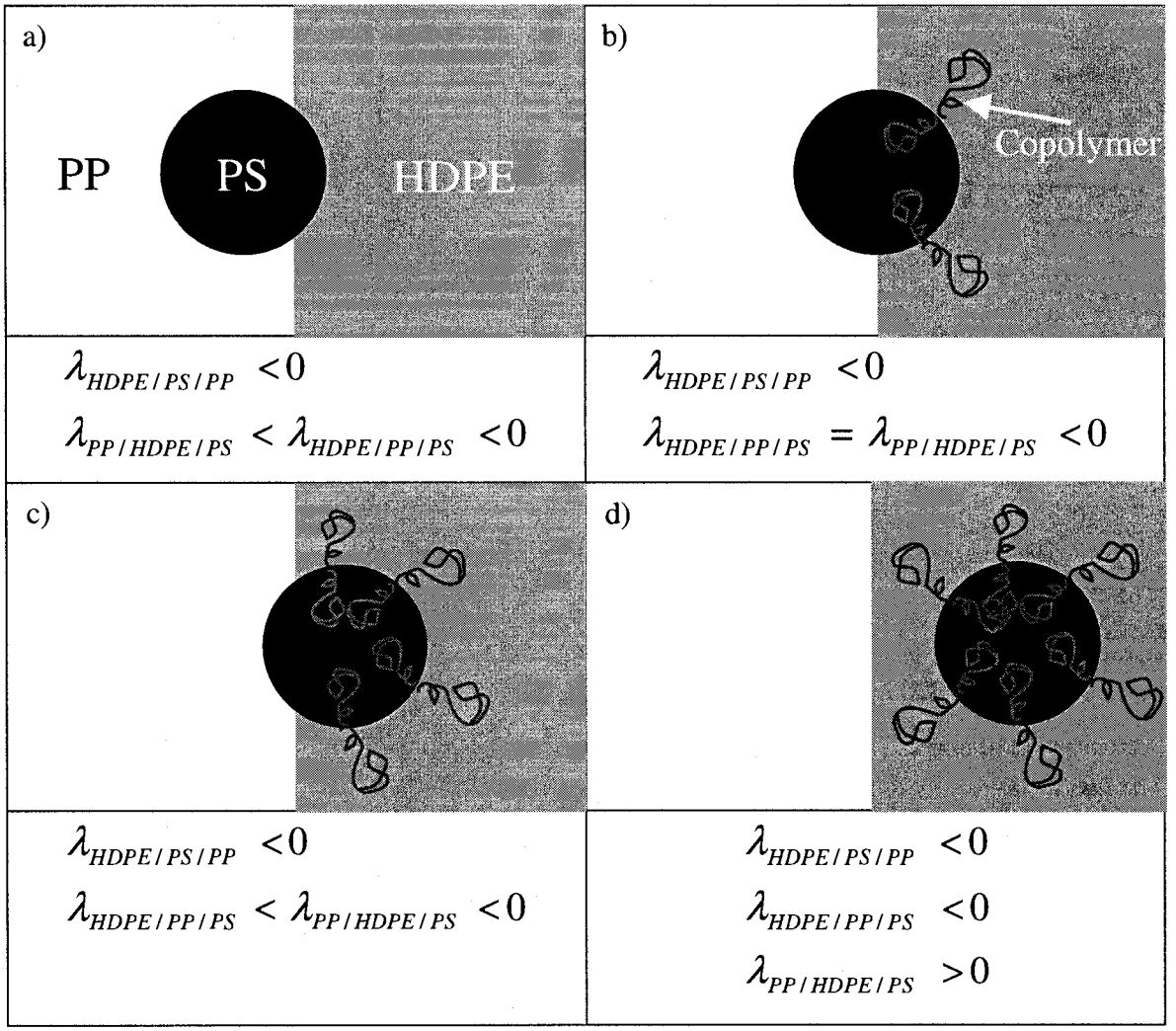



Figure 5-3. Effect on the morphology of a copolymer having an affinity for the PS/HDPE interface in a PS/PP/HDPE 10/45/45 blend. a) Initial morphology, when no compatibilizer is added; b) $\gamma^{mod}_{PS/HDPE}$ modified with a copolymer is equal to $\gamma_{PP/PS}$ (3.5 mN/m), and the PS droplets are symmetric at the HDPE/PP interface; c) 1.6 mN/m < $\gamma^{mod,}_{PS/HDPE}$ modified with copolymer < 3.5 mN/m. The PS droplets are on the HDPE side of the HDPE/PP interface and d) $\gamma^{mod}_{HDPE/PS}$ modified with copolymer < 1.6 mN/m, PS droplets are in the HDPE phase.

In Figure 5-2b-f, the influence of a number of copolymer interfacial modifiers is examined : SEB1, SEB2, SEB3, SB and SEBS. It can be seen that in almost all cases, the addition of the copolymer significantly increases the amount of PS droplets located at the PP/HDPE interface and decreases the amount located in the PP phase. This indicates a significant interfacial activity of the copolymer even at low concentration. All copolymers, except the SEBS (Figure 5-2f), have a significant affinity for the PS/HDPE interface, resulting in a decrease of $\gamma_{PS/HDPE}$ and a migration of the PS droplets towards the HDPE phase. Although the relative efficacies of the SEB3 (Figure 5-2d) and SEB1 (Figure 5-2b) copolymers look similar, the PS droplets are generally located more on the HDPE side for the SEB3 case. This is more apparent when comparing Figure 5-4a (SEB1) and Figure 5-4b (SEB3). It is also very clear from this part of the work that the triblock copolymer appears to have no effect at all on the resulting morphology (Figure 5-2f). These results show that the best performance on reducing the PS/HDPE interfacial tension, as derived from the relative position of the PS droplets at the PP/HDPE interface, is for the symmetrical diblock SEB3 (63K mol. wt.); then SEB1 (67K), an asymmetrical diblock; SB (450K) and SEB2 (187K) perform less well and SEBS (174K) has virtually no effect on driving PS droplets to the interface. These data indicate that three factors affect the results: composition of the copolymer (symmetric is better than asymmetric); the architecture of the copolymer (diblock is better than triblock); and molecular weight (low molecular weight modifiers are more effective). We can thus qualitatively classify the efficacy of the different copolymers by their ability to drive PS droplets to the interface and by their effect on relocating the PS droplets from the PP side of the PP/HDPE interface to the HDPE side and into the HDPE phase in order of decreasing efficacy :

$$\text{SEB3} > \text{SEB1} > \text{SB} \approx \text{SEB2} > \text{SEBS}$$

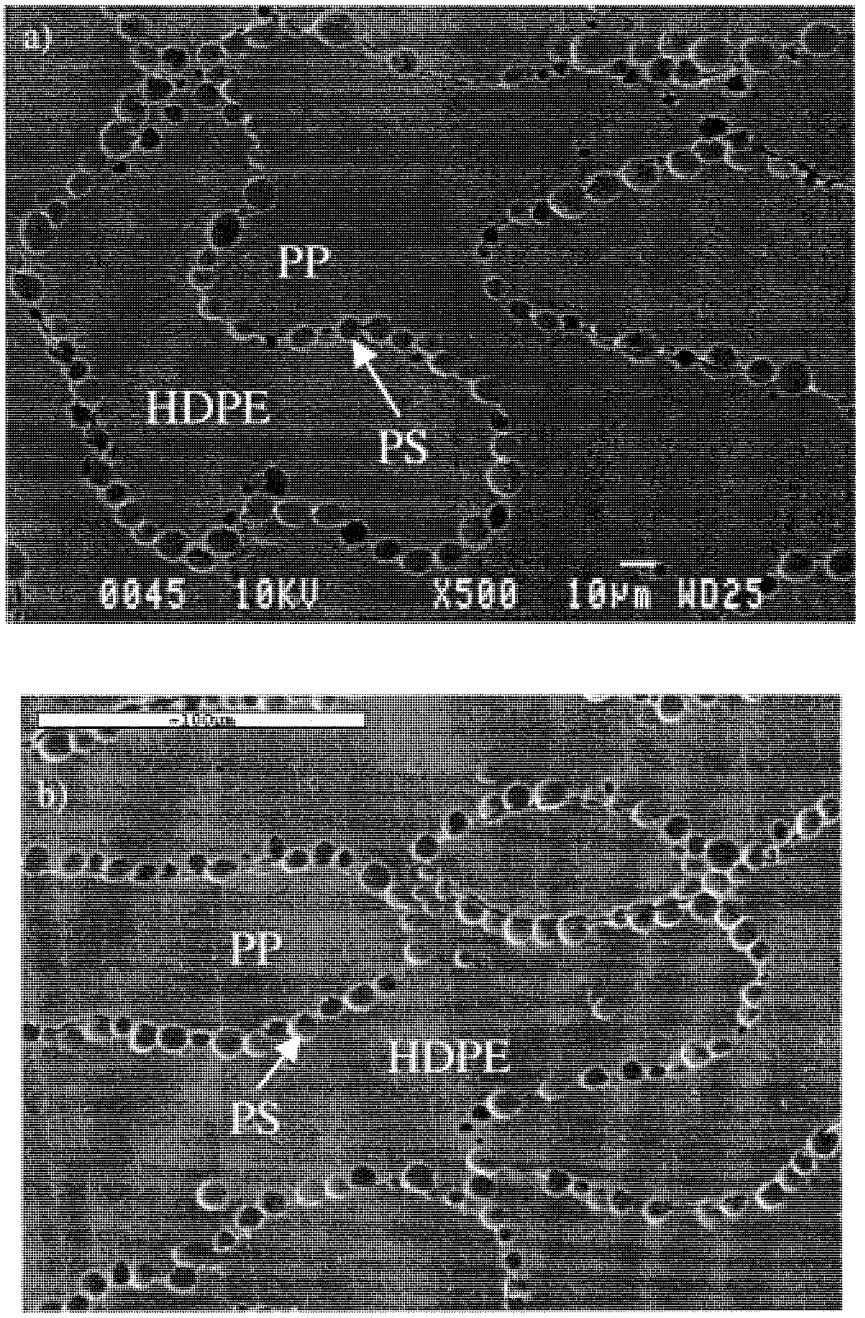



Figure 5-4. SEM micrographs of annealed PS/PP/HDPE 10/45/45 blends modified with a) 1% SEB1 and b) 1% SEB3. The PS droplets are more on the HDPE side of the PP/HDPE interface for 1% SEB3. Note that the PS has been extracted to increase the contrast between the phases.

It is important to underline that the process described above for the compatibilization of partially wet systems is quite different from that of the classic compatibilization of a binary blend. In classic compatibilization the modifier must simply find its way, through the phase in which it was added, to the interface. In this partial wetting system, the volume restriction of the interfacial modifier is more severe. In this latter case, the PS droplet containing the modifier must find its way to the PP/HDPE interface and once there, the modifier in turn needs to saturate and concentrate at the PS/HDPE interface. In previous work on these same systems [5], it was shown that the melt mixing of partial wetting PS/PP/HDPE systems containing SEB 1 block copolymer is quite effective at driving the PS droplet to the interface. However, the first several minutes of annealing after mixing (for SEB1) were necessary to complete the concentration and saturation of the copolymer at the interface as evidenced by the total suppression of coalescence during annealing after 30 minutes. It is entirely likely that the migration effects related to the saturation of the interface during annealing tends to exaggerate effects such as molecular weight and architecture in these partially wet systems and hence a poorer performance is observed for the SB, SEB2 and SEBS copolymers. Nevertheless, the extremely poor performance of the triblock at even driving the PS droplets to the interface is surprising and will require further work to understand fully. For the best performing modifiers (SEB3 and SEB1), a somewhat better performance is observed for SEB3 (symmetric composition) as compared to SEB1 (asymmetric composition). Leibler [36, 37] has shown that diblock copolymers of symmetrical composition should be more effective at reducing the interfacial tension than an asymmetrical one.

For all cases in the above study, it appears clear that the modified interfacial tension does not decrease below 1.6 mN/m [4], since complete segregation of the PS droplets inside the HDPE phase is not observed. In the next section the modified interfacial tension will be studied by using an *in-situ* Neumann triangle method [5].

### 5.2.4.2 Measuring the interfacial tension of modified systems using the neumann triangle Method.

Using an *in-situ* Neumann triangle method combined with the FIB-AFM method [6, 33], we have measured the interfacial tension ratios directly in PS/PP/HDPE 10/45/45 (%vol.) blends containing 0% copolymer, 1% SEB1 or 1% SEB3 after 30 minutes of quiescent annealing time. The FIB-AFM image of Figure 5-5a shows the morphology of the uncompatibilized case, while Figure 5-5b and Figure 5-5c show the 1% SEB1 and 1% SEB3 blends respectively. Figure 5-6 shows examples of the geometric constructions used to measure the interfacial tension ratios [6]. The results are reported in Table 5-3 and Table 5-4. $\Gamma_{PP}$ ($\gamma_{PP/HDPE}/\gamma_{PS/PP}$) shows no significant modification when the compatibilizers are added, indicating that both the $\gamma_{PP/HDPE}$ and $\gamma_{PS/PP}$ interfacial tensions are most probably not significantly modified by the copolymers [6]. However, $\Gamma_{PS}$ significantly decreases when the copolymers are added. From $\Gamma_{PS} = 1.2 \pm 0.1$ (N = 34) with no compatibilizer, it decreases to $0.95 \pm 0.05$ (N = 39) and $0.87 \pm 0.07$ (N = 26) after the addition of 1% SEB1 and 1% SEB3 respectively. Using the value of $\gamma_{PS/PP} = 3.5 \pm 0.2$ mN/m (N = 4) (Table 5-2) with $\Gamma_{PS}$, the PS/HDPE interfacial tension decreases from $4.2 \pm 0.6$ mN/m (N = 34) to $3.3 \pm 0.4$ mN/m (N = 39) and $3.0 \pm 0.4$ mN/m (N = 26) for the SEB1 and SEB3 copolymers. These results point to respective interfacial tension drops of $0.9 \pm 0.6$ and $1.2 \pm 0.7$ mN/m.

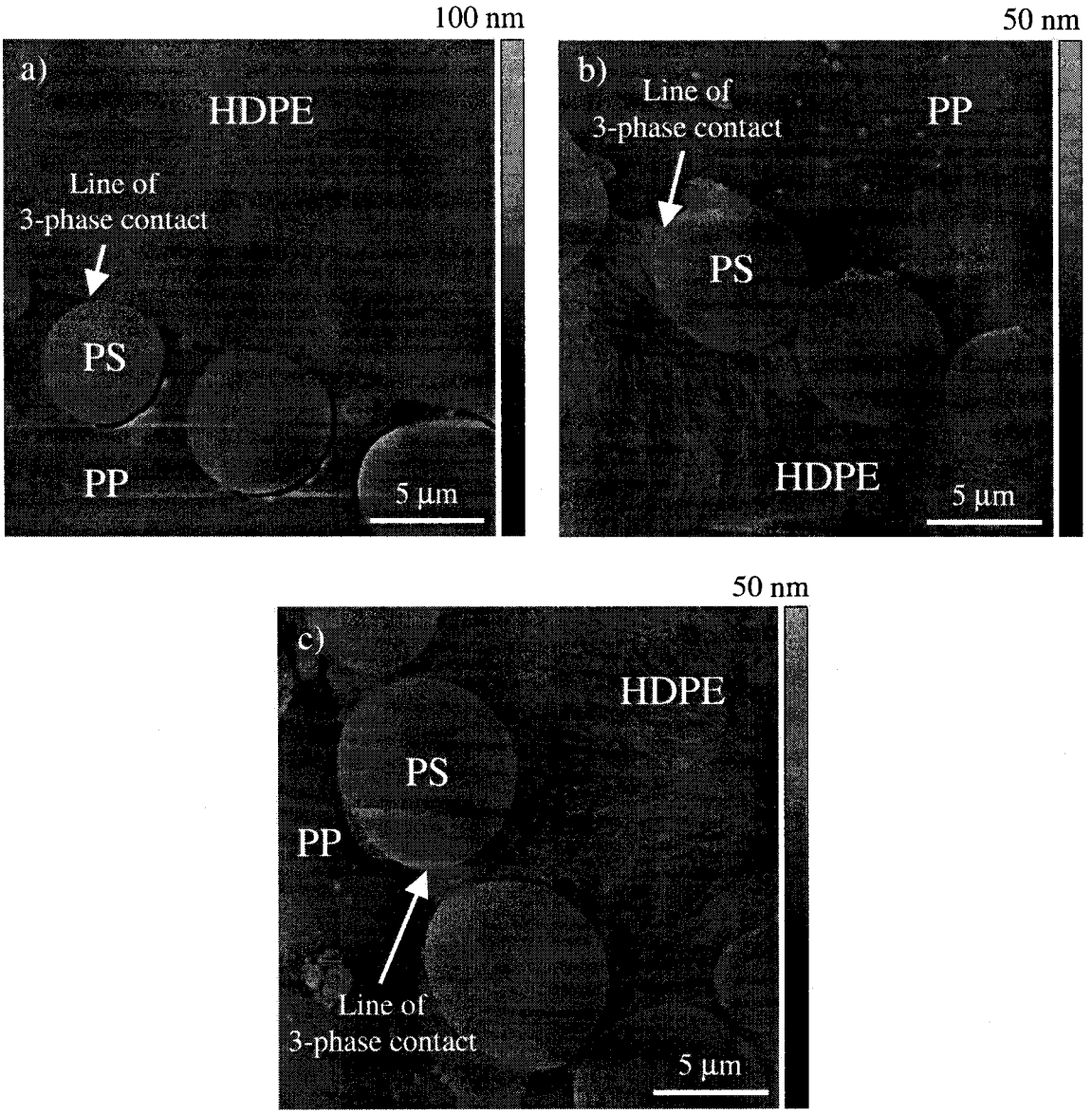



Figure 5-5. FIB-AFM images of PS/PP/HDPE 10/45/45 %vol. blends after 30 minutes of quiescent annealing used for the Neumann triangle analysis with a) 0% copolymer; b) 1% SEB1 and c) 1% SEB3.

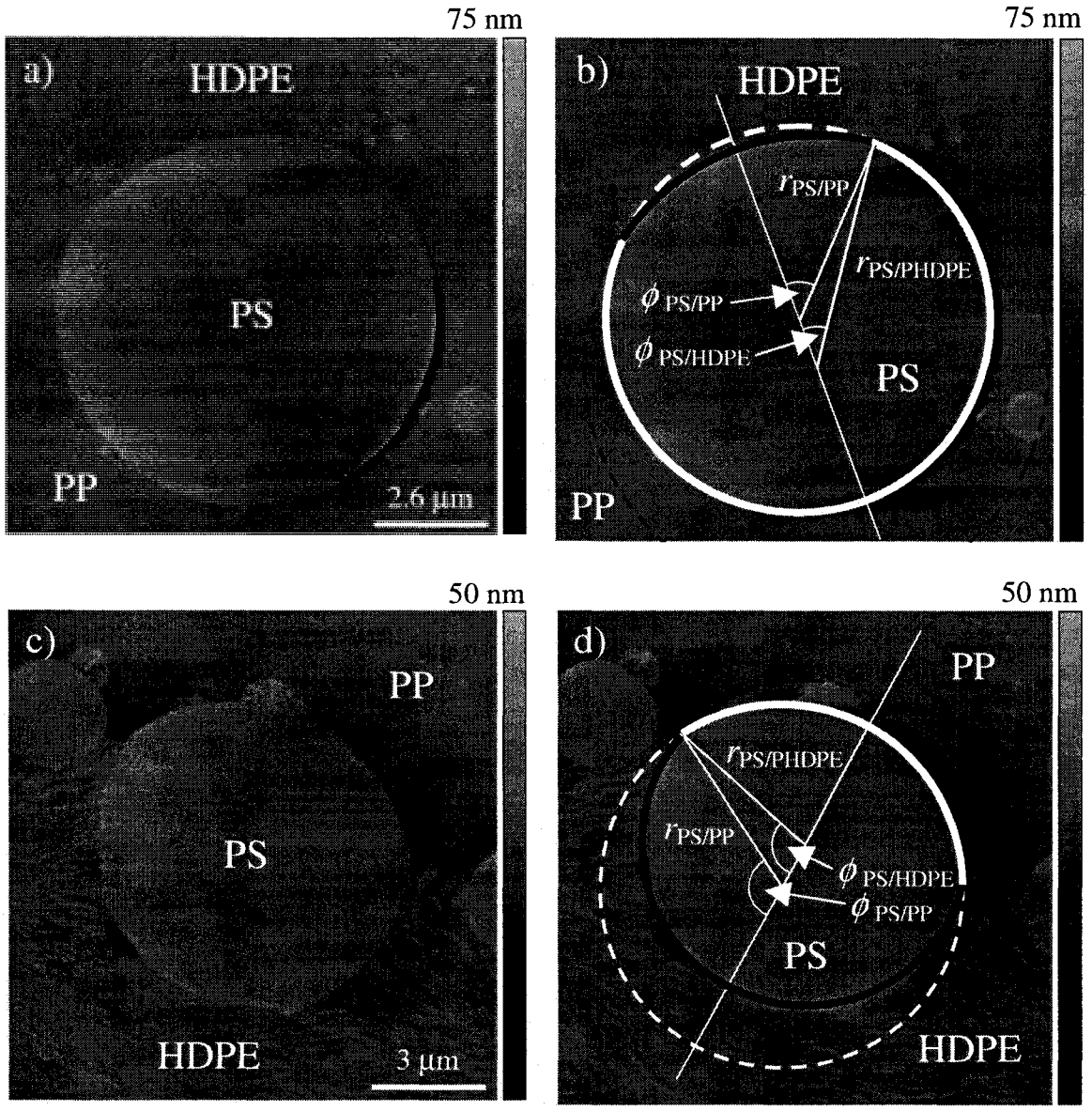



Figure 5-6. Geometrical construction displaying the fitted circles and the $\phi$ angles used to calculate the contact angles $\theta$, and the radius of curvature of the PS/HDPE interface (in black) and PS/PP interface (in white); a) and b) PS/PP/HDPE 10/45/45 and b) PS/PP/HDPE/SEB1 10/45/45/(1% on PS content) after 30 minutes of quiescent annealing time.

Table 5-3. Average values and standard deviations of the geometrical parameters of the PS droplets – effect of the copolymer architecture

| Blend | # Samples | $\theta_{PS}$° | $\theta_{PP}$ ° | $\theta_{HDPE}$ ° | $r_{PS/PP}$ (μm) | $r_{PS/HDPE}$ (μm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Unmodified | 34 | 170 ± 5 | 49 ± 11 | 141 ± 8 | 2.4 ± 1.4 | 2.8 ± 1.6 |
| 1% SEB1 | 39 | 165 ± 9 | 107 ± 10 | 88 ± 12 | 3.6 ± 0.9 | 3.5 ± 0.9 |
| 1% SEB3 | 26 | 165 ± 7 | 124 ± 18 | 71 ± 22 | 4.3 ± 0.3 | 3.8 ± 0.3 |

Table 5-4. Average values and standard deviations of the interfacial tension ratios - effect of the copolymer architecture

| Blend | $\Gamma_{PS}$ | $\Gamma_{PP}$ | $\Gamma_{HDPE}$ | $\gamma^{mod}_{HDPE/PS}$ (mN/m) | $\Delta\gamma_{HDPE/PS}$ (mN/m) | $\Sigma_{app}$ (copolymer molecules/nm$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Unmodified | 1.2 ± 0.1 | 0.3 ± 0.15 | 0.2 ± 0.1 | 4.2 ± 0.6 | - | - |
| 1% SEB1 | 0.95 ± 0.05 | 0.3 ± 0.15 | 0.3 ± 0.15 | 3.3 ± 0.4 | 0.9 ± 0.6 | 0.20 ± 0.07 |
| 1% SEB3 | 0.87 ± 0.07 | 0.3 ± 0.1 | 0.3 ± 0.1 | 3.0 ± 0.4 | 1.2 ± 0.7 | 0.16 ± 0.03 |

It is possible to calculate the apparent areal density $\Sigma_{app}$ of the copolymer at the modified interface if it is assumed that the copolymer is initially homogeneously distributed in the PS phase and that it subsequently relocates completely at the PS/HDPE interface. The assumption that all the copolymer is at the PS/HDPE interface for SEB1 and SEB3 can be justified based on a number of observations. Firstly, previous work on SEB1 showed that after 30 minutes of annealing, this copolymer was able to completely suppress any further coalescence of the system. This is a strong support that the copolymer is highly localized at the interface since the coalescence of the unmodified system was significant even after 120 minutes of quiescent annealing time. Additional support is given in Figure 5-7d where it can be seen that at 2% SEB3, clustering of the PS dispersed phase is observed at the PP/HDPE interface, indicating an inhibition of coalescence due to steric repulsions between neighbouring SEB3 covered PS droplets. Furthermore, FIB/AFM analysis of the PS phase showed no indication of any copolymer micelle formation.

The apparent areal density of the copolymer can be calculated geometrically by dividing the amount of copolymer within the droplet by the PS/HDPE interfacial area [5-6, 8-12, 13-15, 24] :

$$\frac{\left[3r_{PS/PP}\left(2-3\cos\left(\pi-\phi_{PS/PP}\right)+\cos^3\left(\pi-\phi_{PS/PP}\right)\right)+3r_{PS/HDPE}\left(2-3\cos\left(\phi_{PS/HDPE}\right)+\cos^3\left(\phi_{PS/HDPE}\right)\right)\right]\varphi_{copo}N_{Av}}{2\left(1-\cos\phi_{PS/HDPE}\right)M_w} \qquad \text{Equation 5}$$

$\varphi_{copo}$ is the concentration of the block copolymer in g/100ml of PS, $N_{av}$ is Avogadro's number and $M_w$ is the molecular weight of the copolymer. For the 1% SEB1 blend, the average apparent areal density is 0.20 ± 0.06 copolymer molecule/nm$^2$, while it is 0.16 ± 0.03 copolymer molecules/nm$^2$ for the 1% SEB3 blend. SEB3 clearly appears to be a better compatibilizer, which could be due to its symmetry. Similar areal density values between 0.1 and 0.2 copolymer molecules/nm$^2$ are reported in the literature for saturated interfaces of such copolymers [10, 11, 14, 15].

Figure 5-7 shows the morphology of the PS/PP/HDPE 10/45/45 blends after 30 minutes of quiescent annealing when the concentration in SEB3 is gradually increased from 0% to 2% based on the PS content. There is a gradual re-localization of the PS droplets from the PP side of the PP/HDPE interface to the HDPE side as the concentration in SEB3 increases. At 0.1% SEB3, the effect is almost imperceptible (Figure 5-7b and Figure 5-8a). At 0.5% SEB3, there is already a significant re-localization of the PS droplets on the HDPE side of the PP/HDPE interface, as the micrograph of Figure 5-7c and the FIB-AFM image of Figure 5-8b show. At 1% and 2% SEB3, the transfer is clear and a decrease in PS droplet size is observed (Figure 5-7d and e and Figure 5-8c and d). Furthermore, at 2% SEB3, PS droplets start to form clusters, indicating a partial or complete suppression of coalescence, as reported previously [5].

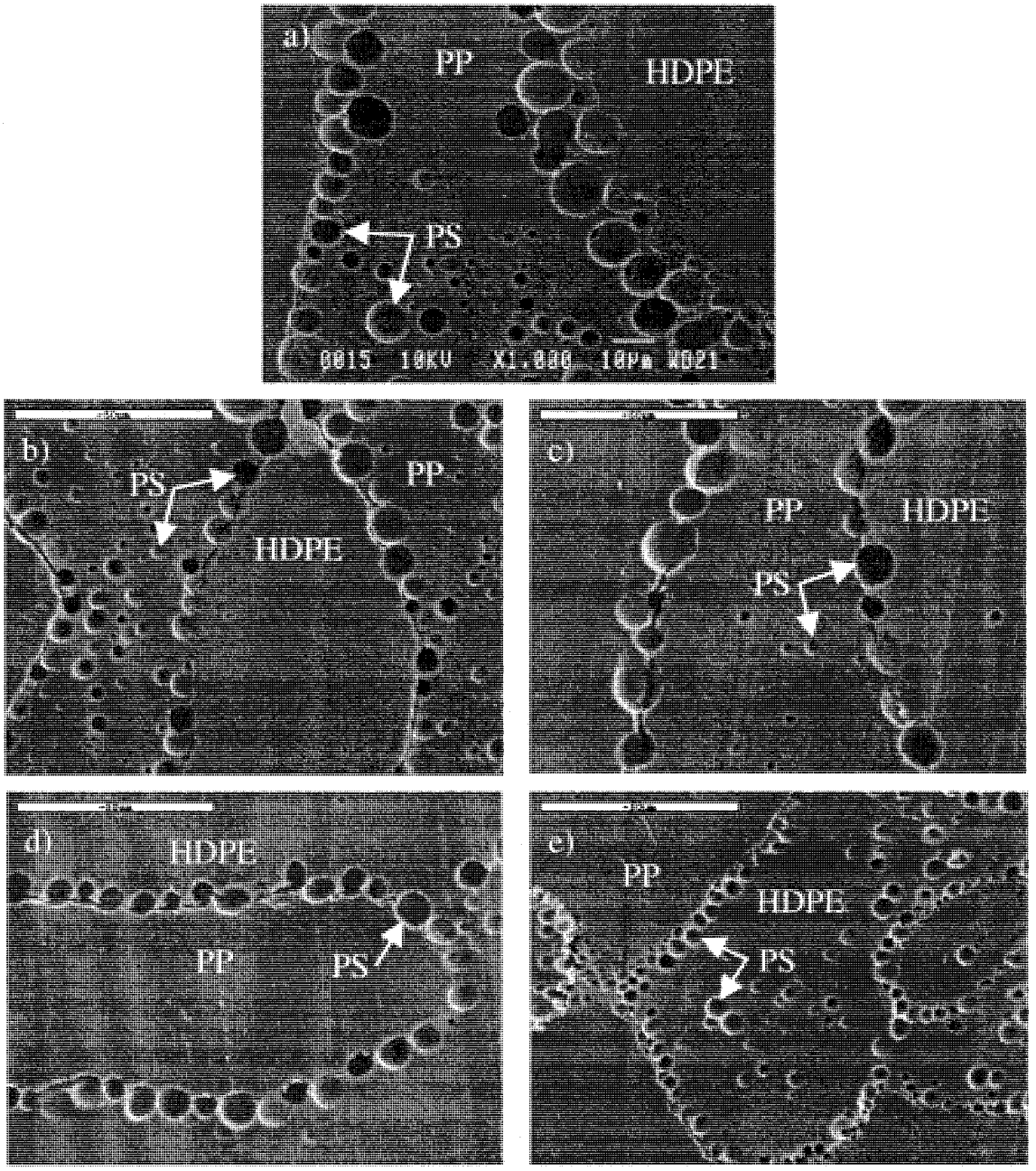



Figure 5-7. SEM micrographs of PS/PP/HDPE 10/45/45 blends after 30 minutes of quiescent annealing showing the migration of the PS droplets towards the HDPE phase as the SEB3 concentration increases. a) 0% SEB; b) 0.1% SEB; c) 0.5% SEB; d) 1% SEB and e) 2 % SEB.

