

Développements méthodologiques sur la structure et la dynamique dans les nanocomposites polymères – chaînes et charges.

Anne-Caroline Genix

Laboratoire Charles Coulomb (L2C), UMR 5221 CNRS-Université de Montpellier, F-34095 Montpellier, France

Les nanocomposites formés par la dispersion de nanoparticules dans une matrice polymère sont de nos jours très largement utilisés, l'inclusion de nanoparticules étant un moyen relativement bon marché d'améliorer significativement les propriétés d'usage du matériau. Comment la structure et la dynamique déterminent les propriétés macroscopiques – mécaniques, électriques, ou autres – est une question fondamentale qui a été largement étudiée dans la littérature, voir par exemple ¹. Tout d'abord, l'organisation structurale des nanoparticules (la « charge ») au sein de la matrice et la structure de la matrice elle-même (conformation des chaînes), déterminent comment les contraintes (ou d'autres quantités, comme la conductivité électrique) peuvent être transmises à travers le matériau. Ces contraintes peuvent être portées par des nanoparticules, des agrégats ou un réseau fractal, mais aussi par des zones de polymère. ² Ensuite, les propriétés dynamiques des particules et des chaînes sont caractérisées par différentes échelles de temps, avec des effets évidents sur la réponse macroscopique de ces matériaux aux sollicitations externes. Dans ce domaine, la contribution du polymère à l'interface des charges est une question primordiale car elle peut considérablement affecter les processus de relaxation et en particulier la relaxation segmentale liée à la transition vitreuse. ^{3, 4} Selon la nature chimique des charges ⁵ et du polymère ⁶, la manière de préparer les nanocomposites ⁷, les possibles évolutions structurales (vieillessement) ^{8, 9}, la taille ¹⁰ et la forme des charges ^{11, 12}, ainsi que les modifications chimiques de l'interface ^{13, 14}, une grande variété de nanocomposites peut être produite. Une partie de notre travail est consacrée à ces aspects dans le but d'identifier quels sont les paramètres de contrôle, et comment obtenir un état de dispersion contrôlé des nanoparticules. En raison du contraste naturel entre la plupart des charges et le polymère, ainsi que de la gamme de vecteur d'onde appropriée, la diffusion du rayonnement aux petits angles de rayons X (SAXS) ou de neutrons (SANS) est un outil évident pour étudier la structure des charges, malgré les difficultés inhérentes pour parvenir à une analyse quantitative. La référence ¹⁵ donne une vue d'ensemble des études menées par diffusion du rayonnement dans les nanocomposites à base de polymère.

Au cours des dernières années, nous nous sommes particulièrement intéressés à la caractérisation structurale des charges dans des systèmes modèles ¹⁶⁻¹⁸ (thèses de Mouna Tatou et Céline Schmitt) et industriels simplifiés ¹⁹ (thèse de Guilhem Baeza), en collaboration avec l'entreprise Michelin, et Hubert Mutin, Johan Alauzun, Amélie Banc et Julian Oberdisse à Montpellier. Cette caractérisation est basée sur une compréhension robuste des données aux petits angles basée sur la combinaison avec des techniques complémentaires comme la microscopie électronique et les simulations numériques. En effet, ces techniques fournissent des informations quantitatives, qui peuvent être utilisées pour limiter le nombre de paramètres libres dans l'analyse complexe des données de diffusion. La structure des chaînes évoluant dans un environnement de particules dures peut aussi être obtenue par SANS combiné avec le marquage isotopique ²⁰. Ce dernier est nécessaire pour deux raisons : introduire un contraste entre les chaînes et supprimer la contribution des nanoparticules à

la diffusion. Dans ce domaine aussi, nous avons beaucoup travaillé pour obtenir une description quantitative de structures intermédiaires (interdiffusion de billes de latex ^{21, 22}) et finalement le facteur de forme de la chaîne. Par ailleurs, de nombreux articles ont établi l'échec des conditions de contraste moyen nul pour « effacer » la charge dans les nanocomposites à base de polymère, voir par exemple ^{23, 24}, et nous avons proposé une raison possible à cet effet ²⁵. Une fois que la dispersion des nanoparticules et la structure de chaîne sont connues, les études dynamiques peuvent être entreprises. Des résultats ont été obtenus récemment dans cette direction, en utilisant principalement la spectroscopie diélectrique ^{25, 26}.

