

## ESTIMATION DE LA PÉRIODICITÉ SPATIALE DES MATÉRIAUX NANOCOMPOSITES À BASE DE COPOLYMÈRES

**B. Hamdoun**

Faculté d'Ingénieurs, Université Islamique du Liban,  
BP 30014, Khaldé, Liban  
BassamHamdoun@hotmail.com

(Received 5 September 2002    Accepted 24 March 2003)

### **RESUME**

*Une famille de matériaux nanocomposites stables a été élaborée à partir d'un mélange de copolymères diblocs A-B et de ferrofluides. Le calcul de la périodicité spatiale des matériaux nanocomposites symétriques (structure lamellaire) en fonction de la fraction volumique en ferrofluides  $\phi$  a montré une bonne concordance avec l'expérience.*

*Une étude théorique plus poussée de la périodicité spatiale des nanocomposites à base de copolymères symétriques et antisymétriques est proposée. Ce calcul semble être un bon moyen pour une étude préalable de la faisabilité expérimentale de cette classe de matériaux.*

**Mots clés:** polymères, matériaux composites et structures, ferrofluides

### **ABSTRACT**

*A class of thermodynamically stable nanocomposite materials was elaborated by mixing a diblock copolymers A-B and ferrofluids. The calculation of the spatial periodicity of symmetric nanocomposite materials (lamellar structure) as a function of the volume fraction of ferrofluids  $\phi$  has shown good results.*

*An advanced theoretical study of the spatial periodicity for nanocomposite with symmetrical and antisymmetrical copolymers is proposed. This study seems to be a promising preliminary experimental study of this class of materials.*

**Keywords:** polymers, composite materials and structures, ferrofluids

## INTRODUCTION

Les copolymères diblocs 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. Utilisés pur, c'est-à-dire en absence des homopolymères A et B, les copolymères diblocs possèdent des propriétés remarquables de cristaux liquides. Les deux blocs A et B sont incompatibles pour une température  $T_g$  comprise entre la plus grande de leurs températures de transition vitreuse  $T$  respectives, et leur température de microséparation de phase  $T_{od}$ . Une démixtion locale conduit à la formation de microdomaines ou "microphases" respectivement riches en A et B.

Différentes structures différenciées par la forme géométrique des microdomaines C ont été observées expérimentalement ( Hashimoto *et al.*, 1974 ; Skoulios et Burke, 1973) (Figure1).

Un aspect remarquable de ces structures sphériques et cylindriques est qu'elles s'ordonnent elles aussi en macrocristaux. Elles ne se répartissent pas de manière aléatoire au sein de la matrice continue constituée par l'autre séquence du copolymère. Ainsi, si la fraction volumique de A est inférieure à environ 20%, on obtient A sous forme de sphères disposées suivant un réseau cubique centré (Figure 1-C). Si cette fraction est comprise entre 20% et 35%, les domaines de A forment des cylindres disposés suivant un réseau hexagonal (Figure 1-H). Une nouvelle structure dite "bicontinue en double diamant" a été trouvée en 1987 par une équipe japonaise de l'Université de Kyoto (Hasegawa *et al.*, 1987) dans les copolymères diblocs, alors qu'elle n'avait pas été ni prédite ni soupçonnée auparavant. Cette phase est constituée de deux réseaux diamant, composés de tétrapodes, imbriqués les uns dans les autres. Le composant minoritaire se dispose le long de ces réseaux, tandis que l'autre constitue la matrice ambiante. On peut l'obtenir pour une fraction volumique en constituant minoritaire variant de 25 à 35% (Figure 1-B). Enfin, pour des proportions plus proches de 50%, une phase lamellaire apparaît. (Figure 1-L).

