

# Étude des Transitions Morphologiques de Copolymères à Bloc par Tomographie Électronique Tridimensionnelle

Vincent H. Mareau, Satoshi Akasaka, Taketsugu Osaka, Tadashi Matsushita, Hirokazu Hasegawa  
Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku Kyoto, 615-8510, Japan  
Tel. : 075 383-2620 - Fax. : 075 383-2623  
E-mail : vmareau@alloy.polym.kyoto-u.ac.jp

## Résumé :

Cette étude porte sur l'élucidation des transitions morphologiques de copolymères à bloc par tomographie électronique tridimensionnelle (une technique principalement utilisée en biologie, qui a été adaptée à l'étude des copolymères par ce groupe de recherche). Nous étudierons le mécanisme et les dynamiques de transition ordre-ordre de copolymères dibloc, et en particulier les transitions entre un réseau gyroïde et des morphologies lamellaires, cylindriques, en couche à perforations hexagonales, et éponge.

Pour étudier les transitions morphologiques, l'organisation des micro-domaines tridimensionnels est figée en trempant l'échantillon quand la transition morphologique a lieu. Des coupes ultrafines (70 nm) de l'échantillon sont par la suite obtenues à l'aide d'un ultramicrotome, pour être ensuite observées par tomographie électronique. Cette technique consiste en l'acquisition, pour un même objet, d'une série d'images TEM (habituellement 121 images) pour différents angles d'inclinaison. À partir de cette série d'images, une image tridimensionnelle de l'objet est ensuite reconstruite par ordinateur.

Ces observations devraient aussi nous permettre de mieux comprendre la structure des défauts et des joints de grain des copolymères à bloc. En étudiant l'évolution structurale de ces défauts en fonction du temps, nous pourrions trouver un moyen de les contrôler, et ainsi de développer des matériaux ayant des applications dans le domaine des nanotechnologies.

## Abstract :

This project will focus on the morphological transitions observed in block copolymers. By using the technique of three dimensional electron tomography, adapted from biology to polymer studies in this laboratory, we will study the mechanism and dynamics of the order-order transitions of diblock copolymers, and in particular the transition between gyroid network and other organized morphologies like lamella, cylinder, hexagonally perforated layer (HPL) and sponge.

In order to study the morphology transition, the three-dimensional microdomain structure will be frozen by quenching the sample after the temperature jump, when the morphology transition takes place. The sample will then be ultramicrotomed under a dry condition at -

65°C, to obtain 70 nm sections, which will then be observed by electron tomography, which consist on taking a series of TEM images (usually 121 images) with a different tilt angle for the same object. From those images a three-dimensional image is then reconstructed with a computer. We should therefore be able to see how one structure changes to another in details.

In addition, this project will also focus on the three dimensional observation of the grain boundary structures and defects in the microdomain structures of block copolymers. By looking at the time dependent structure change of the defects, we may be able to find a way to control the defect structures, which would be very valuable to prepare better block copolymer templates for nanotechnology materials and devices.

### **Introduction :**

Les copolymères à bloc ont l'avantage de s'auto-assembler pour former diverses nano-structures dont la morphologie dépend de la taille respective des différents blocs, et de leurs interactions. En effet, contrairement à ce qui est observé dans le cas d'un mélange simple de deux polymères A et B, qui peuvent se séparer en deux phases macroscopiques sous l'action de forces répulsives, la liaison covalente entre les polymères A et B, dans le cas du copolymère dibloc A-B, interdit une séparation de phase macroscopique, et la rend donc nanoscopique.

C'est cette organisation qui donne aux copolymères des propriétés intéressantes qui sont déjà utilisées industriellement depuis de nombreuses années pour produire des élastomères thermoplastiques ou encore des adhésifs. Cependant, depuis une dizaine d'années environ, et le développement des nanotechnologies, l'auto-assemblage des copolymères à bloc est vu comme le moyen d'obtenir de nouveaux matériaux nano-fonctionnels, comme des cristaux photoniques ou des media de stockage d'information à forte densité.

Pour que les nano-structures des copolymères à bloc soient utilisables, il est cependant nécessaire de mieux comprendre la manière dont s'opèrent les transitions ordre-ordre observées pour ces matériaux, en fonction de la température de recuit par exemple, de façon à pouvoir contrôler la morphologie obtenue. Il est aussi nécessaire d'obtenir de grandes surfaces exemptes de défauts, ou encore d'être capable de contrôler ces défauts de façon à pouvoir les utiliser à bon escient.