I Analyse de la structure des charges par diffusion aux petits angles

Nous avons développé plusieurs approches permettant d'analyser quantitativement les données de diffusion aux petits angles pour accéder à la dispersion des charges (de taille typique 20 nm) en suspension, dans une poudre, ou dans une matrice polymère. La diffusion du rayonnement aux petits angles est une technique puissante pour caractériser la structure des nanocomposites, mais généralement deux complications apparaissent : i) la polydispersité en taille des nanoparticules et ii) les interactions entre nanoparticules qui résultent de plusieurs contributions, à priori inconnues, et qui sont difficiles à décrire lorsque combinées à la polydispersité. Nous avons couplé les mesures de diffusion à la microscopie électronique pour obtenir une description microstructurale quantitative et cohérente de nos systèmes via la détermination de la compacité, κ . Cette grandeur correspond à la fraction volumique locale de nanoparticules qui caractérise les agrégats. Un exemple d'intensité diffusée est représenté sur la Figure 1.a. Il montre la signature des interactions répulsives entre billes à l'intérieur des agrégats, avec un trou de corrélation marqué à la position q^* . Sa profondeur résulte d'une contribution décroissante liée à l'organisation des billes à grande échelle et d'une contribution croissante résultant des corrélations spatiales entre nanoparticules. Dans ce cas, la microscopie électronique est un outil de choix pour guider l'analyse et isoler correctement la seconde contribution.

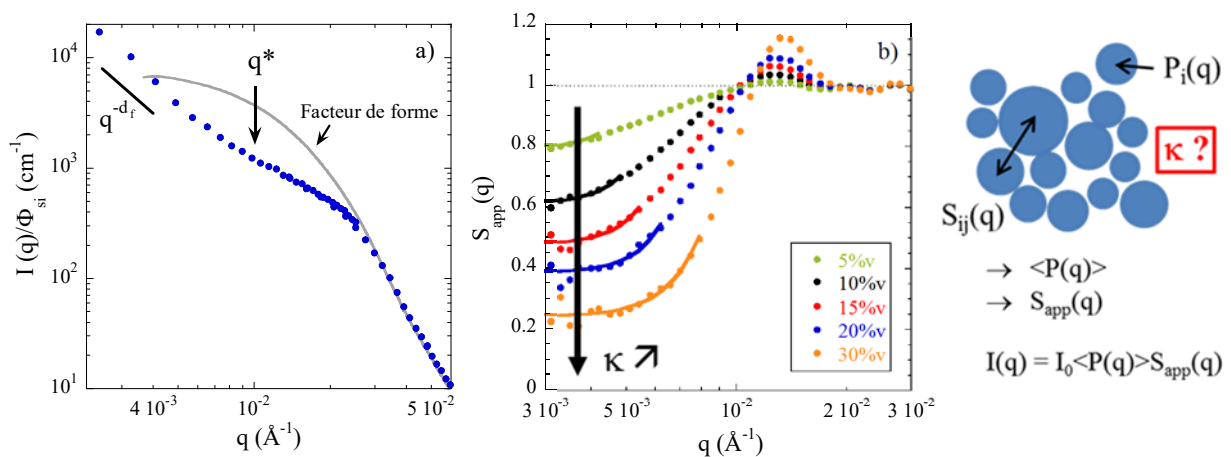


Figure 1 : (a) Exemple d'intensité diffusée par un échantillon nanocomposite (polyéthylacrylate chargé à 10%v avec des billes de silice recouverte d'alumine ¹⁸). La ligne correspond au facteur de forme des billes mesuré par SAXS. (b) Facteurs de structure calculés par simulation Monte Carlo ¹⁹ pour différentes concentrations, κ . A droite une illustration d'agrégat de billes polydisperses, avec leurs interactions et la compacité moyenne κ .

L'approche générale que nous proposons consiste à considérer un système homogène (infini) de billes polydisperses en interaction, à la place des agrégats. Ce système possède la même densité

locale que celle des agrégats (voir le schéma Figure 1), et son facteur de structure apparent, $S_{app}(q)$, est obtenu par des simulations numériques de type Monte Carlo. Dans l'exemple présenté Figure 1, nous avons utilisé un potentiel de sphères dures pour décrire les interactions entre nanoparticules. En effet, ce potentiel permet de décrire la contribution dominante (volume exclu) dans un milieu concentré. Il est également possible d'inclure une interaction attractive (billes plus ou moins collantes) pour tenir compte du fait que les agrégats *réels* sont généralement des assemblages irréversibles de nanoparticules. La limite petits angles de $S_{app}(q)$ est reliée à la compressibilité isotherme apparente – d'autant plus basse que le milieu est concentré –, et permet de déterminer directement la compacité moyenne des agrégats à partir de l'intensité mesurée expérimentalement, grâce à notre modélisation.

