



**HAL**  
open science

# Démouillage des films minces viscoélastique sur substrats glissants et déformables

Samer Al Akhrass

► **To cite this version:**

Samer Al Akhrass. Démouillage des films minces viscoélastique sur substrats glissants et déformables. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2007. Français. NNT: . tel-00352820

**HAL Id: tel-00352820**

**<https://theses.hal.science/tel-00352820>**

Submitted on 13 Jan 2009

**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.

**THÈSE**  
présentée devant  
**L'UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE**  
pour l'obtention du titre de  
**Docteur en Chimie-Physique**  
Par

**Samer AL AKHRASS**

**DÉMOUILLAGE DES FILMS MINCES  
VISCOÉLASTIQUES SUR SUBSTRATS  
GLISSANTS ET DÉFORMABLES**

Soutenue le 09 octobre 2007

**Membres du jury :**

<b>M. Michele SFERRAZZA</b>	<b>Prof. (Université Libre de Bruxelles, BE), Rapporteur</b>
<b>M. Pascal DAMMAN</b>	<b>DR. (Université de Mons Hainaut, BE), Rapporteur</b>
<b>M. Yves GROHENS</b>	<b>Prof. (Université de Bretagne Sud, FR), Rapporteur</b>
<b>M. Martin E.R. SHANAHAN</b>	<b>Prof. (Université de Bordeaux 1, FR), Examineur</b>
<b>M. Maurice BROGLY</b>	<b>Prof. (Université de Haute-Alsace, FR), Examineur</b>
<b>M. Mark GEOGHEGAN</b>	<b>Prof. (University of Sheffield, UK), Invité</b>
<b>M. Eric DROCKENMULLER</b>	<b>MC. (Université Claude Bernard Lyon 1, FR), Invité</b>
<b>M. Günter REITER</b>	<b>DR. (ICSI, FR), Directeur de thèse</b>



## *Remerciements*

*Le présent travail a été effectué dans l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces. Je remercie toutes les personnes qui m'ont permis, de près ou de loin, de mener à bien ce travail dans d'excellentes conditions.*

*Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma profonde et respectueuse gratitude à M. Günter REITER pour la bienveillance avec laquelle il a guidé mes travaux, pour le soutien qu'il m'a accordé et pour la formation qu'il m'a permis d'acquérir durant cette étude.*

*Je souhaite remercier cordialement les différents membres de mon jury de thèse, M. M. E.R. SHANAHAN, M. M. GEOGHEGAN, M. E. DROCKENMULLER et M. M. BROGLY, qui m'ont fait l'honneur de valider le dernier « examen de passage » de ma vie d'étudiant. Je voudrais remercier vivement M. M. SFERRAZZA, M. P. DAMMAN et M. Y. GROHENS, pour avoir accepté de juger ce travail et pour l'intérêt qu'ils y ont manifesté.*

*Je remercie les équipes de Pascal DAMMAN, d'Arnold C-M YANG, d'Eric DROCKENMULLER, et Laurent VONNA pour leurs collaborations fructueuses*

*Merci aussi à tous mes amis et collègues de longue date du laboratoire. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien.*

*Je tiens à remercier ma chère Viorela, qui m'a accordé le support moral durant cette thèse.*

*A ma famille, humble hommage et sincère gratitude pour leurs sacrifices, leur affection, leur dévouement et leur soutien inconditionnel, sans qui je n'aurais pu réaliser ce travail que je leur dédie.*

*MERCI ENCORE À TOUS...*



## **Résumé**

Le démouillage des films minces de polymère supportés par un substrat est un phénomène commun avec l'impact crucial sur divers procédés technologiques. Notre compréhension de l'origine de certaines propriétés inattendues des films minces nanométriques de polymère n'est toujours pas satisfaisante, malgré les énormes efforts expérimentaux et théoriques effectués la décennie passée.

Plusieurs approches ont été utilisées pour étudier et quantifier la relaxation mécanique, et les propriétés calorimétriques. Une meilleure compréhension de la transition vitreuse et d'autres propriétés des surfaces et des interfaces de polymère pourrait également venir des études dynamiques telles que le démouillage.

Nous effectuons principalement des expériences de démouillage simples, attractives, rapides et efficaces par microscopie optique en temps réel, permettant de relier les propriétés moléculaires et interfaciales avec des paramètres macroscopiquement observables tels que la vitesse du démouillage et la forme du bourrelet.

Ensuite, ces études sont complétées par des imageries en Microscopie à Force Atomique (AFM), qui donnent des informations sur la forme du bourrelet. Celle-ci est reliée à la relaxation des chaînes macromoléculaires et au comportement dynamique du polymère.

Nous nous intéressons aux contraintes résiduelles à leurs origines, dues à la méthode de préparation des films minces par étalement à la tournette (spin-coating), et leur rôle dans la déstabilisation de ces films. L'évaporation rapide du solvant durant le spin-coating conduit à l'enchevêtrement incomplet et la vitrification des chaînes de polymère dans des conformations hors-équilibre. Ces états instables des chaînes génèrent des contraintes résiduelles dans le film qui sont responsables de la rupture du film et la formation des trous en chauffant au-dessus de la  $T_g$  du polymère.

Afin de répondre à certaines questions ouvertes, nous étudions tout d'abord l'influence de la géométrie du démouillage, radiale et planaire, et les mécanismes de

dissipations interfaciales. Nous trouvons que le temps caractéristique de relaxation des contraintes est indépendant de la géométrie malgré la différence de la dynamique du démouillage. Ensuite nous montrons que ce temps de relaxation,  $\tau_w$  (déterminé à partir de la largeur maximale du bourrelet), croît avec l'épaisseur ( $h$ ) suivant  $h^3$ , une diminution de la densité d'enchevêtrements effectifs est proposée lorsque l'épaisseur du film diminue. Nous avons également mis en évidence pour de hautes masses molaires, la faible dépendance en masse molaire de ce temps de relaxation mesuré, et le fait qu'il est d'autant plus inférieurs par rapport à leur estimation théorique en volume que les films sont fins et que la température est proche de la  $T_g$  et la quasi-indépendance du temps de relaxation de la température du démouillage. Nous proposons, qu'en raison du confinement et des conditions de la préparation des films, les chaînes du polymère sont profondément hors-équilibre, leurs conformations correspondent aux chaînes collapsées (globules) avec quelques enchevêtrements aux périphéries et c'est seulement une relaxation segmentale qui est observée lors du démouillage. Nous développons ainsi un modèle se basant sur un cylindre creux et la conservation de la masse, permettant de déterminer les contraintes résiduelles dans un film nanométrique à l'aide d'un microscope optique.

Nous avons ainsi stabilisé les films minces du polystyrène par réticulation. Cette stabilité dépend de la masse molaire du polymère, de l'épaisseur du film et du nombre des fonctions réactives présentes dans le film. La réticulation ralentit la dynamique du démouillage, nous obtenons des profils de vitesses déplacés vers le bas pour une réticulation importante, et qui décroissent suivant une loi de puissance  $t^{-1}$  (les lois d'échelles sont conservées). L'élasticité ralentit la vitesse du démouillage et quand elle est significative, les chaînes sont pratiquement figées parce que le temps de relaxation tend vers l'infini, le film devient stable.

Enfin, nous détaillons des résultats expérimentaux qui s'inscrivent dans le cadre du démouillage du polystyrène sur un substrat déformable (polymère réticulé). Nous étudions l'effet de l'épaisseur et du module élastique de l'élastomère sur le démouillage des films minces nanométriques de polystyrène. Nous avons mis en évidence par des mesures en AFM la présence d'une dépression dans le substrat au milieu des trous. La déformation du substrat et la formation d'une dépression influence la dynamique du démouillage, la vitesse maximale (initiale) décroît suivant  $e^{-1}$  ( $e$ , épaisseur de l'élastomère). Cette décroissance est liée à l'augmentation de la dissipation lors de la déformation du substrat qui est d'autant plus grande que l'épaisseur de l'élastomère est importante. Pour  $t > \tau_0$ , mais  $t < \tau_{rep}$ , la vitesse du

démouillage diminue dans le temps suivant une loi de  $t^{-1}$  indépendamment de l'épaisseur du polymère réticulé. Cependant, pour des expériences de démouillage d'une longue durée, nous avons un autre régime de vitesse correspondant à la formation des "doigts" et ensuite des gouttes.

La formation de cette dépression est due aux forces motrices (la force capillaire et les contraintes résiduelles) de démouillage du polystyrène viscoélastique et à la présence d'un substrat déformable. La variation de la profondeur de la dépression au milieu du trou, au cours du temps est suivie par des mesures en AFM. Le mécanisme de formation des doigts et finalement des trous "fleur" met en jeu un rôle prépondérant de la dépression de l'élastomère et des propriétés viscoélastiques des polymères en question. L'instabilité du type "doigts" est observée après une longue durée du démouillage, supérieure au temps de reptation du polymère ( $\sim 1,6 \cdot 10^5$  s pour le PS 1000 kg/mole à 140 °C) et après la relaxation de la dépression dans le substrat. Le polymère se comporte ainsi comme un liquide newtonien visqueux, qui démouille sur un substrat glissant. L'augmentation de la dissipation (liée à la largeur du bourrelet) diminue la vitesse du démouillage. La pression de Laplace commence à gouverner la forme du bourrelet. Les fluctuations au niveau de ce bourrelet induisent ainsi un flux vers les zones de faibles courbures, ce qui déstabilise le bourrelet. Cette instabilité est amplifiée par le glissement du polystyrène sur l'élastomère après la disparition de la dépression. C'est ainsi la sélection d'une longueur d'onde de fluctuation qui donne lieu à un motif d'instabilité en forme de doigts.

Malgré la simplicité de l'observation expérimentale, Il s'avère que le démouillage est extrêmement sensible même aux minuscules changements dans le système étudié et un microscope optique simple est plus que suffisant pour une étude des phénomènes interfaciaux des polymères.

Mots-clés : polymère, films minces viscoélastiques, polystyrène, démouillage, réticulation, nanorhéologie



## **Table des matières**

Remerciements.....	i
Résumé .....	iii
Table des matières .....	vii
Introduction générale.....	1
Chapitre I	
Généralités sur le mouillage et le dé mouillage.....	5
1. Quelques rappels sur le mouillage et la stabilité des films minces.....	6
1.1. Le coefficient d'étalement.....	6
1.2. La pression de Laplace.....	8
1.3. Les forces capillaires .....	9
1.4. L'énergie libre d'un film mince de polystyrène.....	9
2. La dynamique de dé mouillage des films minces visqueux (Newtonien).....	13
3. Films minces viscoélastiques .....	17
3.1. Quelques exemples et rappels .....	17
3.2. Expériences sur un substrat glissant .....	18
3.3. Approche théorique de Vilmin et Raphaël .....	23
3.4. Influence de la géométrie .....	25
3.5. Les contraintes résiduelles et leur relaxation : origine et rôle dans le dé mouillage des films viscoélastiques .....	27
4. Conclusions .....	29
5. Références bibliographiques .....	30
Chapitre II	
Matériaux et Techniques Expérimentales.....	33
1. Une brève introduction aux polymères .....	34
1.1. Masse molaire d'un polymère.....	34
1.2. Description d'une chaîne de polymère .....	35
1.3. Viscoélasticité des polymères.....	36
2. Les matériaux polymères.....	39
2.1. Le polystyrène .....	39
2.2. Le polystyrène-azoture .....	41
2.3. Le polydimethylsiloxane.....	42
2.4. Le polydimethylsiloxane réticulable .....	43
3. Préparation des échantillons .....	43
4. Les techniques expérimentales .....	47
4.1. Le spin-coating .....	47
4.2. Microscope optique.....	48

---

4.3. La microscopie à force atomique .....	49
4.4. L'ellipsométrie .....	51
4.5. La spectroscopie Infrarouge .....	53
5. Références bibliographiques .....	54
Chapitre III	
Démouillage du PS sur un substrat glissant .....	55
1. Introduction .....	56
2. Influence de la géométrie du démouillage .....	57
3. Influence de l'épaisseur du film de PS.....	64
4. Effet de la température de démouillage et de la masse molaire du PS.....	69
5. Quantification des contraintes résiduelles .....	77
5.1. Modèle du cylindre creux.....	77
5.2. Conservation de masse .....	80
5.3. Applications .....	83
6. Conclusions .....	87
7. Références bibliographiques .....	89
Chapitre IV	
Démouillage du polystyrène partiellement réticulé : rôle de l'élasticité.....	91
1. Introduction .....	92
2. Synthèse du polystyrène-azoture et principe de la réticulation .....	93
3. Vérification de la réticulation par infrarouge : Taux de conversion .....	94
3. Démouillage des films partiellement réticulés.....	96
3.1. Influence de la masse molaire .....	96
3.2. Effet de l'épaisseur .....	100
4. Conclusions .....	103
5. Références bibliographiques .....	104
Chapitre V	
Démouillage des films minces viscoélastiques sur un substrat déformable .....	105
1. Introduction .....	106
2. Travaux antérieurs.....	107
2.1. Démouillage sur une interface liquide-liquide .....	107
2.2. Démouillage sur un élastomère .....	111
3. Partie expérimentale.....	118
3.1. Préparation des films PDMS réticulés .....	118
3.2. Démouillage des films de polystyrène .....	119
4. Résultats et discussions .....	120
4.1. Influence de l'épaisseur du film PDMS réticulé .....	120
4.2. Dynamique du démouillage sur l'élastomère.....	129

4.3. Rôle de la dépression du substrat .....	132
4.4. Influence du module élastique du PDMS.....	136
4.5. Rôle des chaines libres dans le réseau .....	139
5. Conclusions .....	141
6. Références bibliographiques .....	143
Conclusion générale et perspectives.....	145



## ***Introduction générale***

La stabilité et le comportement de démouillage des films minces de polymère sur un substrat solide sont de grandes importances technologiques et scientifiques dans des applications s'étendant de la protection des surfaces, des peintures, des semi-conducteurs, et des dispositifs microélectroniques et optoélectroniques aux études fondamentales du démouillage et de la diffusion de polymère.

Le but de cette thèse est de trouver un concept généralisateur qui gouverne la stabilité des polymères en milieu confiné et permet d'expliquer le comportement et les propriétés des polymères en couches minces en terme de démouillage, de diffusion et de relaxation des chaînes, de modification de conformation, voire des phénomènes physiques qui se produisent à l'interface tels que l'adhésion, le mouillage et la friction à la surface.

Principalement, nous effectuons des expériences de démouillage simples, attractives, rapides et efficaces réalisées par microscopie optique en temps réel, permettant de relier les propriétés moléculaires et interfaciales avec des paramètres macroscopiquement observables tels que la vitesse du démouillage et la forme du bourrelet. Malgré la simplicité de l'observation expérimentale, Il s'avère que le démouillage est extrêmement sensible même aux minuscules changements dans le système étudié et un microscope optique simple est plus que suffisant pour cette étude. Ensuite, ces études sont complétées par des images en Microscopie à Force Atomique (AFM) qui donnent des informations détaillées sur la forme du bourrelet. Celle-ci est reliée à la relaxation des chaînes macromoléculaires et au comportement dynamique du polymère.

Ce travail est présenté sous forme de cinq chapitres :

- le premier chapitre a un caractère bibliographique, nous allons décrire les concepts fondamentaux du mouillage et du démouillage ainsi que le démouillage des films minces supportés : mécanismes de formation des trous, la dynamique du démouillage associée aux différents régimes, visqueux et viscoélastique. Nous terminons par

présenter le contexte expérimental et théorique dans lequel s'inscrit notre étude, pour mieux en souligner sa spécificité.

- le deuxième chapitre est consacré d'une part à une brève introduction aux polymères, leurs propriétés viscoélastiques et relaxationnelles. D'autre part nous présenterons les caractéristiques des différents matériaux utilisés dans cette étude, puis la préparation des échantillons et enfin les techniques expérimentales qui ont été employées lors de cette thèse.

- le troisième chapitre est relatif à la présentation et à l'interprétation des résultats obtenus lors du démouillage des films minces viscoélastiques sur un substrat glissant. Nous cherchons à comprendre la notion des contraintes résiduelles, leur origine dû à la méthode de préparation des films minces par étalement à la tournette, et leur rôle dans la déstabilisation de ces films.

Afin de répondre à certaines questions ouvertes, tout d'abord, nous étudions la différence entre les deux géométries du démouillage radiale et planaire pour des polymères de hautes masses molaires (1000 et 5000 kg/mole), puis l'influence de l'épaisseur et sa relation avec les contraintes résiduelles (l'effet du confinement des chaînes). Ensuite, nous traitons les influences de la température du démouillage et de la masse molaire du polystyrène (PS) sur le temps de relaxation des contraintes résiduelles pour des hautes masses molaires.

Enfin, nous développons un modèle se basant sur un cylindre creux et la conservation de la masse, permettant de déterminer les contraintes dans un film nanométrique à l'aide d'un microscope optique.

- Dans le quatrième chapitre, nous nous intéressons au démouillage des films partiellement réticulés. Les conformations métastables des chaînes hors-équilibres (liés à la méthode de préparation des films minces par spin-coating) vont être fixées chimiquement en réticulant les polymères dans l'état vitreux. La réticulation permet d'éviter le démouillage de ces films métastables, mais aussi d'étudier le rôle de l'élasticité dans la stabilisation de ces films.

La réticulation du polymère se fait par voie photochimique (ultra-violet) tout en utilisant un polystyrène sur lequel est greffé un groupement photosensible (azoture –  $N_3$ ).

Tout d'abord, nous décrivons brièvement la synthèse du polystyrène-azoture (PS-A), le principe de la réticulation et la vérification de la réticulation par spectroscopie

infrarouge. Ensuite, nous allons étudier le démouillage des films partiellement réticulés : les effets de la masse molaire du polymère et de l'épaisseur des films.

- Le cinquième chapitre est consacré à l'étude du démouillage des polymères viscoélastiques sur un substrat déformable. Nous commençons par évoquer les concepts fondamentaux de la physique du démouillage sur une interface liquide-liquide ou liquide-élastomère et du contexte expérimental et théorique dans lequel s'inscrit notre étude. Nous détaillons ensuite les résultats expérimentaux qui s'inscrivent dans le cadre du démouillage du polystyrène sur un élastomère (polydiméthylsiloxane réticulé). Dans un premier temps, nous étudions l'effet de l'épaisseur du substrat (PDMS) sur le démouillage des films minces nanométriques du Polystyrène, afin de trouver une connexion avec des travaux antérieurs effectués sur le rôle du substrat. Ensuite, nous nous concentrons sur l'influence du module élastique et la déformation du substrat. C'est deux derniers points, nous paraissent jouer un rôle primordial dans le comportement de démouillage du polystyrène sur un élastomère.



## Chapitre I

# *Généralités sur le mouillage et le démouillage*

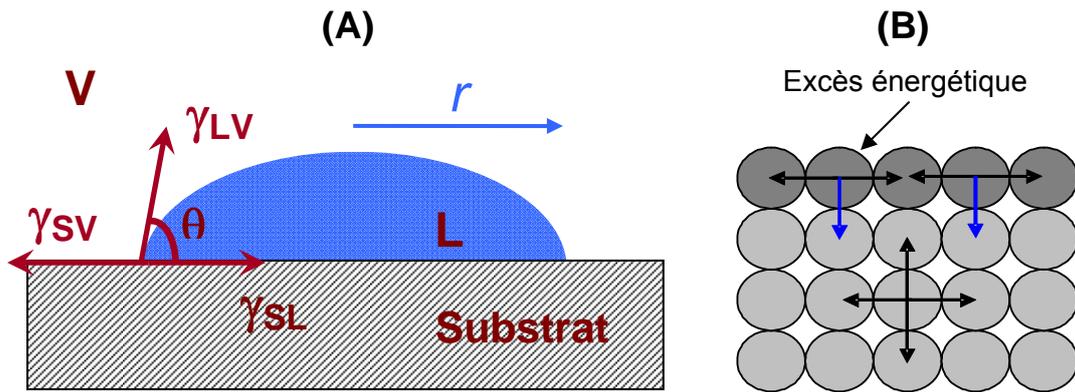
## **1. Quelques rappels sur le mouillage et la stabilité des films minces**

La stabilité et le comportement de démouillage des films minces de polymère sur un substrat solide sont de grandes importances technologiques et scientifiques dans des applications s'étendant de la protection des surfaces, des peintures, des semi-conducteurs, et des dispositifs microélectroniques et optoélectroniques aux études fondamentales de démouillage et de diffusion de polymère. L'étude de la stabilité des couches minces de polymère met en jeu les forces des surfaces et des interfaces. Ce qui rend nécessaire de décrire quelques concepts fondamentaux du mouillage et du démouillage, qui nous aide à comprendre le comportement de stabilité des films de polymère à l'interface solide-air. Ensuite nous décrivons en bref le démouillage des films minces supportés : mécanismes de la formation des trous, la dynamique du démouillage associée aux différents régimes visqueux et viscoélastique. Enfin nous nous arrêtons sur les derniers travaux effectués sur le démouillage des films minces viscoélastiques sur un substrat glissant.

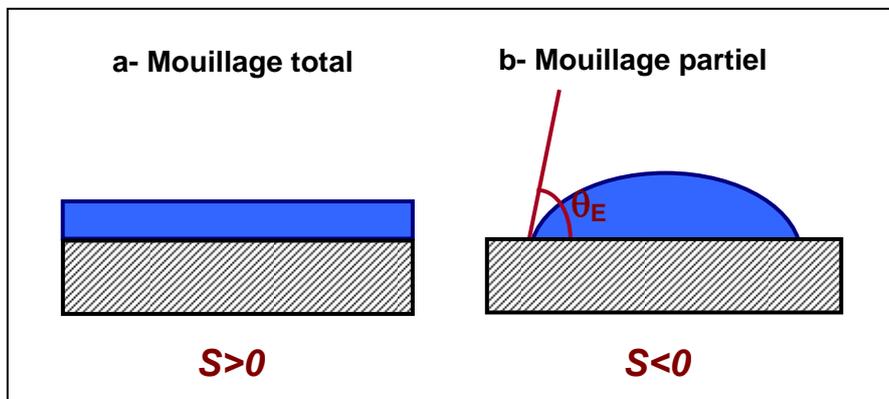
### **1.1. Le coefficient d'étalement**

Une goutte est déposée sur un substrat [1], trois phases liquide (L), solide (S) et vapeur (V) sont en contact (**Figure I.1.A**). Dans le volume de chacune d'entre elles, les molécules sont soumises à des interactions attractives dues à la présence des molécules voisines.

Cependant, aux interfaces, les molécules sont frustrées car elles possèdent moins de voisines qu'en volume (**Figure I.1.B**). Elles voient alors leur énergie augmenter. La tension interfaciale décrit cette frustration. Elle correspond à l'énergie par unité de surface nécessaire pour former une interface.



**Figure I.1 :** (A) Une goutte déposée sur un substrat solide. (B) Comparaison entre le cœur du solide et sa surface du point de vue énergétique.



**Figure I.2 :** Situations de mouillage sur une surface plane. (a) mouillage totale de la surface ( $S \geq 0$ ), (b) goutte en mouillage partiel sous la forme d'une calotte sphérique ( $S < 0$ ).

On définit,  $\gamma_{SV}$ , la tension interfaciale à l'interface solide-vapeur,  $\gamma_{SL}$  la tension interfaciale à l'interface solide-liquide et  $\gamma_{LV}$  la tension à l'interface liquide-vapeur.

Le comportement de la goutte sur le substrat, à savoir si elle s'étale ou non, est lié à la mouillabilité du substrat par le liquide non volatil. Ceci est décrit par le paramètre d'étalement  $S$  défini par :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \quad [I.1]$$

Le signe de  $S$  permet de savoir laquelle des deux configurations, substrat sec ou substrat mouillé par un film épais, est la plus favorable du point de vue énergétique.

C'est un critère déterminant dans l'expérience typique consistant à déposer une goutte de liquide sur un substrat donné :

- si  $S$  est positif, l'angle de contact  $\theta = 0^\circ$  (**Figure I.2.a**), le liquide tend à recouvrir toute la surface disponible. Il y a étalement, c'est la situation de mouillage total.
- si  $S$  est négatif, (**Figure I.2.b**), la goutte en revanche ne s'étale pas totalement. A l'équilibre, elle a la forme d'une calotte sphérique en régime capillaire dont l'angle de contact  $\theta_E$  est donné par la relation d'Young :

$$\cos(\theta_E) = 1 + \frac{S}{\gamma_{LV}} \quad [I.2]$$

On parle alors de mouillage partiel. Cette relation traduit tout simplement l'équilibre mécanique des forces exercées par les trois interfaces sur la ligne triple de contact entre les trois phases du système.

## 1.2. La pression de Laplace

Le changement de pression à travers une interface courbée,  $\Delta p$ , est équilibré par la force capillaire, il est donné par :

$$\Delta p = p_i - p_j = \gamma_{ij} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad [I.3]$$

où  $p_i$  et  $p_j$  les pressions dans les deux phases,  $R_1$  et  $R_2$  sont les principaux rayons de courbure.

La pression de Laplace régit la forme des interfaces macroscopiques liquides, gouttes, et bulles et elle est la base des toutes les mesures statiques des tensions interfaciales et superficielles. Une implication importante de l'équation ci-dessus est celle pour une situation statique (sans écoulement) en absence des champs externes, la pression est identique partout dans le liquide et l'interface a ainsi la même courbure partout.

### 1.3. Les forces capillaires

Nous venons de voir qu'il existe différentes situations de mouillage qui peuvent être prévues en équilibrant les tensions interfaciales entre les trois phases. L'énergie interfaciale (ou superficielle, en  $J/m^2$ ) peut être définie comme l'énergie à fournir pour augmenter la surface d'une unité mais peut aussi être considérée comme une force par unité de longueur et s'exprimer en  $N/m$ . Lors du démouillage, la dynamique de la ligne de contact est définie par la balance entre l'action des forces capillaires et la dissipation de cette énergie capillaire. Dans le cas de non-glissement, cette compétition des forces capillaires et de la dissipation a lieu dans la proximité de la ligne de contact (ligne triple où règnent les trois phases : liquide-vapeur, solide-liquide et solide-vapeur). Les forces capillaires sont donc les forces motrices du démouillage d'un film liquide qui correspond au passage de l'état d'un film à l'état de gouttes. Dans le cadre de notre étude, le liquide est préalablement étalé contre son gré sur un substrat solide de basse énergie qu'il ne souhaite pas recouvrir spontanément. Le film peut devenir instable et se rétracter afin de réduire sa surface de contact avec le substrat pour finalement se transformer en un chapelet de gouttelettes.

### 1.4. L'énergie libre d'un film mince de polystyrène

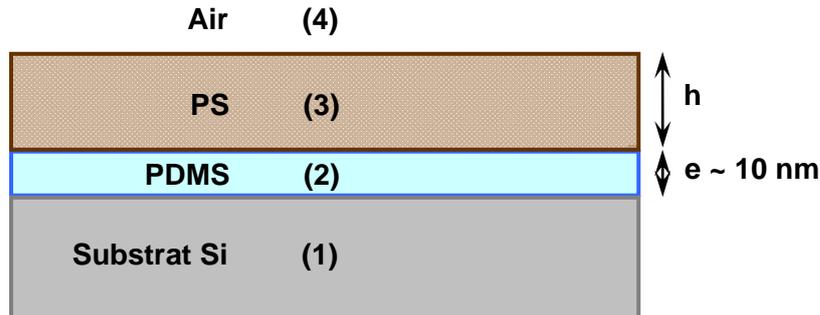
Lorsqu'un système est composé de différentes couches, la stabilité du système entier est gouvernée par la stabilité de chaque couche : il peut être stable seulement si chaque couche est stable. Nous décrivons ici l'énergie libre d'un film mince de polystyrène supporté par un substrat en silicium recouvert d'une monocouche adsorbée de PDMS (notre système d'étude).

Les interactions entre deux surfaces parallèles semi-infinies séparées par une distance  $x$ , dues aux forces dispersives de longues portées sont données par la relation suivante [2] :

$$W(D) = -\frac{A_{ijk}}{12\pi x^2}, \quad [1.4]$$

Avec  $A_{ijk}$  est la constante de Hamaker effective qui décrit les interactions entre les interfaces  $i$  et  $k$  à travers  $j$  :  $A_{ijk} \approx (\sqrt{A_{ii}} - \sqrt{A_{jj}})(\sqrt{A_{kk}} - \sqrt{A_{jj}})$

Pour un système à double couches, on doit tenir compte de quatre milieux, et les couches intermédiaires seront confinées. Considérant notre système à double couches: le substrat (1), le PDMS (2) d'épaisseur  $e$  ( $e \sim 10$  nm) et le polystyrène (3) d'épaisseur  $h$  et enfin l'air (4) présenté sur la **Figure I.3**.



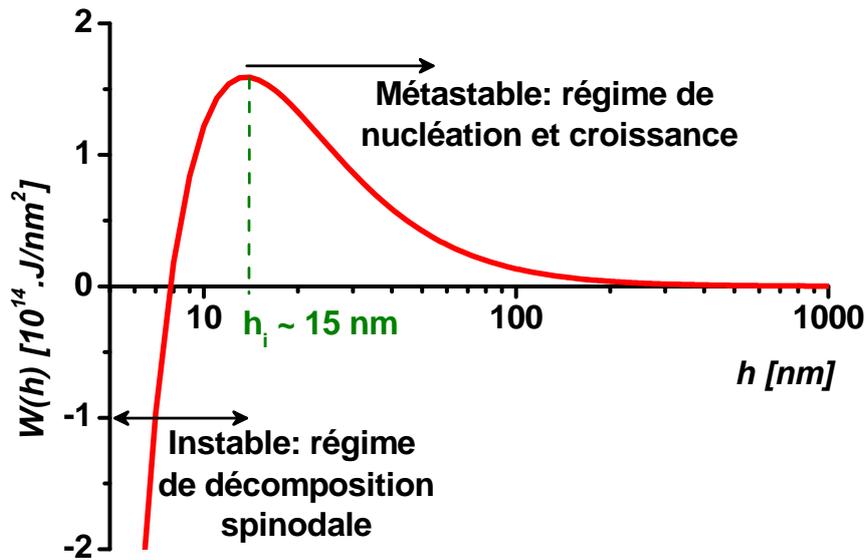
**Figure I.3 :** Représentation schématique du système à double couches : les films de polymères (2) et (3) sur le substrat solide dans l'air.

L'énergie libre pour la couche supérieure, PS (3), en fonction de son épaisseur,  $h$ , est maintenant donnée par [3] :

$$W(h) = -\frac{A_{234}}{12\pi h^2} - \frac{A_{1234}}{12\pi(h+e)^2}, \quad [I.5]$$

Avec  $A_{234} \approx (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{44}} - \sqrt{A_{33}})$  et  $A_{1234} \approx (\sqrt{A_{44}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})$ .

En utilisant cette formule [I.5], nous pouvons tracer l'évolution de l'énergie libre en fonction de  $h$  (**Figure I.4**). Avec  $A_{11}(\text{Si}) = 25,6 \cdot 10^{-20}$  J,  $A_{22}(\text{PDMS}) = 3,89 \cdot 10^{-20}$  J,  $A_{33}(\text{PS}) = 6,58 \cdot 10^{-20}$  J  $A_{44} = 0$  (constante de Hamaker de l'air est zéro) et  $e(\text{PDMS}) = 10$  nm.

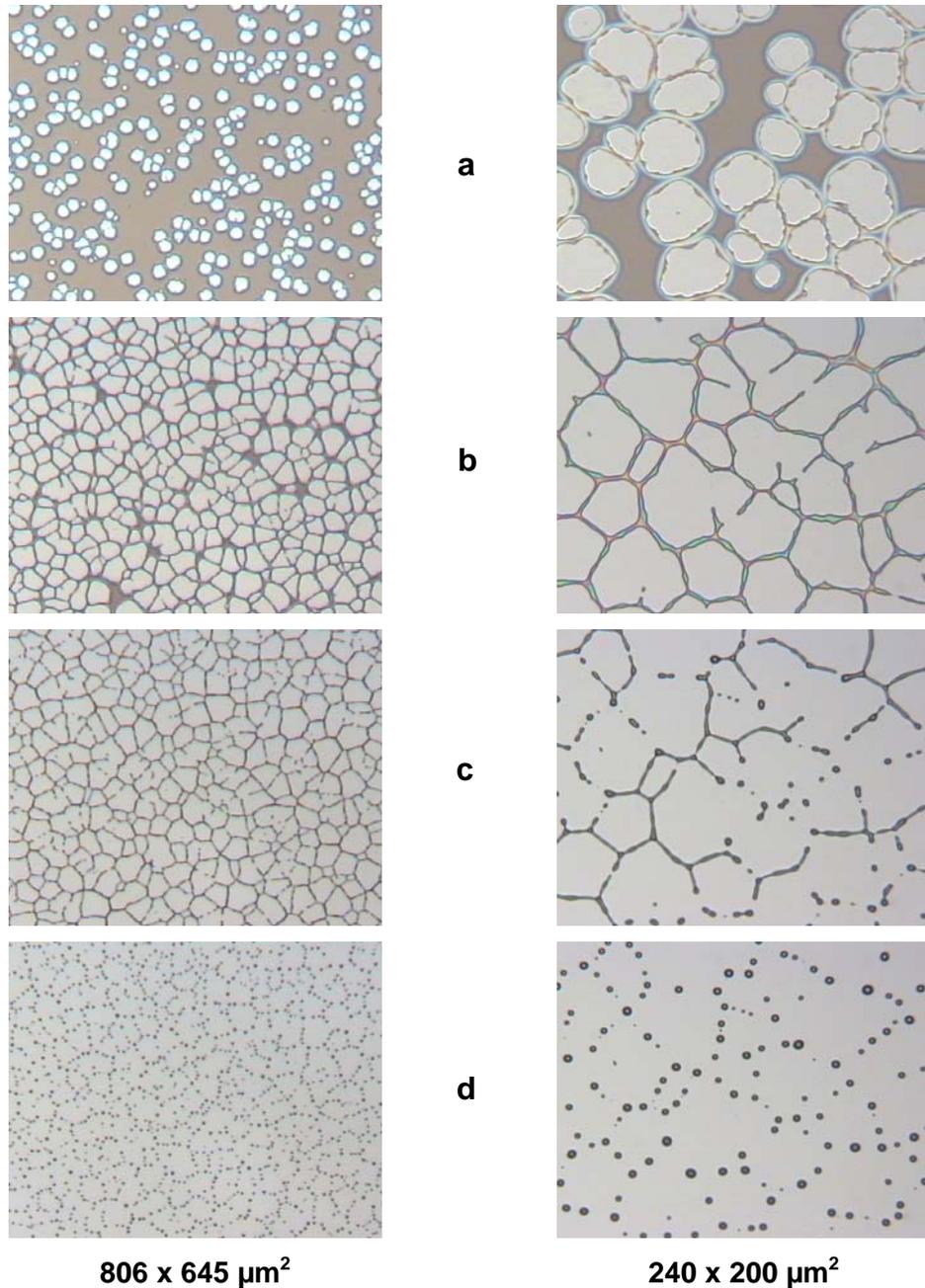


**Figure I.4 :** *Energie libre par unité de surface  $W(h)$  d'un film de polystyrène supporté par un substrat en silicium enduit d'une monocouche de PDMS, en fonction de son épaisseur  $h$ . Les films d'épaisseur supérieure à  $h_i$  sont métastables. Ceux qui ont une épaisseur inférieure à  $h_i$  sont instables.  $h_i$  doit être déterminé à partir de  $\partial^2 W / \partial h^2$ .*

La transition entre le film homogène et les phases en coexistence se fait différemment suivant le régime d'épaisseur, selon la courbure de  $W(h)$  dans le domaine considéré :

- pour  $h < h_i$ , la courbure de  $W(h)$  est négative, le film est instable : les forces à longue portée sont importantes. Le film devient instable par amplification des ondes capillaires et se brise spontanément en une multitude de gouttelettes arrangées en polygones c'est le régime de la décomposition spinodale
- pour  $h_i < h$ , la courbure de  $W(h)$  est positive: le film est métastable. L'initiation du démouillage se fait par franchissement d'une barrière énergétique, réalisé par activation thermique ou grâce à la présence d'impuretés : un trou de zone sèche ne va croître que si son rayon est supérieur à un rayon critique (de l'ordre de l'épaisseur du film). C'est le régime de « nucléation et croissance »

La **Figure I.5** présente un exemple de démouillage du PS sur une monocouche de PDMS. Les trous sont formés par nucléation et croissance à 180 °C. On observe à la fin du démouillage une multitude de gouttelettes arrangées en polygones.



**Figure I.5 :** Démouillage d'un film mince de polystyrène ( $M_w = 5000$  kg/mole,  $h = 40$  nm) par nucléation et croissance sur un substrat en silicium recouvert d'une monocouche adsorbée de PDMS ( $M_w = 139$  kg/mole,  $e = 11$  nm). La température de démouillage est de 180 °C. On observe à la fin du démouillage une multitude de gouttelettes arrangées en polygones. Le temps entre les images (a,b,c et d) est environ de 30 s.

Il existe différentes situations (configurations) qui nous permettent d'étudier le phénomène de démouillage des films minces métastables. Le film peut être suspendu dans l'air, intercalé entre un caoutchouc et un solide ou supporté sur un substrat (liquide ou solide).

Le démouillage des films minces supportés fait l'objet de notre travail. Nous allons étudier le démouillage des films minces viscoélastiques supportés sur un substrat solide de faible énergie de surface afin de comprendre les mécanismes de retrait et les différents régimes dynamiques associés.

## **2. La dynamique de démouillage des films minces visqueux (Newtonien)**

C. Redon et al. [4] effectuaient les premières expériences quantitatives de démouillage des films visqueux supportés. Ils ont étudié la dynamique de retrait des films de PDMS de faible masse molaire ou des alcanes déposés sur un substrat de silicium recouvert d'un tapis moléculaire de silane fluoré ou hydrogéné. Ces expériences conduisaient aux premières lois de démouillage visqueux qui se résument par :

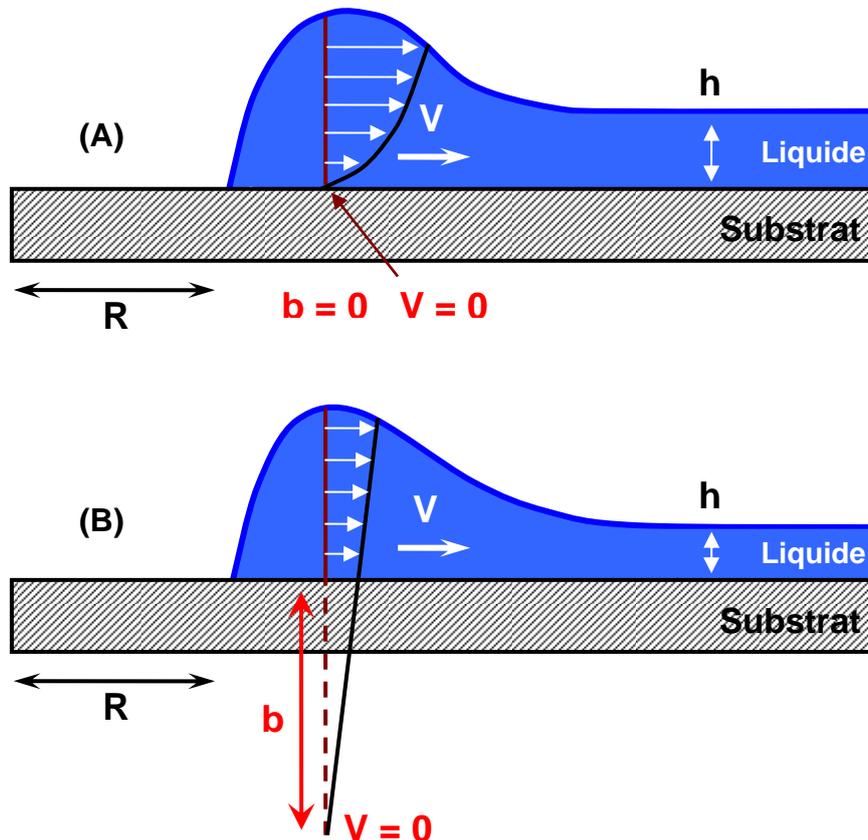
- pour des films minces ( $h \ll e_c$ ), le trou s'ouvre à vitesse constante donnée par :  $V = V^* \theta_E^3$ , où  $\theta_E$  et  $V^*$  sont respectivement l'angle de contact d'équilibre et une constante définie par la viscosité,  $\eta$ , et la tension de surface,  $\gamma$ , du liquide ;  $V^* = \gamma/\eta$ .
- un bourrelet circulaire entourant le trou, collecte le liquide démoillé. La dissipation visqueuse a lieu principalement dans ce bourrelet (près de la ligne triple).

Plus tard, C. Redon et al. [5] ont décrit un aspect théorique de la dynamique de démouillage des films de PDMS très visqueux pour deux gammes d'épaisseurs  $20 < h < 50 \mu\text{m}$  et  $h < 500 \text{nm}$ . Ils ont observé deux régimes séparés selon le substrat, qu'il soit glissant ou non-glissant :

- si le polymère ne glisse pas sur le substrat ( $h > 20 \mu\text{m}$ ) (**Figure I.6.A**), le trou s'ouvre à vitesse constante.

- si le polymère glisse sur le substrat ( $h < 500$  nm) (**Figure I.6.B**), l'énergie est dissipée sur la totalité du bourrelet récoltant le liquide démouillé, le diamètre du trou varie en fonction du temps suivant une loi de croissance des zones sèches :  $R(t) \propto t^{2/3}$  et la vitesse du démouillage diminue donc avec le temps suivant :  $V \propto t^{-1/3}$ .

Quel que soit le type de démouillage auquel est sujet un film, la dynamique de la déstabilisation de sa surface et celle de la croissance de zones sèches sont limitées par les propriétés rhéologiques du liquide et par les interactions avec le substrat. Lorsqu'il n'y a pas de glissement à l'interface solide-liquide, les déplacements de liquide créent un cisaillement dans le film qui dissipe de l'énergie. La vitesse de glissement est nulle à l'interface. La dissipation se fait dans le volume du bourrelet.

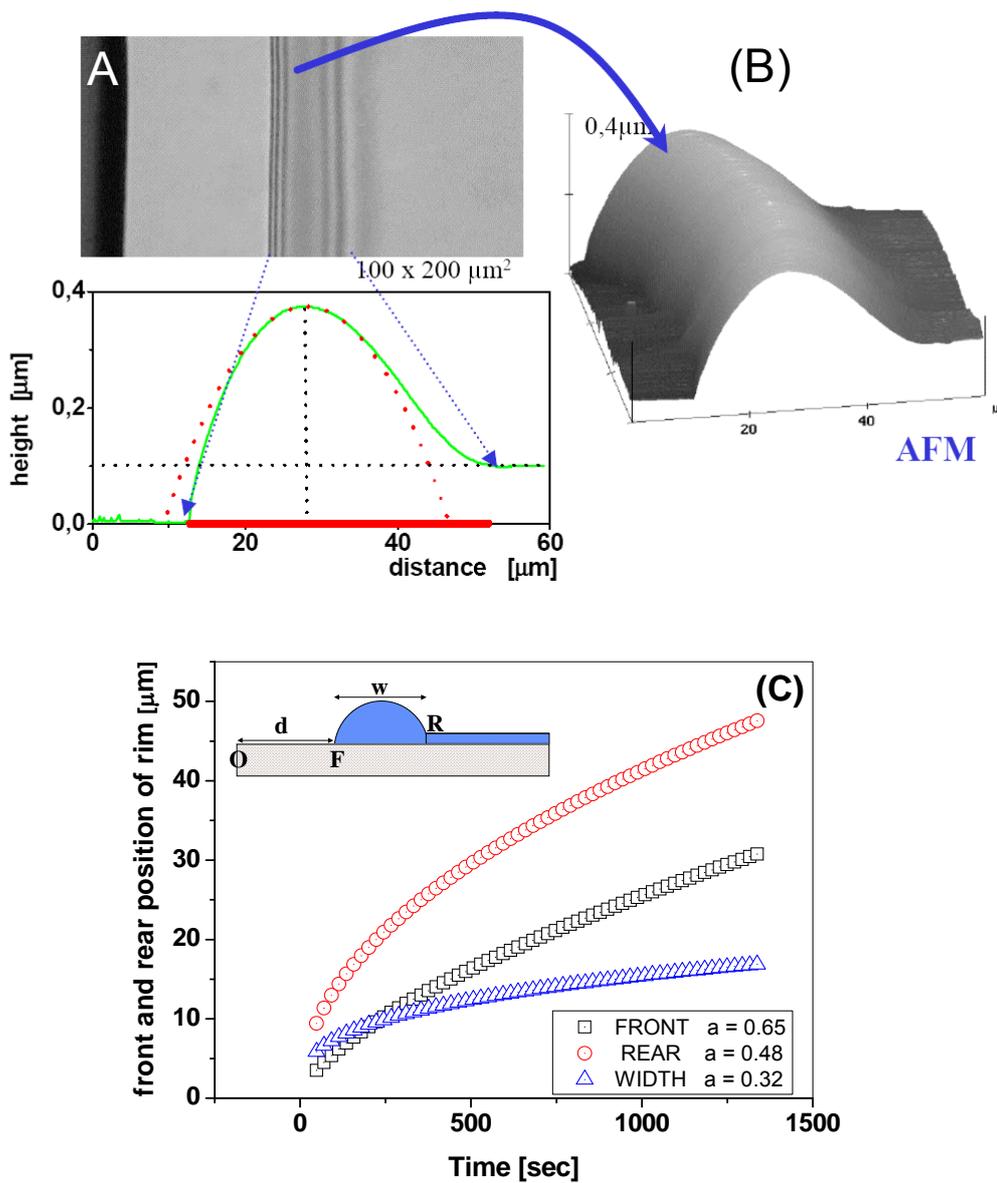


**Figure I.6 :** Représentation du profil de vitesses, de la vitesse de glissement  $V$  et de la longueur d'extrapolation  $b$  dans le cas d'un fondu en écoulement au voisinage d'une surface solide. (A) Substrat non glissant : écoulement de type Poiseuille,  $b = 0$  et  $V$  à l'interface est nulle. (B) Substrat glissant : écoulement de type bouchon,  $b = \eta/\xi$ , la vitesse à l'interface est non-nulle.