### **1) Le système étudié**

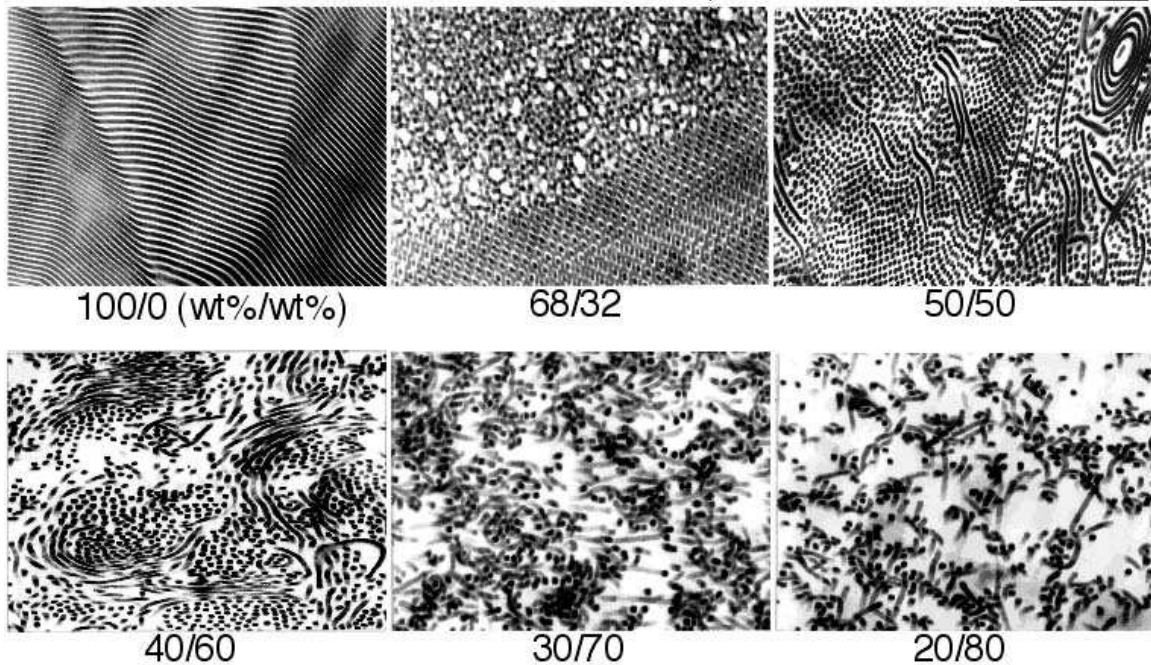
Il s'agit de mélanges d'un copolymère polystyrène-b-polyisoprène ( $M_n=1.0 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n=1.19$  ; PS/PI=60/40 wt%/wt%) avec un homopolymère polystyrène ( $M_n=5.5 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=1.04$ ). En faisant varier la composition du mélange il est possible d'obtenir des morphologies variées (Fig. 1) et donc d'étudier les transitions entre différents types de morphologies (la composition 68/32 permettant de voir simultanément des phases gyroïde et éponge par exemple).

H103/S8 Blends  
toluene-cast films

H103 ( $M_n=10 \times 10^4$ )  
S8 ( $M_n=5.5 \times 10^4$ )

