

Avantages de la réflectométrie des neutrons pour l'étude des polymères en couches minces

G. Reiter¹ et M. Geoghegan²

¹*Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, ICSI-CNRS, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse, France*

²*Department of Physics and Astronomy, University of Sheffield Hounsfield Road, Sheffield S3 7RH, UK*

Résumé. Nous présentons quelques exemples qui démontrent l'utilité et la puissance de la réflectométrie de neutrons pour l'étude des surfaces et des interfaces de polymères. Ces exemples concernent l'interdiffusion entre deux polymères miscibles, la pénétration d'une chaîne greffée dans un réseau du même polymère, la cinétique de la formation d'une « brosse » de polymère et l'enrichissement d'un polymère à la surface d'un mélange homogène de deux polymères.

1. INTRODUCTION

Depuis une trentaine d'années, la technique de la réflexion des neutrons a été employée pour l'étude des systèmes polymériques, notamment des propriétés interfaciales [1]. La raison principale de ce grand succès repose sur plusieurs avantages de cette technique :

- La possibilité d'étudier des interfaces cachées d'une façon non-destructive. Il est même possible de quantifier les profils de densité (la largeur, la forme) de ces interfaces, c'est-à-dire la composition chimique moyennée sur l'aire de l'échantillon en fonction de la profondeur.
- La résolution qui est bien adaptée à la taille de molécules. Ceci est pertinent pour des systèmes polymériques avec des rayons de giration de l'ordre de quelques nanomètres jusqu'à une centaine de nanomètres.
- La possibilité de changer le contraste entre deux composantes par la deutération d'un polymère ou du milieu autour de l'échantillon (par exemple de l'eau) sans changement significatif des propriétés chimiques.

Avant de faire des expériences de la réflectivité de neutrons il faut comprendre aussi les désavantages : notamment le flux de neutrons est relativement faible et donc les mesures peuvent prendre beaucoup de temps. Pour les films secs de polymères, le temps de manipulation peut être assez court (une heure, avec les spectromètres courants), mais dans le cas d'un petit échantillon il faudra limiter la taille des fentes et compter les neutrons pendant une période de temps plus longue (3-8 heures). Les angles d'incidence sont généralement petits, souvent moins d'un degré. Ceci nécessite des échantillons relativement larges (quelques centimètres en longueur) avec une planéité et rugosité très faibles (moins d'un nanomètre). Une autre difficulté est introduite par la diffusion incohérente des neutrons dans l'échantillon qui contribue au (et qui peut dominer le) bruit de fond. Ce bruit de fond détermine la réflectivité minimale qu'on peut mesurer et donc la résolution de la technique.

Nous présentons dans cet article quelques exemples qui démontrent les possibilités et les avantages de la réflectométrie de neutrons. Dans ce texte, nous nous concentrons sur les questions qui concernent la physique de polymères. Une discussion sur les aspects théoriques et sur les instruments se trouve dans la contribution de Giovanna Fragneto (Institut Laue-Langevin).

Comme pour la réflexion des rayons-X, à partir d'une courbe de réflexion de neutrons comme nous la présentons dans la Figure 1, on peut obtenir l'épaisseur d'un film simple de polystyrène deutéré sans grands problèmes. La période des oscillations est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film.

De plus, si une interface (ou les deux interfaces) du film est (sont) rugueuse(s), l'amplitude des oscillations décroît avec l'angle d'incidence (θ) ou le vecteur de diffusion $k = 2\pi \sin \theta / \lambda$ (λ est la longueur d'onde des neutrons).

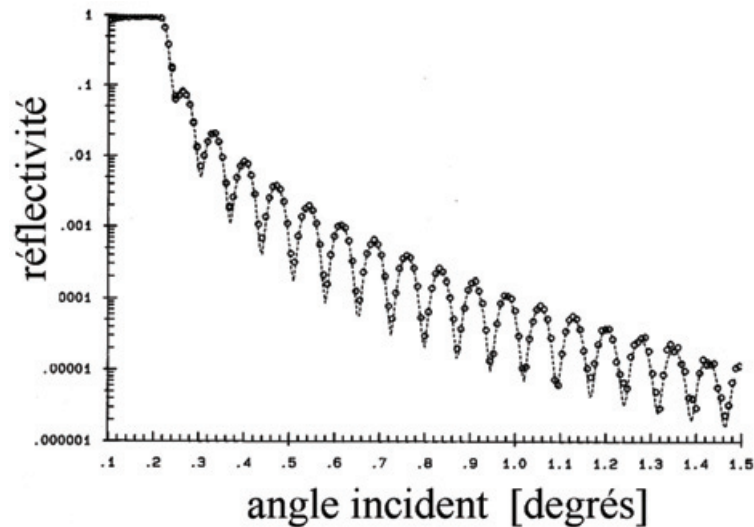


Figure 1. Courbe de réflectivité d'un film de polystyrène deutéré. Les données expérimentales (cercles) et l'ajustement (ligne pointillée) d'un modèle à une couche avec des interfaces rugueuses sont représentés. Le résultat de l'ajustement est : épaisseur du film : $e = 59.1 \pm 0.2$ nm, rugosité des interfaces (le profil a la forme de la fonction d'erreur) : film/air $\sigma_{fa} = 0.6 \pm 0.1$ nm et substrat/film $\sigma_{sf} = 0.4 \pm 0.1$ nm.

Mais la réflectométrie nous permet d'étudier aussi les interfaces entre deux polymères. Dans le schéma de la Figure 2 nous présentons une approche possible pour une telle étude. Comme indiqué par le profil de la densité de la longueur de diffusion (Nb), la deutération d'une couche peut créer un contraste très élevé de Nb (le contraste est défini par la variation de Nb travers l'interface). La réflectivité est dominée par les interfaces au plus grand contraste. Donc, dans un tel système de deux couches, la plupart des neutrons est reflétée par les deux interfaces de la couche deutérée.