Si le liquide peut glisser sur le substrat, ces cisaillements sont moindres, mais la dissipation se crée aussi à l'interface solide-liquide. Augmenter la viscosité du film ou la friction sur le substrat est donc un moyen de ralentir le dé mouillage ou de retarder son initiation.

Le glissement est caractérisé par une longueur de glissement,  $b = \eta/\xi$  [6], où  $\eta$  est la viscosité du liquide et  $\xi$  le coefficient de friction relié à une force surfacique linéaire en vitesse  $f = \xi v$  à l'interface entre le liquide et le substrat. Cette longueur est aussi appelée longueur d'extrapolation hydrodynamique, car c'est la longueur sur laquelle la vitesse du liquide extrapolée au delà du substrat s'annule (**Figure I.6.B**). Elle est d'autant plus grande que le glissement est important.

G. Reiter et al. [7] ont étudié le dé mouillage des couches minces de PDMS déposées sur une couche de PDMS greffée chimiquement sur un substrat de silicium. Ce type de dé mouillage est généralement appelé dé mouillage autophobe [8]. La dynamique du dé mouillage est illustrée sur la **Figure I.7**. Ils ont confirmé le modèle de glissement de F. Brochard-Wyart et al. [9,10] dans lequel l'énergie est dissipée sur la totalité de l'interface du bourrelet en contact avec le substrat, récoltant le liquide dé mouillé.



**Figure 1.7 :** A) Microscopie optique d'un bourrelet créé par démouillage à 50°C d'un film de PDMS ( $M_w = 308 \text{ kg/mol}$ ) de 95 nm d'épaisseur, B) Morphologie du bourrelet observé par AFM. C) Dynamique de retrait de la ligne triple ainsi que de la largeur du bourrelet ( $W$ ). Source : Reiter et al. [7].

Cependant, dans le processus de démouillage, une partie de l'énergie est dissipée sous forme de friction à la surface du substrat, et une autre par la dissipation visqueuse dans le bourrelet.

### **3. Films minces viscoélastiques**

Le démouillage des films minces viscoélastiques supportés sur un substrat solide de faible énergie de surface fait l'objet de notre travail. Afin de comprendre les mécanismes complexes de retrait et les différents régimes dynamiques accompagnants, nous allons décrire quelques exemples de démouillages des films viscoélastiques et les différentes propriétés rhéologiques qui peuvent en être déduites. Nous allons ainsi détailler les expériences de démouillage sur un substrat glissant : la dynamique d'ouverture des zones sèches et les mécanismes gouvernants ce processus ainsi que l'approche théorique reliée à ce sujet.

#### **3.1. Quelques exemples et rappels**

Les propriétés viscoélastiques des polymères en films minces ont été rapportées par plusieurs auteurs qui ont révélé l'importance et la complexité des propriétés des films minces et ultra-minces de polymères. Tout d'abord, Debrégéas et al. [11,12] ont étudié l'éclatement de films viscoélastiques suspendus d'épaisseur initiale  $h$  variant de 5 à 50  $\mu\text{m}$ . Les résultats ont révélé des différences de comportement notables par rapport au cas classique de l'éclatement de bulles de savon, telles qu'une cinétique d'éclatement exponentielle (le rayon du trou croît comme  $\exp(2\gamma t/\eta)$ , où  $\eta$  est la viscosité et  $\gamma$  la tension de surface) et l'absence de bourrelet en bordure de trou. Ces observations ont été expliquées par un modèle simple et par des simulations numériques.

Une viscoélasticité non-linéaire des films confinés de PS et un caractère rhéofluidifiant à haut taux de déformation, ont été employés par Dalnoki-Veress et al. pour interpréter l'ouverture de films libres de PS d'épaisseurs  $h$  variant de 96 à 372 nm [13].

Masson et Green [14] ont déterminé par démouillage la viscosité effective des films minces de PS enchevêtrés en fonction de l'épaisseur (27 à 100 nm), ils ont montré que celle-ci décroît pour des films plus minces.

Récemment, Bodiguel et Frétiigny ont effectué le démouillage du PS sur un substrat liquide. Ils ont proposé une diminution de la densité d'enchevêtrements effectifs et de la viscosité lorsque l'épaisseur du film diminue en dessous du rayon de giration d'équilibre des chaînes polymères [15].

Ces exemples ainsi que beaucoup d'autres [16-24], où on a tenté d'expliquer les différentes observations durant le démouillage des films minces viscoélastiques, illustrent la richesse et la complexité de ce domaine d'étude. Nous nous limitons à présenter le contexte expérimental et théorique dans lequel s'inscrit notre étude, pour mieux en souligner la spécificité.

### **3.2. Expériences sur un substrat glissant**

Il est bien connu que les forces capillaires résultantes des interactions intermoléculaires sont capables de rétracter un film liquide (newtonien) d'une surface plane. Cependant, il est moins fréquent qu'on rencontre un phénomène de démouillage semblable pour les films fortement viscoélastiques où, sur l'échelle de temps de l'expérience, le matériau ne peut pas s'écouler comme un liquide [25].

Les expériences de démouillage des films minces de polystyrène à une température proche de la température de transition vitreuse sur un substrat glissant, représentent un exemple de démouillage des films viscoélastiques. Elles permettent d'étudier les propriétés rhéologiques des polymères en couches minces.

Dans de telles conditions et malgré qu'on ne puisse pas traiter le polymère comme un liquide newtonien, l'interprétation des résultats n'a pas pris en compte les propriétés fortement élastiques du film polymère. D'ailleurs, théoriquement on a prévu que les effets élastiques pourraient même stabiliser les couches minces et les empêcher de démouiller [26]. La possibilité de rupture de ces films par l'intermédiaire de la diffusion extérieure ou de l'évaporation/condensation est nulle grâce au grand nombre de liaisons chimiques entre les monomères et à la pression de vapeur pratiquement nulle pour des longues chaînes de polymères.

La compréhension de la stabilité des polymères en couches minces représente plusieurs challenges :

- d'une part, les causes de la rupture des couches minces ne sont pas encore entièrement identifiées même pour les fluides simples, quant aux polymères fortement viscoélastiques, ils pourraient montrer une instabilité élastique additionnelle. *Est ce que des forces capillaires de l'ordre de 10 mN/m, (résultant de l'action des tensions de surface et d'interface), sont suffisantes pour provoquer des changements morphologiques discernables de films fortement élastiques ?*

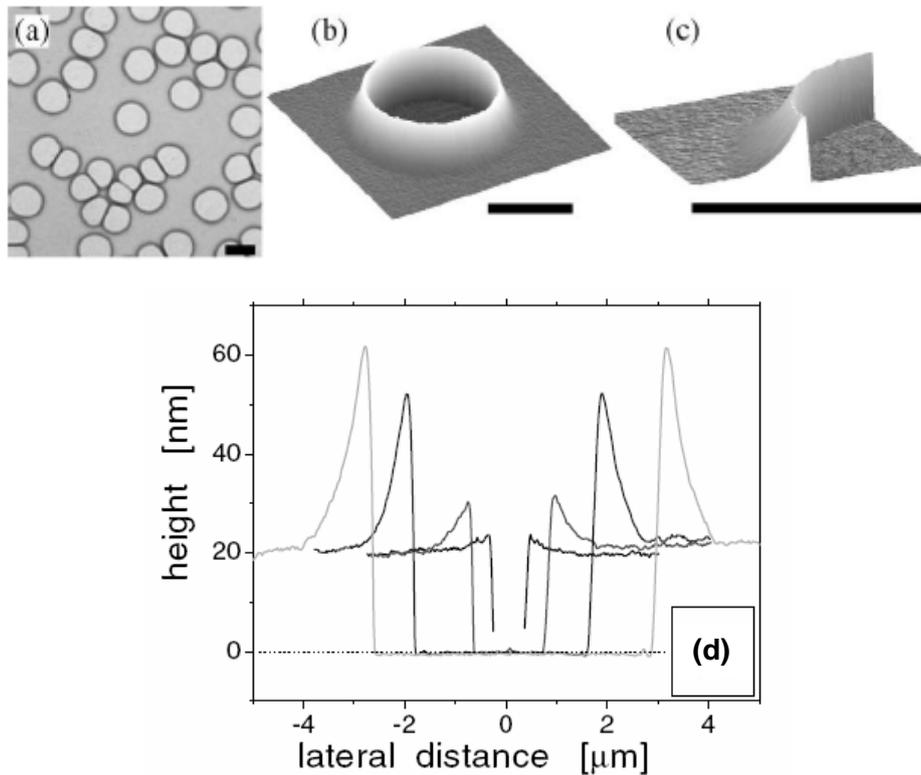
- d'autre part, l'influence du confinement des chaînes moléculaires sur la stabilité du film et la dynamique de polymère n'a pas été clairement élucidée. De nombreuses études ont démontré des déviations claires avec le comportement des polymères en volume. Malheureusement, en dépit des énormes efforts pendant la dernière décennie notre compréhension sur l'origine de plusieurs propriétés inattendues de telles couches minces n'est toujours pas satisfaisante.

Comme origine possible de ces propriétés inattendues, les conditions de la préparation de film ont été identifiées parce qu'elles peuvent mener aux chaînes de polymère qui ne sont pas dans leur état d'équilibre. Il est encore peu clair si la préparation des films a des conséquences directes en ce qui concerne la stabilité et la dynamique de tels films. On prévoit que les conformations des chaînes hors-équilibre induisent des contraintes résiduelles dans les couches minces de polymère [27,28].

Afin de répondre à ces questions et éventuellement de comprendre le phénomène de démouillage des films minces fortement élastiques, G. Reiter [25] a récemment étudié le démouillage de films très minces de polystyrène (PS) déposés sur des substrats en silicium recouverts d'une monocouche de polydiméthylsiloxane (PDMS), à des températures proches de la transition vitreuse du PS.

L'idée que le démouillage est accéléré par la présence de tensions dans les films a très tôt fait son chemin. En effet, ces films de polystyrène sont étalés, "spin coatés", sur des substrats en silicium recouverts d'une brosse de PDMS de façon à être parfaitement lisses et non mouillants. Les longueurs de glissement du polystyrène mesurées sur ces substrats, de l'ordre d'une centaine de micromètres, sont très grandes par rapport à l'épaisseur des films, ce qui leur donne une grande mobilité.

Les observations de G. Reiter sont étonnantes : après une période transitoire où le film de PS initialement plat se constelle de petits trous qui croissent progressivement, une « falaise » très asymétrique se développe au bord de trou, et croît en amplitude au cours du temps (**Figure I.8**).



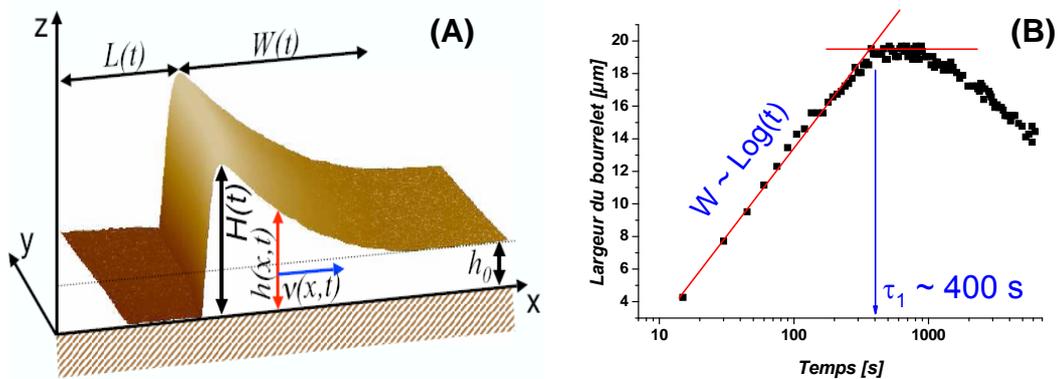
**Figure I.8 :** Exemple typique de trou et de la « falaise » asymétrique qui se forme à sa périphérie, pour un film de polystyrène d'épaisseur initiale 24 nm. (a) est un micrographe optique de l'échantillon, (b) et (c) sont des images AFM du profil, se focalisant sur la morphologie asymétrique du bourrelet, (d) évolution correspondante du profil asymétrique du bourrelet après 1, 5, 40 et 80 minutes de recuit à 120°C (la barre noire, de longueur 5 μm, donne l'échelle dans chaque cas). Source : Reiter [25]

Cette morphologie asymétrique présentée est en totale contradiction avec les prédictions théoriques [29,30] et les observations expérimentales de bourrelet dans des films épais de liquide [7,16,31,32].

*Comment l'élasticité du film affecte-t-elle les caractéristiques de démoillage comme la forme du bourrelet ou l'évolution temporelle du diamètre de trou ?*

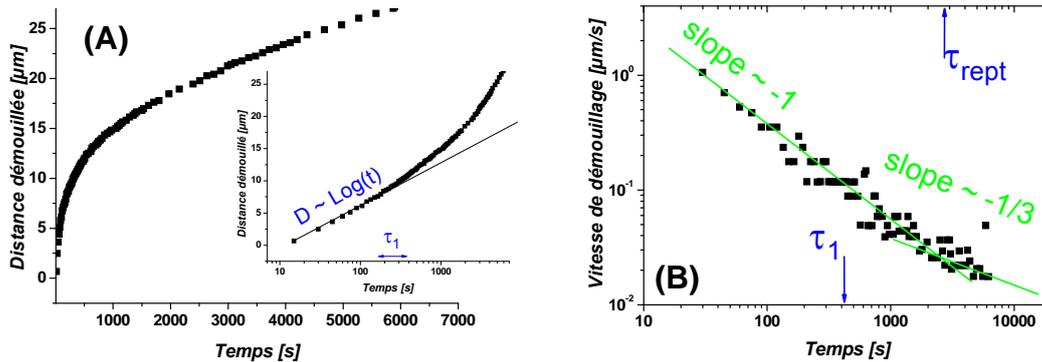
Dans ce qui suit, nous décrivons en bref les mécanismes de démoillage ainsi que les lois physiques qui gouvernent le processus du retrait du polymère et comment elles influencent la morphologie du bourrelet et la cinétique du démoillage suivant une vue approfondie des auteurs [28,33].

Le démoillage des films minces de polystyrène, sur une monocouche de PDMS, montre après nucléation et croissance des zones sèches, que le liquide démoillé est collecté dans un bourrelet, dont la forme est fortement asymétrique (**Figure I.9A**).



**Figure I.9 :** (A) Exemple typique d'une ligne et de la « falaise » asymétrique qui se forme à sa périphérie observé par AFM :  $h(x, t)$  est le profil du film,  $h_0$  est l'épaisseur initiale du film,  $H(t)$  est la hauteur du front,  $L(t)$  est la distance démoillée,  $W(t)$  est la largeur du bourrelet, et le  $v(x, t)$  est la vitesse du démoillage. (B) Evolution temporelle de la largeur du bourrelet,  $W$  (à partir du bord de l'échantillon), Le temps caractéristique  $\tau_1$  est indiqué ainsi que la loi logarithmique ( $W \sim \text{Log}(t)$ ). Les données ont été obtenues pour un film de PS de 65 nm d'épaisseur ( $M_w = 390$  kg/mole) démoillé à 140 °C. Sources : [33,34]

La croissance de la largeur du bourrelet ( $W$ ) suit une loi logarithmique en fonction du temps de démoillage jusqu'à atteindre un maximum, puis elle diminue. Ce maximum définit le début de la transition d'un bourrelet asymétrique en un bourrelet symétrique. On a appelé le temps nécessaire pour que le bourrelet atteigne sa valeur maximale, le temps de relaxation des contraintes résiduelles, et on l'a noté  $\tau_1$  (**Figure I.9B**).



**Figure I.10 :** (A) Distance démoillée,  $L$  (à partir du bord de l'échantillon) et (B) Vitesse de démouillage respectivement au cours du temps. Les données ont été obtenues pour un film de PS de 65 nm d'épaisseur ( $M_w = 390 \text{ kg/mole}$ ) démouillé à 140 °C. Le temps caractéristique  $\tau_1$  est indiqué. Dans les conditions de l'expérience, le temps de relaxation du polymère (temps de reptation,  $\tau_{\text{rep}}$ ) est environ de 2500 s. Sources : [28,33]

La forme asymétrique du bourrelet a été interprétée grâce à la viscoélasticité du polymère (PS), la friction non-linéaire à l'interface PS/PDMS et les contraintes résiduelles présentes dans le film du PS. Ces modèles théoriques, décrivent tout à fait la forme asymétrique du bourrelet, ils peuvent également expliquer toutes les observations telles que la dynamique du démouillage qui suit une loi logarithmique. La distance démoillée,  $L$ , quant à elle, croît en proportionnalité avec la largeur du bourrelet jusqu'à  $\tau_1$ . Ensuite, elle continue d'augmenter alors que la largeur du bourrelet décroît (**Figure I.10.A** montre la loi logarithmique de croissance de la zone sèche).

Ce changement dans la morphologie du bourrelet est associé à la dynamique du retrait du film. Comme nous allons le décrire plus tard, l'ouverture de la zone sèche dépend des géométries radiale (trou) et planaire (ligne). La vitesse de retrait d'une ligne (la vitesse initiale de démouillage est extrêmement grande, elle est de deux à trois ordres de grandeur plus grande que la vitesse d'ouverture de trous) diminue en fonction du temps suivant une loi de puissance  $V \sim t^{-n}$  (les trous s'ouvrent à vitesse constante, ensuite cette vitesse décroît suivant une loi de puissance  $V \sim t^{-n}$ ). Ce qui est intéressant c'est que la valeur de  $(-n)$  change de  $-1$  à  $\sim -1/3$  (**Figure I.10.B**) plus tard, après le temps de reptation.

Ces caractéristiques du démouillage sont aussi présentées dans [28], où les effets du vieillissement des films en dessous de  $T_g$  sont en plus étudiés : ces expériences montrent que la largeur maximale  $W_{\max}$  du bourrelet décroît avec le temps de vieillissement, pour finalement disparaître sur les échantillons suffisamment vieux. Le temps  $\tau_1$  n'est pas modifié par le vieillissement.

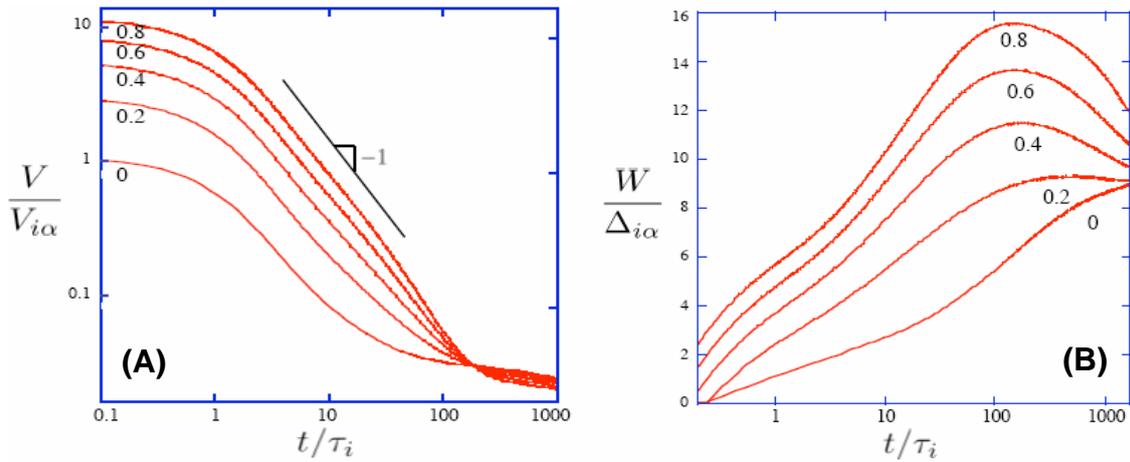
### 3.3. Approche théorique de Vilmin et Raphaël

Ces observations ont suscité l'attention des théoriciens. Vilmin et Raphaël [34,35] ont proposé une approche théorique et numérique permettant d'expliquer et de comprendre l'origine de ces comportements.

Les résultats des expériences aux temps courts ont révélé que l'évolution de la vitesse suit une loi en  $t^{-\alpha}$ , avec ( $1/2 < \alpha < 1$ ), qui ne peut pas être décrite par un modèle reposant uniquement sur le caractère viscoélastique du polymère et le glissement des chaînes. La seule façon de modéliser ce comportement est de considérer la présence de contraintes résiduelles et une friction non-linéaire. Ils ont montré que la combinaison de contraintes résiduelles et d'une loi de friction non linéaire permet de reproduire de façon inattendue les observations expérimentales de la forme asymétrique du bourrelet, des évolutions de la largeur du bourrelet et de la vitesse de démouillage suivant la loi  $t^{-\alpha}$ . Ils ont déterminé l'expression de la vitesse initiale de démouillage  $V_{i\alpha}(\sigma_0)$  pour une ligne :

$$V_{i\alpha}(\sigma_0) = V_{i\alpha} \left( 1 + \frac{h_0 \sigma_0}{|S|} \right)^{\frac{2}{2-\alpha}} \quad [1.6]$$

où  $\sigma_0$  représente les contraintes résiduelles positives agissant aux temps courts par rapport au temps de relaxation  $\tau_1$ ,  $V_{i\alpha}$  est la vitesse initiale de démouillage en l'absence des contraintes,  $h_0$  est l'épaisseur initiale du film et  $\alpha$ , un exposant qui caractérise la non-linéarité de la friction ( $\alpha \leq 1$ ).



**Figure I.11 :** Calcul numérique de l'évolution en fonction du temps  $t/\tau_i$  de : (A) la vitesse de démouillage  $V/V_{i\alpha}$  d'un film viscoélastique ( $\tau_{rep} = 100\tau_i$ , et  $h_0E/|S| = 5$ ) présentant les contraintes résiduelles  $\sigma_0/E = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ . (B) la largeur du bourrelet  $W/\Delta_{i\alpha}$  en fonction du temps et pour les mêmes conditions qu'en (A). Sources : [35,36]

Entre les temps  $\tau_i$  et  $\tau_1$ , la décroissance de la vitesse de démouillage se déroule, comme sans contraintes résiduelles, selon :

$$V(t) = V_{i\alpha}(\sigma_0)(t/\tau_1)^{-\frac{1}{2-\alpha}} \quad [I.7]$$

Tandis que la largeur du bourrelet augmente jusqu'à sa valeur maximum  $W_{max}$  de l'ordre de :

$$\Delta_m(\sigma_0) \approx \Delta_\alpha \left( 1 + \frac{h_0\sigma_0}{|S|} \right)^{\frac{\alpha}{2-\alpha}} \quad [I.8]$$

Cette expression correspond effectivement à la largeur maximum du bourrelet, car la relaxation des contraintes résiduelles autour du temps  $\tau_1$  conduit à une décroissance de la vitesse de démouillage vers la vitesse  $V_\alpha$ , ainsi qu'à une décroissance de la largeur du bourrelet vers la largeur  $\Delta_\alpha$  correspondant au régime newtonien. La décroissance de  $W(t)$  est alors due au fait que le front du bourrelet avance tandis que l'arrière du bourrelet reste fixe. Ce comportement inhabituel est aussi obtenu numériquement (**Figure I.11**). Ces prévisions théoriques/numériques sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux. La **Figure I.11B** montre que la largeur

maximale du bourrelet croît avec les contraintes résiduelles sans affecter le temps de relaxation  $\tau_1$ , ce qui est confirmé lors du vieillissement des films en-dessous de la  $T_g$  du PS.

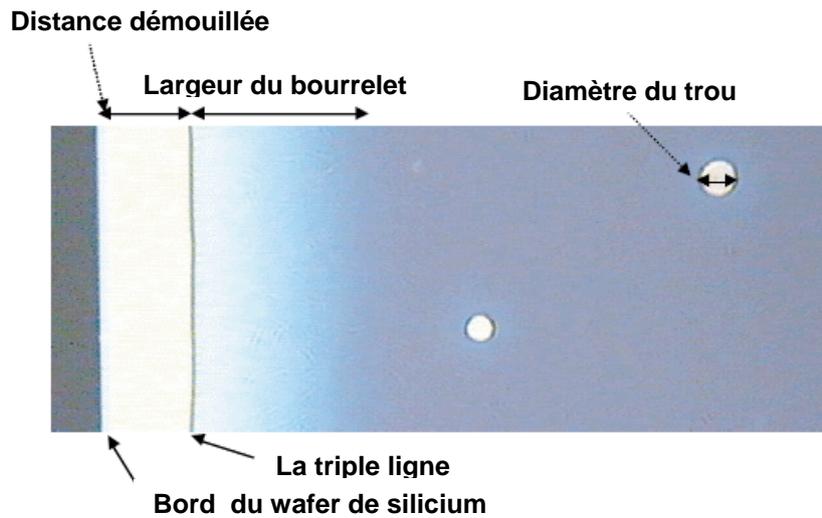
### **3.4. Influence de la géométrie**

Damman et al. [36] et Reiter et al. [37] ont étudié l'influence de la géométrie des zones sèches sur le démouillage des films minces de PS sur un substrat glissant.

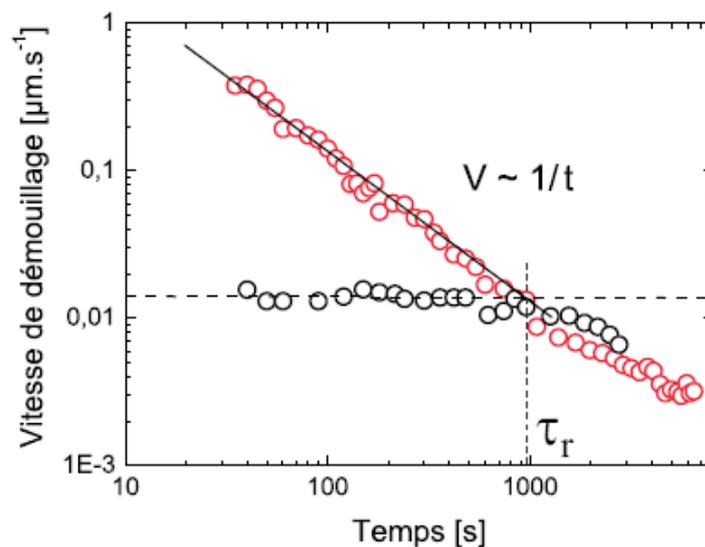
Deux géométries (**Figure I.12**) de zones sèches peuvent coexister lors du démouillage de films supportés : la géométrie radiale (trou) qui correspond à la nucléation puis à la croissance d'un trou au sein du film et la géométrie planaire (ligne) pour laquelle la zone sèche se crée par rétraction du film à partir d'un bord du substrat fraîchement clivé selon un axe cristallographique.

Cependant, l'observation la plus étonnante était que, contrairement aux liquides visqueux, la géométrie de l'expérience de démouillage a une influence sur la dynamique de retrait des films élastiques (quasi-solide). L'ouverture d'un trou et la rétraction d'une ligne du bord du substrat ont un comportement qualitativement semblable. Alors qu'une comparaison quantitative sur le même échantillon indique des différences significatives. On remarque une différence de la dynamique entre ces deux géométries qui se traduit par une vitesse de démouillage pour la ligne beaucoup plus importante que celle d'un trou.

La vitesse pour la ligne diminue suivant une loi de vitesse ( $V \sim 1/t$ ), alors que l'ouverture d'un trou circulaire se fait à vitesse presque constante (**Figure I.13**). Après un certain temps caractéristique, les dynamiques de retrait des géométries planaire et radiale se rejoignent pour décroître suivant un régime de vitesse identique.



**Figure I.12 :** Micrographie optique d'un film PS 125k de 80 nm sur une couche greffée de PDMS78k de 17 nm d'épaisseur après 100 s de démouillage à 130°C montrant les deux géométries et les paramètres mesurés. Dimensions :  $40 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Source : Reiter et al. [37]



**Figure I.13 :** Représentation en échelles logarithmiques de l'évolution de la vitesse de démouillage en fonction du temps pour les géométries plane (en rouge) et radiale (en noir) pour un film du PS (110 kg/mole;  $h = 69 \text{ nm}$ ) à 115 °C. La ligne noire correspond à un fit linéaire montrant une loi de vitesse ( $V \sim 1/t$ ). PS Source : Damman et al. [36].

Quels mécanismes alternatifs (par rapport à l'écoulement d'un liquide) sont-ils capables de déplacer le matériau élastique d'un trou croissant ?

### 3.5. Les contraintes résiduelles et leur relaxation : origine et rôle dans le démouillage des films viscoélastiques

Dans ces expériences, le film est réalisé par spin-coating (dépôt à la tournette) d'une solution de polystyrène dans du toluène sur un substrat en silicium préalablement recouvert d'une monocouche de polydiméthylsiloxane (PDMS). G. Reiter et al. [28] ont proposé que l'évaporation rapide du solvant durant le spin-coating conduit à l'enchevêtrement partiel et la vitrification des chaînes de polymère dans des conformations non-équilibrées. Ces états instables des chaînes génèrent des contraintes résiduelles dans le film. Ces dernières, avec la force capillaire sont responsables de la destruction du film et elles provoquent un démouillage accéléré lors d'un chauffage au-dessus de la  $T_g$ . Elles peuvent être à l'origine de certaines propriétés inattendues des polymères en couches minces et de plusieurs observations particulières qui demeurent mystérieuses.

Pour défendre l'hypothèse des contraintes résiduelles, G. Reiter et al. [28] ont étudié la probabilité de rupture du film, définie par  $N_{max}$ , le nombre maximal de trous circulaires par unité de surface pour différentes épaisseurs (40-65 nm) en fonction du temps de vieillissement du film. Les films vieillis montrent une diminution significative de la densité de trous (**Figure I.14** et **Figure I.15**). Pour une étude systématique du vieillissement, ils ont stocké les films à 50°C et obtenu les résultats représentés sur la **Figure I.15**.

Le nombre maximal de trous diminue exponentiellement avec le temps de vieillissement suivant l'équation suivante :

$$N_{max}(t_v) = N_{max}(\infty) + N_{max}(0) \exp(-t_v / \kappa(N_{max})) \quad [I.9]$$

Avec  $N_{max}(\infty) = 3 \pm 1$  (trous par  $10^4 \mu m^2$ ) et  $\kappa(N_{max}) = 47 \pm 6$  h. Cela suggère qu'après un temps suffisamment long de vieillissement des films ( $t_v \gg \kappa$ ) on n'observe aucun trou, sauf ceux qui sont formés par des défauts non polymères (poussières, défauts dans le film..)

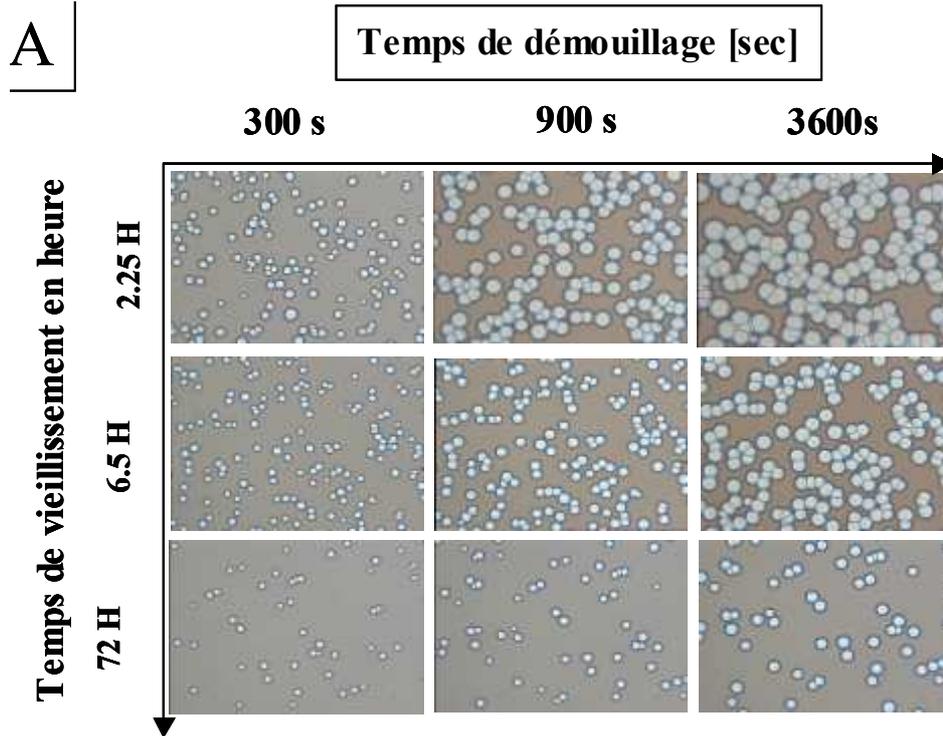


Figure I.14 : Micrographies optiques illustrant l'évolution des trous dans un film de polystyrène de 40 nm d'épaisseur et de masse moléculaire de 4840 kg/mole. Les films sont vieillis à 50°C pour différents temps respectivement 2,25, 6,5 et 72 heures. Les dimensions des images est 310 x 210  $\mu\text{m}^2$ . Source : Reiter et al. [28]

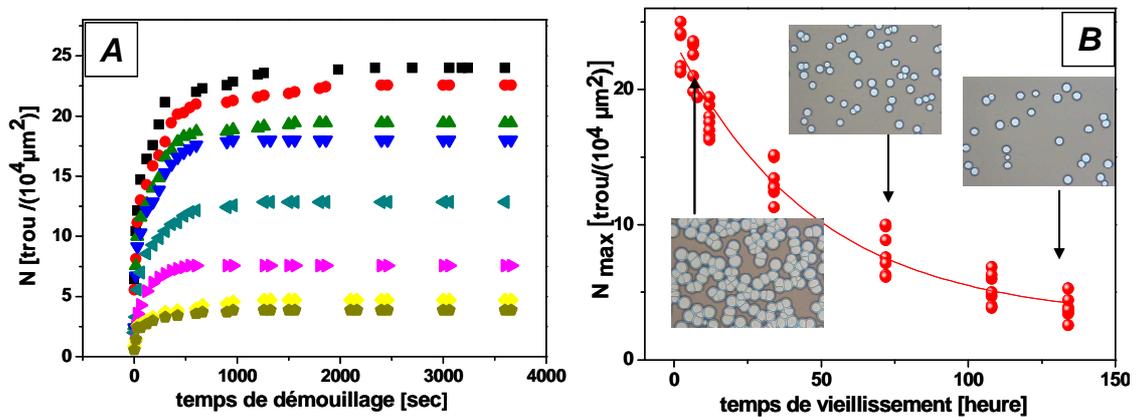


Figure I.15 : Influence du vieillissement sur la probabilité de rupture du film, définie par  $N_{max}$ , le nombre maximal de trous par unité de surface. (A) Evolution du nombre de trous en fonction du temps de vieillissement  $t_v$  (de haut en bas : 2.25, 6.5, 8, 12, 34, 72, 108 et 134 heures à  $T_v = 50^\circ\text{C}$ ) au cours de démouillage à 125°C (PS 4,84 k g/mole,  $\sim 40$  nm,  $T_v = 50^\circ\text{C}$ ). (B) Etude systématique de la densité des trous en fonction du vieillissement à 50°C. La ligne solide représente un fit exponentiel. En encarts, des micrographies optiques (310x220  $\mu\text{m}^2$ ) correspondent à différents temps de vieillissement. Source : Reiter et al. [28]

Quand les films sont conservés à une température en-dessous de la température de la transition vitreuse, les contraintes résiduelles résultant du spin-coating relaxent lentement car les chaînes non-équilibrées adopteront des conformations proches de leurs conformations d'équilibre. Les contraintes dans les films âgés sont ainsi moins importantes, ce qui conduit à la diminution de la densité des trous dans le film.

## **4. Conclusions**

Dans cet extrait, nous avons décrit les concepts fondamentaux du mouillage et du démouillage ainsi que le démouillage des films minces supportés : mécanismes de formation des trous, la dynamique du démouillage associée aux différents régimes, visqueux et viscoélastique. Enfin nous avons présenté le contexte expérimental et théorique dans lequel s'inscrit notre étude, pour mieux en souligner la spécificité. Le démouillage des films minces viscoélastiques sur un substrat glissant montre des comportements inhabituels, tels qu'un bourrelet asymétrique au bord d'un trou en croissance, une loi logarithmique de croissance des zones sèches, des différents régimes de démouillage et des différents temps de relaxation beaucoup plus courts que le temps de relaxation des chaînes de polymère en volume.

D'après ce que nous avons présenté, il y a beaucoup de questions ouvertes, à titre d'exemple, la différence entre les deux géométries du démouillage radiale et planaire, Après un certain temps caractéristique, les dynamiques de retrait des géométries planaire et radiale se rejoignent pour décroître suivant un régime de vitesse identique. Ce temps caractéristique ne correspond pas toujours au point d'intersection des pentes de vitesses pour les lignes (changement de la vitesse d'une loi  $t^{-1}$  à  $t^{-1/3}$ ). Il est beaucoup plus court. Un autre exemple : la faible dépendance en masse molaire des temps de relaxation mesurés et le fait qu'ils soient d'autant plus petits par rapport à leurs estimations théoriques en volume que les films soient fins et que la température soit proche de la  $T_g$ .

Dans cette thèse, nous allons focaliser notre étude sur la compréhension de la notion des contraintes résiduelles, de l'effet de la masse molaire, de la température de démouillage, de l'élasticité du film ainsi que l'influence de l'épaisseur et sa relation

avec les contraintes résiduelles. Enfin, l'influence du substrat aura aussi sa place dans nos études. Le cas d'un substrat déformable sera également traité.

## 5. Références bibliographiques

- [1] T. Young, *Philos. Trans. R. SC. London*, 95, (1805), 65-87.
- [2] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces 2<sup>nd</sup> ed.* (Academic Press, London), (1992).
- [3] M. O. David, G. Reiter, T. Sitthaï, J. Schultz, *Langmuir* 14, (1998), 5667.
- [4] C. Redon, F. Brochard-Wyart, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* 66, (1991), 715.
- [5] C. Redon, J. B. Brzoska, F. Brochard-Wyart, *Macromolecules*, 27, (1994), 468.
- [6] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer, (2003).
- [7] G. Reiter, R. Khanna, *Langmuir* 16, (2000), 6351-6357.
- [8] G. Reiter, *l'actualité chimique- janvier* (2003).
- [9] F. Brochard-Wyart, C. Redon, C. Sykes, *C.R. Acad. Sci. Ser. II.* 314, (1992), 10.
- [10] F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, H. Hervet, C. Redon, *Langmuir* 10, (1994), 1566.
- [11] G. Debrégeas, P. Martin, F. Brochard-Wyart, *Phys. Rev. Lett.* 75(21), (1995), 3886-3889.
- [12] G. Debrégeas, P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, *Science* 279, (1998), 1704.
- [13] K. Dalnoki-Veress, B. G. Nickel, C. Roth, J. R. Dutcher, *Phys. Rev. E* 59, (1999), 2153.
- [14] J.-L. Masson, P. F. Green, *Phys. Rev. E* 65, (2002), 031806.
- [15] H. Bodiguel, C. Fretigny, *Eur. Phys. J. E* 19, (2006), 185.
- [16] G. Reiter, R. Khanna, *Phys. Rev. Lett.* 85, (2000), 2753.
- [17] F. Saulnier, E. Raphaël, *Phys. Rev. Lett.* 88, (2002), 19.
- [18] S. Herminghaus, R. Seemann, K. Jacobs, *Phys. Rev. Lett.* 89, (2002), 056101.
- [19] V. Shenoy, A. Sharma, *Phys. Rev. Lett.* 88, (2002), 236101.
- [20] F. Saulnier, *Thèse de doctorat, Université Paris VI*, (2003).
- [21] H. Bodiguel, *Thèse de doctorat, Université Paris VI*, (2006).
- [22] T. Vilman, *Thèse de doctorat, Université Paris VI*, (2006).
- [23] M. Hamieh, *Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace*, (2006).
- [24] S. Gabriele, *Thèse de doctorat, Université de Mons-Hainaut*, (2006).
- [25] G. Reiter, *Phys. Rev. Lett.* 87(18), (2001), 186101.
- [26] S. A. Safran, J. Klein, *J. Phys. II (France)* 3, (1993), 49.
- [27] G. Reiter, P.-G de Gennes, *Eur Phys J. E* 6, (2001), 25.

- [28] G. Reiter, H. Hamieh, P. Damman, S. Sclavons, S. Gabriele, T. Vilmin, E. Raphaël, *Nature Mat.* **4**, (2005), 754.
- [29] F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, H. Hervert, C. Redon, *Langmuir* **10**, (1994), 1566.
- [30] F. Brochard-Wyart, G. Debregeas, R. Fondecave, P. Martin, *Macromolecules* **30**(4), (1997), 1211-1213.
- [31] Q. Pan, K. I. Winey, H. H. Hu, R. J. Composto, *Langmuir* **13**, (1997), 1758.
- [32] R. Limary, P. F. Green, *Langmuir* **15**, (1999), 5617.
- [33] S. Gabriele, P. Damman, S. Sclavons, S. Desprez, S. Coppée, G. Reiter, M. Hamieh, S. Al Akhrass, T. Vilmin, E. Raphaël, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **44**, (2006), 3022–3030.
- [34] T. Vilmin, E. Raphaël, *Europhys. Lett.* **72**(5), (2005), 781-787.
- [35] T. Vilmin, E. Raphaël, *European Physical Journal E* **21**, (2006), 161–174.
- [36] P. Damman, N. Baudalet, G. Reiter, *Phys. Rev. Lett.* **91**, (2003), 216101.
- [37] G. Reiter, M. Sferrazza, and P. Damman, *Euro. Phys. J. E* **12**, (2003), 133.



Chapitre II

*Matériaux et Techniques  
Expérimentales*

## 1. Une brève introduction aux polymères

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base reliées entre elles par des liaisons covalentes. Pour cette raison ils sont désignés sous le nom de "macromolécules". Ils peuvent être, entre autres, des chaînes linéaires ou des réseaux tridimensionnels. La masse molaire de ces molécules dépasse souvent 10 kg/mole, à comparer par exemple aux 18 g/mole de la molécule d'eau.

Ils entrent dans la composition de la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose ou la lignine du bois, la chitine, ainsi que le latex et les résines naturelles, mais aussi de nombreux matériaux synthétiques, comme les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs. Des composés tels que le verre, les silicates ou le graphite, peuvent être considérés, au sens large, comme des polymères.

Tous se composent d'unités structurales de répétition appelées *les monomères*. Si les unités de base sont identiques, nous parlons d'un *homopolymère* ; si les chaînes sont faites de différents genres de monomères, nous parlons d'un *copolymère*.

### 1.1. Masse molaire d'un polymère

Après la synthèse d'un polymère à partir de monomères, on a généralement un mélange de chaînes dont la distribution en masse est centrée autour d'une valeur moyenne. Ce mélange est caractérisé par son indice de polymolécularité  $I$ , qui s'écrit :

$$I = \frac{M_w}{M_n} \quad [11.1]$$

Où  $M_n$  est la masse moléculaire moyenne en nombres et  $M_w$  la masse moléculaire moyenne en poids.

On considère que la distribution en masse est discrète. On appelle  $n_i$  le nombre de chaînes de masse moléculaire  $M_i$ . Les expressions de  $M_n$  et  $M_w$  sont alors :

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad \text{et} \quad M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad [\text{II.2}]$$

On considère qu'un mélange de polymère est monodisperse si  $I < 1.1$ .

## 1.2. Description d'une chaîne de polymère

Les chaînes de polymère sont des molécules complexes ; un modèle simplifié pour les décrire est le modèle de la marche aléatoire [1,2]. Ce modèle considère que les chaînes sont formées d'un nombre de segments  $N_k$  de longueur  $\sigma_k$  (appelé *longueur de Kuhn*). Ces segments n'ont pas un volume spécifique, sont libres pour tourner indépendamment des autres et sans aucune interaction.

