Composites copolymères-nanoparticules : I. Période lamellaire dans le régime des “petites nanoparticules”

B. Hamdoun, D. Ausserré, V. Cabuil, S. Joly

► To cite this version:

B. Hamdoun, D. Ausserré, V. Cabuil, S. Joly. Composites copolymères-nanoparticules : I. Période lamellaire dans le régime des “petites nanoparticules”. Journal de Physique II, 1996, 6 (4), pp.503-510. 10.1051/jp2:1996194 . jpa-00248312

HAL Id: jpa-00248312

<https://hal.science/jpa-00248312>

Submitted on 1 Jan 1996

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Composites copolymères-nanoparticules : I. Période lamellaire dans le régime des “petites nanoparticules”

B. Hamdoun ⁽¹⁾, D. Ausserré ^(1,*), V. Cabuil ⁽²⁾ et S. Joly ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (**), Université du Maine, BP 535, 72017 Le Mans Cedex, France

⁽²⁾ Laboratoire de Physico-chimie Inorganique, Université P. & M. Curie, Tour 54, 75252 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 23 mai 1995, révisé le 18 septembre 1995, accepté le 9 janvier 1996)

PACS.05.90.+m – Other topics in statistical physics and thermodynamics
PACS.81.20.-n – Methods of materials synthesis and materials processing
PACS.61.25.-f – Studies of specific liquid structures

Résumé. — Une étude expérimentale nous montre que dans les nouveaux matériaux composites élaborés récemment à partir de copolymères diblocs lamellaires et de ferrofluides, la période lamellaire L varie avec la fraction volumique de nanoparticules d'une façon à peu près bien décrite par une loi $L = L_0 (1 + \Phi/3)$, où $L_0 = L(\Phi = 0)$, alors qu'on attendait plutôt $L = L_0(1 + \Phi)$. Sachant les nanoparticules localisées dans l'une des deux espèces du copolymère, nous montrons comment ces deux lois s'obtiennent théoriquement à partir de deux hypothèses fortes très différentes sur la distribution des particules à l'intérieur des domaines hôtes. Celle qui conduit à des prédictions infirmées par l'expérience est finalement écartée.

Abstract. — In the new composite materials made of lamellar diblock copolymer and ferrofluids, the lamellar period L is experimentally shown to depend on the volume fraction Φ of nanoparticles according to: $L = L_0 (1 + \Phi/3)$, where $L_0 = L(\Phi = 0)$, while $L = L_0(1 + \Phi)$ was rather expected. Knowing that the particles are exclusively located into one of the two polymeric components, we show that these two laws can be established in a simple way from two different assumptions about the spatial distribution of nanoparticles in the host layers. The hypothesis of particles confined in the center of the layers is finally rejected.

Introduction

Les copolymères diblocs symétriques A-B sont des macromolécules composées de deux polymères A et B attachés l'un à l'autre à leur extrémité par une liaison covalente. Les deux blocs A et B sont incompatibles pour une température T comprise entre la plus grande de leurs deux températures de transition vitreuse, T_g , et leur température de microséparation de phase, T_{od} . Une démixion locale conduit alors à la formation de microdomaines ou “microphases” respectivement riches en A et en B.

(*) Auteur auquel doit être adressé la correspondance
(**) URA CNRS N° 807

Plusieurs types de structures différenciées par la forme géométrique des microdomaines et par leur organisation ont été observées expérimentalement [1–3]. Elles sont déterminées par la composition f du copolymère, définie par [4]:

$$f = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad (1)$$

où N_A et N_B désignent le nombre de monomères dans chaque chaîne. On pose :

$$N = N_A + N_B \quad (2)$$

Dans le cas où $N_A = N_B$, on parle d'un dibloc symétrique. La structure est alors lamellaire, formée d'un empilement A-BB-AA-BB-A etc.. caractérisé par la période L du motif ABBA. En particulier, les films minces de copolymères symétriques déposés sur un substrat solide y forment spontanément, à l'état liquide, un dépôt multicouche. Son épaisseur est quantifiée et sa surface libre présente des reliefs caractéristiques dont l'amplitude est L et vaut typiquement quelques dizaines de nanomètres.