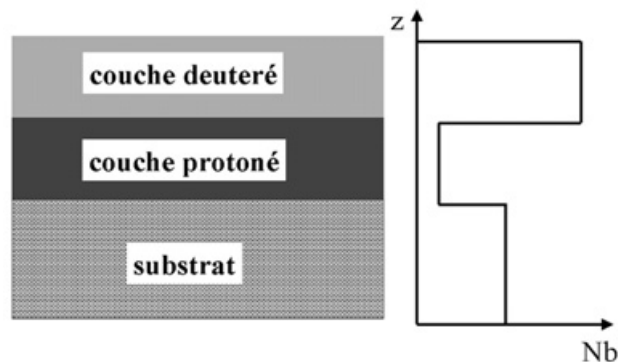


Figure 2. Schéma d'un système de deux couches, l'une est deutérée et l'autre est protonée, sur un substrat comme le verre ou une plaquette de silicium. À droite, nous présentons le profil correspondant de la densité de la longueur de diffusion.

A partir de la Figure 3, on peut conclure que la détection des détails fins dans un profil interfacial demande des courbes à des grands vecteurs de diffusion k . Par exemple, les courbes de réflectivité pour le profil linéaire de 4 nm et la marche à une largeur de 2 nm sont presque identiques jusqu'à $k = 0.6 \text{ nm}^{-1}$. En revanche, ces deux courbes sont fortement différentes de la courbe d'une bicouche avec une interface abrupte. Il est donc nécessaire de faire la distinction entre la forme et la largeur d'un profil interfacial. Cette limite dans la résolution de la forme est importante dans le prochain exemple, l'interdiffusion de polymères.

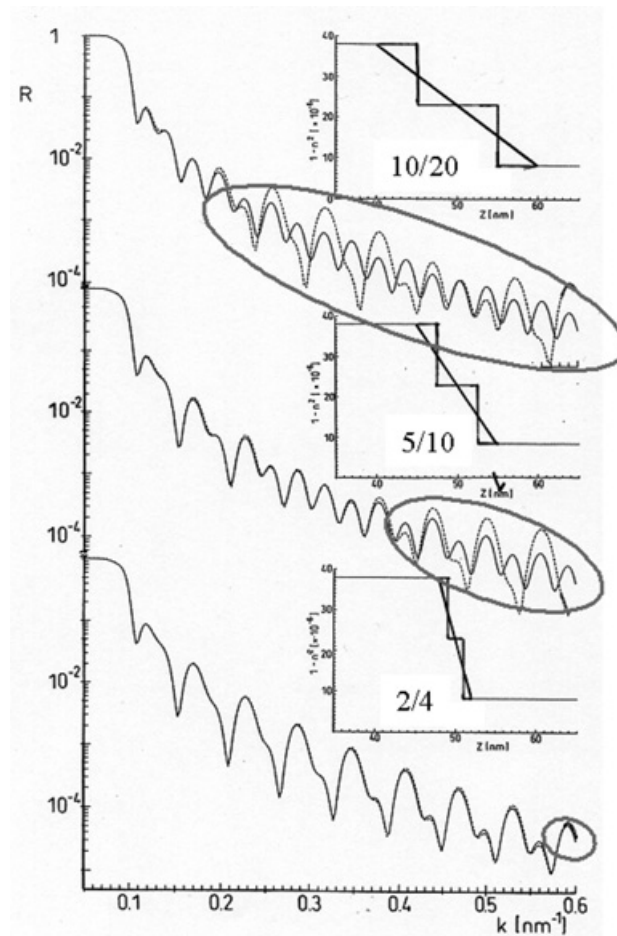


Figure 3. Courbes de réflectivité simulées pour un système de deux couches, 50 nm de polystyrène deutéré sur 50 nm de polystyrène protoné sur du verre. Comme indiqué dans la figure, le profil de l'interface entre les deux couches est représenté par une marche (courbe pointillée) ou par une droite (courbe pleine). Les trois exemples représentent des largeurs de 2 nm/4 nm, 5 nm/10 nm, et 10 nm/20 nm pour le profil de la marche et la droite, respectivement. Les ellipses indiquent les zones dans lesquelles les résultats pour les deux profils sont différents.

2. INTERDIFFUSION DE POLYMÈRES

La réflectométrie des neutrons est une technique particulièrement appropriée pour l'étude de l'évolution d'une interface cachée. L'interdiffusion entre deux polymères miscibles représente un cas typique (Figure 4(a)). Notre exemple se base sur l'interdiffusion entre deux films minces de polystyrène, un

système bien étudié [2-6]. Le contraste entre ces deux films est établi par deutération de la couche supérieure, comme dans notre exemple des Figures 2 et 3. La deutération n'affecte le coefficient d'interdiffusion que dans certaines situations exceptionnelles [7].