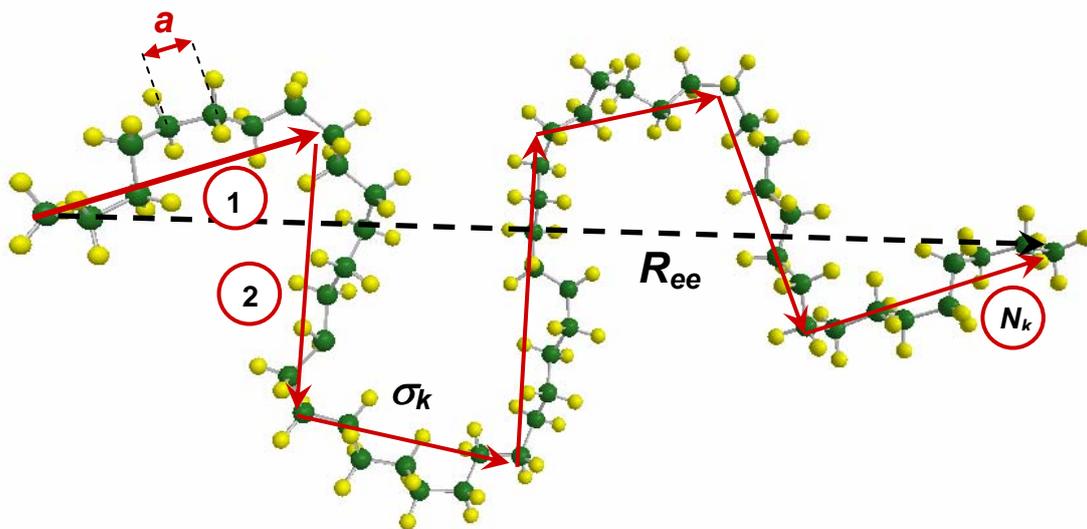
Ces chaînes s'appellent également les chaînes idéales, car elles sont l'équivalent des gaz idéaux. La *longueur de Kuhn* est sensiblement plus grande que la longueur  $a$  des liaisons chimiques dans la chaîne réelle (**Figure II.1**) pour s'assurer que les segments sont libres pour tourner. Bien que ce soit un modèle très simple, les chaînes idéales décrivent très bien le comportement de beaucoup de systèmes polymères, en particulier celui du polymère fondu.

La collection de segments de Kuhn d'une chaîne indiquée suit une marche aléatoire dans l'espace pour former une pelote.

La taille de la pelote peut être caractérisée par la valeur de la racine carrée de la distance entre les deux bouts de la chaîne,  $R_{ee}$ , à laquelle est égal :

$$\sqrt{\langle R_{ee}^2 \rangle} = \sigma_k \sqrt{N_k} \quad [\text{II.3}]$$

C'est essentiellement le diamètre de la pelote. Une autre mesure de la taille de la pelote est le rayon de giration  $R_g$ .



**Figure II.1 :** Représentation schématique d'une chaîne de polymère selon le modèle de la marche aléatoire.  $R_{ee}$  est la distance entre les deux bouts de la chaîne,  $l$  la longueur d'une liaison,  $\sigma_k$  la longueur du Kuhn et  $N_k$  le nombre total de segments de Kuhn

Dans le cas d'une chaîne idéale gaussienne, pour  $N_k$  grand, le rayon de giration au carré est proportionnel à la moyenne du carré du vecteur bout à bout :

$$R_g = \sqrt{\frac{\langle R_{ee}^2 \rangle}{6}} = \sigma_k \sqrt{\frac{N_k}{6}} \quad [\text{II.4}]$$

Pour les polymères commerciaux typiques ayant les poids moléculaires dans la gamme de  $10^5$  g/mol,  $R_g$  est de l'ordre de 10 nm.

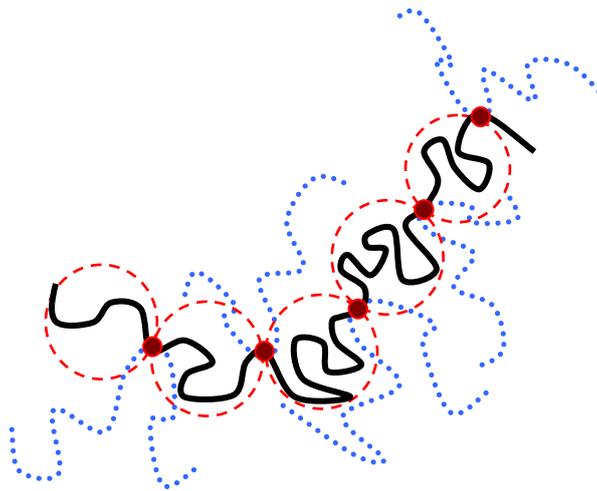
### 1.3. Viscoélasticité des polymères

Les matériaux viscoélastiques, parmi lesquels se trouvent les polymères à l'état fondu, manifestent un comportement mécanique particulier, intermédiaire entre le comportement d'un solide idéal dit hookéen et celui d'un liquide idéal dit newtonien. Leur comportement varie en fonction du temps: juste après leur mise sous contrainte,

ils réagissent comme des solides élastiques. Ensuite, ils deviennent de plus en plus visqueux et finissent finalement par se comporter comme des fluides newtoniens. Un polymère fondu comme un fluide visqueux, la compréhension d'un certain nombre de phénomènes relève du domaine de la viscoélasticité [3,4].

Ce sont les enchevêtrements entre chaînes moléculaires qui sont à l'origine du comportement viscoélastique. Quand le temps caractéristique de la déformation est faible devant le temps caractéristique du polymère (temps de relaxation), les enchevêtrements pourront être considérés comme les nœuds d'un réseau tridimensionnel, ce qui donnera naissance à un comportement de type élastique. Quand, au contraire, le temps caractéristique de la déformation est élevé devant le temps caractéristique du polymère, les enchevêtrements pourront se déplacer et le matériau présentera un comportement de type visqueux. Les enchevêtrements de chaînes dans un fondu induisent l'apparition de contraintes topologiques qui causent un changement important de ses propriétés physiques. Citons l'exemple de la viscosité,  $\eta$ , du fondu qui varie tout d'abord linéairement en dessous du seuil d'enchevêtrement puis qui suit une loi de puissance  $\eta = M^{3,4}$

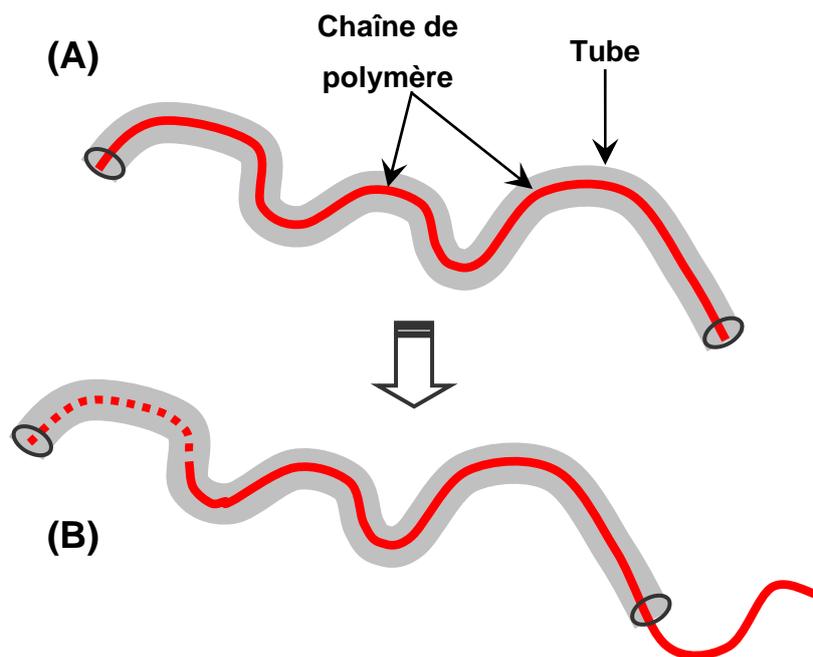
Dans un fondu, la chaîne est soumise à des obstacles de la part des autres chaînes, dus au fait que les chaînes ne peuvent pas se croiser : ce sont les enchevêtrements (**Figure II.2**).



**Figure II.2 :** Représentation schématique d'une longue chaîne (en noir) enchevêtrée avec ses voisines (pointillées en bleu). Les cercles pointillés en rouge représentent les contraintes topologiques.

Ces enchevêtrements induisent l'apparition de contraintes topologiques qui causent un changement important de ses propriétés physiques.

La dynamique d'une chaîne enchevêtrée a été bien décrite par le modèle de reptation proposé par de Gennes [5] et Edwards [6]. La chaîne est confinée dans un tube, et ne peut se déplacer que le long d'elle-même, et pas transversalement au delà d'une distance comparable au diamètre du tube (**Figure II.3**).



**Figure II.3 :** *Model du tube : (A) la chaîne emprisonnée dans son tube, (B) le déplacement de la chaîne le long du tube.*

On suppose que la distance moyenne  $a$  entre deux enchevêtrements fixe le diamètre du tube tel que :

$$a \approx \sigma_k \sqrt{N_e} \quad [\text{II.5}]$$

où  $N_e$  désigne le nombre moyen de monomères entre deux enchevêtrements et  $\sigma_k$  la longueur d'un segment de Kuhn. La longueur moyenne  $L$  du tube ne change pas au cours du temps et vaut :

$$L \approx \frac{N}{N_e} a \quad [\text{II.6}]$$

On définit aussi le temps de reptation,  $\tau_{rep}$ , le temps nécessaire pour que la chaîne sorte de son tube. Ce qui signifie qu'au bout de ce temps, tout le tube initial a disparu, et la chaîne est relaxée.  $\tau_{rep}$  est appelé le temps de relaxation terminal.

$$\tau_{rep} = \tau_R \left( \frac{N}{N_e} \right)^3 \quad [\text{II.7}]$$

Avec  $\tau_R$ , le temps de relaxation de Rouse le plus long pour une chaîne de longueur  $N_e$ ,  $N$  le nombre de monomères.

## 2. Les matériaux polymères

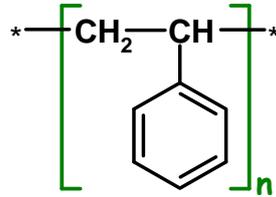
Des polymères "standards" ont été employés pour les études réalisées dans cette thèse mais aussi des polymères synthétisés en collaboration avec d'autres équipes. Ils ont une distribution étroite de poids moléculaires. L'indice de polymolécularité,  $M_w/M_n$ , est généralement inférieur à 1,1. Les polymères utilisés sont :

### 2.1. Le polystyrène

Les films viscoélastiques ont été réalisés en utilisant un polymère linéaire modèle : le polystyrène.

Le polystyrène est un polymère vinylique. Structurellement, c'est une longue chaîne d'hydrocarbures, avec un groupe phényle attaché sur certains atomes de carbone (**Figure II.2**). Le polystyrène est fabriqué (généralement) par polymérisation radicalaire, à partir du monomère styrène. Il existe le polystyrène "Normal" ou atactique, les

groupes phényles sont attachés de façon aléatoire d'un côté ou de l'autre de la chaîne principale. Mais il existe également un autre type de polystyrène, appelé polystyrène syndiotactique. Les groupes phényles de la chaîne du polymère sont attachés alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne principale.



**Figure II.2 : Le polystyrène**

Les polystyrènes atactiques sont vitreux à température ambiante. La température de transition vitreuse pour des masses élevées est environ 100 °C. La tension superficielle vaut approximativement 40 mN/m à 20-25 °C [7] et la masse volumique 1,04 g/cm<sup>3</sup>. Le segment statistique de Kuhn a une dimension de 0,68 nm [8] ou 1,8 nm [9] et une masse molaire du monomère de 104 g/mole. La masse molaire critique d'enchevêtrement est de 34 kg/mole et le nombre moyen de segment de Kuhn entre enchevêtrement est de 14 [9].

Les polystyrènes standards utilisés dans cette étude sont fournis par le PSS (Polymer Standards Service GmbH, D-5503 Mainz-Germany). Leurs masses molaires et indices de polydispersité sont figurés dans le **Tableau 1** :

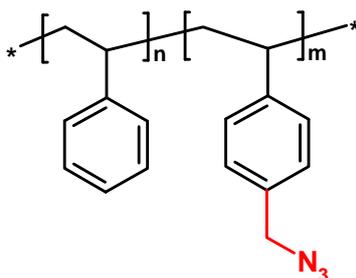
$M_w$ (kg/mole)	$M_n$ (kg/mole)	$I = M_w/M_n$
125	120	1,04
248	236	1,05
1070	1010	1,06
2530	2420	1,04
4840	4200	1,15

**Tableau 1 : Masses molaires et indices de polydispersité des polymères utilisés**

En plus de ces polystyrènes standards, nous avons utilisé des polystyrènes synthétisés : Le polystyrène-azoture.

## 2.2. Le polystyrène-azoture

Les polystyrènes-azoture sont des polystyrènes linéaires fonctionnalisés sur lesquels sont greffés des groupements méthyl-azoture ( $-\text{CH}_2\text{N}_3$ ). C'est un copolymère statistique du styrène/styrène-azoture (**Figure II.3**). Ce polymère est synthétisé au laboratoire des matériaux polymères et biomatériaux (Lyon) par l'équipe de E. Drockenmuller. La synthèse de ce polymère sera décrite dans un chapitre ultérieurement. Les caractéristiques de ces polymères sont présentées dans le **Tableau 2**



**Figure II.3 :** Le polystyrène-azoture

$M_w$ (kg/mole)	$M_n$ (kg/mole)	$I = M_w/M_n$	% d'azoture	Nombre d'azoture par chaîne
106	82	1.26	7	37
2500	1000	2.5	1	63

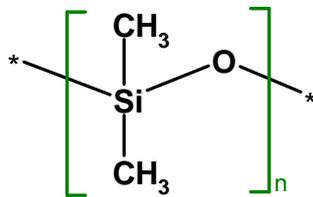
**Tableau 2 :** Caractéristiques des polystyrènes-azoture

Le groupement azoture ( $-\text{N}_3$ ) est photosensible. Il peut se décomposer en donnant des radicaux réactifs lorsqu'il est irradié par une lumière ultra-violette (UV) de longueur d'onde 365 nm. Ce qui rend ce polymère réactif photoréticulable.

### 2.3. Le polydiméthylsiloxane

Les polydiméthylsiloxane (PDMS) sont des huiles silicones, fluides à température ambiante. Elles sont largement utilisées dans de nombreuses applications industrielles (lubrifiants, imperméabilisation de matériaux, agent anti-mousse).

Les PDMS sont formés d'un squelette siloxane (groupe -Si-O-) auquel sont attachés deux groupements méthyles (**Figure II.4**). Ceux-ci vont donner à la chaîne ses caractères apolaire et hydrophobe, une grande stabilité thermique et conférer au liquide des propriétés de transparence optique.

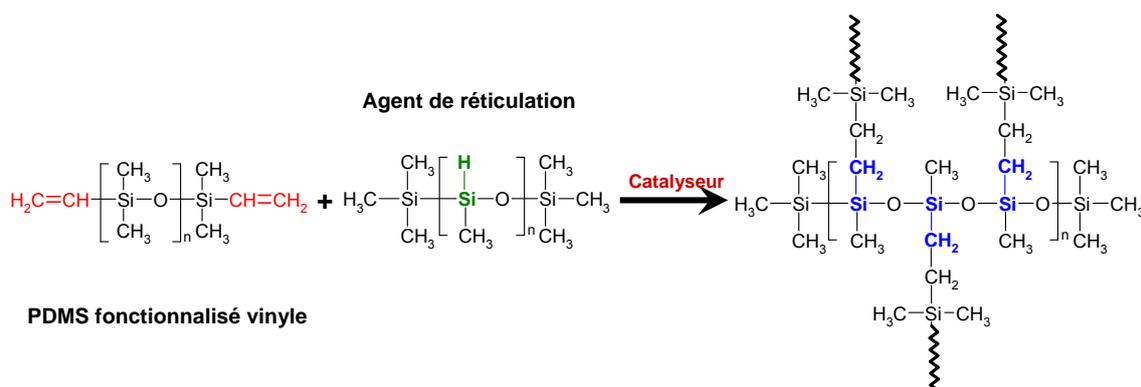


**Figure II.4 :** Le polydiméthylsiloxane

Les chaînes de PDMS sont très flexibles. La température de transition vitreuse  $T_g$  est de  $-128^\circ\text{C}$  ; dès que le nombre de monomères  $n$  vaut quelques unités, la pression de vapeur est très faible. La tension superficielle  $\gamma$  est faible de  $21,5 \text{ mN/m}$  à  $20\text{-}25^\circ\text{C}$  [10] et pratiquement indépendante de la masse moléculaire. Elle diminue avec la température, typiquement de  $0,1 \text{ mN/m}$  par degré ; leur viscosité  $\eta$  varie très fortement avec la masse moléculaire : elle augmente d'un facteur 6000 lorsque l'on passe d'une masse moléculaire de  $3700 \text{ g/mol}$  à  $204000 \text{ g/mol}$ . Elle décroît lentement avec la température. Nous avons utilisé dans ce travail un PDMS dihydroxyterminé (ABCR. D-76189 Karlsruhe. Germany) de masse molaire  $M_w = 139 \text{ kg/mole}$

## 2.4. Le polydiméthylsiloxane réticulable

Le PDMS réticulable utilisé est le *Sylgard 184*™ (Dow Corning), qui se compose de deux parties : (1) une base liquide (à fonctionnalité vinyle) et (2) un agent de réticulation (mélange de complexe de Pt et de copolymères méthylhydrosilane / diméthylsilane).



**Figure II.5 :** Représentation schématique d'une réaction d'hydrosilylation.

La polymérisation commence dès que l'on mélange les deux composés. Le mélange réticule via une réaction d'hydrosilylation (**Figure III.1**) entre les groupes vinyliques ( $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) et les groupes hydrosilanes ( $\text{Si}-\text{H}$ ), et ce, d'autant plus vite que la température est élevée. Les réactions multiples sur l'agent de réticulation conduisent à une réticulation tridimensionnelle sans formation de sous-produits.

## 3. Préparation des échantillons

Les substrats utilisés sont des plaquettes de silicium. Ils mesurent 76.2 mm de diamètre, ~ 400  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avec une seule face polie avec l'orientation (1,0,0) possédant initialement une couche d'oxyde de 15 Å

Ce type de support est actuellement le plus utilisé pour ses propriétés particulières (conductivité, réflectance, ...). Le silicium s'oxyde naturellement : une couche de

dioxyde de silicium d'environ 1.5 nm d'épaisseur surmonte le silicium. La fixation des molécules (greffage ou adsorption) sur la surface s'effectue par l'intermédiaire de groupements silanols présents à la surface oxydée du silicium.

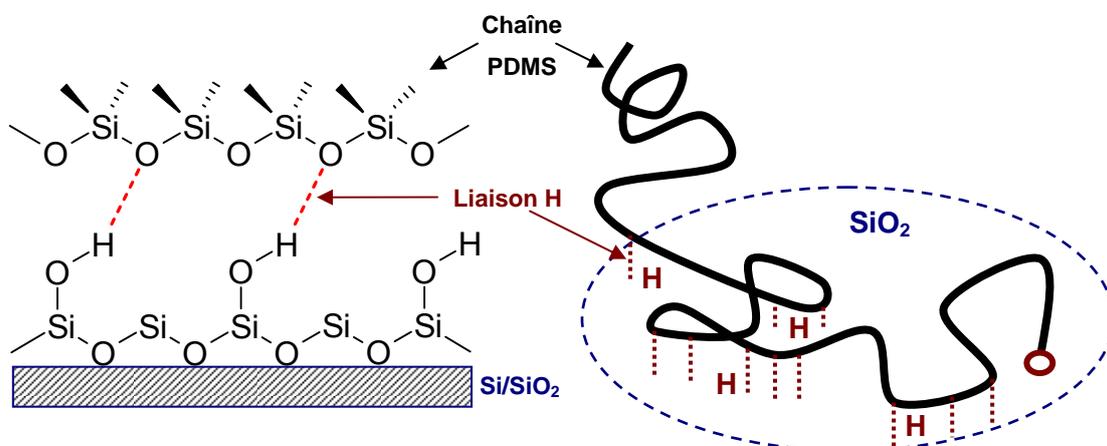
La préparation des échantillons passe par plusieurs étapes :

### a- activation des plaquettes de silicium

Après le clivage (pour réduire leur taille), les plaquettes sont tout d'abord nettoyées par un jet d'azote qui permet de retirer les pollutions de tailles micrométriques et une grande partie des contaminants organiques. Ensuite, les wafers sont dégraissés dans un four UV/O<sub>3</sub>. Cette méthode consiste à exposer la surface à nettoyer sous un rayonnement Ultra-violet (UV) de longueur d'onde 254 nm, en présence d'un flux d'oxygène et de vapeur d'eau. Ce qui donne lieu à la formation d'un oxygène radicalaire. Ce dernier oxyde la majorité des composés organiques en cassant les liaisons chimiques. La présence d'une atmosphère humide favorise la formation des radicaux OH, qui peuvent se greffer à la surface du silicium.

### b- adsorption d'une monocouche de PDMS

Une monocouche adsorbée (**Figure II.7**) de 10 nm (PDMS 139 kg/mole), est préparée à partir d'une solution de PDMS dans de l'heptane par étalement sur une tournette sur un wafer de Silicium préalablement traité 30 minutes sous UV-Ozone.



**Figure II.7 :** Représentation schématique de l'adsorption du PDMS sur le SiO<sub>2</sub>.

Le film obtenu a été recuit à 130°C durant 5 heures pour assurer l'adsorption d'un grand nombre de segments de chaînes PDMS.

Les chaînes libres ont été éliminées par lavage dans un bain d'heptane durant 2 heures. Finalement, les wafers sont séchés sur la tournette tout en rinçant avec de l'heptane.

### **c- dépôt du film de PS**

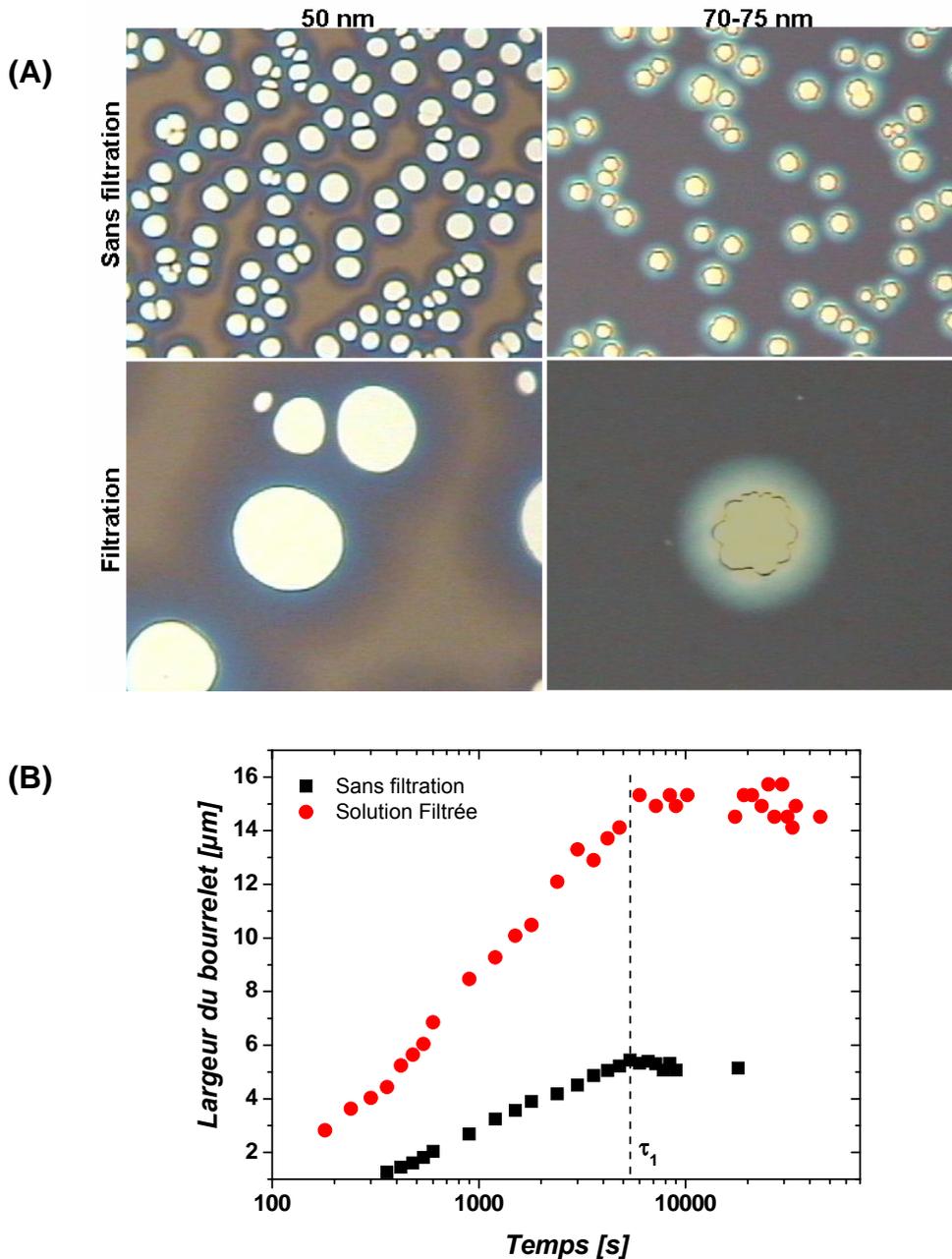
Comme étape finale de la préparation des échantillons, les films minces de PS de différentes masses molaires ont été réalisés par étalement sur la tournette. La solution de polystyrène filtrée (filtre téflon 0.22 µm) est déposée sur la pseudo-brosse/monocouche de PDMS avec une concentration qui varie selon l'épaisseur souhaitée (entre 4 et 15 mg/ml). L'évaporation du solvant lors de l'étalement se fait à température ambiante. Nous récupérons ainsi un film de PS dans un état vitreux.

- La préparation et la réticulation des PS-Azoture et du PDMS réticulable sera décrite ultérieurement.

Le démouillage est induit par chauffage de l'échantillon sur une platine chauffante Linkam TMS 91 (Scientific Instruments LTD). Sa gamme de température est comprise entre la température ambiante et 600°C. Sa précision est de 0,5°C. Nos essais de démouillage ont été effectués de 115° à 200°C. L'échantillon est placé dans une chambre où il est possible de travailler sous azote. On évite ainsi la dégradation des polymères par oxydation lors de tests de longue durée. La croissance des trous est observée à l'aide d'un microscope optique Metallux 3 (Leitz). La cinétique de démouillage peut être enregistrée avec un système d'enregistrement vidéo (caméra et magnétoscope) couplé au microscope. Ce dispositif nous permet de suivre in-situ le démouillage d'un film liquide après avoir localisé un trou de démouillage apparu spontanément dans le film.

### **Remarque importante :**

Pendant les expériences de démouillage, nous avons observé que la **filtration** de la solution de PS avant la réalisation du film influence le processus de démouillage.



**Figure 11.8 :** (A) Micrographies optiques ( $141 \times 113 \mu\text{m}^2$ ) illustrant l'effet de la filtration sur l'évolution des trous pour des épaisseurs ( $\sim 50$  et  $\sim 75$  nm). (B) L'évolution de la largeur du bourrelet au cours du temps. Le temps de relaxation,  $\tau_1$  est indiqué.

La **Figure 11.8** montre un exemple typique de l'effet de la filtration. Les micrographies optiques montrent une réduction énorme du nombre de trous dans le film durant le démouillage et l'augmentation de leur diamètre ainsi que la largeur de

leur bourrelet. La largeur maximale du bourrelet est atteinte en une même durée de démouillage pour des films de même épaisseur. Le temps de relaxation des contraintes résiduelles,  $\tau_1$ , est inchangé.

Une origine probable de cette différence, c'est l'impureté du polymère et/ou du solvant. La présence de défauts (les inhomogénéités ou les impuretés) dans le film de polymère favorise le mécanisme de la nucléation hétérogène. Ce qui entraîne une augmentation du nombre de trous dans le film.

Dans nos expériences nous utiliserons des solutions filtrées pour réaliser les films du PS.

## **4. Les techniques expérimentales**

Nous allons maintenant rappeler le principe des différentes techniques expérimentales qui ont été régulièrement mises à contribution pour la fabrication des films minces (spin-coating), la mesure de leur épaisseur (ellipsométrie), l'étude de leur modification morphologique (microscopie optique), de leur topographie (microscopie à force atomique) et de la vérification de la réticulation (spectroscopie infrarouge).

### **4.1. Le spin-coating**

Les films minces utilisés dans notre étude sont réalisés par la technique de spin-coating et leur gamme d'épaisseurs varie de 10 nm à 2  $\mu\text{m}$  environ. Le dépôt s'effectue à partir de solutions diluées de polymère en quelques dizaines de secondes par un étalement homogène contrôlé par la rotation du substrat (2000 tours/min durant 30 s). Cette rotation entraîne l'évaporation rapide du solvant qui donne naissance à un film de polymère. L'amincissement final du film est seulement dû à l'évaporation du solvant (**Figure II.9**).



**Figure II.9 :** *Dépôt d'un film mince à l'aide d'une tournette (spinner)*

L'épaisseur finale du film déposé de polymère dépend de plusieurs paramètres [11,12], parmi lesquels la viscosité initiale de la solution de polymère, la vitesse de rotation, et la concentration de la solution.

## **4.2. Microscope optique**

Le microscope optique est un instrument d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et donc d'examiner les détails invisibles à l'œil nu. Il est utilisé en biologie, pour observer les cellules, les tissus, mais aussi en pétrographie pour reconnaître les roches, en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal ou d'un alliage.

Dans la plupart des cas, les films minces de polymères montrent de belles couleurs d'interférence si le substrat a un indice de réfraction sensiblement différent du polymère. Même les variations d'épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres peuvent être vues facilement par un léger changement de couleur. Pour observer les films minces de polymères, un microscope optique par réflexion a été employé. Le contraste observé est dû à la capacité de l'échantillon d'affecter l'intensité de la lumière réfléchie en fonction de l'épaisseur du film.

Le microscope optique utilise la lumière pour obtenir une image agrandie d'un objet, ce qui le rend inefficace à partir d'une échelle très petite. En effet, la lumière est un ensemble de couleur ayant chacune une longueur d'onde spécifique. La plus petite longueur d'onde des couleurs visibles est celle du violet qui est de 400 nm. Pour pouvoir distinguer deux points, il faut que la lumière puisse passer entre ces deux points, c'est-à-dire que ces deux points soient aux moins espacés de la longueur d'onde de la lumière. Sachant que la plus petite des longueurs d'onde de la lumière est de 400 nm, un microscope optique ne pourra pas distinguer deux points distants de moins de 400 nm. Cette limite s'appelle le pouvoir de résolution. On dit alors que le microscope optique a un pouvoir de résolution de 400 nm.

Dans notre travail, la croissance des trous est observée à l'aide d'un microscope optique Metallux 3 (Leitz). La cinétique de démouillage peut être enregistrée avec un système d'enregistrement vidéo (caméra et magnétoscope IRRIS Sony) couplé au microscope. Ce dispositif nous permet de suivre in-situ le démouillage d'un film liquide après avoir localisé un trou de démouillage apparu spontanément dans le film.

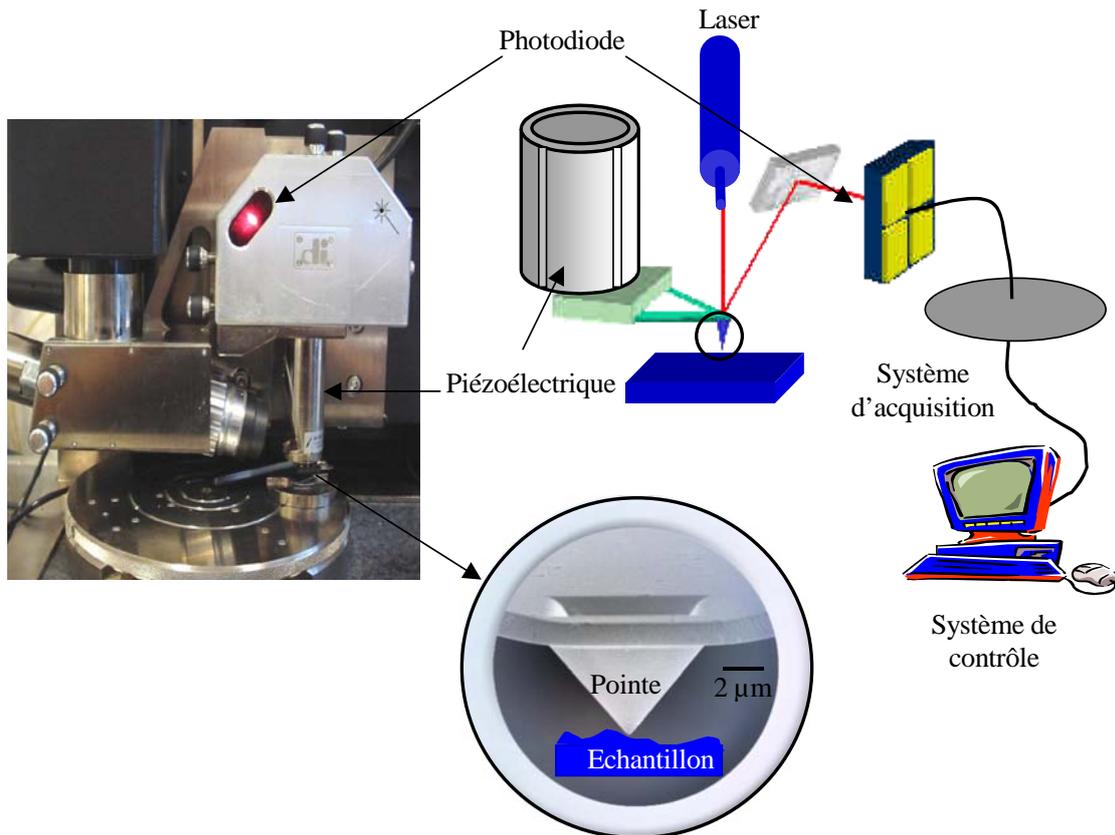
### **4.3. La microscopie à force atomique**

Depuis son invention en 1986, l'application et le développement de la microscopie à force atomique (AFM) comme un outil d'analyse des surfaces ne cessent de croître. Elle est devenue une technique incontournable pour l'étude de la science des matériaux et spécialement pour l'étude de la science des polymères [13].

De nombreuses propriétés locales sont accessibles par l'AFM, telles que les modules élastiques et viscoélastiques des surfaces des polymères ou des nanomatériaux, les propriétés de friction et d'adhésion, ...

La microscopie à force atomique (AFM) est avant tout un outil de caractérisation topographique des surfaces. Elle permet de réaliser des images de surfaces sur la quasi totalité des matériaux avec des champs de vision de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Son principe consiste à mesurer des interactions intermoléculaires entre une microsonde (pointe) en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ou en

silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et une surface. La pointe est terminée par quelques atomes et dans le cas idéal elle est monoatomique. La distance entre la pointe et la surface doit être de l'ordre du nanomètre pour que les interactions intermoléculaires soient détectables. La pointe de l'AFM balaye la surface de l'échantillon, effleurant en suivant le relief de sa topographie. Ce mouvement de va-et-vient de la pointe forme une image qui représente la topographie de la surface.



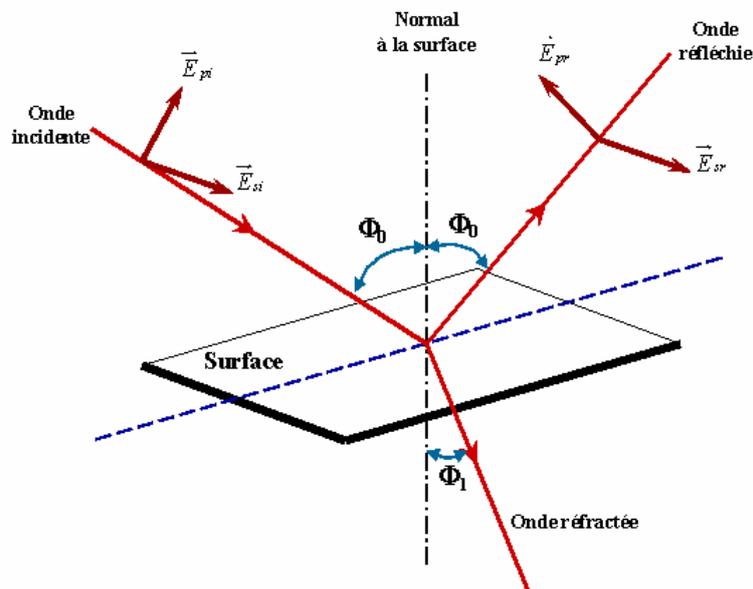
**Figure II.10 :** Le principe de la microscopie à force atomique et les différentes parties de l'appareillage

La pointe, de très faible masse, est portée par un micro levier (cantilever) très flexible de telle manière qu'elle sera sensible aux faibles interactions interatomiques qui provoquent sa déflexion. Un photo-détecteur formé d'un laser et d'une photodiode à quatre quadrants permet de mesurer la déflexion du cantilever. Le signal détecté sera ensuite transmis au système d'acquisition, ce qui permet d'enregistrer la déflexion du levier ainsi que la distance pointe-surface avec une précision de l'ordre du nanomètre. Une céramique piézo-électrique permet de déplacer la pointe ou bien l'échantillon dans

les trois dimensions de l'espace. Le couplage entre le signal détecté par la photodiode et le mouvement de la pointe s'effectue grâce à une boucle de rétroaction. La **Figure II.10** représente les différents éléments du microscope à force atomique.

#### 4.4. L'ellipsométrie

L'épaisseur des films de polymère a été mesurée par ellipsométrie. C'est une technique optique fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux après réflexion sur une surface plane [14,15]. Lorsqu'une onde électromagnétique de polarisation circulaire est réfléchi sur une surface, la polarisation de l'onde devient alors elliptique car la réflexion sur la surface est asymétrique (**Figure II.11**).



**Figure II.11 : Principe de l'ellipsométrie**

L'ellipsomètre que nous avons utilisé est un ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant (modèle SOPRA ES4M). L'ellipsométrie consiste à mesurer les variations de phase et d'amplitude des composantes du champ électrique de l'onde électromagnétique. On définit alors  $\Delta$  comme la différence de phase entre les

composantes parallèle (p) et perpendiculaire (s) au plan d'incidence de la lumière réfléchie et  $\tan \Psi$  comme le rapport des amplitudes des coefficients de réflexion :

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad \text{et} \quad \tan(\Psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad [\text{II.5}]$$

avec  $r_p = \frac{\vec{E}_{pr}}{\vec{E}_{pi}}$  et  $r_s = \frac{\vec{E}_{sr}}{\vec{E}_{si}}$ , les coefficients de réflexion,

$\vec{E}_{si}$  et  $\vec{E}_{pi}$ , les composantes perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente,

$\vec{E}_{sr}$  et  $\vec{E}_{pr}$ , les composantes perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence du champ électrique de l'onde électromagnétique réfléchie.

Ces deux paramètres sont reliés dans l'équation de base de l'ellipsométrie :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = f(n_k, d_k, \lambda, \phi) \quad [\text{II.6}]$$

Avec  $n$  l'indice de réfraction,  $d$  l'épaisseur de la couche étudiée,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau lumineux et  $\phi$  l'angle d'incidence.

La détermination du changement de polarisation permet, à partir de la mesure de deux paramètres indépendants  $\Psi$  et  $\Delta$  du matériau étudié, d'obtenir :

- soit les paramètres optiques de la surface réfléchissante, si celle-ci n'est recouverte d'aucun film superficiel,
- soit, si un film interfacial est présent, l'épaisseur et les propriétés optiques de ce film,
- soit, enfin, par ellipsométrie spectroscopique (variation de l'énergie de la lumière incidente), les caractéristiques de la région de transition située entre la surface réfléchissante et la surface du film qui la recouvre.

## 4.5. La spectroscopie Infrarouge

Les transitions moléculaires principales sont les transitions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. Le domaine infrarouge correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules, et se situe entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Un état vibrationnel est caractérisé par les directions, les fréquences, et les amplitudes des mouvements des atomes d'une molécule et dépend donc de la géométrie et particulièrement de la symétrie moléculaire. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [16,17].

Du point de vue énergétique, un rayonnement électromagnétique est constitué de photons, véhiculés par le vecteur champ électrique, dont l'amplitude est donné par :

$$E = E \exp[i\omega(t - Nz/c)] \quad [\text{II.7}]$$

Avec  $N = n + i k$  est l'indice de réfraction complexe du matériau  
 $n$  est l'indice de réfraction n'affectant que la phase de l'onde  
 $k$  est le coefficient d'extinction du milieu n'affectant que l'amplitude de l'onde électromagnétique.

L'interaction avec un système moléculaire est réalisée quand l'énergie incidente est exactement égale à  $\Delta E$  entre 2 niveaux quantiques correspondant à différents états de la molécule.  $\Delta E = h\nu$  avec  $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ .

Du point de vue quantitatif, l'absorption obéit à loi de Beer-Lambert :

$$\left( \frac{I}{I_0} \right)_\nu = \exp[-K_\nu \cdot C \cdot e] \quad [\text{II.8}]$$

Avec  $I_0$  est l'énergie incidente,  $I$  l'énergie transmise,  $e$  l'épaisseur de l'échantillon et  $C$  la concentration des espèces qui absorbent au nombre d'onde considéré, ayant un coefficient d'absorption  $k_\nu$ .

La Spectroscopie Infrarouge en mode absorption a été utilisée dans notre étude. C'est l'une des plus simples techniques en IR, l'échantillon préparé en film est traversé par un faisceau IR. Les produits solides sont broyés avec une matrice transparente en IR (KBr), et pastillés de manière à obtenir un disque fin. Dans notre cas les films de PS sont étalés sur des pastilles de KBr transparentes. Le film obtenu est placé dans un support et est traversé par un faisceau IR. Les analyses sont faites en utilisant un spectromètre Bruker IFS66 et en travaillant sur 100 scans à une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

## 5. Références bibliographiques

- [1] H. Kuhn and H. Försteling, *Principles of Physical Chemistry*, Wiley & Sons, London (2000).
- [2] G.R. Strobl, *The physics of polymers: concepts for understanding their structure and behaviour* 2nd ed. Springer, Berlin (1997).
- [3] J.D.Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd Ed.* (Jhon Wiley and Sons, NY), (1980).
- [4] C. Makosko, *Rheology : Principles, Measurements and Applications*, Wiley/VCH, Poughkeepsie, NY, (1994).
- [5] P.-G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* 55, (1971), 572.
- [6] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* 92, (1967), 9.
- [7] E. G. Shafrin, *Handbook of polymer*, III-221.
- [8] K. Jacobs, *Dissertation der Universität Konstanz*, (1997).
- [9] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, (2003).
- [10] J. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, J. Wiley & Sons, New York, (1980).
- [11] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49, (1978), 3993.
- [12] J. D. LeRoux, D.R. Paul, *J. Membr. Sci.* 74, (1992), 233.
- [13] H. Awada, *Thèse Université Haute Alsace*, (2005).
- [14] A. Rothen, *Review of Scientific Instruments* 16, (1945), 26.
- [15] R. A. Synowicki, *Thin Solid Films* 313-314, (1998), 394.
- [16] G.Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies 3<sup>ed</sup>*, Wiley & Sons, London (2001).
- [17] G.Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley & Sons, London (1980).

### Chapitre III

## *Démouillage du PS sur un substrat glissant*

## 1. Introduction

Les films de polymères sont réalisés par spin-coating (dépôt à la tournette) d'une solution de polystyrène dans du toluène sur un substrat solide. L'évaporation rapide du solvant durant le spin-coating conduit à l'enchevêtrement incomplet et à la vitrification des chaînes de polymère dans des conformations non-équilibrées. Ces états instables des chaînes génèrent des contraintes résiduelles dans le film. Ces dernières (les contraintes résiduelles), avec la force capillaire sont responsables de la rupture du film et de la formation des trous. Elles provoquent un démouillage accéléré en chauffant au-dessus de la  $T_g$  [1,2].

Dans ce travail, nous cherchons à comprendre la notion de contraintes résiduelles qui peuvent être à l'origine de certaines propriétés inattendues des polymères en couches minces et de plusieurs observations particulières qui demeurent mystérieuses [3-12]. A titre d'exemples, dans certaines conditions, de tels films présentent des coefficients d'expansion thermique négatifs [13] ainsi qu'une rupture indésirable bien qu'énergétiquement on s'attende à ce qu'ils soient stables [14]. Les expériences de démouillage (en dessus de la  $T_g$ ) ont permis de mettre en évidence la présence d'un temps caractéristique inférieur au temps de reptation des chaînes de polymère. Ce temps peut être relié à la relaxation des contraintes résiduelles présentes dans le film [2,15,16].

Dans le chapitre I, nous avons décrit les concepts fondamentaux du démouillage des films minces supportés : mécanismes de formation des trous, la dynamique du démouillage associée aux différents régimes, visqueux et viscoélastique. Nous avons ainsi présenté le contexte expérimental et théorique dans lequel s'inscrit notre étude.

Dans ce chapitre, nous étudions le démouillage du polystyrène sur un substrat glissant afin de répondre à certaines questions ouvertes :

- la différence entre les deux géométries du démouillage radiale et planaire sera traitée pour des polymères de hautes masses molaires (1000 et 5000 kg/mole).

- l'influence de l'épaisseur et sa relation avec les contraintes résiduelles (l'effet du confinement des chaînes).
- la faible dépendance en masse molaire des temps de relaxation mesurés et le fait qu'ils soient d'autant plus petits par rapport à leurs estimations théoriques en volume, que les films soient fins et que la température soit proche de la  $T_g$ , et la quasi-indépendance du temps de relaxation de la température du démouillage, pour des hautes masses molaires.