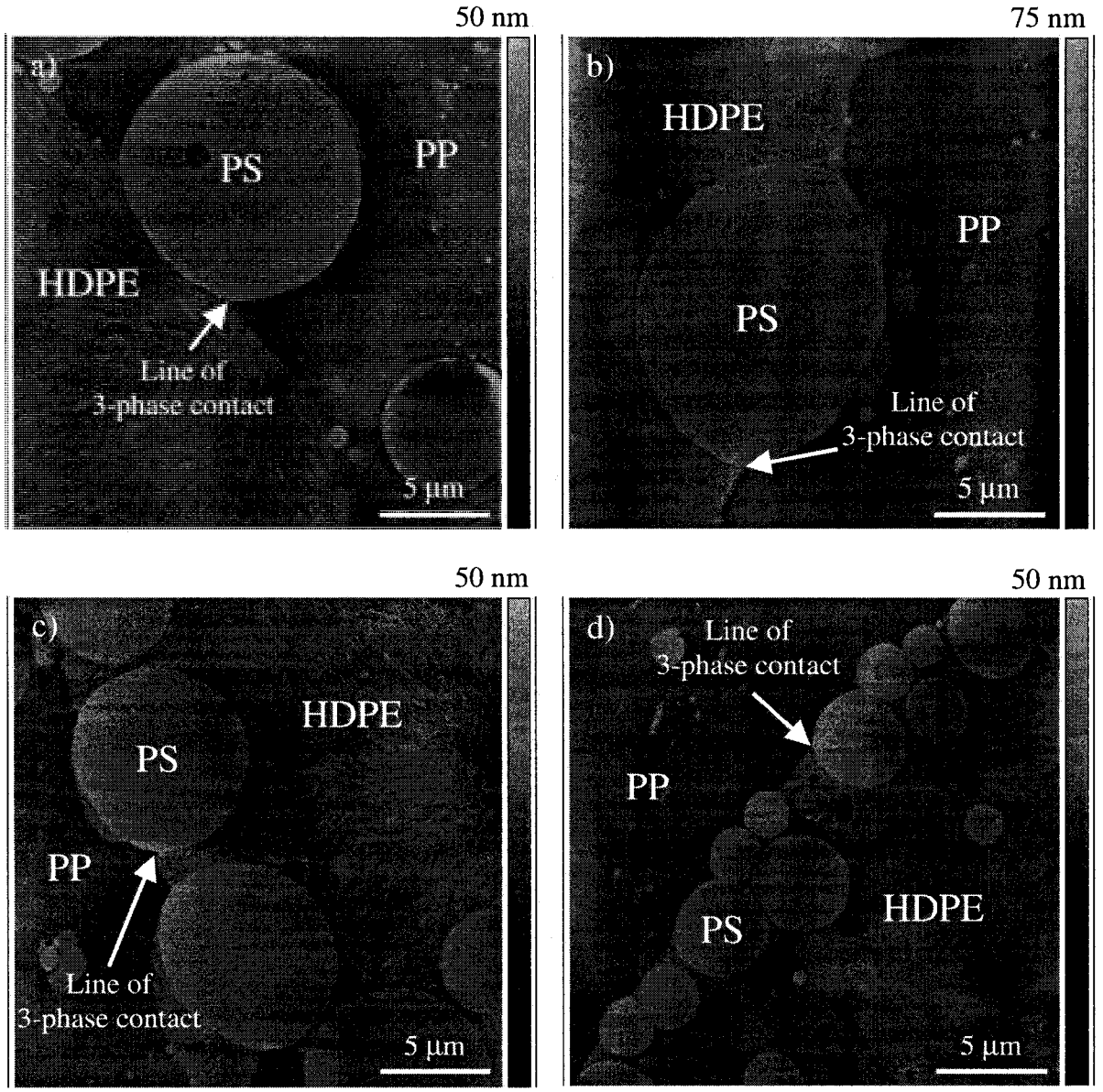



Figure 5-8. FIB-AFM micrographs of PS/PP/HDPE 10/45/45 blends after 30 minutes of quiescent annealing used for the Neumann triangle analysis, showing the gradual migration of the PS droplets towards the HDPE phase as the concentration in SEB3 increases. a) 0.1% SEB; b) 0.5% SEB; c) 1% SEB and d) 2% SEB.

The contact angles and interfacial tension ratios are reported in Table 5-5 and Table 5-6. At 0.1% SEB3, the effect is not perceptible since $\Gamma_{PS}$ (0.1% SEB3) = $\Gamma_{PS}$ (uncompatibilized) = 1.2 ± 0.1 (N = 20). At 0.5% SEB3, $\Gamma_{PS}$ = 0.99 ± 0.03 (N = 24) and it decreases to a value of 0.87 ± 0.07 (N = 26) at 1% SEB3. Using the value $\gamma_{PS/PP}$ = 3.5 ± 0.2 mN/m (N = 4) and the $\Gamma_{PS}$ values in Table 5-6, $\gamma_{PS/HDPE}$ decreases from 4.2 ± 0.6 mN/m (N = 34) to 3.5 ± 0.3 mN/m (N = 24) and 3.0 ± 0.4 mN/m (N = 26) when 0.5% and 1% SEB3 are added. The apparent areal densities are: 0.07 ± 0.03 copolymer molecule/nm$^2$ for the 0.1% SEB3 blend; 0.12 ± 0.02 copolymer molecule/nm$^2$ for the 0.5% SEB3 blend and 0.16 ± 0.03 copolymer molecule/nm$^2$ for the 1% SEB3 blend. Measurements with the 2% SEB3 blend were not considered reliable due to the close contact and deformation of the PS droplets (see Figure 5-8d). However, it is clear that the apparent modified interfacial tension does not decrease below 1.6 mN/m [4] which is the limiting interfacial tension for partial wetting.

Table 5-5. Average values and standard deviations of the geometrical parameters of the PS droplets – effect of the copolymer concentration

| Blend | # samples | $\theta_{PS}$° | $\theta_{PP}$° | $\theta_{HDPE}$° | $r_{PS/HDPE}$ (μm) | $r_{PS/HDPE}$ (μm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Unmodified | 34 | 170 ± 5 | 49 ± 11 | 141 ± 8 | 2.4 ± 1.4 | 2.8 ± 1.6 |
| 0.1% | 20 | 167 ± 4 | 54 ± 9 | 139 ± 7 | 3.5 ± 0.6 | 4.1 ± 0.7 |
| 0.5% | 24 | 165 ± 8 | 97 ± 22 | 98 ± 19 | 4.4 ± 0.9 | 4.4 ± 0.9 |
| 1% | 26 | 165 ± 7 | 124 ± 18 | 71 ± 22 | 4.3 ± 0.3 | 3.8 ± 0.3 |

Table 5-6. Effect of the copolymer concentration on the relative interfacial tensions

| %SEB3 in blend | $\Gamma_{PS}$ | $\Gamma_{PP}$ | $\Gamma_{HDPE}$ | $\gamma^{mod}_{HDPE/PS}$ (mN/m) | $\Delta\gamma_{HDPE/PS}$ (mN/m) | $\Sigma_{app}$ (copolymer molecules/nm$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Unmodified | 1.2 ± 0.1 | 0.3 ± 0.15 | 0.2 ± 0.1 | 4.2 ± 0.6 | - | - |
| 0.1% | 1.2 ± 0.1 | 0.3 ± 0.1 | 0.3 ± 0.1 | 4.2 ± 0.6 | 0.0 ± 0.2 | 0.07 ± 0.03 |
| 0.5% | 0.99 ± 0.03 | 0.3 ± 0.1 | 0.3 ± 0.1 | 3.5 ± 0.3 | 0.75 ± 0.5 | 0.12 ± 0.02 |
| 1% | 0.87 ± 0.07 | 0.3 ± 0.1 | 0.3 ± 0.1 | 3.0 ± 0.4 | 1.2 ± 0.7 | 0.16 ± 0.03 |

Figure 5-9 shows the value of $\gamma^{mod}_{PS/HDPE}$ as a function of the apparent areal density in SEB3 at the PS/HDPE interface. The standard deviations $\sigma$ and the 95% confidence intervals (CI) ($=1.96\sigma/\sqrt{N}$) are given, the latter giving the uncertainties on the <u>average</u> interfacial tensions and apparent areal densities. This is the first experimental study showing the dependence of interfacial tension on areal density of copolymer at the interface. It is interesting to note that the dependence of the decrease in interfacial tension shown here in Figure 5-9 compares well with that theoretically predicted from simulation studies in another work [38].

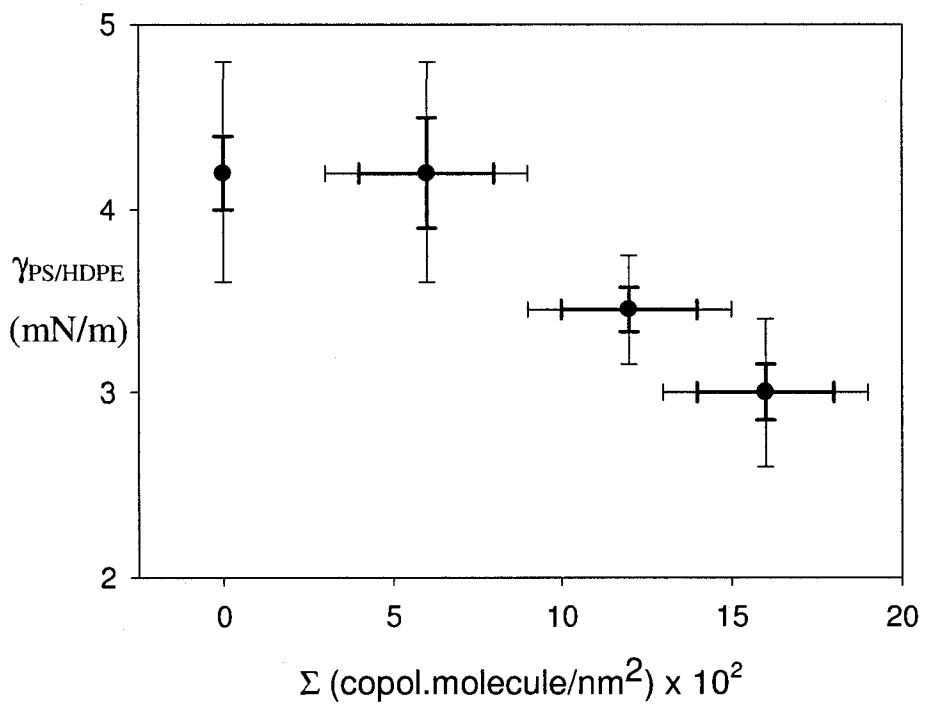



Figure 5-9. Value of the modified PS/HDPE interfacial tension as a function of the SEB3 copolymer apparent areal density at the interface. The larger error bars correspond to the standard deviation σ and the smaller ones to the 95% confidence interval CI. The copolymer concentration, based on the PS phase volume, is shown in brackets.

### 5.2.4.3 Comparison of the results with the breaking thread method

A significant discrepancy is observed between the magnitude of the interfacial tension values shown in Figure 5-9 for the modified interfaces in this study and other reported values in the literature. Most of those other results have been obtained using the classical breaking thread method. Mekhilef et al. [19] reported a decrease from 5.6 mN/m to 1.1 mN/m for a PS/HDPE blend with an SEBS triblock copolymer. Elemans et al. [21] reported a decrease from 4.7 to 1.1 mN/m for a PE/PS blend compatibilized with a

diblock SEB copolymer. In this work, the minimum value of interfacial tension obtained is 3.0 ± 0.4 mN/m with 1% SEB3.

In order to understand the discrepancy between these techniques more fully, the PS/HDPE interfacial tension modified with the SEB3 was also measured using the breaking thread method. HDPE was initially blended with 20% SEB3 (which represents the limit for the material transparency). The resulting average interfacial tension for three samples tested gives a value of 0.5 ± 0.2 mN/m (Table 5-2), which is significantly below the value of 3.0 ± 0.4 mN/m for a saturated interface found by the Neumann triangle method above.

One possible explanation for the higher interfacial tension values observed by the Neumann method, as mentioned previously in this paper, is that both $\gamma_{PS/PP}$ and $\gamma_{PP/HDPE}$ could be modified in a way that $\Gamma_{PP}$ remains constant. That is to say that the SEB copolymer modifies the PS/PP and PP/HDPE interface as well as the PS/HDPE one. This would lead to a smaller value of $\gamma_{PS/HDPE}$. However, this seems unlikely, since normally SEB has a very low affinity for the PP/HDPE interface. Furthermore the experimental evidence in this work, related to the migration of the droplet to the PE side of the interface with increasing SEB concentration, strongly indicates that the SEB copolymer is selective for the PE/PS interface.

The differences between the interfacial tension values obtained by the breaking thread and the Neumann approach also do not appear to be due to poor migration of the copolymer to the interface in the partially wet systems. It has already been discussed in the previous section that there is very strong evidence in this study to support the notion that the PS/HDPE interface is saturated by SEB copolymer. In the next section, a potential explanation for this higher interfacial tension, based on the interfacial elasticity of a modified interface, will be examined.

#### 5.2.4.4 Effect of the elasticity of the compatibilized interface

Interfacial elasticity arises when there is a variation of the interfacial tension as various kinds of interfacial deformations are performed, such as an increase or a decrease of the interfacial area [27, 39]. For the case of a PS droplet with a modified PS/HDPE interface, the PS/HDPE interfacial area increases as the droplet migrates into the HDPE phase. This results in a dilution of the copolymer at the interface and would result in an increase in the interfacial tension. In fact two competing forces exist: one purely interfacial tension driven force tending to locate the PS into the PE phase and another which opposes that movement, due to the copolymer dilution, which is the interfacial elasticity. This effect would not observed for an uncompatibilized interface since a variation of the interfacial area does not induce a modification of the interfacial tension.

This elasticity effect has to be taken into account in the thermodynamic analysis leading to the equilibrium conditions for capillary systems displaying a line of 3-phase contact. Li and Neumann [27, 39] have shown that interfacial elasticity leads to modified Laplace and Neumann equations. In the case of an uncompatibilized immiscible droplet of polymer A located at a planar interface of polymers B and C (Figure 5-10a) and displaying a 3-phase line of contact, the classic Laplace and Neumann equations are [23-25] :

$$p_A - p_B = 2\gamma_{AB} / r_{AB} \qquad \text{Equation 6a}$$

$$p_A - p_C = 2\gamma_{AC} / r_{AC} \qquad \text{Equation 6b}$$

$$p_C - p_B = 2\gamma_{BC} / r_{BC} \qquad \text{Equation 6c}$$

$$\gamma_{AB} \cos\alpha + \gamma_{AC} \cos\beta = \gamma_{BC} \qquad \text{Equation 7a}$$

$$\gamma_{AB} \sin\alpha = \gamma_{AC} \sin\beta \qquad \text{Equation 7b}$$

in which $p_A$, $p_B$ and $p_C$ are the bulk phase pressures.

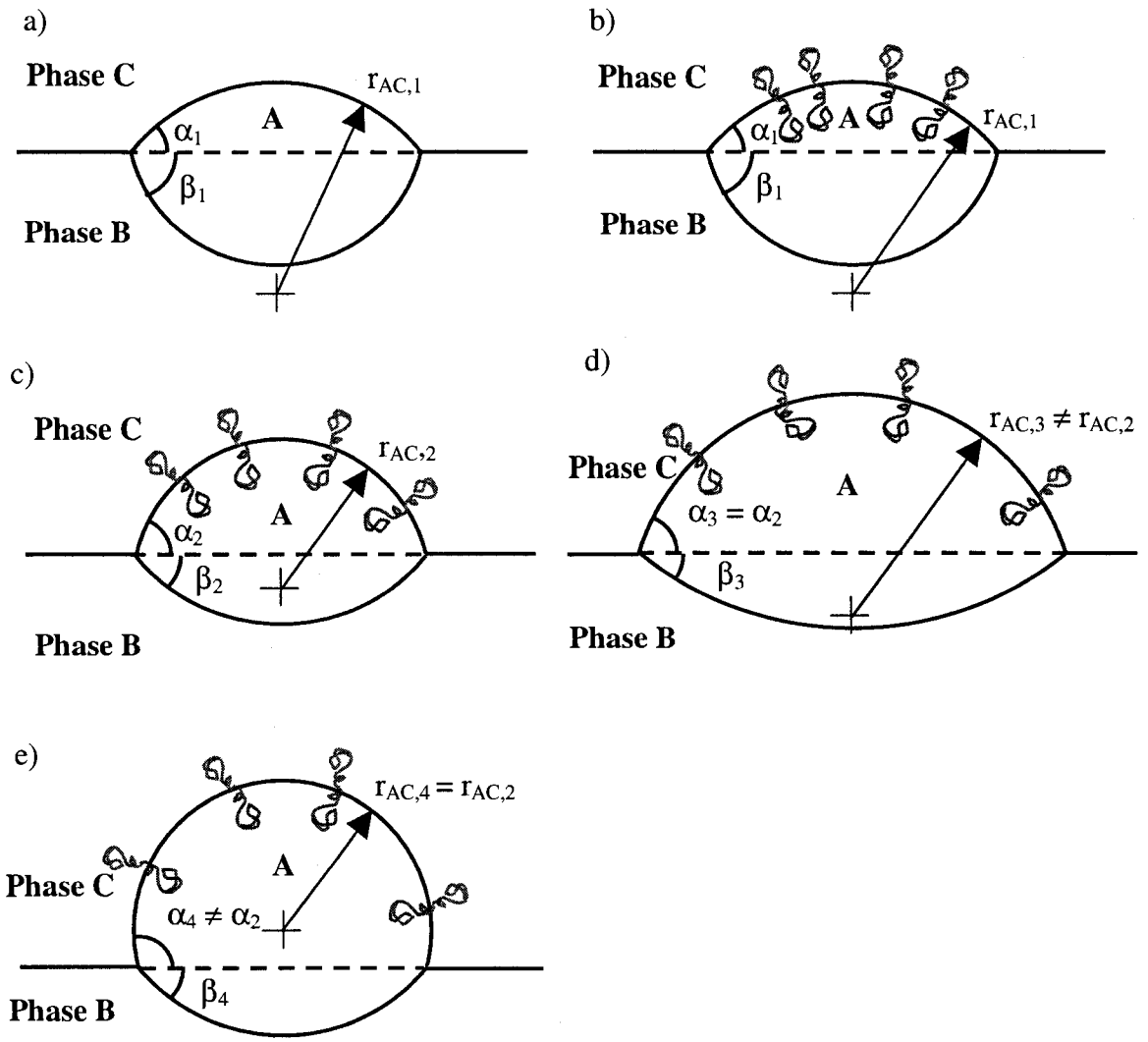



Figure 5-10. Effect of interfacial elasticity on the interfacial tension for an interfacially modified ternary system displaying a line of 3-phase contact. a) Initial system without copolymer. Droplet is principally in Phase B; b) System after compatibilization of the AC interface. Droplet is still principally in Phase A.; c) relocalization of the droplet towards Phase C and dilution of the copolymer at the AC interface,

interfacial elasticity present; d) variation of $\gamma_{AB}$ when $r_{AB}$ is increased while keeping the angle $\alpha$ constant and e) variation of $\gamma_{AB}$ when $\alpha$ is increased while $r_{AB}$ is kept constant.

If the interface AC is compatibilized (Figure 5-10b), $\gamma_{AC}$ decreases and the PS drop migrates towards the HDPE phase. As a result, there is a modification of the geometry of the drop and the copolymer becomes diluted since the PS/HDPE interfacial area increases, as Figure 5-10c shows. In that case, additional terms must be added in the Laplace and Neumann equations in order to account for the elasticity of the AC interface. The effect of these additional terms can be visualized by supposing a small redistribution of the A phase within the drop, which can either lead to 1) a modification of the radius of curvature $r_{AB}$ while the angle $\alpha$ remains constant (Figure 5-10d); 2) a modification of the angle $\alpha$ while $r_{AB}$ remains constant (Figure 5-10e) or 3) a combination of these 2 effects. The modified Laplace and Neumann equations are [27, 39] :

$$p_A - p_B = \frac{2\gamma_{AB}}{r_{AB}} \qquad \text{Equation 8a}$$

$$p_A - p_C = \left(\frac{2}{r_{AC}}\right)\left(\gamma_{AC}^{\text{mod}} + r_{AC}\left(\frac{\partial \gamma_{AC}^{\text{mod}}}{\partial r_{AC}}\right) + \frac{\alpha}{2}\left(\frac{\partial \gamma_{AC}^{\text{mod}}}{\partial \alpha}\right)\right) \qquad \text{Equation 8b}$$

$$p_B - p_C = \frac{2\gamma_{BC}}{r_{BC}} \qquad \text{Equation 8c}$$

$$\left(\gamma_{AC}^{\text{mod}} + r_{AC}\left(\frac{\partial \gamma_{AC}^{\text{mod}}}{\partial r_{AC}}\right) + \frac{\alpha}{2}\left(\frac{\partial \gamma_{AC}^{\text{mod}}}{\partial \alpha}\right)\right)\cos\alpha + \gamma_{AB}\cos\beta = \gamma_{BC} \qquad \text{Equation 9a}$$

$$\left(\gamma_{AC}^{\text{mod}} + r_{AC}\left(\frac{\partial \gamma_{AC}^{\text{mod}}}{\partial r_{AC}}\right) + \frac{\alpha}{2}\left(\frac{\partial \gamma_{AC}^{\text{mod}}}{\partial \alpha}\right)\right)\sin\alpha = \gamma_{AB}\sin\beta \qquad \text{Equation 9b}$$

The term $r_{AC}\left(\partial\gamma_{AC}^{\text{mod}}/\partial r_{AC}\right)$ accounts for the elasticity effect when the curvature $r_{AC}$ varies while the angle α remains constant. The second term $(\alpha/2)\left(\partial\gamma_{AC}^{\text{mod}}/\partial\alpha\right)$ accounts for the elasticity effect when the angle α varies while $r_{AC}$ remains constant. Looking at these equations, the value of an apparent modified interfacial tension $\gamma_{AC}^{\text{mod},\,apparent}$ obtained with either the Laplace equation or the Neumann triangle relation is in fact a combination of the real modified interfacial tension $\gamma_{AC}^{\text{mod}}$ and the interfacial elasticity. Since the interfacial tension generally increases when the areal density in copolymer decreases, $r_{AC}\left(\partial\gamma_{AC}^{\text{mod}}/\partial r_{AC}\right)$ and $(\alpha/2)\left(\partial\gamma_{AC}^{\text{mod}}/\partial\alpha\right)$ should be positive. Adding these contributions to the real modified interfacial tension $\gamma_{AC}^{\text{mod}}$ results in an apparent modified tension $\gamma_{AC}^{\text{mod},\,apparent}$ that overestimates the value of the true modified interfacial tension :

$$\gamma_{AC}^{\text{mod},\,apparent} - \gamma_{AC}^{\text{mod}} = r_{AC}\left(\frac{\partial\gamma_{AC}^{\text{mod}}}{\partial r_{AC}}\right) + \frac{\alpha}{2}\left(\frac{\partial\gamma_{AC}^{\text{mod}}}{\partial\alpha}\right) > 0 \qquad \text{Equation 10}$$

Interfacial elasticity could potentially explain why the modified interfacial tension values obtained by the Neumann triangle method are surprisingly high. What is in fact being measured is a combination of competing forces between the interfacial tension and interfacial elasticity [39]. It is also possible that the effect of interfacial elasticity is more important when the Neumann triangle is used to measure modified interfacial tensions as compared to the breaking thread method due to the particular geometrical constraints associated with partial wetting. As well, in the breaking thread method, the system is highly overloaded with copolymer in order to ensure saturation of the interface. This availability of excess copolymer could possibly minimize the problems of interfacial elasticity associated with copolymer dilution in that technique.

Li and Neumann [27, 39] demonstrated that for an uncompatibilized system, the right boundary equilibrium condition between two adjacent phases is the classical Laplace equation. However, if the interface is compatibilized, the modified form of the Laplace equation (Equation 8b) must be used due to interfacial elasticity. This should be considered when using methods such as the sessile drop, the pendant drop or the Neumann triangle to measure modified interfacial tensions. The analysis of interfacial elasticity is more complicated for the breaking thread technique since the geometry is significantly different and because it is a dynamic method.

Interfacial elasticity is a phenomenon that could potentially play an important role not only in interfacial tension measurements, but also in such basic phenomena such as deformation/disintegration mechanisms in polymer blending and in morphology development. For example, as an interfacially modified phase deforms in flow, its interfacial area will increase, leading to an increase in interfacial tension as well as the development of interfacial tension gradients, and hence interfacial elasticity effects. Van Hemelrijck et al. [43, 44] have analyzed the effect of interfacial elasticity on the rheological properties of compatibilized binary polyisoprene/polydimethylsiloxane blends. They have observed the appearance of a second relaxation time in the dynamic response of the blend which was associated to interfacial tension gradients. Single droplet studies, in controlled flow fields, of systems with a modified interface would be an interesting approach to examine the importance of interfacial elasticity in more detail.

As the experimental work of this paper has shown, interfacial elasticity can make morphology transitions more difficult since it opposes the effect of interfacial tension. Furthermore, while the resulting type of morphology for an uncompatibilized ternary blend does not depend on the geometrical parameters of the phases (Equations 6 and 7), it could be different for compatibilized systems since interfacial elasticity depends on the radius $r$ and angle $\alpha$ (Equations 8b and 9b). It could then be possible to modify the system's wetting behaviour [5, 6, 24] not only by controlling the architecture and the

amount of the added compatibilizer, but also by the geometry and size of the phases. This could have an important impact on morphology control in multicomponent systems. Finally, one of the main challenges in future experimental studies will be to separate the effects of the real modified interfacial tension and of the interfacial elasticity.

### 5.2.5 Conclusion

This paper reports on the measurement of modified PS/HDPE interfacial tensions in a partially wet PE/PS/PE system using an in-situ Neumann triangle method combined with a focused ion beam-atomic force microscopy sample preparation technique. The effect of five different SEB, SB and SEBS interfacial modifiers on the position of the PS droplet at the PE/PP interface was investigated. Except for the SEBS, which shows no effect at all, the addition of 1% copolymer based on the PS content results in a significant morphology transition, with the PS droplets exclusively relocating at the PP/HDPE interface. In addition, it is shown that the position of the PS droplet at the interface gives an indication of the ability of the particular copolymer to reduce interfacial tension. The symmetrical diblock copolymer of 67K molecular weight (SEB3) completely segregated to the PE/PP interface and was most effective at locating preferentially on the PE side of that interface.

Using the Neumann triangle method, it is shown that using 1% of the symmetric SEB3 copolymer resulted in a slightly lower interfacial tension ($3.0 \pm 0.4$ mN/m, $0.16 \pm 0.03$ copolymer molecule/nm$^2$) compared to an asymmetric one ($3.3 \pm 0.4$ mN/m, $0.20 \pm 0.07$ copolymer molecule/nm$^2$). The areal density of copolymer at the interface was also estimated and the values show that the copolymer is concentrated at the interface. The calculated values of areal density correlate well with other values from the literature for saturated interfaces. The interfacial tension for the SEB3 copolymer was measured as a function of the apparent areal density in copolymer and the results show a gradual

decrease of the PS/HDPE interfacial tension as the content in symmetric SEB3 increases from 0% to 0.1%, 0.5% and 1%. However, in all cases, the modified interfacial tension values were significantly superior by about 2.5 mN/m compared to measurements performed with the breaking thread method (0.5 ± 0.2 mN/m). Experimental observations tend to show that the migration of the SEB3 to the PS/HDPE interface is highly effective and these unexpectedly high values of the modified interfacial tensions are attributed to an interfacial elasticity effect. In fact two competing forces exist: one purely interfacial tension driven force tending to locate the PS into the PE phase and another which opposes that movement, due to the copolymer dilution, which is the interfacial elasticity. Interfacial elasticity is a phenomenon that could potentially play an important role not only in interfacial tension measurements, but also in such basic phenomena such as deformation/disintegration mechanisms in polymer blending and in morphology development.