II Nanocomposites modèles

Parmi les nombreux nanocomposites polymères existants, nous avons choisi d'étudier les systèmes à base de nanolatex²⁷. Ces systèmes sont formulés par inclusion de nanoparticules de silice individuelles, et relativement monodisperses, dans des matrices de polymère. La matrice est formée par évaporation du solvant aqueux d'une solution colloïdale de polymère ('latex'), constituée de billes de la même taille que la silice, contenant les chaînes de polymère. Ces systèmes présentent deux avantages importants : i) ils sont préparés sans solvant organique et ii) ils permettent de contrôler l'état final de dispersion des charges en modulant les propriétés physico-chimiques des solutions avant formation des films (pH, concentration). Nous avons mis en évidence l'influence du pH sur la structure des charges¹⁷ et établi qu'il était possible de maintenir constant le nombre d'agrégation pour différentes concentrations de silice en ajustant le pH. Cela nous a permis d'étudier l'influence de la densité en nombre d'agrégats sur les propriétés mécaniques de ces composites. Dans un intervalle restreint de 50 à 100 billes de silice par agrégats nous n'avons pas observé de différence sur les mesures de renforcement mécanique. Par la suite, nous avons également déterminé l'influence de la masse molaire¹⁶ et du greffage de petites molécules²⁸ sur la dispersion des nanoparticules.

Dans ces systèmes, nous nous sommes également intéressés à la conformation des chaînes. Nous avons utilisé la méthode du contraste moyen nul pour effacer le signal des nanoparticules, et accéder à la structure du polymère²⁰. Cela nécessite l'utilisation de latex identiques sauf en composition isotopique, i.e. deutériés (en rouge) ou protoné (en bleu dans le schéma Figure 2).

Dans la Figure 2a, la diffusion aux petits angles de la matrice pure évolue avec le recuit. Nous avons reproduit ce comportement de manière quantitative par un modèle spécialement développé de 'latex chevelu' dont les chaînes s'interpénètrent progressivement.^{21, 29} Ces résultats nous ont permis de décrire les étapes moléculaires de formation du nanocomposite dans un système modèle. La comparaison avec l'évolution des systèmes chargés (Figure 2b) a montré que la dissolution des billes de latex au cours du recuit était retardée en présence de silice, indiquant une mobilité réduite pour les chaînes de polymères. Différentes hypothèses ont été proposées pour rationaliser cet effet associé au polymère aux interfaces.³⁰⁻³⁴ Concernant la structure finale des chaînes dans ces nanocomposites, nous n'avons pas détecté de variation du rayon de giration.

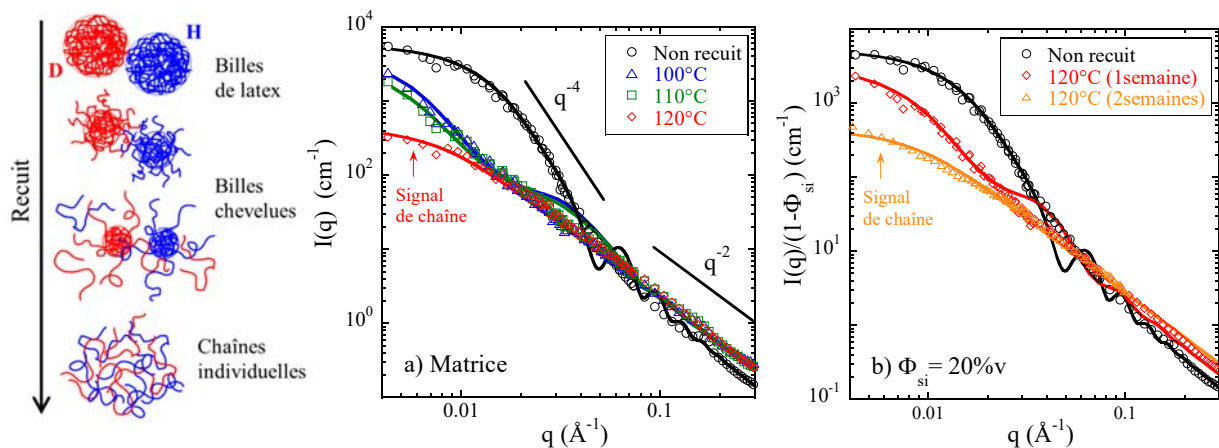


Figure 2 : Modélisation des structures intermédiaires lors du recuit de mélanges de nanolatex H et D. Juste après formation du film ('non recuit') et jusqu'à $T = T_g + 85 \text{ K}$ pour la matrice pure (a) et un nanocomposite avec 20%v de silice (b).²¹