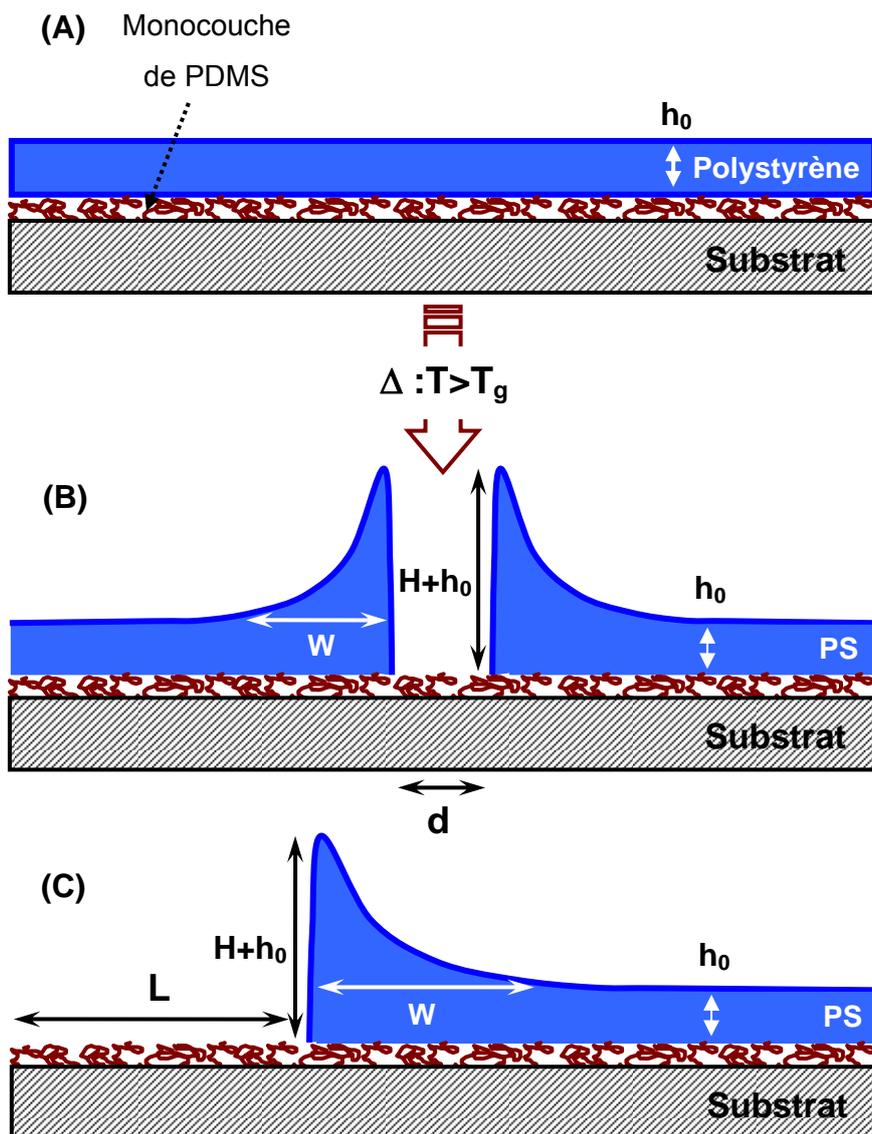
## **2. Influence de la géométrie du démouillage**

Deux géométries de zones sèches peuvent coexister lors du démouillage de films supportés : la géométrie radiale (trou) qui correspond à la nucléation puis à la croissance d'un trou au sein du film et la géométrie planaire (ligne) pour laquelle la zone sèche se crée par rétraction du film à partir d'un bord du substrat fraîchement clivé selon un axe cristallographique.

L'influence de la géométrie des zones sèches sur le démouillage des films minces de PS sur un substrat glissant a été rapportée par Damman et al. [17] et Reiter et al. [18]. L'observation la plus étonnante était que, contrairement aux liquides visqueux, la géométrie de l'expérience de démouillage a une influence sur la dynamique de retrait des films élastique (quasi-solide).

Nous allons dans cet extrait évaluer la différence entre les deux géométries en accentuant le point sur le temps de relaxation des contraintes résiduelles : Est-il le même temps déterminé à partir de la largeur maximale du bourrelet pour les deux géométries ?

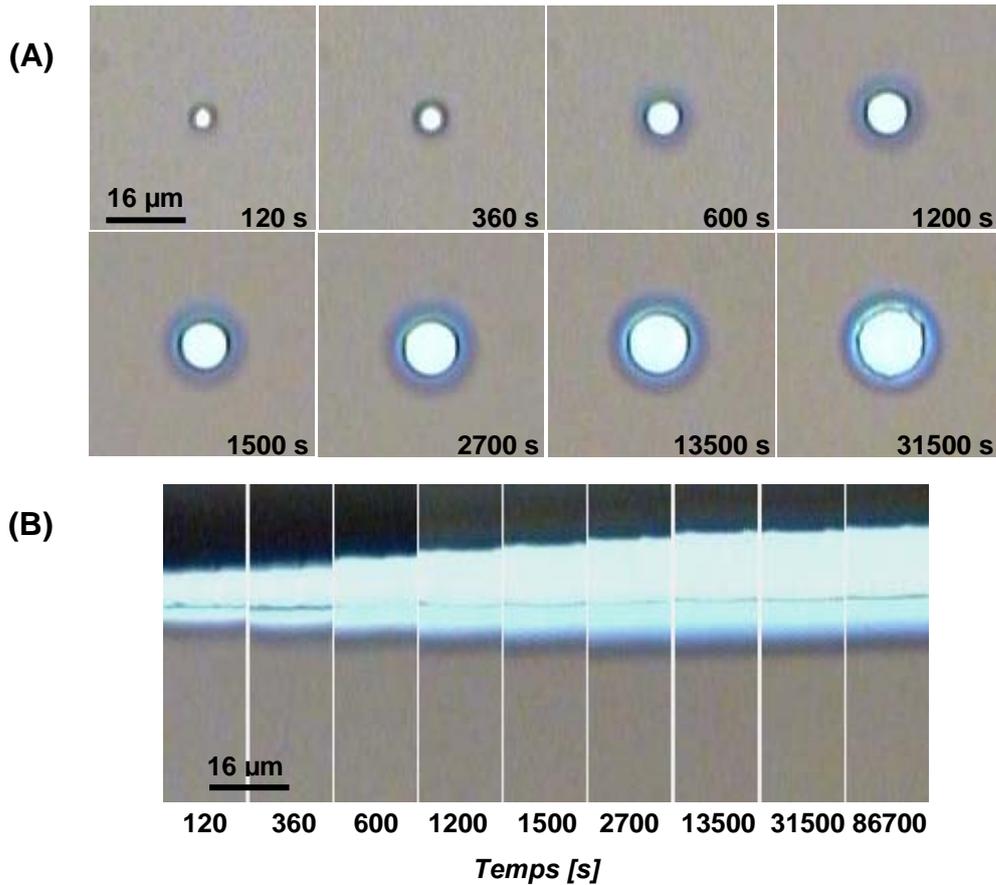
Pour cette étude, nous avons utilisé des polystyrènes de hautes masses molaires (1000 kg/mole et 5000 kg/mole). Les films minces sont réalisés par spin-coating d'une solution de polystyrène dans du toluène sur un substrat en silicium préalablement recouvert d'une monocouche de PDMS (10 nm) pseudo-greffée/adsorbée (**Figure III.1A**).



**Figure III.1 :** Représentation schématique de l'échantillon avant le démouillage (A). Les différentes géométries au cours du démouillage : la géométrie radiale / trou (B) et la géométrie planaire / ligne (C) ; Les différents paramètres mesurés :  $W$ , la largeur du bourrelet,  $d/L$ , le diamètre du trou / la distance démouillée et  $H$ , la hauteur du bourrelet.

Nous rappelons que cette méthode de préparation des films induit des contraintes résiduelles, dues aux conformations hors-équilibre des chaînes macromoléculaires. Les épaisseurs sont déterminées par ellipsométrie dont les valeurs sont respectivement 55 nm pour le PS 5000 kg/mole et 75 nm pour le PS 1000 kg/mole. Une épaisseur inférieure nous ne permet pas de poursuivre le démouillage d'une ligne (densité des trous importante et nucléation près du bord du film). Les films sont chauffés à 125°C ( $T > T_g$ ). La rupture du film se présente par la formation des trous

au sein du film et le retrait du bord. Les deux géométries sont illustrées schématiquement ainsi que les paramètres à mesurer (par microscope optique ou AFM) sur la **Figure III.1B,C**. L'ouverture d'un trou et la rétraction d'une ligne du bord du substrat étaient suivis en temps réel par microscopie optique. La **Figure III.2** illustre des séquences d'images de microscopie optique du démouillage : d'un trou (A) et d'un front (B) dans un film de PS (5000 kg/mole;  $h \sim 55$  nm) à 125 °C.

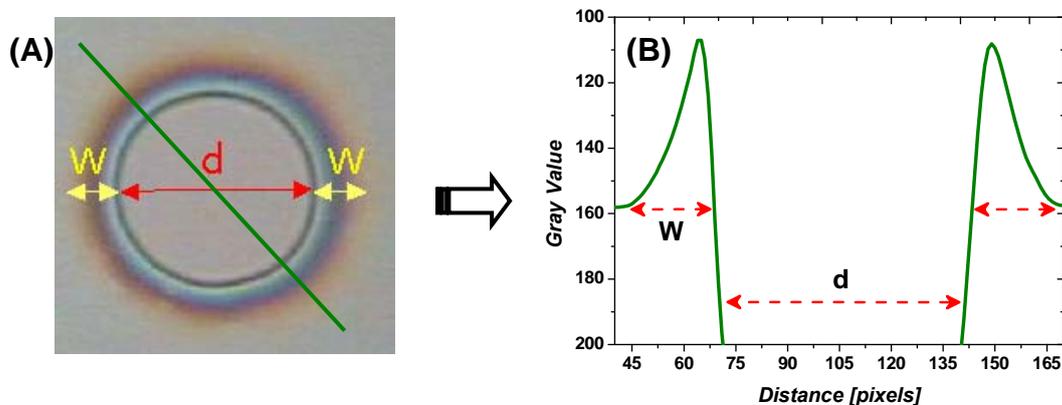


**Figure III.2:** Séquence d'images de microscopie optique du démouillage : d'un trou (A) et d'un front (B) dans un film de PS (5000 kg/mole;  $h \sim 55$  nm) à 125 °C.

L'ouverture du trou et le retrait d'une ligne se font spontanément avec la formation simultanée d'un bourrelet collectant le liquide démouillé. La largeur du bourrelet et la distance démouillée/diamètre augmentent en fonction du temps.

La distance démouillée,  $L$ , le diamètre d'un trou,  $d$ , et la largeur du bourrelet,  $W$ , ont été facilement mesurés en utilisant le contraste interférentiel (une résolution de hauteur de quelques nm peut être réalisée par microscopie optique de réflexion). Les images

sont analysées par le logiciel Image J [19], qui permet d'obtenir un profil d'intensité (**Figure III.3**) le long de la droite tracée sur la micrographie par contraste interférentiel.

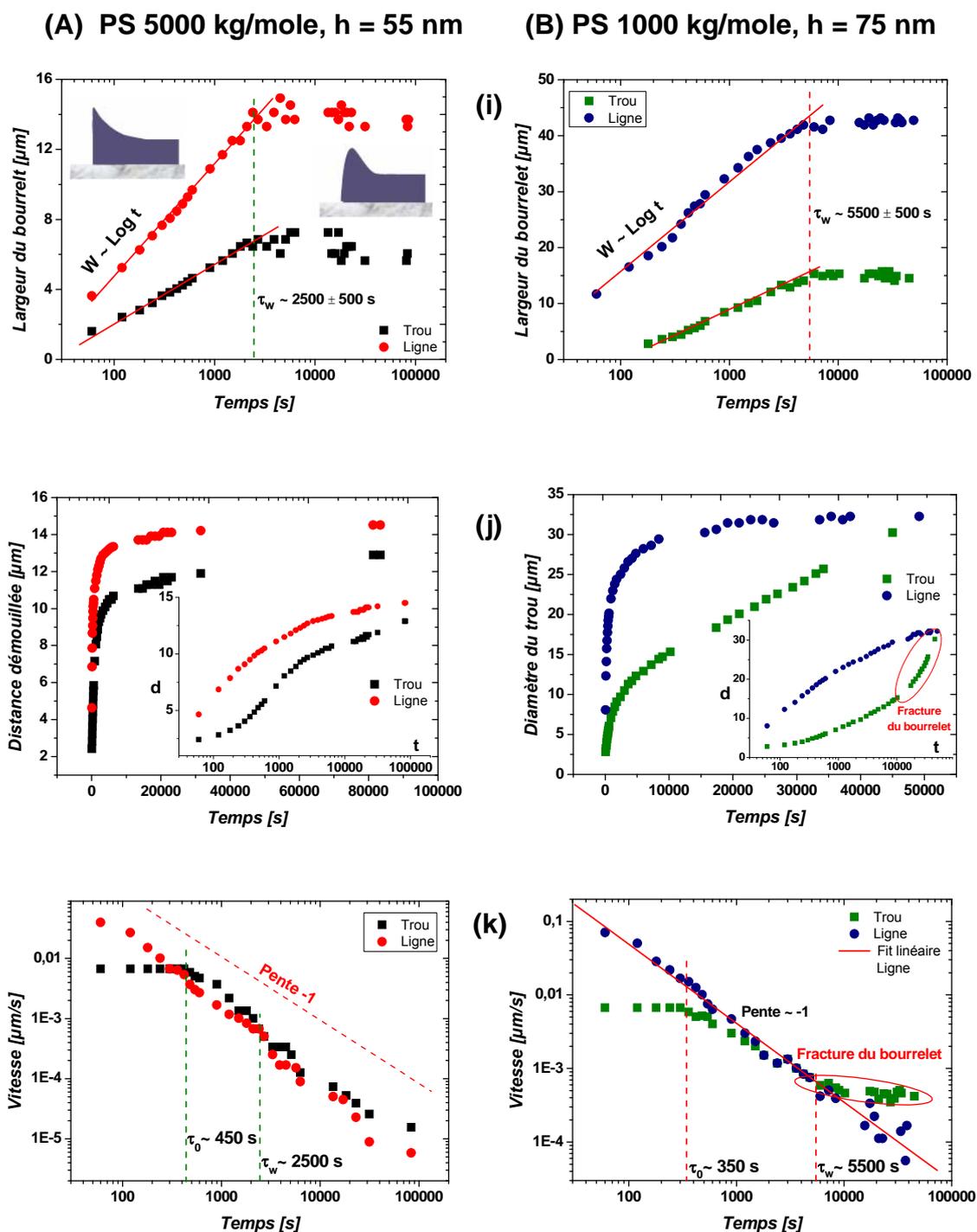


**Figure III.3 :** (A) Micrographie optique d'un trou et grandeurs mesurées, (B) Profil d'intensité le long de la droite tracée (ligne verte sur A) obtenu par Image J.

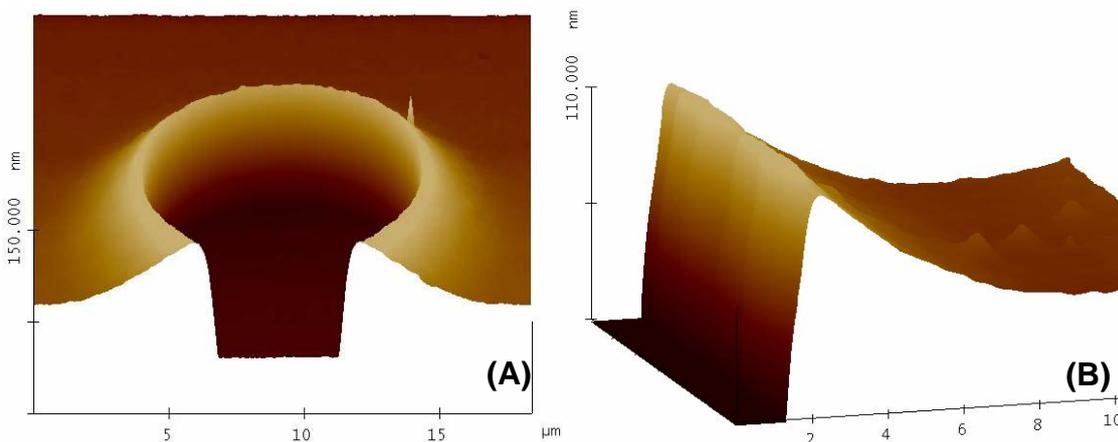
Les deux grandeurs  $W$  et  $d$  sont mesurées, relevées au cours du temps et portées en graphique (**Figure III.4i,j**). Les vitesses de démouillage déduites à partir de la distance démouillée ( $V = dL/dt$ ), sont présentées sur la **Figure III.4k**

Quoi que soit la géométrie du démouillage, après nucléation et croissance des zones sèches, le liquide démouillé est collecté dans un bourrelet, dont la forme est fortement asymétrique (**Figure III.5**). Cette forme asymétrique du bourrelet a été attribuée à la viscoélasticité du polymère (PS), la friction non-linéaire à l'interface PS/PDMS et les contraintes résiduelles présentes dans le film du PS [10].

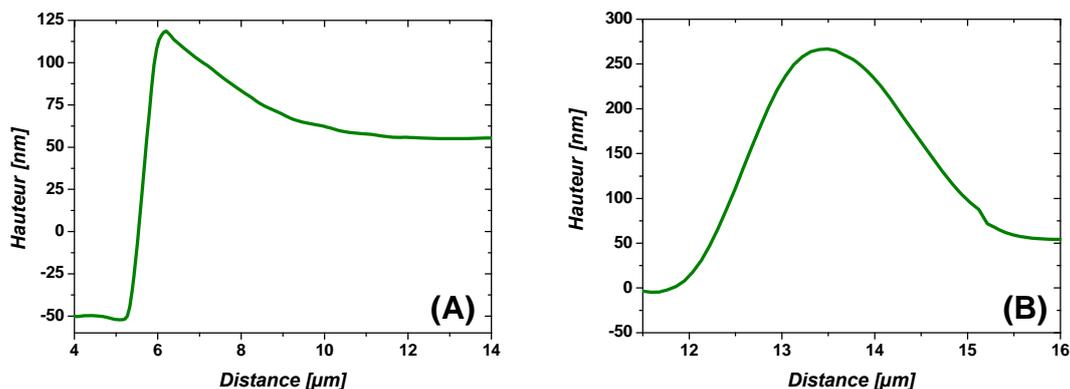
La croissance de la largeur du bourrelet (**Figure III.4i**) suit une loi logarithmique en fonction du temps du démouillage jusqu'à atteindre un maximum pour former un plateau légèrement décroissant. Ce maximum définit le début de la transition d'un bourrelet asymétrique en un bourrelet symétrique suite à la relaxation des contraintes résiduelles. Un bourrelet asymétrique (**Figure III.6A**) est un signe d'un comportement élastique, il peut être obtenu à des températures de démouillage proche de la  $T_g$  du polymère. Cette forme devient symétrique (**Figure III.6B**) si on chauffe ( $T > T_g$ ) au delà du temps de reptation du polymère. Elle représente un comportement visqueux, et peut être également obtenue à des hautes températures (170°C par exemple) pour les polymères de grandes masses molaires (à des températures relativement plus basses pour les faibles masses molaires).



**Figure III.4 :** Evolutions temporelles de la largeur ( $W$ ) du bourrelet (i), la distance ( $d$ ) démouillée / le diamètre du trou en échelle linéaire et semi-log (j) et la vitesse ( $V$ ) du démouillage (k) pour deux masses molaires : (A) 5000 kg/mole et (B) 1000 kg/mole. La température du démouillage est de 125 °C. L'épaisseur de la monocouche de PDMS adsorbé est de 10 nm. N.B. : Les valeurs du  $W$  après la fracture du bourrelet sont des valeurs moyennes.



**Figure III.5 :** Profil type asymétrique du bourrelet pour un trou (A) ainsi que pour une ligne (B) obtenue par AFM. Film du PS 1000 kg/mole de 55 nm d'épaisseur à 130°C après une heure du démouillage



**Figure III.6 :** Profils du bourrelet pour un trou obtenus par AFM. Film du PS (1000 kg/mole) de 55 nm d'épaisseur démouillé sur un élastomère de 400 nm d'épaisseur à 130°C : (A) bourrelet asymétrique (après 30 min du démouillage), et (B) bourrelet symétrique (après trois jours du démouillage).

On a appelé le temps nécessaire pour que le bourrelet atteigne la valeur maximale (les valeurs de  $W$  après la fracture du bourrelet sont des valeurs moyennes), le temps de relaxation des contraintes résiduelles et on l'a noté  $\tau_w$ . Ce qui est fascinant, c'est que ce temps est indépendant de la géométrie du démouillage.

Cependant la géométrie influence la dynamique du démouillage. L'ouverture de la zone sèche est différente pour des géométries radiales et planaires. La vitesse de retrait d'une ligne décroît en fonction du temps suivant une loi de puissance  $V \sim t^{-1}$ .

Pour des grandes masses molaires, la vitesse initiale de démouillage d'une ligne est extrêmement grande, de une à deux ordres de grandeur plus grande que la vitesse d'ouverture de trous ( $V_{\text{ligne}(5000 \text{ kg/mole})} \sim 0,1 \mu\text{m/s}$  ;  $V_{\text{trou}(5000 \text{ kg/mole})} \sim 7 \times 10^{-3} \mu\text{m/s}$  ;  $V_{\text{ligne}(1000 \text{ kg/mole})} \sim 0,2 \mu\text{m/s}$  ;  $V_{\text{trou}(1000 \text{ kg/mole})} \sim 6 \times 10^{-3} \mu\text{m/s}$ ) pour  $t < 100 \text{ s}$ .

Initialement, les trous s'ouvrent à vitesse constante, et après un certain temps caractéristique  $\tau_0$  (de l'ordre de quelques centaines de secondes), les dynamiques de retrait des géométries planaires et radiales se rejoignent pour décroître suivant un régime de vitesse identique ( $V \sim t^{-1}$ ). Le temps  $\tau_0$  est beaucoup plus petit que celui observé par Damman et al. [17], ainsi que du temps de relaxation des contraintes résiduelles  $\tau_w$  (**Figure III.4k**). Cette différence est due aux différentes conditions de l'expérience telles que la température du démouillage et les propriétés du substrat. Un changement de la pente de vitesse en échelle Log-Log autour du temps caractéristique,  $\tau_w$ , est aussi inobservable. Une transition existe pour des films de PS de faible masse molaire ( $< 300 \text{ kg/mole}$ ). Le changement de la pente présenté sur la **Figure III.4k(B)** est dû à l'instabilité du bourrelet.

Initialement, dès l'apparition d'une zone sèche, la dissipation de l'énergie aura lieu principalement dans le volume du film et minoritairement à l'interface. Mais à partir d'une certaine distance démouillée critique,  $d_c = \Delta$ , la dissipation interfaciale devient significative et dominante.

Pour la géométrie linéaire, la force capillaire (force motrice du démouillage avec les contraintes résiduelles) est constante et maximale dès le début, c'est une force proportionnelle à la longueur ( $l$ ) de la ligne triple ( $l \sim \infty$  pour une géométrie planaire). C'est ainsi, au départ la vitesse du démouillage est maximale, que la distance  $d_c = \Delta$  est atteinte rapidement, la dissipation a lieu à l'interface et augmente avec la largeur du bourrelet, la vitesse décroît dans le temps suivant  $t^{-1}$ .

Alors que la force capillaire qui contrôle la croissance du trou croît proportionnellement au périmètre du trou (longueur de la ligne triple), dans la première phase d'ouverture du trou, le rayon augmente exponentiellement au cours du temps, ce qui est dû à l'augmentation de l'énergie capillaire. Ce régime est caractérisé par l'absence de bourrelet. Au bout d'un temps  $\tau_i$ , le bourrelet commence à apparaître, les forces motrices seront balancées en augmentant la dissipation, aboutissant à une vitesse constante. Au temps  $\tau_0$ , la distance démouillée est égale à  $\Delta$ , la dissipation interfaciale domine et l'effet des contraintes résiduelles diminue, la vitesse commence à décroître

jusqu'à atteindre le temps de reptation des chaînes macromoléculaires. Le polymère se comporte comme un liquide visqueux, la vitesse diminue suivant  $t^{-1/3}$ .

Dans la suite de notre étude, nous nous concentrons sur la géométrie radiale.

### **3. Influence de l'épaisseur du film de PS**

Le confinement affecte les propriétés des polymères en couches minces tels que: la conformation moléculaire, les processus de diffusion, y compris la dynamique des chaînes de polymère, la structure et la morphologie du film ainsi que la transition vitreuse des films de polymère.

L'épaisseur de ces films est souvent inférieure à taille d'une chaîne macromoléculaire (rayon de giration), ce qui pourrait expliquer la déviation du comportement de celui du polymère en volume.

D'autre part, plusieurs auteurs [2,21-23] ont proposé que : dans les films préparés par spin-coating, les chaînes de polymère se trouvent dans des conformations hors-équilibres, ce qui produit des contraintes résiduelles dans le film.

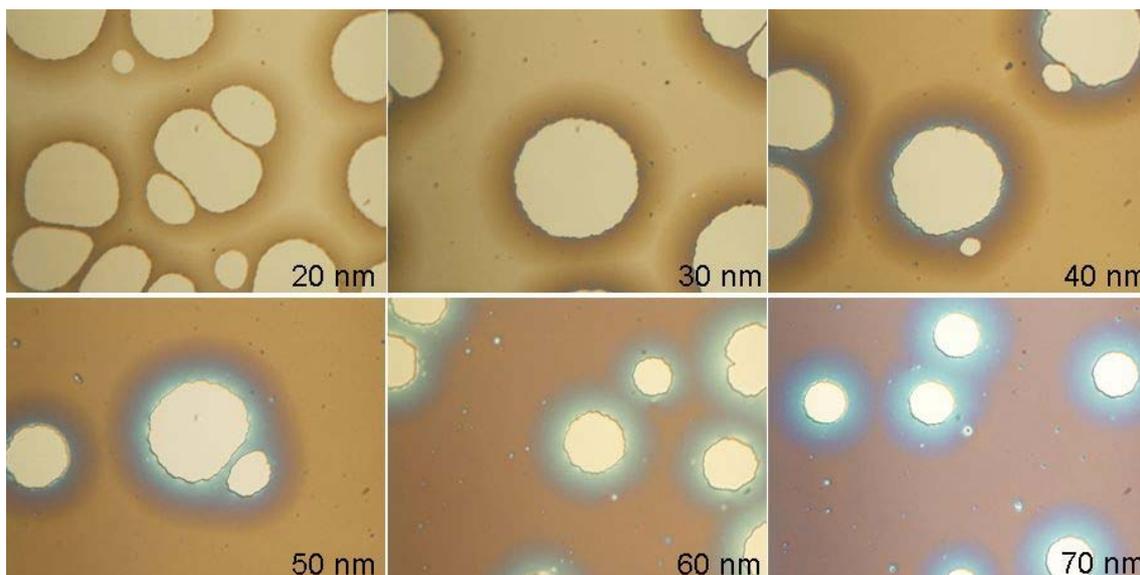
Dans cette partie, nous étudions l'influence du confinement sur la relaxation des contraintes résiduelles présentes dans le film par démouillage. Pour ce but, nous employons des films du polystyrène (PS) de masses molaires respectivement 82, 125, 1000 et 5000 kg/mole et d'épaisseurs allant de 20 à 77 nm. Les films sont préparés par spin-coating sur un substrat recouvert d'une monocouche de PDMS de 10-11 nm d'épaisseur. Les différentes épaisseurs sont obtenues en ajustant la concentration du PS dans toluène et sont enfin mesurées par ellipsométrie.

La **Figure III.8**, illustre un exemple typique des images de microscopie optique du démouillage d'un trou dans un film de PS (125 kg/mole) de différentes épaisseurs respectivement : 20, 30, 40 50, 60 et 70 nm) à 120 °C. On observe directement la réduction du diamètre des trous en fonction de l'épaisseur.

Nous rappelons que l'ouverture du trou se fait spontanément avec la formation d'un bourrelet asymétrique collectant le liquide démouillé. La largeur de ce bourrelet augmente au cours du temps jusqu'à atteindre le plateau correspondant à une transition de la forme asymétrique à une forme plus symétrique suite à l'équilibre de la

pression de Laplace. Le temps nécessaire pour atteindre ce plateau de transition est le temps de relaxation des contraintes résiduelles,  $\tau_w$ .

Comme l'indique la **Figure III.9A,B**, le plateau de transition de la largeur du bourrelet est atteint rapidement pour les films les plus minces. Le temps de relaxation,  $\tau_w$ , augmente avec l'épaisseur ( $h$ ) du film suivant  $\sim h^3$  et cette dépendance en  $h$ , est indépendante de la masse molaire du polymère ainsi que de la température du démouillage (**Figure III.9C**).



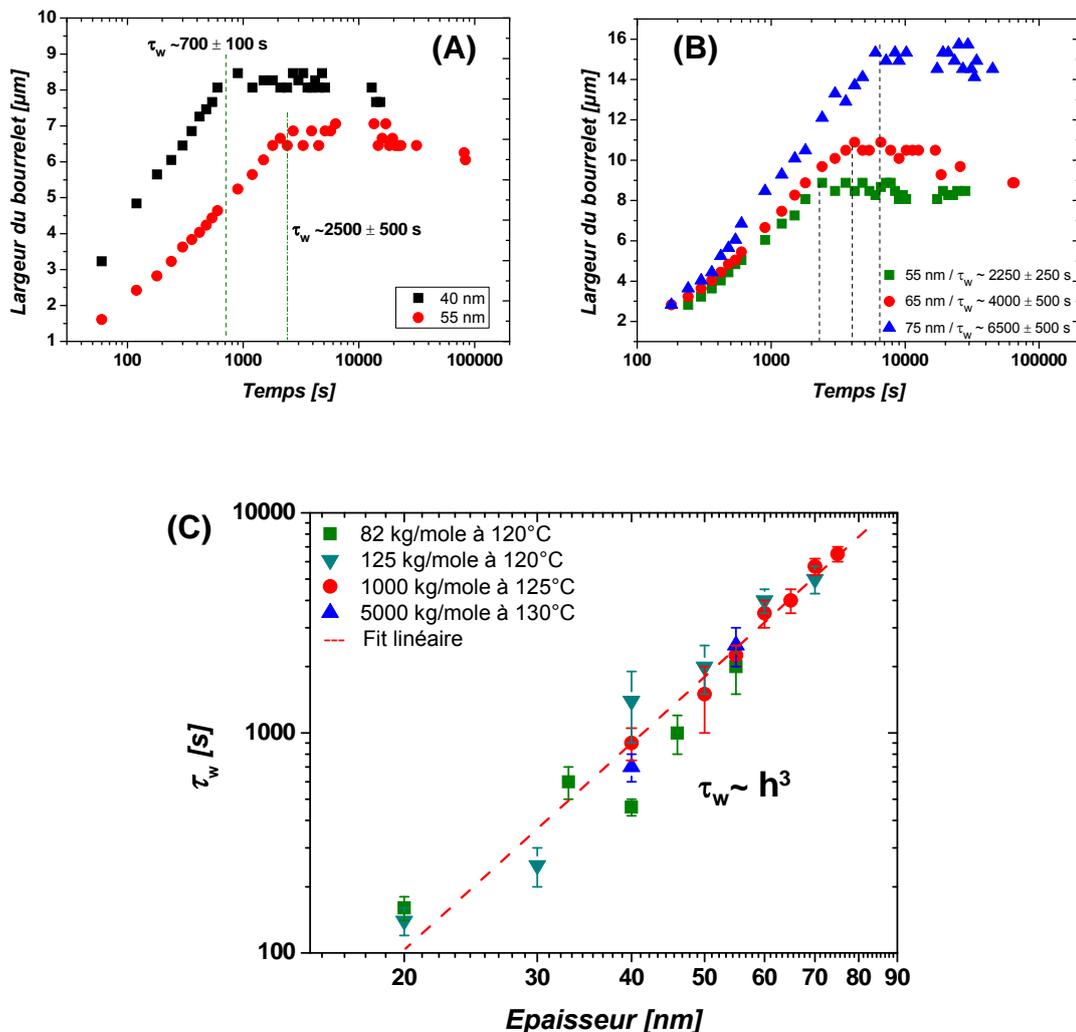
**Figure III.8 : Séquence d'images de microscopie optique du démouillage d'un trou dans un film de PS (125 kg/mole) de différentes épaisseurs respectivement : 20, 30, 40 50, 60 et 70 nm) à 120 °C; les images correspondent aux ( $\tau_w$ ,  $W_{max}$ ); Dimensions: 174x131 $\mu\text{m}^2$**

D'une façon qualitative, le comportement du polymère en solution dépend fortement de la concentration de ce polymère. Il peut être compris en termes de la formation et de la disparition des pelotes statistiques en fonction de la concentration. Dans les solutions diluées, les chaînes de polymères forment des pelotes qui sont bien séparées dans l'espace. À une concentration plus élevée qu'une certaine concentration critique, les pelotes commencent à s'interpénétrer.

La réalisation des films minces se fait par étalement à la tournette (spin-coating) à partir de solutions de différentes concentrations.

Lors de l'utilisation de cette technique de dépôt de films minces, une goutte d'une solution de polymère est étalée sur une tournette. La rotation entraîne l'évaporation rapide du solvant qui donne naissance à un film de polymère. Cette évaporation se fait

en quelques secondes, laissant très peu de temps pour le réarrangement des chaînes et la formation des enchevêtrements. Ainsi, les chaînes seront confinées dans des états hors-équilibre en gardant toujours une certaine image de leurs conformations en solution.



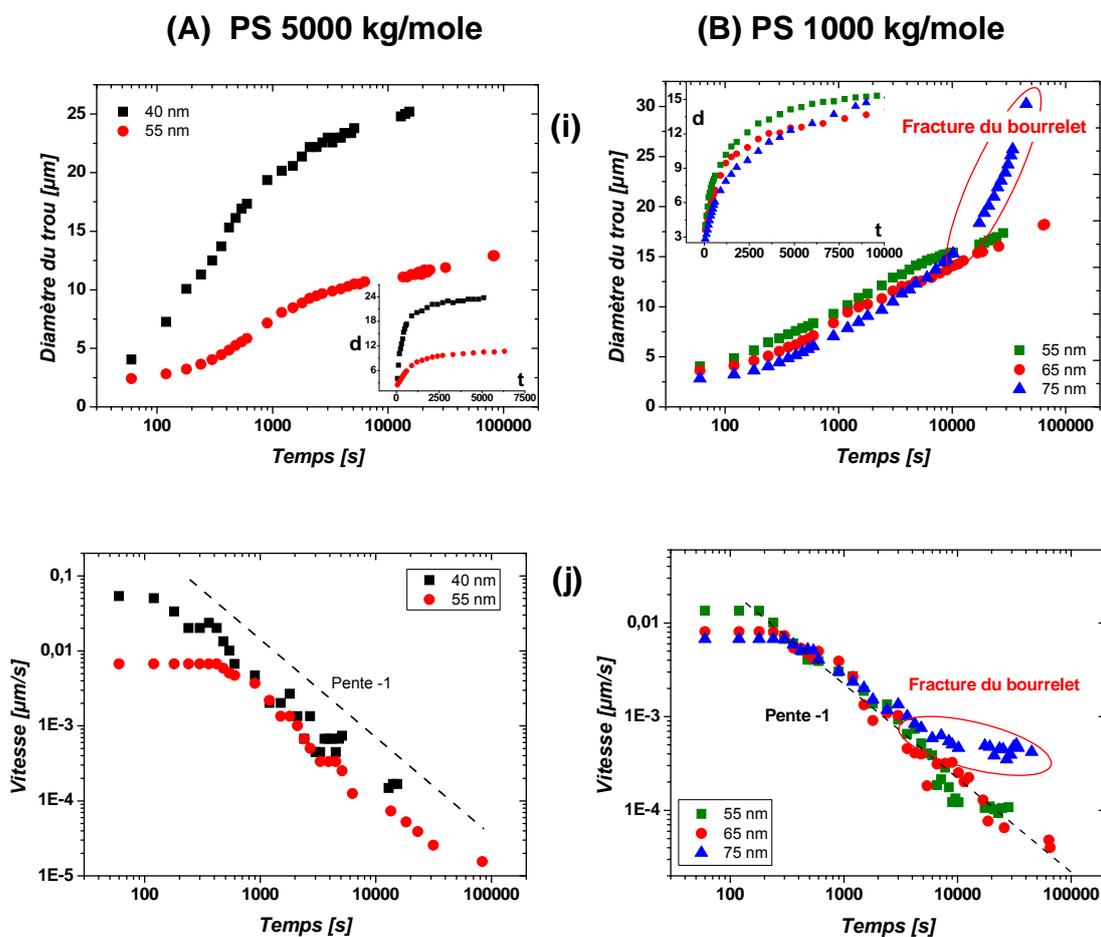
**Figure III.9 :** Evolutions temporelles de la largeur du bourrelet en échelle semi-log pour deux masses molaires : (A) 5000 kg/mole à 130 °C et (B) 1000 kg/mole à 125 °C, les lignes pointillées correspondent aux temps de relaxation,  $\tau_w$ . (C) Evolution du temps de relaxation,  $\tau_w$ , en fonction de l'épaisseur du film pour différentes masses molaires (démouillage à différentes températures).

Ainsi, pour les films de faibles épaisseurs réalisés à partir de solutions très diluées, nous avons des chaînes moins enchevêtrées. Sachant que la relaxation du polymère dépend du degré d'enchevêtrement, les films minces relaxent plus rapidement par comparaison aux films les plus épais, où les chaînes de polymère sont plus enchevêtrées.

Ces résultats sont consistants aux mesures de diffraction des neutrons, qui ont mis en évidence que la densité d'enchevêtrement décroît avec la diminution de l'épaisseur du film [24]. Plus récemment, Bodiguel et Frétiigny [25] ont proposé une diminution de la densité d'enchevêtrements effectifs lorsque l'épaisseur du film diminue en dessous du rayon de giration d'équilibre des chaînes polymères.

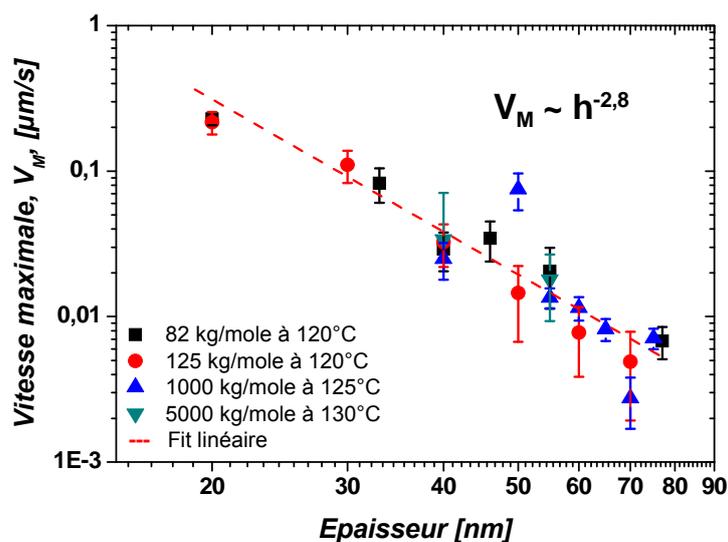
Cependant l'épaisseur du film de PS n'influence pas les lois d'échelle gouvernant la dynamique de démouillage. Sur la **Figure III.10**, nous avons deux exemples représentatifs illustrant l'ouverture d'un trou circulaire dans des films de polystyrène de masses molaires élevées (1000 et 5000 kg/mole). La vitesse maximale de l'ouverture du trou ( $V_M$ ) décroît avec l'épaisseur du film suivant  $\sim h^{-2.8}$  (**Figure III.11**), cette décroissance est indépendante de la température du démouillage et de la masse molaire du polymère (ces deux derniers paramètres seront discutés ultérieurement). Une tentative de quantifications des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur du film sera faite plus tard dans ce chapitre.

La vitesse initiale dépend de la grandeur de la force capillaire agissante à la ligne triple du démouillage et qui est proportionnelle à  $|S|/h_0$ , où  $S$  est le paramètre d'étalement et  $h_0$ , l'épaisseur du film du PS. Ce qui explique la diminution de la vitesse du démouillage pour les films épais. D'autre part, pour des trous formés dans des films d'épaisseurs différentes, ayant le même diamètre environ, la largeur du bourrelet est d'autant plus grande que l'épaisseur des films est importante (voir **Figure III.9B** et **Figure III.10Bi**). Donc, la dissipation à l'interface devient plus significative pour les films épais ayant une largeur du bourrelet importante, ce qui provoque la diminution de la vitesse initiale du démouillage.



**Figure III.10 :** Evolutions temporelles du diamètre du trou en échelle linéaire et semi-log (i) et de la vitesse de démouillage (j) pour deux masses molaires : (A) 5000 kg/mole à 130 °C et (B) 1000 kg/mole à 125 °C.

Ce qui est fascinant et étonnant est qu'après cette courte durée (~100-300 s) du démouillage à vitesse constante, toutes les vitesses du démouillage se rejoignent et deviennent identiques (à un temps donné). Elles décroissent suivant  $t^{-1}$ . À ce stade la vitesse est indépendante de la géométrie, de l'épaisseur du film, de la masse molaire et de la température du démouillage.



**Figure III.11 :** Influence de l'épaisseur du PS sur l'évolution de la vitesse maximale (initiale) du démouillage pour différentes masses molaires (démouillage à différentes températures).

Nous allons dans la suite approfondir nos connaissances sur l'influence de la température du démouillage sur la relaxation des contraintes résiduelles.

#### 4. Effet de la température du démouillage et de la masse molaire du PS

D'après ce qui découle du modèle du tube, le temps de reptation  $\tau_{\text{rep}}$  dépend fortement de la masse molaire ( $M_w$ ) du polymère, il varie selon une loi de puissance  $\tau_{\text{rep}} \sim M_w^{3,4}$ . Il est également bien connu que la dépendance du temps de relaxation avec la température suit fortement un comportement non-Arrhenius en s'approchant de la température de transition vitreuse du polymère. Ce ralentissement dramatique est exceptionnellement marqué dans les systèmes polymères caractérisés par des interactions intermoléculaires fortes. L'évolution thermique des temps de relaxation est habituellement décrite par la relation de Williams-Landel-Ferry (WLF) :  $\tau = \tau_0 \cdot a_T$  avec

$a_T$  est le facteur de translation donnée par :  $\log a_T = \frac{-9,06(T - 120)}{69,8 + (T - 120)}$  et  $\tau_0$ , le temps de

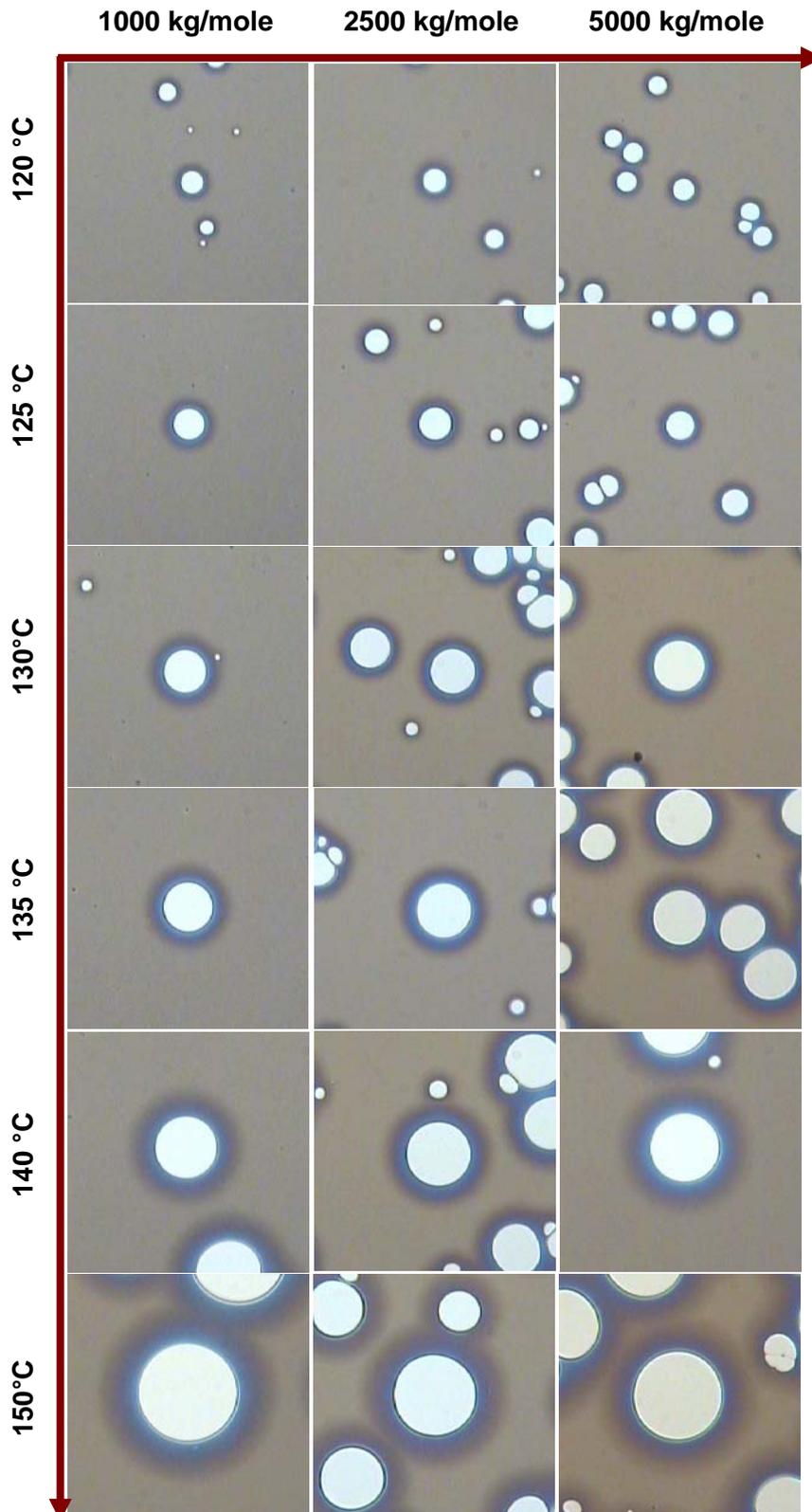
relaxation à une température de référence 120 °C pour le PS en volume [26]

Par conséquent, si le comportement des polymères enchevêtrés en couches minces est identique à celui en volume, on attendra pour notre temps de relaxation expérimental une forte augmentation avec la masse molaire ( $\sim M_w^{3,4}$ ) et une diminution rigoureuse avec la température suivant la loi de WLF.