### 5.2.6 Acknowledgement

N. Virgilio thanks Dr. Pierre Sarazin for fruitful discussions and acknowledges the Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) for a scholarship.

### 5.2.7 References

1. Horiuchi, S.; Matchariyakul, N.; Yase, K.; Kitano, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3664-3670.
2. Guo, H. F.; Packirisamy, S.; Gvozdic, N. V.; Meier, D. J. *Polymer* **1997**, *38*, 785-794.
3. Guo, H. F.; Gvozdic, N. V.; Meier, D. J. *Polymer* **1997**, *38*, 4915-4923.
4. Omonov, T. S.; Harrats, C.; Groeninckx, G. *Polymer* **2005**, *46*, 12322-12336.
5. Virgilio, N.; Aurèle, C.-M.; Favis, B. D. (Accepted for publication in *Macromolecules*).

6. Virgilio, N.; Desjardins, P.; L'Espérance, G.; Favis, B. D. (recently submitted).
7. Fayt, R.; Jerome, R.; Teyssié, P. *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 837-852.
8. Matos, M.; Favis, B. D.; Lomellini, P. *Polymer* **1995**, *36*, 3899-3907.
9. Cigana, P.; Favis, B. D.; Jerome, R. *J. Polym. Sc. B, Polym. Phys.* **1996**, *34*, 1691-1700.
10. Cigana, P.; Favis, B. D. *Polymer* **1998**, *39*, 3373-3378.
11. Polizu, S.; Favis, B. D.; Vu-Khanh, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3448-3456.
12. Li, J.; Favis, B. D. *Polymer* **2002**, *43*, 4935-4945.
13. Fayt, R.; Jerome, R.; Teyssié, P. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **1986**, *24*, 25-28.
14. Macosko, C. W.; Guégan, P.; Khandpur, A.; Nakayama, A.; Marechal, P.; Inoue, T. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5590-5598.
15. Adedeji, A.; Lyu, S.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8663-8668.
16. Chang, K.; Macosko, C. W.; Morse, D. C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3819-3830.
17. Retsos, H.; Margiolaki, I.; Messaritaki, A.; Anastasiadis, S. H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5295-5305.
18. Lepers, J.-C.; Favis, B. D. *AIChE Journal* **1999**, *45*, 887-895.
19. Mekhilef, N.; Favis, B. D.; Carreau, P. J. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 293-308.
20. Hu, W.; Koberstein, J. T.; Lingelser, J. P.; Gallot, Y. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5209-5214.
21. Elemans, P. H. M.; Janssen, J. M. H.; Meijer, H. E. H. *J. Rheol.* **1990**, *34*, 1311-1325.
22. Anastasiadis, S. H.; Gancarz, I.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1449-1453.
23. J.S. Rowlinson and B. Widom *Molecular Theory of Capillarity*; Oxford University Press: Oxford, 1982, p 207.
24. Torza, S.; Mason, S. G. *J. Coll. Int. Sci.* **1970**, *33*, 1, 67-83.
25. Chen, P.; Gaydos, J.; Neumann, A.W. *Langmuir* **1996**, *12*, 5956-5962.
26. Shadnam, M.; Amirfazli, A. *Langmuir* **2003**, *19*, 4658-4665.

27. Li, D.; Neumann, A. W. *Adv. Coll. Int. Sci.* **1994**, *49*, 147-195.

28. Hyun, D. C.; Jeong, U.; Ryu, D. Y. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **2007**, *45*, 2729-2738.

29. Kim, J.K.; Jeong, W.-Y.; Son, J.-M.; Jeon, H.K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9161-9165.

30. Zhang, X.; Kim, J. K. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 499-504.

31. Debolt, M. A.; Robertson, R. E. *Polym Eng. Sci.* **2006**, *46*, 385-396.

32. De Freitas, C. A.; Valera, T. S.; De Souza, A. M. C.; Demarquette, N. R. *Macromol. Symp.* **2007**, *247*, 260-270.

33. Virgilio, N.; Desjardins, P.; Pépin, M.p-F.; L'Espérance, G.; Favis, B.D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2368.

34. Tomotika, S. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **1934**, *A150*, 322-337.

35. Utracki, L. A.; Shi, Z. H. *Polym. Eng. Sci.* **1992**, *32*, 1824-1833.

36. Leibler, L. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1988**, *16*, 1-17.

37. Leibler, L. *Physica A* **1991**, *172*, 258-268.

38. Hudson, S. D. and Jamieson, A. M. In *Polymer Blends Volume 1: Formulation*, 1st ed. Paul, D. R. and Bucknall, C. B., Eds.; Wiley-Interscience: New York, 2000; Vol.1 p.489

39. Li, D.; Neumann, A. W. *Langmuir* **1993**, *9*, 50-54.

40. Reignier, J.; Favis, B. D.; Heuzey, M.-C. *Polymer* **2003**, *44*, 49-59.

41. Reignier, J.; Favis, B. D. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6998-7008.

42. Van Oene, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *40*, 448-467.

43. Van Hemelrijck, E.; Van Puyvelde, P.; Macosko, C. W.; Moldenaers, P. *J. Rheol.* **2005**, *49*, 783-798.

44. Van Hemelrijck, E.; Van Puyvelde, P.; Velankar, S.; Macosko, C. W.; Moldenaers, P. *J. Rheol.* **2004**, *48*, 143-158.

# Chapitre 6 - Discussion générale et perspectives

## 6.1 La migration du copolymère à l'interface PS/HDPE dans les mélanges ternaires PS/PP/HDPE

Une des hypothèses principales qui est commune aux articles ayant été rédigés au courant de ces travaux de thèse concerne la migration sélective des copolymères SEB à l'interface PS/HDPE. La modification de la morphologie suggère que ces agents interfaciaux ont une affinité particulière pour l'interface PS/HDPE qui se traduit par une compatibilisation préférentielle de cette dernière. Un certain nombre d'observations supportent cette hypothèse :

- Un déplacement des gouttes de PS vers la phase HDPE, signe que la tension interfaciale PS/HDPE diminue davantage par rapport aux autres;

- La suppression de la coalescence des gouttes de PS après la compatibilisation, même si elles forment un ensemble compact, suggérant la saturation de l'interface PS/HDPE par le copolymère;

- Le diminution significative du rapport $\Gamma_{PS} = \gamma_{PS/HDPE}/\gamma_{PS/PP}$, qui indique une décroissance plus importante de $\gamma_{PS/HDPE}$ par rapport à $\gamma_{PS/PP}$;

- Une valeur constante de $\Gamma_{PP} = \gamma_{PP/HDPE}/\gamma_{PS/PP}$, ce qui tend à suggérer que les deux interfaces PS/PP et PP/HDPE sont peu ou pas modifiées par les copolymères utilisés.

À la lumière des transitions microstructurales qui ont été observées, il est clair que les copolymères SEB ont une affinité particulière pour l'interface PS/HDPE. Par contre, il est tout de même possible que les interfaces PS/PP et PP/HDPE soient modifiées à un

moindre degré par les agents interfaciaux. De plus, si elles le sont, ce doit être de manière à garder le rapport $\Gamma_{PP} = \gamma_{PP/HDPE}/\gamma_{PS/PP}$ constant. Cette situation, quoique peu probable, devra tout de même être considérée dans un travail futur. En effet, la diminution subséquente de ces deux tensions interfaciales devrait également se traduire par une diminution encore plus importante de $\gamma_{PS/HDPE}$ par rapport à celles rapportées dans ces travaux, et pourrait donc expliquer en partie pourquoi les valeurs mesurées pour les tensions modifiées sont si élevées.

Pour l'instant, la méthode apparaissant la plus appropriée pour aborder cette question est une étude à l'aide de la microscopie électronique en transmission. En marquant sélectivement le copolymère (Fayt, Jérôme et Teyssie, 1986), il serait alors possible de confirmer avec davantage de certitude l'hypothèse selon laquelle le copolymère migre exclusivement à l'interface PS/HDPE. Par contre, si l'hypothèse se trouvait infirmée, la diminution de la tension interfaciale PS/HDPE serait en fait plus importante que celle rapportée dans les articles 2 et 3. Ces travaux seront clairement très intéressants autant d'un point de vue fondamental que des points de vue expérimental et technique.

## 6.2 La valeur des angles de contact lorsque la coupe effectuée au faisceau ionique n'est pas perpendiculaire à la ligne triphasée

Les angles de contact et les rapports des tensions interfaciales qui ont été mesurés dans le cadre de ces travaux proviennent de coupes qui ne sont pas nécessairement perpendiculaires à la ligne de contact entre les trois phases. Ces angles de contact apparents pourraient différer significativement des valeurs véritables. Ainsi, pour estimer la différence entre les moyennes expérimentales obtenues dans le système PS/PP/HDPE et les valeurs exactes, une simulation a été effectuée en posant initialement trois valeurs de tensions interfaciales similaires à celles du système PS/PP/HDPE. Par la suite, 67 coupes simulées ont été effectuées de manière à couper la ligne à de multiples angles et positions. La méthode et les résultats des 67 coupes sont donnés à l'Annexe 2.

Ces derniers sont très intéressants. Non seulement la différence entre les moyennes provenant des coupes simulées et les valeurs exactes posées initialement est relativement faible (de 3% à 13%), les écarts-types sur les moyennes des 67 coupes simulées sont de plus très similaires aux écarts-types expérimentaux obtenus pour le système PS/PP/HDPE. Cette simulation suggère que les rapports des tensions mesurés expérimentalement dans les articles 2 et 3 sont relativement justes et diffèrent peu des valeurs exactes. Il serait donc intéressant de généraliser les travaux de l'Annexe 2 pour évaluer l'effet de la géométrie du système sur la valeur des angles apparents. La démarche devrait être relativement systématique.

## 6.3 Effet de la géométrie de la microstructure sur la coalescence des phases

Une idée qu'il est intéressant d'aborder est l'effet de la géométrie du système sur la coalescence des phases lors de l'étape de recuit statique, et l'impact qu'elle peut avoir sur le développement de la microstructure observée. Pour ce faire, le mélange PS/PP/HDPE fournit encore une fois un exemple qu'il est intéressant de considérer.

La compatibilisation de ce mélange avec un copolymère SEB mène à une structure compacte de gouttes de PS après 30 minutes de recuit (premier article). Cette structure compacte est le résultat des répulsions stériques aux interfaces PS/HDPE compatibilisées, qui stabilisent les phases et inhibent la coalescence. Cette situation est illustrée à la Figure 6-1a.

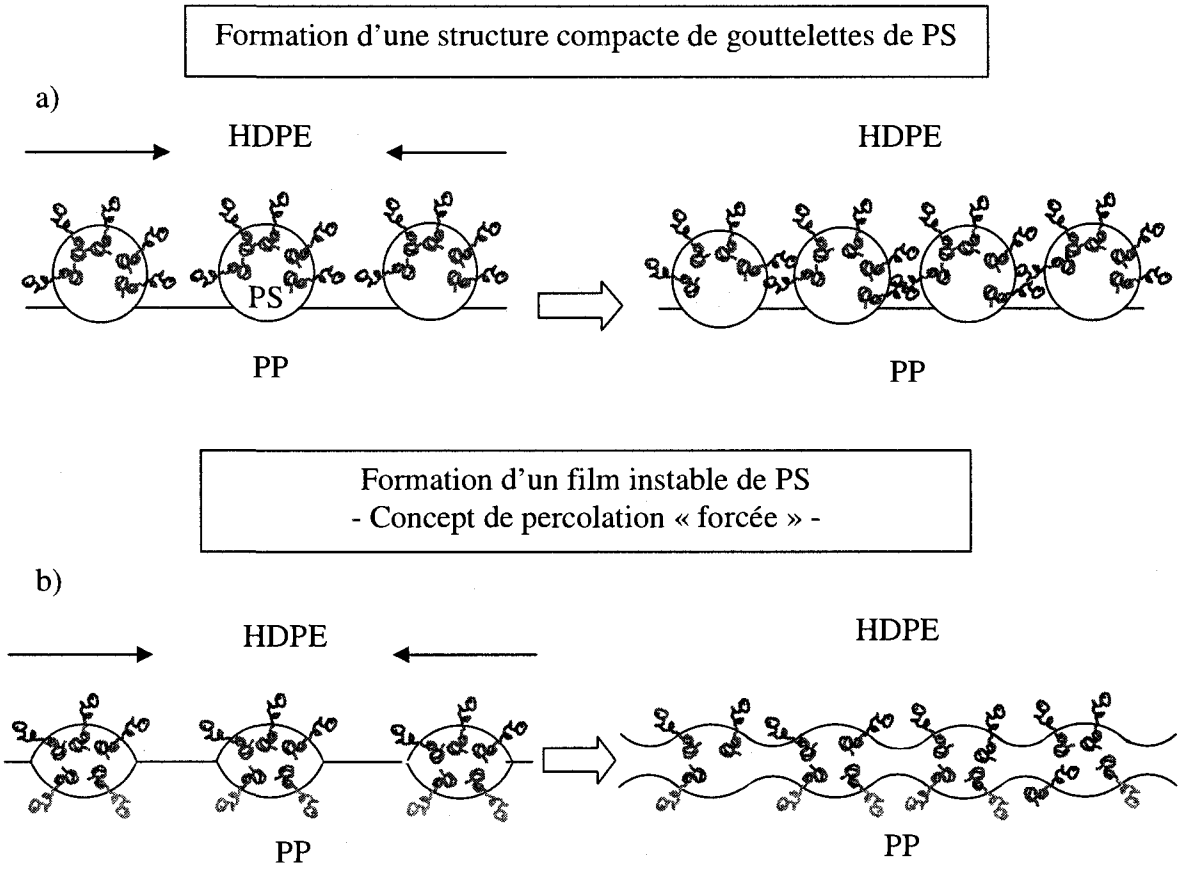



Figure 6-1. Évolution de la microstructure dans le mélange ternaire compatibilisé PS/PP/HDPE. a) Après compatibilisation de l'interface PS/HDPE, formation d'une structure compacte de gouttes de PS à l'interface PP/HDPE; b) Après compatilisation des interfaces PS/HDPE et PP/HDPE, formation hypothétique, par percolation « forcée », d'un film de PS.

Supposons maintenant que l'interface PS/PP soit également compatibilisée, tel qu'illustré à la Figure 6-1b. Si les tensions PS/HDPE et PS/PP diminuent suffisamment, la forme de la gouttelette de PS peut en théorie être un peu plus allongée, tout en maintenant le système à l'état de mouillage partiel étant donné que la tension PP/HDPE

est relativement faible. On peut alors penser que le contact entre les gouttes lors du recuit statique n'aura pas lieu aux interfaces PS/HDPE, mais plutôt aux lignes de contact triphasées. Cette situation pourrait possiblement entraîner la coalescence des gouttes, même si les interfaces sont modifiées. Plusieurs situations sont alors envisageables. Si la relaxation du PS après la coalescence est plus rapide que la coalescence des phases PP et HDPE, des gouttes de PS seront encore observées à l'interface PP/HDPE. Par contre, si la relaxation du PS est beaucoup plus lente, il pourrait y avoir formation d'un film instable de PS à l'interface PP/HDPE. Conceptuellement, la cinétique pourrait donc contribuer à diriger l'évolution de la microstructure vers une architecture plus instable, telle qu'une percolation « forcée », qui pourrait par la suite être « gelée » par une trempe rapide. Certaines architectures qui sont donc inaccessibles ou instables d'un point de vue thermodynamique pourraient donc tout de même se développer en contrôlant la cinétique lors du recuit statique.

## 6.4 Le développement de la microstructure dans les mélanges quaternaires

Une des surprises qui est apparue au courant de ces travaux est la formation des gouttes de Janus à l'interface PP/HDPE, accompagnée de la ligne de contact quadriphasée entre les phases PMMA, PS, PP et HDPE (Article 2). Bien que la formation de cette microstructure soit théoriquement possible et que les critères d'équilibre soient établis (Section 2.1.6), il est tout de même difficile de prévoir la formation de cette morphologie, contrairement à la situation qui prévaut pour les mélanges ternaires.

Les coefficients d'étalement permettent en général de deviner avec un bon degré de précision quelle microstructure sera observée pour une combinaison de trois matériaux non miscibles. Ce n'est cependant pas le cas pour les mélanges quaternaires, puisqu'il n'y a pas d'outil prédictif semblable qui laisse entrevoir en premier lieu toutes les microstructures possibles, et qui fournit en deuxième lieu une formule simple permettant

de deviner la morphologie qui sera finalement observée pour une combinaison spécifique. Pour illustrer la complexité de la situation, il faut seulement un groupe de trois coefficients d'étalement pour prédire quel type de morphologie, parmi les quatres possibilités qui existent, sera observée dans un mélange ternaire. Dans un mélange quaternaire, il existe quatre groupes de trois coefficients d'étalement distincts, et chacun ne tient compte que de l'interaction entre trois phases, sans tenir compte de la quatrième. Cette lacune apparaît très clairement avec la formation de la ligne quadriphasée, qui n'est prédite par aucun des groupements de coefficients d'étalement. Cette lacune laisse donc entrevoir toute la complexité du traitement des mélanges quaternaires, mais elle illustre du même coup la richesse des microstructures qui peuvent être générées. Les gouttes de Janus dans le système PMMA/PP/PS/HDPE en sont un bon exemple, tout comme le système quaternaire EPDM/PCL/PS/PLLA compatibilisé avec un copolymère PS-b-PLLA et présenté à l'Annexe 3, utilisé pour fabriquer des substrats complexes ultraporeux en PLLA. Il y a donc clairement une étude thermodynamique qui devrait être faite concernant l'équilibre de la microstructure dans ces systèmes, un peu à l'image de celle qui a été effectuée par Torza et Mason (1970) pour les systèmes ternaires.

## 6.5 Perspectives

Un des objectifs initiaux de ces travaux de thèse était de trouver une méthode permettant de mesurer les tensions interfaciales directement dans les mélanges préparés par voie fondue, les raisons étant de contourner la difficulté associée à faire migrer le copolymère à l'interface dans les méthodes de mesure classique pour des interfaces compatibilisées, l'autre étant de trouver un moyen pour mesurer des tensions interfaciales qui sont difficiles ou impossibles à obtenir avec les méthodes traditionnelles. Les résultats obtenus montrent que le protocole qui a été développé a permis de résoudre en partie ces problèmes, étant donné la bonne corrélation observée avec la méthode classique du fil cassant pour les interfaces non modifiées de différentes combinaisons binaires (article 2). La tension interfaciale PCL/PLLA, difficile à obtenir avec la méthode du fil cassant,

a pu être mesurée avec la technique qui a été développée. Par contre, bien que des mesures de tensions interfaciales modifiées aient été effectuées avec un certain succès, l'effet de l'élasticité interfaciale semble s'additionner à la tension modifiée pour donner des valeurs anormalement élevées. Un des défis qui attend donc les prochains expérimentateurs sera de trouver une façon de mesurer indépendamment l'élasticité et la tension. De plus, il sera intéressant de vérifier si le protocole qui a été mis au point peut être utilisé pour des fluides complexes tel que l'amidon thermoplastique, qui posent encore des problèmes lorsqu'il s'agit de mesurer son affinité avec d'autres matériaux polymères.

D'un autre côté, il sera probablement nécessaire de revoir également les autres méthodes de mesure de tensions interfaciales modifiées pour comprendre l'effet de l'élasticité dans celles-ci. Ce dernier point est particulièrement important puisque si les techniques utilisées pour mesurer les tensions non modifiées ont été étudiées rigoureusement d'un point de vue théorique, il en va autrement lorsqu'un copolymère est additionné au système. Dans les méthodes classiques, une des phases est habituellement significativement chargée en copolymère, et la diffusion subséquente de celui-ci à l'interface permet d'observer une diminution significative de la tension interfaciale. Néanmoins, quelques questions restent en suspend concernant l'effet de charger une phase avec une quantité appréciable de copolymère. Parmi celles-ci, la modification possible des profils d'écoulement, la variation de la viscosité, l'accumulation de copolymère à l'interface et la variation de la densité du matériau pourraient avoir des impacts significatifs pour les méthodes du fil cassant et de la goutte pendante. Ces méthodes de mesures, lorsqu'employées pour des systèmes compatibilisés, devraient donc être réétudiées de manière plus rigoureuse pour comprendre clairement ce qui est quantifié dans ces situations.

Le développement de la microstructure dans les mélanges polyphasés compatibilisés semble dépendre non seulement de la tension interfaciale, mais aussi de l'élasticité de

l'interface, qui peut retarder ou inhiber les transitions de microstructures. L'article 3 montre que l'élasticité est en théorie dépendante de la géométrie du système, notamment des angles de contact et du rayon de courbure de l'interface modifiée. Il serait donc intéressant de vérifier dans les systèmes PS/PP/HDPE compatibilisés si la taille des gouttes de PS a un effet sur les tensions modifiées qui sont mesurées. Ces travaux seraient d'autant plus intéressants si l'on pouvait faire varier significativement le rayon de courbure de l'interface PS/HDPE en gardant constante la concentration interfaciale apparente en copolymère, ce qui pourrait permettre de confirmer avec davantage de certitude l'importance de l'élasticité interfaciale dans ces systèmes.

Les microstructures qui ont été développées dans les mélanges quaternaires illustrent très bien le potentiel de ces systèmes pour générer des architectures complexes. Cependant, la compréhension de la formation et de l'évolution de ces microstructures restent limitées pour l'instant. Deux axes de recherches sont donc à prioriser sur ce sujet : 1) une étude fondamentale portant sur l'équilibre thermodynamique de ces systèmes, notamment les types de morphologies qui peuvent se développer, et la recherche de critères permettant de prévoir la structure résultante pour une combinaison quaternaire donnée et 2) une étude expérimentale avec un système modèle, par exemple PMMA/PP/PS/HDPE, afin de comparer les prédictions théoriques aux résultats expérimentaux.

## Conclusion

Cette thèse constitue la première étude expérimentale systématique portant sur les mélanges ternaires et quaternaires de polymères non miscibles présentant une microstructure de type mouillage partiel. Elle a donné lieu à quatre articles destinés à des revues avec comités de lecture, ainsi que trois communications de conférence.

Plusieurs nouvelles microstructures originales ont été développées durant ces travaux. La formation d'un film compact de gouttes de PS à l'interface PP/HDPE dans les mélanges ternaires associés, ainsi que le développement de gouttes de Janus PS/PMMA à l'interface PP/HDPE dans le mélange quaternaire correspondant illustrent clairement le rôle crucial que jouent les forces capillaires lors du développement de microstructures complexes dans les mélanges ternaires et quaternaires. Ce rôle est d'autant plus mis en évidence lorsque les interfaces sont modifées à l'aide de copolymères, qui peuvent changer le type de microstructure résultante, mais aussi influencer significativement la cinétique d'évolution de la morphologie, par exemple en créant une barrière stérique qui inhibe la coalescence des phases.

De plus, la méthode qui a été développée pour mesurer des tensions interfaciales directement dans des systèmes ternaires de type mouillage partiel montre non seulement une bonne correspondance des résultats avec la technique classique du fil cassant, elle permet également d'aborder d'une nouvelle façon le sujet plus complexe des systèmes comportant des interfaces modifiées et de mettre à jour l'effet de l'élasticité interfaciale sur le développement de la microstructure. Il sera maintenant important de poursuivre ces travaux pour connaître la distribution du copolymère dans ces mélanges, étude qui devrait être possible à l'aide de la microscopie électronique en transmission.

Le recuit statique des mélanges ternaires et quaternaires a constitué une étape-clé du protocole expérimental. Ces recuits ont non seulement permis de stabiliser la morphologie pour permettre de mesurer des tensions interfaciales dans les mélanges, ils ont aussi contribué de manière significative au développement d'architectures complexes en laissant les forces capillaires diriger l'évolution de la microstructure. Le mélange quaternaire ayant servi à fabriquer les substrats ultraporeux en PLLA en est l'exemple le plus significatif.

À partir de ce point, on peut se demander jusqu'où il est possible de pousser la complexification des microstructures dans les mélanges polyphasés. Cette thèse n'en montre que quelques exemples, mais plusieurs pistes de recherches sont ouvertes pour des travaux futurs.

## Liste des références


Adamson, A. W. (1982). *Physical chemistry of surfaces* (4th$^{e}$ éd.). New York: John Wiley and Sons, Inc.

Adedeji, A., Lyu, S., & Macosko, W. (2001). Block copolymers in homopolymer blends: Interface vs micelles. *Macromolecules, 34*(25), 8663-8668.

Anastasiadis, S. H., Gancarz, I., & Koberstein, J. T. (1989). Compatibilizing effect of block copolymers added to the polymer/polymer interface. *Macromolecules, 22*(3), 1449-1453.

Arditty, S., Schmitt, V., Lequeux, F., & Leal-Calderon, F. (2005). Interfacial properties in solid-stabilized emulsions. *European Physical Journal B, 44*(3), 381-393.

Arditty, S., Whitby, C. P., Binks, B. P., Schmitt, V., & Leal-Calderon, F. (2003). Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions. *European Physical Journal E, 11*(3), 273-281.

Aveyard, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science, 100-102*(SUPPL.), 503-546.

Binks, B. P., & Clint, J. H. (2002). Solid wettability from surface energy components: Relevance to pickering emulsions. *Langmuir, 18*(4), 1270-1273.

Binks, B. P., & Fletcher, P. D. I. (2001). Particles adsorbed at the oil-water interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and "Janus" particles. *Langmuir, 17*(16), 4708-4710.

Binks, B. P., & Lumsdon, S. O. (2000). Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions. *Langmuir, 16*, 8622-8631.

Blawzdziewicz, J., Vlahovska, P., & Loewenberg, M. (2000). Rheology of a dilute emulsion of surfactant-covered spherical drops. *Physica A:, 276*(1-2), 50-85.

Böker, A., He, J., Emrick, T., & Russell, T. P. (2007). Self-assembly of nanoparticles at interfaces. *Soft Matter, 3*, 1231-1248.

Boruvka, L., Rotenberg, Y., & Neumann, A. W. (1985). Free Energy Formulation of the Theory of Capillarity. *Langmuir, 1*, 40-44.

Bouteiller, L. (2007). Assembly via Hydrogen Bonds of Low Molar Mass Compounds into Supramolecular Polymers. *Advanceds in Polymer Science, 207*, 79-112.

Brown, G. M., & Butler, J. H. (1997). New method for the characterization of domain morphology of polymer blends using ruthenium tetroxide staining and low voltage scanning electron microscopy (LVSEM). *Polymer, 38*(15), 3936-3945.

Calberg, C., Blacher, S., Gubbels, F., Brouers, F., Deltour, R., & Jérôme, R. (1999). Electrical and dielectric properties of carbon black filled co-continuous two-phase polymer blends. *Journal of Physics D (Applied Physics), 32*(13), 1517-1525.

Callen, H. B. (1985). *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (2nd[e] éd.). New York: John Wiley and Sons, Inc.

Cates, M. E., & Clegg, P. S. (2008). Bijels : a new class of soft materials. *Soft Matter, 4*, 2132-2138.

Chapleau, N., Favis, B. D., & Carreau, P. J. (1998). Measuring the interfacial tension of polymers in the presence of an interfacial modifier: migrating the modifier to the interface. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 36*(11), 1947-1958.

Chesters, A. K. (1991). Modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions. A review of current understanding. *Chemical Engineering Research & Design, 69*(4), 259-227.

Cigana, P., & Favis, B. D. (1998). The relative efficacy of diblock and triblock copolymers for a polystyrene/ethylenepropylene rubber interface. *Polymer, 39*(15), 3373-3378.

Cigana, P., Favis, B. D., Albert, C., & Vu-Khanh, T. (1997). Morphology-interface-property relationships in polystyrene/ethylene-propylene rubber blends. 1. Influence of triblock copolymer interfacial modifiers. *Macromolecules, 30*(14), 4163-4169.

Cigana, P., Favis, B. D., & Jérôme, R. (1996). Diblock copolymers as emulsifying agents in polymer blends: influence of molecular weight, architecture, and chemical composition. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 34*(9), 1691-1700.

Cordier, P., Tournilhac, F., Soulie-Ziakovic, C., & Leibler, L. (2008). Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature, 451*(7181), 977-980.

Cristini, V., Blawzdziewicz, J., & Loewenberg, M. (1998). Near-contact motion of surfactant-covered spherical drops. *Journal of Fluid Mechanics, 366*, 259-287.

De Gennes, P. G. (1980). Conformations of Polymers Attached to an Interface. *Macromolecules, 13*, 1069-1075.

De Gennes, P. G. (1992). Soft matter. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 162*(9), 125.

