Composites copolymer-nanoparticule : courbure

B. Hamdoun, D. Ausserré, S. Joly

► To cite this version:

B. Hamdoun, D. Ausserré, S. Joly. Composites copolymer-nanoparticule : courbure. Journal de Physique II, 1996, 6 (8), pp.1207-1217. 10.1051/jp2:1996125 . jpa-00248363

HAL Id: jpa-00248363

<https://hal.science/jpa-00248363>

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 copolymer-nanoparticule : courbure

B. Hamdoun, D. Ausserré (*) et S. Joly

Laboratoire de Physique de l'État Condensé (**), Université du Maine, B.P. 535,
72017 Le Mans Cedex, France

(Reçu le 10 juillet 1995, révisé le 29 février 1996, accepté le 12 avril 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. — Les coefficients de compression et de courbure moyenne d'un composite de copolymères diblocs A-B et de nanoparticules dépendent de la concentration Φ en nanoparticules et de la dissymétrie du copolymère. Pour la courbure, on doit faire une distinction entre un coefficient adiabatique et un coefficient isotherme dès que le polymère n'est plus symétrique ou que Φ n'est plus nulle. Enfin, et surtout, les interfaces AB du composite présentent une courbure spontanée que nous calculons dans l'approximation des "petites" nanoparticules.

Abstract. — The compression coefficient and the mean curvature coefficient of a composite of an A-B diblock copolymer charged with nanoparticles depend on the concentration of nanoparticles and on the dissymmetry of the copolymer chains. Concerning the curvature coefficient, a distinction must be done between an adiabatic and an isotherm coefficient when the copolymer chains are not symmetric or when Φ is not zero. Finally, the AB interfaces of the composite film present a spontaneous curvature that we calculate in the approximation of "small" nanoparticles.

Introduction

Les transitions entre les différentes structures en microdomaines observées dans les copolymères diblocs sont gouvernées par le paramètre $f = N_A/(N_A + N_B)$, où N_A et N_B désignent le nombre de monomères dans chaque bloc.

Dans les nouveaux matériaux composites [1] faits de copolymères et de "petites" nanoparticules, "petites" étant pris au sens de la référence [2], les points de transition doivent être déplacés par la présence des particules et donc dépendre aussi de leur fraction volumique Φ . Plus précisément, la présence exclusive des particules dans l'un des deux constituants polymères, que nous désignerons maintenant par A, doit induire une courbure spontanée de l'interface AB vers l'espèce B susceptible de s'ajouter (si $f > 1/2$) ou de soustraire (si $f < 1/2$) à la courbure naturelle du copolymère pur.

L'évaluation de cette courbure spontanée et la recherche des paramètres qui la déterminent constituent l'objet du présent article. On y trouve également le calcul des coefficients élastiques du milieu composite, B pour la compression, et K pour la courbure.

(*) Auteur auquel doit être adressée la correspondance.

(**) URA CNRS 807

C'est aussi selon cet ordre qu'est structuré l'article, puisque nous y évoquons successivement les problèmes de compression, puis de courbure d'un copolymère pur (rappel), puis les problèmes de compression, puis de courbure, d'un nanocomposite, chaque partie fournissant des outils pour la partie suivante.

Afin d'alléger la discussion, nous introduisons tout d'abord les notations les plus triviales : une chaîne dibloc est constituée de $N = N_A + N_B$ monomères, considérés comme des perles d'orientations indépendantes, chacune de volume a^3 . La distance bout à bout naturelle d'une chaîne est $R_0 = N^{1/2}a$. La distance bout à bout de la chaîne étirée est l . Elle est liée à la surface par chaîne Σ_C par la règle d'incompressibilité $l\Sigma_C = Na^3$. La tension interfaciale de l'interface AB est γ_{AB} .