C'est aussi sous forme de films minces qu'ont été élaborés récemment des matériaux composites à base de copolymères diblocs symétriques A-B et de nanoparticules ferrofluides recouvertes d'une couche greffée de polymère A [5, 6]. Cette géométrie permet d'apprécier très rapidement la stabilité thermodynamique du composite. Pour des nanoparticules d'une taille moyenne de 3.5 nm, les mélanges restent stables jusqu'à des fractions volumiques de nanoparticules de l'ordre de 25%. Des observations en TEM ont montré que les particules s'y retrouvent presque exclusivement dans les lamelles A. Leur distribution est donc une fonction périodique de la distance au solide. Nous nous intéressons ici à une toute autre échelle puisque nous examinons leur distribution au sein même des lamelles, donc à l'intérieur de chaque période. Les observations de la référence [6] n'atteignent pas une résolution suffisante pour observer les nanoparticules individuellement. Elles permettent cependant d'écarter l'hypothèse d'une distribution très étroite au centre des domaines A. Nous exposons maintenant les arguments qui conduisent pourtant assez naturellement à cette hypothèse, et leurs conséquences quant à l'estimation de la période lamellaire du composite. En parallèle, nous proposons une hypothèse concurrente et nous examinons aussi ses conséquences. La confrontation avec l'expérience nous conduira finalement à préférer la seconde.

1. Théorie

Rappelons tout d'abord la structure moléculaire d'un copolymère lamellaire pur, représentée sur la Figure 1. Nous en profiterons pour préciser nos notations et notre vocabulaire. L'empilement est formé de monocouches A-B d'épaisseur l chacune, une à l'endroit, une à l'envers. Donc :

$$l \equiv \frac{L}{2} \quad (3)$$

La conservation du volume impose:

$$l = \frac{aR_0^2}{\Sigma_C} \quad (4)$$

où Σ_C est l'aire par molécule dans l'interface AB, a^3 le volume d'un monomère, et :

$$R_0 = N^{1/2}a \quad (5)$$

est la taille d'une chaîne A-B idéale.

Fig. 1. — Structure lamellaire d'un copolymère dibloc A-B.

[Lamellar structure of a pure diblock copolymer A-B.]

Comme la surface Σ_C est commune aux deux séquences, on a de même:

$$l_i = \frac{aR_i^2}{\Sigma_C} \quad (i = A, B) \quad (6)$$

avec:

$$R_i^2 = N_i a^2 \quad (i = A, B), \quad (7)$$

soit:

$$R_A^2 = f R_0^2 \quad (8)$$

$$R_B^2 = (1 - f) R_0^2 \quad (9)$$

Chaque monocouche se compose donc d'un domaine A, d'épaisseur:

$$l_A = f l \quad (10)$$

et d'un domaine B, d'épaisseur:

$$l_B = (1 - f) l \quad (11)$$

L'énergie libre par chaîne du matériau s'écrit traditionnellement:

$$F_C = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left(\frac{l}{R_0} \right)^2 + \gamma_{AB} \Sigma_C \quad (12)$$

ce qui suppose une ségrégation forte entre les deux espèces. Cette énergie est minimum pour $l = l_0$, $\Sigma = \Sigma_{C0}$.

Le premier terme de l'expression (12) s'oppose à l'étirement des chaînes et le second au contraire le favorise. Les deux sont liés par la conservation (4) du volume.

Nous réécrivons (12) en séparant les énergies élastiques des deux constituants:

$$F_C = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left(\left(\frac{l_A}{R_A} \right)^2 + \left(\frac{l_B}{R_B} \right)^2 \right) + \gamma_{AB} \Sigma_C \quad (13)$$

Fig. 2. — Représentation schématique de la distribution des nanoparticules au sein des lamelles suivant les hypothèses (a) (Fig. 2a) et (b) (Fig. 2b) : hypothèse (a) : les nanoparticules sont confinées au centre des lamelles ; hypothèse (b) : les nanoparticules sont réparties de façon homogène dans les couches A.