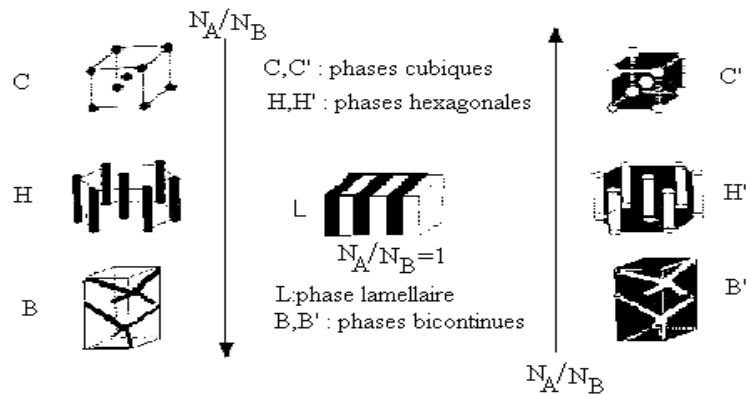


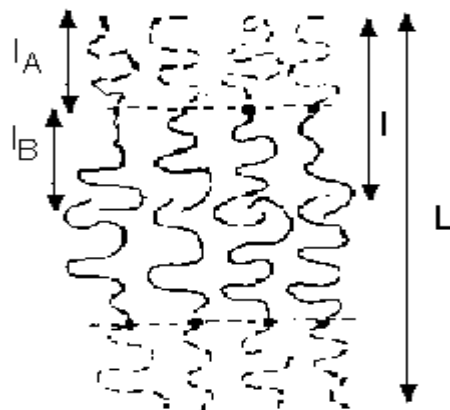
Figure 1. Morphologie des microphases (Collin, 1991).

Le degré d'organisation spatiale progresse donc avec la dissymétrie. Il passe d'un ordre unidimensionnel (lamelles) pour les copolymères symétriques, à un réseau bidimensionnel de cylindres, puis à un cristal tridimensionnel de sphères pour des copolymères dissymétriques.

La composition  $f$  du copolymère est définie par (De Gennes, 1979) :

$$f = \frac{N_A}{N_A + N_B}$$

où  $N_A$  et  $N_B$  désignent le nombre de monomères dans chaque chaîne, on pose  $N = N_A + N_B$ . Dans le cas où  $N_A = N_B$ , on parle d'un dibloc symétrique. La structure est alors lamellaire, elle est formé d'un empilement A-BB-AA-BB-A etc... caractérisé par la période  $L$  du motif ABBA (Figure 2).



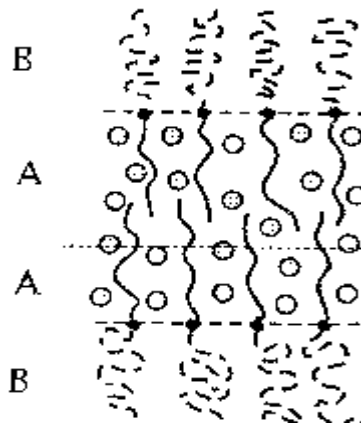
**Figure 2 : Structure lamellaire d'un copolymère dibloc A-B.**

En particulier, des 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  $L$  vaut typiquement quelques dizaines de nanomètres. Chaque monocouche se compose donc d'un domaine A, d'épaisseur  $l_A = fl$  et d'un domaine B, d'épaisseur :  $l_B = (1-f)l$ ,  $l$  étant l'épaisseur d'une monocouche A-B.

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 de ferrofluides recouvertes d'une couche greffée de polymère A (Cabuil, 1987 ; Lefebure *et al.*, 1998). Les nanoparticules stabilisées par adsorption d'un polymère à leur surface et ayant un comportement superparamagnétique intrinsèque (Bacri *et al.*, 1986) sont faites de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) de taille moyenne 3.5nm. Cette adsorption permet une interaction stérique d'origine entropique, les conformations de chaîne situées entre deux particules étant réduites

lorsque celles-ci cherchent à se recouvrir. Dans notre cas, l'espèce A est le polystyrène monosulfoné (PSMS) de masse moléculaire 13000 (Cabuil *et al.*, 1994). Cette géométrie de matériaux composites lamellaires permet d'apprécier la stabilité thermodynamique de ces matériaux composites. Les mélanges restent stables jusqu'à des fractions volumiques de nanoparticules de l'ordre de 25%.

Des observations en microscopie électronique à transmission (TEM) (Hamdoun *et al.*, 1996 a) ont montré que des nanoparticules s'y retrouvent, mais exclusivement dans les lamelles A du copolymère. De plus, les nanoparticules se répartissent d'une façon homogène dans ces lamelles (Figure 3) (Lauter-Pasyuk *et al.*, 1998 a ; Lefebure *et al.*, 1998). Leur distribution est donc une fonction périodique de la distance au solide (Lauter-Pasyuk *et al.*, 1998 b).



**Figure 3. Représentation schématique de la distribution homogène des nanoparticules au sein des lamelles A du composite.**

La combinaison de copolymères et de nanoparticules permet d'obtenir des arrangements ordonnés de très petites particules dans une matrice organique, avec des périodes caractéristiques très supérieures aux dimensions des particules (facteur 100 environ). Leurs propriétés pourraient être différentes de celles obtenues dans l'industrie en introduisant des charges minérales dans des polymères.

La période lamellaire a été calculée pour des matériaux nanocomposites symétriques comme étant  $L_1 = L_0 \left(1 + \frac{\phi}{3}\right)$  où  $L_0$  est la période lamellaire du copolymère pur (sans nanoparticules) et  $\phi$  la fraction volumique de nanoparticules dans le copolymère (Hamdoun *et al.*, 1996 b).