1. Compression d'un copolymère pur

L'énergie de Gibbs par chaîne d'un copolymère lamellaire, symétrique ou non [3] :

$$F_C = \frac{3}{2}\alpha k_B T \left(\frac{l}{R_0} \right)^2 + \gamma_{AB} \Sigma_C \quad (1)$$

est minimum pour $l = l_0$ telle que :

$$\left(\frac{l_0}{R_0} \right)^3 = \frac{1}{3\alpha} \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_M} \left(\frac{R_0}{a} \right), \quad (2)$$

où :

$$\gamma_M = \frac{k_B T}{a^2}$$

est la tension superficielle "naturelle" du polymère fondu.

Elle vaut alors :

$$F_{C0} = \frac{3}{2}\gamma_{AB}\Sigma_{C0} = \frac{9}{2}\alpha k_B T \left(\frac{l_0}{R_0} \right)^2,$$

suivant ainsi une règle d'équipartition de l'énergie dans les trois directions de l'espace.

La forme (1) vérifie incidemment pour tout l :

$$F_C(l) = \frac{l^2}{2} \frac{d^2 F_C}{dl^2}$$

Au voisinage de l_0 , l'énergie libre F_C s'écrit donc, au deuxième ordre en $(l - l_0)/l_0$:

$$F_C(l) = F_{C0} \left\{ 1 + \left(\frac{l - l_0}{l_0} \right)^2 \right\} \quad (3)$$

Le module de compression B est défini par :

$$\Delta F_V = \frac{1}{2} B \left(\frac{l - l_0}{l_0} \right)^2$$

avec :

$$Na^3 \Delta F_V = F_C - F_{C0}$$

d'où :

$$B = \frac{2F_{C0}}{Na^3} = \frac{3\gamma_{AB}}{l_0} \quad (4)$$

2. Courbure d'un copolymère pur

L'incompressibilité des volumes V_A et V_B des deux blocs se traduit par :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_A = fNa^3 \\ V_B = (1-f)Na^3 \end{array} \right\} \quad (5)$$

Pour une courbure sphérique $1/R$, la surface par chaîne Σ_C est vue du centre sous l'angle solide :

$$\Omega_C = \frac{\Sigma_C}{R^2} \quad (6)$$

On a donc aussi :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_A = \frac{\Omega_C}{3} [(R+l_A)^3 - R^3] \\ V_B = \frac{\Omega_C}{3} [R^3 - (R-l_B)^3] \end{array} \right\} \quad (7)$$

Il nous faut maintenant estimer l'énergie élastique de la couche courbée. Nous adoptons l'approximation "monodisperse" de de Gennes-Alexander [4] dans laquelle la conformation de chaque chaîne s'identifie à la conformation moyenne, et la technique de calcul de Semenov [5], selon laquelle l'énergie élastique F_{elA} de la couronne A par exemple :

$$F_{elA} = \frac{3\alpha k_B T}{2a^2} \int_0^{N_A} dn \left(\frac{dr}{dn} \right)^2,$$

s'écrit simplement :

$$F_{elA} = \frac{3}{2} \alpha \gamma_M \int_R^{R+l_A} dr \frac{dr}{dn}$$

Le nombre de monomères à la distance r est :

$$n(r) = \frac{\Omega_C}{3a^3} (r^3 - R^3) \quad (8)$$

d'où :

$$F_{elA} = \frac{3\alpha k_B T}{2} \frac{a}{\Sigma_C} \left[\frac{l_A}{\left(1 + \frac{l_A}{R}\right)} \right]$$

et de la même façon :

$$F_{elB} = \frac{3\alpha k_B T}{2} \frac{a}{\Sigma_C} \left[\frac{l_B}{\left(1 - \frac{l_B}{R}\right)} \right]$$

l'énergie libre par chaîne s'écrit donc maintenant :

$$F'_C = \frac{3}{2} \alpha k_B T \frac{a}{\Sigma_C} \left[\frac{l_A}{\left(1 + \frac{l_A}{R}\right)} + \frac{l_B}{\left(1 - \frac{l_B}{R}\right)} \right] + \gamma_{AB} \Sigma_C$$