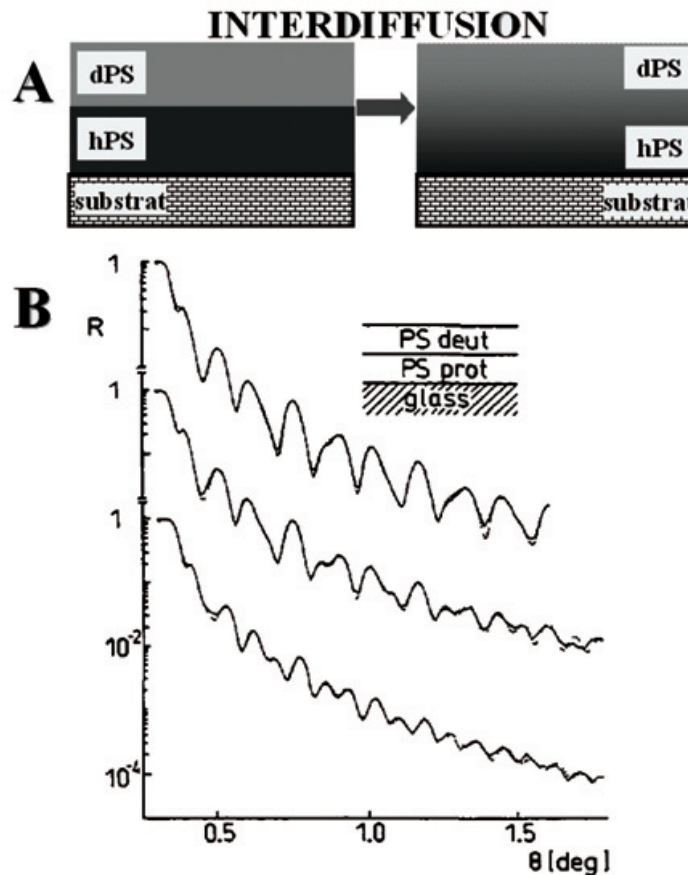


Figure 4. Courbes mesurées de réflectivité de neutrons (traits pleins) pour une bi-couche de polystyrène deutéré (dPS) et protoné (hPS) sur du verre. Les mesures (du haut vers le bas) sont obtenues après un recuit de i) 0 min (échantillon comme préparé), ii) 2 min à 120°C, et iii) 3900 min à 120°C (adapté de la référence [5]).

Les questions importantes qu'on doit se poser concernent la façon d'interdiffusion et la forme résultante du profil interfacial. Le modèle de reptation de P.-G. de Gennes [8,9] prédit que les chaînes traversent l'interface tout d'abord par leurs bouts. Les autres segments suivent plus tard. Par conséquent, le profil initial au départ de l'interdiffusion reflète ce processus par une partie centrale assez abrupte due aux segments centraux des chaînes qui ne peuvent pas tout de suite traverser l'interface. Par contre, les bouts de chaînes peuvent traverser l'interface sans problème. Ils sont responsables de la formation de petites queues du profil avec une portée et une magnitude qui augmentent avec le temps, jusqu'au temps caractéristique du processus, le temps de reptation τ_{rep} . À partir de τ_{rep} le profil est parfaitement décrit par une fonction d'erreur. Les courbes de réflectivité dans la Figure 4(b) nous ont permis de mesurer ce profil, résolu en temps. Même sans analyse détaillée on peut déjà déduire quelques informations de ces courbes. Initialement, avant l'interdiffusion, les interfaces sont raides et la période d'oscillation est déterminée par les interfaces qui réfléchissent le plus. Ce sont l'interface air-dPS et l'interface dPS-hPS. La période des oscillations est relativement large. Comme indiqué dans le schéma de la

Figure 4(a), suite à l'interdiffusion le profil de l'interface DPS-hPS devient très diffus et ne refléchet plus beaucoup les neutrons. Par conséquent, la période des oscillations décroît parce qu'elle est déterminée par la distance entre l'interface air-dPS et l'interface hPS-substrat. L'ajustement (indiqué par des lignes pointillées dans la Figure 4(b)) d'un profil, qui se base sur le processus de reptation, nous a renseigné avec une haute précision sur le mouvement des polymères à travers l'interface. Les résultats détaillés se trouvent dans la référence [5].

3. PÉNÉTRATION DES CHAÎNES GREFFÉES DE POLYMÈRES DANS UN RÉSEAU DE POLYMÈRES

Notre prochain exemple de la grande sensibilité de la réflectométrie des neutrons se base sur la description du profil interfacial entre une brosse de polymère (chaînes greffées au substrat) et un réseau du même polymère, un sujet qui a beaucoup d'importance dans le domaine de l'adhésion [10]. Ici, on considère le suivi en temps de la pénétration des chaînes greffées de polystyrène deutéré dans un réseau de polystyrène [11]. Par rapport à l'interdiffusion entre chaînes libres, deux contraintes stériques sont à considérer. Les chaînes qui pénètrent le réseau sont fixées chimiquement par un bout au substrat et les chaînes du réseau sont réticulées ce qui limite leurs mouvements. Les questions auxquelles la réflectométrie des neutrons nous aide à répondre concernent les conformations des chaînes greffées, la profondeur et la cinétique de leur pénétration. Le processus est présenté schématiquement dans la Figure 5. Une série de données typiques et leurs meilleurs ajustements dans la Figure 6(a).

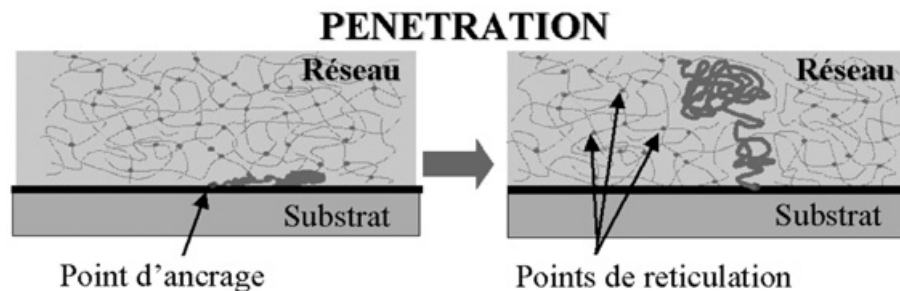


Figure 5. Schéma représentant la pénétration d'une chaîne greffée dans un réseau du même polymère.