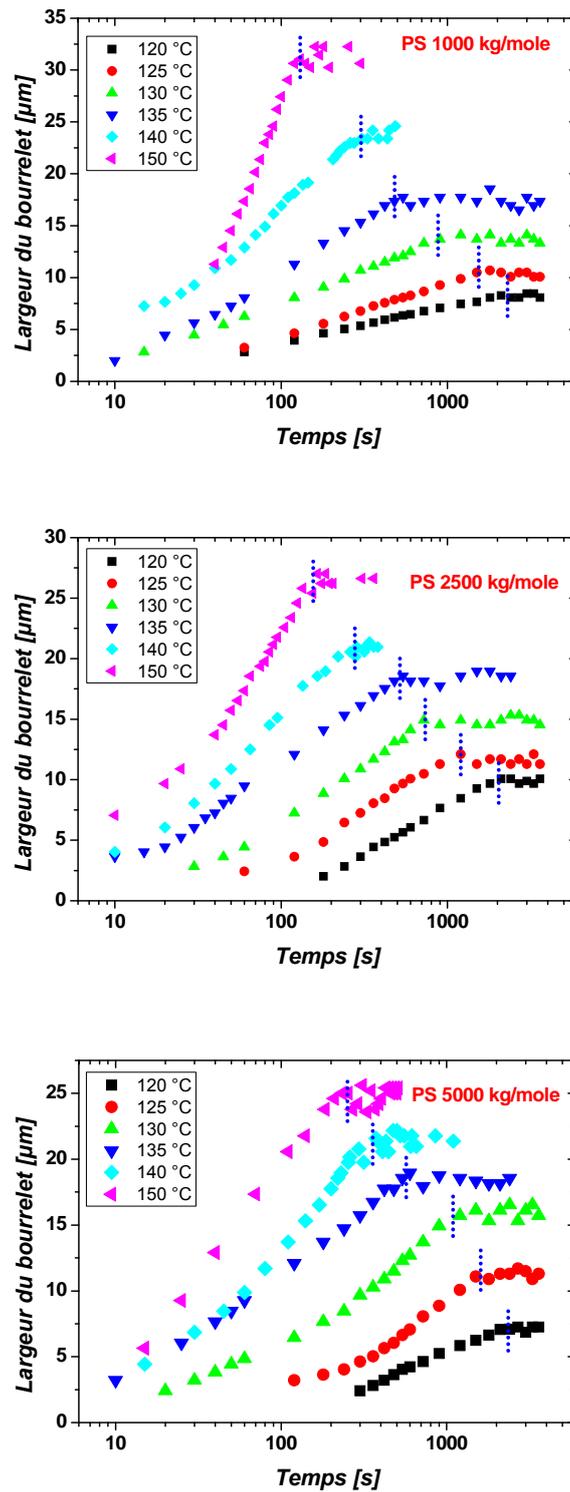
Ce qui est étonnant c'est que le temps de relaxation mesuré expérimentalement ne dépend pas de la masse molaire, pour les polymères dont les masses sont supérieures à 300 kg/mole. Initialement, pour de faibles masses molaires,  $\tau_w$  augmente avec la masse molaire, mais il devient constant pour des longues chaînes [15,27]. D'autre part, la déviation du comportement des polymères en films minces par rapport à ceux en volume est observée aussi lors des études du démouillage en fonction de la température [15]. La vitesse du démouillage ralentit quand la température diminue comme c'est prévu. Cependant, le rapport des temps de relaxation obtenus à partir du démouillage à 120 °C et 150 °C donné par  $\tau_w(120)/\tau_w(150)=2.7$ , est inférieur de plus de 2 ordres de grandeur que le rapport des viscosités en volume,  $\eta(120)/\eta(150)=500$  (calculé à partir de la relation de WLF).

Dans cet extrait, nous allons tenter de comprendre le comportement relaxational des contraintes résiduelles vis-à-vis de la température de démouillage et de la masse molaire du polystyrène. Nous nous concentrons sur l'étude des polymères de hautes masses molaires afin d'identifier l'origine de leur comportement de relaxation indépendant de la longueur des chaînes.

La **Figure III.12**, présente des micrographies optiques du démouillage d'un trou dans un film de PS de 45 nm d'épaisseurs pour trois grandes masses molaires respectivement 1000, 2500 et 5000 kg/mole et à différentes températures de démouillage. On observe une accélération de la dynamique du démouillage quand la température augmente, ce qui se traduit par des trous de grands diamètres pour les températures les plus élevées.



**Figure III.12:** Micrographies optiques du démouillage d'un trou dans un film de PS (~45 nm) à différentes température du démouillage pour trois masses molaires 1000, 2500 et 5000 kg/mole; les images correspondent aux  $(\tau_w, W_{max})$ ; Dimensions:  $141 \times 141 \mu\text{m}^2$



**Figure III.13 :** Evolutions temporelles de la largeur du bourrelet en fonction de la température pour trois masses molaires respectivement : 1000, 2500 et 5000 kg/mole.

En traçant l'évolution temporelle de la largeur du bourrelet pour les trois grandes masses molaires en fonction de la température (**Figure III.13**), on voit que le comportement qualitatif est toujours le même : la largeur maximale du bourrelet est atteinte rapidement pour les hautes températures, ce qui se traduit par une accélération du processus de relaxation. La largeur de ce bourrelet est d'autant plus grande que la température du démouillage est importante.

Le principe de superposition temps-température donnée par la loi de WLF, nous permet de comparer nos résultats expérimentaux sur la relaxation des polymères en couches minces avec ceux de polymères en volume. Sur la **Figure III.14**, nous avons tracé la variation du  $\tau_w$  vs la température de démouillage, ainsi que les évolutions des temps de reptation du PS en volume selon la loi WLF.

Tout d'abord, les temps de relaxations obtenus à partir de la largeur maximale du bourrelet sont beaucoup plus courts que les temps de reptation du PS en volume pour la même masse molaire.

Sur ce graphe, on peut distinguer deux régimes selon la température du démouillage. A de basses températures ( $T < 115$  °C), le temps de relaxation ne dépend pas de la longueur de chaîne ( $M_w$ ) et suit qualitativement la dynamique classique WLF du PS en volume.

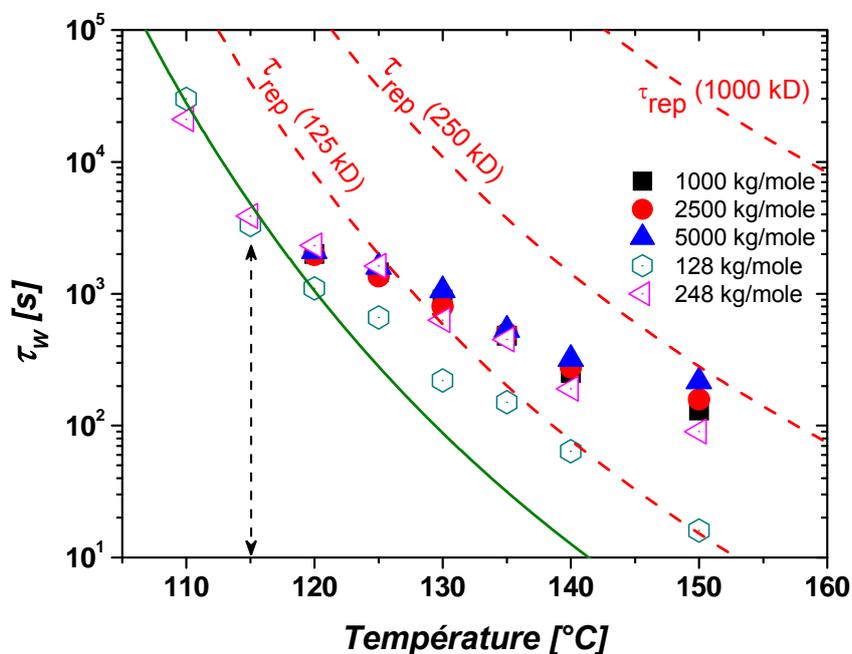
A de hautes températures les courbes dévient d'un comportement WLF et se superposent finalement avec l'évolution WLF du PS en volume ( $\tau_w \sim \tau_{rep}$  pour des  $M_w < 250$  kg/mole).

Comment expliquer ces résultats et quel rôle joue la méthode de préparation de films minces par spin-coating sur la relaxation de ces films ?

Selon B. B. Sauer et D. J. Walsh [28], pour une solution typique de 1 % nécessaire à la préparation des films minces de PS ayant une masse molaire élevée, la densité d'enchevêtrement est réduite de 2 ordres de grandeur!

Nos films de PS sont également réalisés par spin-coating à partir des solutions diluées à la température ambiante. Lors de l'évaporation rapide du solvant, les chaînes se collapsent dans un état faiblement enchevêtré et le film se solidifie dans cet état. En outre, pour obtenir des films d'épaisseurs semblables pour différentes masses molaires et à une vitesse de rotation constante, les solutions du PS de  $M_w$  élevées sont de plus

en plus diluées que celles de faible  $M_w$ . Ce qui signifie que la densité d'enchevêtrement est d'autant plus faible que les masses molaires sont importantes.



**Figure III.14 :** Evolution du temps de relaxation,  $\tau_w$ , en fonction de la température du démouillage pour différentes masses molaires : 128, 248, 1000, 2500 et 5000 kg/mole. Les lignes correspondent aux temps de reptation suivant la loi du WLF. Les valeurs des  $\tau_w$  pour les masses 128 et 248 kg/mole sont prises de la thèse de M. Hamieh [29]

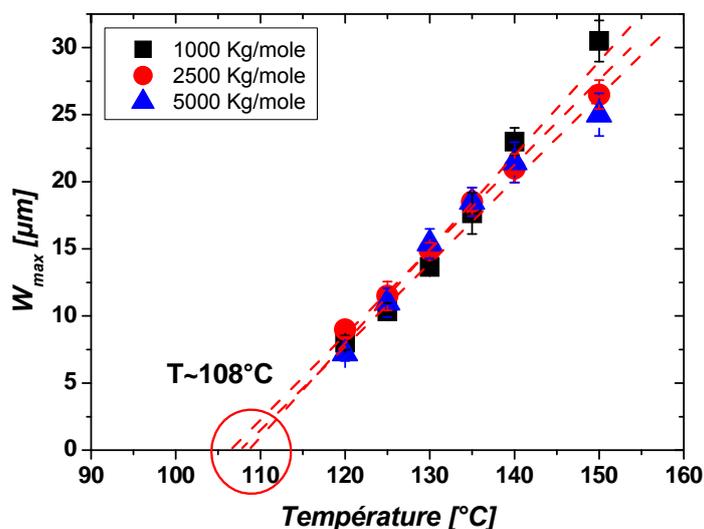
Le processus global de relaxation des polymères dans la couche mince inclut la relaxation des contraintes via le mouvement des segments et l'influence du processus de re-enchevêtrement. Il se produit pour établir l'état d'équilibre dans le film du polymère.

En raison de la préparation du film, ces chaînes sont profondément hors d'équilibre, nous supposons que leurs conformations correspondent aux chaînes collapsées (globules) avec quelques enchevêtrements aux périphéries.

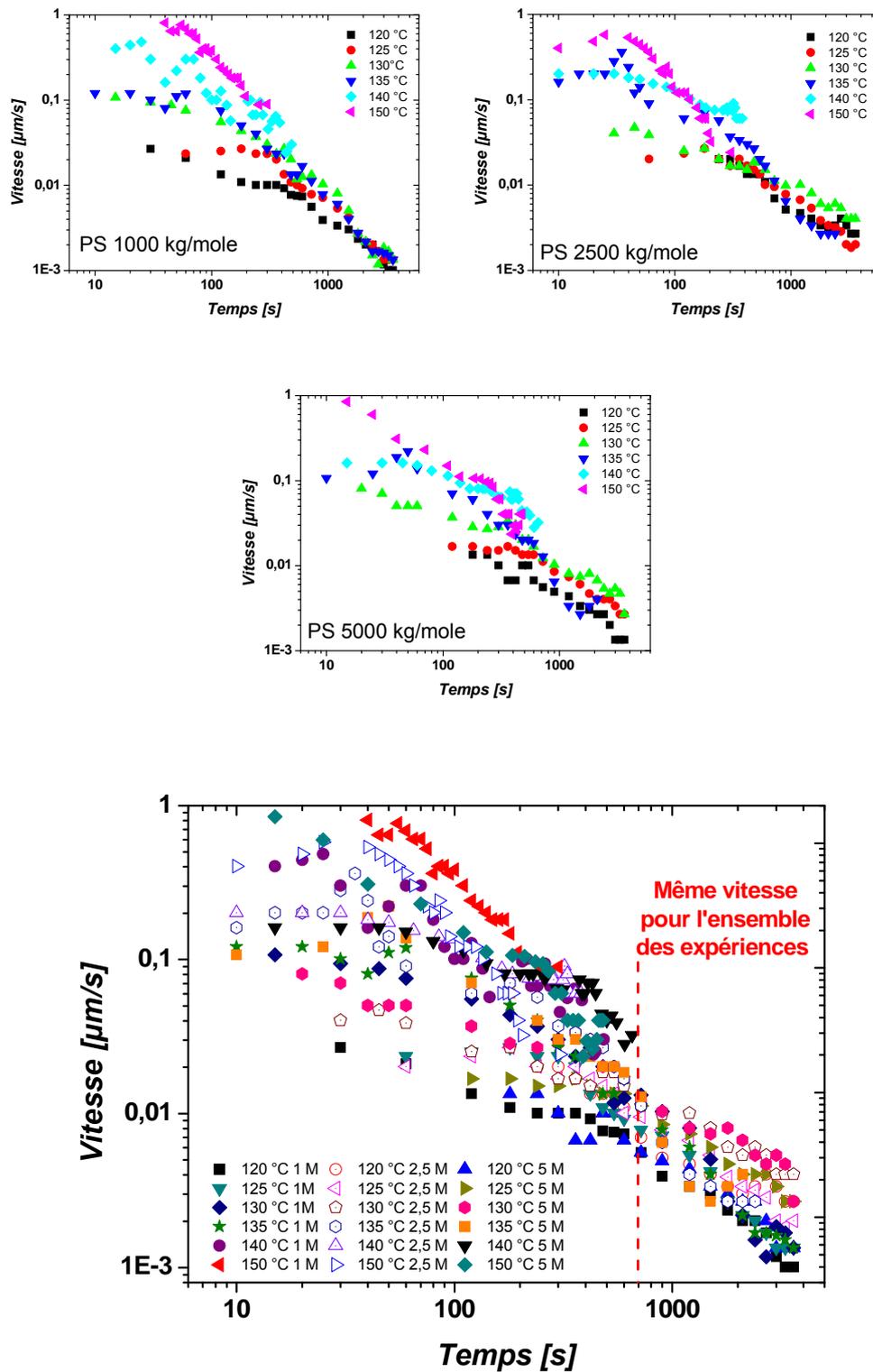
À de basses températures ( $< 115$  °C) et des temps courts, les contraintes provoquées par les enchevêtrements (non-équilibrés) aux périphéries relaxent. Elles peuvent exiger seulement un mouvement des segments des chaînes. À ce stade (après  $\tau_w$ ), les chaînes du polymère ne sont pas complètement en équilibre. La relaxation finale se fait

par diffusion. À des temps très longs, à mesure que la température augmente, le processus de re-enchevêtrement/diffusion s'accélère et la relaxation de la conformation des chaînes globales devient possible. Cependant, le processus de ré-enchevêtrement peut ralentir la relaxation des contraintes résiduelles. Les valeurs du  $\tau_w$  et du  $\tau_{rep}$  se superposent à de hautes températures. Pour les chaînes longues, l'état final d'équilibre n'est pas facilement atteint. On s'attend que des temps très longs et des températures élevées soient exigés pour relaxer entièrement les contraintes résiduelles et pour atteindre les conformations d'équilibre pour ces chaînes longues de polymère.

Une observation remarquable concernant l'évolution de la largeur maximale du bourrelet ( $W_{max}$ ) en fonction de la température est illustré sur la **Figure III.15**. Les prolongations des fits linéaires pour l'ensemble des trois masses molaires conduisent à une même température environ 108 °C de l'ordre de la température de la transition vitreuse du PS en masse!



**Figure III.15 :** Evolution de la largeur maximale du bourrelet,  $W_{max}$ , en fonction de la température pour trois masses molaires respectivement : 1000, 2500 et 5000 kg/mole.



**Figure III.16 :** Evolution temporelle de la vitesse du démouillage en fonction de la température pour trois masses molaires respectivement : 1000, 2500 et 5000 kg/mole.

Encore une fois, la vitesse du démouillage des films minces du PS nous fascine. Elle est indépendante de la géométrie du démouillage, de l'épaisseur du film de PS, ainsi que de la masse molaire et de la température du démouillage. L'ouverture des zones sèches se fait initialement à différentes vitesses, puis après une centaine de secondes de démouillage toutes les vitesses se rejoignent et le démouillage continue à une même vitesse pour tous les trous (pour un temps donné) (**Figure III.16**).

## **5. Quantification des contraintes résiduelles**

Après avoir identifié les contraintes résiduelles, leur origine et le rôle qu'elles jouent dans la rupture des films minces de PS, nous allons faire une tentative de quantification de ces contraintes. Le modèle qu'on va développer, dérive des expériences de Yang et al. [23]. Il est conçu pour la détermination des contraintes dans les films minces. Ce modèle s'applique pour des matériaux élastiques. Dans notre cas, il est valable durant le régime élastique, c'est à-dire à des temps inférieurs au temps de reptation.

### **5.1. Modèle du cylindre creux**

Considérant un film mince avec un trou circulaire, sujet des contraintes équi-biaxiales  $\sigma_0$ , et de contraintes internes  $\sigma_i$  (**Figure III.17**) :

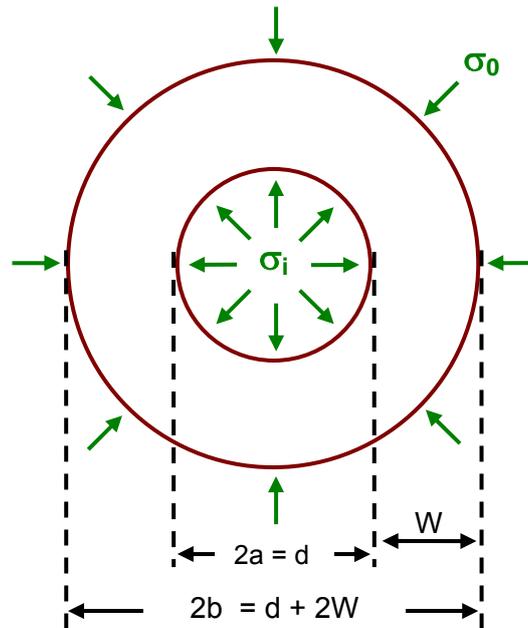
2a : le diamètre du trou ;  $\sigma_i$  : les forces agissant à l'intérieur du trou ( $\sigma_i = 0$ )

2b : le diamètre externe au-dessus duquel, la perturbation locale des efforts due à l'existence du trou disparaît.  $\sigma_0$  représente les contraintes dans le film.

La croissance du trou est isotrope dans les directions radiales. Les composantes de contraintes dans les directions radiales et tangentielles peuvent être aisément résolues par :

$$\sigma_r = \frac{-\sigma_0 b^2}{b^2 - a^2} \left(1 - a^2/r^2\right) \quad [III.1]$$

$$\sigma_\theta = \frac{-\sigma_0 b^2}{b^2 - a^2} \left(1 + a^2/r^2\right) \quad [III.2]$$



**Figure III.17:** Représentation schématique d'un trou circulaire, sujet des contraintes équi-biaxiales  $\sigma_0$ , et de contraintes internes  $\sigma_i$ ;  $d$ , le diamètre du trou et  $W$  la largeur du bourrelet.

En outre, pour les films ultra-minces, la composante verticale des contraintes est nulle ( $\sigma_z = 0$ ) La déformation dans la direction de l'épaisseur ( $\varepsilon_z$ ) peut être calculée à partir de la loi de Hooke :

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E} \sigma_z - \frac{\nu}{E} (\sigma_\theta + \sigma_r) = -\frac{\nu}{E} (\sigma_\theta + \sigma_r) \quad [III.3]$$

Avec  $\nu$  le coefficient de Poisson et  $E$  le module d'Young.

Avant le démouillage, on n'a pas de trou. Alors,  $a = r = 0$ , l'équation [III.3] sera :

$$\varepsilon_{z(\text{initiale})} = \frac{2\nu\sigma_0}{E} \quad \text{[III.4]}$$

Lors du démouillage, il y a la formation du bourrelet collectant le liquide démouillé. La hauteur du bourrelet est due à la variation de l'épaisseur locale résultant d'un changement de  $h_z$  induit par la relaxation des contraintes élastiques.

À la hauteur maximale du bourrelet, les contraintes maximales correspondent à  $r = b$ . L'équation [III.3] donnera :

$$\varepsilon_{z(\text{finale})} = \frac{\nu}{E} \frac{2\sigma_0}{1 - (a/b)^2} \quad \text{[III.5]}$$

Posons  $H$ , la hauteur du bourrelet et  $h_0$  l'épaisseur initiale du film supposé constante, la déformation  $\varepsilon = H/h_0$  correspond à la variation de l'épaisseur  $\Delta\varepsilon_z$  sera donnée d'après les équations [III.4] et [III.5] par :

$$\varepsilon = \frac{H}{h_0} = \Delta\varepsilon_z = \varepsilon_{z(\text{finale})} - \varepsilon_{z(\text{initiale})} = \frac{2\nu\sigma_0}{E} \left( 1 - \frac{1}{1 - (a/b)^2} \right) \quad \text{[III.6]}$$

En remplaçant  $a$  et  $b$  chacun par sa valeur ( $a = d/2$  et  $b = (W + d/2)$ ) dans [III.6], nous aurons :

$$\varepsilon = \frac{H}{h_0} = \frac{\nu\sigma_0}{2E} \left( \frac{d^2}{W(d+W)} \right) \quad \text{[III.7]}$$

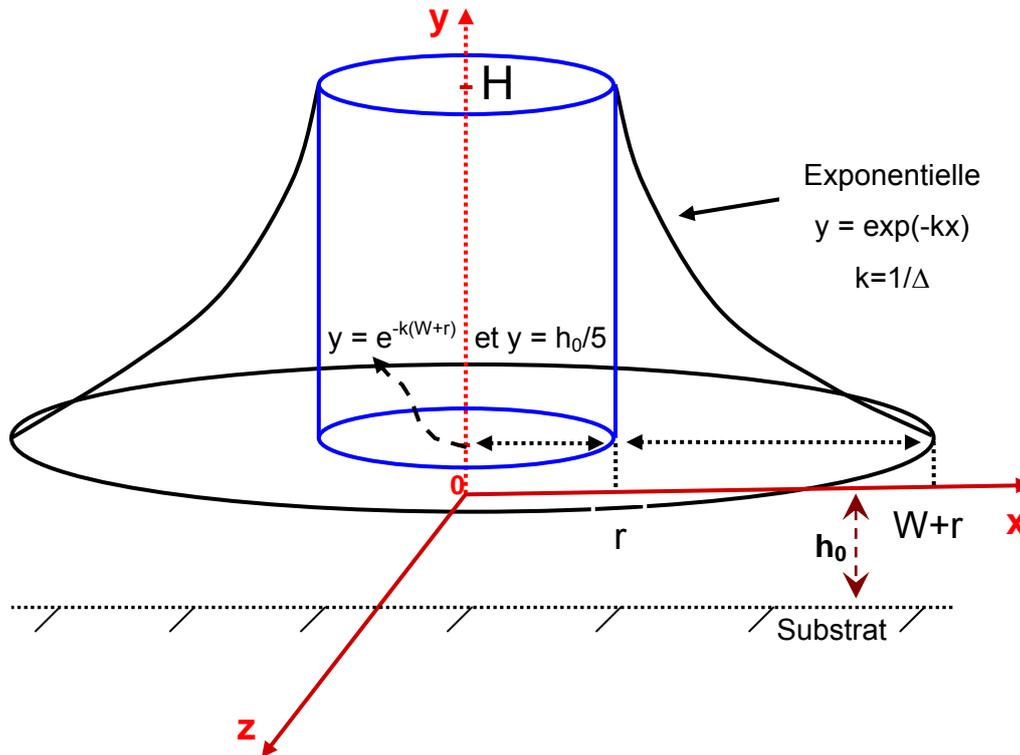
Nous pouvons ainsi déterminer les contraintes  $\nu\sigma_0/E$  en fonction de  $H$ ,  $h_0$ ,  $d$  et  $W$  :

$$\boxed{\frac{\nu\sigma_0}{E} = \frac{2H}{h_0} \left( \frac{W(d+W)}{d^2} \right)} \quad \text{[III.8]}$$

Cette équation nous permet de déterminer les contraintes présentes dans le film, seulement si nous avons mesuré la hauteur du bourrelet et cela nécessite des images par AFM. Donc nous allons développer une formule permettant de déterminer la hauteur en fonction de  $d$  et de  $W$ , paramètres mesurés par microscopie optique.

## 5.2. Conservation de masse

Nous avons déterminé la loi de la conservation de masse pour une géométrie radiale (un trou) illustrée sur la **Figure III.18**.



**Figure III.17 :** Représentation schématique de la forme réelle d'un bourrelet asymétrique.

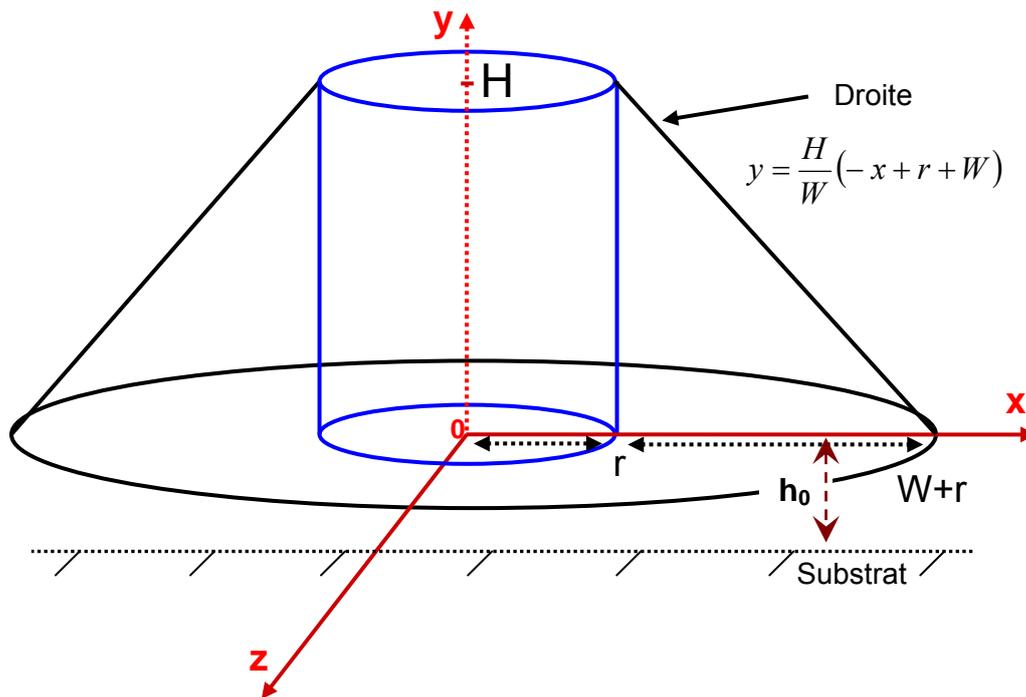
Nous obtenons la relation [III.9] suivante :

$$r^2 h_0 = \frac{1}{k^2} \left\{ H \left[ (\text{Ln}(H))^2 - 2\text{Ln}(H) - k^2 r^2 + 2 \right] - \left[ k^2 (r+W)^2 + 2k(r+W) + k^2 r^2 + 2 \right] e^{-k(r+W)} \right\}$$

avec,  $r$ , rayon du trou,  $h_0$ , épaisseur initiale du film,  $H$ , la hauteur du bourrelet à partir de  $h_0$ ,  $W$ , la largeur du bourrelet, définie comme la distance entre la ligne triple de démouillage et le point où l'épaisseur  $h(x,t)$  dépasse de 1/5 l'épaisseur initiale  $h_0$  (pour les trous dont l'épaisseur du film est inférieure à 70 nm, il est difficile de discerner les

faibles changements de couleur/épaisseur) et  $k=1/\Delta$  où  $\Delta$  est relié à  $W$  par la relation :  
 $W = \sqrt{2\Delta L n(5t/\tau)}$  avec,  $t$ , le temps et  $\tau$ , un temps caractéristique.

Cette relation nous semble assez complexe. Alors, nous allons simplifier tout en supposant que la forme du bourrelet est décrite par la **Figure III.19**, étant donné que cette forme reste asymétrique durant le régime élastique.



**Figure III.19:** Représentation schématique de la forme estimée d'un bourrelet asymétrique.

La conservation de masse pour ce modèle nous permet de déterminer la déformation

$\varepsilon$  :

$$\varepsilon = \frac{H}{h_0} = \frac{3d^2}{2W(2W + 3d)} \quad \text{[III.10]}$$

Avec  $d$ , est le diamètre du trou. Tous les paramètres définis ci-dessus sont valables (mesure de  $W$ ).

Nous avons vérifié la fiabilité de cette relation par des mesures en AFM. Nous avons mesuré  $H$ ,  $h_0$ ,  $d$  et  $W$  et ensuite, déterminé les rapports  $\frac{H}{h_0}$  et  $\frac{3d^2}{2W(2W+3d)}$ .

Les valeurs obtenues (**Tableau III.1**) montrent que  $\frac{H}{h_0}$  est supérieur à  $\frac{3d^2}{2W(2W+3d)}$ .

Ceci provient des erreurs commises lors de l'estimation du volume du bourrelet et éventuellement de la mesure de  $W$ . En termes de correction, nous avons introduit un pré-facteur  $P \cong \sqrt{2}$  qui tient en compte la forme exponentielle du bourrelet

$\frac{H}{h_0}$	$\frac{3d^2}{2W(2W+3d)}$	$P = \frac{\frac{H}{h_0}}{\frac{3d^2}{2W(2W+3d)}}$
1,59992	1,1479	1,39378
1,49525	1,12576	1,32821
1,05957	0,7382	1,43533
1,15299	0,76374	1,50965
0,77538	0,55714	1,3917
1,08799	0,76531	1,42164
1,14761	0,72262	1,58812
0,92653	0,74571	1,24248
<b>Moyen</b>		<b><math>1,41386 \pm 0,10533 \cong \sqrt{2}</math></b>

**Tableau III.1 :** Tableau des valeurs de  $\frac{H}{h_0}$  et  $\frac{3d^2}{2W(2W+3d)}$ . Les valeurs de  $H$ ,  $h_0$ ,  $d$  et  $W$  sont obtenues par des mesures en AFM

La relation sera:

$$\varepsilon = \frac{H}{h_0} = \frac{3d^2}{W(2W+3d)\sqrt{2}} \quad \text{[III.11]}$$

En remplaçant  $H/h_0$  de l'équation [III.11] dans [III.8], nous aurons les contraintes en fonction de  $W$  et  $d$  seulement.

$$\frac{\nu\sigma_0}{E} = \frac{3(d+W)\sqrt{2}}{2W+3d} \quad \text{[III.12]}$$

### 5.3. Applications

En utilisant cette formule [III.12], nous allons maintenant quantifier les contraintes présentes dans les films et étudier leur relaxation temporelle tout d'abord en fonction de l'épaisseur des films et ensuite en fonction de la température du démouillage

La **Figure III.20** représente les évolutions temporelles des contraintes  $\nu\sigma_0/E$ , en fonction de l'épaisseur du film du PS pour différentes masses molaires respectivement: 82, 125, 1000 et 5000 kg/mole. La décroissance exponentielle des contraintes aux cours du temps pour les différentes épaisseurs des films du PS est clairement visible. Ces courbes montrent que la relaxation des contraintes est plus lente dans les films épais. Cette relaxation lente est liée à l'augmentation de la densité d'enchevêtrement. Ce qui est consistant avec la variation du temps de relaxation,  $\tau_w$ , obtenu à partir de la largeur maximale du bourrelet en fonction de l'épaisseur.

Les fit exponentiels décroissants (**Figure III.21A**) de la forme

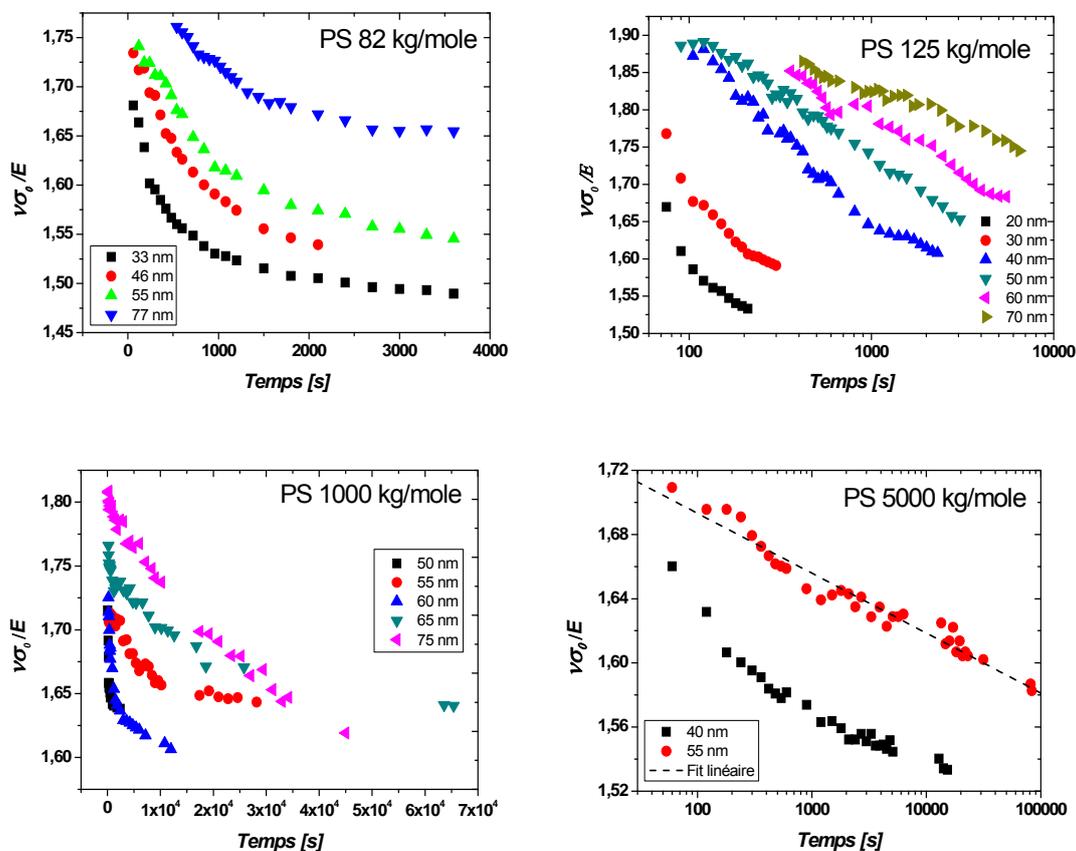
$$\frac{\nu\sigma}{E} = \nu\left(\frac{\sigma}{E}\right)_\infty + \nu\left(\frac{\sigma}{E}\right)_1 \exp(-t/t_1)$$

nous donnent les valeurs des différents paramètres :

$(\sigma/E)_\infty$ ,  $(\sigma/E)_1$ , et le temps caractéristique de décroissance  $t_1$ . Au temps  $t=0$ , les contraintes initiales dans le film sont données par :  $\frac{\nu\sigma_0}{E} = \nu\left(\frac{\sigma}{E}\right)_\infty + \nu\left(\frac{\sigma}{E}\right)_1$ .

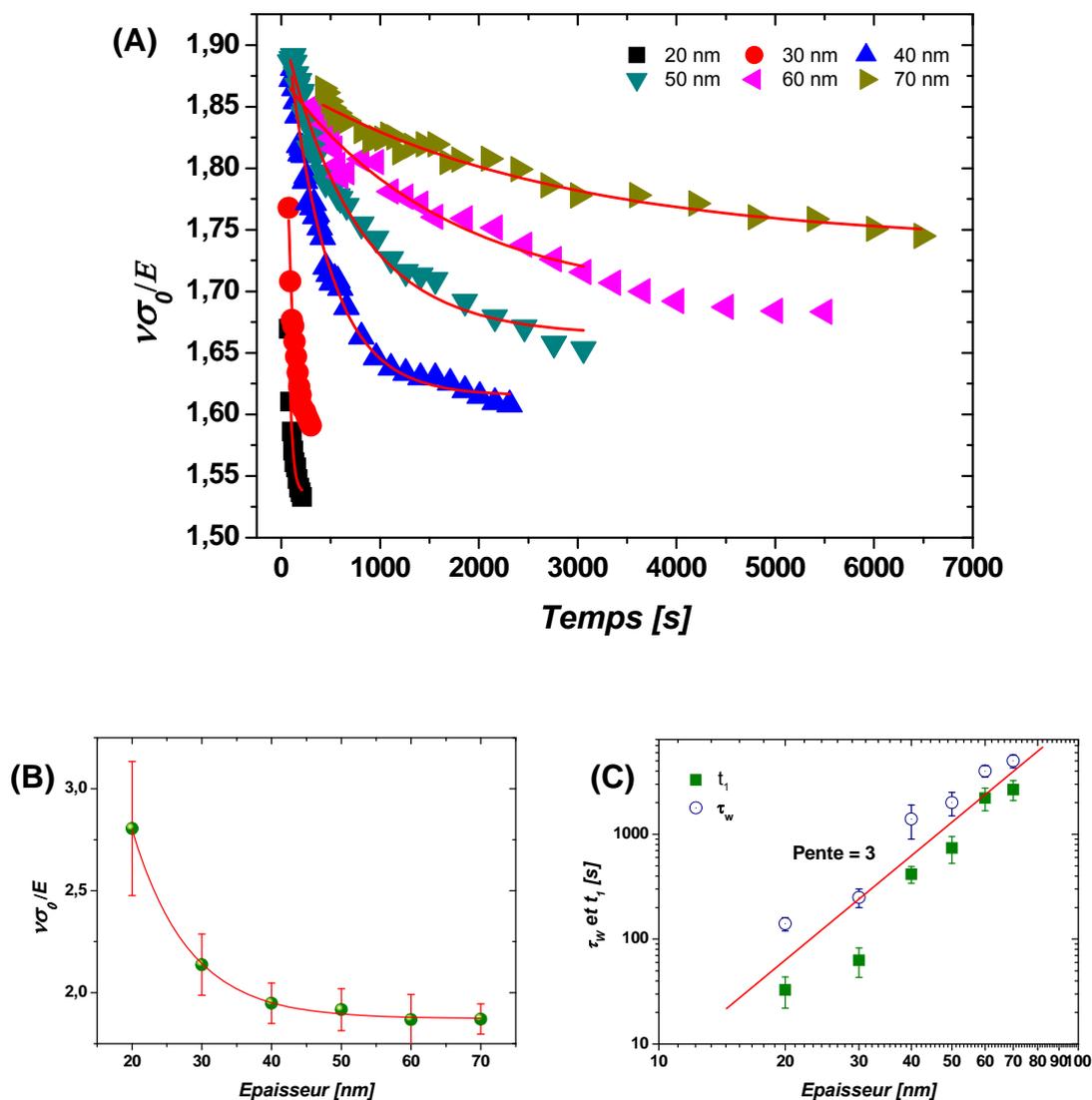
En les traçant en fonction de l'épaisseur des films (**Figure III.21B**), nous avons une diminution exponentielle de ces contraintes vers les films épais. En d'autres termes, les films les plus minces contiennent plus de contraintes. Ceci provient probablement du

confinement. Pour des épaisseurs  $h < 2R_g$  ( $R_{g(PS125K)} \sim 10$  nm), les chaînes commencent à être collapsées.



**Figure III.20 :** Evolution temporelle des contraintes  $\nu\sigma_0/E$ , en fonction de l'épaisseur du film de PS pour différentes masses molaires respectivement : 82, 125, 1000 et 5000 kg/mole.

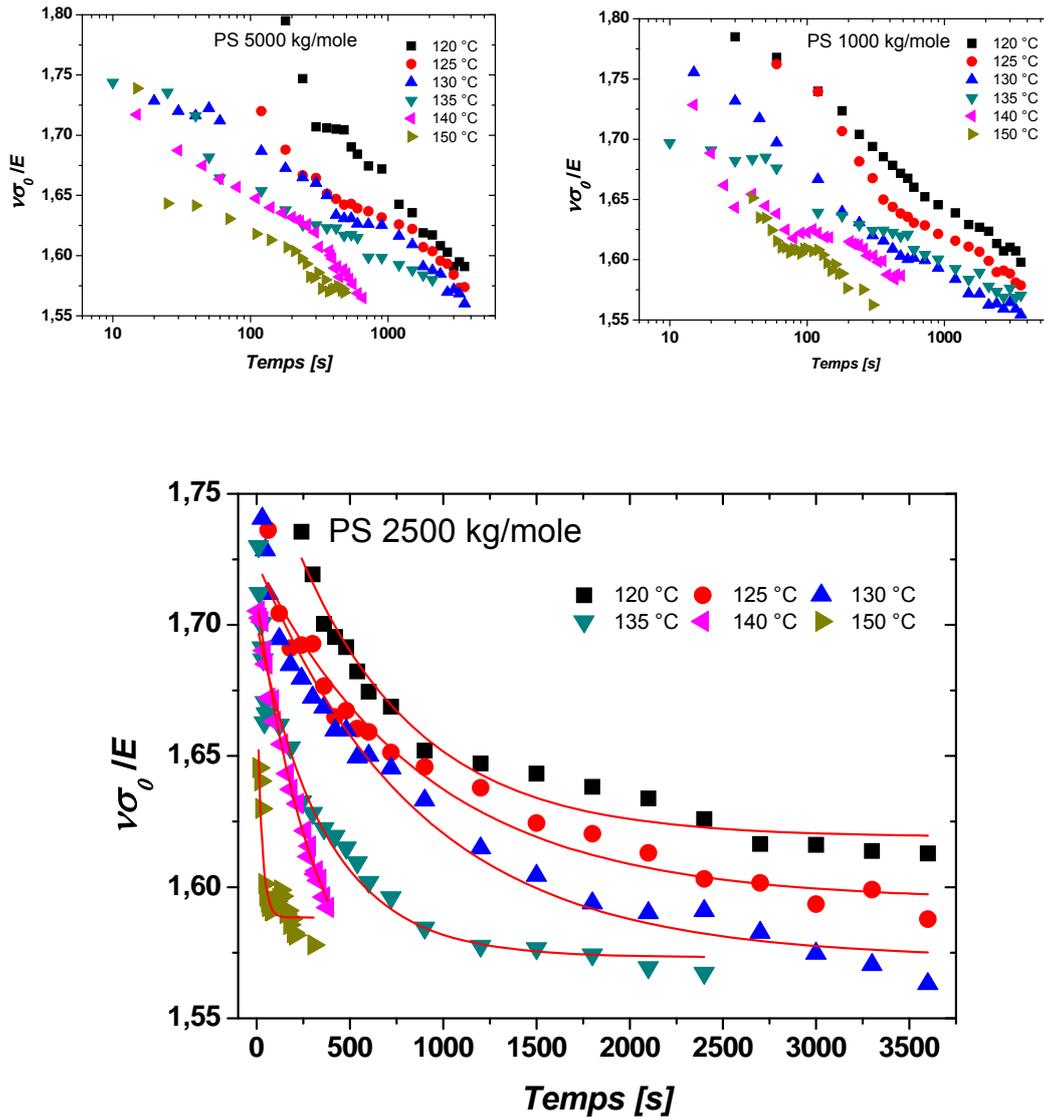
Nous avons également testé la fiabilité de ces fits exponentiels en comparant les temps caractéristiques obtenus d'après les fits avec les temps de relaxation des contraintes résiduelles  $\tau_w$ . Nous remarquons sur la **Figure III.21C** que les valeurs sont comparables, de même ordre de grandeur et ils croissent en fonction de l'épaisseur du film suivant  $\sim h^3$ .