De Gennes, P. G., Brochard-Wyart, F., & Quéré, D. (2004). *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves* (1st$^{e}$ éd.). New York: Springer Science.

Demarquette, N. R., Martinelli Catelli de Souza, A., Palmer, G., & Macaubas, P. H. P. (2003). Comparison Between Five Experimental Methods To Evaluate Interfacial Tension Between Molten Polymers. *Polymer Engineering and Science, 43*(3), 670-683.

Elemans, P. H. M., Janssen, J. M. H., & Meijer, H. E. H. (1990). The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: the breaking thread method. *Journal of Rheology, 34*(8), 1311-1325.

Favis, B. D. (1994). Phase size/interface relationships in polymer blends: The emulsification curve. *Polymer, 35*(7), 1552-1555.

Favis, B. D. (2000). *Polymer Blends Vol.1 : Formulation* (Vol. 1). New York: John Wiley and Sons, Inc.

Fayt, R., Jérôme, R., & Teyssie, P. (1986). Molecular design of multicomponent polymer systems, 13 : Control of the morphology of polyethylene/polystyrene blends by block copolymers. *Makromolekulare Chemie, 187*(4), 837-852.

Fayt, R., Jérôme, R., & Teyssie, P. H. (1986). Molecular design of multicomponent polymer systems. XII. Direct observation of the location of a block copolymer in low-density polyethylene-polystyrene blends. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition, 24*(1), 25-28.

Fialkowski, M., Bitner, A., & Grzybowski, B. A. (2005). Self-assembly of polymeric microspheres of complex internal structures. *Nature Materials, 4*(1), 93-97.

Gaydos, J., Li, D., & Neumann, A. W. (1993). Implications of the phase rule for capillary systems containing surfaces and three-phase contact lines with surface and linear constraint relations. *Colloid and Polymer Science, 271*(8), 715-725.

Gubbels, F., Blacher, S., Vanlathem, E., Jérôme, R., Deltour, R., Brouers, F., et al. (1995). Design of electrical conductive composites: key role of the morphology on the electrical properties of carbon black filled polymer blends. *Macromolecules, 28*(5), 1559-1566.

Harkins, W. D. (1941). General thermodynamic theory of the spreading of liquids to form duplex films and of liquids or solids to form monolayers. *Journal of Chemical Physics, 9*, 552-568.

Harkins, W. D., & Feldman, A. (1922). Spreading of liquids and spreading coefficient. *Journal of the American Chemical Society, 44*, 2665-2685.

Harrats, C., Fayt, R., & Jérôme, R. (2002). Effect of block copolymers of various molecular architecture on the phase morphology and tensile properties of LDPE rich (LDPE/PS) blends. *Polymer, 43*(3), 863-873.

Harrats, C., & Jérôme, R. (2005). Block balance in hydrogenated polybutadiene-b-polymethylmethacrylate diblock copolymer for efficient interfacial activity in low-density polyethylene/polymethylmethacrylate blend: Phase morphology development. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 43*(7), 837-848.

Helfand, E., & Tagami, Y. (1971). Theory of the interface between immiscible polymers. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition, 9*(10), 741-746.

Hobbs, S. Y., Dekkers, M. E. J., & Watkins, V. H. (1988). Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. *Polymer, 29*(9), 1598-1602.

Hu, W., Koberstein, J. T., Lingelser, J. P., & Gallot, Y. (1995). Interfacial tension reduction in polystyrene/poly(dimethylsiloxane) blends by the addition of poly(styrene-b-dimethylsiloxane). *Macromolecules, 28*(15), 5209.

Jannasch, P., Hassander, H., & Wesslen, B. (1996). On the macro- and microphase separation of compatibilizers in immiscible polymer blends. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 34*(7), 1289-1299.

Kim, J. K., Jeong, W.-Y., Son, J.-M., & Jeon, H. K. (2000). Interfacial tension measurement of a reactive polymer blend by the Neumann triangle method. *Macromolecules, 33*(25), 9161-9165.

Kralchevsky, P. A., Ivanov, I. B., Ananthapadmanabhan, K. P., & Lips, A. (2005). On the thermodynamics of particle-stabilized emulsions: Curvature effects and catastrophic phase inversion. *Langmuir, 21*(1), 50-63.

Leal, G. P., & Asua, J. M. (2009). Evolution of the morphology of HIPS particles. *Polymer, 50*(1), 68-76.

Leibler, L. (1987). Emulsifying effects of block copolymers in incompatible polymer blends. *18th Europhys. Conf. Macromol. Phys.* (Vol. 16).

Leibler, L. (1991). Block copolymers at interfaces. *Fundamental Properties of Interfaces in Simple and Complex Fluids Symposium, 22-27 April 1990: Physica A* (Vol. 172, pp. 258-268).

Lepers, J.-C., & Favis, B. D. (1999). Interfacial tension reduction and coalescence suppression in compatibilized polymer blends. *AIChE Journal, 45*(4), 887-895.

Lepers, J.-C., Favis, B. D., & Lacroix, C. (1999). Influence of partial emulsification on coalescence suppression and interfacial tension reduction in PP/PET blends. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 37*(9), 939-951.

Li, D., & Neumann, A. W. (1993). Equilibrium of capillary systems with an elastic liquid-vapor interface. *Langmuir, 9*(1), 50-54.

Li, J., & Favis, B. D. (2002). Strategies to measure and optimize the migration of the interfacial modifier to the interface in immiscible polymer blends. *Polymer, 43*(18), 4935-4945.

Liang, H., Favis, B. D., Yu, Y. S., & Eisenberg, A. (1999). Correlation between the Interfacial Tension and Dispersed Phase Morphology in Interfacially Modified Blends of LLDPE and PVC. *Macromolecules, 32*(5), 1637-1642.

Luzinov, I., Pagnoulle, C., & Jérôme, R. (2000a). Dependence of phase morphology and mechanical properties of PS/SBR/PE ternary blends on composition: transition from core-shell to triple-phase continuity structures. *Polymer, 41*(9), 3381-3389.

Luzinov, I., Pagnoulle, C., & Jérôme, R. (2000b). Ternary polymer blend with core-shell dispersed phases: effect of the core-forming polymer on phase morphology and mechanical properties. *Polymer, 41*(19), 7099-7109.

Luzinov, I., Xi, K., Pagnoulle, C., Huynh-Ba, G., & Jérôme, R. (1999). Composition effect on the core-shell morphology and mechanical properties of ternary polystyrene/styrene-butadiene rubber/polyethylene blends. *Polymer, 40*(10), 2511-2520.

Lyu, S.-P., Bates, F. S., & Macosko, C. W. (2000). Coalescence in polymer blends during shearing. *AIChE Journal, 46*(2), 229-238.

Lyu, S., Jones, T. D., Bates, F. S., & Macosko, C. W. (2002). Role of Block Copolymers on Suppression of Droplet Coalescence. *Macromolecules, 35*(20), 7845-7855.

Macosko, C. W., Guegan, P., Khandpur, A. K., Nakayama, A., Marechal, P., & Inoue, T. (1996). Compatibilizers for melt blending: premade block copolymers. *Macromolecules, 29*(17), 5590-5598.

Matos, M., Favis, B. D., & Lomellini, P. (1995). Interfacial modification of polymer blends - the emulsification curve: 1. Influence of molecular weight and chemical composition of the interfacial modifier. *Polymer, 36*(20), 3899.

Milner, S. T., & Xi, H. (1996). How copolymers promote mixing of immiscible homopolymers. *Journal of Rheology, 40*(4), 663-687.

Mironi-Harpaz, I., & Narkis, M. (2001). Electrical behavior and structure of polypropylene/ultrahigh molecular weight polyethylene/carbon black immiscible blends. *Journal of Applied Polymer Science, 81*(1), 104-115.

Polizu, S., Favis, B. D., & 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*(10), 3448-3456.

Reignier, J., & Favis, B. D. (2000). Control of the subinclusion microstructure in HDPE/PS/PMMA ternary blends. *Macromolecules, 33*(19), 6998-7008.

Reignier, J., & Favis, B. D. (2003). Core-shell structure and segregation effects in composite droplet polymer blends. *AIChE Journal, 49*(4), 1014-1023.

Reignier, J., & Favis, B. D. (2003). On the presence of a critical shell volume fraction leading to pseudo-pure droplet behavior in composite droplet polymer blends. *Polymer, 44*(18), 5061-5066.

Reignier, J., Favis, B. D., & Heuzey, M.-C. (2003). Factors influencing encapsulation behavior in composite droplet-type polymer blends. *Polymer, 44*(1), 49-59.

Reiss, H. (1996). *Methods of Thermodynamics* (1st$^{e}$ éd.). Mineola, New York: Dover Publications, Inc.

Retsos, H., Anastasiadis, H., Pispas, S., Mays, J. W., & Hadjichristidis, N. (2004). Interfacial tension in binary polymer blends in the presence of block copolymers. 2. Effects of additive architecture and composition. *Macromolecules, 37*(2), 524-537.

Retsos, H., Margiolaki, I., Messaritaki, A., & Anastasiadis, S. H. (2001). Interfacial tension in binary polymer blends in the presence of block copolymers: Effects of additive MW. *Macromolecules, 34*(15), 5295-5305.

Rowlinson, J. S., & Widom, B. (2002). *Molecular Theory of Capillarity* (1st$^{e}$ éd.). Mineola, New York: Dover Publications Inc.

Roy, X., Sarazin, P., & Favis, B. D. (2006). Ultraporous nanosheath materials by layer-by-layer deposition onto co-continuous polymer-blend templates. *Advanced Materials, 18*(8), 1015-1019.

Russell, T. P., Menelle, A., Hamilton, W. A., Smith, G. S., Satija, S. K., & Majkrzak, C. F. (1991). Width of homopolymer interfaces in the presence of symmetric diblock copolymers. *Macromolecules, 24*(20), 5721-5726.

Ruzette, A. V., & Leibler, L. (2005). Block copolymers in tomorrow's plastics. *Nature Materials, 4*(1), 19-31.

Sacanna, S., Kegel, W. K., & Philipse, A. P. (2007). Thermodynamically stable pickering emulsions. *Physical Review Letters, 98*(15), 158301/158301-158304.

Sarazin, P., & Favis, B. D. (2003). Morphology control in co-continuous poly(L-lactide)/polystyrene blends: A route towards highly structured and interconnected porosity in poly(L-lactide) materials. *Biomacromolecules, 4*(6), 1669-1679.

Shadnam, M. R., & Amirfazli, A. (2003). Generalized mechanical equilibrium condition for multiphase contact lines and multiphase contact points. *Langmuir, 19*(11), 4658-4665.

Shull, K. R., & Kramer, E. J. (1990). Mean-field theory of polymer interfaces in the presence of block copolymers. *Macromolecules, 23*(22), 4769-4779.

Stratford, K., Adhikari, R., Pagonabarraga, I., Desplat, J. C., & Cates, M. E. (2005). Colloidal jamming at interfaces: a route to fluid-bicontinuous gels. *Science, 309*(5744), 2198-2201.

Sundararaj, U., & Macosko, C. W. (1995). Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization. *Macromolecules, 28*(8), 2647-2657.

Tomotika, S. (1935). On the Instability of a Cylindrical Thread of a Viscous Liquid surrounded by Another Viscous Fluid. *Proc. R. Soc. London, Ser. A, A150*, 322.

Torza, S. (1970). *Interfacial Phenomena in Shear and Electrical Fields.* Ph.D. inédit, McGill University (Canada), Montreal.

Torza, S., & Mason, S. G. (1970). Three- phase interactions in shear and electrical fields. *Journal of Colloid and Interface Science, 33*(1), 83-67.

Tremblay, A., Tremblay, S., Favis, B. D., Selmani, A., & L'Esperance, G. (1995). Locating the modifier in a polymer blend by electron energy-loss spectroscopy. *Macromolecules, 28*(13), 4771-4773.

Trent, J. S., Scheinbeim, J. I., & Couchman, P. R. (1983). Ruthenium tetraoxide staining of polymers for electron microscopy. *Macromolecules, 16*(4), 589-598.

Vanoene, H. (1972). Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow. *Journal of Colloid and Interface Science, 40*(3), 448-467.

Vermant, J., Cioccolo, G., Golapan Nair, K., & Moldenaers, P. (2004). Coalescence suppression in model immiscible polymer blends by nano-sized colloidal particles. *Rheologica Acta, 43*(5), 529-538.

Virgilio, N., Favis, B. D., Pepin, M.-F., Desjardins, P., & L'Esperance, G. (2005). High contrast imaging of interphases in ternary polymer blends using focused ion beam preparation and atomic force microscopy. *Macromolecules, 38*(6), 2368-2375.

Wang, H., Zinchenko, A. Z., & Davis, R. H. (1994). Collision rate of small drops in linear flow fields. *Journal of Fluid Mechanics, 265*, 161-188.

Whitesides, T. H., & Ross, D. S. (1995). Experimental and theoretical analysis of the limited coalescence process: Stepwise limited coalescence. *Journal of Colloid and Interface Science, 169*(1), 48-59.

Willis, J. M., & Favis, B. D. (1988). Processing-morphology relationships of compatibilized polyolefin/polyamide blends. Part 1: The effect of an ionomer compatibilizer on blend morphology. *Polyblends - '88, Apr 5-6 1988: Polymer Engineering and Science, 28*(21), 1416-1426.

Xing, P., Bousmina, M., Rodrigue, D., & Kamal, M. R. (2000). Critical Experimental Comparison between Five Techniques for the Determination of Interfacial Tension in Polymer Blends: Model System of Polystyrene/Polyamide-6. *Macromolecules, 33*(21), 8020-8034.

Zhang, J., Ravati, S., Virgilio, N., & Favis, B. D. (2007). Ultralow percolation thresholds in ternary cocontinuous polymer blends. *Macromolecules, 40*(25), 8817-8820.

# Chapitre 7 - Annexe 1

## A – 1. Tableaux récapitulatifs sur les mélanges ternaires, les courbes d'émulsion et la mesure de tensions interfaciales modifiées

Tableau A-1.1. Mélanges ternaires*

* Les coefficients d'étalement soulignés en gris ont été calculés par l'auteur de cette thèse avec les données fournies dans les articles analysés.

| Auteurs | Polymère A | Polymère B | Polymère C | Polymère D | $\lambda_{B/A/C}$ | $\lambda_{A/B/C}$ | $\lambda_{A/C/B}$ | Résultats |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Hobbs et al. (1988) | PBT | PC | PMMA | - | -5.5 | 0.9 | -1.3 | -PC mouille interface PBT/PMMA |
| | PS | PBT | PMMA | - | -0.81 | -6.9 | 0.0 | - Difficile de conclure avec micrographies |
| | PC | PC | PBT | - | -2.4 | 0.73 | -5.3 | - PC mouille interface PS/PBT |
| | SAN75 | PC | PBT | - | 0.9 | -1.4 | -1.9 | - Contradiction. Selon *s.c.*, PC mouille interface SAN/PBT. Résultats expérimentaux montrent PBT mouille interface PC/SAN. Pas d'explication donnée. |
| Travail précurseur dans le domaine. En général, bonne correspondance entre les prévisions des *s.c.* et les résultats expérimentaux. Très beau travail de microscopie. Point intéressant : les auteurs manipulent la structure du SAN pour modifier la mouillabilité du système SAN/PC/PBT. Essais sur des mélanges quaternaires, mais la discussion est très brève. Par contre, ils n'utilisent pas trois s.c., mais seulement un ou deux, ce qui entraîne des erreurs d'interprétation pour un ou deux cas (notamment pour le mélange PS/PBT/PMMA). | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| Nemirovski et al. (1995) | Large gamme de mélanges avec notamment un liquide cristallin polymère | | | | - | | | - |
| Large éventail de mélanges. Malheureusement, l'étude morphologique n'est pas de bonne qualité, ce qui rend difficile de comparer entre les prédictions basées sur les s.c. et les résultats expérimentaux. Point intéressant : en choisissant bien la viscosité des matériaux, le moins visqueux encapsule le plus visqueux, même si les s.c. prédisent le contraire. | | | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Legros et al. (1997) | PBT | PE | EVA | - | -14.1 | -6.7 | 1.7 | - EVA encapsule PE comme prévu par les s.c. |
| Il est intéressant de noter que l'addition d'un copolymère PBT-EVA semble favoriser encore davantage la morphologie observée. En ajoutant ce copolymère, la tension interfaciale entre le PBT et l'EVA diminue, faisant augmenter la valeur de $\lambda_{EVA}$. | | | | | | | | |
| Horiuchi et al. (1997) | PA6 | PC | PS | - | - | - | - | -Pas de comparaison quantitative, seulement qualitative avec *s.c.* -De mouillage partiel à mouillage total lorsque PS-g-MA et SEBS-g-MA sont graduellement ajoutés. |
| | PA6 | PC | SEBS | - | - | - | - | |
| Les auteurs utilisent deux *s.c.* dans leurs explications mais ne les calculent pas. Ils omettent le troisième. Ils concluent que si les deux *s.c.* qu'ils analysent sont négatifs, la morphologie sera soit une morphologie à mouillage partiel (stack formation), soit deux phases dispersées séparées. Leur analyse est juste mais incomplète. Le signe du troisième *s.c.* indiquera quelle morphologie est favorable. Si les trois *s.c.* sont négatifs, ce sera une morphologie à mouillage partiel, telles qu'observées pour leurs mélanges avec PS et SEBS non réactifs. Les auteurs mentionnent la méthode de Neumann, mais leur analyse reste également qualitative. | | | | | | | | |
| Guo et al. (1997) | HDPE | PP | PS | - | -1.9 | -0.3 | -9.9 | -Le modèle de Guo prédit PP s'étale entre HDPE et PS – mouillage total -Les *s.c.* prédisent mouillage partiel -Résultat : mouillage partiel semble observé, les *s.c.* prédisent la bonne morphologie |
| | HDPE | PP | PS | SEB | - | - | - | SEB permet de faire diminuer la tension HDPE/PS, déplacement partiel du PS vers la phase HDPE. |
| | HDPE | PS | PMMA | - | -14 | 2.2 | -5.4 | -Le modèle de Guo prédit PS s'étale entre HDPE et PMMA – mouillage total -Les s.c. prédisent de même -Résultat: PS s'étale entre HDPE et PMMA |
| | HDPE | PS | PMMA | PE-b-PMMA | - | - | - | -PE-b-PMMA permet de faire diminuer la tension HDPE/PMMA, déplacement partiel du PMMA vers la |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | phase HDPE. |
| Développement d'un modèle basé sur l'énergie interfaciale. Approche intéressante et valide, mais beaucoup plus difficile à appliquer que l'approche des *s.c.*. De plus, leur modèle oublie de tenir compte de la mouillabilité partielle, ce qui entraîne des erreurs d'interprétation significatives. De plus, les auteurs jugent le modèle basé sur les *s.c.* erroné. Selon Guo, les gouttes de PS observées à l'interface PE/PP y sont poussées par le développement de la cristallinité du PP. Par contre, leur modèle ne tient pas compte du mouillage partiel, qui peut expliquer également pourquoi le PS est localisé à l'interface PE/PP, d'où la divergence entre les conclusions de son modèle et des *s.c.*. Ce travail ne compare pas le résultat des *s.c.* au modèle qu'il propose, ce qui aurait été nécessaire. Expérimentalement, il semble que le mouillage soit de type partiel, avec une triple ligne de contact entre le PE, le PS et le PP. Ce résultat est confirmé dans nos travaux (voir premier article). | | | | | | | | |
| Luzinov et al. (1999 à 2000) | PS | SBR | HDPE | - | -5.8 | 1.1 | -3.7 | -*S.c.* prédisent étalement du SBR entre HDPE et PS, confirmé expérimentalement |
| | PS | SBR2 | HDPE | - | -4.3 | 1.4 | -5.2 | |
| Les auteurs calculent un seul *s.c.*, qui s'avère positif. Il est alors juste de s'appuyer sur ce seul *s.c.* pour prédire la morphologie finale puisque les deux autres sont nécessairement négatifs. Analyse du rapport de viscosité des phases sur la taille de la phase dispersée et sur la structure des gouttes composites de SBR/HDPE. La structure des gouttes composites est reliée à zone d'inversion des phases du mélange binaire SBR/HDPE. Transition d'une structure gouttes composites à une structure de triple percolation dans PS/SBR/HDPE. | | | | | | | | |
| Reignier et Favis (2000) | HDPE | PS | PMMA | - | -11.3 | 1.1 | -5.9 | - *S.c.* prédisent étalement du PS entre HDPE et PMMA, observé expérimentalement. |
| Certaines prédictions sur le développement de la morphologie sont basées sur deux s.c. au lieu de trois, ce qui pourrait entraîner des erreurs d'interprétation, notamment sur la distinction entre une morphologie avec deux phases dispersées séparées et la morphologie à mouillage partiel. La distinction entre ces deux cas vient du signe d'un des s.c. Or, ce s.c. n'est pas montré dans le cas de deux phases dispersées séparées (Figure 1 de l'article). | | | | | | | | |
| Hemmati et al. (2001) – 2 articles | PP | EPDM | HDPE | - | -1.4 | 0.5 | -1.1 | - *S.c.* et modèle de Guo en accord avec la morphologie prédite. |
| | PP | EPR | HDPE | - | -1.8 | 0.4 | -0.7 | - S.c. et modèle de Guo en accord avec la morphologie prédite |
| | PP | EPDM | PS | - | -0.3 | -0.7 | -8.0 | - Analyse erronée basée sur deux s.c. négatifs. Il faut vérifier le 3$^{ème}$ pour conclure sur la morphologie résultante. |
| | PP | EPR | PS | - | -0.3 | -1.1 | -7.9 | |
| Pour les deux derniers mélanges, les auteurs concluent (à tort) à une séparation des phases dispersées (EPDM/PS, et EPR/PS) étant donné les deux s.c. négatifs et les prévisions du modèle de Guo. Cependant, ils ne calculent pas le 3$^{ème}$ *s.c.*, qui est nécessaire ici pour une prédire correctement le résultat final. Si le troisième *s.c.* (en gris) est positif, deux phases dispersées séparées sont bien prédites, et les *s.c.* sont alors en accord avec le modèle de Guo. | | | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Par contre, si le *s.c.* est négatif, une morphologie à mouillage partiel est prédite, alors que le modèle de Guo ne tient pas compte de cette possibilité. Le calcul des *s.c.* tend à montrer ici que le mouillage partiel est favorable, et NON deux phases dispersées séparées. Par contre, l'erreur expérimentale sur les *s.c.* est probablement suffisante pour rendre le résultat incertain. Il faut donc ici vérifier expérimentalement les prédictions. Malheureusement, les micrographies qui sont montrées ne permettent pas de conclure avec certitude. | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| Reignier et al. (2003) – 3 articles | HDPE | PS | PMMA | - | -11.3 | 1.1 | -5.9 | |
| Étude de l'effet des propriétés viscoélastiques sur le développement de la morphologie dans des mélanges HDPE/PS/PMMA composés de gouttes composites de PS/PMMA *shell/core* dans une matrice de HDPE. Montrent que la structure interne des gouttes composites est reliée à la région d'inversion des phases. De plus, le rapport de viscosité PMMA/PS a un effet significatif sur la ségrégation des deux matériaux. Montrent également qu'une couche de PS d'épaisseur moléculaire se forme à l'interface HDPE/PMMA. Point intéressant : la différence d'élasticité entre les phases permet de modifier les tensions interfaciales entre les phases durant le mélange, menant à des l'inversion de la structure *shell/core* par rapport aux prédictions des *s.c.*. La structure se renverse pour acquérir celle prédite par les *s.c.* lorsqu'un recuit statique est effectué. | | | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Omonov et al. (2005) | PA6 | PP | PS | - | -25.0 | -2.2 | -2.4 | |
| Les auteurs rapportent que ni les *s.c.*, ni le modèle de Guo ne prédisent correctement la morphologie. Cette analyse est probablement erronée. Les auteurs basent leur analyse sur les deux derniers s.c., qui sont négatifs. Ils concluent, par erreur, que la morphologie obtenue devrait être composée de phases séparées de PS et de PP dans la matrice de PA6, ce qui n'est pas du tout observé (encapsulation significative du PP par le PS). Cette analyse serait valable si le troisième s.c., en gris, était positif, ce qui n'est pas le cas pour ce mélange. Au contraire, il est même très négatif. En tenant compte des trois s.c. négatifs, la morphologie prédite est de type mouillage partiel, qui se rapproche davantage de la morphologie observée. De plus, si on inverse l'ordre de grandeur des tensions $\gamma_{PA6/PP}$ et $\gamma_{PA6/PS}$ (ce qui est fort plausible, étant donnée une différence rapportée de 0.1 mN/m), la morphologie prédite est pratiquement celle qui est observée. Il ne resterait qu'à recalculer la valeur de $\lambda_{PS}$ pour déterminer s'il s'agit d'une encapsulation partielle ou complète. Expérimentalement, les micrographies présentées ne permettent pas de le déterminer avec certitude. | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| Valera et al. (2006) | PP | PS | PMMA | - | -11.5 | 0.1 | -3.5 | - PS forme un film complet à l'interface PP/PMMA d'après les *s.c.*<br>- Difficile de conclure expérimentalement |
| Étude des effets de la viscosité et de l'élasticité sur la morphologie des mélanges. Il est difficile de conclure à partir des micrographies si le PS forme bien un film complet à l'interface PP/PMMA ou si la morphologie est de type mouillage partiel, et leurs conclusions à ce sujet sont vagues. | | | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| De Freitas et al. (2007) | PP | PS | PMMA | - | -12.1 | -1.3 | -2.1 | - Mouillage partiel est prédit |
| | PP | PS | PMMA | PP-g-PS-1 | -9.3 | 1.5 | -4.9 | - PS forme un film complet à l'interface PP/PMMA d'après *s.c.*, semble être confirmé expérimentalement. |
| | PP | PS | PMMA | PP-g-PS-2 | -8.9 | 1.9 | -5.3 | |
| | PP | PS | PMMA | PP-g-PMMA | -9.6 | -3.8 | 0.4 | - PMMA forme un film complet à l'interface PP/PS d'après *s.c.*<br>- Expérimentalement, gouttes de PMMA à l'interface PP/PS, et non un film. |
| Point intéressant : les tensions interfaciales modifiées sont mesurées par une méthode rhéologique combinée à une variation du modèle de Palierne. Une morphologie de type mouillage partiel est prédite pour le mélange PP/PS/PMMA non modifié, mais le résultat est à peine discuté, et les micrographies présentées ne permettent pas de conclure avec certitude. Il est intéressant de constater l'effet des copolymères sur la morphologie. Dans le cas du PP-g-PMMA, il semble y avoir davantage de PMMA à l'interface PP/PS, mais pas une couche complète telle que prédite par les *s.c.* correspondants. La tension modifiée PP/PMMA n'est p-ê pas assez basse. | | | | | | | | |