Les contraintes imposées par le greffage à un substrat ralentissent la vitesse d'interpénétration des polymères de la brosse dans le réseau. Ce fait a été démontré par la largeur de l'interface qui augmente progressivement plus lentement, avec une loi logarithmique. Les fractions volumiques de la brosse en fonction de la profondeur de pénétration et la largeur de l'interface en fonction du temps de recuit sont présentées respectivement dans la Figure 6(b) et C. Ces résultats sont en accord avec la théorie qui décrit cet effet.

4. LA CINÉTIQUE DE GREFFAGE DE POLYMÈRES : FORMATION D'UNE BROSSE DE POLYMÈRES

Une autre question importante de la physique de polymères concerne la cinétique de la formation d'une couche de chaînes greffées, c'est-à-dire d'une brosse. La fonctionnalisation d'un bout des chaînes par un groupe réactif permet d'ancrer les chaînes chimiquement à un substrat. Mais, dès que le nombre de chaînes ancrées par unité de la surface (la densité de greffage) s'élève au-dessus d'une valeur où les chaînes commencent à se recouvrir, les chaînes vont s'étirer en direction perpendiculaire au substrat et perdent leur entropie configurationnelle. Par conséquence, l'intégration et le greffage de chaînes supplémentaires devient plus difficile et le nombre de chaînes greffées augmente plus lentement.

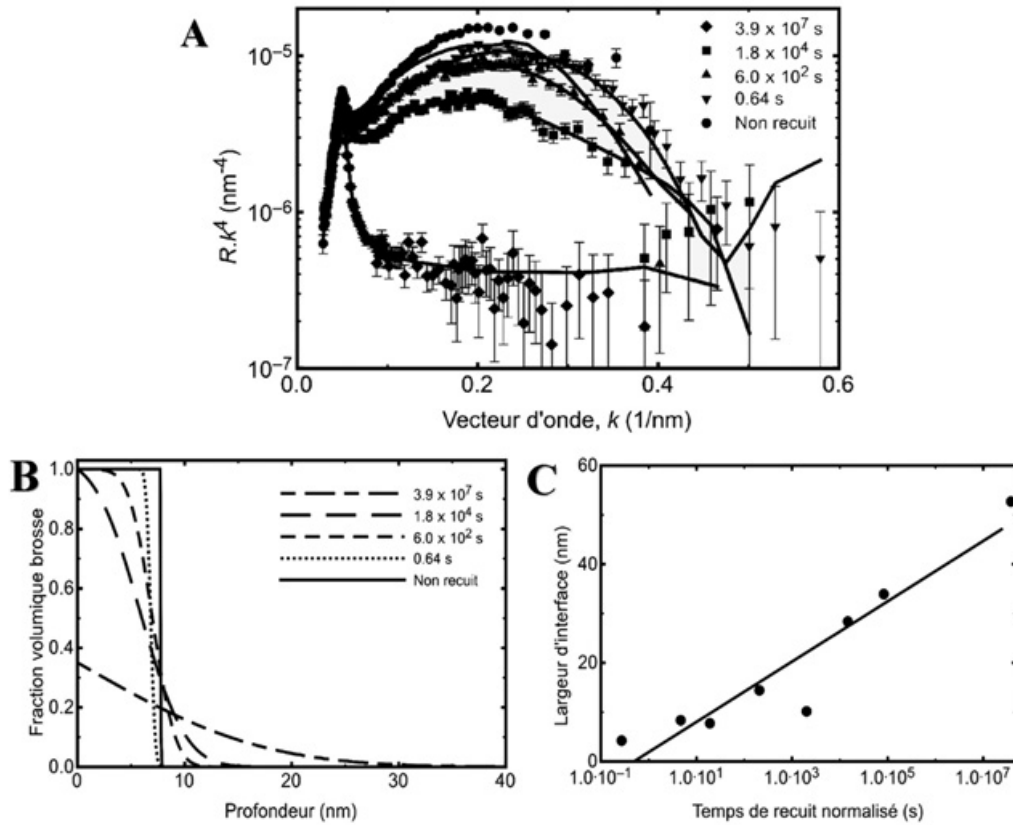


Figure 6. (a) Réflectivité, R , mesurée (points) et les meilleurs ajustements (lignes) pour une brosse de polystyrène (longueur de ces chaînes : d'environ 1000 monomères, densité de greffage : 0.034 chaînes/ nm^2) dans un réseau de polystyrène caractérisé par une distance de 45 monomères entre les points de réticulation). Les courbes sont mesurées après un recuit progressivement plus long comme indiqué dans la figure. Notez que les données et les ajustements sont présentés dans la forme $R.k^4$ (la forme de Porod), qui nous permet d'apprécier mieux la qualité des ajustements par rapport aux données.

(b) Fractions volumiques de la brosse en fonction du profondeur de pénétration dans le réseau (en effet, ces fractions volumiques sont les profils de la densité des chaînes greffées, exprimés par la longueur de diffusion) qui sont obtenues à partir des courbes présentées dans la Figure 6(a). Les temps de recuit indiqués dans la figure sont normalisés à une température de référence de 150°C .

(c) Largeur de l'interface brosse-réseau en fonction du temps de recuit normalisé. La brosse est caractérisée par une longueur de chaînes d'environ 1000 monomères et une densité de greffage de 0.034 chaînes/ nm^2 , le réseau de polystyrène est caractérisé par une distance de 92 monomères entre les points de réticulation. La ligne droite représente l'ajustement d'une loi logarithmique. Ces résultats sont expliqués en détails et les figures originales se trouvent dans la référence [11].