Au cours des 15 dernières années, de nombreux groupes ont travaillé sur les mesures de conformation de chaîne dans les nanocomposites, avec parfois des résultats contradictoires, en fonction du système chimique, du rapport de taille entre le polymère et la silice, et de la concentration.¹⁵ Pour résumer, l'ensemble des résultats reportés semblent converger vers une conformation Gaussienne des chaînes qui ne serait pas perturbée par la silice (sauf exception dans certains cas particuliers¹⁵). En revanche, une pollution inexpiquée des données petits angles a été observée dans la plupart des cas, et ce malgré un effacement méticuleux de la silice. Pour étudier l'origine de cette pollution, nous avons entrepris de mesurer la conformation de chaîne dans nos systèmes à base de latex en utilisant des billes de tailles différentes. Les résultats obtenus nous ont permis de proposer un mécanisme possible pour l'échec de l'effacement de la silice, et de modéliser les spectres SANS de manière quantitative.³⁵ La visibilité de la silice dans le nanocomposite peut s'expliquer par des déviations locales de la concentration H/D par rapport à la concentration moyenne permettant (théoriquement) son effacement. Ces déviations d'origine statistique sont d'autant plus grandes que le nombre initial de billes de latex au voisinage de chaque nanoparticules de silice est faible (cas où les billes de silice sont plus petites que les billes de latex, voir Figure 3).

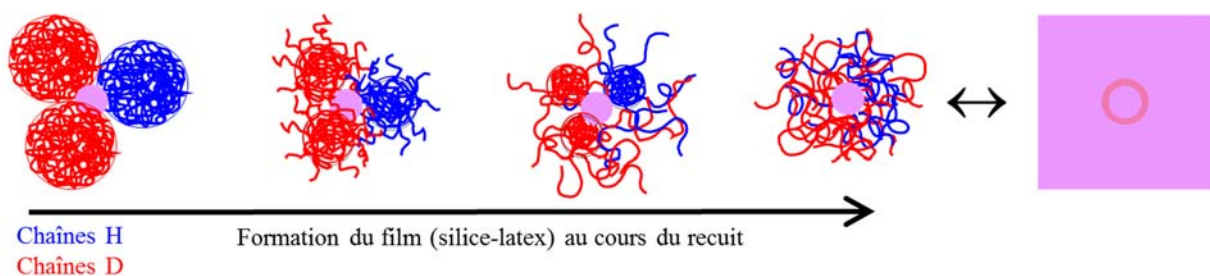


Figure 3 : Processus de dissolution de billes de nanolatex H et D au cours du recuit conduisant à la formation d'une couche de polymère contrastée (ici D en excès) autour des nanoparticules de silice (cas où $R_{si} < R_{latex}$).³⁵ **Highlight ILL en Matière Molle (2015).**

Cet écart conduit à la formation d'une coque de polymère détectable (car contrastée) autour des billes de silice. Le modèle proposé permet de remonter à l'épaisseur de cette coque, typiquement de l'ordre du nanomètre. A noter que cette coque se maintiendrait du fait de la mobilité réduite du polymère aux interfaces³⁶ et/ou des interactions favorables entre le polymère (polyacrylate) et la silice³⁷.

III Nanocomposites industriels simplifiés

Dans les charges utilisées au niveau industriel, la structuration des nanoparticules est intrinsèquement complexe, ce qui peut être dû à la polydispersité et à une forte pré-agrégation. Les nanocomposites sont préparés par mélangeage en phase solide (à haute température), avec divers agents et additifs. En collaboration avec l'entreprise Michelin, nous avons travaillé sur une version *simplifiée* de nanocomposites industriels, i.e., en gardant le nombre minimum d'ingrédients : le polymère (copolymère styrène-butadiène, SB), la silice et un agent de recouvrement facilitant la dispersion de la silice au cours du mélange. L'objectif était de mettre en place une analyse structurale (quantitative) en utilisant la diffusion du rayonnement combinée à la microscopie électronique.

Dans ces systèmes concentrés (de ≈ 8 à 22%v de silice), la structure multi-échelle des charges a été décrite pas-à-pas ¹⁹, en commençant par les nanoparticules primaires (rayon ≈ 10 nm) qui représentent l'unité de base. Ces nanoparticules s'agrègent en petits paquets (rayon ≈ 40 nm) et ces agrégats sont eux-mêmes concentrés dans des branches fractales (épaisseur ≈ 150 nm) qui s'étendent à plus large échelle (micromètre). Ces caractéristiques sont visibles sur la Figure 4a, où l'on voit clairement la présence de zones de polymère pure entre les branches, impliquant une concentration très élevée d'agrégats dans les branches, $\Phi_{agg} = \Phi_{si}/(\kappa\Phi_{fract}) > \Phi_{si}$, où Φ_{fract} correspond à la densité de branche estimée par analyse d'image. Φ_{agg} dépend également de la compacité des agrégats, κ . Initialement, notre approche basée sur la description du trou de corrélation pour remonter à la compacité (section I), a été développée dans le cadre de cette étude.