[Schematic distribution of nanoparticles in lamellar domains according to hypothesis (a) (Fig. 2a) and (b) (Fig. 2b): hypothesis (a): nanoparticles are confined in the middle of the lamellae; hypothesis (b): nanoparticles are homogeneously distributed in the host lamellar domains.]

Les relations (8), (9) et (10), (11) nous montrent que l'expression (13) se réduit bien à (12), que la chaîne soit ou non symétrique. L'épaisseur optimale l_0 est donc indépendante de f .

Introduisons maintenant une fraction volumique Φ de nanoparticules dans le copolymère, et supposons qu'elles se localisent exclusivement dans les lamelles A. Leur fraction volumique y est:

$$\Phi/A = \frac{\Phi}{\Phi + f(1 - \Phi)} \quad (14)$$

Elle devient $2\Phi/(1 + \Phi)$ dans le cas symétrique.

Il sera aussi utile de compter par chaîne le volume $V_{NC}(\Phi)$ occupé par les nanoparticules. Il vaut dans tous les cas:

$$V_{NC} = \frac{\Phi}{1 - \Phi} N a^3 \quad (15)$$

Cet excès de volume par chaîne affecte l'énergie F_C de façon très différente selon la localisation des nanoparticules à l'intérieur des domaines A. Cette affirmation est illustrée sur les deux exemples extrêmes de la figure 2. Dans le premier (Fig. 2a), les particules se concentrent au milieu de la lamelle, y occupant le volume laissé entre les deux monocouches qui s'éloignent l'une de l'autre sans modification des configurations de chaînes. Dans le second (Fig. 2b), les nanoparticules se répartissent de façon homogène dans la lamelle. Leur volume y est pris sur l'espace normalement occupé par le polymère A, qui doit donc s'étirer davantage.

La première hypothèse est très "naturelle" dans le sens où nous avons pris l'habitude de considérer les comportements des copolymères ordonnés comme exclusivement gouvernés par les deux contributions qui figurent dans l'expression (12), si bien que tous nos raisonnements sur ces systèmes cherchent à les minimiser, et qu'elles peuvent dans certains cas nous aveugler. Notre hypothèse par exemple ignore l'entropie de translation des particules.

La seconde hypothèse correspond au contraire au cas où elle domine les autres termes dans l'énergie libre du système. On peut raisonnablement penser que la prise en compte de toutes

les contributions conduira à un profil de concentration mou, avec un maximum au centre du domaine. Nous ne tenterons pas ce calcul, préférant examiner ici les implications de nos deux hypothèses extrêmes sur la variation de L avec ϕ .

Dans la première, l'intercalation des nanoparticules entre les monocouches A-B intactes transforme le volume par chaîne Na^3 en un volume $Na^3 + V_{NC}$. La surface par tête Σ_{Co} restant constante, l'épaisseur lamellaire devient :

$$L'(\Phi) = 2 \left(l_A + l_B + \frac{V_{NC}}{\Sigma_C} \right) = L \left(\frac{1}{1 - \Phi} \right) \quad (16)$$

Au premier ordre en ϕ , elle s'écrit :

$$L'(\Phi) \approx L(1 + \Phi) \quad (17)$$

Dans la seconde hypothèse, l'étirement supplémentaire $\Delta l_A(\Phi) = l'_A(\Phi) - l_A$ induit sur les chaînes A par la présence des nanoparticules peut être en partie relaxé par une augmentation de la surface par tête Σ_C qui s'accompagne d'une réduction de l'épaisseur l_B en vertu de la relation (6). L'indice 1 est affecté aux valeurs de l_B , Σ_C , L , etc .. qui correspondent à ce nouvel équilibre. Ce sont des fonctions de Φ .