60/40  
PS PI

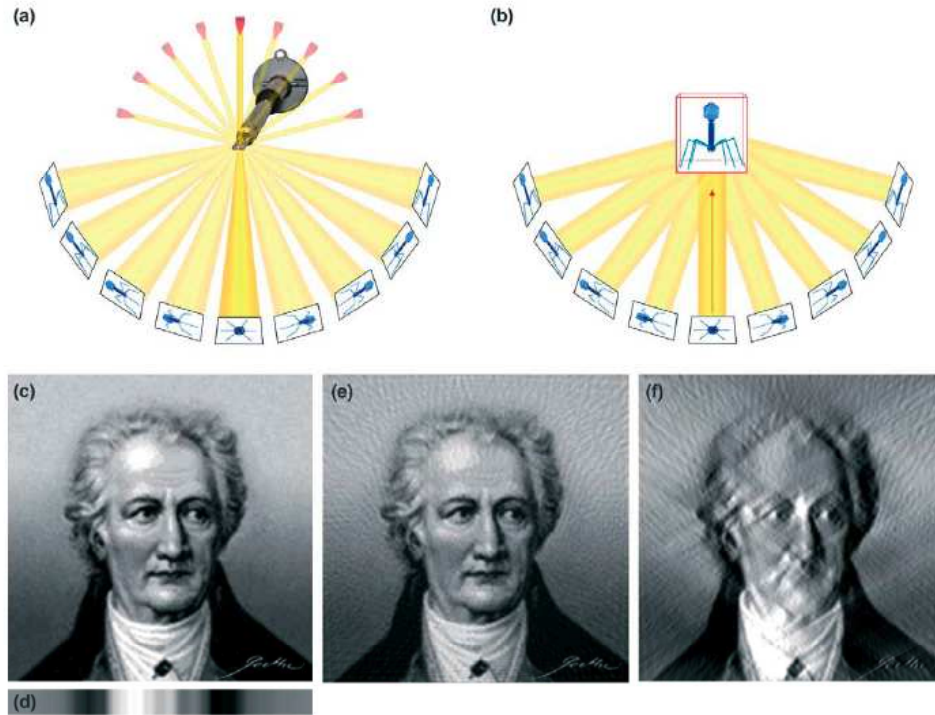
1  $\mu\text{m}$



**Figure 1** : Influence de la composition du mélange copolymère (PS-PI) / homopolymère (PS) sur la morphologie.

## 2) Principes de la tomographie électronique

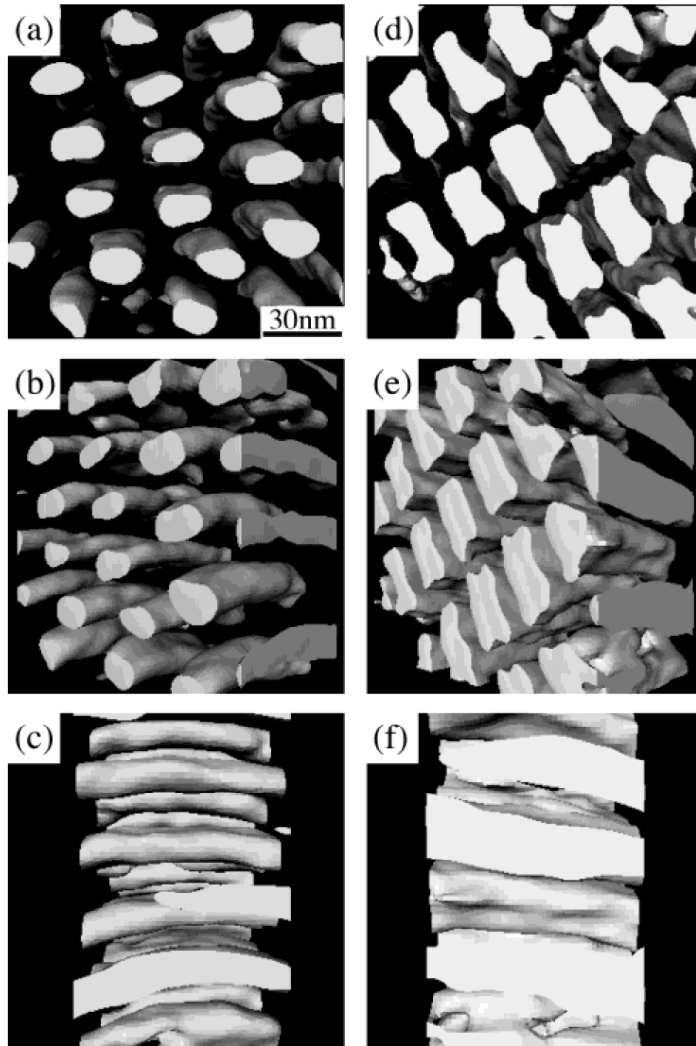
La tomographie électronique consiste en la reconstruction d'une image 3D à partir d'une série de projections (2D) obtenues par microscopie électronique à transmission (Fig. 2). La reconstruction tridimensionnelle se fait par ordinateur, par rétro-projection pondérée. Si cette technique permet d'obtenir des images de haute résolution, elle est cependant relativement exigeante. Entre autres, la rotation de l'échantillon doit se faire sur une gamme angulaire la plus large possible pour éviter de trop grandes distorsions entre la structure d'origine et sa reconstruction 3D, et il est aussi nécessaire d'avoir un repère central sur les images 2D pour permettre de centrer les images les unes par rapport aux autres pour effectuer la rétro-projection (des nano-particules d'or colloïdal sont utilisées à cet effet).



**Figure 2 :** McIntosh, R. ; Nicastro, D. ; Mastronarde, D. *Trends Cell Biol.* **2005**, *15*, 43. (a) Capture des images pour différentes inclinaisons de l'échantillon. (b) Reconstruction de la structure originelle par rétro-projection. (c) Visage de Goethe (2D). (d) projection (1D) de (c). (e) Reconstruction du visage de Goethe par retro-projection de 90 projection 1D prises à  $2^\circ$  d'intervalle entre  $+90^\circ$  et  $-90^\circ$ . (f) Reconstruction similaire en limitant la plage angulaire entre  $+60^\circ$  et  $-60^\circ$ .

### 3) Exemple de structures tridimensionnelles copolymères

La Figure 3 présente des images tridimensionnelles obtenues par le groupe de recherche du Professeur Hasegawa. Dans cette étude, la tomographie électronique a permis de déterminer avec précision la morphologie d'un copolymère tribloc en étoile.



**Figure 3 :** Yamauchi, K. et al. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6962. Images tridimensionnelles du 3-miktoarm terpolymère en étoile (PI) (PS) (PDMS), obtenues par tomographie électronique : (a-c) échantillon non teinté ; (d-f) échantillon teinté  $O_5O_4$ .

### Références

Frank, J. Ed. *Electron Tomography* ; Plenum : New York, 1992.

McIntosh, R. ; Nicastro, D. ; Mastronarde, D. *Trends Cell Biol.* **2005**, *15*, 43.

Yamauchi, K. et al. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6962

Hamley, I. W. Ed. *The Physics of Block Copolymers* ; Oxford University Press : Oxford, 1998.

### Remerciements

VHM souhaite remercier la JSPS pour son soutien financier.