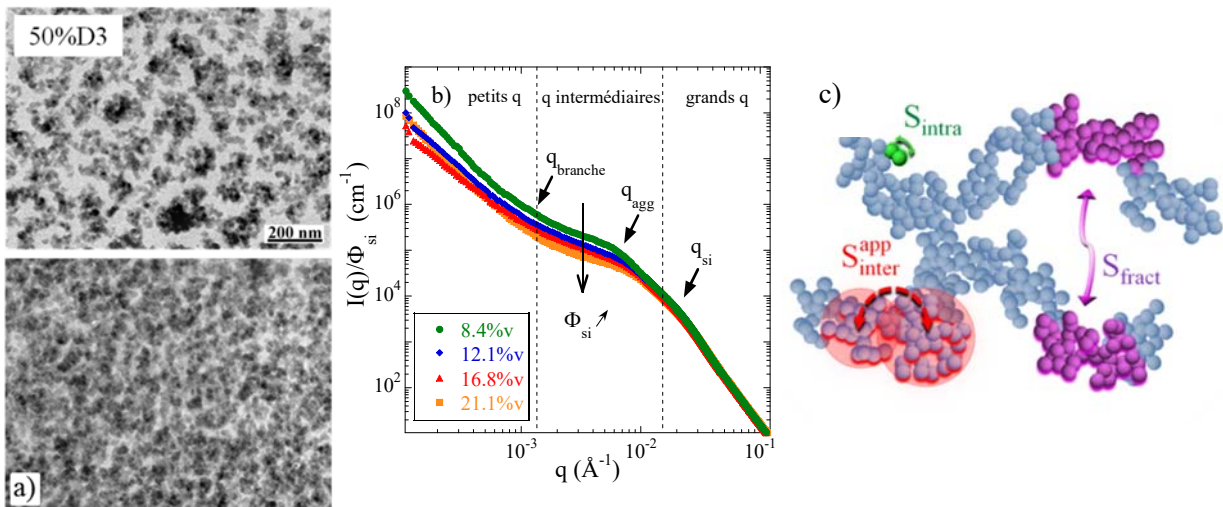


Figure 4 : Structure de la silice dans des nanocomposites industriels simplifiés ($M_{SB} = 140 \text{ kg.mol}^{-1}$, 50%D3). ¹⁹ (a) photos de microscopie électronique à transmission avec 8.4%v (haut) et 21.1%v (bas) de silice. (b) Intensité diffusée réduite (SAXS) pour une série de fractions volumiques (8.4 – 21.1%v). (c) Illustration de la structuration multi-échelle de la silice, avec les différents facteurs de structure mis en jeu.

Les spectres SAXS pour des nanocomposites avec différentes fractions de silice sont représentés sur la Figure 4b. Dans la zone des q intermédiaires, l'intensité diffusée peut être décrite en termes d'agrégats polydisperses. Leur rayon moyen a été estimé à partir d'une analyse Kratky (en $q^2I(q)$). Comme détaillé précédemment (section I), la pièce centrale de notre analyse ¹⁹ consiste à simuler le facteur de structure pour des sphères dures polydisperses (Figure 1b), mais cette fois les sphères représentent les agrégats interagissant à l'intérieur des branches, au lieu des nanoparticules

individuelles. Il s'agit donc d'un facteur de structure inter-agrégats, $S_{inter}(q)$ (voir l'illustration Figure 4c). La comparaison avec les intensités expérimentales (Figure 4b) a permis de déterminer κ , de l'ordre de 35%, et la distribution des nombres d'agrégation ($\langle N_{agg} \rangle \approx 50$), avec des variations mineures en fonction de la fraction de silice. Ces résultats importants ont ainsi montré que, contrairement à une idée préconçue, l'augmentation du torque dans le mixeur ne conduisait pas nécessairement à une réduction de la masse des agrégats pour les fractions les plus élevées de silice, mais à une densification des branches.¹⁹ Le réseau fractal étant à la base des propriétés mécaniques, nous avons pu montrer que la microstructure observée permettait de reproduire le comportement du renforcement mécanique des mêmes échantillons de manière quantitative (Figure 5a).