Tableau A-1.2. Mélanges compatibilisés et courbes d'émulsion

| Auteurs | Procédé | Mélange | Copolymère | $d_{n,éq}$ (µm) | $d_{v,éq}$ (µm) | Ccrit[a] (%) | $A_{App}$ ($nm^2$) | Note |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [a] Concentration massique pondérée sur le volume de la phase dispersée | | | | | | | | |
| Harrats et Jérôme (2005) | Mélangeur 30 RPM 5 minutes 200°C Anneal. 5 min at 200°C | LDPE/PMMA 80/20 $d_{n0}$ = 2.5 µm | HPB-b-PMMA 34 000 (32% PMMA wt) | 0.25 | - | ~ 5 | - | - La fraction de copolymère est pondéré sur la masse totale de mélange - Les deux premiers copolymères, asymétriques, sont plus efficaces que le troisième, qui est symétrique. |
| | | | HPB-b-PMMA 95 000 (33.4% PMMA wt) | 0.25 | | | | |
| | | | HPB-b-PMMA 103 000 (52% PMMA wt) | 0.35 | | | | |
| | | | HPB-b-PMMA (95 500) (71% PMMA wt) | 0.5 | | | | |
| Li et Favis (2002) | Mélangeur Interne 50 RPM 5 minutes 195°C Trempe azote | HDPE/PS 80/20 $d_{v0}$ = 3.7µm | SEB1 67 000 (30% PS wt) | - | 0.53 | 12.5 | 3.5 | - |
| | | | SEBS1 50 000 (30% PS wt) | | 0.36 | 15 | 3.1 | |
| | | HDPE/PS 90/10 $d_{v0}$ = 2.7µm | SEB1 67 000 (30% PS wt) | | 0.59 | 14 | 4.2 | |
| | | | SEB2 63 000 (53% PS wt) | | 0.37 | 15 | 6.2 | |
| | | | SEBS1 50 000 (30% PS wt) | | 0.48 | 15 | 3.2 | |
| | | | SEBS2 88 000 (50% PS wt) | | 0.26 | 15 | 10.0 | |
| | | HDPE/PS 99/1 $d_{v0}$ = 0.9µm | SEBS1 50 000 (30% PS wt) | | 0.63 | 12.5 | 8.4 | |
| | | HDPE/PS 20/80 $d_{v0}$ = 2.9µm | SEBS1 50 000 (30% PS wt) | | 0.24 | 12.5 | 7.0 | |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | HDPE/PS<br>10/90<br>$d_{v0}$ = 2.2µm | SEBS1<br>50 000 (30% PS wt) | | 0.31 | 12.5 | 6.9 | |
| | | | | | | | | |
| Harrats et al. (2002) | Mélangeur<br>27 RPM<br>5 minutes<br>200°C<br>Anneal. 150 min at 180°C, quench at 25°C | LDPE/PS<br>80/20<br>$d_{n0}$ = 1.6 µm | HPB-PS tapered<br>70 000 (50% PS wt) | 0.4 | - | 2 | - | - |
| | | | HPB-b-PS diblock<br>70 000 (50% PS wt) | | - | 4 | | |
| | | | HPB-b-PS-b-HPB triblock<br>50 000 (30% PS wt) | | - | 6 | | |
| | | | | | | | | |
| Lepers et al. (1999) | Mélangeur interne<br>2 étapes<br>100 RPM<br>6 minutes<br>200°C<br>6 minutes<br>280°C | PET/PP<br>90/10<br>$d_{v0}$ = 4.6µm | SEBS non grafted<br>50 000 (28% PS wt) | - | - | - | - | Compatibilisant inefficace |
| | | | SEBS-g-MA(0.5%)<br>50 000 (28% PS wt) | | - | - | - | Compatibilisant inefficace |
| | | | SEBS-g-MA(1%)<br>50 000 (28% PS wt) | | 2.1 | 2.5 | - | |
| | | | SEBS-g-MA(2%)<br>50 000 (28% PS wt) | | 1.2 | 5 | 7.7 | Coalescence pratiquement totalement inhibée |
| | | | SEBS-g-MA(4%)<br>50 000 (28% PS wt) | | 1.6 | 5 | - | |
| | | PET/PP<br>99/1<br>$d_{v0}$ = 1.7µm | SEBS-g-MA(2%)<br>50 000 (28% PS wt) | | 1.0 | 5 | 7.7 | |
| | | | | | | | | |
| Polizu et al. (1998) | Mélangeur Interne<br>50 RPM<br>8 minutes<br>200°C<br>Trempe | PS/EPR<br>90/10<br>$d_{n0}$ = 1.8µm<br>$d_{v0}$ = 2.6µm | SEB1<br>187 000<br>(26% PS wt) | 0.4 | 0.5 | 10 | 30 | - |
| | | | SEB2<br>67 000 (30% PS wt) | 0.4 | 0.5 | 20 | 5.6 | Transition, fracture fragile à ductile des échantillons |
| | | | SEP<br>140 000<br>(27% PS wt) | 0.4 | 0.5 | 10 | 26 | - |
| | | | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | SEBS<br>50 000 (30% PS wt) | - | - | - | 13 | - |
| | | | | | | | | |
| Cigana et Favis (1998) | Mélangeur Interne<br>50 RPM<br>8 minutes<br>200°C<br>Trempe | PS/EPR<br>90/10<br>$d_{v0}$ = 1.3µm | SEBS<br>70 000 (29% PS wt) | - | 0.35 | 7.5 | 27 | Le copolymère triblocs est plus efficace |
| | | | SEB<br>67 000 (30% PS wt) | | 0.6 | 20 | 5.6 | |
| | | | SBdS<br>66 000 (45% PS wt) | | - | - | - | Mauvais compatibilisant |
| | | PS/EPR<br>80/20<br>$d_{v0}$ = 2.7µm | SEBS<br>70 000 (29% PS wt) | | 0.6 | 20 | 5.8 | Formation de micelles? |
| | | | SEB<br>67 000 (30% PS wt) | | 0.6 | 20 | 5.6 | Le dibloc apparaît plus efficace à cette composition |
| | | | SBdS<br>66 000 (45% PS wt) | | - | - | - | Mauvais compatibilisant |
| | | | | | | | | |
| Lepers et al. (1997) | Mélangeur interne<br>2 étapes<br>100 RPM<br>6 minutes<br>200°C<br>6 minutes<br>280°C | PET/PP<br>90/10<br>$d_{n0}$ = 2.5µm | SEBS-g-MA(2%)<br>50 000 (30% PS wt) | 1 | - | 5 | 8 | |
| | | PET/PP<br>99/1<br>$d_{n0}$ = 0.9µm | SEBS-g-MA(2%)<br>50 000 (30% PS wt) | 0.6 | | 5 | 10 | |
| | | | | | | | | |
| Cigana et al. (1996) | Mélangeur Interne<br>50 RPM<br>8 minutes<br>200°C<br>Trempe | PS/EPR<br>80/20<br>$d_{n0}$ = 0.8µm<br>$d_{v0}$ = 2.7µm | SEB1, Gradient<br>34 000 (49% PS wt) | 0.3 | 0.4 | 20 | 3.4 | Aucune différence significative |
| | | | SEB2, Gradient<br>64 000 (44% PS wt) | 0.3 | 0.4 | 20 | 6.4 | |
| | | | SEB3, Gradient<br>136 000<br>(46% PS wt) | 0.3 | 0.4 | 15 | 24.1 | |
| | | | SEB1, dibloc<br>63 000 (53% PS wt) | 0.3 | 0.4 | 20 | 7.0 | |
| | | | SEB2, dibloc<br>62 000 (30% PS wt) | 0.4 | 0.6 | 20 | 5.6 | Semble moins efficace |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Matos et al. (1995) | Mélangeur Interne 50 RPM 7 minutes 200°C Trempe | PS/EPR 90/10 $d_{n0}$ = 0.6µm $d_{v0}$ = 0.9µm | SEBS1 174 000 (33% PS wt) | 0.31 | 0.37 | 15 | 45 | - |
| | | | SEBS2 50 000 (30% PS wt) | 0.27 | 0.34 | 15 | 13 | - |
| | | | SEBS3 70 000 (28.6% PS wt) | 0.33 | 0.35 | 15 | 18 | - |
| | | | SBu1 66 000 (45.4% PS wt) | 0.37 | 0.50 | - | - | Mauvais agents interfaciaux, polydispersité élevée. |
| | | | SBu2 176 000 (31.8% PS wt) | - | - | - | - | |
| | | | SBu3 70 000 (30% PS wt) | - | - | - | - | |
| Favis (1994) | Mélangeur Interne 50 RPM 5 minutes 250°C Trempe | PE/PA6 10/90 $d_{n0}$ = 1.7µm $d_{v0}$ = 3.0µm | Résine ionomère 25 000 (80% PE) | 0.5 | 0.8 | 6 | 5 | - |
| | | PP/PA6 10/90 $d_{n0}$ = 3.0µm $d_{v0}$ = 5.6µm | Résine ionomère 25 000 (80% PE) | 1.4 | 2.4 | 2 | 5 | - |

Tableau A-1.3. Mesures de tensions interfaciales modifiées

| Auteurs | Homopolymères | Copolymères | Concentration équilibre | $\gamma_0$ (mN/m) | $\gamma_{modifiée}$ (mN/m) | $\Delta\gamma$ (%) | Méthode employée |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Chang et al. (2007) | PI/PDMS<br>7 PI<br>2 PDMS | 13 blocs | ~0.1% | ~ 3.5 | 0.0007 (Min.) | 99.98 | *Spinning drop*<br>T° ambiante |
| Retsos et al. (2004) | PS/PI<br>PS = 9860<br>PI = 4000 | 8 greffés<br>1 dibloc | ~2% | 1.67 | 0.8 (Min.) | 52 | Goutte pendante<br>140°C |
| Retsos et al. (2001) | PS/PI<br>PS = 9860<br>PI = 4000 | PS-b-PI<br>12 400 (44% PS wt.) | - | 1.68 | 1.60 ± 0.015 | 4.8 | Goutte pendante<br>140°C |
| | | PS-b-PI<br>23 300 (50% PS wt.) | 1% | | 1.52 ± 0.015 | 9.5 | |
| | | PS-b-PI<br>36 000 (44% PS wt.) | - | | 1.48 ± 0.020 | 11.9 | |
| | | PS-b-PI<br>57 500 (56% PS wt.) | 1% | | 1.41 ± 0.020 | 16.1 | |
| | | PS-b-PI<br>12 400 (44% PS wt.) | 1% | | 1.31 ± 0.020 | 22 | |
| | | PS-b-PI<br>12 400 (44% PS wt.) | - | | 1.33 ± 0.020 | 20.8 | |
| | | PS-b-PI<br>12 400 (44% PS wt.) | - | | 1.40 ± 0.020 | 16.7 | |
| | | PS-b-PI<br>12 400 (44% PS wt.) | 1% | | 1.45 ± 0.025 | 13.7 | |
| | | PS-b-PI<br>12 400 (44% PS wt.) | - | | 1.63 ± 0.025 | 3 | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lepers et al. (1999) | PET/PP | SEBS non greffé 50 000 (28% PS wt.) | 10% dans PP | 12.1 | 11.9 | 1.7 | Fil cassant 280°C |
| | | SEBS-g-AM(0.5%) 50 000 (28% PS wt.) | | | 12.2 | 0 | |
| | | SEBS-g-AM(1.0%) 50 000 (28% PS wt.) | | | 9.0 | 25.6 | |
| | | SEBS-g-AM(2.0%) 50 000 (28% PS wt.) | | | 7.1 | 41.3 | |
| | | SEBS-g-AM(4.0%) 50 000 (28% PS wt.) | | | 7.5 | 38 | |
| | | | | | | | |
| Lepers et Favis (1999) | PS/EPR | SEB1 63 000 (53% PS) | 7.5% dans EPR | 6.5 | 4.7 | 27.7 | Fil cassant 200°C |
| | | SEB2 67 000 (30% PS) | 7.5% dans EPR | | 3.5 | 46.2 | |
| | | SEB3 187 000 (26% PS) | 7.5% dans EPR | | 3.5 | 46.2 | |
| | | | | | | | |
| Chapleau et al. (1998) | HDPE/PA6 HDPE1 HDPE2 PA6 | Ionomer 25 000 (80% PE) | - | 14.6 | - | - | Fil cassant, 235°C 2 variantes employées |
| | | | 10% dans PE2 | 18.3 | 10.1 and 7.0 | 44.8 and 61.7 | |
| | | | | | | | |
| Lepers et al. (1997) | PET/PP | SEBS-g-AM(2%) 50 000 (30% PS wt.) | 10% dans PP | 12.1 | 7 | 42.1 | Fil cassant 280°C |
| | | | | | | | |
| Mekhilef et al. (1997) | HDPE/PS HDPE = 190 000 PS = 215 000 | SEBS 50 000 (30% PS wt.) | 10% dans HDPE | 5.6 | 1.1 | 80.4 | Fil cassant 200°C |
| | | | | | | | |
| Hu et al. (1995) | PS/PDMS PS = 4000 PDMS1= 4500 PDMS2 = 1600 | PS-b-PDMS 13 000 (50% PS wt.) | 0.002% dans PDMS1 | 4.85 ± 0.05 | 0.87 | 82.1 | Pendant drop 140°C |
| | | | 0.03% dans PDMS2 | | 1.2 | 75.3 | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Elemans et al. (1990) | HDPE/PS<br>HDPE = 30 300<br>PS = 51 200 | SEB<br>20 000 (43% PS wt.) | 1% dans HDPE | 4.7 | 1.1-1.2 | 76.6 | Fil cassant et angle de contact 200°C |
| | | | | | | | |
| Anastasiadis et al. (1989) | PS/1,2-PB<br>PS = 2200<br>1,2-PB = 7800 | PS-b-PB<br>18 600 (49% PS wt.) | 3.5% in PS | 0.60 | 0.30 | 50 | Goutte pendante 145°C |

# Annexe 2

## A – 2. Calcul des angles de contact apparents, comparaison avec les valeurs exactes et résultats d'une simulation

### A-2.1. Présentation

L'Annexe 2 concerne le calcul des angles de contact $\theta$ lorsque le plan de coupe n'est pas perpendiculaire à la ligne de contact entre les trois phases. Ces angles *apparents* diffèrent des vraies valeurs et il est important d'estimer cette différence afin de pouvoir juger de l'exactitude des mesures expérimentales effectuées dans les Articles 2 et 3.

### A-2.2. Démonstration mathématique

Prenons une géométrie modèle, qui ressemble à celle du mélange ternaire PS/PP/HDPE 10/45/45, soit une goutte de A à l'interface BC (système axisymétrique). Le contact entre les trois phases le long de la ligne triphasée définit les *trois angles de contact* $\theta_A^{vrai}$, $\theta_B^{vrai}$ *et* $\theta_C^{vrai}$, qui sont contenus dans le plan perpendiculaire à la ligne (Torza & Mason, 1970).

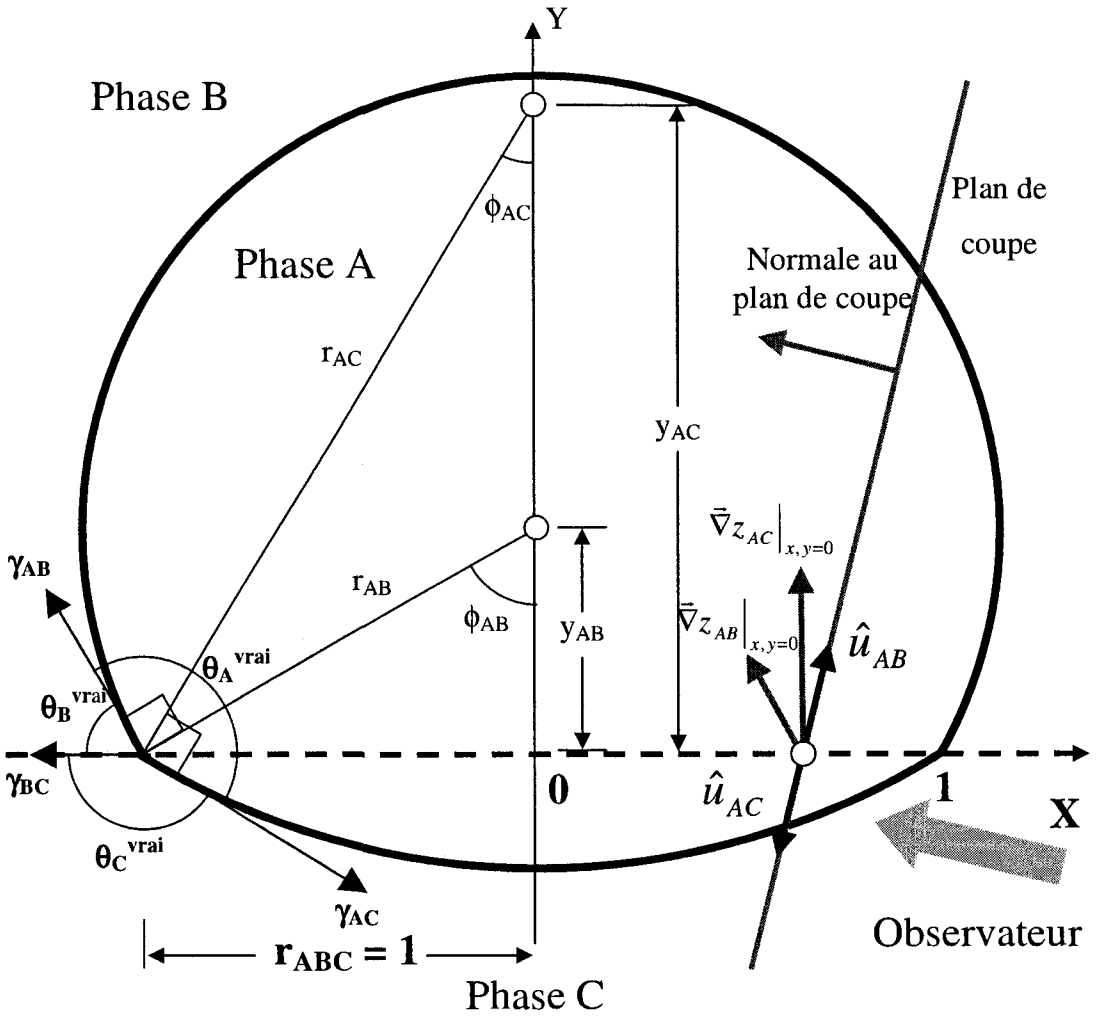



Figure A-2.1. Description géométrique du système ternaire ABC, avec une goutte de A à l'interface BC, qui est planaire. Cette situation est similaire à celle du mélange 1 dans l'Article 2 (Chapitre V).

1. Les trois angles de contact permettent de calculer les rapports des tensions interfaciales. La ligne triphasée est située dans le plan X-Z, et le rayon du cercle défini par la ligne de contact est normalisé à $\mathbf{r_{ABC}} = 1$, sans perte de généralité. La base du problème consiste à calculer les angles de contact apparents $\theta_A^{apparent}$, $\theta_B^{apparent}$ *et* $\theta_C^{apparent}$ lorsque la coupe effectuée n'est pas perpendiculaire à la ligne, tel qu'illustré à la Figure A-2.1, pour ensuite trouver les rapports apparents des tensions interfaciales.

2. Les vrais rapports des tensions interfaciales sont donnés par :

$$\Gamma_A = \frac{\gamma_{AC}}{\gamma_{AB}} = \frac{\sin\theta_B^{vrai}}{\sin\theta_C^{v}} \qquad \text{Équation A-2.1}$$

$$\Gamma_B = \frac{\gamma_{BC}}{\gamma_{AB}} = \frac{\sin\theta_A^{vrai}}{\sin\theta_C^{vrai}} \qquad \text{Équation A-2.2}$$

$$\Gamma_C = \frac{\gamma_{BC}}{\gamma_{AC}} = \frac{\sin\theta_A^{vrai}}{\sin\theta_B^{vrai}} \qquad \text{Équation A-2.3}$$

3. D'après la Figure A-2.1, on a aussi (Torza & Mason, 1970) :

$$\phi_{AB} = \theta_B \qquad \text{Équation A-2.4}$$

$$\phi_{AC} = \pi - \theta_C \qquad \text{Équation A-2.5}$$

$$\phi_{BC} = 0 \qquad \text{Équation A-2.6}$$

4. Les équations des sphères de rayons respectifs $r_{AB}$ et $r_{AC}$ sont :

$$z_{AB} = \left(r_{AB}^2 - x^2 - \left(y - y_{AB}\right)^2\right)^{1/2} \qquad \text{Équation A-2.7}$$

$$z_{AC} = \left(r_{AC}^2 - x^2 - \left(y - y_{AC}\right)^2\right)^{1/2} \qquad \text{Équation A-2.8}$$

5. Les gradients de ces équations sont :

$$\vec{\nabla} z_{AB} = \left(r_{AB}^2 - x^2 - \left(y - y_{AB}\right)^2\right)^{-1/2} \left(-x\hat{x} - \left(y - y_{AB}\right)\hat{y}\right)$$

Équation A-2.9

$$\vec{\nabla} z_{AC} = \left(r_{AC}^2 - x^2 - \left(y - y_{AC}\right)^2\right)^{-1/2} \left(-x\hat{x} - \left(y - y_{AC}\right)\hat{y}\right)$$

Équation A-2.10

6. Comme les angles de contact sont situés à Y = 0, les gradients à Y = 0 sont :

$$\vec{\nabla} z_{AB}\Big|_{y=0} = \vec{\nabla} z_{AB}^0 = \left(r_{AB}^2 - x^2 - y_{AB}^2\right)^{-1/2} \left(-x\hat{x} + y_{AB}\hat{y}\right)$$

Équation A-2.11

$$\vec{\nabla} z_{AC}\Big|_{y=0} = \vec{\nabla} z_{AC}^0 = \left(r_{AC}^2 - x^2 - y_{AC}^2\right)^{-1/2} \left(-x\hat{x} + y_{AC}\hat{y}\right)$$

Équation A-2.12

7. Connaissant les vrais angles de contact $\theta_i^{vrai}$, on a également :

$$y_{AB} = \left(\tan\phi_{AB}\right)^{-1} = \left(\tan\theta_B^{vrai}\right)^{-1} \qquad \text{Équation A-2.13}$$

$$y_{AC} = \left(\tan\phi_{AC}\right)^{-1} = \left(\tan\left(\pi - \theta_C^{vrai}\right)\right)^{-1} \qquad \text{Équation A-2.14}$$

$$r_{AB} = \left(\sin \phi_{AB}\right)^{-1} = \left(\sin \theta_B^{vrai}\right)^{-1}$$ Équation A-2.15

$$r_{AC} = \left(\sin \phi_{AC}\right)^{-1} = \left(\sin \left(\pi - \theta_C^{vrai}\right)\right)^{-1}$$ Équation A-2.16

8. Le système est axisymétrique selon l'axe Y, ce qui implique que l'on peut considérer seulement des plans de coupe parallèles à l'axe des Z sans perdre de généralité. L'intersection du plan de coupe avec le plan XY définit une droite dans le plan XY. Cette droite est donnée par l'équation générale :

$$y = mx + b$$ Équation A-2.17

9. L'observateur analyse la géométrie de la goutte dans la direction définie par la normale du plan. C'est la surface analysée par l'expérimentateur. Il voit trois angles de contact apparents $\theta_i^{Apparent}$ qui peuvent être calculés en projetant les gradients sur des vecteurs unitaires définis par l'intersection du plan de coupe et du plan XY (Figure A-2.1). Les gradients projetés sur les vecteurs unitaires correspondent aux tangentes des angles $\eta_1$ et $\eta_2$ contenus dans le plan de coupe (Figure A-2.2) :

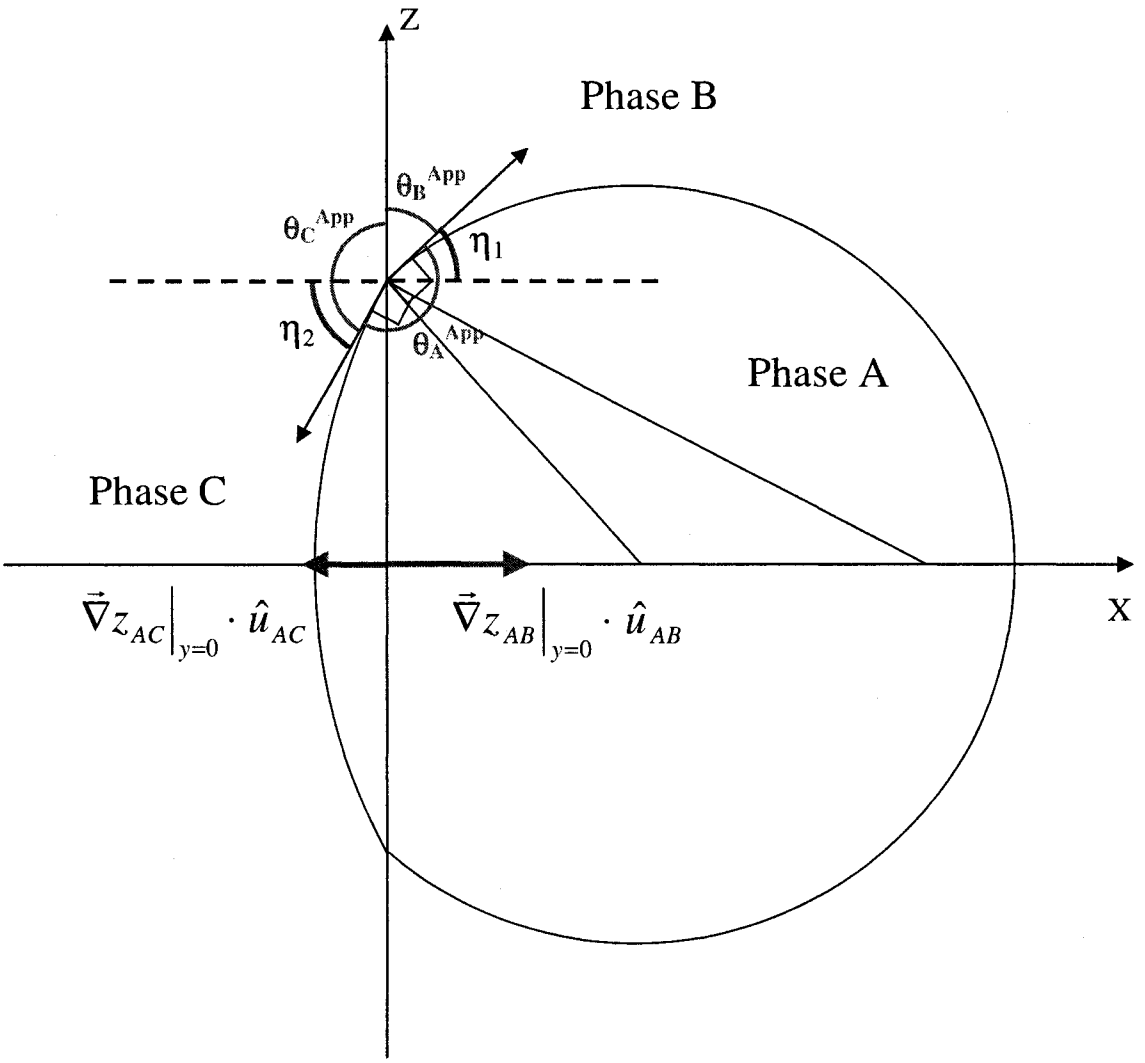



Figure A-2.2. Calcul des angles $\eta_1$ et $\eta_2$ pour obtenir les angles de contact apparents.

10. Deux vecteurs de projection normalisés sont nécessaires : un pour la sphère AB et l'autre pour la sphère AC :

$$\vec{u}_{AB} = \left(\frac{1}{m^2} + 1\right)^{-1/2} \left(\frac{1}{m}, 1\right) \qquad \text{Équation A-2.18}$$

$$\vec{u}_{AC} = \left(\frac{1}{m^2} + 1\right)^{-1/2} \left(\frac{-1}{m}, -1\right) \qquad \text{Équation A-2.19}$$

11. Les gradients projetés sur les vecteurs unitaires sont des dérivées directionnelles, qui permettent de calculer les angles $\eta_1$ et $\eta_2$ selon la position en $x$ (située entre 0 et 1) et la direction de la droite donnée par la pente $m$ :

$$\left(\vec{\nabla} z_{AB}^{0}\right)\cdot\vec{u}_{AB} = \frac{\left(-x\hat{x} - y_{AB}\hat{y}\right)}{\left(R_{AB}^{2} - x^{2} - y_{AB}^{2}\right)^{1/2}} \cdot \frac{\left(\hat{x}/m + \hat{y}\right)}{\left(1/m^{2} + 1\right)^{1/2}}$$

$$= \frac{\left(-x/m + y_{AB}\right)}{\left(R_{AB}^{2} - x^{2} - y_{AB}^{2}\right)^{1/2}\left(1/m^{2} + 1\right)^{1/2}} \qquad \text{Équation A-2.19}$$

$$= \tan\eta_1$$

$$\left(\vec{\nabla} z_{AC}^{0}\right)\cdot\vec{u}_{AC} = \frac{\left(-x\hat{x} + y_{AC}\hat{y}\right)}{\left(R_{AC}^{2} - x^{2} - y_{AC}^{2}\right)^{1/2}} \cdot \frac{\left(-\hat{x}/m - \hat{y}\right)}{\left(1/m^{2} + 1\right)^{1/2}}$$

$$= \frac{\left(x/m - y_{AC}\right)}{\left(R_{AC}^{2} - x^{2} - y_{AC}^{2}\right)^{1/2}\left(1/m^{2} + 1\right)^{1/2}} \qquad \text{Équation A-2.20}$$

$$= \tan\eta_2$$

12. Ces deux dernières équations nous permettent de calculer $\eta_1$ et $\eta_2$ pour l'ensemble des coupes possibles. À partir de ces angles, on peut finalement calculer les angles de contact apparents $\theta_i^{Apparent}$ :

$$\theta_A^{Apparent} = \pi + \eta_1 - \eta_2 \qquad \text{Équation A.2-21}$$

$$\theta_B^{Apparent} = \frac{\pi}{2} - \eta_1 \qquad \text{Équation A.2-22}$$

$$\theta_C^{Apparent} = \frac{\pi}{2} + \eta_2 \qquad \text{Équation A-2.23}$$

13. Finalement, on obtient les rapports apparents des tensions interfaciales :

$$\Gamma_A^{Apparent} = \frac{\gamma_{AC}^{Apparent}}{\gamma_{AB}^{Apparent}} = \frac{\sin\theta_B^{Apparent}}{\sin\theta_C^{Apparent}} \qquad \text{Équation A-2.24}$$

$$\Gamma_B^{Apparent} = \frac{\gamma_{BC}^{Apparent}}{\gamma_{AB}^{Apparent}} = \frac{\sin\theta_A^{Apparent}}{\sin\theta_C^{Apparent}} \qquad \text{Équation A-2.25}$$

$$\Gamma_C^{Apparent} = \frac{\gamma_{BC}^{Apparent}}{\gamma_{AC}^{Apparent}} = \frac{\sin\theta_A^{Apparent}}{\sin\theta_B^{Apparent}} \qquad \text{Équation A-2.26}$$

14. On peut comparer les tensions apparentes aux vrais valeurs en posant initialement des valeurs pour les vraies tensions et angles de contact. On définit par la suite la droite correspondant à l'intersection du plan de coupe et du plan XY en assignant des valeurs à la pente $m$ et à l'abscisse à l'origine $x$, située entre 0 et 1, par laquelle passe la droite. On calcule ensuite les paramètres géométriques donnés par les Équations A-2.13 à A-2.16 et les valeurs de $\eta_1$ et $\eta_2$ en utilisant les Équations A-2.19 et A-2.20. Finalement, on peut calculer les angles de contact apparents et les rapports apparents des tensions interfaciales.