La réflectométrie de neutrons est parfaitement capable de suivre le processus de greffage à partir d'un mélange de polymères fonctionnels et non-fonctionnels comme nous le montrons dans la Figure 7 pour un système de polystyrène [12]. Au-dessus de la température de la transition vitreuse, les chaînes fonctionnelles s'attachent progressivement au substrat. En fait, au début du processus, les chaînes se trouvent dans une conformation qu'on appelle « champignon », parce que les polymères peuvent maximiser leur entropie avec une conformation de marche aléatoire. Quand la densité de polymères greffés près de la surface augmente et la fraction volumique approche une valeur de 100%, il n'est plus possible pour les polymères de s'organiser avec une marche aléatoire et, en fonction du temps, une brosse se forme caractérisée par son épaisseur (l'étirement de chaînes cause une augmentation de l'épaisseur de la brosse).

La deutération sélective des chaînes non-fonctionnelles nous permet de créer un contraste entre la brosse et les chaînes non-greffées. La technique de réflexion des neutrons est non destructive, donc, en utilisant le même échantillon après des recuits successifs on peut directement comparer les courbes de

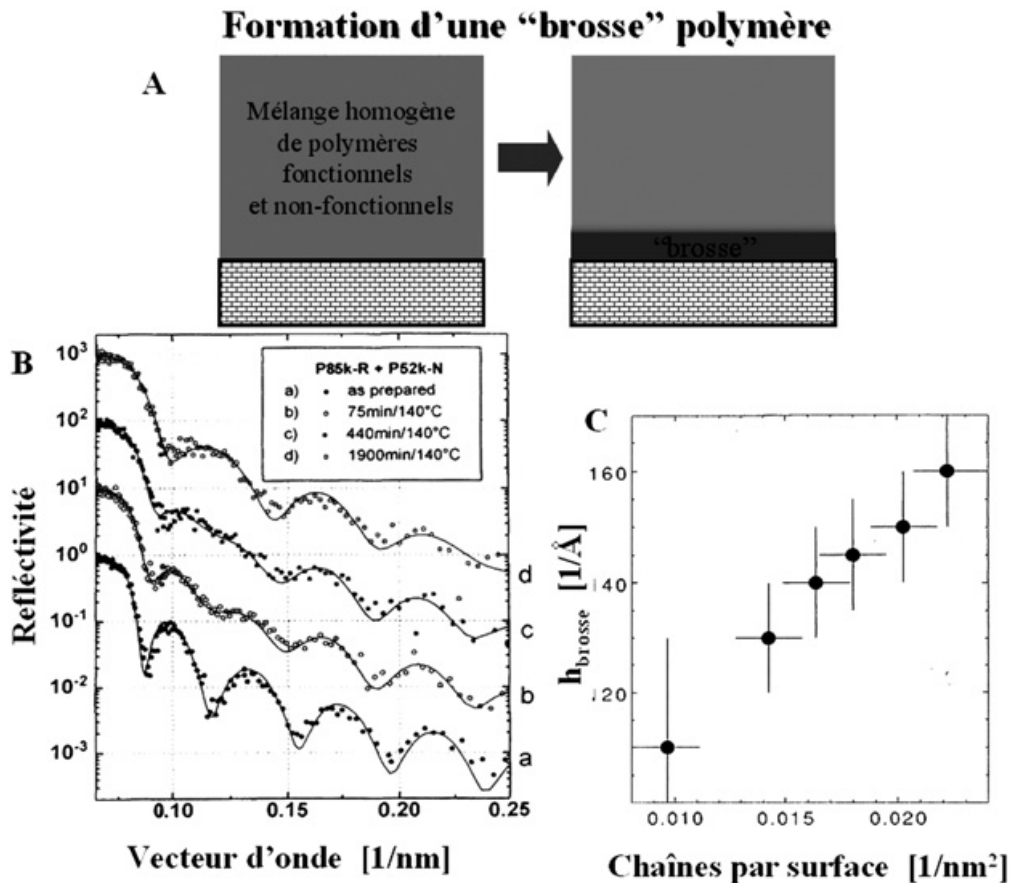


Figure 7. (a) Schéma représentant la formation d'une brosse. (b) Réflectivité de neutrons en fonction du vecteur de diffusion k pour un film de 69.5 nm en épaisseur qui contient 40% polystyrène fonctionnel protoné ($M_w = 85$ kDa) et 60% polystyrène non-fonctionnel deutéré ($M_w = 52$ kDa) sur un substrat de silicium. Le temps de recuit à 140°C pour les courbes a)-d) sont indiqués dans la figure. Les lignes en trait plein représentent les meilleurs ajustements d'un modèle à deux couches. (c) Epaisseur de la brosse (h_{brosse}) en fonction du nombre des chaînes greffées par unité de surface.

réflectivité. Toutes les variations entre des courbes successives sont liées à la formation de la brosse. Une couche protonée réfléchit beaucoup moins les neutrons par rapport à une couche deutérée. Donc, la formation d'une brosse conduit à une réduction de l'épaisseur de la couche majoritairement deutérée, qui est directement démontrée, même sans analyse détaillée, par l'augmentation de la période des oscillations entre les courbes a) et d) dans la Figure 7(b). L'ajustement des courbes basé sur un modèle à deux couches permet une quantification des paramètres de la brosse (Figure 7(c)).