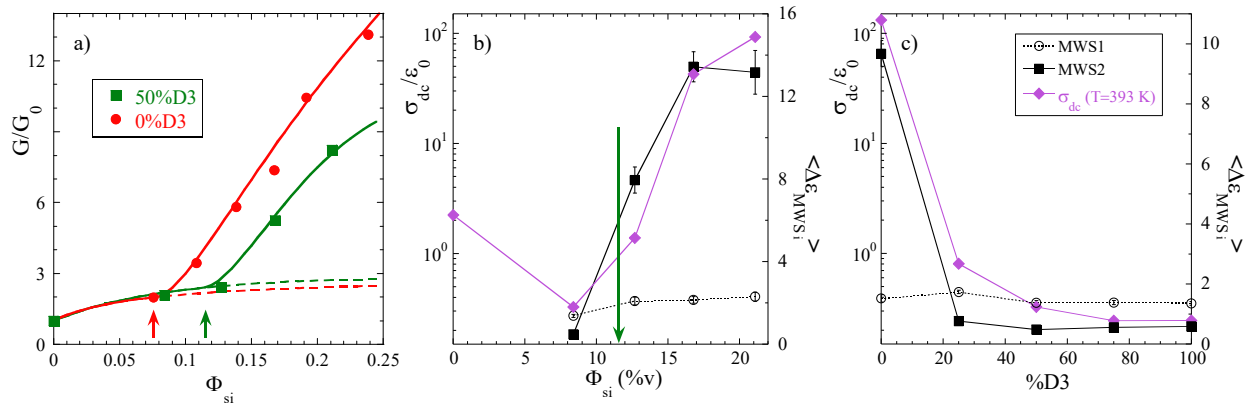


Figure 5 : (a) Renforcement mécanique à 60 Hz en fonction de la fraction de silice pour des nanocomposites avec 0%D3 (cercles) et 50%D3 (carrés). Les lignes correspondent à un ajustement par un modèle simple de percolation^{38, 39} adapté à la percolation d'agrégats de compacité κ au sein des branches (κ déterminé par l'analyse structurale).^{19, 26} (b-c) Conductivité ionique à 120°C et valeur moyenne de la force diélectrique des deux processus de polarisation aux interfaces, MWS1 et MWS2, en fonction de la fraction de silice à 50%D3 (b) et en fonction du %D3 à 8.5%v de silice (c). La flèche indique le seuil de percolation obtenu en rhéologie.

Dans un deuxième temps la fraction de chaînes greffables à la surface de la silice (%D3)⁴⁰, et la masse molaire des chaînes (M_{SB})⁴¹ ont été variées. Nous avons pu établir que le paramètre pertinent pour contrôler la microstructure de ces systèmes était la densité de greffage, ρ_{D3} , qui évolue comme le rapport %D3/ M_{SB} . En effet, nous avons montré que des échantillons jumeaux (ρ_{D3} identique, mais %D3 et M_{SB} différents d'autre part) présentaient le même état de dispersion.⁴² Nous avons ensuite rationalisé l'ensemble de nos données SAXS (plus d'une centaine d'échantillons mesurés au cours de ce projet) en termes de rayon d'agrégat et de nombre d'agrégation, et proposé un mécanisme de formation des agrégats au cours du mélangeage.⁴¹

De manière à vérifier les résultats structuraux obtenus, nous avons cherché à déterminer (directement) le facteur de forme des agrégats. En effet, un inconvénient du mélangeage en phase solide est l'impossibilité de produire des nanocomposites faiblement chargés. Nous avons donc développé une méthode originale⁴³ basée sur le gonflement des nanocomposites afin de séparer les agrégats pour s'approcher d'un échantillon dilué. Ce travail a permis de valider qualitativement les résultats issus de notre modélisation du trou de corrélation.

Dans une dernière partie, les propriétés dynamiques de ces échantillons ont été étudiées par spectroscopie diélectrique (DS).^{25, 26} Nous avons mis en évidence l'existence d'un second processus de polarisation interfaciale (MWS2) intervenant à haute température (basse fréquence) dans les

nanocomposites. Ce processus s'est révélé être une sonde sensible aux réorganisations structurales à grande échelle, et notamment à la percolation des agrégats dans les branches du réseau. Nous avons pu montrer que la force diélectrique du processus MWS2 suivait le même comportement à la percolation, que celui observé à la fois par rhéologie et par les mesures de conductivité ionique (Figure 5). A noter que son évolution avec la fraction de chaînes greffables a montré un effet de dépercolation visible sur la Figure 5c. L'énergie d'activation du processus MWS2 a également suggéré que sa dynamique était contrôlée par la diffusion d'espèces chargées à travers la matrice, entre les agrégats.

Le second résultat important issu de l'étude diélectrique concerne la relaxation segmentale. Dans la gamme de concentration étudiée, nous avons pu montrer que cette relaxation n'était pas impactée par la présence de silice (même forme spectrale et même temps caractéristique que pour la matrice pure). Cela signifie soit qu'il n'y a pas de signature du polymère ralenti aux interfaces dans nos systèmes, soit que la fraction concernée est trop faible pour être détectée par DS. Pour clarifier cette question, nous avons effectué des mesures de RMN bas champ à l'état solide⁴⁴ et obtenu une fraction de polymère rigide faible, de l'ordre de 2 à 3%, en accord avec les résultats de spectroscopie diélectrique.²⁶ Cette fraction ne dépendant pas de la fraction de chaînes greffables, nous avons pu établir que la contribution structurale – et non pas la quantité de polymère immobilisé – dominait la réponse rhéologique de nos échantillons.