La demi-période lamellaire devient :

$$l'(\Phi) = l((1 + \beta(\Phi))) \quad (18)$$

avec:

$$\beta(\Phi) = \frac{V_{NC}}{aR_0^2} \quad (19)$$

et toujours $l = aR_0^2/\Sigma_C$.

Elle se partage en :

$$l'_A = l_A \left(1 + \frac{\beta(\Phi)}{f} \right) \quad (20)$$

et :

$$l'_B = l_B \quad (21)$$

Il faut maintenant minimiser F'_C qui s'obtient en remplaçant l_A par l'_A dans l'expression (13). Utilisant la relation (16), on obtient :

$$F'_C = \frac{3}{2} \alpha k_B T g(f, \Phi) \left(\frac{l}{R_0} \right)^2 + \gamma_{AB} \frac{aR_0^2}{l} \quad (22)$$

avec

$$g(f, \Phi) = \frac{f + (1 - f)\Phi^2}{f(1 - \Phi)^2} \quad (23)$$

d'où on tire immédiatement :

$$l_1 = l_0 [g(f, \Phi)]^{-1/3}$$

et :

$$l'_1 = l_0 [1 + \beta(\Phi)] [g(f, \Phi)]^{-1/3} \quad (24)$$

Soit, compte tenu de (15) :

$$l'_1 = l_0 \frac{[g(f, \Phi)]^{-1/3}}{(1 - \Phi)} \quad (25)$$

Cela donne, au premier ordre en ϕ :

$$l'_1 = l_0 \left(1 + \frac{\Phi}{3} \right) \quad (26)$$

A cet ordre, la période lamellaire d'équilibre L'_1 reste donc indépendante de f et varie avec Φ comme :

$$L'_1 = L_0 \left(1 + \frac{\Phi}{3} \right) \quad (27)$$

La séquence A s'épaissit suivant :

$$l'_{A1} = l_{A0} \left(1 + \frac{4\Phi}{3} \right) \quad (28)$$

tandis que la séquence B diminue suivant :

$$l'_{B1} = l_{B0} \left(1 - \frac{2\Phi}{3} \right) \quad (29)$$

Enfin, la valeur de la surface par tête est maintenant :

$$\Sigma'_{C1} = \Sigma_{C0} \left(1 + \frac{2}{3}\Phi \right) \quad (30)$$

Au total, nos deux hypothèses extrêmes nous conduisent donc à deux lois ((17) et (27)) très différentes. Nous nous tournons maintenant vers l'expérience.

2. Expérience

Les reliefs qui décorent la surface libre des films de copolymères purs existent encore à la surface des films composites [6]. Leur hauteur est toujours égale à la période lamellaire, et la microscopie à force atomique permet de la mesurer directement [7]. C'est ce que nous avons fait sur une série de composites contenant différentes fractions volumiques de nanoparticules. Le copolymère dibloc est un polystyrène-polybutylméthacrylate P(S-b-PBMA) symétrique de masse moléculaire $M_w = 82000$ avec une polydispersité $\frac{M_w}{M_n} = 1.05$. La fraction volumique du polystyrène est égale à 0.526. Les nanoparticules, faites de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)-(ferrofluides), ont un diamètre moyen égal à 3.5 nm avec un écart type de 0.4 et un comportement superparamagnétique intrinsèque [8]. Les estimations du diamètre et de l'écart type proviennent de mesures magnétiques (aimantation à saturation). Elles sont couvertes par une couche de courtes chaînes de polystyrène de masse moléculaire 13000 [9], ancrées à la surface par une extrémité grâce à un groupe sulfonate. Des mesures hydrodynamiques ont montré que les chaînes s'étendaient loin de la surface [9] (épaisseur hydrodynamique = 8 nm). On peut donc imaginer la nanoparticule recouverte comme un polymère en étoile. La densité des chaînes à la surface est par contre inconnue.

