

Étude des propriétés mécaniques, viscoélastiques et chimiques de films minces de mélanges de polymères

Pierre Nickmilder^{1,2}, Jérémie Mathurin², Alexandre Dazzi² et Philippe Leclère¹

¹Université de Mons (UMONS), Laboratoire de Physique des Nanomatériaux et Energie (LPNE) Institut de Recherche en Sciences et Ingénierie des Matériaux, B 7000 Mons, Belgique.

²Institut de Chimie Physique, UMR8000, Université Paris-Saclay, CNRS, 91405 Orsay, France.

pierre.nickmilder@umonts.ac.be

I. Introduction

Grâce à leurs propriétés, leur mise en œuvre facile et leur prix attractif, les **polymères** sont des produits **omniprésents** dans notre vie de tous les jours. Leur comportement dépend de leur **structure microscopique**. Le développement de techniques de caractérisation locale, comme la **microscopie à sonde locale (SPM)**, a permis une avancée significative dans la compréhension de ces matériaux.

Dans cette étude, nous avons caractérisé mécaniquement et chimiquement par SPM un mélange de Polystyrène (**PS**) et de Polycaprolactone (**PCL**) qui possèdent des propriétés mécaniques et chimiques très différentes.

Par la suite, nous avons étudié un mélange de PS et de Polyméthacrylate de méthyle (**PMMA**) et un copolymère à bloc de ces derniers (**PS-b-PMMA**). Ces polymères présentent une rigidité proche bien que chimiquement très différents.

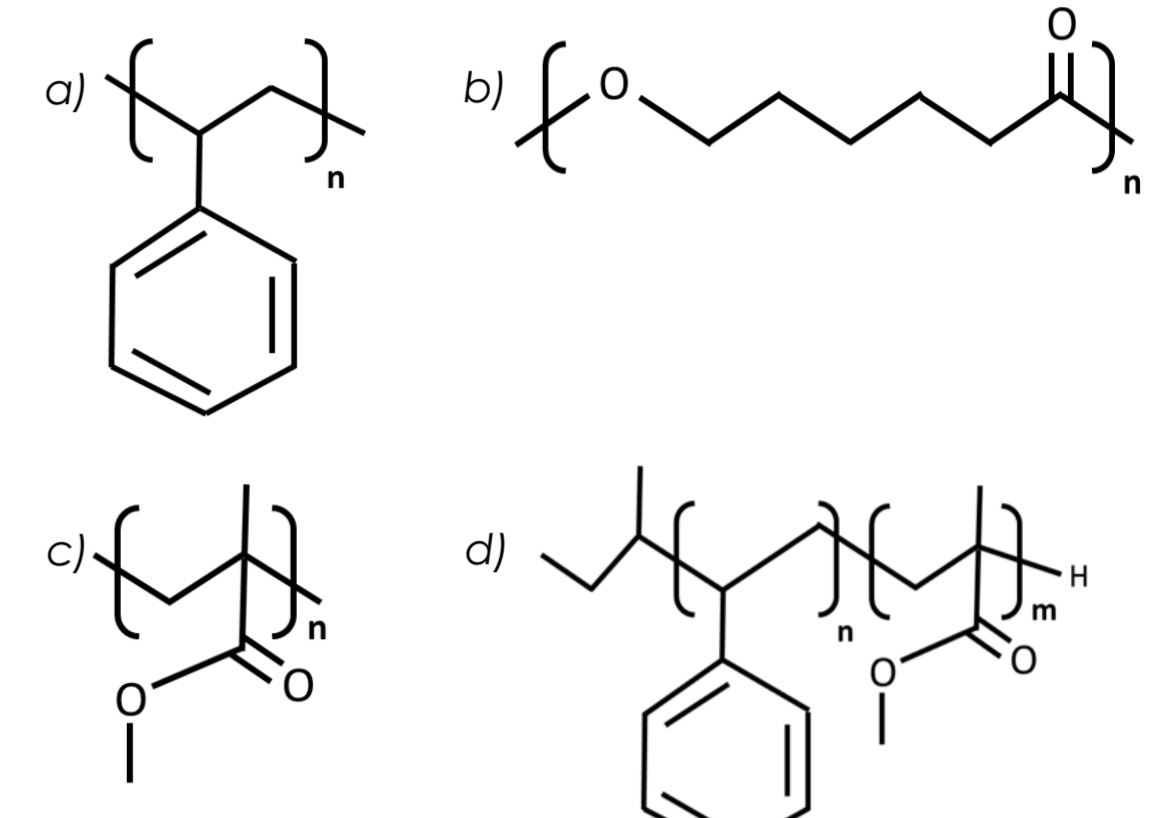


Figure 1: Structures chimiques du a) PS, de la b) PCL, du c) PMMA et du d) PS-b-PMMA.