15. Afin de comparer la différence entre les vrais rapports des tensions interfaciales et ceux obtenus par la moyenne d'une série de coupes aléatoires, nous avons effectué une série de simulations en posant des valeurs initiales de 4.2, 3.5 et 1.1 mN/m pour les vraies tensions $\gamma_{AC}$, $\gamma_{AB}$ et $\gamma_{BC}$, qui sont similaires à celles mesurées dans l'Article 2 par la méthode de Neumann pour les paires PS/HDPE, PS/PP et PP/HDPE. Nous avons effectué des coupes simulées aux positions $x$ = [0, 0.1, 0.25, 0.5 et 0.7] avec des pentes $m$ = [1000, 10, 5, 2.5, 1, 0.5, 0.25, -0.25, -0.5, -1, -2.5, -10, -1000], pour un total de 67 essais (Tableau A-2.2), avec comme résultats :

Tableau A-2.1. Résultats des 67 coupes simulées comparées aux valeurs vraies

| Rapports des tensions | Valeurs vraies | Valeurs apparentes moyennes (N = 67) | % Erreur |
|---|---|---|---|
| $\Gamma_A$ | 1.20 | $1.15 \pm 0.10$ | 4 % |
| $\Gamma_B$ | 0.31 | $0.27 \pm 0.10$ | 13% |
| $\Gamma_C$ | 0.26 | $0.23 \pm 0.07$ | 12% |

16. Ces résultats montrent que les valeurs moyennes sous-estiment les rapports des tensions interfaciales avec une marge d'erreur qui reste relativement acceptable. En comparaison, les résultats expérimentaux pour le mélange PS/PP/HDPE dans l'Article 2 donnent respectivement $\Gamma_{PS} = \Gamma_A = 1.2 \pm 0.1$, $\Gamma_{PP} = \Gamma_B = 0.3 \pm 0.1$ et $\Gamma_{HDPE} = \Gamma_C = 0.2 \pm 0.1$, pour un échantillon de 34 mesures. On constate que les valeurs moyennes et les écart-types sont très comparables, ce qui indique que les mesures expérimentales ont été effectuées correctement.

17. Si l'on suppose que les valeurs expérimentales moyennes $\Gamma_i$ sous-estiment les vraies, on pourrait peut-être mesurer plus exactement ces dernières en multipliant les résultats expérimentaux par un facteur de correction donné par (1 + % Erreur), obtenu avec les simulations. On obtient dans ce cas $\Gamma_{PS} = \Gamma_A = 1.25$, $\Gamma_{PP} = 0.34 \pm 0.1$ et $\Gamma_{HDPE} = 0.23$.

18. Cette simulation a été effectuée en posant initialement comme hypothèse que les phases B et C sont majeures, de manière à ce que l'interface soit planaire. Il serait maintenant intéressant de généraliser ce modèle pour vérifier si certaines géométries sont plus utiles et/ou adéquates que d'autres pour mesurer avec précision les angles de contact.

Table A-2.1. Calcul des rapports moyens des tensions interfaciales à partir de 67 simulations

| Tensions (mN/m) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| γAB | 3,5 | | | | | | |
| γAC | 4,2 | | | | | | |
| γBC | 1,1 | | | | | | |
| θA | 167,29 | degrés | ΓA | 1,20 | | | |
| θB | 57,12 | | ΓB | 0,31 | | | |
| θC | 135,58 | | ΓC | 0,26 | | | |
| ϕAB | 57,12 | degrés | YAB | 0,646393 | | rAB | 1,190724 |
| ϕAC | 44,42 | | YAC | 1,020621 | | rAC | 1,428869 |
| ϕBC | 0 | | | | | | |

| x | m | zAB(x,0) | zAC(x,0) | proj.A-B | proj.A-C | η1 | η2 | θA | θB | θC | ΓA | ΓB | ΓC |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1000 | 1 | 1 | 0,65 | -1,02 | 0,57 | -0,80 | 167,29 | 57,12 | 135,58 | 1,20 | 0,31 | 0,26 |
| 0 | 10 | 1 | 1 | 0,64 | -1,02 | 0,57 | -0,79 | 167,31 | 57,25 | 135,44 | 1,20 | 0,31 | 0,26 |
| 0 | 5 | 1 | 1 | 0,63 | -1,00 | 0,56 | -0,79 | 167,35 | 57,63 | 135,02 | 1,19 | 0,31 | 0,26 |
| 0 | 2,5 | 1 | 1 | 0,60 | -0,95 | 0,54 | -0,76 | 167,51 | 59,03 | 133,46 | 1,18 | 0,30 | 0,25 |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 0,46 | -0,72 | 0,43 | -0,63 | 168,75 | 65,44 | 125,82 | 1,12 | 0,24 | 0,21 |
| 0 | 0,5 | 1 | 1 | 0,29 | -0,46 | 0,28 | -0,43 | 171,59 | 73,88 | 114,53 | 1,06 | 0,16 | 0,15 |
| 0 | 0,25 | 1 | 1 | 0,16 | -0,25 | 0,16 | -0,24 | 175,01 | 81,09 | 103,90 | 1,02 | 0,09 | 0,09 |
| 0,1 | 1000 | 0,994987 | 0,994987 | 0,65 | -1,03 | 0,58 | -0,80 | 167,28 | 56,99 | 135,73 | 1,20 | 0,32 | 0,26 |
| 0,1 | 10 | 0,994987 | 0,994987 | 0,64 | -1,01 | 0,57 | -0,79 | 167,17 | 57,53 | 135,30 | 1,20 | 0,32 | 0,26 |
| 0,1 | 5 | 0,994987 | 0,994987 | 0,62 | -0,99 | 0,55 | -0,78 | 167,09 | 58,31 | 134,60 | 1,20 | 0,31 | 0,26 |
| 0,1 | 2,5 | 0,994987 | 0,994987 | 0,57 | -0,92 | 0,51 | -0,74 | 167,04 | 60,50 | 132,46 | 1,18 | 0,30 | 0,26 |
| 0,1 | 1 | 0,994987 | 0,994987 | 0,39 | -0,65 | 0,37 | -0,58 | 168,03 | 68,78 | 123,19 | 1,11 | 0,25 | 0,22 |
| 0,1 | 0,5 | 0,994987 | 0,994987 | 0,20 | -0,37 | 0,20 | -0,35 | 171,10 | 78,65 | 110,25 | 1,05 | 0,16 | 0,16 |
| 0,1 | 0,25 | 0,994987 | 0,994987 | 0,06 | -0,15 | 0,06 | -0,15 | 174,83 | 86,56 | 98,60 | 1,01 | 0,09 | 0,09 |
| 0,1 | 0,25 | 0,994987 | 0,994987 | 0,06 | -0,15 | 0,06 | -0,15 | 174,83 | 86,56 | 98,60 | 1,01 | 0,09 | 0,09 |
| 0,1 | -0,5 | 0,994987 | 0,994987 | 0,38 | -0,55 | 0,36 | -0,50 | 172,08 | 69,17 | 118,75 | 1,07 | 0,16 | 0,15 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1 | -1 | 0,994987 | 0,994987 | 0,53 | -0,80 | 0,49 | -0,67 | 169,41 | 62,06 | 128,53 | 1,13 | 0,23 | 0,21 |
| 0,1 | -2,5 | 0,994987 | 0,994987 | 0,64 | -0,99 | 0,57 | -0,78 | 167,94 | 57,36 | 134,70 | 1,18 | 0,29 | 0,25 |
| 0,1 | -5 | 0,994987 | 0,994987 | 0,66 | -1,03 | 0,58 | -0,80 | 167,57 | 56,71 | 135,72 | 1,20 | 0,31 | 0,26 |
| 0,1 | -10 | 0,994987 | 0,994987 | 0,66 | -1,03 | 0,58 | -0,80 | 167,42 | 56,72 | 135,87 | 1,20 | 0,31 | 0,26 |
| 0,1 | -100 | 0,994987 | 0,994987 | 0,65 | -1,03 | 0,58 | -0,80 | 167,29 | 56,95 | 135,76 | 1,20 | 0,32 | 0,26 |
| 0,1 | -1000 | 0,994987 | 0,994987 | 0,65 | -1,03 | 0,58 | -0,80 | 167,28 | 56,99 | 135,73 | 1,20 | 0,32 | 0,26 |
| 0,25 | 1000 | 0,968246 | 0,968246 | 0,67 | -1,05 | 0,59 | -0,81 | 167,22 | 56,28 | 136,50 | 1,21 | 0,32 | 0,27 |
| 0,25 | 10 | 0,968246 | 0,968246 | 0,64 | -1,02 | 0,57 | -0,80 | 166,91 | 57,44 | 135,66 | 1,21 | 0,32 | 0,27 |
| 0,25 | 5 | 0,968246 | 0,968246 | 0,60 | -0,98 | 0,54 | -0,78 | 166,62 | 58,87 | 134,51 | 1,20 | 0,32 | 0,27 |
| 0,25 | 2,5 | 0,968246 | 0,968246 | 0,52 | -0,88 | 0,48 | -0,72 | 166,21 | 62,35 | 131,44 | 1,18 | 0,32 | 0,27 |
| 0,25 | 1 | 0,968246 | 0,968246 | 0,29 | -0,56 | 0,28 | -0,51 | 166,77 | 73,86 | 119,37 | 1,10 | 0,26 | 0,24 |
| 0,25 | 0,5 | 0,968246 | 0,968246 | 0,07 | -0,24 | 0,07 | -0,24 | 170,35 | 86,13 | 103,52 | 1,03 | 0,17 | 0,17 |
| 0,25 | 0,25 | 0,968246 | 0,968246 | -0,09 | -0,01 | -0,09 | -0,01 | 174,64 | 95,06 | 90,30 | 1,00 | 0,09 | 0,09 |
| 0,25 | 0,25 | 0,968246 | 0,968246 | -0,09 | -0,01 | -0,09 | -0,01 | 174,64 | 95,06 | 90,30 | 1,00 | 0,09 | 0,09 |
| 0,25 | -0,5 | 0,968246 | 0,968246 | 0,53 | -0,70 | 0,49 | -0,61 | 172,82 | 62,10 | 125,08 | 1,08 | 0,15 | 0,14 |
| 0,25 | -1 | 0,968246 | 0,968246 | 0,65 | -0,93 | 0,58 | -0,75 | 170,35 | 56,79 | 132,86 | 1,14 | 0,23 | 0,20 |
| 0,25 | -2,5 | 0,968246 | 0,968246 | 0,72 | -1,07 | 0,62 | -0,82 | 168,53 | 54,41 | 137,06 | 1,19 | 0,29 | 0,24 |
| 0,25 | -5 | 0,968246 | 0,968246 | 0,71 | -1,08 | 0,61 | -0,83 | 167,88 | 54,81 | 137,32 | 1,21 | 0,31 | 0,26 |
| 0,25 | -10 | 0,968246 | 0,968246 | 0,69 | -1,07 | 0,60 | -0,82 | 167,55 | 55,40 | 137,06 | 1,21 | 0,32 | 0,26 |
| 0,25 | -100 | 0,968246 | 0,968246 | 0,67 | -1,06 | 0,59 | -0,81 | 167,25 | 56,17 | 136,58 | 1,21 | 0,32 | 0,27 |
| 0,25 | -1000 | 0,968246 | 0,968246 | 0,67 | -1,05 | 0,59 | -0,81 | 167,22 | 56,26 | 136,52 | 1,21 | 0,32 | 0,27 |
| 0,5 | 1000 | 0,866025 | 0,866025 | 0,75 | -1,18 | 0,64 | -0,87 | 167,05 | 53,28 | 139,67 | 1,24 | 0,35 | 0,28 |
| 0,5 | 10 | 0,866025 | 0,866025 | 0,69 | -1,12 | 0,60 | -0,84 | 166,30 | 55,58 | 138,12 | 1,24 | 0,35 | 0,29 |
| 0,5 | 5 | 0,866025 | 0,866025 | 0,62 | -1,04 | 0,55 | -0,81 | 165,55 | 58,26 | 136,19 | 1,23 | 0,36 | 0,29 |
| 0,5 | 2,5 | 0,866025 | 0,866025 | 0,48 | -0,88 | 0,45 | -0,72 | 164,23 | 64,42 | 131,34 | 1,20 | 0,36 | 0,30 |
| 0,5 | 1 | 0,866025 | 0,866025 | 0,12 | -0,43 | 0,12 | -0,40 | 163,79 | 83,18 | 113,03 | 1,08 | 0,30 | 0,28 |
| 0,5 | 0,5 | 0,866025 | 0,866025 | -0,18 | -0,01 | -0,18 | -0,01 | 169,04 | 100,35 | 90,61 | 0,98 | 0,19 | 0,19 |
| 0,5 | 0,25 | 0,866025 | 0,866025 | -0,38 | 0,27 | -0,36 | 0,27 | 174,58 | 110,76 | 74,66 | 0,97 | 0,10 | 0,10 |
| 0,5 | 0,25 | 0,866025 | 0,866025 | -0,38 | 0,27 | -0,36 | 0,27 | 174,58 | 110,76 | 74,66 | 0,97 | 0,10 | 0,10 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,5 | -0,5 | 0,866025 | 0,866025 | 0,85 | -1,04 | 0,70 | -0,81 | 174,15 | 49,63 | 136,22 | 1,10 | 0,15 | 0,13 |
| 0,5 | -1 | 0,866025 | 0,866025 | 0,94 | -1,24 | 0,75 | -0,89 | 171,96 | 46,89 | 141,15 | 1,16 | 0,22 | 0,19 |
| 0,5 | -2,5 | 0,866025 | 0,866025 | 0,91 | -1,31 | 0,74 | -0,92 | 169,61 | 47,78 | 142,61 | 1,22 | 0,30 | 0,24 |
| 0,5 | -5 | 0,866025 | 0,866025 | 0,85 | -1,27 | 0,70 | -0,90 | 168,44 | 49,80 | 141,76 | 1,23 | 0,32 | 0,26 |
| 0,5 | -10 | 0,866025 | 0,866025 | 0,80 | -1,23 | 0,67 | -0,89 | 167,77 | 51,34 | 140,89 | 1,24 | 0,34 | 0,27 |
| 0,5 | -100 | 0,866025 | 0,866025 | 0,75 | -1,18 | 0,64 | -0,87 | 167,13 | 53,05 | 139,82 | 1,24 | 0,35 | 0,28 |
| 0,5 | -1000 | 0,866025 | 0,866025 | 0,75 | -1,18 | 0,64 | -0,87 | 167,06 | 53,24 | 139,70 | 1,24 | 0,35 | 0,28 |
| 0,7 | 1000 | 0,714143 | 0,714143 | 0,90 | -1,43 | 0,74 | -0,96 | 167,12 | 47,88 | 145,00 | 1,29 | 0,39 | 0,30 |
| 0,7 | 10 | 0,714143 | 0,714143 | 0,80 | -1,32 | 0,68 | -0,92 | 165,82 | 51,23 | 142,95 | 1,29 | 0,41 | 0,31 |
| 0,7 | 5 | 0,714143 | 0,714143 | 0,70 | -1,21 | 0,61 | -0,88 | 164,40 | 55,19 | 140,41 | 1,29 | 0,42 | 0,33 |
| 0,7 | 2,5 | 0,714143 | 0,714143 | 0,48 | -0,96 | 0,44 | -0,77 | 161,55 | 64,53 | 133,92 | 1,25 | 0,44 | 0,35 |
| 0,7 | 1 | 0,714143 | 0,714143 | -0,05 | -0,32 | -0,05 | -0,31 | 159,35 | 93,04 | 107,61 | 1,05 | 0,37 | 0,35 |
| 0,7 | 0,5 | 0,714143 | 0,714143 | -0,47 | 0,24 | -0,44 | 0,23 | 168,10 | 115,26 | 76,64 | 0,93 | 0,21 | 0,23 |
| 0,7 | 0,25 | 0,714143 | 0,714143 | -0,73 | 0,60 | -0,63 | 0,54 | 174,96 | 126,18 | 58,86 | 0,94 | 0,10 | 0,11 |
| 0,7 | 0,25 | 0,714143 | 0,714143 | -0,73 | 0,60 | -0,63 | 0,54 | 174,96 | 126,18 | 58,86 | 0,94 | 0,10 | 0,11 |
| 0,7 | -0,5 | 0,714143 | 0,714143 | 1,28 | -1,52 | 0,91 | -0,99 | 175,45 | 37,97 | 146,59 | 1,12 | 0,14 | 0,13 |
| 0,7 | -1 | 0,714143 | 0,714143 | 1,33 | -1,70 | 0,93 | -1,04 | 173,54 | 36,87 | 149,59 | 1,19 | 0,22 | 0,19 |
| 0,7 | -2,5 | 0,714143 | 0,714143 | 1,20 | -1,69 | 0,88 | -1,04 | 170,90 | 39,70 | 149,40 | 1,25 | 0,31 | 0,25 |
| 0,7 | -5 | 0,714143 | 0,714143 | 1,08 | -1,59 | 0,82 | -1,01 | 169,31 | 42,80 | 147,89 | 1,28 | 0,35 | 0,27 |
| 0,7 | -10 | 0,714143 | 0,714143 | 1,00 | -1,52 | 0,78 | -0,99 | 168,30 | 45,05 | 146,65 | 1,29 | 0,37 | 0,29 |
| 0,7 | -100 | 0,714143 | 0,714143 | 0,91 | -1,44 | 0,74 | -0,96 | 167,25 | 47,54 | 145,20 | 1,29 | 0,39 | 0,30 |
| 0,7 | -1000 | 0,714143 | 0,714143 | 0,91 | -1,43 | 0,74 | -0,96 | 167,14 | 47,82 | 145,04 | 1,29 | 0,39 | 0,30 |

| $\theta_A$ moy | $\theta_B$ moy (°) | $\theta_C$ moy | $\Gamma_A$ moy | $\Gamma_B$ moy | $\Gamma_C$ moy |
|---|---|---|---|---|---|
| 168,89 | 65,19 | 125,92 | 1,15 | 0,27 | 0,23 |
| 3,45 | 20,56 | 22,04 | 0,10 | 0,10 | 0,07 |
| 0,42 | 2,51 | 2,69 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |

# Annexe 3

## A – 3. Towards complex ultra-porous scaffolds using interfacially modified quaternary immiscible polymer blends prepared by melt processing

### A-3.1 Présentation de l'article

Auteurs : Nick Virgilio, Pierre Sarazin et Basil Favis

En préparation pour *Macromolecules Communications*

Cet article présente une nouvelle méthode pour préparer des subtrats ultraporeux à morpholgies complexes en poly(L-lactide) (PLLA), à partir d'un mélange quaternaire EPDM/PCL/PS/PLLA modifié avec un copolymère dibloc PS-b-PLLA. La microstructure se présente sous la forme d'un sous-mélange de PS, PLLA et PS-b-PLLA formant une couche complète à l'interface des phases majeures co-continues d'EPDM et de PCL. Par l'extraction sélective des phases EPDM, PS et PCL, un matériau PLLA/PS-b-PLLA poreux à plus de 90% est obtenu.

Ce travail, qui résulte d'un effort commun avec le Dr. Pierre Sarazin, combine les travaux qu'il avait effectués au courant de ses études doctorales pour préparer des supports de croissance tissulaire en PLLA à partir de mélanges binaires co-continus, à ceux effectués par l'auteur de cette thèse. Le contrôle de la microstructure du mélange quaternaire est le résultat du choix adéquat des matériaux et de leurs proportions, mais aussi de la manipulation des propriétés interfaciales par l'addition du copolymère PS-b-PLLA et de l'effet des forces capillaires lors de l'étape de recuit statique. Ce travail préliminaire laisse ainsi entrevoir un grand nombre de pistes de recherche subséquentes et présente une méthode relativement simple pour obtenir des architectures complexes à partir de mélanges de polymères polyphasés préparés par voie fondue.

## A-3.2 Introduction

During the last decades, tissue engineering strategies for repairing damaged tissues aimed at developing porous polymer scaffolds in order to support the attachment of cells and to promote their proliferation, migration and differentiation in order to form a neo-tissues [REF TO INCLUDE]. Among the desired properties of an ideal scaffold, a high void fraction and an important specific surface area are of prime importance. A good mechanical integrity of the device can also be a prerequisite, whilst the possibility of patterning and modifying the surface through physical or chemical methods would definitely be an advantage. Finally, being able to induce and control a certain level of anisotropy in the structure would be of significant interest.

Sarazin et al. [5, 6] have developed a method for preparing 50%-70% porous PLLA materials by melt-blending two immiscible polymers, one being PLLA. They demonstrated that the selective extraction of the second phase resulted in a porous PLLA structure with a fully interconnected porosity and a highly controlled morphology. Furthermore, an interfacial modification during by using a block copolymer, or a subsequent quiescent annealing step after the blend preparation yielded structures with an average pore diameter ranging from 0.8 μm to 250 μm with a high compressive resistance [5-8].

In order to increase even more the porosity of these materials, polymer/protein layers were deposited using the LBL technique onto the scaffold's surface. The polymer-forming scaffold was subsequently selectively dissolved, leaving an ultraporous polymer/protein layered structure [9]. The overall shape and approximate dimensions of the structures were preserved during the procedure and a novel ultrahigh-void-volume material (99%) was obtained, but with limited mechanical properties.

75% to 95% void fractions materials with complex microstructures, such as a bimodal pore size distribution, still remain to be fabricated. Ternary and quaternary polymer blends with controlled interfacial properties through suitably chosen copolymers have the potential to address this issue. Ternary blends of components A, B and C can display four types of morphologies, as predicted by the minimization of the interfacial energy. Three are complete wetting types of structures, in which one polymer forms a layer at the interface of the other two. The fourth one corresponds to partial wetting, characterized by a line of 3-phase contact between the materials. As demonstrated by Torza and Mason [10], each morphology is characterized by a set of three spreading coefficients $\lambda_{ijk}$ (Figure 1). By modifying the interfacial tensions with copolymers, it is possible to switch from one type of microstructure to another [11-13].

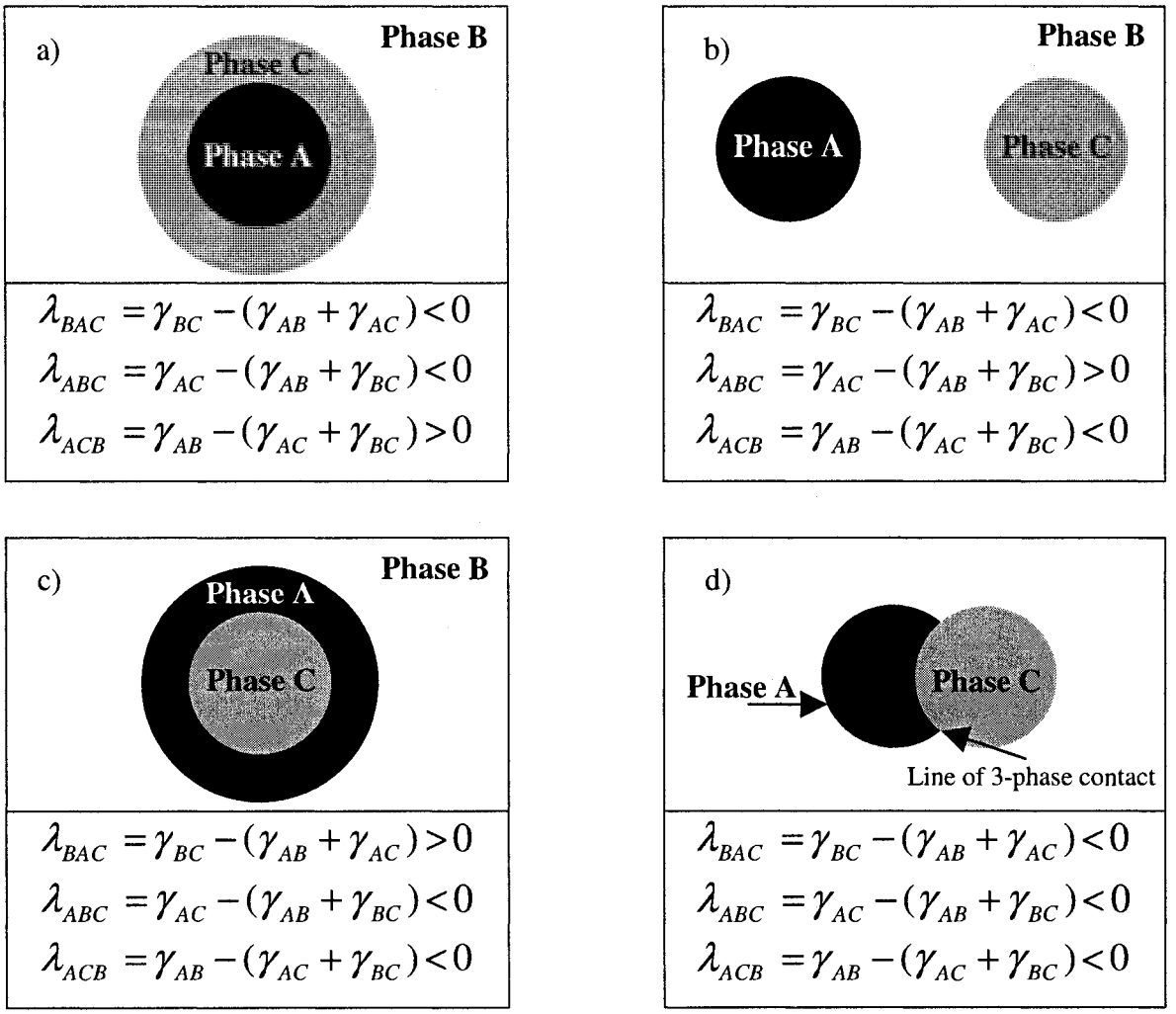



Figure 1. Morphologies in a ternary system composed of two minor phases A and C (in black and grey) and one major phase B (white), as predicted by the spreading coefficients. From a) to c), complete wetting systems, in which phases C, B and A respectively wet the AB, AC and BC interfaces and in d), partial wetting morphology showing a 3-phase line of contact.

Ternary blends of high-density polyethylene/polystyrene/poly(methyl methacrylate) (HDPE/PS/PMMA) blends have been analyzed thoroughly as a model system. They display a complete wetting type of morphology, in which the PS forms a complete layer

between the HDPE and PMMA phases [12, 14-17]. In a recent study by this laboratory, a continuous PS layer with an ultralow percolation threshold (3% vol.) has been generated at the interface of a cocontinuous HDPE/PMMA blend [17]. Luzinov et al. have also reported such structures in PE/PS/SBR ternary systems, with the SBR forming a layer at the PE/PS interface [18]. Furthermore, Omonov et al. [19] have investigated morphology development in compatibilized polyamide 6/polypropylene/polystyrene blends through reactive blending and have shown significant morphology transitions after interfacial modification. Recently, in a series of papers [13, 20, 21], Virgilio et al. have reported partial wetting in a number of ternary blends, including PS/PCL/PLLA and PP/PCL/PS blends [20]. They showed that quite complex microstructures can develop in quaternary melt processed HDPE/PP/PS/PMMA blends, such as PS/PMMA Janus-type composite droplets [20, 22-24] located at the interface of an HDPE/PP co-continuous blend, by the selective modification of the HDPE/PMMA interface using a diblock copolymer.

This paper reports on the development of complex microstructured ultraporous PLLA scaffolds having void fractions over 90% (based on the sample volume), with an asymmetric layer type-of-structure, from a quaternary EPDM/PCL/PS/PLLA 45/45/5/5 %vol. blend modified with a PS-b-PLLA copolymer. By carefully controlling the interfacial properties and quiescent annealing time, it will be shown that the blend microstructure presents itself as a PS/PLLA sub-blend layer at the interface of an EPDM/PCL cocontinuous blend. To our knowledge, this is one of the most complex microstructure reported to this day in melt processed polymer blends. Furthermore, this approach can be generalized for other ternary and quaternary systems.

## A-3.3 Experimental Methods

### *A-3.3.1 Materials*

A low unsaturation grade ethylene propylene diene rubber (EPDM), Buna EP T 2370 P, was purveyed by Bayer. Polystyrene PS 615APR was supplied by Americas Styrenics,

while poly(ε-caprolactone) PCL 6800 and the poly(L-lactide) (PLLA) are from Solvay-Interox and Boehringer-Ingelheim respectively. The PS-b-PLLA diblock copolymer was synthesized by Polymer Source Inc. The materials characteristics are listed in Table A-3.1.