La courbure de la lamelle ne conserve pas nécessairement la surface par tête Σ_C . On pose donc :

$$l = \frac{Na^3}{\Sigma_C}; \quad x_A = \frac{l_A - fl}{fl}; \quad x_B = \frac{l_B - (1-f)l}{(1-f)l}$$

L'énergie libre devient :

$$F'_C = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left(\frac{l}{R_0} \right)^2 \left[\frac{f(1+x_A)}{1+f\frac{l}{R}(1+x_A)} + \frac{(1-f)(1+x_B)}{1-(1-f)\frac{l}{R}(1+x_B)} \right] + \gamma_{AB} \Sigma_C \quad (9)$$

Le lien entre x_A , l et R est obtenu en combinant (5), (6) et (7) :

$$(1+x_A) \left[1 + f \frac{l}{R} (1+x_A) + \frac{1}{3} \left(f \frac{l}{R} \right)^2 (1+x_A)^2 \right] = 1 \quad (10)$$

on a de même :

$$(1+x_B) \left[1 - (1-f) \frac{l}{R} (1+x_B) + \frac{1}{3} \left((1-f) \frac{l}{R} \right)^2 (1+x_B)^2 \right] = 1 \quad (11)$$

Pour $R \rightarrow \infty$, x_A , x_B et l/R sont des infiniment petits de même ordre :

$$\begin{cases} x_A = -f \frac{l}{R} + \frac{5}{3} \left(f \frac{l}{R} \right)^2 \\ x_B = (1-f) \frac{l}{R} + \frac{5}{3} \left((1-f) \frac{l}{R} \right)^2 \end{cases} \quad (12)$$

que nous reportons dans F'_C (Éq. (9)) pour obtenir :

$$F'_C = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left(\frac{l}{R_0} \right)^2 \left\{ 1 - a(f) \left(\frac{l}{R} \right) + b(f) \left(\frac{l}{R} \right)^2 \right\} + \gamma_{AB} \Sigma_C \quad (13)$$

avec :

$$\begin{cases} a(f) = 2(2f-1) \\ b(f) = \frac{14}{3}[f^3 + (1-f)^3] \end{cases}$$

Dans le cas d'un copolymère symétrique ($f = 1/2$), (13) devient :

$$F'_C = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left(\frac{l}{R_0} \right)^2 \left\{ 1 + \frac{7}{6} \left(\frac{l}{R} \right)^2 \right\} + \gamma_{AB} \Sigma_C \quad (14)$$

2.1. COURBURE SPONTANÉE D'UN COPOLYMÈRE PUR. — L'énergie par chaîne de la lamelle courbée est fonction de deux variables indépendantes : l et l/R .

Son minimum s'obtient pour :

$$\left(\frac{l}{R} \right)_s = \frac{a}{2b}$$

Soit :

$$\left(\frac{l}{R} \right)_s = \frac{3}{14} \left[\frac{2f-1}{f^3 + (1-f)^3} \right]$$

avec $f > 1/2$ dans la géométrie choisie, et :

$$l_s = l_0 \eta^{-1/3}(f)$$

où :

$$\eta(f) = 1 - \frac{a^2}{4b} \quad (15)$$

et vaut :

$$F'_{CS} = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left(\frac{l_S}{R_0} \right)^2 \eta(f) + \gamma_{AB} \Sigma_{CS}$$