II. Méthodes

Préparation des échantillons: **drop-casting** des solutions de polymères au départ d'une solution chloroforme sur un **substrat de silicium**.

Les modes **SPM** utilisés :

- Propriétés mécaniques** : Peak Force Tapping (**PFT**) [1],
- Propriétés viscoélastiques** : nano-DMA (**nDMA**) [2]
- Propriétés chimiques** : **AFM-IR** [3]

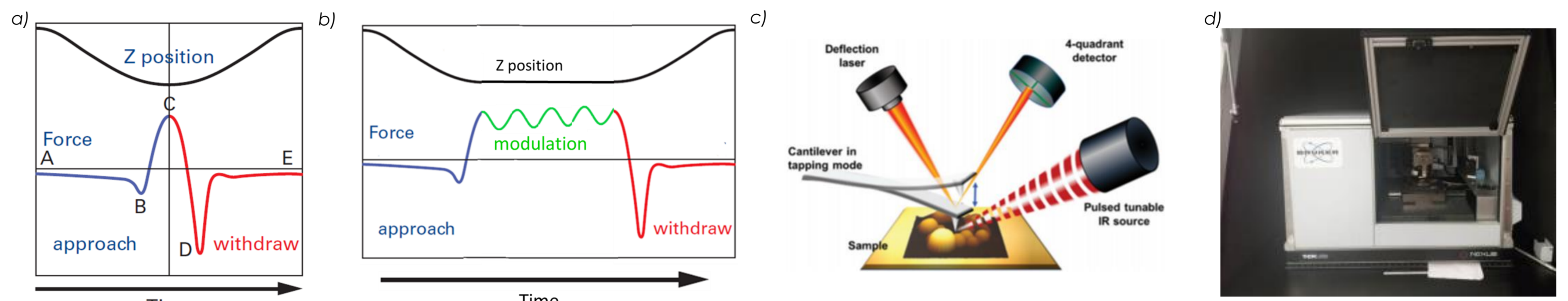


Figure 2: Techniques utilisées a) PFT, b) FFV et c) AFM-IR. d) Icon-IR utilisé pour la mesure en AFM-IR.

III. Résultats

a. PS-PCL

- PFT**
- Films composés de **domaines rigides (PS)** dans une **matrice molle (PCL)**. Les modules de rigidité observés pour ces polymères sont 3 et 0,3 GPa, respectivement.
 - Les îlots contiennent aussi des **inclusions de PCL**.
- nDMA (80 Hz)**
- PCL se montre plus **visqueux** que PS: $\tan \delta$ de la PCL > $\tan \delta$ du PS. Le PCL possède une T_g de -60°C .

AFM-IR

- Cartographie à 2 nombres d'ondes spécifiques: **1600 cm^{-1}** pour le PS et **1730 cm^{-1}** pour le PCL. Images inverses l'une par rapport à l'autre.
- Difficulté de la mesure : **expansion limitée** du PCL.