L'interface entre une brosse bi-modale et un fondu protoné de polymère nous permet de démontrer la puissance et la résolution de la réflectométrie de neutrons. La Figure 8(a) montre le changement d'une courbe de réflectivité d'une brosse bi-modale dite « sèche » (à l'air, sans contact avec d'autres polymères ou un solvant, son épaisseur est 7.0 ± 0.1 nm) qui contient beaucoup de chaînes courtes et quelques

chaînes longues. Après dépôt d'un film du même polymère, il y a interpénétration entre chaînes libres et chaînes longues greffées. La brosse est mouillée et son épaisseur décroît légèrement (dans la Figure 8(a), le minimum de l'oscillation se déplace vers un vecteur d'onde k plus grand) parce que les chaînes longues « se cachent » dans le fond de la couche au-dessus. C'est pourquoi un modèle à deux couches ne suffit plus. Une couche supplémentaire entre la brosse de chaînes courtes et le film de chaînes libres est nécessaire. Dans les profils de la Figure 8(b), la différence entre la courbe en trait gras et la courbe en trait pointillé représente ces chaînes longues. La différence entre la courbe en trait plein et la courbe en trait pointillé traduit la pénétration très limitée de chaînes libres dans la brosse. Après lavage de l'échantillon dans un bon solvant, la couche de départ de 7.0 ± 0.1 nm est récupérée.

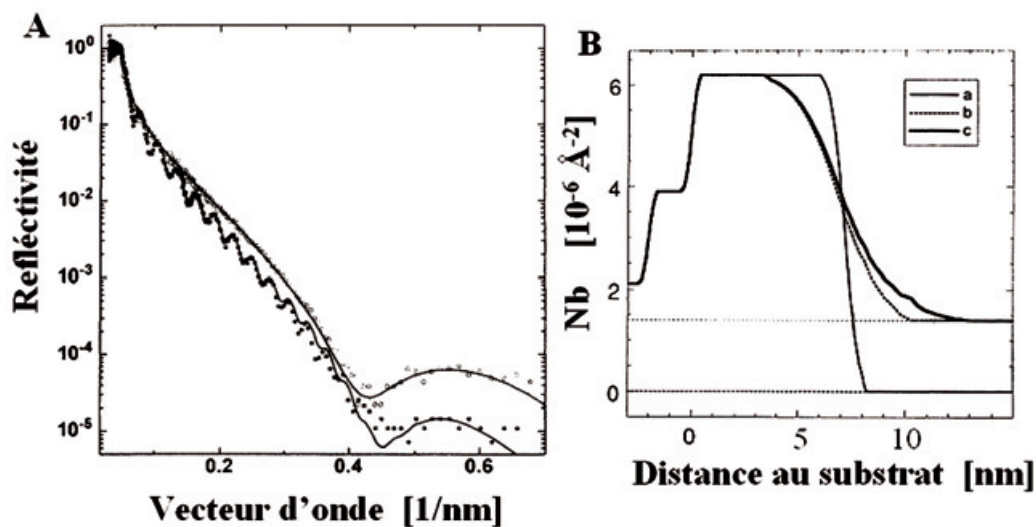


Figure 8. (a) Réflectivité de neutrons en fonction du vecteur de diffusion k pour i) une brosse bi-modale (cercles vides) qui contient des chaînes courtes et longues (40% polystyrène fonctionnel deutéré ($M_w = 9.3$ kDa et 43.5 kDa, respectivement)) sur un substrat de silicium et ii) la même brosse recouverte d'un film de 102 nm de chaînes longues ($M_w = 43.5$ kDa) après un recuit de 20 min à 160°C (carrés pleins). Les lignes en trait plein représentent les meilleurs ajustements d'un modèle à deux et trois couches pour i) et ii), respectivement. Les profils correspondants sont présentés dans la partie B.

5. L'ENRICHISSEMENT DE POLYMÈRES EN SURFACE

Jusqu'à ici, nous avons discuté quelques problèmes qui concernent les interfaces entre deux couches de polymères. Pour le dernier exemple de cette article, nous considérons la surface d'un mélange binaire de polymère [13]. Quand deux composants miscibles sont mélangés, le composant avec l'énergie de surface la plus basse va avoir la tendance à s'enrichir à la surface (voir le schéma de la Figure 9(a)). Ce phénomène existe pour tous les mélanges, mais pour les polymères il est intéressant parce que, par rapport aux petites molécules, les couches de surface sont plus épaisses.

La forme du profil à la surface peut être contrôlée par les paramètres comme les poids moléculaires de composants et la température de recuit. On peut même inverser le polymère qui va à la surface si on choisit correctement les poids moléculaires [14]. L'épaisseur de la couche de surface et la quantité à la surface du polymère qui préfère la surface sont contrôlées par des paramètres comme les poids moléculaires, la température et la fraction volumique du polymère qui ségrège vers la surface. La plupart des mélanges de polymères n'est pas miscible. Mais, pour les mélanges isotopiques, ils sont miscibles à des températures hautes et/ou pour des poids moléculaires faibles. La théorie qui décrit ce qui se passe