L'évaluation de la périodicité spatiale constitue l'objet de ce travail. Le calcul de la périodicité spatiale concerne principalement les matériaux nanocomposites antisymétriques.

Cependant, les prédictions déduites à partir de ces calculs restent à confirmer par l'expérience.

### THEORIE

La structure moléculaire d'un copolymère lamellaire pur, représentée sur la Figure 2 est formée d'un empilement de monocouches A-B d'épaisseur  $l$  chacune.

Donc :

$$l = \frac{L}{2}$$

La conservation du volume impose :

$$\Sigma_c = \frac{aR_0^2}{l}$$

où  $\Sigma_c$  est l'aire par molécule de l'interface AB,  $a^3$  le volume d'un monomère, et  $R_0$  est la taille d'une chaîne A – B idéale :  $R_0 = N^{1/2}a$

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

$$l_A = fl$$

et d'un domaine B, d'épaisseur :  $l_B = (1-f)l$

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

$$F_c = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left( \frac{l}{R_0} \right)^2 + \gamma_{AB} \frac{aR_0^2}{l}$$

Nous récrivons cette équation en séparant les énergies élastiques des deux constituants :

$$F_c = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left( \left( \frac{l_A}{R_A} \right)^2 + \left( \frac{l_B}{R_B} \right)^2 \right) + \gamma_{AB} \frac{aR_0^2}{l}$$

En présence de nanoparticules, cette énergie devient :

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

avec

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

où  $f$  est la composition du copolymère et  $\phi$  la fraction volumique en nanoparticules.

En minimisant  $F'_c$  par rapport à  $l_1$ , on obtient  $l_1$  qui est l'épaisseur à l'équilibre d'une monocouche A-B :

$$l_1 = l_0 \frac{(g(f, \phi))^{-1/3}}{(1 - \phi)}$$

Cela donne, au second ordre en  $\phi$  :

$$l_1 = l_0 \left(1 + \frac{\phi}{3} + \frac{\phi^2}{18}\right)$$

Ce résultat a été confirmé par l'expérience (Hamdoun *et al.*, 1996 a), des films minces de matériaux composites à base de copolymères diblocs symétriques A-B et de nanoparticules de ferrofluides recouvertes d'une couche greffée de polymère A ont été élaborés.

De même, ce résultat a été confirmé par le calcul théorique de la période lamellaire au premier ordre en  $\phi$   $l_1 = l_0 \left(1 + \frac{\phi}{3}\right)$  (Hamdoun *et al.*, 1996 b).

Ce résultat est un peu étonnant. En effet, la période lamellaire  $l_1$  s'allonge de  $\frac{\phi}{3}l_0$  au lieu de  $\phi l_0$  comme on aurait pu le supposer trop rapidement. Le système trouve une position d'équilibre en réduisant l'étirement des chaînes B de façon à réduire énormément l'énergie élastique de chaînes A. En résumé, le système accepte donc d'augmenter la surface par chaîne  $\Sigma_c$  afin de réduire l'étirement supplémentaire des chaînes A. Cette modification de la période lamellaire s'est traduite par des modifications corrélées des propriétés physiques du milieu, en particulier des propriétés élastiques (Hamdoun *et al.*, 1996 c).

Cependant, des études de caractérisation magnétique sont en cours, il s'agit d'appliquer un champ magnétique extrinsèque sur les films minces de nanocomposites afin d'aligner les moments magnétiques des nanoparticules. Des résultats préliminaires ont montré la présence des états métastables de transition magnétique.

Cependant, des expériences ont été effectuées (Hamdoun, 1995) sur des matériaux nanocomposites non symétriques de structure cubique ( $f=12\%$ ) avec un pourcentage en nanoparticules de ferrofluides, recouvertes d'une couche greffée de polymère A, de 10%. Les observations faites par microscopie électronique à transmission (TEM) ont montré des défauts structuraux au sein du volume de ces matériaux, ce qui se traduit par une absence locale de la périodicité spatiale de ces matériaux.

Sachant que la préparation des matériaux nanocomposites demande un coût de fabrication assez élevé, que les expériences par TEM sont aussi d'un coût élevé, et que peu d'expériences ont été effectuées sur des copolymères antisymétriques, un calcul préalable de la fraction volumique maximale à introduire en nanoparticules est indispensable.

Celle-ci est trouvée par un calcul théorique plus poussé (développement limité du second ordre en  $\phi$ ) de la période lamellaire pour des matériaux nanocomposites antisymétriques.

Ce calcul est effectué pour les copolymères à structure cubique ( $f < 20\%$ ) ou à structure hexagonale ( $20\% < f < 35\%$ ).