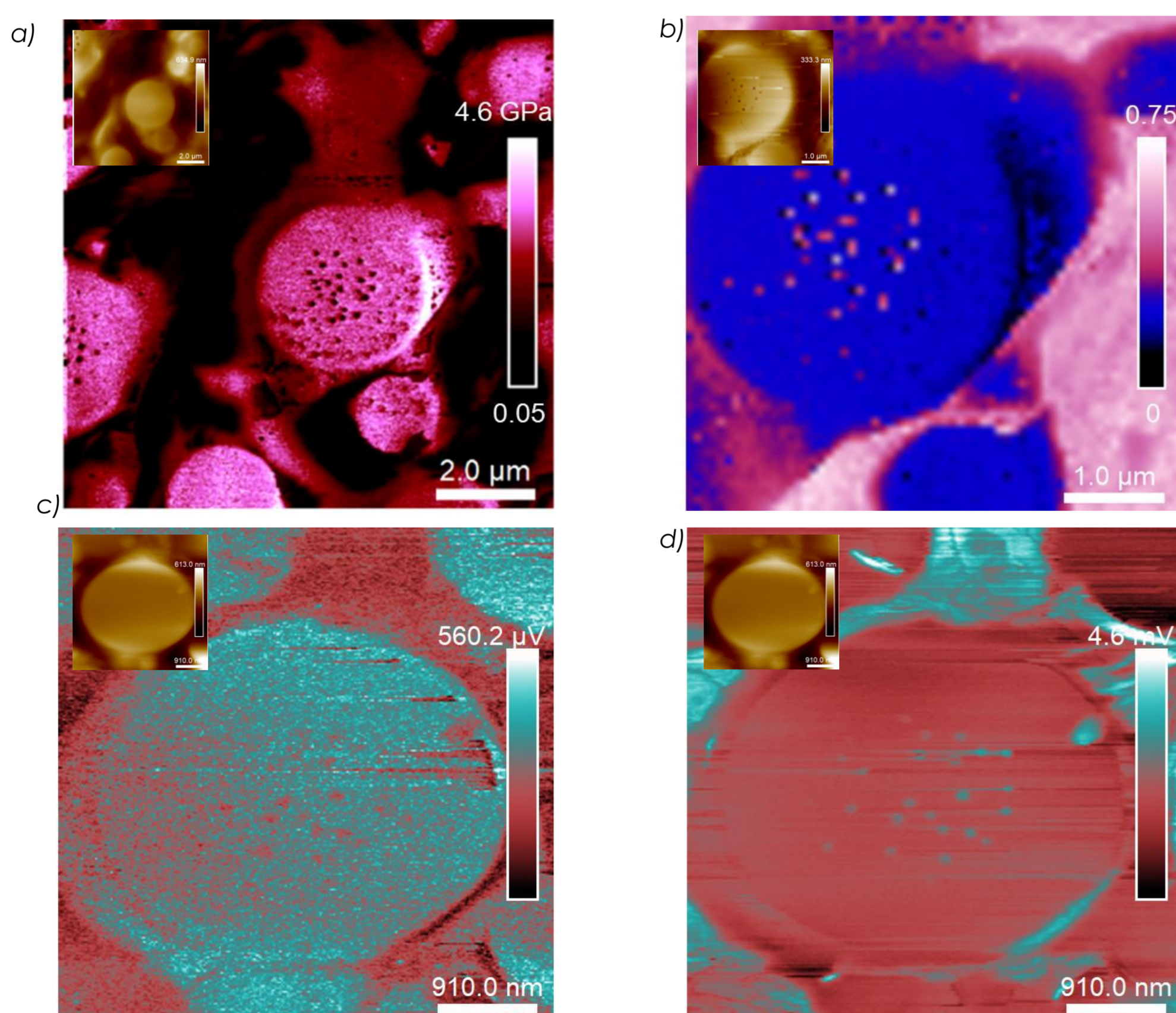


Figure 3: Cartographie du mélange PS-PCL.

a) en PFT, module de rigidité et topographie c) en AFM-IR, à $\sigma = 1600\text{ cm}^{-1}$ et topographie
b) en FFV, facteur d'amortissement et topographie d) en AFM-IR, à $\sigma = 1730\text{ cm}^{-1}$ et topographie

b. PS-PMMA et PS-b-PMMA

AFM-IR

- Cartographie à 2 nombres d'ondes spécifiques: **1600 cm^{-1}** pour le PS et **1730 cm^{-1}** pour le PMMA.
- Mélange PS/PMMA: **matrice de PMMA** avec **inclusions de PS**.
- Copolymère à bloc: **aspect lamellaire**.
- Résolution: 10 nm**