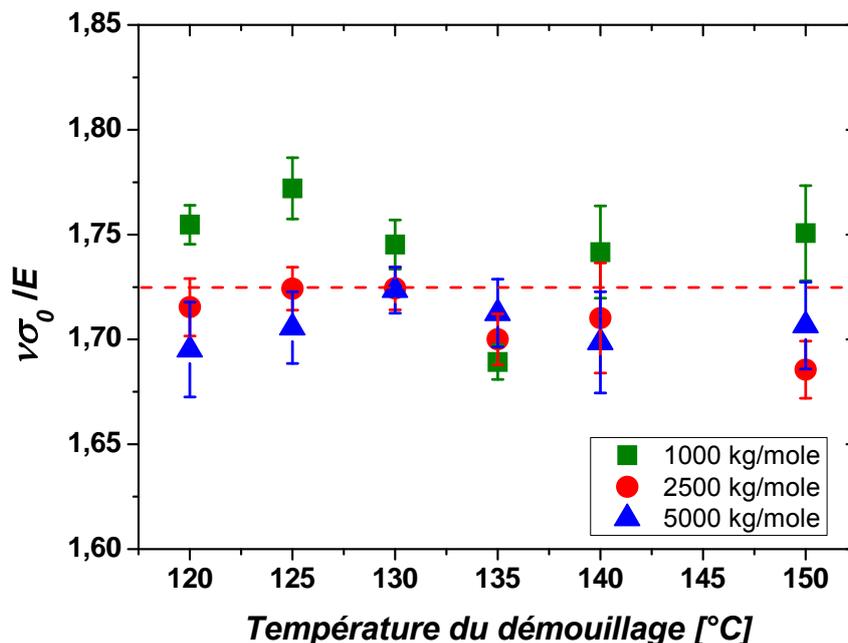
**Figure III.21 :** (A) Exemple typique de l'évolution temporelle des contraintes  $\nu\sigma_0/E$ , en fonction de l'épaisseur du film de PS (125 kg/mole) et les fits exponentiels permettant de déterminer les contraintes initialement présentes dans le film. (B) Evolution des contraintes initialement présentes dans le film  $\nu\sigma_0/E$ , en fonction de l'épaisseur du film du PS (125 kg/mole). La courbe correspond à un fit exponentiel décroissant du premier ordre. (C) Comparaison entre le temps caractéristique  $t_1$ , obtenu d'après le fit et  $\tau_w$ .

Nous allons dans la suite étudier l'évolution des contraintes en fonction de la température du démouillage et de la masse molaire pour les polymères de grandes masses.

La décroissance exponentielle des contraintes au cours du temps est observée sur la **Figure III.22** pour les différentes températures et masses molaires. Ces contraintes relaxent lentement à de faibles températures du démouillage et beaucoup plus vite à de hautes températures. Ce qui coïncide avec le temps de relaxation,  $\tau_w$ , relativement long à de faibles températures.



**Figure III.22 :** Evolution temporelle des contraintes  $\nu\sigma_0/E$ , en fonction de la température du démouillage pour trois masses molaires respectivement : 1000, 2500 et 5000 kg/mole. Les lignes continues correspondent à des fits exponentiels décroissants du premier ordre.



**Figure III.23 :** Evolution des contraintes initialement présentes dans le film  $\nu\sigma_0/E$ , en fonction de la température du démouillage et de la masse molaire du PS.

La détermination des contraintes initiales  $\nu\sigma_0/E$  (Figure III.23), montre que celles-ci sont indépendantes de la masse molaire pour des masses supérieures à 1000 kg/mole ce qui soutient notre hypothèse des chaînes collapsées et faiblement enchevêtrées aux contours.

## 6. Conclusions

L'objet de ce chapitre a été d'étudier le démouillage des films minces de polystyrène sur un substrat glissant. Ce type de démouillage est caractérisé par des comportements inhabituels, tels qu'un bourrelet asymétrique au bord d'un trou en croissance, une loi logarithmique de croissance des zones sèches, des régimes différents de démouillage et des temps différents de relaxation beaucoup plus courts que le temps de relaxation des chaînes de polymère en volume. Ces observations sont

liées à la viscoélasticité des polymères enchevêtrés, la friction à l'interface et la présence de contraintes résiduelles dans le film.

Dans cette partie nous nous intéressons aux contraintes résiduelles, leurs origines dues à la méthode de préparation des films minces par étalement à la tournette, et leur rôle dans le démouillage de ces films. Nous avons mis en évidence, par des expériences de démouillage, la présence d'un temps caractéristique lié à la relaxation de ces contraintes. Ce temps ( $\tau_w$ ) est indépendant de la géométrie du démouillage radial et planaire, malgré la différence fondamentale de la dynamique initiale entre les deux géométries. Pour les hautes masses molaires,  $\tau_w$  est beaucoup plus court que le temps de reptation des chaînes du polymère en volume : nous avons parlé d'une relaxation des segments de chaînes. Ce temps de relaxation dépend de l'épaisseur du film ( $h$ ), il augmente suivant  $h^3$ . Le confinement des chaînes ainsi que la diminution de la densité d'enchevêtrement dans les films minces accélèrent le processus de relaxation.

Nous avons mis en évidence l'indépendance en masse molaire des temps de relaxation mesurés ainsi que de la température du démouillage, pour de hautes masses molaires. Ils sont d'autant plus petits par rapport à leurs estimations théoriques en volume. Nous avons proposé qu'en raison du confinement, et du mode de préparation des films, ces chaînes sont profondément hors d'équilibre, leurs conformations correspondent aux chaînes collapsées avec quelques enchevêtrements aux contours.

La vitesse du démouillage des films minces du PS est fascinante. Après environ  $10^3$  s, elle devient indépendante de la géométrie du démouillage, de l'épaisseur du film du PS, ainsi que de la masse molaire et de la température du démouillage. Initialement, l'ouverture des zones sèches se fait à des vitesses différentes, puis après une centaine de secondes de démouillage toutes les vitesses se rejoignent et le démouillage continue à une même vitesse à un temps donné.

Enfin, nous avons développé un modèle se basant sur un cylindre creux et la conservation de la masse, permettant de déterminer les contraintes dans un film nanométrique à l'aide d'un microscope optique.

## 7. Références bibliographiques

- [1] G. Reiter, P.G. de Gennes, *The European Physical Journal E* **6**, (2001) 25–28.
- [2] G. Reiter, M. Hamieh, P. Damman, S. Scлавons, S. Gabriele, T. Vilmin, E. Raphaël, *Nature Materials* **4**, (2005), 754-758.
- [3] A. Serghei, M. Tress, F. Kremer, *Macromolecules* **39**, (2006), 9385-9387
- [4] K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, C. Murray, C. Gigault, J. R. Dutcher, *Phys. Rev. E* **63**, (2001), 031801.
- [5] J. Sharp, J. A. Forrest, *Phys. Rev. E* **67**, (2003), 031805.
- [6] J. Sharp, J. A. Forrest, *Phys. Rev. Lett.* **91**, (2003), 235701.
- [7] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, J. R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996), 2002.
- [8] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Dutcher, *Phys. Rev. E* **56**, (1997), 1997.
- [9] P. A. O'Connell, G.B. Mackenna, *Science* **307**, (2005), 1760-1766.
- [10] M. Alcoutlabi, G. B. Mckenna, *J. of phys.: Condensed matter* **17**, (2005), R461-R524.
- [11] P. A. O'Connell, G.B. Mackenna, *Eur. Phys. J. E* **20**, (2006), 143-150.
- [12] S. Kawan, R.A.L. Jones, *Eur. Phys. J. E* **10**, (2003), 223–230.
- [13] M. Mukherjee, M. Bhattacharya, M. K. Sanyal, *Physical Review. E* **66**, (2002), 061801.
- [14] C. Bollinne, S. Cuenot, B. Nysten, A. M.Jonas, *The European Physical Journal E* **12**, (2003), 389–396.
- [15] S. Gabriele, P. Damman, S. Scлавons, S. Desprez, S. Coppée, G. Reiter, M. Hamieh, S. Al Akhrass, T. Vilmin, E. Raphaël, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **44**, (2006), 3022-3030.
- [16] M. Hamieh, S. Al Akhrass, T. Hamieh, P. Damman, S. Gabriele, T. Vilmin, E. Raphaël, G.Reiter, *The Journal of Adhesion*, **83**, Issue 4 (2007), 367 – 381.
- [17] P. Damman, N. Baudalet, G. Reiter, *Phys. Rev. Lett.* **91**, (2003), 216101.
- [18] G. Reiter, M. Sferrazza, and P. Damman, *Euro. Phys. J. E* **12**, (2003), 133.
- [19] W. Rasband, <http://rsb.info.nih.gov/ij>.
- [20] T. Vilmin, E. Raphaël, *Europhys. Lett.* **72**, (2005), 781–786.
- [21] S.G. Croll, *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, (1979), 847.
- [22] D. Podzimek, A. Saier, R. Seemann, K. Jacobs, S. Herminghaus, *arXiv:cond-mat/0105065 v1* (3 may 2001).
- [23] M. H. Yang, S.Y. Hou, Y. L. Chang, A. C.-M. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **96**, (2006), 066105.
- [24] R. L. Jones, S. K. Kumar, D. L. Ho, R. M. Briber, T. P. Russell, *Nature (London)* **400**, (1999), 146.
- [25] H. Bodiguel, C. Fretigny, *Eur. Phys. J. E* **19**, (2006), 185.

- [26] G. Reiter, U. Steiner, *J. Phys. II* 1, (1991), 659-671.
- [27] P. Damman, S. Gabriele, S. Coppée, S. Desprez, D. Villers, T. Vilmin, E. Raphaël, M. Hamieh, S. Al Akhrass, G. Reiter, *Phys. Rev. Lett* 99, (2007), 036101.
- [28] B.B. Sauer, D.J. Walsh, *Macromolecules* 27, (1994), 432.
- [29] M. Hamieh, *Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace*, (2006).

## Chapitre IV

# *Démouillage du polystyrène partiellement réticulé : rôle de l'élasticité*

## 1. Introduction

D'après ce qui précède, les contraintes résiduelles sont à l'origine de certaines propriétés inattendues des polymères en couches minces et de plusieurs observations particulières [1]. Le démouillage des films minces viscoélastiques met en évidence que pour les hautes masses molaires, la présence d'un temps de relaxation lié aux contraintes résiduelles, est nettement inférieur au temps de reptation des chaînes macromoléculaire en volume. Ces films présentent une rupture sachant qu'énergétiquement on s'attend à ce qu'ils soient stables.

Dans la plupart des cas, ces contraintes sont indésirables, en particulier quand elles endommagent un film qui doit rester intact afin de garder sa fonction (isolant par exemple).

Dans ce travail, les conformations métastables des chaînes hors-équilibre (liés à la méthode de préparation des films minces par spin-coating) vont être fixées chimiquement en réticulant les polymères dans l'état vitreux. On prévoit que l'état fortement métastable de la matière provoqué par les contraintes résiduelles peut être transformé en matériaux ayant de nouvelles propriétés tel qu'un coefficient d'expansion thermique négatif "permanent" (contraction du film en chauffant et stabilité au cours du temps). La réticulation permet d'éviter le démouillage de ces films métastables, mais aussi d'étudier le rôle de l'élasticité dans la stabilisation de ces films.

La réticulation du polymère se fait par voie photochimique (ultra-violet) tout en utilisant un polystyrène sur lequel est greffé un groupement photosensible azoture ( $N_3$ ). L'avantage de cette technique est que la réticulation se passe à température ambiante, à une longueur d'onde appropriée du groupe photosensible (365 nm). Ce qui évite toute relaxation possible du polymère qui peut être induite par la chaleur, lors d'une réticulation thermique par exemple. D'autre part, il n'y a pas incorporation des additifs dans le polymère tels que les agents de réticulation et les catalyseurs (produits résiduels après réticulation et nécessité d'un bon malaxage), ce qui conduit à une réticulation plus homogène [2,3].

Dans ce chapitre nous décrivons brièvement la synthèse du polystyrène-azoture (PS-A), le principe de la réticulation et la vérification de la réticulation par spectroscopie infrarouge. Ensuite, nous allons étudier le démouillage des films partiellement réticulés : les effets de la masse molaire du polymère et de l'épaisseur des films.

## **2. Synthèse du polystyrène-azoture et principe de la réticulation**

Les polystyrènes-azoture sont des polystyrènes linéaires fonctionnalisés sur lesquels des groupements methyl-azoture ( $-\text{CH}_2\text{N}_3$ ) sont greffés. Ce polymère est synthétisé au laboratoire des matériaux polymères et biomatériaux (Lyon) par l'équipe d'E. Drockenmuller.

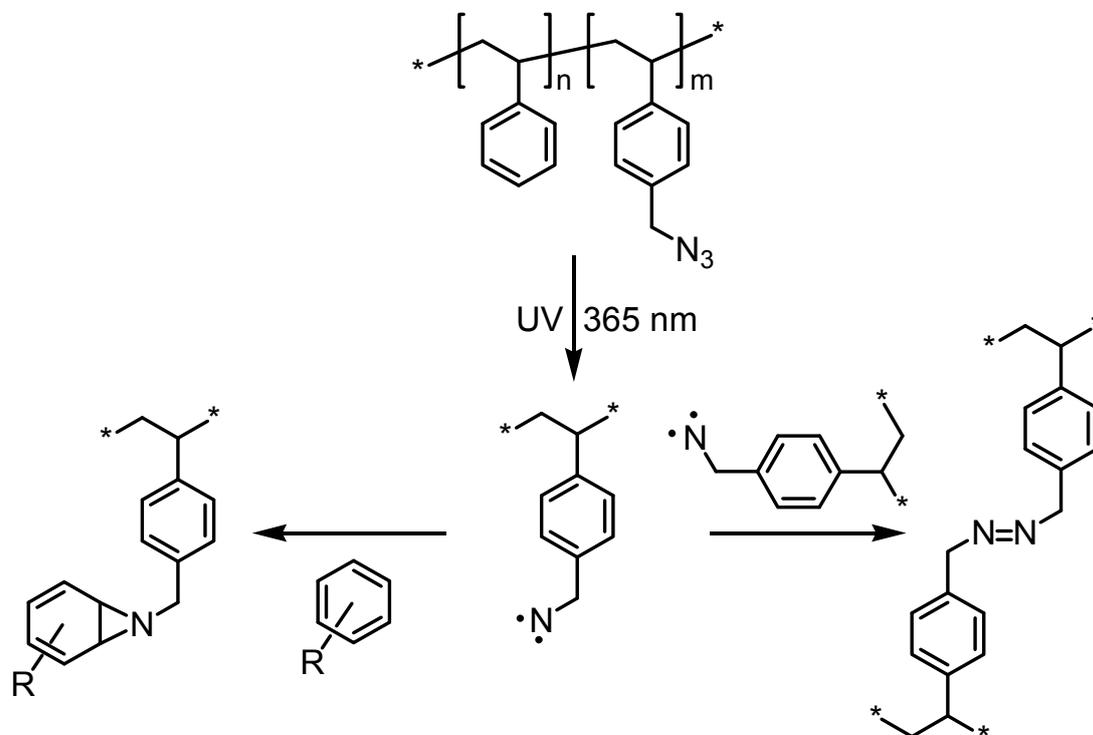
### **Procédure générale de la synthèse du polystyrène azoture**

La synthèse du polystyrène fonctionnalisé azoture se déroule en deux étapes. Tout d'abord on a préparé le copolymère le poly(styrene-co-chloromethylstyrene), par l'intermédiaire de la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène et du chloromethylstyrene à 123 °C pendant 7 heures. Le taux de conversion est suivi par RMN  $^1\text{H}$ , il est de l'ordre de 65 %. Puis le mélange a été précipité dans l'heptane, lyophilisé dans le benzène et analysé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Le copolymère synthétisé portant des fonctions chloro est ensuite soumis à une réaction de substitution, en présence de l'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ), dans le dimethylformamide (DMF). Les fonctions chloro sont remplacées par des fonctions azoture ( $\text{N}_3$ ). La réaction se déroule dans l'obscurité sous agitation, à la température ambiante pendant 24 heures. Ensuite le mélange est filtré, précipité dans l'eau distillée et lavé avec du méthanol. Enfin le PS-A est lyophilisé dans le benzène. La masse molaire est également re-déterminée par SEC afin de vérifier qu'il n'y a pas de réactions de recombinaison pendant la réaction de substitution. Le polymère est stocké dans l'obscurité.

### **Principe de la réticulation**

Le principe de la réticulation est détaillé sur la **Figure IV.1** Il consiste à irradier un film mince de polystyrène-azoture par une lumière ultra-violet (UV) de longueur d'onde 350 nm. Cette énergie est capable de décomposer le groupement photosensible ( $-\text{N}_3$ ) et créer des radicaux réactifs, qui en se combinant, conduisent à la

formation d'un réseau de polymère. La densité de la réticulation dépend de la quantité des azotures incorporées dans le PS et de la durée de l'exposition à l'irradiation UV.

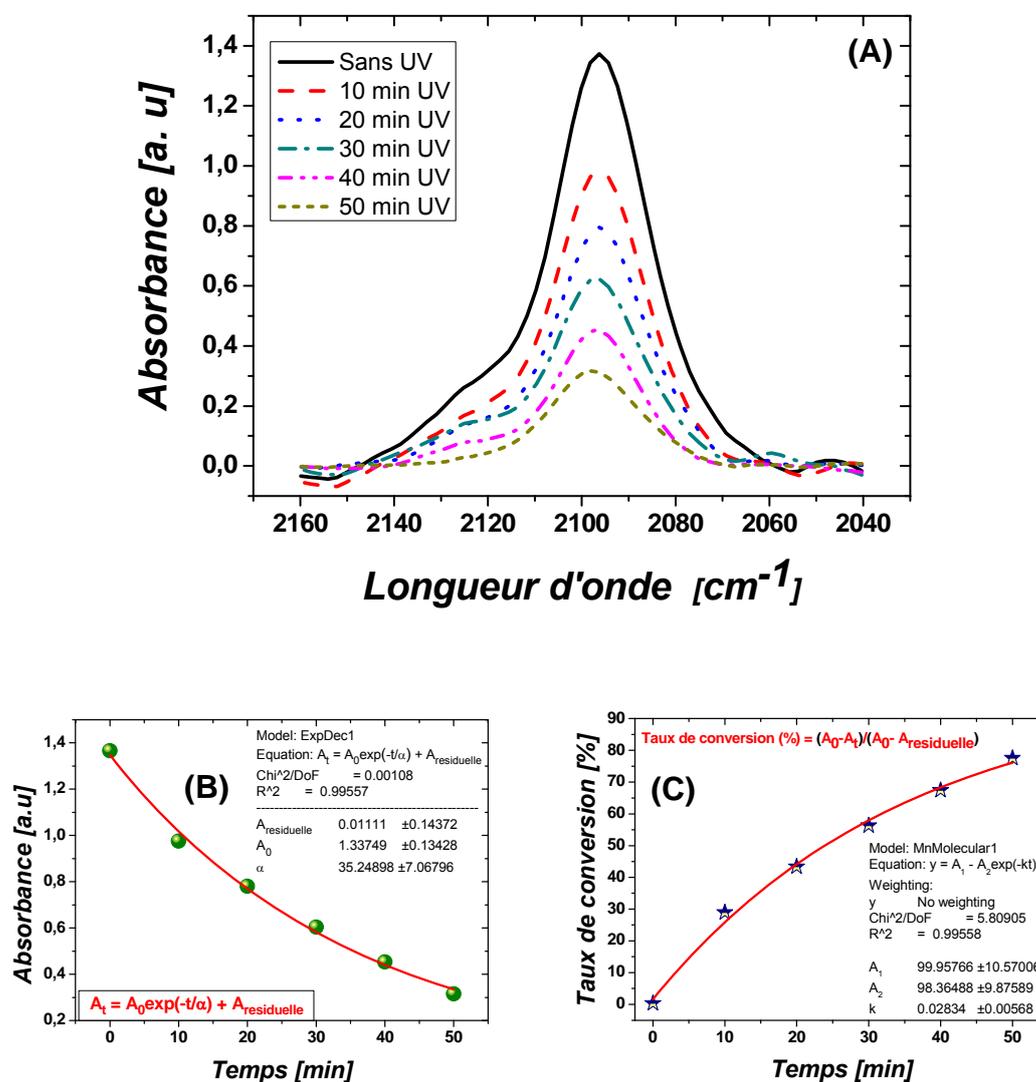


**Figure IV.1 :** Principe de la réticulation : après irradiation UV et formation des radicaux, plusieurs réactions auront lieu dont les produits majoritaires sont indiqués sur la figure.

### 3. Vérification de la réticulation par infrarouge :

#### Taux de conversion

Les films destinés à notre étude sont déposés par spin-coating d'une solution de polystyrène-azoture dans du toluène sur un substrat de silicium recouvert d'une monocouche de PDMS. Les échantillons préparés sont ainsi exposés à l'UV pour différentes durées d'irradiation. Le taux de conversion des groupements azotures est déterminé par spectroscopie IR.



**Figure IV.2 :** Détermination du taux de conversion en fonction du temps de l'exposition à l'UV [min] pour un échantillon de polystyrène-azoture ( $M_n = 82 \text{ kg/mole}$  ; 7%  $N_3$ ) de 45 nm d'épaisseur. (A) Spectre IR illustrant la décroissance du pic d'absorption de l'azoture situé à  $2100 \text{ cm}^{-1}$  au fur et à mesure que le temps de réticulation augmente. (B) Evolution de l'absorbance au cours du temps : le fit exponentiel nous permet de déterminer  $A_{\text{résiduelle}}$ . (C) Le taux de conversion en fonction du temps de l'exposition à l'UV.

Les PS-A synthétisés ci-dessus (les caractéristiques sont présentées dans le [Tableau II.2](#)), présentent un pic caractéristique d'absorption en IR, situé à  $2094 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux azotures. La [Figure IV.2A](#) illustre le pic d'absorbance des azotures

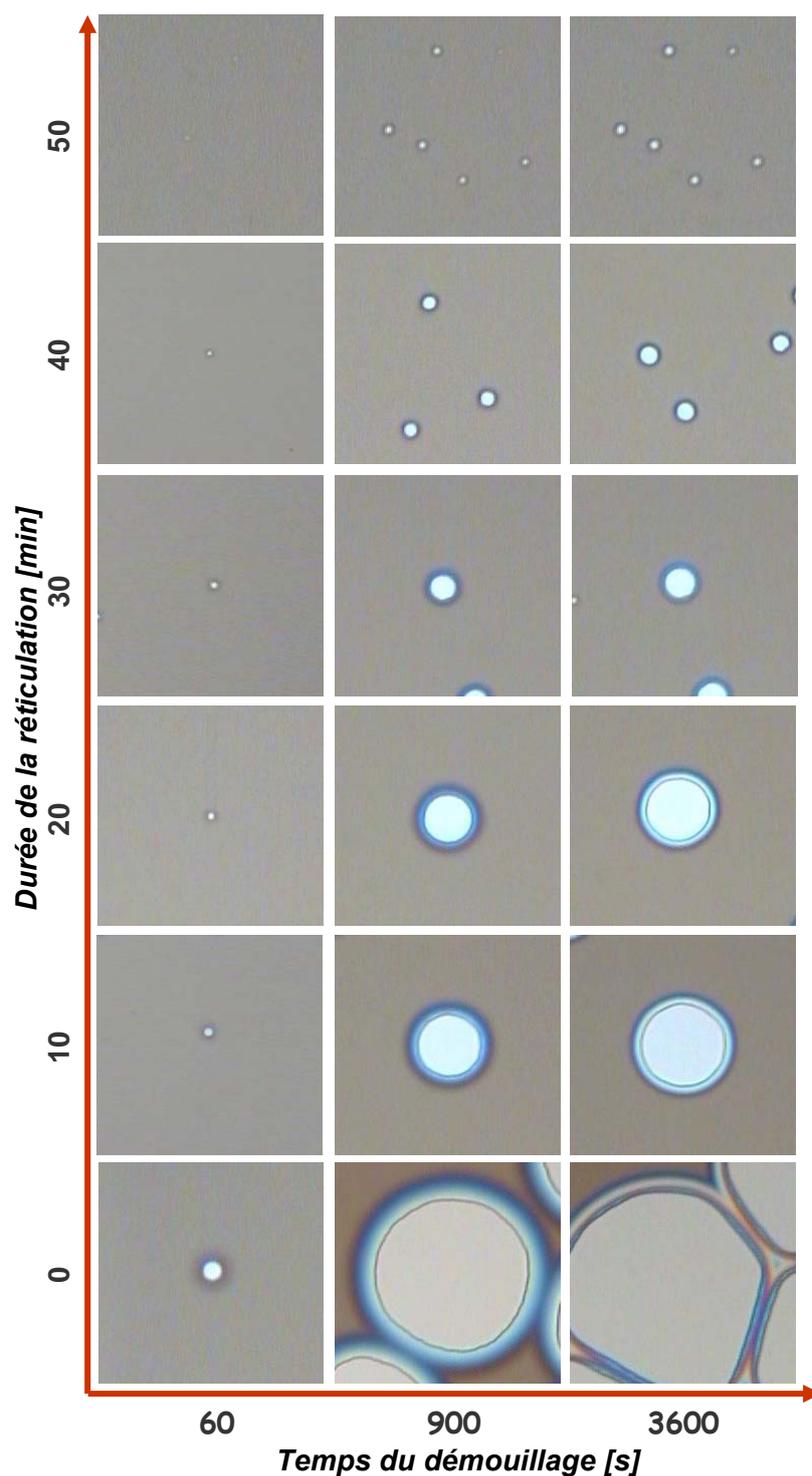
qui décroît au fur et à mesure que le temps d'irradiation augmente. Le fit exponentiel  $A_t = A_0 \exp(-t/\alpha) + A_{\text{résiduelle}}$ , associé à l'évolution de l'absorbance au cours du temps (**Figure IV.2B**) nous permet de déterminer l'absorbance résiduelle ( $A_{\text{résiduelle}}$ ) qui nous sert à la détermination du taux de conversion donné par :  $\chi = (A_0 - A_t)/(A_0 - A_{\text{résiduelle}})$ . Ce taux de conversion déterminé sur la **Figure IV.2C**, est indépendant de l'épaisseur du film pour des films dont les épaisseurs sont inférieures à 100 nm.

### **3. Démouillage des films partiellement réticulés**

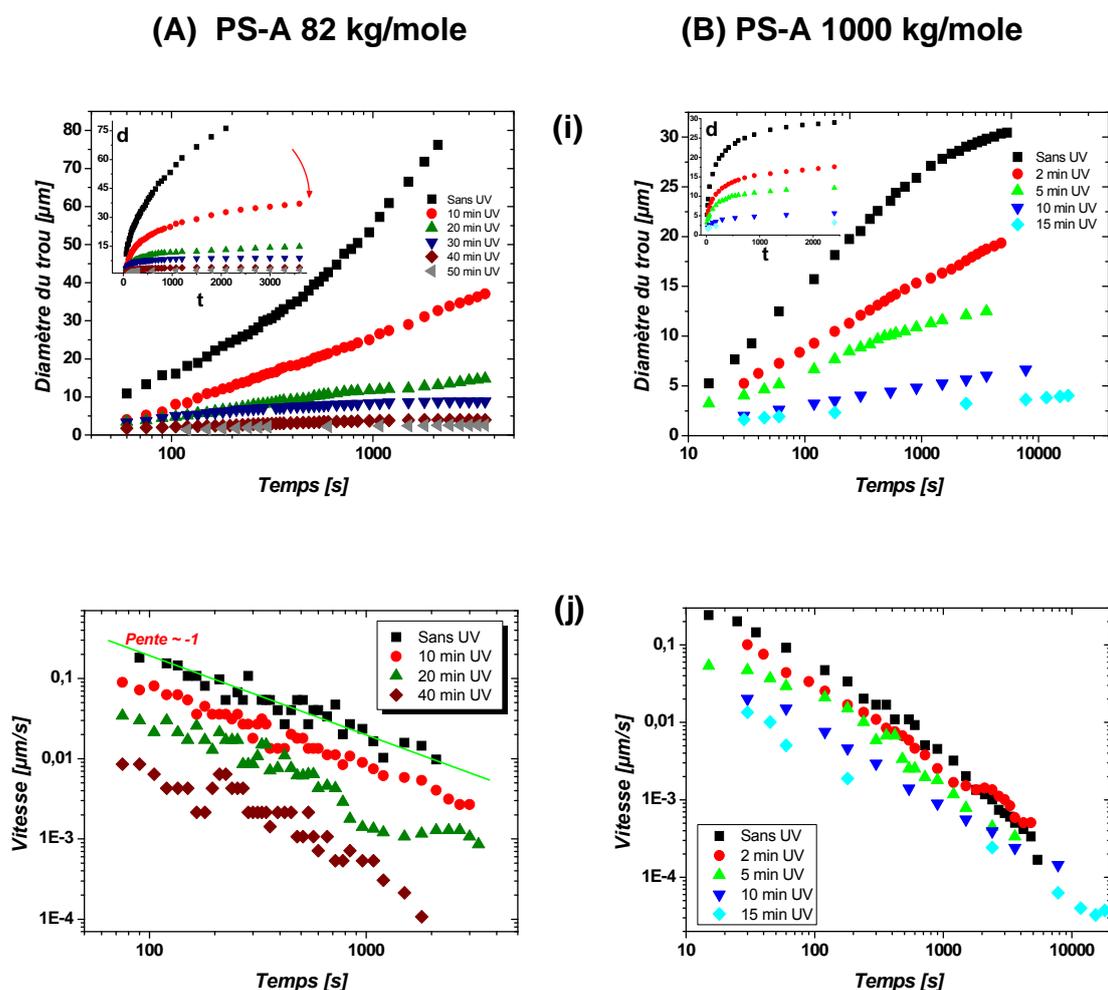
Les échantillons fraîchement préparés, réticulés selon les besoins, sont destinés à l'étude du démouillage. Différents aspects sont étudiés : la dynamique du démouillage et la relaxation du film pour des films partiellement réticulés ayant différentes masses molaires. La relaxation du film et la densité des trous sont également traitées pour des films d'épaisseurs différentes.

#### **3.1. Influence de la masse molaire**

La **Figure IV.3** illustre un exemple typique des séquences d'images de microscopie optique de démouillage en fonction de la durée d'irradiation en UV pour des films du PS-A de 82 kg/mole ayant une épaisseur de 45 nm. On observe la diminution de la taille des trous pour les films les plus irradiés par UV. Les évolutions des diamètres des trous présentées sur la **Figure IV.4i**, montrent une loi de croissance logarithmique.



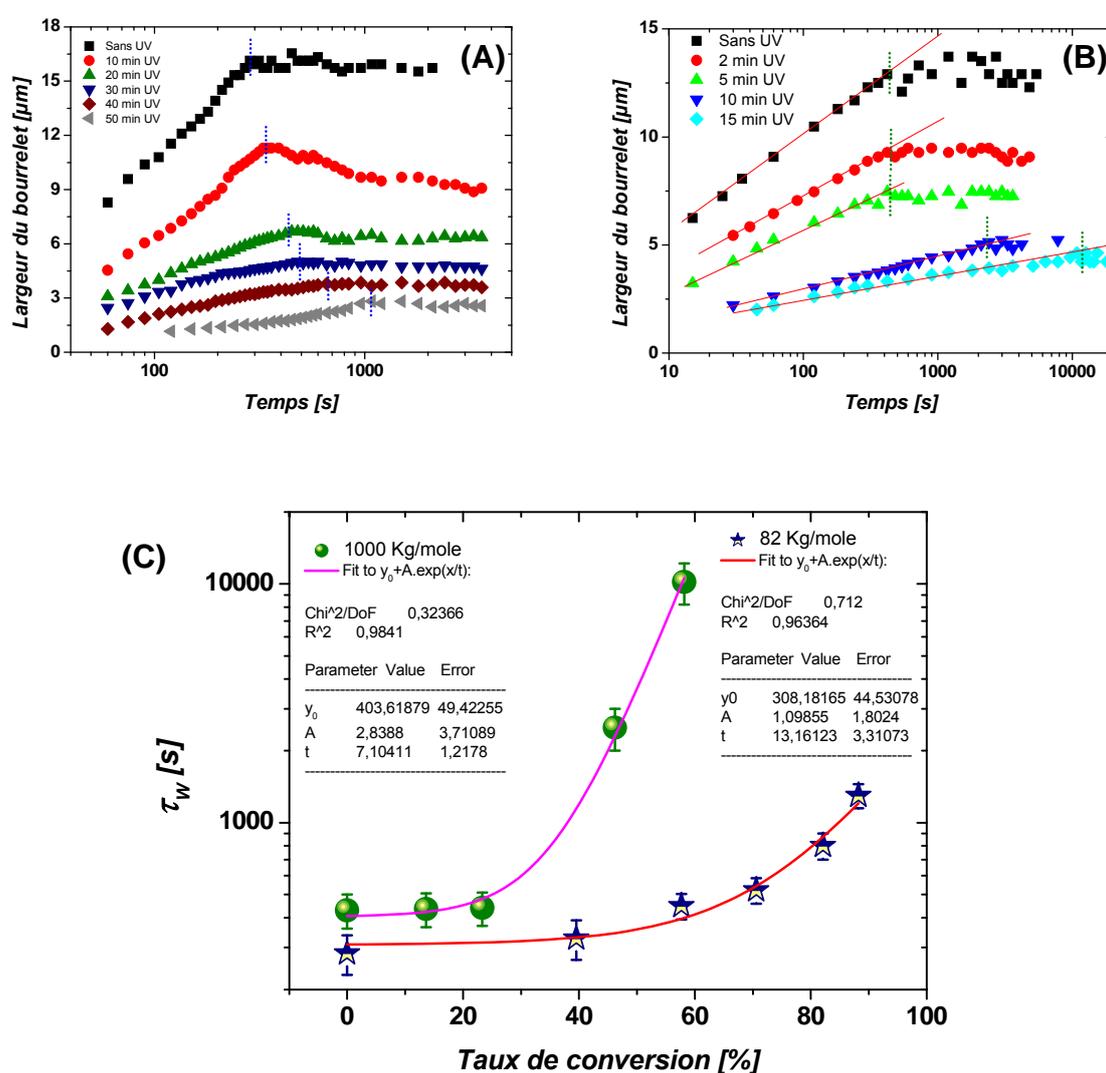
**Figure IV.3 :** Micrographies optiques illustrant l'évolution des trous en fonction du temps de recuit et du temps d'exposition à l'UV [min] pour un échantillon de polystyrène-azoture ( $M_n = 82$  kg/mole) de 45 nm d'épaisseur environ et à une température de 125 °C. Dimensions des images : 90x90  $\mu\text{m}^2$ .



**Figure IV.4 :** Evolutions temporelles du diamètre du trou en échelle linéaire et semi-log (i) et la vitesse de démouillage (j) pour deux masses molaires : (A)  $M_n = 82$  kg/mole;  $\tau_{rep} \sim 2000$  s et (B)  $M_n = 1000$  kg/mole;  $\tau_{rep} \sim 9.10^7$  s de 40-45 nm d'épaisseur. La température du démouillage est de 125 °C.

Les vitesses du démouillage **Figure IV.4j** décroissent suivant une loi de puissance  $t^{-1}$ , correspondant au régime visco-élastique dominé par la friction non-linéaire. Cet exposant -1 est indépendant de la masse molaire du polymère et du taux de conversion. Cependant la vitesse diminue quand le degré de la réticulation augmente sans influencer la dynamique. Ce qui est intéressant, est que pour la première fois, les vitesses de démouillage ne se superposent pas!

L'étude de la relaxation des chaînes et l'influence de la réticulation sur la largeur du bourrelet sont exposées sur la **Figure IV.5**. Le bourrelet collectant le fluide démouillé croît en largeur suivant une loi logarithmique jusqu'à atteindre le plateau de transition qui définit le temps de relaxation des contraintes résiduelles,  $\tau_w$ . Sur les **Figure IV.5A,B**, nous avons une diminution de la largeur du bourrelet en fonction de la durée d'irradiation par UV, ce qui reflète la disparition des trous pour une réticulation poussée.



**Figure IV.5 :** Evolutions temporelles de la largeur du bourrelet : (A) PS-A 82 kg/mole et (B) PS-A 1000 kg/mole. (C) Evolution du temps de relaxation,  $\tau_w$ , en fonction du taux de la conversion ; les lignes correspondent à des fits exponentiels croissants.

Le temps de relaxation des contraintes est tracé en fonction du taux de conversion (déterminé par FTIR, voir paragraphe IV.3) sur la **Figure IV.5C**. Sur cette courbe, nous pouvons observer un effet de la masse molaire du polymère malgré la même tendance exponentielle croissante. Cette tendance indique que pour une réticulation quasi-totale le temps de relaxation tend vers l'infini, c'est-à-dire le film sera stable.

Nous interprétons ces observations par :

- pour la faible masse (PS-A 82 kg/mole) : pour un degré de conversion autour de 70%, une réticulation partielle s'est produite. Le couplage chimique partiel des chaînes conduit à une augmentation de la masse molaire effective du polymère et par conséquent une augmentation de  $\tau_w$ . Cela est en accord avec les résultats de l'influence de la masse molaire, qui prévoient une augmentation du temps de relaxation suivant  $\tau_{rep} \propto M^{3,4}$ , identique à  $\tau_w$  pour des masses inférieures à 300 kg/mole [4].

Cependant, pour un degré de conversion supérieur à 70%, la réticulation est importante, elle conduit à la formation d'un réseau presque tridimensionnel élastique. Une force supplémentaire agit et compense la force imposée par les contraintes résiduelles, le temps de relaxation tend vers l'infini.

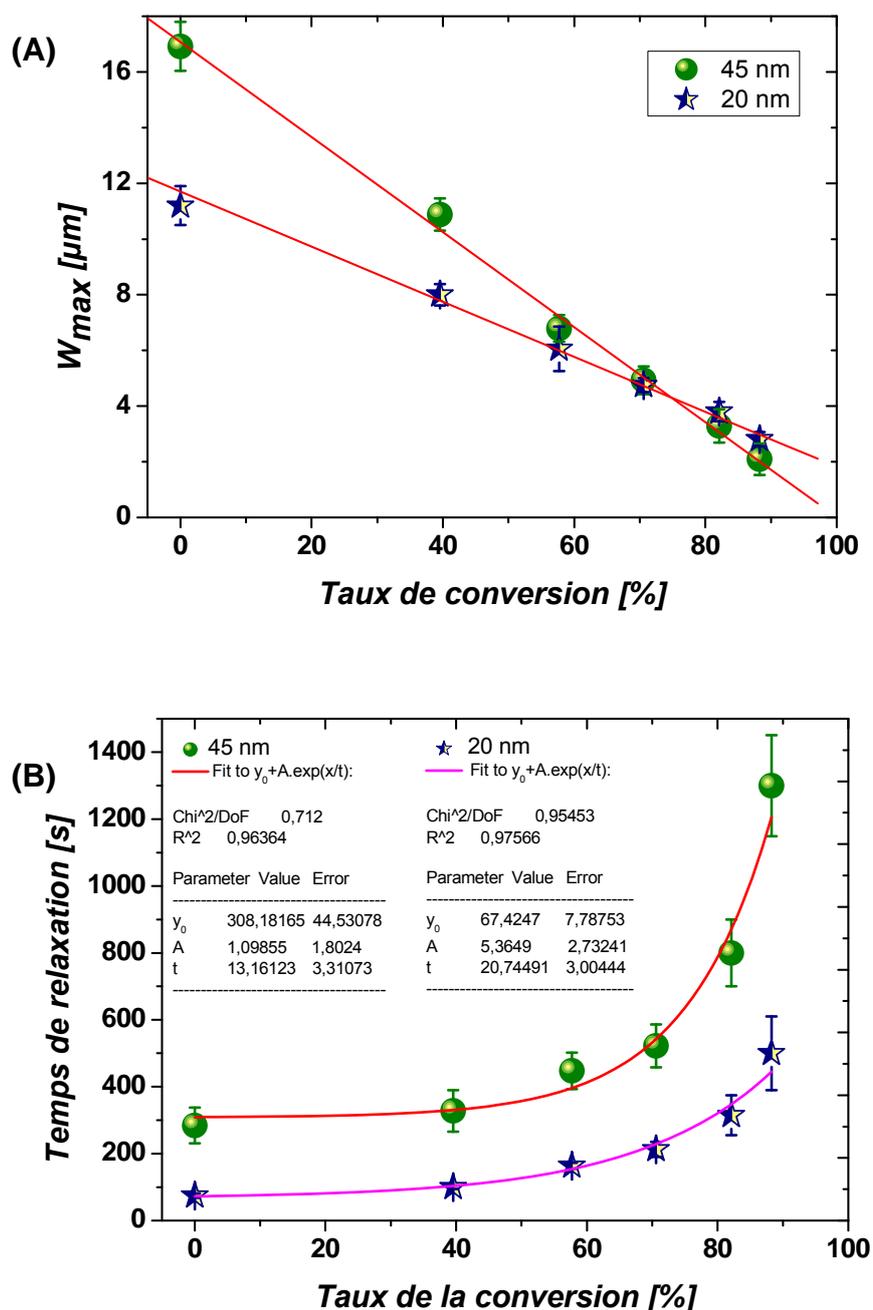
- pour la grande masse (PS-A 1000 kg/mole) : pour un faible taux de conversion (< 30%), nous n'avons aucun changement dans le temps de relaxation, ce qui est toujours consistant avec les résultats obtenus en [4].  $\tau_w$  n'est pas influencé par la masse molaire après une masse de 300 kg/mole. Pour un degré de conversion supérieur à 30%,  $\tau_w$  tend vers l'infini.

En conclusion, le film de grande masse molaire est stabilisé plus rapidement que celui de faible masse, malgré que le nombre des nœuds de réticulation soit beaucoup moins important (fonctionnalités en masse : 7% pour 82 kg/mole et 1% pour 1000 kg/mole).

### **3.2. Effet de l'épaisseur**

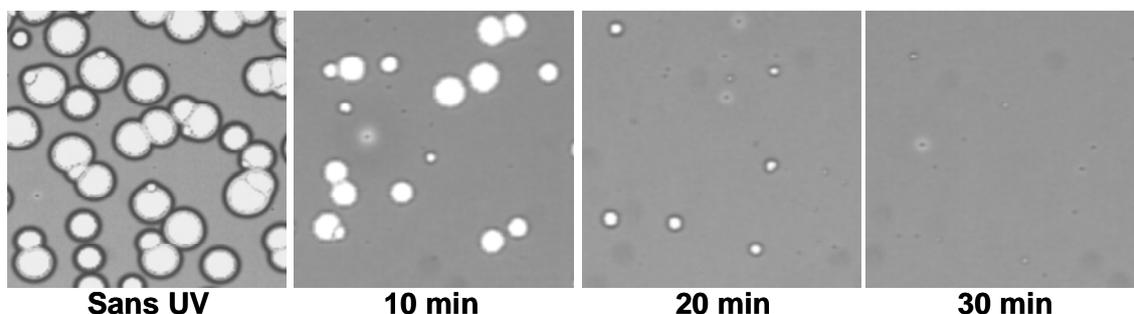
L'effet de l'épaisseur a été étudié pour des films dont les épaisseurs sont respectivement, 20 nm et 45 nm du PS-A de 82 kg/mole. La **Figure IV.6A** montre que l'évolution de la largeur maximale du bourrelet  $W_{max}$  est linéairement décroissante en fonction du taux de la conversion pour les deux épaisseurs. Une pente plus raide est

obtenue pour le film de 45 nm d'épaisseur : les trous disparaissent pour une conversion de ~100 %, cependant pour le film de faible épaisseur (20 nm), même après une réticulation totale, il y a toujours des trous

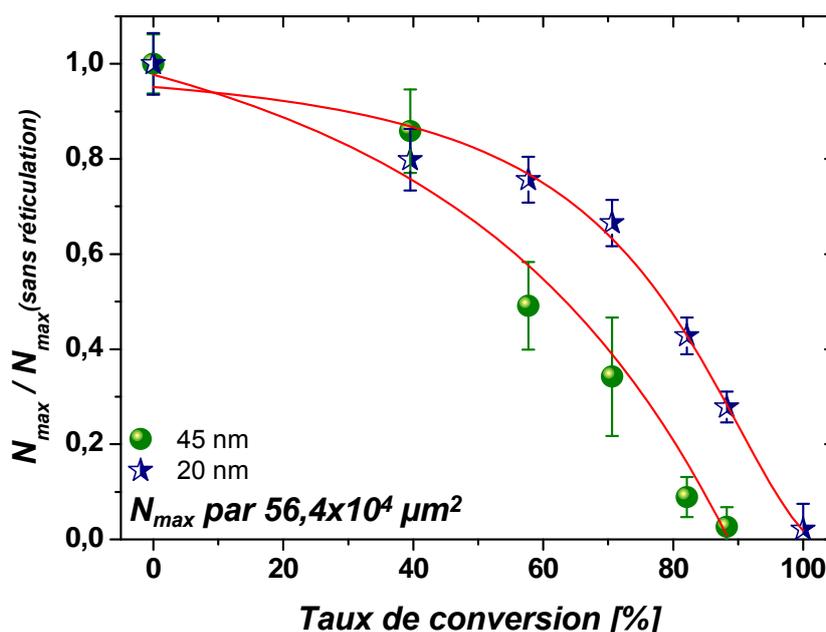


**Figure IV.6 :** Evolution de la largeur maximale du bourrelet,  $W_{max}$ , (A) et du temps de relaxation,  $\tau_w$ , (B) en fonction du taux de conversion. Les lignes correspondent à des fits exponentiels croissants. PS-A (82 kg/mole à 125 °C).