Des solutions stables de copolymères et de nanoparticules sont préparées séparément en solution dans le toluène avec une même fraction volumique égale à 0.01%. La fraction volumique de la solution de nanoparticules est estimée par spectrométrie d'absorption ultraviolette. Ensuite, les deux solutions sont mélangées, puis utilisées pour préparer des films minces par spin-coating. Les films sont enfin recuits sous vide à une température de 150 °C pendant 36 heures. Au delà de cette durée, l'échantillon n'évolue que très lentement. Ils sont ensuite ramenés à la température ambiante où ils deviennent solides pour être étudiés par Microscopie à Force Atomique (AFM) [7,10].

Fig. 3. — Variation expérimentale de la période lamellaire L' du composite (en Angströms) avec la fraction volumique Φ des nanoparticules.

[Experimental variation of the composite lamellar period L' (in Angströms) with the volume fraction Φ of the nanoparticles.]

Les résultats sont présentés sur la figure 3, qui montre une variation à peu près linéaire de L' avec Φ : $L' \approx L_0(1 + p\Phi)$ en bon accord avec les lois (17) et (27).

Le coefficient p donné par l'expérience vaut : $p \approx 0.3$ ce qui est proche de celui de la loi (27) et très éloigné de celui de la loi (17).

Conclusion

En conclusion, l'étude expérimentale de la variation de la période lamellaire d'un composite de copolymères et de nanoparticules avec la fraction volumique des dernières nous conduit à rejeter l'hypothèse d'une forte localisation des nanoparticules au centre des lamelles hôtes.

Les résultats expérimentaux sont par contre compatibles avec des prédictions basées sur l'hypothèse d'une distribution homogène. C'est donc sur cette base que nous poursuivons l'étude théorique de ces composites à "petites nanoparticules".

Pour des nanoparticules plus grosses, ou pour des masses moléculaires plus faibles, l'entropie de translation des nanoparticules pourrait ne plus rester dominante. Le confinement des nanoparticules au centre des lamelles pourrait alors être observé.

Si ce régime existe effectivement, ce qui n'est pas garanti car les nanoparticules peuvent aussi être exclues du milieu lamellaire, le point de transition entre les deux comportements ne sera pas simplement décrit par une valeur fixe du rapport d/L' (d = diamètre d'une particule). Un calcul préliminaire nous suggère plutôt $d \approx aN^{4/9}$ à la transition.

Revenant au régime des petites particules qui nous intéresse ici, nous voulons souligner que l'hypothèse d'une distribution uniforme reste une approximation forte. Pour $d \rightarrow a$ par exemple, les nanoparticules s'apparentent à des molécules de solvant, pour lesquelles on attend un excès de concentration près des interfaces A-B, dans les couches de déplétion du polymère.

Remerciements

Nous remercions David Andelman et Carlos Marques pour de précieuses discussions.

Bibliographie

- [1] Inoue T., Soen T., Hashimoto T., Kawai H., *J. Polym. Sci. Part A-2* **7** (1969) 1283.
- [2] Skoulios A., Organizational and Structural Problems in Block and Graft copolymers, in "Block and Graft copolymers", J.J. Burke, V. Weiss Eds. (Syracuse University Press, N.Y, 1973).
- [3] Hashimoto T., Nagatoshi K., Todo A., Hasegawa H., Kawai H., *Macromolecules* **7** (1974) 364.
- [4] Leibler L., *Macromolecules* **13** (1980) 1602.
- [5] Hamdoun B., Thèse de Doctorat, Le Mans (France) (6 mars 1995).
- [6] Hamdoun B., Ausserré D., Cabuil V., Gallot Y., Clinard C., Joly S., soumis au *J. Phys. II France* (1995).
- [7] Colin B., Thèse, Paris VI (1991).
- [8] Bacri J.C., Perzynski R., Salin D., Cabuil V., Massart R., *J. Magn. Magn. Mater* **62** (1986) 36.
- [9] Cabuil V., Hochart N., Perzynski R., Lutz P.J., *Progr. Colloid. Polymer. Sci* **97** (1994) 71.
- [10] Maaloum M., Ausserré D., Chatenay D., Coulon G., Gallot Y., *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 10.