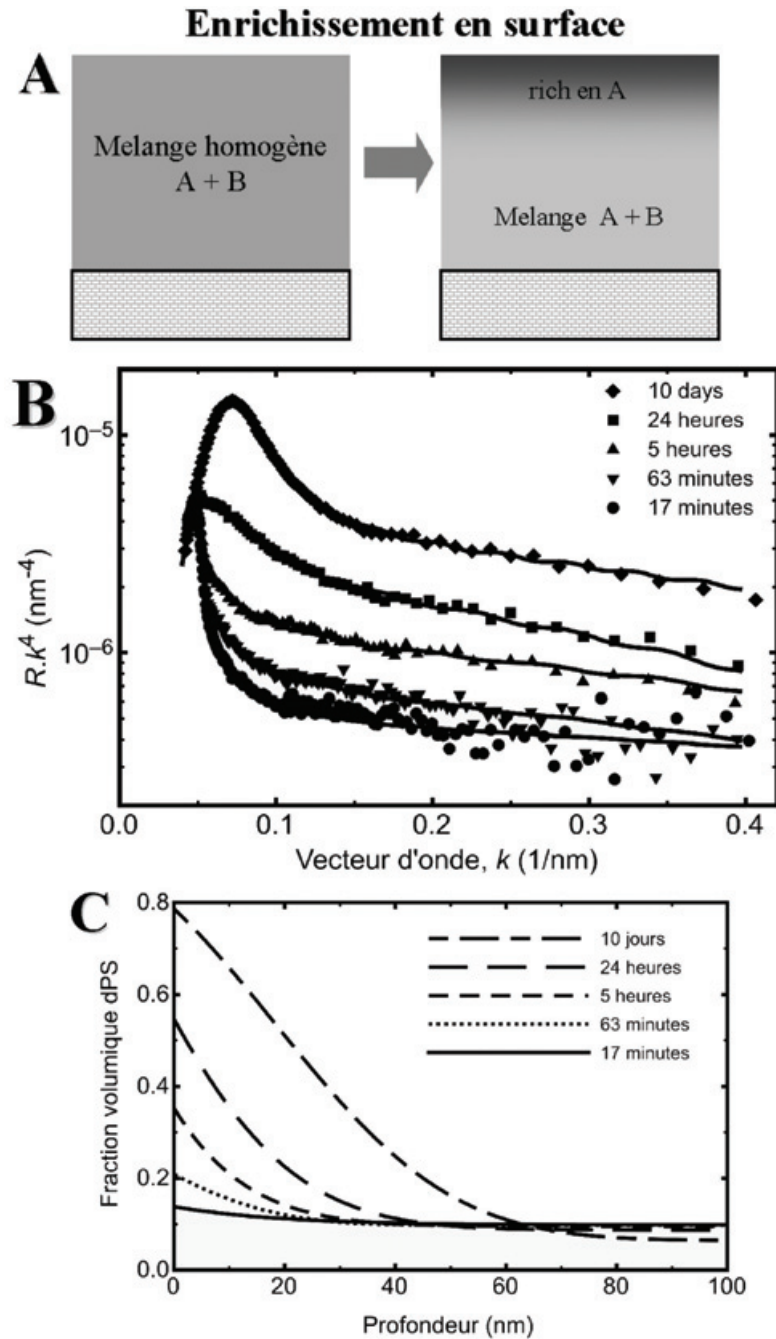


Figure 9. (a) Schéma représentant l'enrichissement du polymère A à la surface d'un film d'un mélange A+B. (b) Données expérimentales et meilleurs ajustements pour un mélange de polystyrènes deutéré et non deutéré (les poids moléculaires des deux composants sont 1.95×10^6 correspondant à une taille des chaînes élevée-rayon de giration de 36 nm). La fraction volumique du polystyrène deutéré (dPS) dans le mélange homogène est $\Phi_\infty = 0.10$ et la température de recuit est 457 K. (c) Fraction volumique de dPS en fonction de la profondeur déduite des meilleurs ajustements de la Figure 9(b).

dans la région miscible du diagramme de phases [15] a été démontrée par les expériences de faisceaux d'ions [16] et ses limites étaient testées par la réflectivité de neutrons [17]. Dans la Figure 9(b) nous présentons les données de la réflectivité de neutrons et les meilleurs ajustements pour un mélange de polystyrènes deutéré et protoné, qui est étudié très proche à la transition de séparation de phases [18]. Dans ce cas-ci, il y a un grand enrichissement à la surface du polystyrène deutéré et la couche à la surface est convenablement épaisse (en partie, le poids moléculaire élevé du polymère est responsable de cette épaisseur importante). En fait, précisément à la température de transition entre une phase mélangée d'une façon homogène et deux phases, en ignorant les effets du bruit thermique ou la conservation de masse, la couche doit être infinie. Malheureusement, si les couches à la surface sont trop grandes, il n'est plus facile de les étudier avec la réflexion de neutrons parce qu'il nous faut un vecteur d'onde trop petit pour être mesurable, inférieur à la valeur critique pour la réflexion totale. Dans ce cas-ci [19], on peut utiliser les techniques de faisceaux d'ions [20] complémentaires [21,22] à la réflexion de neutrons.

6. CONCLUSIONS

Le but de cette petite revue sur les avantages de la réflectométrie pour l'étude des polymères en couches minces est de faire comprendre que cette technique nous offre la capacité de mesurer les profils interfaciaux et en surface avec une résolution qui est de l'ordre d'un nanomètre. La possibilité de la deutération pour la création d'un contraste représente un grand avantage qui n'existe pas pour la réflexion des rayons-X. Nous voulons terminer en soulignant que les applications de cette technique aux polymères ne sont pas limitées aux problèmes décrits ci-dessus. Plusieurs autres problèmes pourront être étudiés. Par exemple, des études sur l'adsorption de polymères [23,24] ou le greffage [24] à une surface à partir d'une solution. (Évidemment, il y en a beaucoup plus que ces deux références.) Un aspect qui peut occuper la communauté des « neutronauts » dans les prochaines années est la réflexion non spéculaire, qui nous permet d'étudier les interfaces dans trois dimensions. Les premières études concernent le démouillage des bicouches de polymères [25].