L'interface AB d'un copolymère dissymétrique présente donc une courbure spontanée :

$$\frac{1}{R_S} = \frac{a}{2b} \frac{\eta^{1/3}}{l_0} \quad (16)$$

2.2. COEFFICIENTS DE COURBURE D'UN COPOLYMÈRE PUR [6]. — Éloignons légèrement la courbure de la lamelle de sa valeur optimale $1/R_S$. Le coefficient de courbure K est défini à partir de l'accroissement d'énergie par chaîne $\Delta F'_C$ par la relation :

$$\Delta F'_C = \frac{1}{2} K N a^3 \Delta C^2 \quad (17)$$

avec :

$$\Delta C = \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_S} \right)$$

La courbure de la lamelle peut s'effectuer de diverses manières. On peut en particulier fixer la surface par tête Σ_C (courbure adiabatique) ou laisser Σ_C s'ajuster pendant qu'on courbe (courbure isotherme). Nous désignons par K_a et K_i les deux coefficients correspondants.

Pour $f \neq 1/2$, on peut poser :

$$\frac{l}{R} = \left(\frac{l}{R} \right)_S (1 + \Delta)$$

ce qui permet d'écrire l'énergie de la lamelle "mal" courbée comme :

$$F'_C = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left(\frac{l}{R_0} \right)^2 \eta(f) \left\{ 1 + \left(\frac{1-\eta}{\eta} \right) \Delta^2 \right\} + \gamma_{AB} \Sigma_C \quad (18)$$

Pour ($\Delta = 0$), F'_C trouve son minimum en l_S et vaut F'_{CS} . Un développement analogue à (3) permet donc d'écrire :

$$F'_C = F'_{CS} \left\{ 1 + \left(\frac{l-l_S}{l_S} \right)^2 + \left(\frac{l}{l_S} \right)^2 \left(\frac{1-\eta}{3\eta} \right) \Delta^2 \right\} \quad (19)$$

avec :

$$F'_{CS} = \frac{3}{2} \gamma_{AB} \frac{N a^3}{l_S} = \frac{9}{2} \alpha k_B T \left(\frac{l_S}{R_0} \right)^2 \eta(f)$$

qui respecte la règle d'équipartition de l'énergie.

Pour $f = 1/2$, l'expression (14) devient :

$$F'_C = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left(\frac{l}{R_0} \right)^2 \left\{ 1 + \frac{7}{6} l^2 (\Delta C)^2 \right\} + \gamma_{AB} \Sigma_C \quad (20)$$

2.2.1. *Courbure adiabatique.* — Dans la courbure adiabatique, on doit remplacer l par l_S et Σ_C par $\Sigma_{CS} = N\alpha^3/l_S$ dans (18).

L'écart $\Delta C = \Delta/R_S$ à la courbure optimale se traduit par un excès d'énergie :

$$\Delta F'_C = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left(\frac{l_S}{R_0} \right)^2 R_S^2 (\Delta C)^2 (1 - \eta)$$

qu'on identifie à (17) pour trouver, en utilisant l'équation (2) :

$$K_a = b(f)\eta^{-4/3}\gamma_{AB}l_0 \quad (21)$$

Pour un copolymère symétrique, l'utilisation similaire de l'expression (20) conduit à :

$$K_a = \frac{7}{6} \gamma_{AB}l_0 \quad (22)$$

qui prolonge bien l'expression (21).

2.2.2. *Courbure isotherme* ($f \neq 1/2$). — l n'est plus nécessairement égale à l_S , ce qui a deux conséquences : d'une part, le second terme du membre de droite dans l'équation (19) est non nul ; d'autre part, la quantité Δ est modifiée.