Table A-3.1 : Material properties

| Polymers | $M_n \times 10^{-3}$a (g/mol) | Melt Index[a] (g/10min) (ASTM) | $\eta^* \times 10^{-3}$ (Pa.s) at 200°C and 25 $s^{-1}$ | $\eta_0 \times 10^{-3}$ (Pa.s) at 200°C |
|---|---|---|---|---|
| PS | 95 ($M_w$) | 14.0 | 0.49 | 4.04 |
| PLLA[c] | - | - | 5.0 | 20 |
| PCL | 69 | 3.0 | 1.0 | 1.1 |
| | | | | |
| PS-b-PLLA | 24-b-28 | - | - | - |
| EPDM | 72% PE<br>3% ENB | 16<br>(Mooney viscosity) | - | - |

*A-3.3.2 Measurement of the interfacial tensions and calculation of the spreading coefficients*

The PS/PCL interfacial tension $\gamma_{PS/PCL}$ was measured using the breaking thread method at 200°C, with PS threads and PCL films [25]. $\gamma_{PS/PLLA}$ and $\gamma_{PCL/PLLA}$ were measured using a combination of the Neumann triangle method and the FIB-AFM method recently developed in our group [20]. $\gamma_{PCL/EPDM}$ was obtained using the same method but with still unpublished results. $\gamma_{PS/EPDM}$ was estimated from the literature results [26, 27]. Finally, no data in the literature was found on $\gamma_{PLLA/EPDM}$, but it should be no less than 9.0 mN/m as compared with $\gamma_{PCL/EPDM}$, and based on the comparison between $\gamma_{PS/PLLA}$ and $\gamma_{PS/PCL}$

Table A-3.2. Interfacial tensions and spreading coefficients.

| Interfacial tensions (mN/m) | | |
|---|---|---|
| $\gamma_{PCL/PS} = 2.4$ | $\gamma_{PCL/PLLA} = 2.7$ | $\gamma_{EPDM/PCL} = 7.0$ |
| $\gamma_{PLLA/PS} = 4.0$ | $\gamma_{EPDM/PLLA} = 9.0^*$ | $\gamma_{PS/EPDM} = 5.9$ |

| Spreading coefficients (mN/m) of unmodified ternary pairs | |
|---|---|
| PCL/PS/PLLA | EPDM/PS/PCL |
| $\lambda_{PS/PCL/PLLA} = -1.1$<br>$\lambda_{PCL/PS/PLLA} = -3.7$<br>$\lambda_{PCL/PLLA/PS} = -4.3$ | $\lambda_{PS/EPDM/PCL} = -10.5$<br>$\lambda_{EPDM/PS/PCL} = -1.3$<br>$\lambda_{EPDM/PCL/PS} = -3.5$ |
| EPDM/PS/PLLA | EPDM/PCL/PLLA |
| $\lambda_{PS/EPDM/PLLA} = -10.9$<br>$\lambda_{EPDM/PS/PLLA} = -0.9$<br>$\lambda_{EPDM/PLLA/PS} = -7.1$ | $\lambda_{PCL/EPDM/PLLA} = -13.3$<br>$\lambda_{EPDM/PCL/PLLA} = -0.7$<br>$\lambda_{EPDM/PLLA/PCL} = -4.7$ |

*A-3.3.3 Blend preparation and quiescent annealing procedure*

The quaternary EPDM/PCL/PS/PLLA 45/45/5/5 %vol. blend modified with 30% PS-b-PLLA block copolymer (based on the PLLA content) was prepared in one step using a Plasti-Corder Digi-System internal mixer from C.W. Brabender Instruments Inc. at 200°C and 50 RPM for 8 minutes under a constant nitrogen flow. After mixing, the blend was quenched to freeze-in the morphology. Quiescent annealing was subsequently performed for 15, 30 and 60 minutes at 200°C to let the morphology develop, which was subsequently freezed.

*A-3.3.4 Continuity measurement and preparation of the ultraporous substrate by selective extraction*

Gravimetric analysis was used to measure the continuity of the phases on samples of known initial masses. PS and EPDM were simultaneously extracted first in vials using cyclohexane 45°C during three weeks, and the solvent was changed regularly to ensure an efficient extraction. The samples were then dried and weighed to calculate the amount of extracted EPDM+PS. The PCL was subsequently extracted using acetic acid at room temperature. The samples were then rinsed with distilled water to remove any trace of acid and were subsequently frozen. The water was removed by freeze-drying to obtain the ultraporous PLLA scaffolds, which were subsequently completely dried in an oven under vacuum. The samples were then weighed to measure the continuity of the PCL phases and the remaining amount of PLLA + PS-b-PLLA. Note that a complementary gravimetric analysis was performed by extracting the PCL first.

*A-3.3.5 Morphology analysis*

Samples from each annealing time period were initially cryogenically microtomed using a Leica RM2165 microtome equipped with a LN21 cooling system. SEM observations were conducted after each extraction step using a JEOL JSM 840 scanning electron microscope operated at 10 kV and $6x10^{-11}$ A on samples covered with a gold/palladium layer to characterize the morphology of the porous materials.

An additional morphology analysis was performed using a focused ion beam (FIB)-atomic force microscopy (AFM) method [28]. Samples for the FIB preparation were first cryogenically microtomed and gold-paladium layer was then deposited on them by plasma coating. The surface of the specimens was smoothed with a Hitachi 2000A $Ga^+$ focused ion beam operated at 30 keV and 3 nA, with an etching window of 120x10 $\mu m^2$ and a dwelling time of 3 μsec. The resulting surface was then analyzed with an AFM in tapping mode using a Dimension 3100 scanning probe microscope from Veeco

Instruments equipped with a Nanoscope IVa control module. Tips model PPP-NCH-W from Nanosensors, with a resonance frequency of 204-497 kHz, a force constant of 10-130 N/m, length and width of 125 ± 10 μm and 30 ± 7.5 μm, tip height of 10-15 μm and radius < 10 nm were used. Topographic (height) images were treated with the AFM software to remove the effects caused by tilting of the samples and the curtain effect produced by FIB surface preparation. More Details on the procedure are given in ref. [28].

## A-3.4 Results and Discussion

### *A-3.4.1 Segregation of the PS/PLLA layer at the EPDM/PCL interface after melt processing and quiescent annealing*

Figure 2 shows FIB-AFM images of the microstructure after 0, 15 and 60 minutes of quiescent annealing (note that no material has been extracted yet). Right after melt processing, there is already a PS layer at the EPDM/PCL interface, while PLLA droplets are distributed within the PS layer phase or at the PS/PCL interface. This is due to the compatibilizing effect of the PS-b-PLLA copolymer that drives the PLLA inside the PS and prevents its distribution within the PCL and/or the EPDM phases. As coalescence progress, this layer structure thickens, which is expected since the PCL/EPDM cocontinuous structure coarsens. However, the PLLA droplets within the PS layer at the interface are quite stable in size even after 60 minutes of quiescent annealing time, which is due to the stabilizing effect of the PS-b-PLLA copolymer [5, 13, 21, 29, 30]. As a result, two structures of very different length scales develop: one is the coarse EPDM and PCL co-continuous networks that grow with annealing time at over 100 μm in pore size, as it shown in Figures 3 and 4, and the other one is the submicron structure within the layer that remains stable in size during annealing. The development of this dual-scale morphology is of particular interest for developing scaffolds used in tissue engineering, since it offers a possible route to obtain a bimodal pore-size structure.

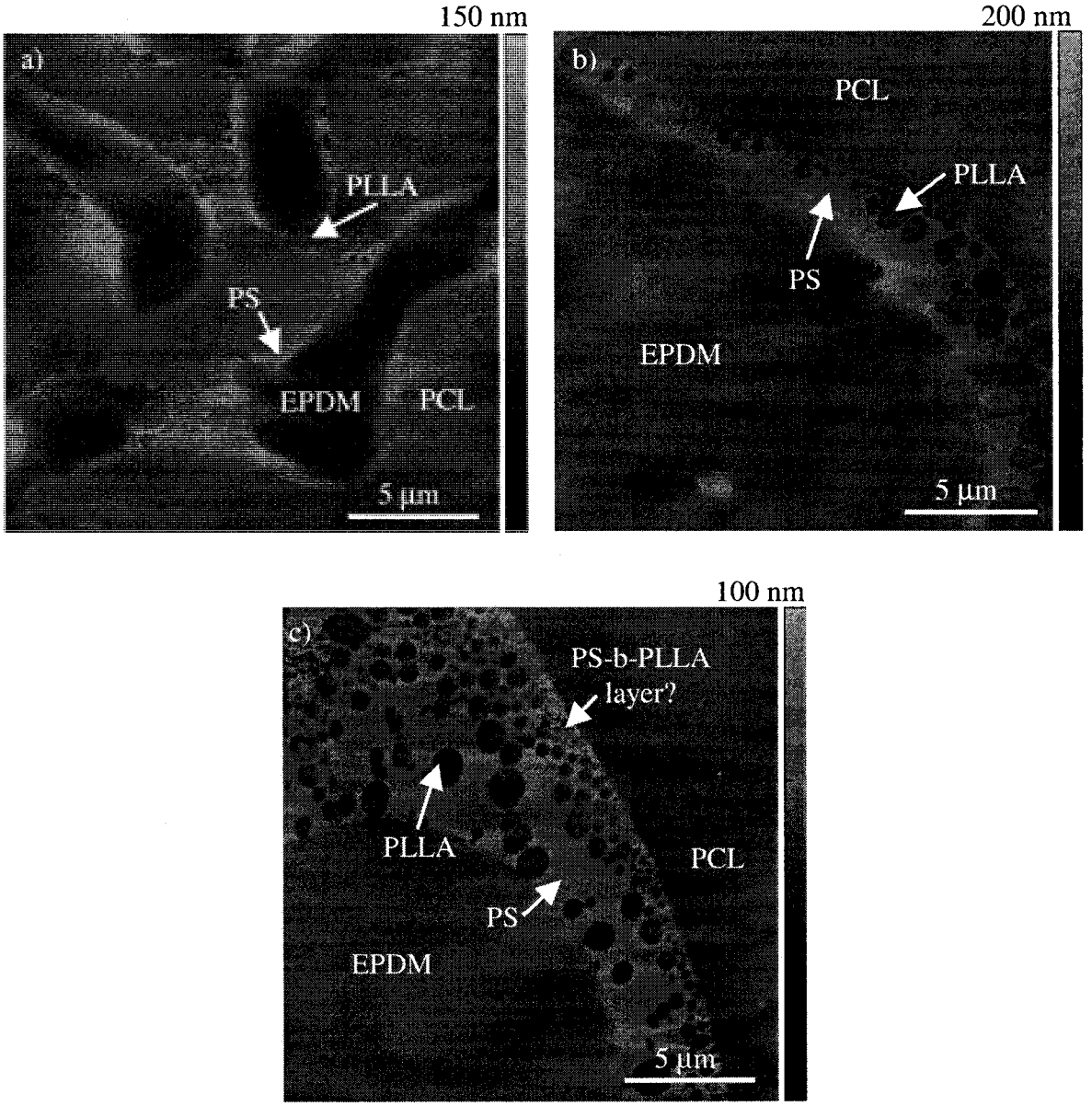



Figure 2. FIB-AFM images of the EPDM/PCL/PS/PLLA blend compatibilized with the PS-b-PLLA after a) melt processing (no annealing); b) 15 minutes of quiescent annealing and c) 60 minutes of quiescent annealing.

When no copolymer is added, the ternary PS/PCL/PLLA combination shows a partial wetting morphology [20], as predicted by the three negative spreading coefficients (Table 2). The ternary EPDM/PS/PLLA blend is also expected to show partial wetting

since the three spreading coefficients are also negative. Compatibilizing the PS/PLLA interface decreases the corresponding interfacial tension. If it gets sufficiently low, $\lambda_{PCL/PS/PLLA}$ and $\lambda_{EPDM/PS/PLLA}$ become positive and segregation of the PLLA inside the PS phase is expected, which is observed on the FIB-AFM micrographs of Figure 2.

However, one curious feature is why the EPDM/PS/PCL ternary system does not also feature a partial wetting morphology, as predicted by the spreading coefficients and as observed in the corresponding ternary blends (not shown).. While it could be of kinetic origin, it could also be the result of the PS-b-PLLA compatibilizing effect at the PS/PCL interface. Close observation of Figure 2c shows a very fine submicron structure in the layer on the PCL side. This layer could form from an excess of PS-b-PLLA, locating at the PCL/PS interface and resulting in a decrease of the corresponding interfacial energy. If $\gamma_{PS/PCL}$ is lowered sufficiently, it could lead to a positive value of $\lambda_{EPDM/PS/PCL}$ and to the spreading of the PS phase at the EPDM/PCL interface. Among the other supporting evidence on the formation of this PS-b-PLLA layer at the PS/PCL interface are the SEM micrographs showing the microstructure of the ultraporous scaffolds in Figure 3 and the apparent insolubility of the diblock copolymer in cyclohexane and acetic acid. More investigations are in progress to elucidate the complete mechanism of morphology formation. Among the experimental work that is required, complete data on the interfacial tensions and an analysis of the uncompatibilized blend are required. These results show that morphology development in quaternary blends is delicate to analyze and interpret.

*A-3.4.1 Phase continuity analysis and preparation of the ultraporous PLLA scaffolds*

Phase continuity analysis was performed by a simple gravimetric analysis following selective extraction of the phases. The PS and EPDM were extracted first simultaneously using cyclohexane. The results are reported in Table 2. For each quiescent annealing time, the extraction of the EPDM+PS phases yields an over 100% efficacy, except for the non annealed sample which still reaches 96%. On the other hand, extraction of the

PCL phase goes from 95% to 98% after 60 minutes of quiescent annealing. These results suggest that either some PCL is removed during the PS+EPDM extraction or that some PLLA droplets are. What remain afterwards are ultraporous PLLA + PS-b-PLLA scaffolds, with void fractions around 95% based on the sample volume. SEM micrographs of the scaffolds are shown in Figures 3 and 4.

Table A-3.2. Gravimetric analysis results following the selective extractions of the EPDM, PS and PCL phases.

| Annealing time (min) | PS+EPDM 1st extraction Extracted mass (%) | PCL 2nd extraction Extracted mass (%) | Overall extracted **volume** (%) from the samples |
|---|---|---|---|
| 0 | 96 | 95 | 91 |
| 15 | 101 | Not done yet | Not done yet |
| 30 | 103 | 95 | 94 |
| 60 | 106 | 98 | 97 |

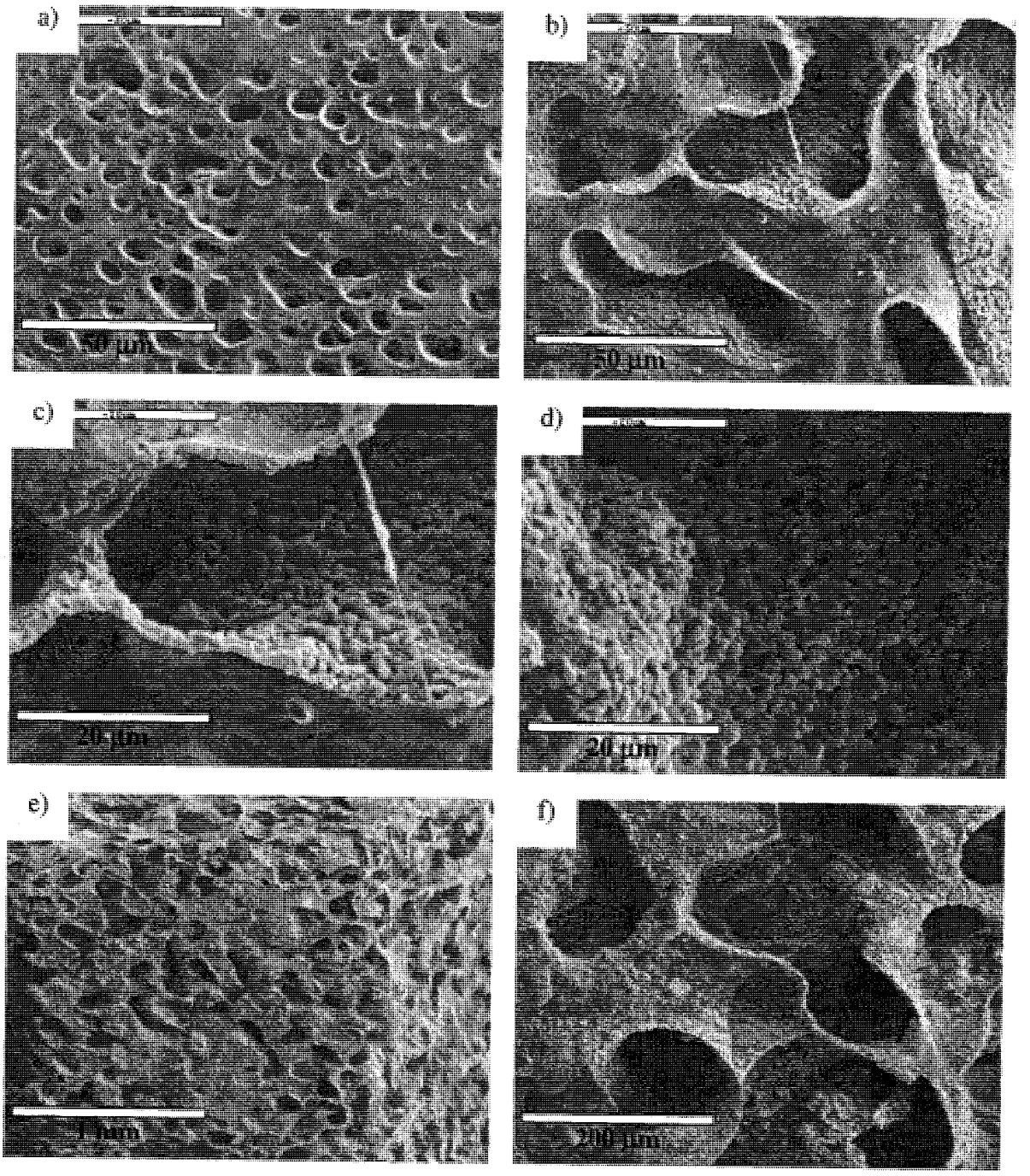



Figure 3. SEM micrographs of ultraporous PLLA scaffolds after extraction of EPDM, PS and PCL. a) Right after melt processing; b and c) 15 minutes

of quiescent annealing; d) 30 minutes of quiescent annealing; e and f) 60 minutes of annealing time.

Right after melt processing, the pore size of the EPDM and PCL networks is relatively small at around 5 μm (Figure 3a), but rapidly grows to reach over 100 μm after 60 minutes of quiescent annealing time (Figure 3f). One striking feature of the microstructure is the sheath-like structure of the material. This is especially clear on the micrographs of Figures 3b and 3c, which shows the morphology after 15 minutes of quiescent annealing. Furthermore, an interesting and important detail concerns the asymmetric structure of the remaining layer (Figures 3c and 3d). One side of it is very smooth and shows almost no texture, while the other side shows a compact array of submicron size PLLA droplets. The first side is associated with the PS/PCL interface, as expected when looking at the FIB-AFM images of Figure 2 and at the SEM micrographs after the selective PCL extraction (Figures 4a and 4b). The rugged side comes from extracting the EPDM and PS phases, as the FIB-AFM images of Figure 2 and the SEM micrographs of Figures 4c and 4d illustrate. Furthermore, Figures 3 and 4 show that this effect is already apparent after only 15 minutes of quiescent annealing time and is still observable after 60 minutes.

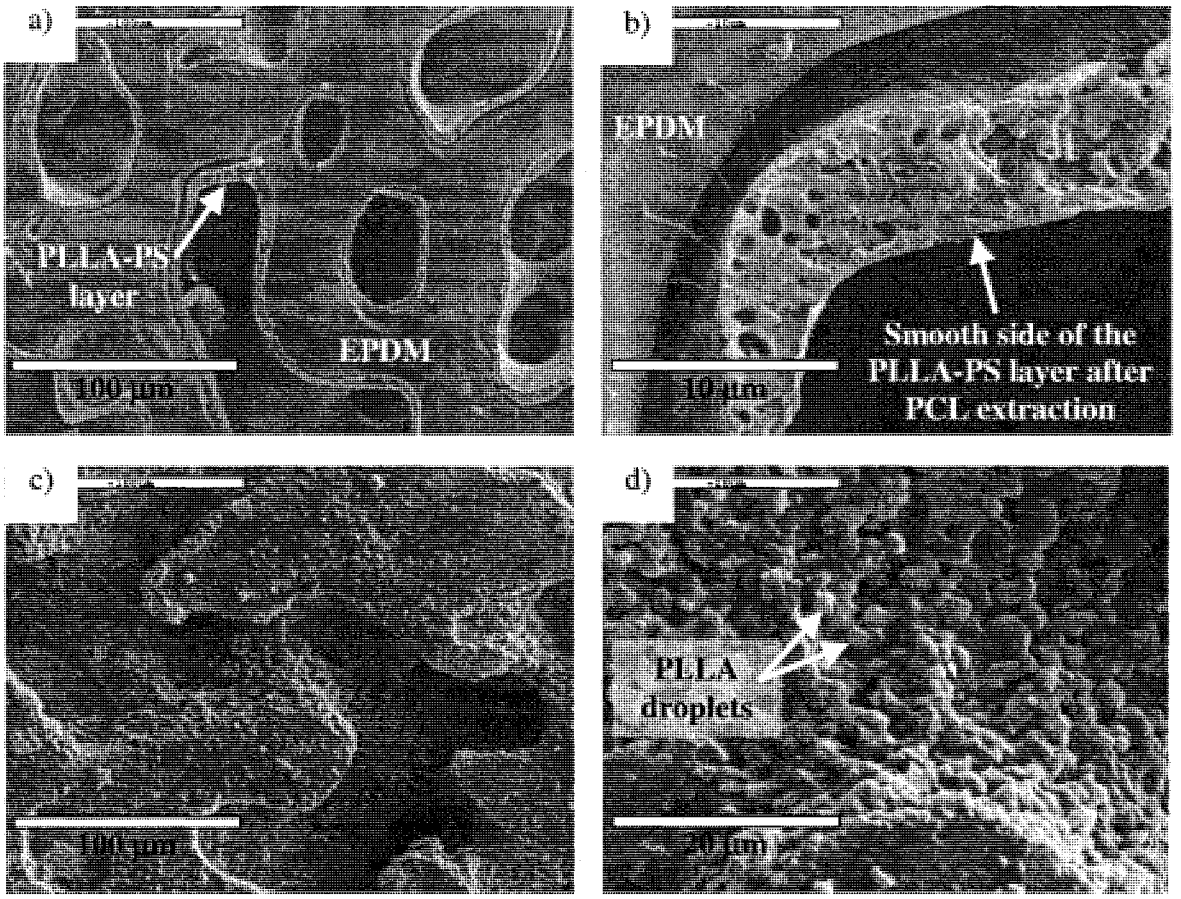



Figure 4. SEM micrographs of the EPDM/PCL/PS/PLLA blend after 30 minutes of quiescent annealing time. a) and b), selective extraction of the PCL phase, showing the smooth surface of the layer on the PCL side; c) and d), morphology after the selective extraction of the PS and EPDM phases using cyclohexane. The rugged surface reveals an array of PLLA droplets.

The FIB-AFM images of Figure 2 show that the smooth side of the layer is not PLLA, since it clearly doesn't spread at the PS/PCL interface. However, what could be happening is the development of a thin PS-b-PLLA layer that compatibilizes and covers the PS/PCL interface, and that binds the PLLA droplets together in a compact structure.

This is supported by the fact that the PLLA droplets do not coalesce and remain stable in size even after 60 minutes of quiescent annealing time (Figure 2), indicating a stabilisation caused by steric repulsions between neighbouring droplets [13, 29, 30]. This is an important result since it indicates that the layer microstructure can be manipulated and modified by using carefully chosen interfacial agents. It will be interesting (in a future work) to exploit this feature in order to explore the variety of possible morphologies that can be generated in such systems. One particular microstructure that will be sought is a bimodal pore size PLLA microstructure. Furthermore, these systems open new opportunities at investigating morphology development when a significant fraction of copolymer is added to a binary blend.

Two other striking results are the shape conservation of the samples even with ultrahigh void fractions and the apparently good mechanical properties. As a matter of fact, it is possible to manipulate these materials with bare hands without damaging them. Added to a careful tailoring of the microstructure of the PLLA layer, this could lead to a very flexible method for producing complex scaffolds for tissue and biomedical engineering.

**A-3.5 Conclusion**

A 95% ultraporous PLLA+PS-b-PLLA scaffold has been prepared by the melt processing of a quaternary EPDM/PCL/PS/PLLA 45/45/5/5 blend modified with a PS-b-PLLA diblock copolymer, followed by the selective extraction of the EPDM, PS and PCL phases.

Control of the blend composition and interfacial properties, combined with quiescent annealing, results in the localization of a PS/PLLA sub-blend at the EPDM/PCL interface and in the development of a dual-scale morphology : 1) a co-continuous EPDM/PCL structure with an average pore size that can vary from 5 μm to 250 μm and 2) a less that 5 μm thick PS/PLLA sub-blend layer with PLLA sub-micron sized droplets held together by a thin film of a PS-b-PLLA diblock copolymer.

The extraction of the EPDM, PS and PCL phases yield ultraporous PLLA+PS-b-PLLA scaffolds with an asymmetric PLLA sheath-like structure, with one side of the layer being smooth and the other being completely covered by sub-micron sized PLLA droplets. This result indicates that dual-scale types of microstructures are very promising for developing scaffolds with bimodal pore size distributions

**A-3.6 References**


1.
2.
3.
4.
5. Sarazin, P.; Favis, B. D. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1669-1679.
6. Sarazin, P.; Roy, X.; Favis, B. D. *Biomaterials* **2004**, *25*, 5965-5978.
7. Sarazin, P.; Virgilio, N.; Favis, B. D. *J. Appl. Poly. Sci.* **2006**, *100*, 1039-1047.
8. Yuan, Z.; Favis, B. D. *Biomaterials* **2004**, *25*, 2161-2170.
9. Roy, X.; Sarazin, P.; Favis, B. D. *Adv. Mat.* **2006**, *18*, 1015-1019.
10. Torza, S.; Mason, S. G. *J. Coll. Int. Sci.* **1970**, *33*, 67-83.
11. Horiuchi, S.; Matchariyakul, N.; Yase, K.; Kitano, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3664-3670.
12. Guo, H. F.; Packirisamy, S.; Gvozdic, N. V.; Meier, D. J. *Polymer* **1997**, *38*, 785-794.
13. Virgilio, N.; Marc-Aurèle, C.; Favis, B. D. (Accepted for publication in *Macromolecules*).
14. Reignier, J.; Favis, B. D. *AIChE Journal* **2003**, *49*, 1014-1023.
15. Reignier, J.; Favis, B. D.; Heuzey, M.-C. *Polymer* **2003**, *44*, 49-59.
16. Reignier, J.; Favis, B. D. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6998-7008.

17. Zhang, J.; Ravati, S.; Virgilio, N.; Favis, B. D. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8817-8820.

18. Luzinov, I.; Pagnoulle, C.; Jérôme, R. *Polymer* **2000**, *41*, 3381-3389.

19. Omonov, T. S.; Harrats, C.; Groeninckx, G. *Polymer* **2005**, *46*, 12322-12336.

20. Virgilio, N.; Desjardins, P.; L'Espérance, G.; Favis, B. D. (submitted to *Macromolecules*).

21. Virgilio, N.; Desjardins, P.; L'Espérance, G.; Favis, B. D. (Recently submitted).

22. De Gennes, P. G. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 645-648.

23. Böker, A.; He, J.; Emrick, T.; Russell, T. P. *Soft Matter* **2007**, *3*, 1231-1248.,

24. Walther, A.; Müller, A. H. E. *Soft Matter* **2008**, *4*, 663-668.

25. Tomotika, S. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **1934**, *A150*, 322-337.

26. Lepers, J.-C.; Favis, B. D. *AIChE Journal* **1999**, *45*, 887-895.

27. Li, J; Guo, S.; Slezak, R.; Hausnerova, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2429-2439.

28. Virgilio, N.; Desjardins, P.; Pépin, M.-F.; L'Espérance, G.; Favis, B.D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2368.