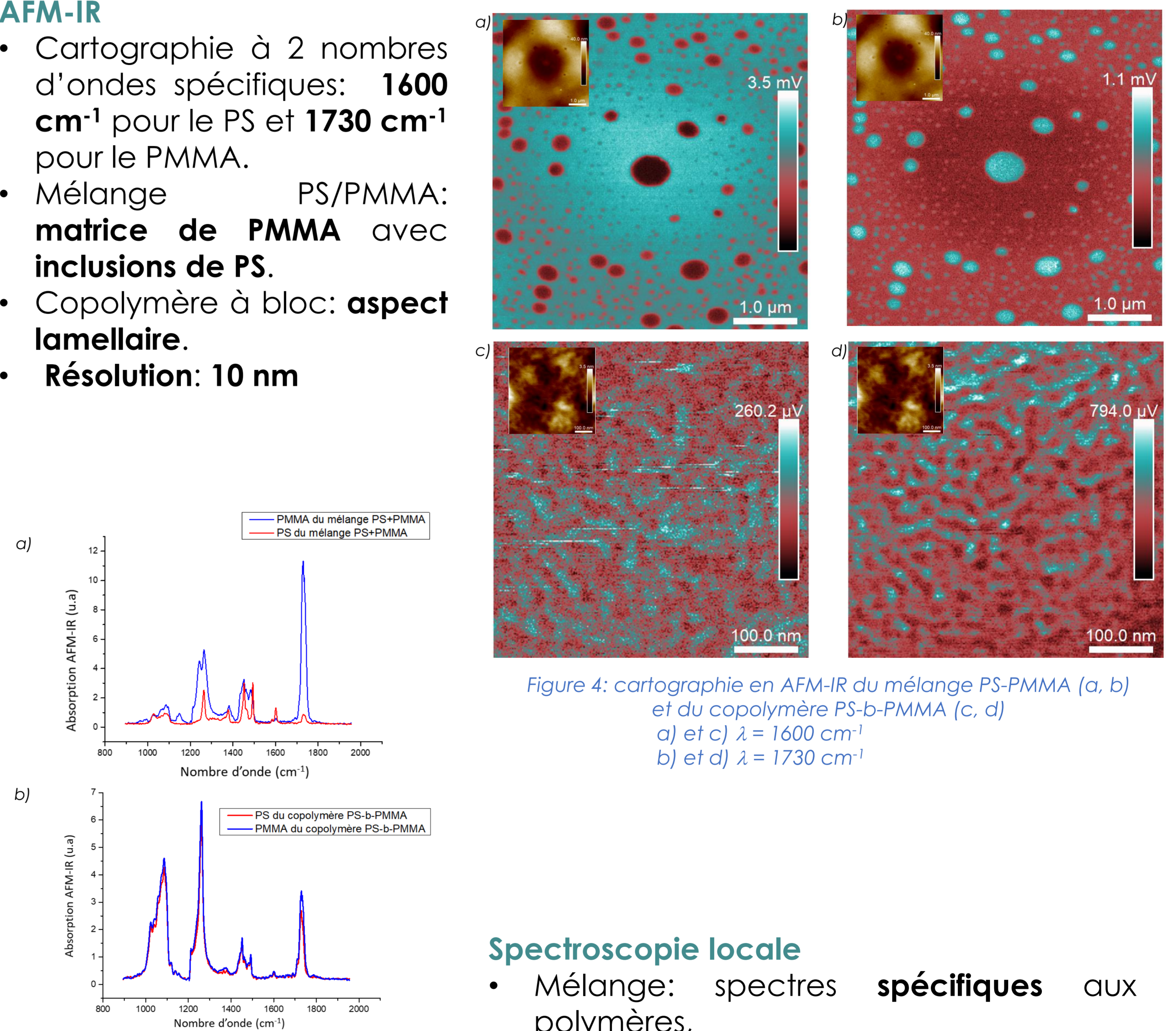


Figure 4: cartographie en AFM-IR du mélange PS-PMMA (a, b) et du copolymère PS-b-PMMA (c, d) a) et c) $\lambda = 1600\text{ cm}^{-1}$ b) et d) $\lambda = 1730\text{ cm}^{-1}$

Spectroscopie locale

- Mélange: spectres **spécifiques** aux polymères,
- Copolymère à bloc: **superposition** des spectres des polymères.

IV. Conclusions

La **SPM** est une technique permet de **cartographier localement** la structure dans des films de polymères.

Le **PFT** et le **FFV** permet de connaître la répartition des polymères en déterminant leurs **propriétés mécaniques** et **viscoélastiques** au sein des films.

Ce type d'**identification** est par ailleurs confirmé en **AFM-IR**.

La **résolution** obtenues par ces techniques est de l'ordre de **10 nm**.

V. Références

- [1] Kaemmar, S. B. Introduction to Bruker's ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology. *Appl. note* **133**, 12 (2011).
- [2] Pittenger, B., Osechinskiy, S., Yablon, D. & Mueller, T. Nanoscale DMA with the Atomic Force Microscope: A New Method for Measuring Viscoelastic Properties of Nanostructured Polymer Materials. *Jom* **71**, 3390–3398 (2019).
- [3] Dazzi, A. & Prater, C. B. AFM-IR: Technology and applications in nanoscale infrared spectroscopy and chemical imaging. *Chem. Rev.* **117**, 5146–5173 (2017).

VI. Remerciements

Nous souhaitons remercier le FRS - F.N.R.S. pour la bourse de doctorat accordée dans le cadre du projet de recherche PDR - PIEZOFLEXOTRONICS.