L'évolution du temps de relaxation en fonction de la réticulation suit la même tendance (exponentielle croissante) pour les deux épaisseurs. Les deux courbes obtenues sont proportionnelles pour un degré de conversion inférieur à 70%. Après nous avons une faible déviation qui signifie que les films les plus épais sont stabilisés plus rapidement.



**Figure IV.7:** Exemple typique des images de microscope optique illustre la diminution du nombre des trous avec l'augmentation du taux de réticulation lors du démouillage du PS-A (82 kg/mole ;  $h=45$  nm) à 125 °C après 1 heure. Dimensions :  $125 \times 125 \mu\text{m}^2$



**Figure IV.8:** Evolution de la densité maximale des trous (normalisée) en fonction du taux de la conversion pour les deux films du PS-A 82 kg/mole, dont les épaisseurs sont 20 et 45 nm. Les lignes sont des courbes tendances.

Nous avons également étudié la probabilité de rupture du film, définie par  $N_{\max}$ , le nombre maximal de trous circulaires par unité de surface pour deux épaisseurs (20 nm et 45 nm) en fonction du taux de conversion des azotures. Sur la **Figure IV.7**, nous avons un exemple typique des images de microscope optique illustrant la diminution du nombre des trous avec l'augmentation du taux de réticulation. Pour une étude systématique de la réticulation, les résultats obtenus sont figurés sur la **Figure IV.8**. Pour des conversions inférieures à 60%, nous avons une diminution légère de la densité de trous. Cette diminution devient significative pour un degré de conversion supérieur à 60%. À partir de 90%, on ne voit pas de trous dans le film de 45 nm d'épaisseur. Pour le film de 20 nm, apparemment on n'arrive jamais à supprimer totalement les trous avec ce pourcentage d'azotures présents dans le PS-A. Une grande quantité des fonctions azoture est requise pour stabiliser les films très minces qui ont une forte tendance à démouiller par comparaison aux films épais. En outre, on s'attend à ce que le nombre possible de nœuds de réticulation entre chaînes diminue avec la diminution de l'épaisseur du film dû à une faible densité de chaînes macromoléculaires par unité de volume dans les couches les plus minces (les chaînes commencent à se séparer quand l'épaisseur du film diminue. En deux dimensions "films très minces", elles ne se recouvrent plus, la probabilité de formation des nœuds entre différentes chaînes est très réduite).

## **4. Conclusions**

Nous avons montré que la réticulation joue un rôle primordial pour améliorer la stabilité d'une couche mince de polymère. Cette stabilité dépend de la masse molaire du polymère, de l'épaisseur du film et du nombre de fonctions réactives présentes dans le film.

La réticulation ralentit la dynamique du démouillage, nous obtenons des profils temporels de vitesses déplacés vers le bas pour une réticulation importante, et qui décroissent suivant une loi de puissance  $t^{-1}$  (les lois d'échelles sont conservées). L'élasticité ralentit la vitesse et quand elle est significative, les chaînes seront figées et le temps de relaxation tend vers l'infini, le film devient stable.

## **5. Références bibliographiques**

- [1] G. Reiter, M. Hamieh, P. Damman, S. Sclavons, S. Gabriele, T. Vilmin, E. Raphaël, *Nature Materials* 4, (2005), 754-758
- [2] G. T. Carroll, M. E. Sojka, X. Lei, N. J. Turro, J. T. Koberstein, *Langmuir* 22, (2006), 7748-7754
- [3] T. G. Stange, D. F. Evans, W. A. Hendrickson, *Langmuir* 13, (1997), 4459-4465.
- [4] P. Damman, S. Gabriele, S. Coppée, S. Desprez, D. Villers, T. Vilmin, E. Raphaël, M. Hamieh, S. Al Akhrass, G. Reiter, *Phys. Rev. Lett* 99, (2007), 036101.

Chapitre V

*Démouillage des films minces  
viscoélastiques sur un substrat  
déformable*

## **1. Introduction**

Les films minces de polymère de grandes masses molaires se sont avérés être les systèmes modèles dans ces études en raison de leurs basses pressions de vapeur, aussi bien que leurs viscosités élevées qui facilitent l'étude du comportement dynamique. La plupart des études antérieures ont traité les films minces d'un liquide simple (Newtonien) sur un substrat solide, tandis que la situation la plus complexe telle que le démouillage d'un film viscoélastique sur un élastomère déformable a suscité beaucoup moins d'attention.

Dans ce chapitre, nous commençons par évoquer les concepts fondamentaux de la physique du démouillage sur une interface liquide-liquide ou liquide-élastomère et du contexte expérimentale et théorique dans lequel s'inscrit notre étude. Nous détaillons ensuite les résultats expérimentaux qui s'inscrivent dans le cadre du démouillage du polystyrène sur un élastomère (polydymethylsiloxane réticulé).

Dans un premier temps, nous étudions l'effet de l'épaisseur du substrat (PDMS) sur le démouillage des films minces nanométriques du polystyrène, afin de trouver une connexion avec les travaux antérieurs effectués sur le rôle du substrat. Ensuite, nous nous concentrons sur l'influence de la déformation du substrat et de son module élastique. C'est deux derniers, nous paraissent jouer un rôle primordial dans le comportement de démouillage du polystyrène sur un élastomère. Nous avons observé à travers la dépression à l'intérieure du trou de démouillage, que le volume de la zone déformée croît avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de PDMS ou la réduction du module élastique. Ceci pourra également augmenter la dissipation viscoélastique de l'énergie capillaire. Cette élasticité peut ralentir la vitesse de démouillage de plusieurs ordres de grandeur. La mise en évidence de la déformation du film PDMS par le démouillage du film PS était réalisée par des images en AFM.

## 2. Travaux antérieurs

Avant d'aborder notre sujet, nous faisons un simple rappel sur les travaux antérieurs, théoriques et expérimentaux sur le démouillage d'une interface liquide-liquide et celui d'un élastomère. Cette mise à jour (des plus importants) est nécessaire et nous permet de mieux comprendre notre système et les paramètres qui peuvent l'influencer.

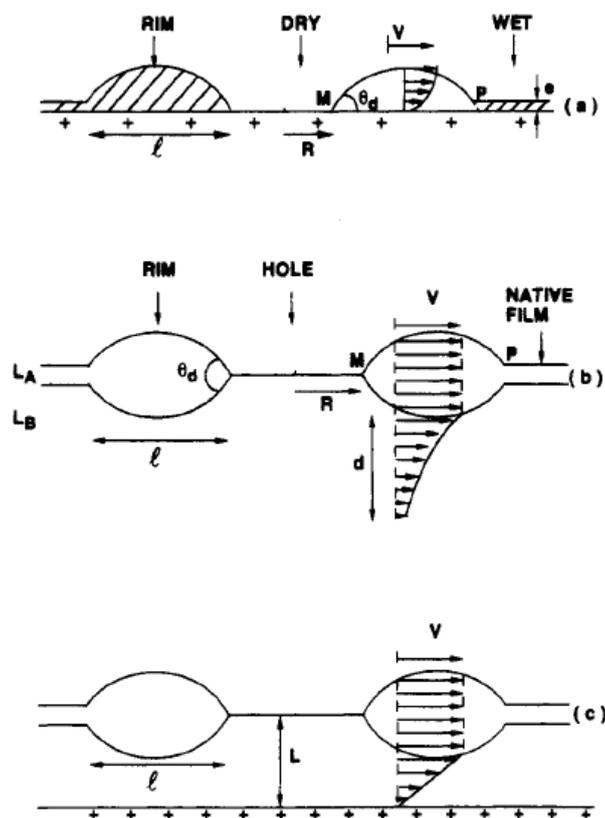
### 2.1. Démouillage sur une interface liquide-liquide

Brochard-Wyart et al. [1] ont présenté une étude théorique détaillée suggérant que le démouillage liquide-liquide devrait montrer une variété de différents régimes dépendant principalement des viscosités relatives des deux liquides, des épaisseurs des couches liquides respectives, et des tensions de surface et interface impliquées.

Un film du liquide A déposé sur un substrat du liquide B est métastable au-dessous d'une certaine épaisseur critique  $e_c$  si le coefficient d'étalement ( $S$ ) est négatif. Des trous apparaissent par nucléation et évoluent par croissance dans le film de A. Pour des films liquide-liquide macroscopiques ( $e > \mu\text{m}$ ), on a décrit plusieurs régimes de démouillage dépendants des viscosités des deux liquides A et B :

- a- si le substrat B est plus visqueux que le liquide A ( $\eta_B > \eta_A / \theta_E$ , avec  $\eta$  et  $\theta_E$  sont respectivement les viscosités des liquides A et B et l'angle de contact à l'équilibre), le substrat se comportera comme un solide et on prévoit deux régimes :
  - i- un régime visqueux où, le frottement en A est dominant,
  - ii- un régime inertiel, si  $\eta_A$  est de l'ordre de  $(\rho_A e |S| \theta_E)^{1/2}$
- b- si le substrat B, est moins visqueux que le liquide A, les écoulements dans A seront de type d'écoulement "bouchon" (plug flows). Ils induisent des

écoulements dans le substrat (pénétration dans le substrat, **Figure V.1** qui montre les différents types d'écoulement selon la nature du substrat), où la dissipation visqueuse devient dominante.



**Figure V.1 :** Croissance des trous dans le film déposé (a) sur un substrat solide, écoulements hydrodynamiques dans le bourrelet mobile (écoulements de Poiseuille) ; (b) sur un substrat liquide épais, écoulements dans le bourrelet (plug flows) et induit des écoulements dans le substrat (longueur de pénétration  $d$ ) ; (c) sur un substrat liquide mince. Source : Brochard-Wyart et al. [1]

Dans ce cas, on prévoit trois régimes :

- i- régime visqueux avec dominance du frottement en B (très semblable au régime visqueux régi par le frottement en A (cas a-i)), mais sans aucune dissipation à la ligne triple. La force de frottement au niveau du bourrelet est simplement  $\eta_B V$ , au lieu de  $\eta_B V / \theta_E$  ( $V$  : Vitesse)

- ii- un régime inertiel, si  $\eta_B$  est petite ( $\eta_B < (\rho_A e |S| \theta_E)^{1/2}$ ) identique au régime inertiel du cas a-ii
- iii- un régime visco-inertiel, intermédiaire entre régimes visqueux et inertiel. Il est contrôlé par la viscosité et l'inertie.

Si le substrat est relativement visqueux ( $\eta_B^2 > \rho_A e |S|$ ), les trous s'ouvriront à une vitesse constante  $V = |S|/\eta_B$ , qui est indépendante à la fois de la viscosité et de l'épaisseur du film de A. Pour le cas opposé,  $\eta_B^2 < \rho_A e |S|$ , on prévoit un régime inertiel  $R(t) < (\rho_A e |S|)^{1/2} t$ , pour un film A ultra-mince et un régime visco-inertiel pour des films plus épais, où  $R(t)$  n'est plus linéaire en fonction du temps ( $R \sim t^{6/7}$ ) et dépend de la viscosité et de la densité du substrat. Dans le cas des substrats minces (mais encore macroscopiques, 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur), on s'attend à un régime de glissement caractérisé par une loi de croissance  $R \sim t^{2/3}$ . Ce cas est très semblable au démouillage d'un polymère fondu enchevêtré déposé sur une surface extrêmement lisse.

Ensuite, Martin et al. [2] ont étudié le démouillage du polydiméthylsiloxane (PDMS) déposé sur un substrat de PDMS fluoré. Après nucléation, la croissance des trous se fait à vitesse constante. La vitesse du démouillage est inversement proportionnelle à la viscosité du substrat et proportionnelle au coefficient d'étalement –  $S$ , avec  $S < 0$ . En variant l'épaisseur du substrat pour une même viscosité, ils ont trouvé que la vitesse de démouillage diminue en fonction de l'épaisseur du substrat. La loi de la vitesse en fonction de l'épaisseur :

$$V = K \frac{|S|}{\eta_B} \left( 1 - \left( \frac{e}{e_c} \right)^2 \right) \ln \left( \frac{L'_H}{e} \right) \quad [\text{V.1}]$$

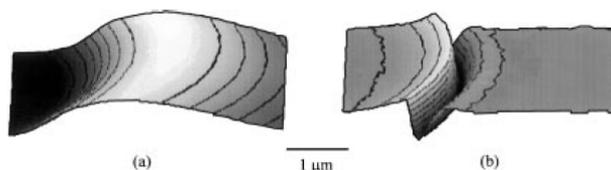
est interprétée par un équilibre entre forces capillaires et forces visqueuses agissant sur un bourrelet presque plat ( $K$  et  $L'_H$  sont des constantes).

Cette démonstration met au point l'importance de la forme particulière de l'interface liquide-liquide autour du trou croissant et prédit que, contrairement à un substrat solide, le bourrelet pénètre dans la couche du liquide inférieure. Cependant, la vérification directe de ce modèle n'a pas été possible, car la formation des images

tridimensionnelles de l'interface liquide-liquide nécessaires pendant le processus de démouillage est expérimentalement difficile.

Plus tard, Lambooy et al. [3] et Qu et al. [4] ont vérifié expérimentalement la fiabilité de la prédiction théorique précédente. Le comportement de démouillage d'un film liquide sur un substrat liquide a été étudié en fonction de la viscosité de substrat, en utilisant deux polymères fortement visqueux comme système modèle. Ils ont présenté une étude systématique du processus de démouillage sur une interface polymère/polymère (polystyrène/poly[méthylméthacrylate]). Ils se basaient sur la variation de la viscosité du substrat tout en changeant la masse moléculaire du substrat polymère. Ils ont constaté que la vitesse de démouillage passe par un minimum en fonction de la viscosité du substrat (la vitesse de démouillage diminue au début avec l'augmentation de la masse moléculaire du substrat ; cependant, pour des substrats de grandes viscosités, on observe une tendance opposée). Ils ont expliqué ce comportement par la concurrence (1) du transport de masse dans le substrat, et (2) de la déformation retardée de l'interface liquide-liquide.

Ils ont mis en évidence la déformation du substrat au cours du démouillage par des imageries en microscope à force atomique (AFM) de l'interface polymère-air et de l'interface polymère-polymère. Ils prenaient les images de la surface libre du film (polystyrène-air) en interrompant le processus de démouillage et en refroidissant rapidement les échantillons à la température ambiante. Ensuite la couche supérieure (le polystyrène) a été enlevée en immergeant les échantillons dans un solvant sélectif "le cyclohexane" pour 90 sec. Après l'avoir séché, la surface de PMMA qui est l'ancienne interface de PS/PMMA était analysée par AFM pour obtenir l'information autour des trous. La **Figure V.2** montre que le bourrelet formé lors du démouillage du PS creuse dans le substrat et entraîne sa déformation.



**Figure V.2 :** Images en AFM du bord d'un trou avant (a) et après (b) élimination de la couche supérieure du PS en utilisant un solvant sélectif ( $M_{w,PS} = 95 \text{ kD}$ ,  $M_{w,PMMA} = 31 \text{ kD}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Source : Lambooy et al. [3]

La forme de l'interface change de manière significative avec la viscosité du substrat, ce qui influence directement la vitesse de démouillage. Malgré qu'ils aient utilisé des films ultraminces nanométriques. Les résultats expérimentaux indiquent une vitesse de démouillage constante proportionnelle à  $\eta_{PMMMA}^{-1}$ . Cette dépendance est en accord avec les prévisions théoriques de Brochard-Wyart et al [1,2].

## 2.2. Démouillage sur un élastomère

Shanahan et Carré [5-13] ont étudié les phénomènes du mouillage et du démouillage d'un liquide sur un élastomère (le cas d'une interface déformable). Ils ont procédé par une démonstration théorique en considérant une flaque de liquide L sur un solide S non mouillant. La flaque est d'un petit rayon R et d'une épaisseur initiale  $e_0$ . Les trois tensions interfaciales sont dénotées  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{LV} = \gamma$ . On supposait la nucléation d'un petit trou de rayon  $r(t)$  au milieu de la flaque qui évolue au cours du temps t. Un régime où  $r(t) \ll R$  est considéré, auquel correspond une vitesse  $U = dr/dt$  relativement petit (prévoyant les effets dus au freinage viscoélastique de la formation de la zone sèche). La force motrice du démouillage par unité de longueur de la ligne triple, f, est donnée par :

$$f = \gamma + \gamma_{SL} - \gamma_{SV} = \gamma(1 - \cos \theta_0) \quad [V.2]$$

Pendant le recul de la ligne triple, le travail effectué par les forces capillaires par unité de longueur de la ligne triple et par unité de temps,  $\dot{F}$ , est :

$$\dot{F} = Uf = U\gamma(1 - \cos \theta_0) \quad [V.3]$$

Ce travail traduit la dissipation visqueuse dans le liquide à la ligne triple, ainsi que la dissipation viscoélastique à l'arête du mouillage, produit par la composante verticale de  $\gamma$ . Le bilan énergétique global, peut être exprimé par :

$$U\gamma(1 - \cos \theta_0) = k\eta U^2 + \frac{\gamma^2 U}{2\pi G \varepsilon} \left( \frac{U}{U_0} \right)^n \quad [V.4]$$

où,  $k\eta U^2$  est la contribution visqueuse ( $\eta$  est la viscosité du liquide) et le deuxième terme à droite, est dû à la dissipation viscoélastique.  $\gamma^2 U / 2\pi G \varepsilon$ , exprime le travail effectué (par unité de longueur de la ligne triple et par unité de temps), "en déformant" et "en étirant" le solide pendant le recul de la ligne triple à une vitesse  $U$ .  $G$  est le module de cisaillement et  $\varepsilon$  est la distance limite près de la ligne triple, au-dessous de laquelle le comportement du solide ne peut plus être considéré comme linéairement élastique (de l'ordre de quelques nanomètres). Le terme entre parenthèses avec son exposant  $n$  (les deux  $U_0$ , une vitesse caractéristique, et  $n$  sont des constantes) représente la fraction du travail effectué qui est dissipé pendant le cycle de contrainte. Selon les résultats obtenus pour le mouillage [5-7], on prévoyait, que le terme de viscosité serait mineur comparé à la contribution viscoélastique, et ainsi, un réarrangement de l'équation [V.4] conduit à :

$$U = \frac{dr(t)}{dt} = U_0 \left[ \frac{2\pi G \varepsilon (1 - \cos \theta_0)}{\gamma} \right]^{1/n} \quad [V.5]$$

Bien que les paramètres  $U_0$  et  $\varepsilon$  changent certainement d'un élastomère à un autre, l'équation [V.5] indique que la vitesse de démouillage augmente quand le module de cisaillement augmente.

Leur démonstration théorique était prouvée (vérifiée) par des résultats expérimentaux. Carré et Shanahan [8,10] ont étudié le démouillage de l'ortho-tricresyl phosphate (o-TCP) sur un élastomère (un PDMS réticulé). Ils ont eu la possibilité de contrôler le module de cisaillement  $G$  qui est relié tout simplement au module de Young par la relation :  $E=3G$ .

Le démouillage s'est fait sur des élastomères de différents modules de cisaillement ( $G= 0.7, 0.22, 0.03$  MPa) ainsi que sur un Téflon PFA considéré comme un substrat rigide dont le module de cisaillement est de l'ordre de 250 GPa [10].

Tout d'abord, on a traité le cas de la dissipation visqueuse. L'équation [V.4] conduit à une vitesse de démouillage donnée par :

$$U = \frac{\gamma(1 - \cos \theta_0)}{k\eta} \quad [V.6]$$

D'après l'équation [V.6], ils ont estimé la vitesse de démouillage de l'o-TCP sur le Téflon PFA de l'ordre de 6 mm/s. Cette valeur est cohérente avec celle mesurée expérimentalement et qui est de l'ordre de 8 mm/s. Pour les élastomères, seule la dissipation visqueuse pourrait mener au même ordre de grandeur pour la vitesse de démouillage. Cependant, la vitesse de démouillage sur les élastomères dépend clairement du module de cisaillement du matériel et est plus lente d'au moins un facteur de 10 (pour l'élastomère le plus dure,  $U = 0.57$  mm/s).

La grande différence entre les vitesses de démouillage sur le Téflon PFA et les élastomères de silicone, et la variation de ces vitesses avec le module de cisaillement indiquent qu'un autre phénomène dissipatif commande la dynamique du démouillage sur le caoutchouc. Ce phénomène dissipatif est susceptible d'être lié à la formation d'une arête à la ligne triple de SLV comme dans le cas de mouillage. Alors, on peut comprendre que c'est la dissipation viscoélastique qui régit la dynamique du démouillage. La vitesse du démouillage est donnée par l'équation [V.5] et dépend du module élastique du substrat.

Long et al. [14] ont modélisé la statique et la dynamique du mouillage des liquides sur les films minces en caoutchouc. Ils ont montré qu'à l'équilibre les forces capillaires déforment les substrats mous, menant aux ondulations de la surface du film élastomère. De telles déformations se propagent quand un liquide se déplace sur un film élastomère. Ceci induit la dissipation qui peut contrôler la dynamique de propagation. La dérivation de l'expression générale de cette dissipation en fonction des propriétés viscoélastiques du substrat permet d'aboutir aux vitesses de propagation pour différents modèles mécaniques de relaxation. En utilisant des données de relaxation mécaniques disponibles, ils ont constaté que ce modèle peut expliquer les observations expérimentales de Carré et Shanahan [5-10], qui ont démontré l'importance des effets du freinage viscoélastique.

On a dérivé une expression générale de la dissipation dans le substrat en fonction du module de relaxation de cisaillement du matériel :

- les échelles de temps pour lesquelles, la relaxation peut être décrite par le modèle de Rouse, on prévoit une dissipation dans le film suivant  $V^2$  ( $V$ , vitesse). Cependant, dans

un caoutchouc avec des chaînes pendantes, dont les effets du temps de relaxation long sont importants, la propagation vers un angle d'équilibre peut être un processus très long.

- en décrivant la relaxation par le modèle de Chasset-Thirion, on a prouvé que la dissipation se fait suivant  $V^{1+m}$ . La valeur de  $m$  dépend du matériel et peut être mesurée indépendamment dans des expériences mécaniques de relaxation. Ces prévisions sont en accord avec les expériences effectuées par Carré et Shanahan.

Brochard-Wyart et al. [15-18] ont effectué des expériences de démouillage d'un film liquide intercalé entre un substrat solide et un élastomère.

Ils ont étudié la dynamique d'établissement d'un contact adhésif lorsque l'on presse une lentille d'élastomère sur un verre à travers un liquide. Le film s'amincit et soudainement démouille. Ce type de démouillage n'obéit pas aux lois classiques du démouillage à l'air. Lorsque le contact croit, le liquide du film s'accumule dans un bourrelet et déforme l'élastomère. La forme du bourrelet n'est pas décrite par la capillarité car il faut inclure l'énergie de déformation de l'élastomère.

Lorsque le drainage a aminci suffisamment le film intercalé, le film se rompt et un trou sec de rayon  $R$  est formé. Lorsque  $R$  est inférieur à une taille critique  $R_c$ , appelée rayon de nucléation, il se referme. En revanche lorsque  $R$  est supérieur à  $R_c$ , le trou s'accroît et le film liquide démouille.

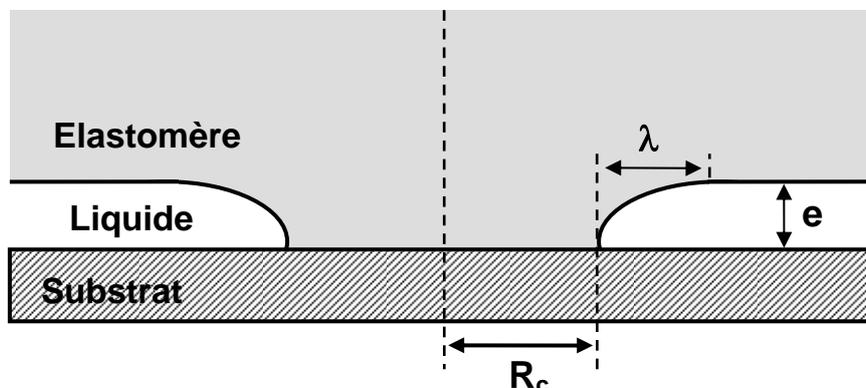
### ***Rayon critique de nucléation***

Pour mieux comprendre le phénomène, on a considéré la situation schématisée par la **Figure V.3**. Un film liquide d'épaisseur  $e$  intercalé entre un massif de caoutchouc (module  $E$ ) et un substrat solide. En prenant comme référence l'état où le film est intact, l'énergie libre  $\Delta F$  de ce système peut s'écrire :

$$\Delta F \approx S\pi R^2 + 2\pi RE \left( \frac{e}{\lambda} \right)^2 \lambda^2 \quad [V.7]$$

Le premier terme correspond à l'énergie de surface gagnée à former une zone sèche de rayon  $R$  ( $S$ , paramètre d'étalement,  $<0$ ), et le deuxième terme représente l'énergie de bord liée à la déformation élastique qu'il faut dépenser pour amener le caoutchouc

en contact avec le substrat ; la déformation typique  $e/\lambda$  s'étend sur une région de taille  $\lambda=e^2/h_0$ .



**Figure V.3 :** Nucléation d'un trou : Lorsque  $R < R_c$ , le trou se referme. Lorsque  $R > R_c$ , le trou, initialement de rayon  $R$ , s'accroît et le film liquide démouille.

Le rayon critique  $R_c$  résulte de la compétition entre un gain d'énergie de surface et un coût élastique. C'est la valeur de  $R$  qui correspond au maximum de  $\Delta F$  :

$$R_c \approx \frac{e^2}{h_0} \quad \text{avec } h_0 = \frac{|S|}{E}, \text{ une longueur élastique} \quad [V.8]$$

Ce résultat montre que les films intercalés sont plus robustes que les films exposés à l'air, pour lesquels  $R_c \sim e$ .

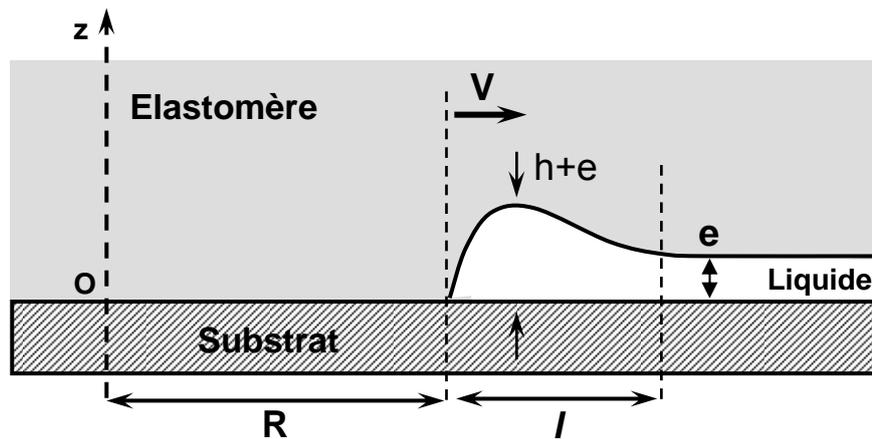
Pour  $e = 1 \mu\text{m}$  et  $h_0 = 10 \text{ nm}$ , on trouve  $R_c$  de l'ordre de 1 mm. On ne pourra donc démouiller que des films sub-microscopiques. La dépendance du rayon critique a été validée par A. Martin. Ce dernier retrouve que pour une taille de défaut  $b$  donnée, le film ne casse que lorsque son épaisseur atteint la valeur critique correspondant à  $e = \sqrt{bh_0}$ .

### **Démouillage élastique : croissance de la zone sèche**

Des expériences de démouillage intercalé ont montré que, pendant le démouillage, le liquide chassé de la zone sèche est collecté dans un bourrelet dont la forme est très

similaire à celle d'une goutte de liquide intercalée (**Figure V.4**). Par ailleurs, la dynamique de croissance du trou observée peut largement être interprétée par le modèle de Brochad-Wyart et de Gennes [19].

Ce modèle hydrodynamique repose sur l'hypothèse que, tant que le caoutchouc a un comportement purement élastique, le gain d'énergie de surface est entièrement dissipé dans le bourrelet du liquide.



**Figure V.4 :** Croissance d'un contact sec élastomère/solide. Le contact a été nucléé en O et croît à la vitesse V. Le liquide qui a été chassé de la zone sèche est collecté dans un bourrelet qu'on modélise par un ruban de section rectangulaire, de largeur l et de hauteur h+e.

En supposant que  $R \gg l$  et  $h+e \gg e$ , la conservation du volume de liquide conduit à la relation :

$$lh \approx eR \tag{V.9}$$

Si le bourrelet a une forme quasi-statique, similaire à celle des gouttes intercalées, sa hauteur et sa largeur vérifient la loi d'échelle suivante :

$$lh_0 \approx h^2 \tag{V.10}$$

Finalement, en supposant que la dissipation dans le caoutchouc est négligeable devant celle du liquide dans le bourrelet, et que le moteur du démouillage est dû au gain d'énergie de surface, on a :

$$-\frac{d}{dt}(SR^2) \approx \eta \left( \frac{V}{h+e} \right)^2 Rl(h+e) \quad [V.11]$$

Ce qui conduit à la relation :

$$|S| = \eta \frac{l}{h+e} V \quad [V.12]$$

En combinant les équations V.9, V.10 et V.12, on trouve :

$$|S| \approx \eta \left( \frac{eR}{h_0^2} \right)^{1/3} V \quad [V.13]$$

en intégrant par rapport au temps, on obtient la loi de croissance du contact :

$$R(t) \approx \left( \frac{|S|}{\eta} t \right)^{3/4} \frac{h_0^{1/2}}{e^{1/4}} \quad [V.14]$$

Maintenant, en remplaçant  $h_0$  par sa valeur, on obtient :

$$R(t) \approx \frac{S^{5/4}}{\eta^{3/4} \cdot e^{1/4} \cdot E^{1/2}} \cdot t^{3/4} \approx kt^{3/4} \quad [V.15]$$

Cette équation montre que plus l'élastomère est mou, plus le démouillage est rapide. Ceci est différent des prédictions de Carré et Shanahan ci-dessus. J. Clain-Burckebuchler [20] a donné une explication physique à ce comportement : si  $E$  est petit,  $h_0$  est grand et le bourrelet est moins écrasé ; la dissipation visqueuse diminue considérablement, ce qui accélère le mouvement. Elle a prouvé ainsi cette théorie expérimentalement en traçant le pré-facteur  $k$  en fonction de  $E$ .

Elle a trouvé que le démouillage est plus rapide pour les mélanges mous et l'accord avec la théorie est assez satisfaisant compte tenu de la faible amplitude des variations des modules élastiques testés.

Dans ce qui précède, nous avons résumé travaux théoriques et expérimentaux les plus importants effectués sur le démouillage liquide-liquide, ainsi que le démouillage liquide-élastomère. Pour ce dernier type de démouillage, nous avons vu une certaine différence entre la théorie de Carré et Shanahan [5-13] et celle de Brochard-Wyart et al. [15-18] due aux différentes configurations étudiées.

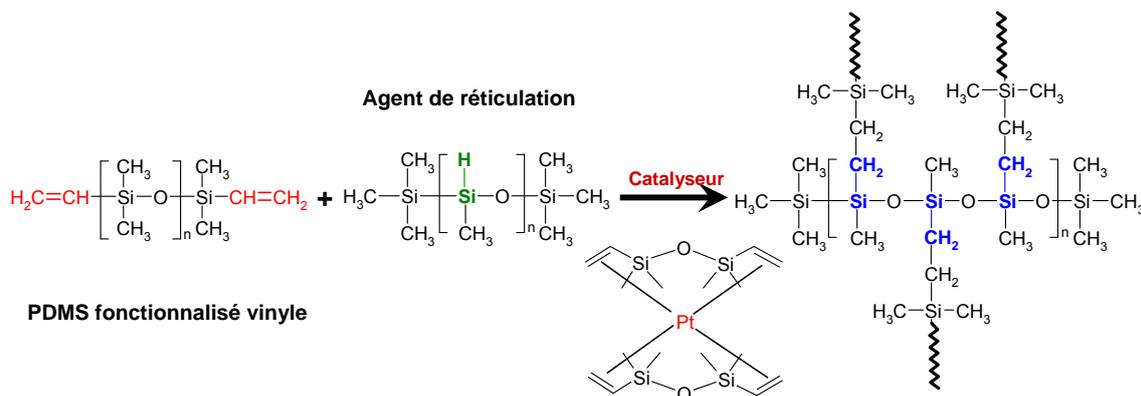
Dans la suite, nous allons étudier la dynamique du démouillage d'un polymère viscoélastique, le polystyrène (PS), sur un élastomère déformable : le polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulé.

### **3. Partie expérimentale**

#### **3.1. Préparation des films PDMS réticulés**

Le PDMS utilisé est le *Sylgard 184*™ (Dow Corning), qui se compose de deux parties : (1) une base liquide (à fonctionnalité vinyle) et (2) un agent de réticulation (mélange d'un complexe de Pt et d'un copolymère méthylhydrosilane / diméthylsilane). La polymérisation commence dès que l'on mélange les deux composés. Le mélange réticule via une réaction d'hydrosilylation (**Figure V.5**) entre les groupes vinyliques ( $\text{Si-CH=CH}_2$ ) et les groupes hydrosilanes ( $\text{Si-H}$ ), et ce d'autant plus vite que la température est élevée. Les réactions des chaînes multiples sur un agent de réticulation conduisent à une réticulation tridimensionnelle sans formation de sous-produits. Le changement du rapport base/agent de réticulation modifie les propriétés élastiques de l'élastomère réticulé. Les films réticulés de PDMS ont été obtenus par étalement sur une tournette (spin-coating) à une vitesse de 2000 t/min pendant 30s à

partir d'une solution du mélange base/réticulant (dans un rapport 10 :1 en masse) dans de l'heptane sur un wafer de silicium préalablement traitée sous UV-Ozone. La réaction de réticulation se produit dans un four à 150°C et pendant 1 heure. Ensuite, le film de polystyrène d'épaisseur déterminée, est déposé par étalement sur une tournette d'une solution de PS dans du toluène.



**Figure V.5 : Représentation schématique de la réaction de réticulation par hydrosilylation**

### 3.2. Démouillage des films de polystyrène

Dans un premier temps, des films de PS de grande masse molaire ( $M_w \sim 1000$  kg/mole) de 55 nm d'épaisseur ont été employés afin d'avoir une durée de démouillage assez longue d'une part et un bon contraste optique d'autre part. Cette durée nous permet de poursuivre les régimes de démouillage en temps réel et surtout l'évolution de la vitesse de démouillage. Le film est démouillé à une température supérieure à la  $T_g$  du PS.

Nos essais de démouillage ont été effectués de 130 °C à 180 °C. Le dispositif décrit dans le **paragraphe II.3.c** nous permet de suivre in-situ le démouillage d'un film liquide en regardant l'ouverture d'un trou spontanément dans le film. Les grandeurs qui nous intéressent sont la largeur du bourrelet et la vitesse de démouillage du film liée à la dissipation d'énergie à l'interface, dans le film de PS et dans l'élastomère en variant l'épaisseur de l'élastomère et son module élastique.

D'autre part, la croissance des trous est suivie par AFM (D 3000 et multimode) afin d'avoir des informations sur la profondeur et le diamètre du trou, la hauteur et la largeur du bourrelet.

## **4. Résultats et discussions**

Dans cette partie, nous allons décrire les principaux résultats obtenus ainsi que les interprétations associées aux diverses observations expérimentales.

### **4.1. Influence de l'épaisseur du film PDMS réticulé**

Pour cette étude nous avons préparé des films de PDMS réticulés de différentes épaisseurs :

- une monocouche adsorbée de 10 nm (PDMS 139 kg/mole), a été préparée suivant le mode opératoire décrit dans le paragraphe II.3.b
- les réseaux réticulés sont réalisés suivant le mode opératoire décrite ci-dessus (paragraphe V.3.1). Les différentes épaisseurs sont obtenues en ajustant la concentration du mélange base/réticulant dans l'heptane (rapport base/réticulant = 10/1 en masse; 1heure de recuit à 150 °C sous vide). Elles sont respectivement : 90 nm, 197 nm, 360 nm, 675 nm et ~1,5 µm. Les épaisseurs ont été mesurées par ellipsométrie.

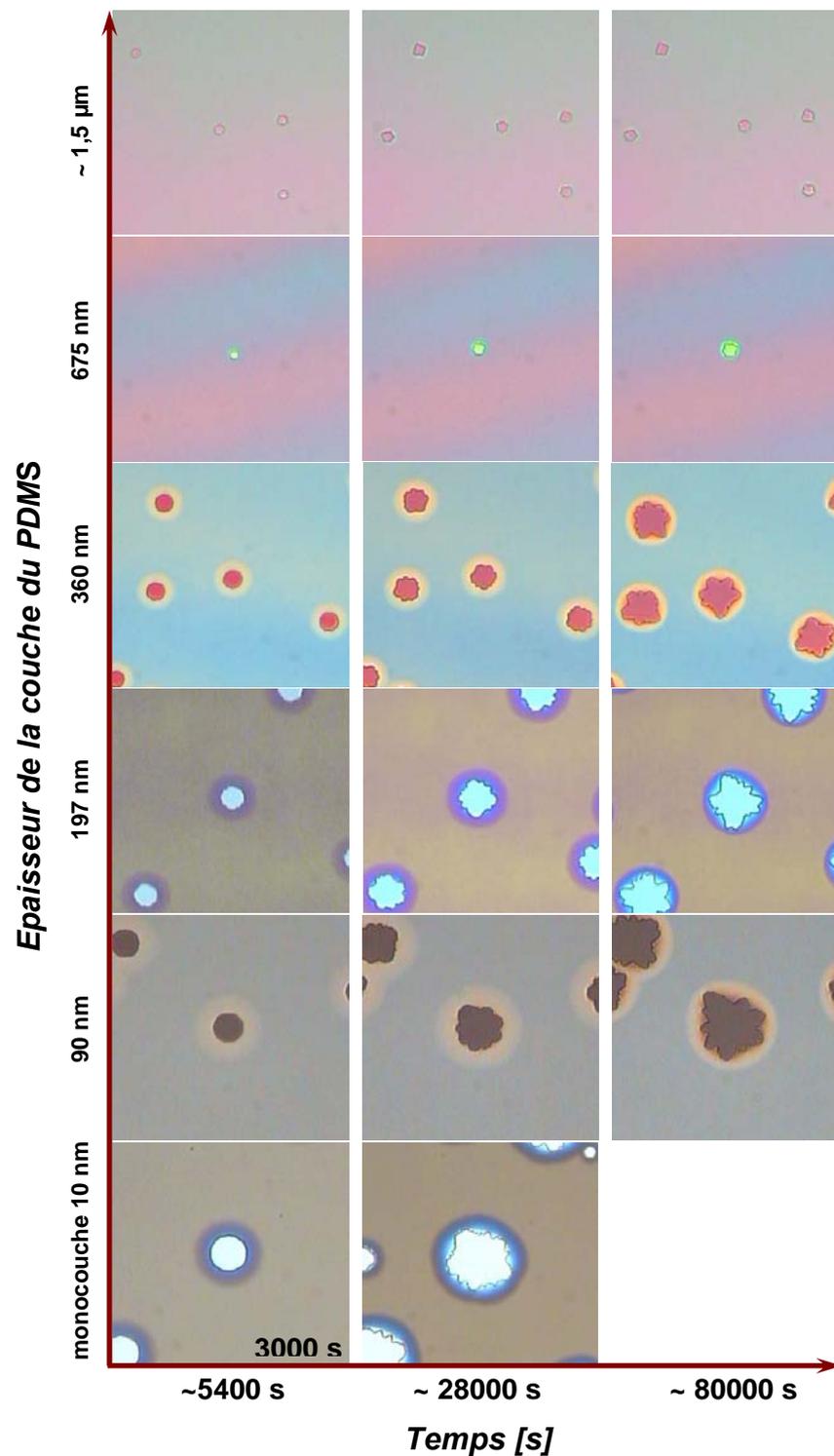
Le démouillage du PS (1000 kg/mole; h ~ 55 nm) est effectué à une température de 130 °C sous atmosphère inerte (azote). La **Figure V.6** montre des micrographies optiques illustrant la croissance des trous lors du démouillage du PS sur les réseaux de PDMS de différentes épaisseurs. Sur la **Figure V.7**, nous avons

également les évolutions de la largeur du bourrelet (A), du diamètre du trou (B) au cours du temps et en fonction de l'épaisseur de la sous-couche PDMS. La vitesse du démouillage au cours du temps ainsi que la variation de la vitesse initiale (maximale),  $V_M$ , avec l'épaisseur du substrat sont présentées sur la **Figure V.8**

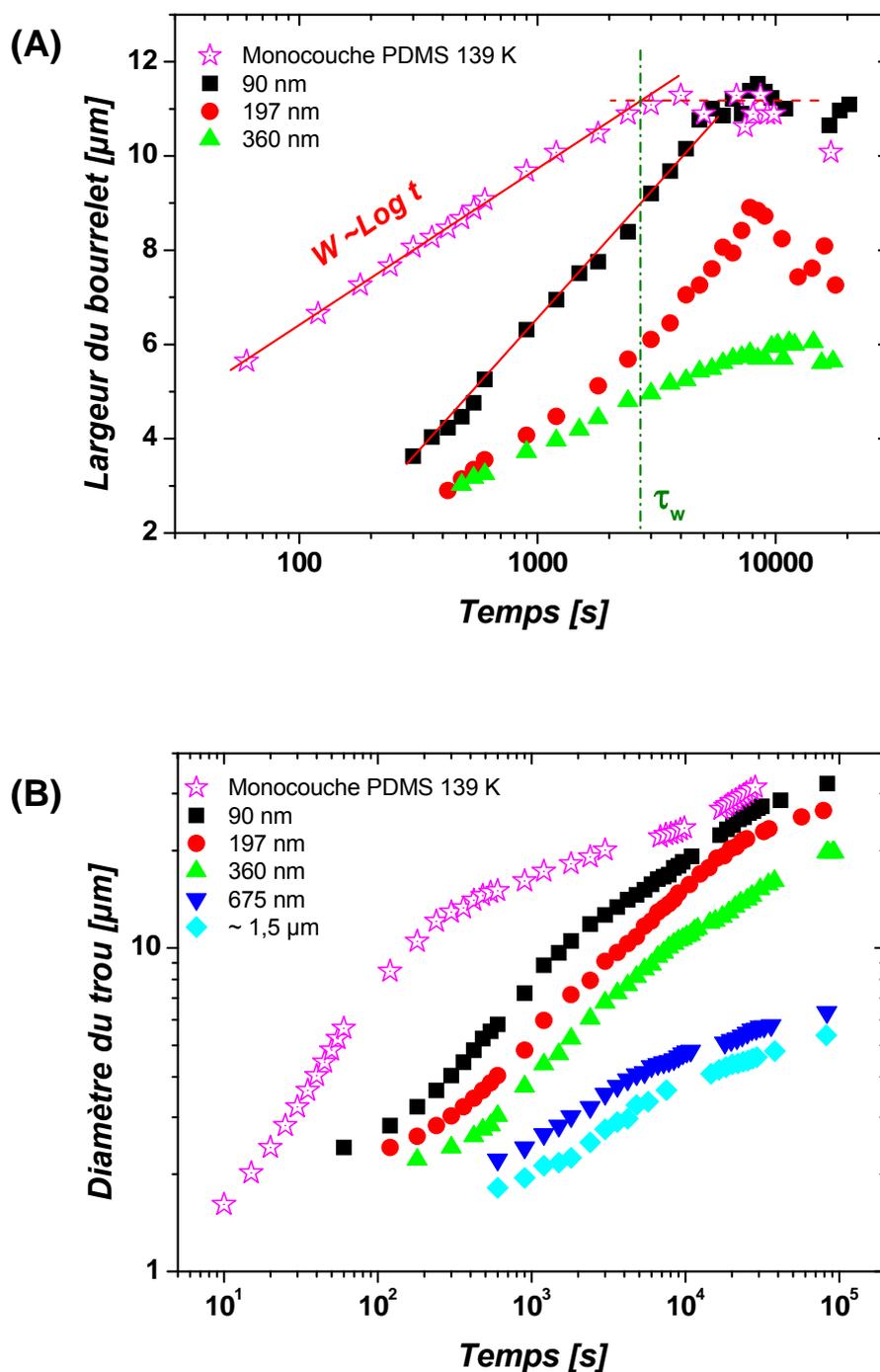
En comparant l'évolution de la largeur du bourrelet,  $W$ , pour une monocouche de PDMS adsorbé avec les élastomères, on remarque que l'ensemble des expériences présentent le même comportement (pour des épaisseurs du substrat "élastomère" supérieures à 400 nm, la détermination du  $W$  est difficile, vue la faiblesse du contraste et la largeur relativement très petite). La largeur du bourrelet (**Figure V.7A**) croît initialement en fonction du logarithme du temps ( $W \sim \text{Log } t$ ) jusqu'à atteindre un plateau. La valeur de  $\tau_w$  est également affectée par l'épaisseur du substrat, celle-ci augmente légèrement avec l'épaisseur. La croissance du diamètre,  $d$ , des trous (**Figure V.7B**) suit également le même comportement logarithmique.  $d$  augmente en fonction du temps et diminue avec l'épaisseur du PDMS réticulé.