En minimisant  $F'_C$  pour  $f=12\%$ , on obtient la périodicité lamellaire comme étant :

$$l_1 = l_0 \left( 1 + \frac{\phi}{3} - \frac{20}{9} \phi^2 \right)$$

Ce qui montre une valeur maximale en nanoparticules de 3/40 soit 7 % environ.

De même, en minimisant  $F'_C$  pour  $f=25\%$ , on obtient la périodicité lamellaire comme étant :

$$l_1 = l_0 \left( 1 + \frac{\phi}{3} - \frac{7}{9} \phi^2 \right)$$

Ce qui montre une valeur maximale en nanoparticules de 3/14 soit sensiblement 21%.

## CONCLUSION

Les divers études expérimentales et théoriques cités en références et concernant la période lamellaire des matériaux nanocomposites symétriques sont en bon accord avec le calcul théorique présenté dans cette article.

Cependant, l'absence d'expériences préalables par TEM sur des matériaux antisymétriques à base de copolymères, ainsi que la difficulté d'obtenir des copolymères et de nanoparticules greffées en régime thermodynamiquement stable, nous ont amenés à rechercher un moyen théorique de prédiction. Le calcul proposé constitue un tel moyen de prédiction simple et efficace pour les expériences à effectuer sur des matériaux nanocomposites antisymétriques.

## REFERENCES

- Bacri, J.C., Perzynski, R., Salin, D., Cabuil, V., Massart, R. 1986. Synthesis of stable lyotropic ferromagnetics with high magnetic content. *J.Magn.Magn. Mater.Phys.II France.*, 62:36.
- Cabuil, V. 1987. *Ferrofluides à base de maghémite : synthèse, propriétés physicochimiques et magnéto-optiques*. Thèse d'état de l'université Paris VI.
- Cabuil, V., Hochart, N., Perzynski, R., Lutz, P.J. 1994. Synthesis of cyclohexane magnetic fluids through adsorption of end-functionalized polymers on magnetic particles. *Progr. Colloid. Polymer. Sci.*, 97:71.

- Collin, B. 1991. *Etude des films minces de copolymère*. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI.
- De Gennes, P.G. 1979. *Scaling concepts in polymer physics*.
- Hamdoun, B. 1995. *Composites copolymères/nanoparticules*. Thèse de Doctorat de l'Université du Maine, Le Mans (France) .
- Hamdoun, B., Ausserré, D., Joly, S., Cabuil, V., Gallot, Y., Clinard, C. 1996 a. New nanocomposites materials. *J. Phys. II France*, 6: 493-501.
- Hamdoun, B., Ausserré, D., Cabuil, V., Joly, S. 1996 b. Composites copolymères-nanoparticules I : Période lamellaire dans le régime des petites nanoparticules. *J. Phys. II France*, 6: 503-510.
- Hamdoun, B., Ausserré, D., Joly, S. 1996 c. Composites copolymères-nanoparticules : Courbure. *J. Phys. II France*, 6:1-10.
- Hashimoto, T., Todo, A., Kawai, H. 1974. Domain-boundary structure of styrene-isoprene block-copolymer films cast for solutions. *Macromolecules*, 7: 364-373.
- Hasegawa, H., Tanaka, H., Yamasaki, K., Hashimoto, T. 1987. Bicontinuous microdomain morphology of block copolymers. I. Tetrapod-network polystyrene-polyisoprene diblock. *Macromolecules*, 20: 1651-1662.
- Lauter-Pasyuk, V., Lauter, H. J., Ausserré, D., Gallot, Y., Cabuil, V., Kornilov, E.I., Hamdoun, B. 1998 a. Effect of nanoparticle size on the internal structure of copolymer-nanoparticles composite thin films studied by neutron reflection. *Physica B*, 241-243: 1092-1094.
- Lauter-Pasyuk, V., Lauter, H. J., Ausserré, D., Gallot, Y., Cabuil, V., Hamdoun, B., Kornilov, E.I. 1998 b. Neutron reflectivity studies of composite nanoparticle-copolymer thin films. *Physica B*, 248: 243-245.
- Lefebure, S., Cabuil, V., Ausserré, D., Paris, F., Gallot, Y., Lauter-Pasyuk, V. 1998. Lamellar composite magnetic materials. *Prog. Colloid. Polym. Sci.*, 110: 94 – 98.
- Lefebure, S., Dubois, E., Cabuil, V., Neveu, S., Massart, R. 1998. Monodisperse magnetic nanoparticles : preparation and dispersion in several media. *J. Mater. Res.*, 10: 7075-7138.
- Skoulios, A., Burke, J.J. 1973. *Organizational and structural problems in block and graft copolymer*. V. Weiss editors, Syracuse University Press, New York.