Posons $l = l_S(1 + u)$, on a maintenant :

$$\Delta = R_S \Delta C + u(1 + R_S \Delta C)$$

Soit, au premier ordre, car Δ n'intervient qu'au carré :

$$\Delta \approx R_S \Delta C + u$$

et :

$$\Delta F'_C = F'_{CS} \left\{ u^2 + (1 + u)^2 \left(\frac{1 - \eta}{3\eta} \right) (u + R_S \Delta C)^2 \right\}$$

Soit :

$$\Delta F'_C \approx F'_{CS} \left\{ u^2 + \left(\frac{1 - \eta}{3\eta} \right) (u + R_S \Delta C)^2 \right\}$$

qu'on minimise par rapport à u pour trouver :

$$u = - \left(\frac{1 - \eta}{1 + 2\eta} \right) R_S \Delta C$$

Reportant dans $\Delta F'_C$, on trouve finalement :

$$\Delta F'_C = F'_{CS} \left(\frac{1 - \eta}{1 + 2\eta} \right) (R_S \Delta C)^2$$

d'où :

$$K_i = \left(\frac{3\eta}{1 + 2\eta} \right) K_a \quad (23)$$

Dans le cas d'un copolymère symétrique, l'expression (20) conduit à :

$$K_i = K_a$$

qui prolonge bien l'égalité (23).

3. Compression d'un composite

On suppose que les nanoparticules sont totalement absentes des domaines B et qu'elles sont suffisamment petites pour que leur distribution dans les lamelles A puisse être considérée comme homogène [7]. On suppose de plus qu'elles sont constituées ou recouvertes du matériau A, afin que leur présence n'affecte pas de façon importante l'expression de l'énergie de l'interface AB.

En géométrie lamellaire, l'énergie par chaîne s'écrit donc [2] :

$$F_C'' = \frac{3}{2} \alpha k_B T g(f, \Phi) \left(\frac{l}{R_0} \right)^2 + \gamma_{AB} \frac{Na^3}{l}$$

où l reste défini par $l\Sigma_C = Na^3$ et :

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

Φ désignant la fraction volumique des nanoparticules. L'équilibre s'obtient pour $l = l_1$ tel que :

$$l_1 = l_0 g^{-1/3}$$

L'énergie associée est :

$$F_{C1}'' = \frac{3}{2} \gamma_{AB} \frac{Na^3}{l_1}$$

Ce n'est plus la demi-période lamellaire car une partie du volume est occupée par les particules. La demi-période vaut maintenant :

$$l_1' = l_1(1 + \beta(\Phi))$$

avec [2]:

$$\beta(\Phi) = \frac{\Phi}{1 - \Phi}$$

Le taux de compression du composite, $\Delta l_1'/l_1'$, est aussi égal à $\Delta l_1/l_1$ puisque la distribution des particules reste uniforme dans la lamelle A. L'énergie associée à la compression vaut, par unité de volume :

$$\Delta F_V = \frac{1}{2} B_1 \left(\frac{l - l_1}{l_1} \right)^2 = \frac{1}{2} B_1 \left(\frac{\Delta F_{C1}''}{F_{C1}''} \right)$$

Elle est liée à la variation d'énergie libre par chaîne $\Delta F_C''$ par :

$$\Delta F_V = \frac{\Delta F_C''}{Na^3(1 + \beta)}$$

Ce qui donne finalement :

$$B_1 = B \frac{g^{1/3}}{1 + \beta} \quad (24)$$

Au premier ordre, B_1 décroît avec Φ comme :

$$B_1 = B \left(1 - \frac{\Phi}{3} \right) \quad (25)$$

et l'ordre lamellaire devient plus fragile.

4. Courbure d'un composite

Les notations utilisées sont celles de la figure 1. Dans le volume $V'_A = V_{NC} + fNa^3$, la fraction volumique occupée par les nanoparticules est :

$$\frac{V_{NC}}{V'_A} = \frac{1}{1 + \frac{f}{\beta}}$$

Celle occupée par le polymère est :

$$\frac{V_A}{V'_A} = \frac{1}{1 + \frac{\beta}{f}}$$

On pose :

$$\Psi(f, \Phi) = 1 + \frac{\beta(\Phi)}{f} = \frac{f + (1 - f)\Phi}{(1 - \Phi)f}$$

La relation (8) devient :

$$n''(r) = \frac{f}{f + \beta} \frac{\Omega_C}{3a^3} (r^3 - R^3)$$

et la distribution des monomères dans la lamelle chargée :

$$\frac{dn''(r)}{dr} = \frac{1}{\Psi} \frac{\Omega_C}{a^3} r^2$$

avec, toujours, $\Omega_C = \Sigma_C/R^2$; r est la distance à l'interface AB.