29. Lyu, S.; Jones, T. D.; Bates, F. S.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7845-7855.

30. Sundararaj, U.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2647-2657.

## A-3.7 Micrographies SEM des mélanges EPDM/PS/PCL/PLLA/PS-b-PLLA

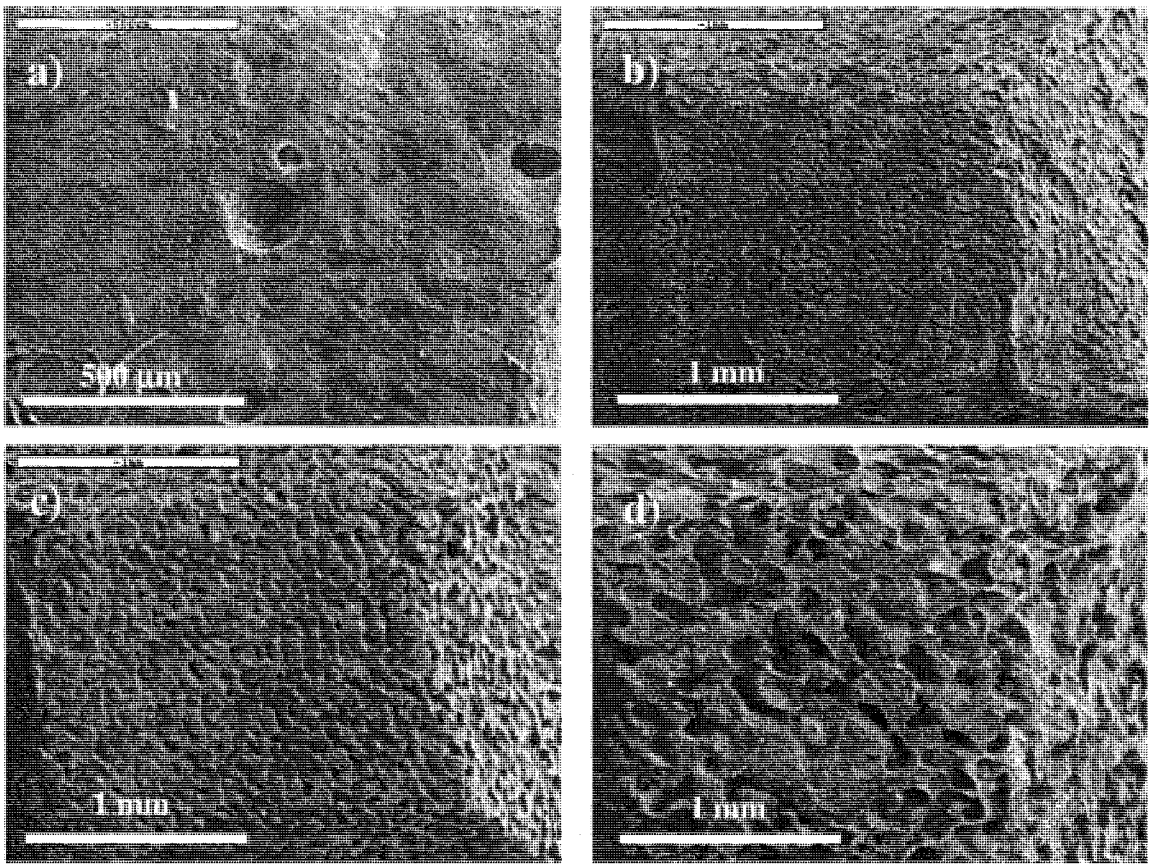



Figure A-3.7.1. Substrats ultraporeux de PLLA+PS-b-PLLA après les extractions de EPDM+PS+PCL. a) 0 minute de recuit statique; b) 15 minutes; c) 30 minutes et d) 60 minutes.

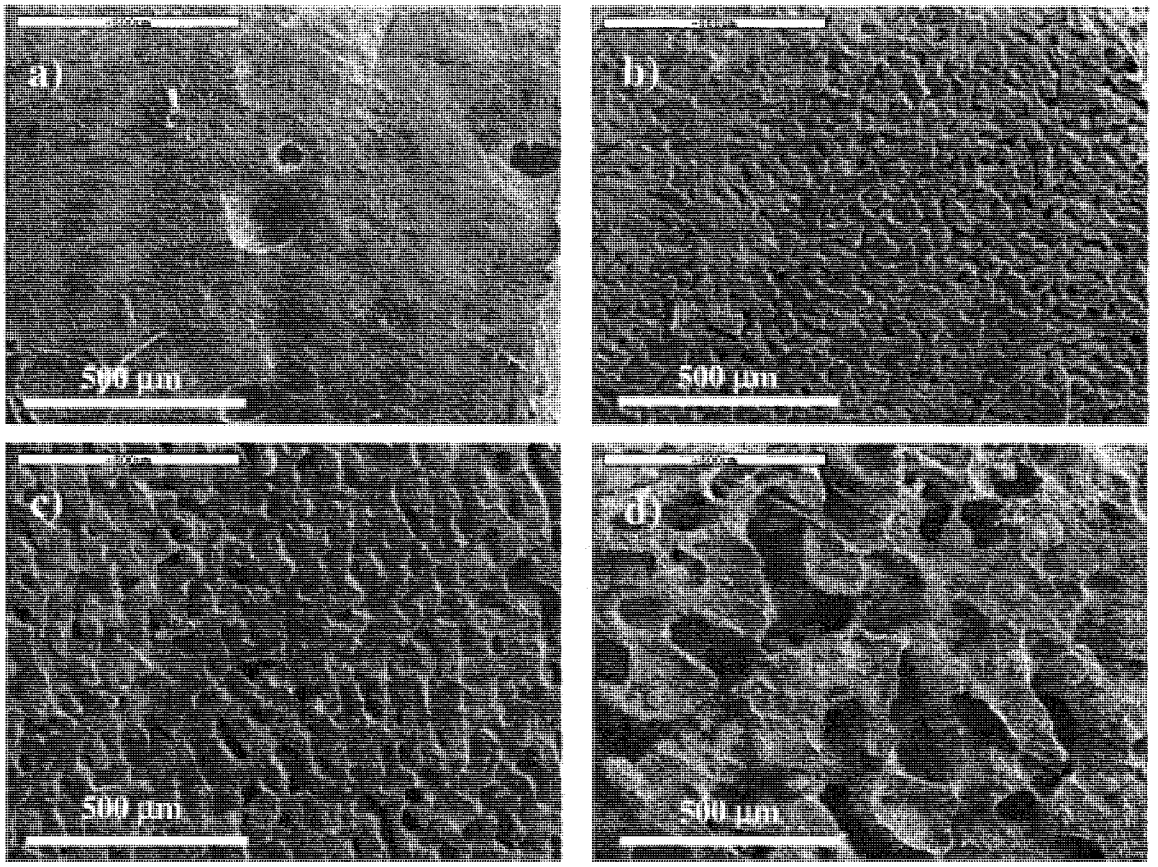



Figure A-3.7.2. Substrats ultraporeux de PLLA+PS-b-PLLA après les extractions de EPDM+PS+PCL. a) 0 minute de recuit statique; b) 15 minutes; c) 30 minutes et d) 60 minutes.

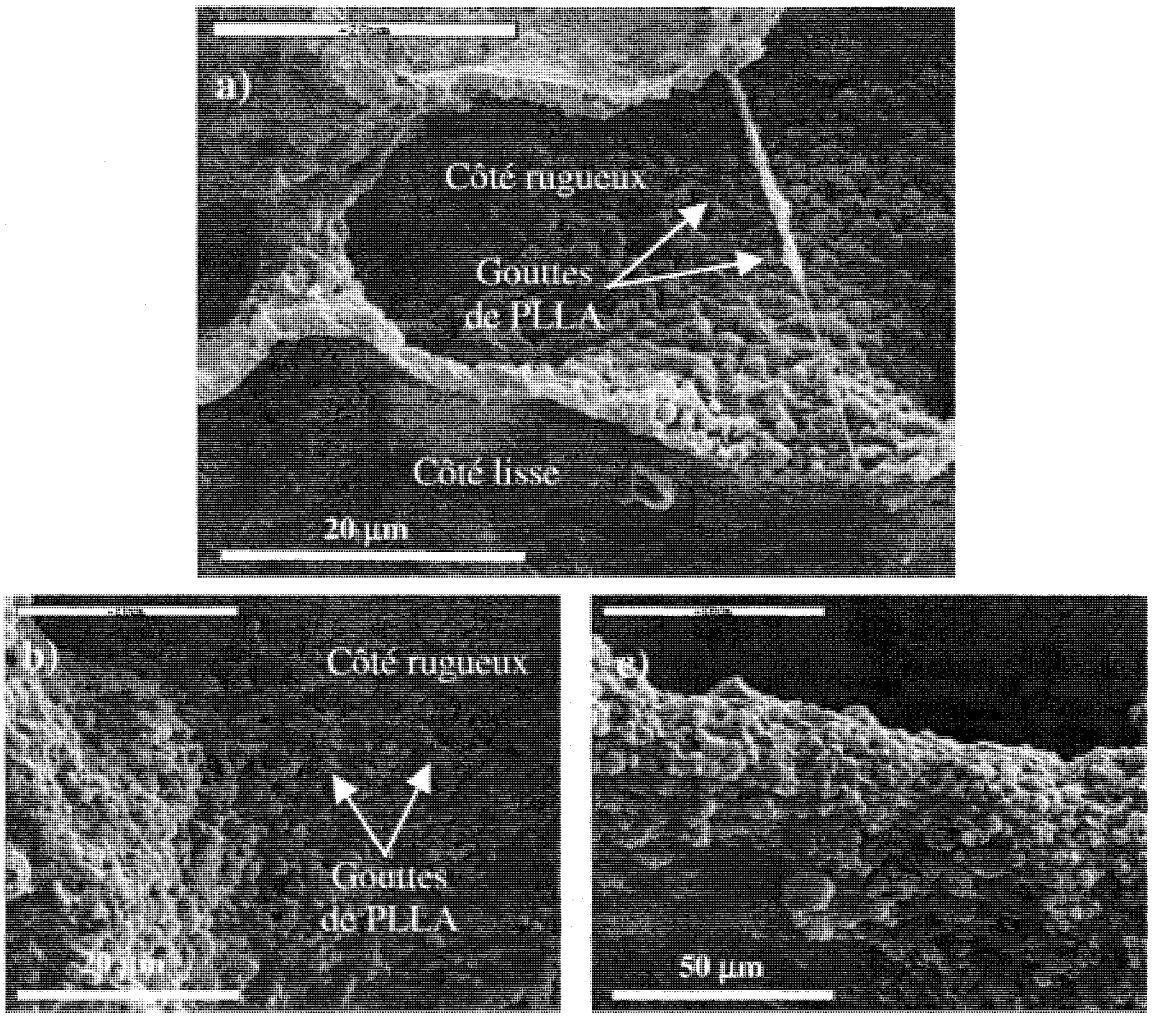



Figure A-3.7.3. Substrats ultraporeux de PLLA+PS-b-PLLA après les extractions de EPDM+PS+PCL – vues de l'asymétrie de la structure finale de PLLA+PS-b-PLLA. a) 15 minutes de recuit statique; b) 30 minutes et c) 60 minutes.

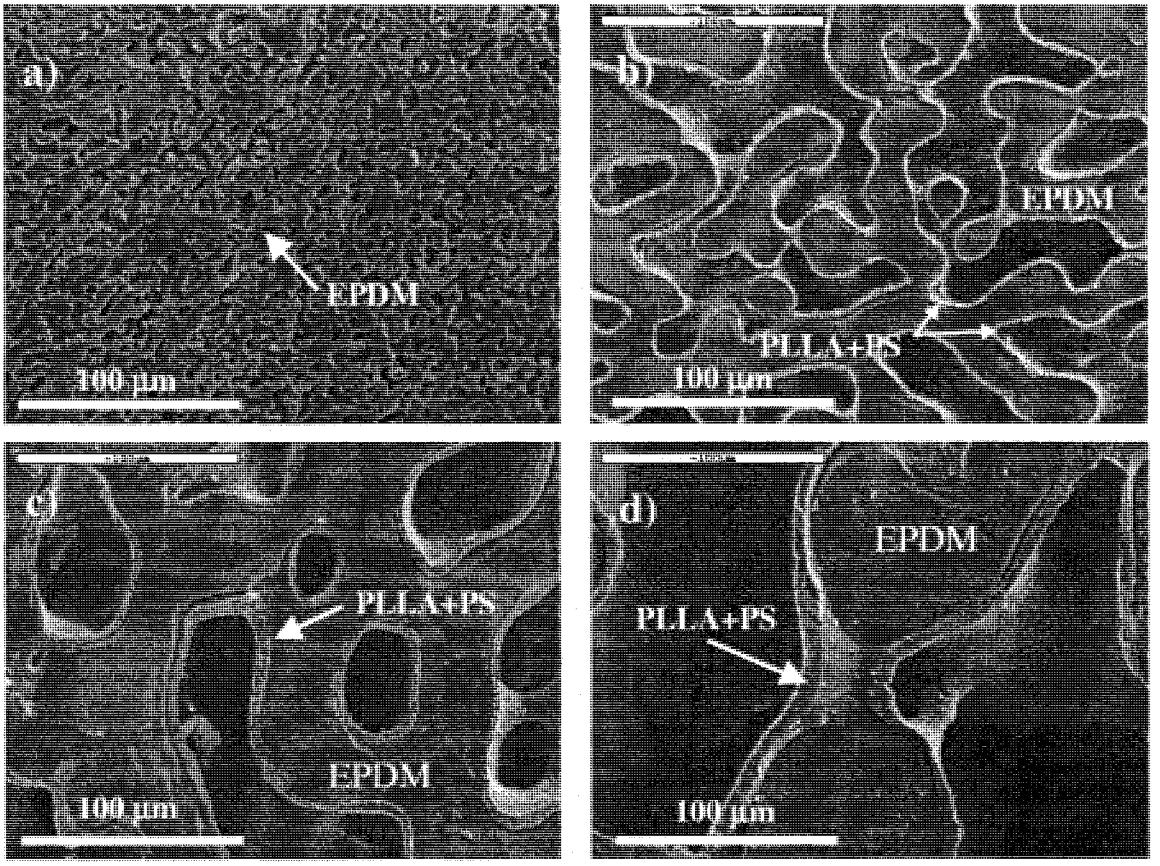



Figure A-3.7.4. Substrats après l'extraction du PCL. On remarque bien la porosité et la couche de PLLA+PS-b-PLLA à l'interface des phases EPDM (non extraite) et PCL (extraite). a) 0 minute de recuit statique; b) 15 minutes; c) 30 minutes et d) 60 minutes.

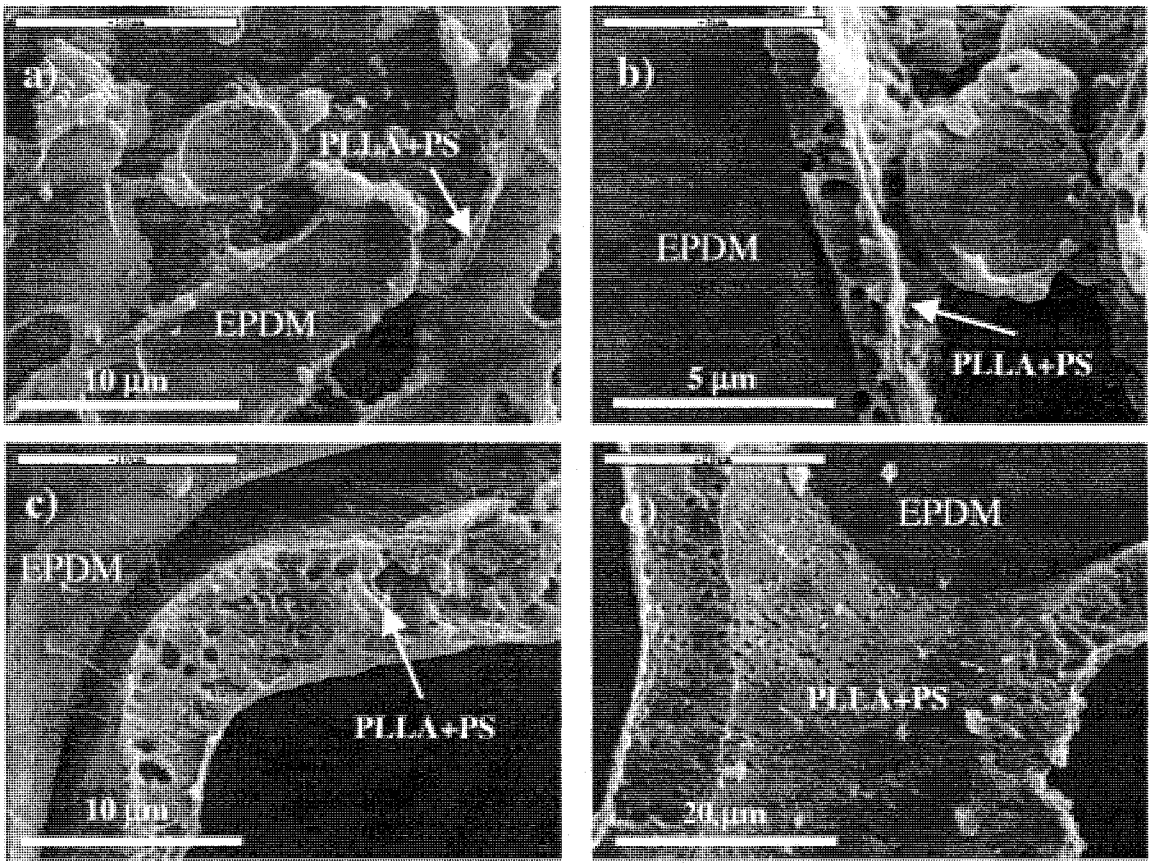



Figure A-3.7.5. Substrats après l'extraction du PCL. On remarque bien la couche de PLLA+PS-b-PLLA à l'interface des phases EPDM et PCL (extraite). a) 0 minute de recuit statique; b) 15 minutes; c) 30 minutes et d) 60 minutes.

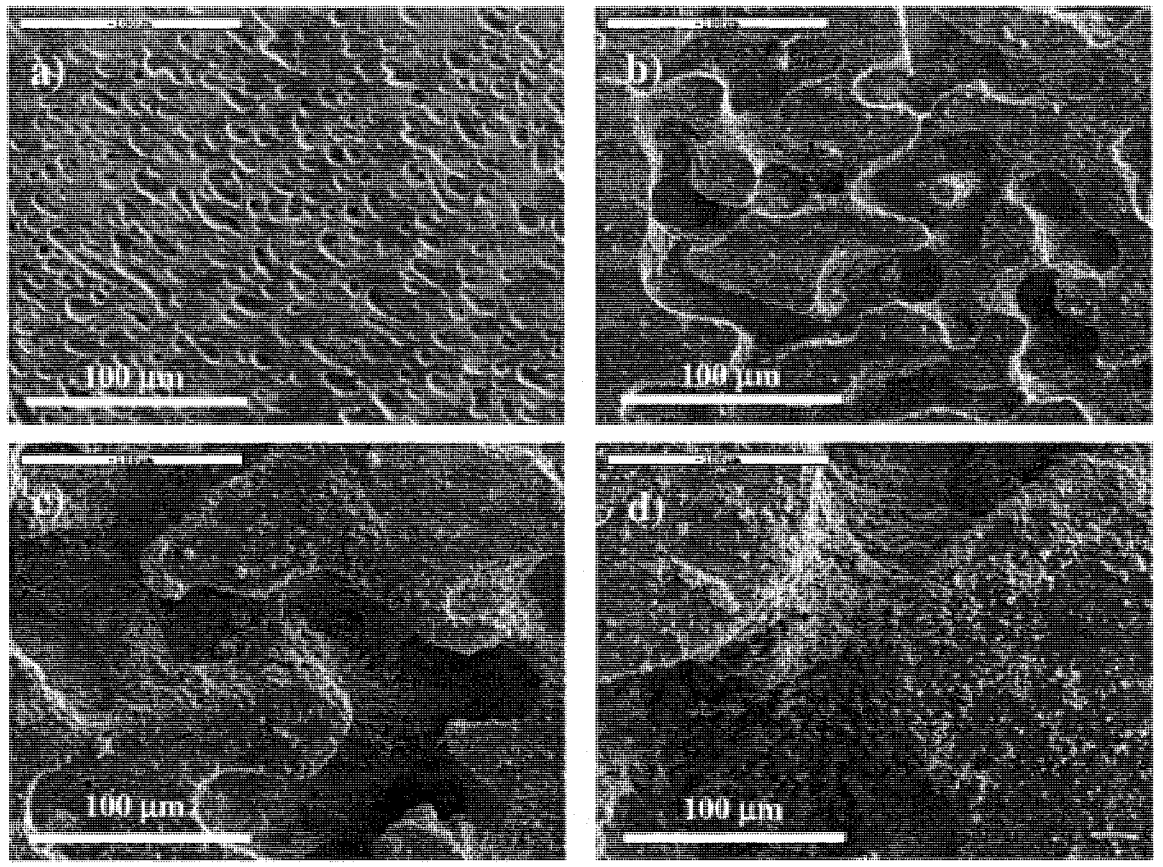



Figure A-3.7.6. Substrats après l'extraction des phases EPDM et PS. On remarque l'apparition de la structure rugueuse due aux gouttes de PLLA. a) 0 minute de recuit statique; b) 15 minutes; c) 30 minutes et d) 60 minutes.

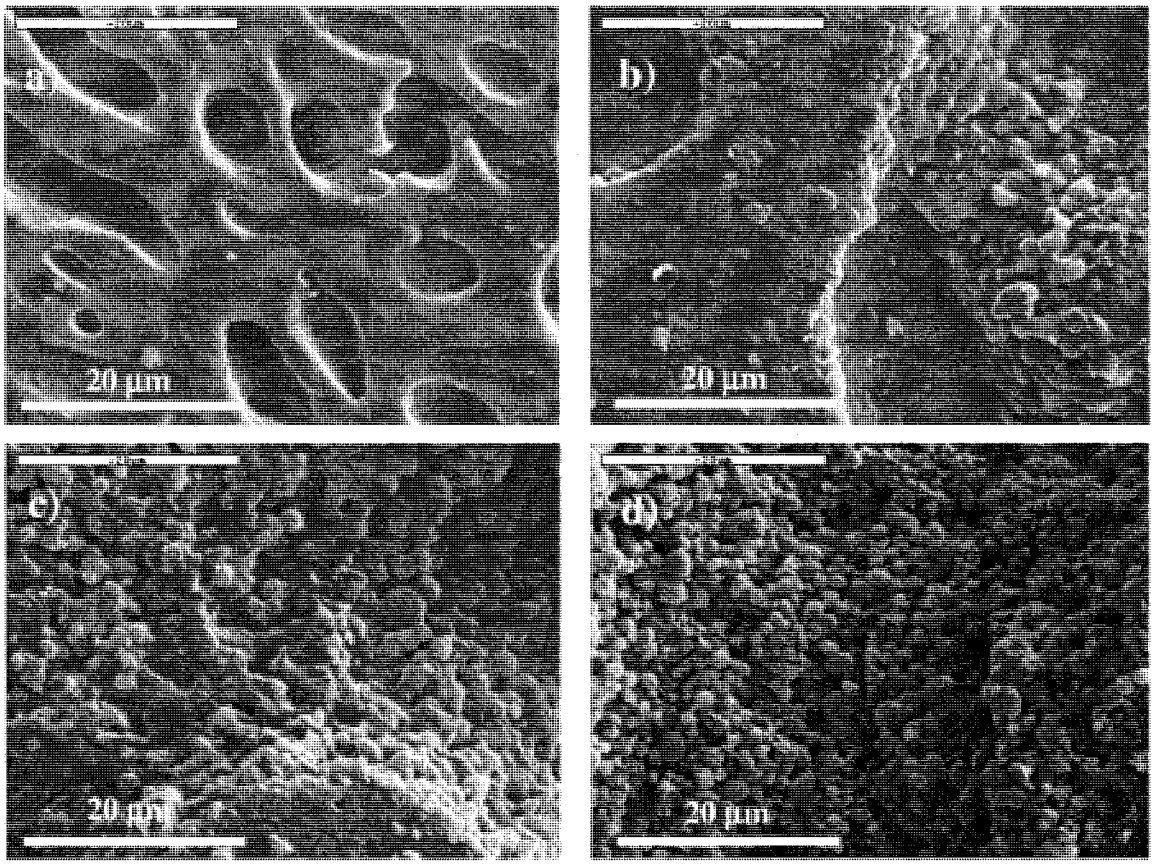
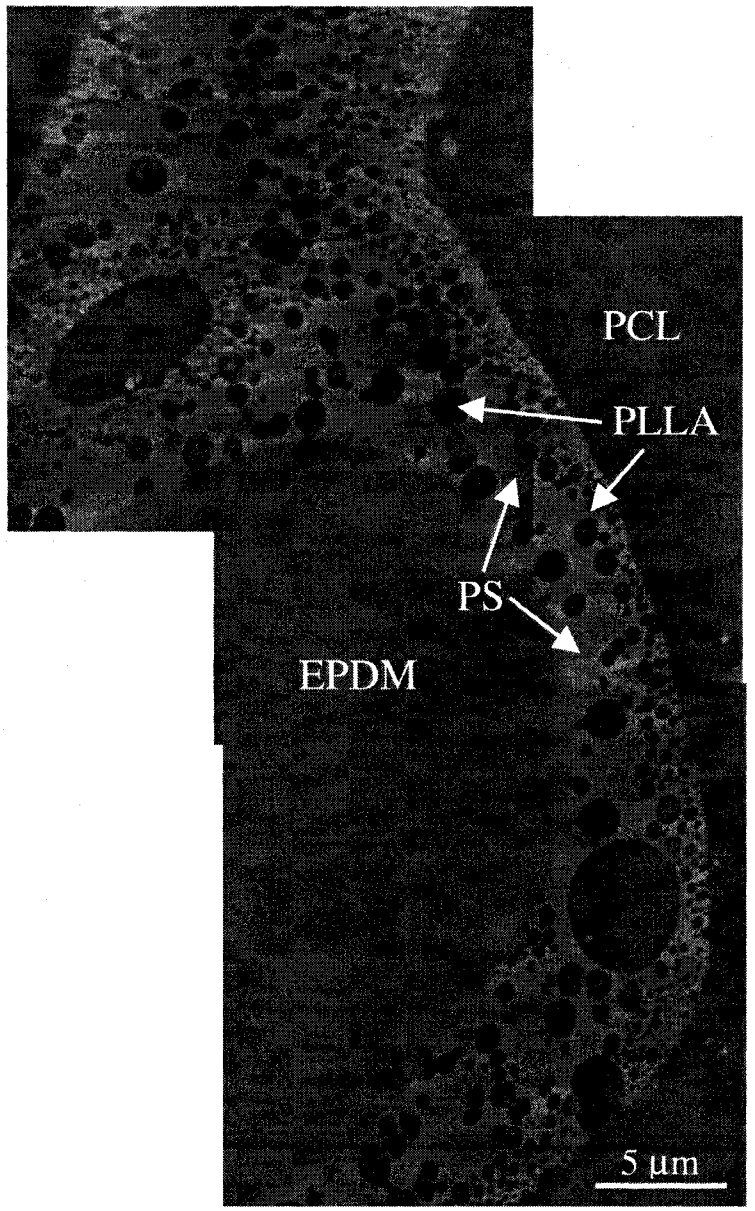
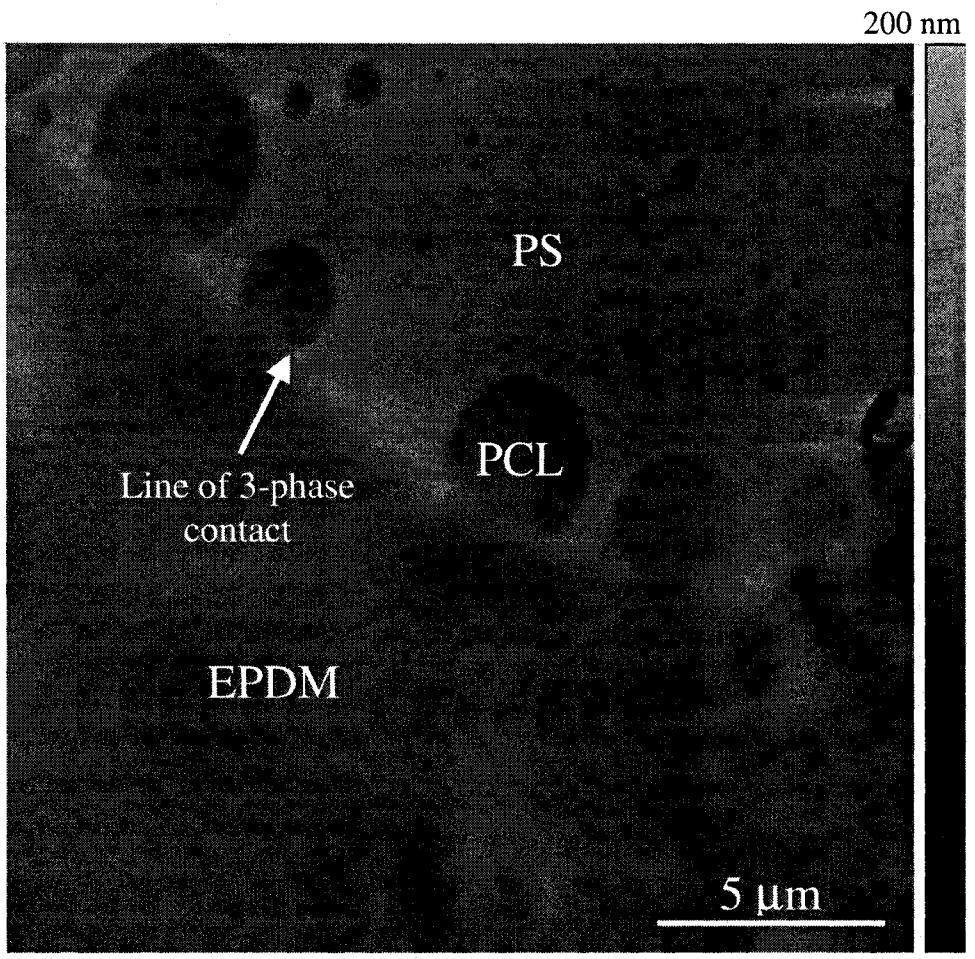



Figure A-3.7.7. Substrats après l'extraction des phases EPDM et PS. On remarque l'apparition de la structure rugueuse due aux gouttes de PLLA. a) 0 minute de recuit statique; b) 15 minutes; c) 30 minutes et d) 60 minutes.

**A-3.8 Collage d'images FIB-AFM montrant la morphologie du mélange EPDM/PCL/PS/PLLA/PS-b-PLLA après 60 minutes de recuits.**



**A-3.9 Image FIB-AFM du mélange ternaire EPDM/PS/PCL montrant une microstructure de type mouillage partiel.**