Remerciements

Nous remercions nos collègues, trop nombreux pour être nommés tous ici, pour l'aide apportée aux mesures de la réflectivité. Nous sommes aussi très reconnaissants du soutien financier de la Commission Européenne à travers les 'Actions Marie-Curie' : contrat MRTN-CT-2004-504052 [POLYFILM].

Références

- [1] Bucknall, D. G., « Influence of interfaces on thin polymer film behaviour » *Prog. Mat. Sci.* **49** 713–786 (2004).
- [2] Karim, A., Mansour, A., Felcher, G. P., Russell T. P., « Short-time relaxation at polymeric interfaces » *Phys. Rev. B* **42** 6846–6849 (1990).
- [3] Russell, T. P., « On the reflectivity of polymers : Neutrons and X-rays » *Physica B* **221** 267–283 (1996).
- [4] Russell, T. P., « X-ray and neutron reflectivity for the investigation of polymers » *Mat. Sci. Rep.* **5** 171–271 (1990).
- [5] Reiter, G., Steiner U., « Measurements of polymer diffusion over small distances : A check of reptation arguments » *J. Phys. II France* **1** 659–671 (1991).
- [6] Sivaniah, E., Jones, R. A. L., Sferazza M., « Early stages of polymer interdiffusion » *Phys. Rev. E* **67** 052801 (2003).
- [7] Green, P. F., Doyle B. L., « Isotope Effects on interdiffusion in blends of normal and deuterated polymers » *Phys. Rev. Lett.* **57** 2407–2410 (1986).

- [8] de Gennes, P.-G., « *Scaling Concepts in Polymer Physics* » (Cornell University Press, Ithaca, 1979).
- [9] Doi, M., Edwards S. F., « *The Theory of Polymer Dynamics* » (Oxford University Press, Oxford, 1988).
- [10] Léger, L., Raphaël, E., Hervet H., « Surface-anchored polymer chains : Their role in adhesion and friction » *Adv. Polym. Sci.* **138** 185–225 (1999).
- [11] Geoghegan, M., Clarke, C. J., Boué, F., Menelle, A., Russ, T., Bucknall, D. G., « The kinetics of penetration of grafted polymers into a network » *Macromolecules* **32** 5106–5114 (1999).
- [12] Reiter, G., Auroy, P., Auvray L., « Instabilities of thin polymer films on layers of chemically identical grafted molecules » *Macromolecules* **29** 2150–2157 (1996).
- [13] Geoghegan, M., Krausch, G., « Wetting at polymer surfaces and interfaces » *Prog. Polym. Sci.* **28** 261–302 (2003).
- [14] Hariharan, A., Kumar, S. K., Russell, T. P., « Reversal of the isotope effect in the surface behavior of binary polymer blends » *J. Chem. Phys.* **98** 4163–4173 (1993).
- [15] Schmidt, I., Binder, K., « Model calculations for wetting transitions in polymer mixtures » *J. Phys. France* **46** 1631–1644 (1985).
- [16] Jones, R. A. L., Kramer, E. J., Rafailovich, M. H., Sokolov, J., Schwarz, S. A., « Surface enrichment in an isotopic polymer blend film » *Phys. Rev. Lett.* **62** 280–283 (1989).
- [17] Jones, R. A. L., Norton, L. J., Kramer, E. J., Composto, R. J., Stein, R. S., Russell, T. P., Mansour, A., Karim, A., Felcher, G. P., Rafailovich, M. H., Sokolov, J., Zhao, X., Schwarz, S. A., « The form of the enriched surface layer in polymer blends » *Europhys. Lett.* **12** 41–46 (1990).
- [18] Geoghegan, M., Nicolai, T., Penfold, J., Jones R. A. L., « Kinetics of surface segregation and the approach to wetting in an isotopic polymer blend » *Macromolecules* **30** 4220–4227 (1990).
- [19] Geoghegan, M., Jones, R. A. L., Sivia, D. S., Penfold, J., Clough, A. S., « Experimental study of surface segregation and wetting in films of a partially miscible polymer blend » *Phys. Rev. E* **53** 825–837 (1996).
- [20] Geoghegan, M., « MeV ion beam profiling of polymer surfaces and interfaces » dans *Polymer Surfaces and Interfaces III* édité par Richards, R. W., Peace, S. K., (Wiley, Chichester, 1999) pp 43–73.
- [21] Geoghegan, M., Jones, R. A. L., Clough, A. S., Penfold, J., « The morphology of as-cast films of a polymer blend : dependence on molecular weight » *J. Polym. Sci. : B: Polym. Phys.* **33** 1307–1311 (1995).
- [22] Geoghegan, M., Jones, R. A. L., Payne, R. S., Sakellariou, P., Clough, A. S., Penfold, J., « Lamellar structure in a thin polymer blend film » *Polymer* **35** 2019–2027 (1994).
- [23] Field, J. B., Toprakcioglu, C., Dai, L., Hadziioannou, G., Smith, G., Hamilton W., « Neutron reflectivity study of end-adsorbed diblock copolymers : cross-over from mushrooms to brushes » *J. Phys. II France* **2** 2221–2235 (1992).
- [24] Marzolin, C., Auroy, P., Deruelle, M., Folkers, J. P., Léger, L., Menelle A., « Neutron reflectometry study of the segment-density profiles in end-grafted and irreversibly adsorbed layers of polymer in good solvents » *Macromolecules* **34** 8694–8700 (2001).
- [25] Sferrazza, M., Heppenstall-Butler, M., Cubitt, R., Bucknall, D. G., Webster, J., Jones, R. A. L., « Interfacial instability driven by dispersive forces : The early stages of spinodal dewetting of a thin polymer film on a polymer substrate » *Phys. Rev. Lett.* **81** 5173–5176 (1998).