L'énergie élastique F'_{elA} du domaine chargé s'obtient encore par un "calcul de Semenov", qui donne :

$$F'_{elA} = \frac{3}{2} \alpha k_B T \Psi(f, \Phi) \frac{a}{\Sigma_C} \left[\frac{l'_A}{1 + \frac{l'_A}{R}} \right]$$

Tandis que l'énergie élastique de la partie B reste inchangée :

$$F_{elB} = \frac{3}{2} \alpha k_B T \frac{a}{\Sigma_C} \left[\frac{l_B}{1 - \frac{l_B}{R}} \right]$$

Fig. 1. — Courbure sphérique d'une monocouche AB chargée en A par des nanoparticules : notations.
[Spherical curvature of a monolayer AB with nanoparticles into the A domain: symbols.]

Le changement de variable $l_A = l'_A/\Psi$ conduit à :

$$F'_{elA} = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left(\frac{a}{\Sigma_C} \right) \Psi^2 \left[\frac{l_A}{1 + \Psi \frac{l_A}{R}} \right]$$

L'énergie totale s'écrit donc :

$$F''_C = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left(\frac{a}{\Sigma_C} \right) \left\{ \frac{\Psi^2 l_A}{1 + \Psi \frac{l_A}{R}} + \frac{l_B}{1 - \frac{l_B}{R}} \right\} + \gamma_{AB} \Sigma_C \quad (26)$$

De même que dans la première partie, on pose $l_A = fl(1 + x_A)$ et $l_B = (1 - f)l(1 + x_B)$; l vaut toujours Na^3/Σ_C . x_A tend donc vers 0 avec Φ , ce qui légitime le changement de variable de l'_A en l_A .

Il reste à établir le lien entre x_A , l , R et Φ . On utilise pour cela :

$$\begin{aligned} V'_A &= \frac{\Omega_C}{3} [(R + l'_A)^3 - R^3] && \text{(incompressibilité)} \\ V'_A &= \Psi V_A && \text{(définition de } \Psi) \\ V_A &= \Sigma_C fl && \text{(définition de } l) \\ l'_A &= \Psi l_A && \text{(définition de } l_A) \end{aligned}$$

pour obtenir :

$$(1 + x_A) \left\{ 1 + \frac{fl}{R}(1 + x_A)\Psi + \frac{1}{3} \left(\frac{fl}{R} \right)^2 (1 + x_A)^2 \Psi^2 \right\} = 1$$

qui se retrouve aussi en remplaçant l/R par $\Psi l/R$ dans (10). L'équation (11) en x_B reste valable.

On en tire immédiatement :

$$\begin{cases} x_A \approx -\Psi \frac{fl}{R} + \frac{5}{3} \left(\Psi \frac{fl}{R} \right)^2 \\ x_B \approx (1 - f) \frac{l}{R} + \frac{5}{3} (1 - f)^2 \left(\frac{l}{R} \right)^2 \end{cases}$$

L'expression (26) devient :

$$F''_C = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left(\frac{l}{R_0} \right)^2 g(f, \Phi) \left\{ 1 - a(f, \Phi) \left(\frac{l}{R} \right) + b(f, \Phi) \left(\frac{l}{R} \right)^2 \right\} + \gamma_{AB} \Sigma_C$$

avec :

$$\begin{cases} a(f, \Phi) = \frac{-2 [(1 - f)^2 - f^2 \Psi^3(f, \Phi)]}{g(f, \Phi)} \\ b(f, \Phi) = \frac{14 [(1 - f)^3 + f^3 \Psi^4(f, \Phi)]}{3 g(f, \Phi)} \end{cases}$$