V Conclusion

Cet article résume nos progrès récents dans la détermination de la microstructure – des chaînes et des charges – dans les nanocomposites à base de polymère. Nous avons contribué à des études structurales à la fois dans des systèmes modèles et dans des systèmes proches de l'application industrielle où une analyse quantitative des spectres de diffusion a été proposée pour la première fois. Nous avons aussi considéré l'impact de la charge sur les propriétés dynamiques du polymère par spectroscopie diélectrique et RMN.

Si la contribution de l'organisation des charges au renforcement mécanique est maintenant relativement bien comprise, une description des processus dynamiques aux échelles méso- et nanométrique dans les nanocomposites est toujours manquante. Les aspects dynamiques sont liés aux mécanismes de dissipation d'énergie, qui sont un problème majeur pour différentes applications industrielles, dont l'industrie pneumatique avec le problème de la résistance au roulement ($\approx 20\%$ de la consommation d'essence d'une voiture). La dissipation visqueuse dans les nanocomposites est décrite par la rhéologie, mais sa compréhension nécessite la prise en compte de mécanismes de relaxation ayant leur origine dans des processus un facteur 10^{10} fois plus rapides. C'est dans cette direction que s'orientent nos projets actuels, avec l'objectif de cerner le caractère multi-échelle de la dynamique des charges et des chaînes dans les nanocomposites.

Remerciements : Je remercie les grands instruments où les mesures de diffusion aux petits angles ont été effectuées, en particulier l'ESRF (Grenoble), Soleil (Saint Aubin), le LLB (Saclay), l'ILL (Grenoble), et MLZ (Munich). Dans ce contexte je souhaite également remercier le soutien de l'ANR (ANR-14-CE22-0001-01) et du Labex ChemiSyst (ANR-10-LABX-05-01).

Références :

- 1 J. Jancar, J. F. Douglas, F. W. Starr, S. K. Kumar, P. Cassagnau, A. J. Lesser, S. S. Sternstein and M. J. Buehler, *Polymer*, 2010, **51**, 3321-3343.
- 2 G. Heinrich, M. Kluppel and T. A. Vilgis, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2002, **6**, 195-203.
- 3 S. W. Cheng, A. P. Holt, H. Q. Wang, F. Fan, V. Bocharova, H. Martin, T. Etampawala, B. T. White, T. Saito, N. G. Kang, M. D. Dadmun, J. W. Mays and A. P. Sokolov, *Physical Review Letters*, 2016, **116**.
- 4 A. Papon, H. Montes, M. Hanafi, F. Lequeux, L. Guy and K. Saalwachter, *Physical Review Letters*, 2012, **108**, 065702.
- 5 A. P. Holt, J. R. Sangoro, Y. Wang, A. L. Agapov and A. P. Sokolov, *Macromolecules*, 2013, **46**, 4168-4173.
- 6 J. S. Meth, S. G. Zane, C. Chi, J. D. Londono, B. A. Wood, P. Cotts, M. Keating, W. Guise and S. Weigand, *Macromolecules*, 2011, **44**, 8301-8313.
- 7 J. Oberdisse, *Soft Matter*, 2006, **2**, 29-36.
- 8 Y. Shinohara, H. Kishimoto, N. Yagi and Y. Amemiya, *Macromolecules*, 2010, **43**, 9480-9487.
- 9 D. W. Janes, J. F. Moll, S. E. Harton and C. J. Durning, *Macromolecules*, 2011, **44**, 4920-4927.
- 10 S. Gong, Q. Chen, J. F. Moll, S. K. Kumar and R. H. Colby, *ACS Macro Letters*, 2014, **3**, 773-777.
- 11 W.-S. Tung, V. Bird, R. J. Composto, N. Clarke and K. I. Winey, *Macromolecules*, 2013, **46**, 5345-5354.
- 12 D. Zhao, S. Ge, E. Senses, P. Akcora, J. Jestin and S. K. Kumar, *Macromolecules*, 2015, **48**, 5433-5438.
- 13 A. El Harrak, G. Carrot, J. Oberdisse, C. Eychenne-Baron and F. Boue, *Macromolecules*, 2004, **37**, 6376-6384.
- 14 S. K. Kumar, N. Jouault, B. Benicewicz and T. Neely, *Macromolecules*, 2013, **46**, 3199-3214.
- 15 A.-C. Genix and J. Oberdisse, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2015, **20**, 293-303.
- 16 A. Banc, A. C. Genix, M. Chirat, C. Dupas, S. Caillol, M. Sztucki and J. Oberdisse, *Macromolecules*, 2014, **47**, 3219-3230.
- 17 M. Tatou, A. C. Genix, A. Imaz, J. Forcada, A. Banc, R. Schweins, I. Grillo and J. Oberdisse, *Macromolecules*, 2011, **44**, 9029-9039.
- 18 C. Schmitt Pauly, A.-C. Genix, J. G. Alauzun, J. Jestin, M. Sztucki, P. H. Mutin and J. Oberdisse, *Polymer*, 2016.
- 19 G. P. Baeza, A. C. Genix, C. Degrandcourt, L. Petitjean, J. Gummel, M. Couty and J. Oberdisse, *Macromolecules*, 2013, **46**, 317-329.
- 20 J. P. Cotton, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1996, **69**, 1-29.
- 21 A. C. Genix, M. Tatou, A. Imaz, J. Forcada, R. Schweins, I. Grillo and J. Oberdisse, *Macromolecules*, 2012, **45**, 1663-1675.
- 22 J. S. Pedersen, C. Svaneborg, K. Almdal, I. W. Hamley and R. N. Young, *Macromolecules*, 2003, **36**, 416-433.
- 23 K. Nusser, S. Neueder, G. J. Schneider, M. Meyer, W. Pyckhout-Hintzen, L. Willner, A. Radulescu and D. Richter, *Macromolecules*, 2010, **43**, 9837-9847.
- 24 A. Botti, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, V. Urban, E. Straube and J. Kohlbrecher, *Polymer*, 2003, **44**, 7505-7512.
- 25 G. P. Baeza, J. Oberdisse, A. Alegria, M. Couty and A. C. Genix, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 1660-1666.
- 26 G. P. Baeza, J. Oberdisse, A. Alegria, K. Saalwachter, M. Couty and A.-C. Genix, *Polymer*, 2015, **73**, 131-138.
- 27 J. Oberdisse, *Actualités G.F.P., Bulletin n°113*, 2009, 13-18.
- 28 C. Schmitt Pauly, A.-C. Genix, J. G. Alauzun, M. Sztucki, J. Oberdisse and P. H. Mutin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 19173-19182.
- 29 J. S. Pedersen and M. C. Gerstenberg, *Macromolecules*, 1996, **29**, 1363-1365.