L'énergie libre F'''_C s'obtient également en remplaçant α par $\alpha g(f, \Phi)$, $a(f)$ par $a(f, \Phi)$, et $b(f)$ par $b(f, \Phi)$ dans l'expression (13) de F'_C . Les résultats précédents se transposent donc

directement aux composites, pour donner :

$$\begin{aligned}\left(\frac{l}{R}\right)_s &= \frac{a(f, \Phi)}{2b(f, \Phi)} \\ \eta(f, \Phi) &= g(f, \Phi) \left[1 - \frac{a^2(f, \Phi)}{4b(f, \Phi)}\right] \\ l_s &= \eta(f, \Phi)^{-1/3} l_0\end{aligned}$$

La courbure spontanée :

$$\left(\frac{1}{R}\right)_s = \frac{a(f, \Phi)}{2b(f, \Phi)} \eta(f, \Phi) \quad (27)$$

L'énergie à la courbure optimale :

$$F''_{CS} = \frac{3}{2} \alpha k_B T \eta(f, \Phi) \left(\frac{l_s}{R_0}\right)^2 + \gamma_{AB} \Sigma_{CS}$$

Pour le calcul des coefficients de courbure, on rencontre cependant la même difficulté que pour le calcul de B_1 . la relation (17) de la partie 2.2 n'est plus valable. On doit maintenant écrire :

$$\Delta F'_C = \frac{1}{2} K N a^3 [1 + \beta(\Phi)]$$

Les coefficients K_a et K_i "transposés" doivent donc être divisés par $(1 + \beta)$, ce qui donne finalement :

$$K_a = \frac{b(f, \Phi) \eta(f, \Phi)^{-4/3}}{1 + \beta(\Phi)} \gamma_{AB} l_0 \quad (28)$$

$$K_i = \frac{3\eta(f, \Phi)}{1 + 2\eta(f, \Phi)} K_a \quad (29)$$

Ces formules se prolongent au copolymère symétrique.

Pour conclure, nous rappelons que la courbure évoquée dans ces calculs est la courbure faible (puisque $l/R \ll 1$) d'une monocouche AB, ce qui appelle deux remarques :

i) l'énergie requise pour courber un empilement lamellaire s'obtient en ajoutant les contributions de toutes les couches de l'empilement, et en tenant compte si nécessaire du fait que chaque couche doit avoir une courbure différente. L'énergie de courbure volumique d'un film dépend donc de son épaisseur ;

ii) l'approximation de courbure faible nous interdit d'appliquer *quantitativement* ces résultats à la prédiction des diagrammes de phase pour ces nouveaux matériaux composites. Par contre, ils permettent par exemple de déterminer les conditions idéales pour charger le milieu lamellaire en nanoparticules sans rendre les interfaces AB rugueuses. Il suffit pour cela de compenser la courbure spontanée induite par la présence des nanoparticules par une courbure spontanée opposée, cette dernière s'obtenant par ajustement du paramètre f .

Bibliographie

- [1] Hamdoun B., Ausserré D., Cabuil V., Gallot Y., Clinard C. and Joly S., *J. Phys. II France* **6** (1996) 493-501.
- [2] Hamdoun B., Ausserré D., Cabuil V. and Joly S., *J. Phys. II France* **6** (1996) 503-510.
- [3] Helfand E. and Wasserman Z. R., *Macromolecules* **9** (1976) 879; de Gennes P. G., *Macromolecules* **13** (1980) 1069.
- [4] Alexander S., *J. Phys. France* **38** (1977) 983.
- [5] Semenov A. N., *Sov. Phy. JETP* **61** (1985) 733.
- [6] Zhen-Gang Wang and Safran S. A., *J. Phys. France* **51** (1990) 185.
- [7] Hamdoun B., Thèse de doctorat, Le Mans, France (1995).