- 30 M. Vacatello, *Macromolecules*, 2001, **34**, 1946-1952.
- 31 C. G. Robertson and M. Rackaitis, *Macromolecules*, 2011, **44**, 1177-1181.
- 32 S. Gam, J. S. Meth, S. G. Zane, C. Z. Chi, B. A. Wood, M. E. Seitz, K. I. Winey, N. Clarke and R. J. Composto, *Macromolecules*, 2011, **44**, 3494-3501.
- 33 A. P. Holt, P. J. Griffin, V. Bocharova, A. L. Agapov, A. E. Imel, M. D. Dadmun, J. R. Sangoro and A. P. Sokolov, *Macromolecules*, 2014, **47**, 1837-1843.
- 34 M. Krutyeva, A. Wischnewski, M. Monkenbusch, L. Willner, J. Maiz, C. Mijangos, A. Arbe, J. Colmenero, A. Radulescu, O. Holderer, M. Ohl and D. Richter, *Physical Review Letters*, 2013, **110**, 108303.
- 35 A. Banc, A. C. Genix, C. Dupas, M. Sztucki, R. Schweins, M. S. Appavou and J. Oberdisse, *Macromolecules*, 2015, **48**, 6596-6605.
- 36 E. K. Lin, W.-I. Wu and S. K. Satija, *Macromolecules*, 1997, **30**, 7224-7231.
- 37 P. Krisanangkura, A. M. Packard, J. Burgher and F. D. Blum, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, **48**, 1911-1918.
- 38 P. G. de Gennes, *J. Physique Lett.*, 1976, **37**, 1-2.
- 39 J. Kolarik, *Eur. Polym. J.*, 1998, **34**, 585-590.
- 40 G. P. Baeza, A. C. Genix, C. Degrandcourt, L. Petitjean, J. Gummel, R. Schweins, M. Couty and J. Oberdisse, *Macromolecules*, 2013, **46**, 6388-6394.
- 41 G. P. Baeza, A. C. Genix, C. Degrandcourt, J. Gummel, M. Couty and J. Oberdisse, *Soft Matter*, 2014, **10**, 6686-6695.
- 42 G. P. Baeza, A. C. Genix, C. Degrandcourt, J. Gummel, A. Mujtaba, K. Saalwächter, T. Thurn-Albrecht, M. Couty and J. Oberdisse, *ACS Macro Letters*, 2014, **3**, 448-452.
- 43 G. P. Baeza, A.-C. Genix, N. Paupy-Peyronnet, C. Degrandcourt, M. Couty and J. Oberdisse, *Faraday Discussions*, 2016.
- 44 K. Saalwächter, *Rubber Chemistry and Technology*, 2012, **85**, 350-386.