La dynamique du démouillage (**Figure V.8A**) est qualitativement identique et indépendante de l'épaisseur de la couche de PDMS (monocouche et réseaux) :

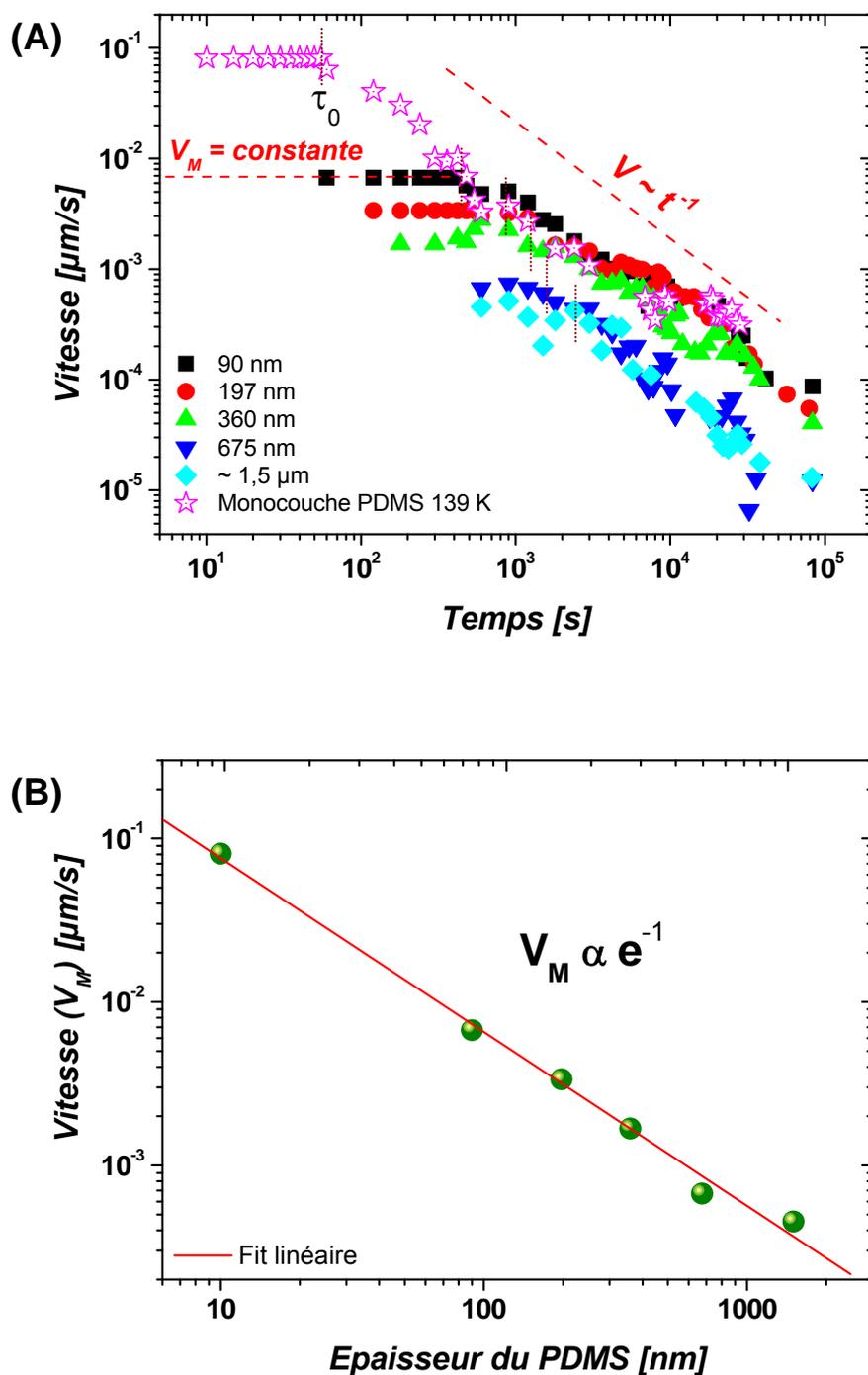
- une vitesse maximale initiale,  $V_M$  (vitesse constante jusqu'au temps  $\tau_0$ ), diminue suivant  $e^{-1}$  (**Figure V.8B**),  $e$  étant l'épaisseur du réseau de PDMS.
- durant l'intervalle de temps de  $\tau_0$  à  $10^5$  s, la vitesse de démouillage diminue suivant une loi de puissance en fonction du temps ( $V \sim t^{-1}$ ). Pour les substrats d'épaisseurs inférieures à  $\sim 500$  nm, après  $\tau_0$ , nous avons la même valeur de vitesse (pour un temps donné). Cependant, pour les substrats les plus épais ( $\sim 675$  nm et  $1,5 \mu\text{m}$ ), les valeurs des vitesses sont déplacées vers le bas (vitesses plus faibles à un temps donné) par rapport aux autres films PDMS réticulés moins épais, tout en conservant la même pente -1 en échelle log-log.



**Figure V.6:** Micrographies optiques illustrant la croissance des trous lors du démouillage du PS (1000 kg/mole;  $h \sim 55$  nm) à 130 °C sur du PDMS réticulé (base/réticulant = 10/1 en masse) de différentes épaisseurs respectivement : monocouche de 10 nm, 90 nm, 197 nm, 360 nm, 675 nm et 1,5  $\mu\text{m}$ . Dimensions des images : 121x121  $\mu\text{m}^2$ .



**Figure V.7 :** Démouillage du PS (1000 kg/mole;  $h \sim 55$  nm) à 130 °C sur du PDMS réticulé de différentes épaisseurs, respectivement monocouche de 10 nm, 90 nm, 197 nm, 360 nm, 675 nm et  $\sim 1,5$   $\mu\text{m}$ . Evolutions de la largeur du bourrelet (A) et du diamètre du trou (B) au cours du temps.



**Figure V.8 :** Démouillage du PS (1000 kg/mole;  $h \sim 55 \text{ nm}$ ) à  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  sur du PDMS réticulé de différentes épaisseurs, respectivement monocouche de 10 nm, 90 nm, 197 nm, 360 nm, 675 nm et  $\sim 1,5 \mu\text{m}$ . Evolutions : (A) de la vitesse de démouillage au cours du temps (la vitesse initiale ( $V_M$ ) ainsi que le temps  $\tau_0$  sont indiqués) et (B) de la vitesse initiale ( $V_M$ ) en fonction de l'épaisseur de la couche PDMS.

Pour comprendre l'origine de ces comportements, et de la diminution de  $V_M$  sur les élastomères, nous décrivons les résultats précédents effectués sur des monocouches de PDMS adsorbées de différentes épaisseurs [21]. Les différentes épaisseurs ont été obtenues en augmentant la masse molaire du PDMS adsorbé, ainsi que la température de recuit ou la durée de recuit pour une même masse molaire. On a pu clairement observer, que les courbes de ( $V$ ,  $W$  et  $d$ ) en fonction du temps sont qualitativement semblables mais différent de manière significative par la vitesse initiale de démouillage (les valeurs du diamètre des trous, augmentent beaucoup plus rapidement pour les monocouches plus épaisses de PDMS) ainsi que la valeur maximale de la largeur du bourrelet ( $W_{max}$ ). Ces observations s'opposent aux résultats de démouillage sur les élastomères.

En principe l'augmentation de  $W_{max}$  peut être due à différents facteurs. Selon la théorie de Vilmin et Raphaël [22], la largeur du bourrelet est contrôlée par les forces motrices du démouillage (les forces capillaires et les contraintes résiduelles dans le film), et le frottement à l'interface entre la couche de PDMS et le film de PS.

Le concept de la friction non-linéaire a été retenu pour des résultats précédents sur le même système. Il s'agit d'une force de frottement par unité de surface qui varie non-linéairement en fonction de la vitesse. Cette force est employée pour des vitesses  $v$  plus élevées qu'une certaine vitesse  $v_\alpha$  et elle est caractérisée par l'exposant de frottement  $\alpha$

$$f_r = \xi v_\alpha \left( \frac{v}{v_\alpha} \right)^{1-\alpha} \quad [V.16]$$

La dissipation de l'énergie à l'interface film/substrat peut être liée à un coefficient de frottement effectif entre le film et le substrat qui tient compte d'une dépendance non-linéaire de vitesse de la force de frottement [23].

Théoriquement, en tenant compte de l'équation [V.16], la largeur maximale du bourrelet est prévue pour être [23]:

$$\Delta_m \cong \Delta_{\alpha 1} \left( 1 + \frac{h_0 \sigma_0}{|S|} \right)^{\alpha/(2-\alpha)} \quad [V.17]$$

avec 
$$\Delta_{\alpha 1} = \left[ \frac{2-\alpha}{2} \left( \frac{V_1}{v_\alpha} \right)^\alpha \right]^{1/(2-\alpha)} \quad [V.18]$$

et 
$$V_1 = \frac{|S|}{(\eta_1 h_0 \xi)^{1/2}} \quad [V.19]$$

$h_0$  est l'épaisseur du film de PS,  $\sigma_0$  représente les contraintes résiduelles dans le film de PS,  $|S|$  est la valeur absolue du paramètre d'étalement,  $\zeta$  est un coefficient de frottement et  $\eta_1$  est la viscosité du film de PS. Les valeurs de  $\sigma_0$ ,  $\eta_1$  et  $h_0$  sont supposées constantes (PS de même masse molaire, même épaisseur et même température de démouillage) ainsi que la valeur de la tension de surface du PDMS ne change pas de manière significative avec la masse moléculaire et l'épaisseur de la couche de PDMS (conformément aux expériences précédentes [24]). Par conséquent, seulement les changements du coefficient de frottement  $\zeta$  et/ou de l'exposant de frottement  $\alpha$  peuvent causer des variations dans  $\Delta_m$ . Or  $W_{max}$  augmente avec l'épaisseur de la couche de PDMS, une telle augmentation peut être expliquée par une diminution de la dépendance de vitesse de la force de frottement agissant à l'interface PDMS/PS au cours du démouillage. D'autre part, selon les prévisions théoriques, une diminution de  $\alpha$  cause une diminution de la vitesse initiale de démouillage. Basé sur les équations [V.15]–[V.18] une augmentation de  $W_{max}$  d'un facteur de 2 peut être facilement réalisé par une petite augmentation de  $\alpha$ . Donc, un coefficient de friction effectif a été défini  $\zeta_{eff}(v)$ , valide pour des vitesses  $v$  supérieures à  $v_\alpha$  :

$$\zeta_{eff}(v) = \zeta \left( \frac{v_\alpha}{v} \right)^\alpha \quad [V.20]$$

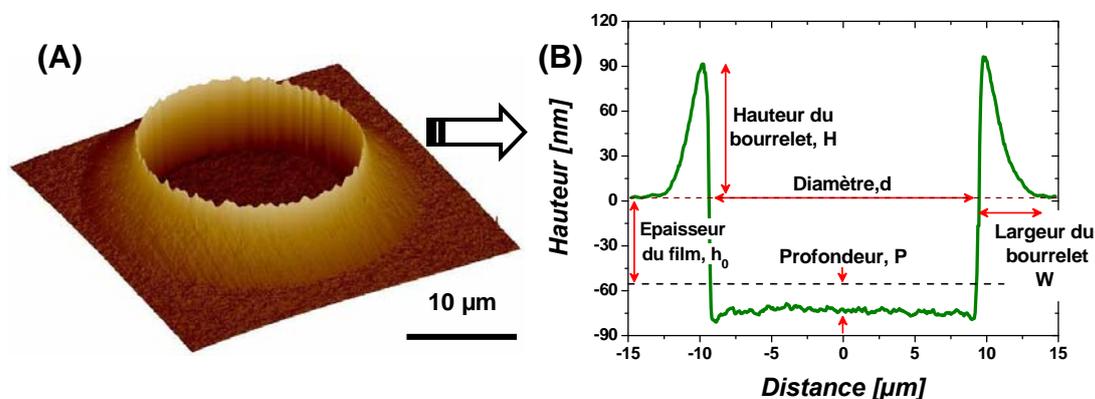
$\zeta_{eff}(v)$  est une fonction décroissante de la vitesse de démouillage. Une longueur de glissement  $b$ , dépendant de la vitesse  $v$ , a été définie par:

$$b(v) = \frac{\eta_1}{\zeta_{eff}(v)} \quad [V.21]$$

Les équations [V.16]-[V.21] nous permettent d'interpréter une augmentation de  $W_{\max}$  par une diminution du coefficient effectif de friction, qui est équivalent à une augmentation de  $b(\nu)$ . Par conséquent, les films les plus épais de PDMS sont davantage plus "glissants".

Pour le démouillage du PS sur les élastomères de grandes épaisseurs, nous arrivons expérimentalement à des conclusions qui s'opposent à la démonstration ci-dessus. Donc, d'autres paramètres doivent être tenus en compte tel que son module élastique ou plus précisément son aptitude à se déformer d'une façon élastique vis-à-vis d'une contrainte extérieure.

La dissipation visqueuse dans le cas d'un réseau réticulé ne doit pas jouer un rôle majoritaire dans le freinage du démouillage (dans le cas du démouillage sur un élastomère), selon les conclusions de Carré et Shanahan [5-7]. Par contre, la déformation élastique du substrat joue un rôle sur le démouillage des films minces du polymère, tout en ralentissant la vitesse de démouillage. On peut s'imaginer ainsi que les forces capillaires seront complètement balancées par la dissipation viscoélastique.



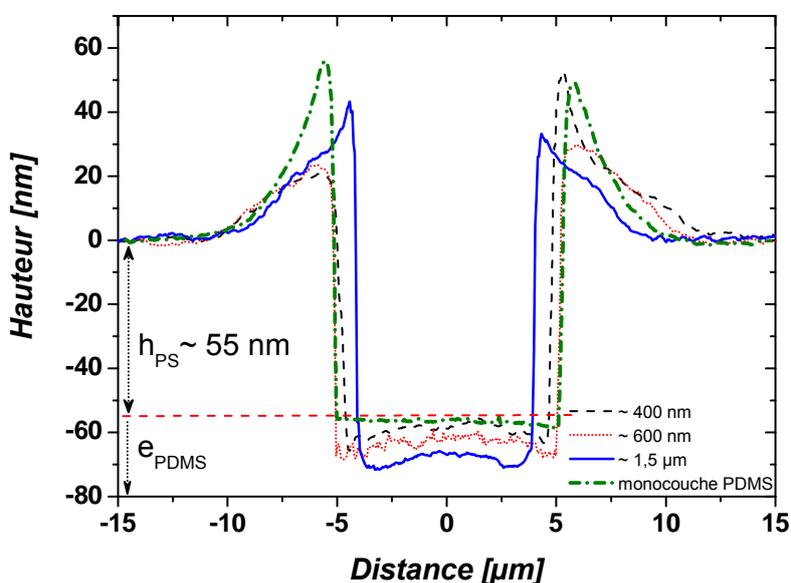
**Figure V.9 :** *A) Morphologie du bourrelet observée par AFM, créée par démouillage à 130 °C d'un film de PS ( $M_w = 5000 \text{ kg/mol}$ ) de 55 nm d'épaisseur après  $3 \times 10^5 \text{ s}$ . (B) Profil d'une section illustrant les grandeurs mesurées.*

Cette déformation élastique est également une fonction de la grandeur de la zone déformée. En changeant systématiquement l'épaisseur de la couche de PDMS entre 10 nm et  $\sim 1,5 \mu\text{m}$ , nous pouvons observer la transition entre un régime purement dominé par les frottements (sans aucune contribution significative de la déformation de

la couche de PDMS, correspondant à des épaisseurs du PDMS de moins de 300 nm), à un régime où la dissipation viscoélastique du PDMS devient dominante (correspondant à des épaisseurs de PDMS supérieures à ~400 nm).

La mise en évidence de l'existence de cette déformation et de sa dépendance en épaisseur du PDMS est possible par AFM. Des images topographiques (tapping mode) (**Figure V.9**) ont permis de mesurer les profondeurs des trous pour des films de polystyrène d'épaisseurs identiques tout en les comparant avec celles des trous formés sur un substrat presque rigide (monocouche PDMS).

La **Figure V.10** montre que pour des films de PS d'épaisseurs 55 nm démouillés à 150 °C pendant 10 min, on observe des trous dont les profondeurs sont plus élevées (sur le PDMS réticulé) que celles d'un film démouillé sur un substrat rigide (monocouche de PDMS). Cette dépression augmente avec l'épaisseur du PDMS (**Figure V.10**). Ceci explique le ralentissement du phénomène de démouillage sur les substrats les plus épais.



**Figure V.10 :** Profils des trous obtenus par AFM pour les différentes épaisseurs du substrat (400 nm, 600 nm et ~1,5μm) ainsi que pour une monocouche de PDMS. Les films de PS 1000 kg/mole de 55 nm d'épaisseurs sont chauffés à 150 °C pendant ~10 min.

## 4.2. Dynamique du démouillage sur l'élastomère

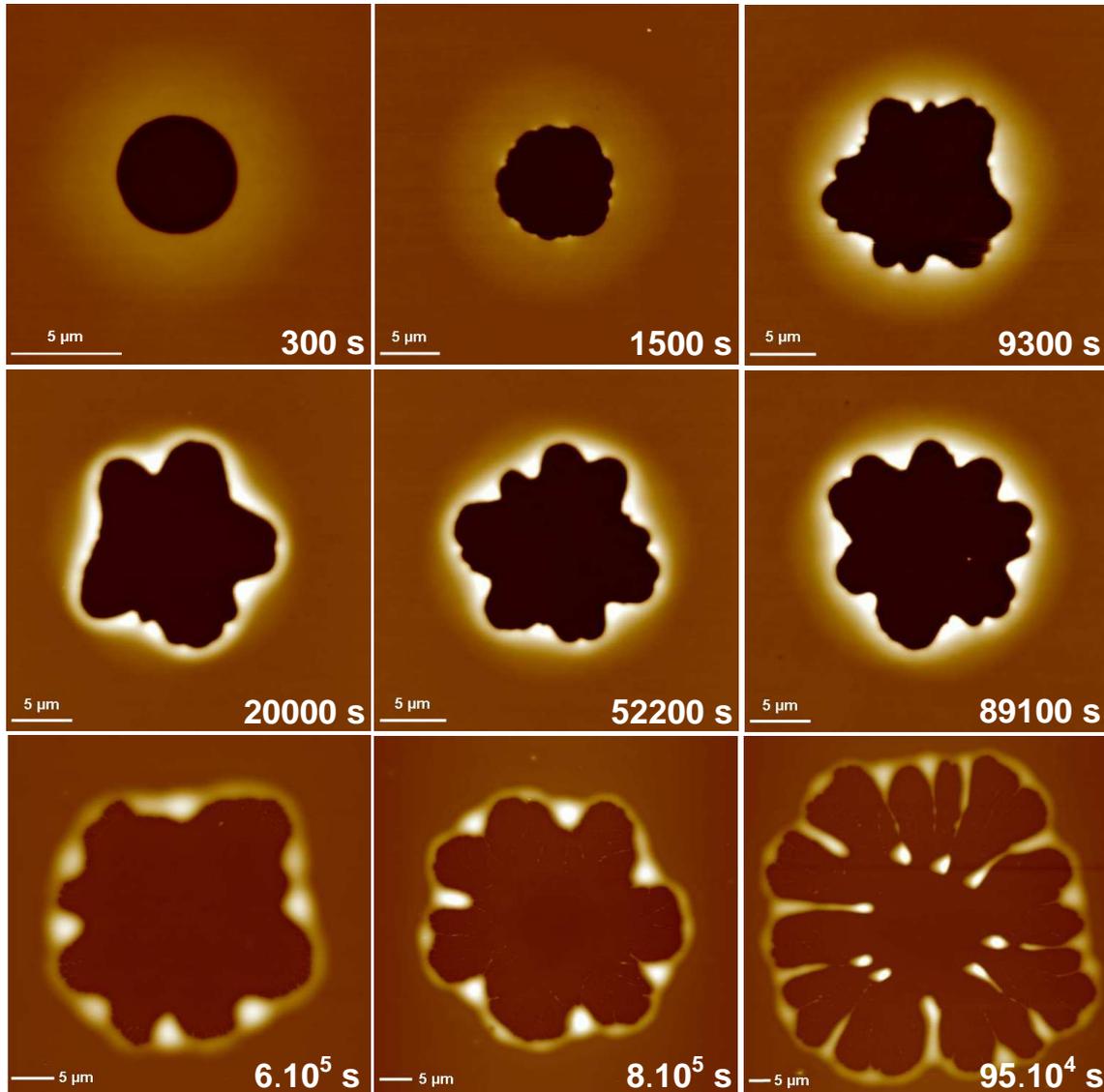
Dans cette partie, deux films de PS 1000 kg/mole et du PS 5000 kg/mole de 55 nm d'épaisseur chacun, ont été préparés sur un élastomère de  $380 \pm 20$  nm. Les films sont découpés en plusieurs morceaux tout en s'assurant qu'ils ont toutes la même couleur d'interférence, c'est-à-dire une même épaisseur.

Ensuite les films sont portés à 140 °C (PS 1000 kg/mole) et 130 °C (PS 5000 kg/mole) pour différentes durées. Les échantillons (pour différentes temps de démouillage) sont analysés par AFM en tapping mode. Les paramètres tels que la profondeur de la dépression,  $P$ , la hauteur,  $H$ , et le diamètre,  $d$ , du trou, ainsi que la largeur du bourrelet,  $W$ , sont mesurés en fonction du temps de démouillage (voir [Figure V.9](#)). L'évolution temporelle des trous au cours du démouillage du PS (1000 kg/mole; 55 nm) à 140 °C est illustrée sur la [Figure V.11](#). On observe la croissance des trous circulaires suivit par une instabilité du bourrelet qui conduit à la formation des doigts après une très longue durée de démouillage ( $\sim 6 \times 10^5$  s). Les doigts se rétrécissent, le démouillage continue, des gouttelettes de PS se forment au bout des doigts. Le trou en phase final (plus que  $8 \times 10^5$  s) ressemble à une "fleur".

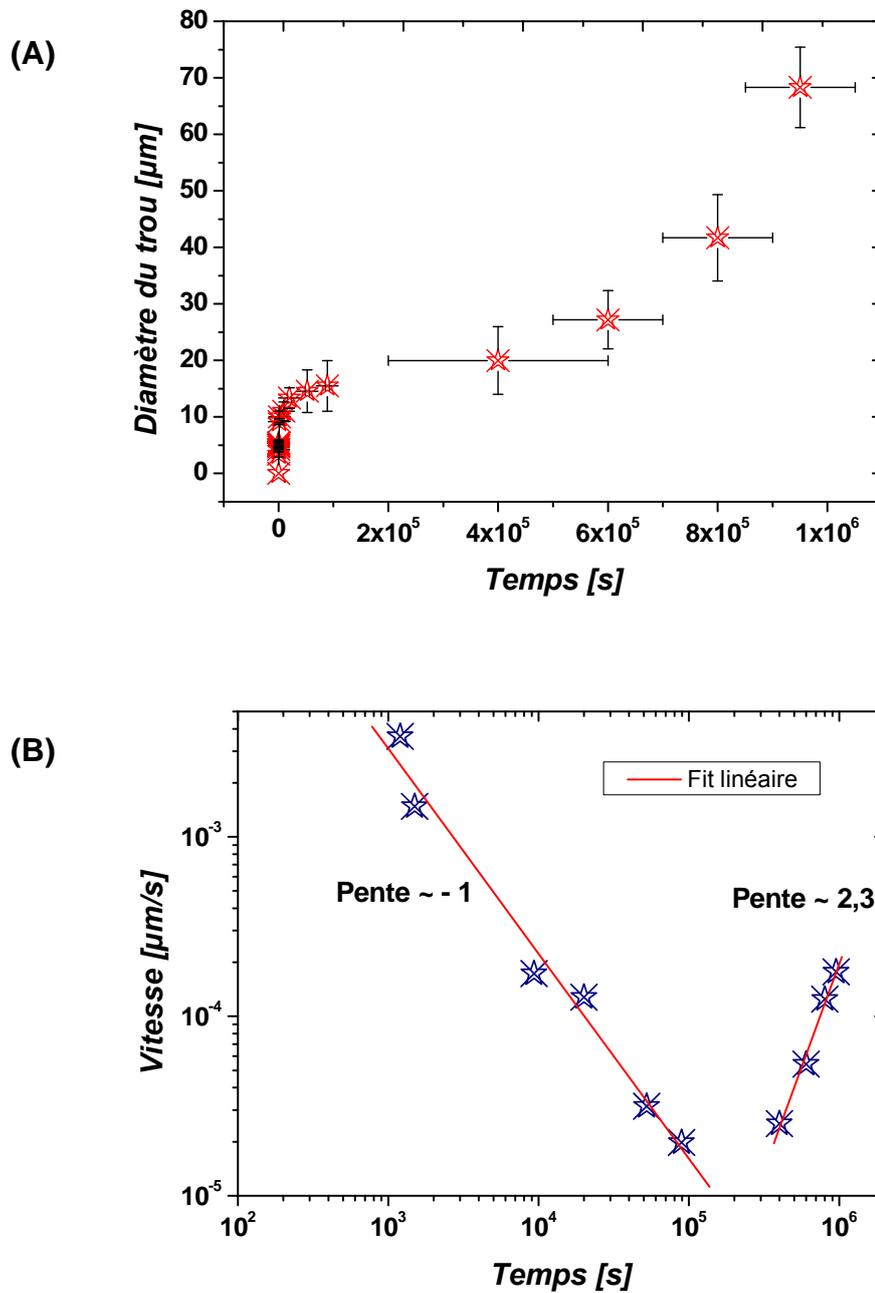
Les évolutions du diamètre du trou et de la vitesse du démouillage au cours du temps ([Figure V.12](#)) montrent la présence de deux principaux régimes de démouillage (dans le cas où on a une instabilité du bourrelet, une valeur moyenne du diamètre du trou est mesurée) :

- entre 0 et  $2 \times 10^5$  s, une diminution rapide de la vitesse de démouillage suivant  $V \sim t^{-1}$  accompagne l'ouverture d'un trou circulaire. Ce qui correspond au régime viscoélastique en présence des contraintes résiduelles. Ce régime montre une forte analogie avec le démouillage des films viscoélastiques sur un substrat glissant
- un deuxième régime au delà de  $2 \times 10^5$  s, la vitesse augmente rapidement. Ce régime correspond à la formation des doigts et ensuite des gouttes. Le mécanisme de formation des doigts et finalement des trous "fleur" met en jeu un rôle prépondérant de la dépression de l'élastomère et des propriétés viscoélastiques des polymères en question (PS et PDMS réticulé).

Comment peut-on comprendre l'existence de ces régimes de démouillage et comment le substrat peut-il contrôler la dynamique de démouillage ?



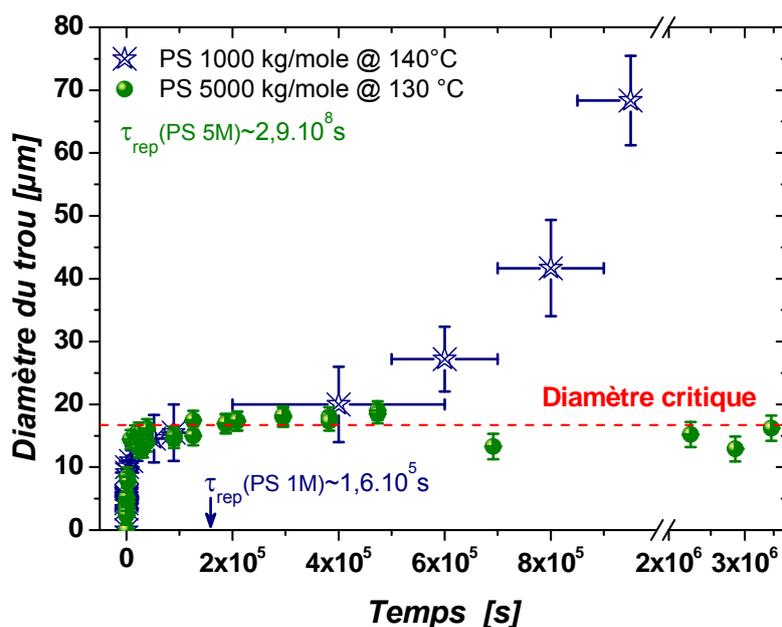
**Figure V.11:** Micrographies en AFM illustrant la croissance des trous lors du démouillage du PS (1000 kg/mole;  $h \sim 55$  nm) à 140 °C sur du PDMS réticulé (base/réticulant = 10/1 en masse) de  $\sim 400$  nm d'épaisseur. Les images sont issues de différents échantillons ayant tous les mêmes caractéristiques approximativement.



**Figure V.12** : Evolution de la distance démouillée et de la vitesse de démouillage en fonction du temps. PS (1000 kg/mole;  $h \sim 55$  nm) à 140 °C sur de PDMS réticulé (base/réticulant = 10/1 en masse)

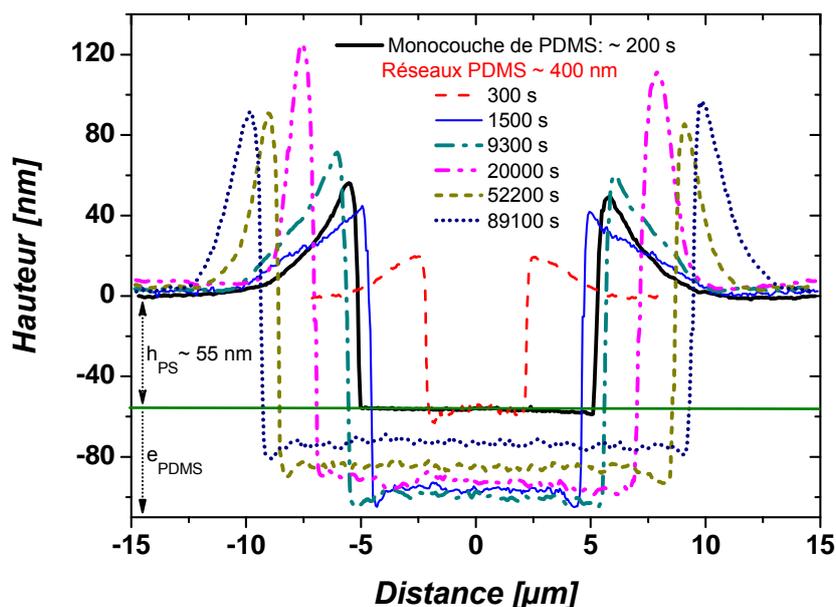
### 4.3. Rôle de la dépression du substrat

Sur la **Figure V.13**, nous avons les évolutions temporelles du diamètre du trou dans un film de PS de 55 nm d'épaisseur pour deux masses molaires (1000 kg/mole à 140 °C et 5000 kg/mole à 130 °C) sur un réseau de PDMS de ~ 400 nm. Le diamètre croît rapidement jusqu'à une valeur critique de 17  $\mu\text{m}$  environ pour les deux masses molaires. C'est après une longue durée  $\sim 4 \times 10^5$  s (plus longue que le  $\tau_{\text{rep}}$ (PS 1000 kg/mole)  $\sim 1,6 \times 10^5$  s à 140°C) que le diamètre recommence à évoluer. Cependant, pour le PS de 5000 kg/mole, le  $\tau_{\text{rep}}$  ( $\sim 2,9 \times 10^8$  s à 130°C) n'est toujours pas atteint et le diamètre des trous reste presque inchangé.



**Figure V.13 :** Evolutions temporelles du diamètre des trous dans un film de PS de 55 nm d'épaisseur pour deux masses molaires (1000 kg/mole à 140 °C et 5000 kg/mole à 130 °C) sur un réseau de PDMS de ~ 400 nm. Les temps de reptation ainsi que le diamètre critique sont indiqués. Chaque point vient d'un échantillon indépendant analysé par AFM

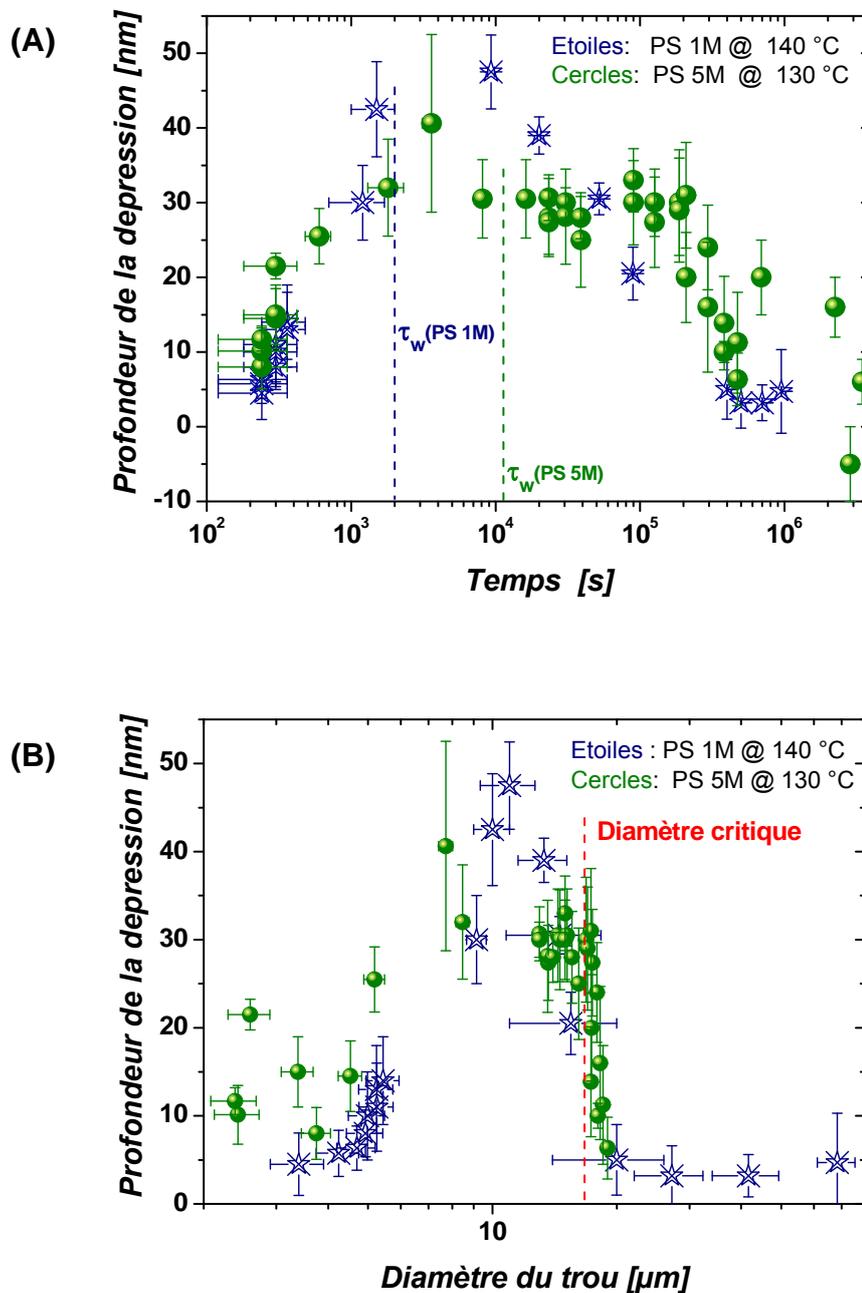
Les profils des trous (PS, 1000 kg/mole; 55 nm d'épaisseur ;  $T_d = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ ) obtenus par AFM pour différents temps de démouillage sur un élastomère ( $\sim 400 \text{ nm}$ ), ainsi que sur une monocouche de PDMS sont présentés sur la **Figure V.14**. La profondeur de la dépression du substrat (élastomère) augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur maximale, puis elle décroît.



**Figure V.14 :** Profils des trous obtenus par AFM pour différents temps de démouillage sur un élastomère ( $\sim 400 \text{ nm}$ ), ainsi que sur une monocouche de PDMS. Les films de PS (1000 kg/mole) d'épaisseur 55 nm sont chauffés à  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Chaque expérience ainsi que chaque trace vient d'un échantillon indépendant analysé par AFM.

Les expériences systématiques en AFM, nous permettent de tracer les évolutions de la profondeur de la dépression en fonction du temps et du diamètre du trou. Les courbes obtenues sont présentées sur la **Figure V.15**.

La formation de cette dépression est due aux forces motrices (la force capillaire et les contraintes résiduelles) de démouillage du film de PS, qui se comporte comme un élastique pour  $t < \tau_{rep}$ , et à la présence d'un substrat déformable : PDMS réticulé. Durant un temps inférieur au temps de relaxation des contraintes résiduelles (présentes dans le film de PS et qui sont dues à la méthode utilisée pour le dépôt des films : spin-coating),  $\tau_w$ , la profondeur de la dépression augmente rapidement.

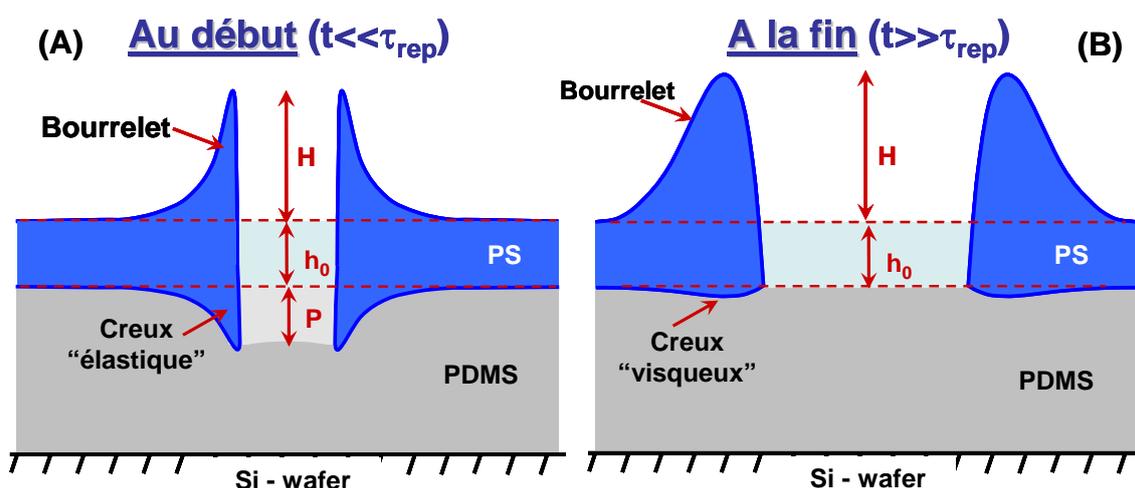


**Figure V.15 :** (A) Les évolutions de la profondeur de la dépression en fonction du temps. Les lignes pointillées correspondent aux temps de relaxation,  $\tau_w$ , des contraintes résiduelles déterminés à partir de l'évolution de la largeur du bourrelet (voir Figure V.7A). (B) Les évolutions de la profondeur de la dépression en fonction du diamètre du trou. Les étoiles correspondent au démouillage du PS (1000 kg/mole; 55 nm) à 140 °C. Les cercles correspondent au démouillage du PS (5000 kg/mole; 55 nm) à 130 °C. L'épaisseur du film PDMS est environ 400 nm ; le rapport base/agent de réticulation est 10/1 en masse.

La profondeur maximale de la dépression est atteinte autour du  $\tau_w$  (**Figure V.15A**), ainsi que le diamètre critique (**Figure V.15B**). Après  $\tau_w$ , les contraintes résiduelles relaxent, mais le comportement viscoélastique du PS contrôle encore le démouillage.

Durant ce stage, la profondeur de la dépression reste à peu près constante. Ensuite, la diminution des effets viscoélastiques (diffusion des chaînes) au cours du temps conduit à la diminution de la profondeur de la dépression.

L'instabilité du type "doigts" est observée après une longue durée du démouillage, supérieure au temps de reptation du polymère ( $\sim 1,6 \cdot 10^5$  s pour le PS 1000 kg/mole à 140°C et  $\sim 2,9 \cdot 10^8$  s pour le PS 5000 kg/mole) et après la relaxation de la dépression dans le substrat. Le polymère se comporte ainsi comme un liquide newtonien visqueux, qui démouille sur un substrat glissant [25]. L'augmentation de la dissipation (liée à la largeur du bourrelet) diminue la vitesse du démouillage. La pression de Laplace commence à gouverner la forme du bourrelet. Les fluctuations au niveau de ce bourrelet induisent ainsi un flux vers les zones de faibles courbures, ce qui déstabilise le bourrelet. Cette instabilité est amplifiée par le glissement du polystyrène sur l'élastomère après la disparition de la dépression. C'est ainsi la sélection d'une longueur d'onde de fluctuation qui donne lieu à un motif d'instabilité en forme de doigts. L'avantage de cette instabilité, c'est qu'elle conduit à une vitesse de démouillage beaucoup plus élevée qu'un bourrelet stable.



**Figure V.16 :** Représentation schématique de la forme du bourrelet et celle du creux formé lors du démouillage du PS sur l'élastomère. (A) La déformation élastique du film de PS ( $t \ll \tau_{rep}$ ) crée un creux "élastique" profond suite à la déformation de l'élastomère. (B) Après  $\tau_{rep}$  ( $t \gg \tau_{rep}$ ), seulement une petite déformation (un creux "visqueux") existe, due au composant normal de la force capillaire agissant à la ligne triple.

Pour mieux comprendre la situation, nous présentons sur la **Figure V.16** un schéma de la forme du bourrelet et celle du creux formé lors du démouillage du PS sur l'élastomère. Pour des temps très courts par rapport au temps de reptation du PS (**Figure V.16A**), la déformation élastique du film de PS crée un creux "élastique" profond en déformant l'élastomère. Après  $\tau_{rep}$  (**Figure V.16B**), le polystyrène visqueux (Newtonien) est incapable de déformer le substrat, il existe seulement une petite déformation (un creux "visqueux") due au composant normal de la force capillaire agissant à la ligne triple.

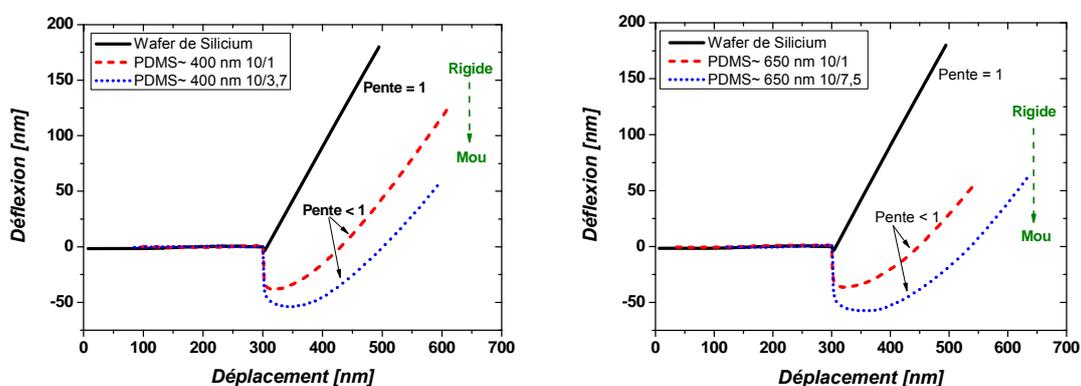
#### 4.4. Influence du module élastique du PDMS

Après avoir étudié l'influence de l'épaisseur de l'élastomère et la dynamique du démouillage, nous allons explorer le rôle de son module élastique sur le démouillage des films minces du PS. Changer le rapport base/agent de réticulation modifie les propriétés élastiques de l'élastomère. Ainsi nous avons choisi de changer ce rapport de 10/1 à 10/3,7 et à 10/7,5. En augmentant la quantité de l'agent de réticulation, nous rendons les films de PDMS plus mous (**Figure V.17**).



**Figure V.17 :** Représentation schématique d'un réseau parfait (A) théoriquement peut être obtenue à partir d'un rapport base/agent de réticulation de 10/1 en masse. (B) Réseau obtenue en augmentant la quantité de l'agent de réticulation. Nous avons plutôt des longues chaînes et probablement plus de chaînes pendantes.

Nous avons testé qualitativement la dureté des différents films préparés ci-dessus en effectuant des courbes de force (approche/retrait) en AFM. Les courbes approche-retrait mesurées par AFM sur un substrat polymère déformable ne présentent pas la même allure tant à l'approche qu'au retrait, comparativement aux courbes approche-retrait réalisées sur un substrat silicium. La pente au contact dans une représentation déflexion vs déplacement piézo est inférieure à 1 dans le cas d'un substrat PDMS. La **Figure V.18** représente des courbes approche-retrait, à l'approche pour les substrats PDMS ayant différents rapport base/agent de réticulation (10/1, 10/3,7 et 10/7.5 en masse) et pour deux épaisseurs (~400 nm et ~650 nm), ainsi qu'une courbe pour un substrat indéformable tel que le wafer de silicium.

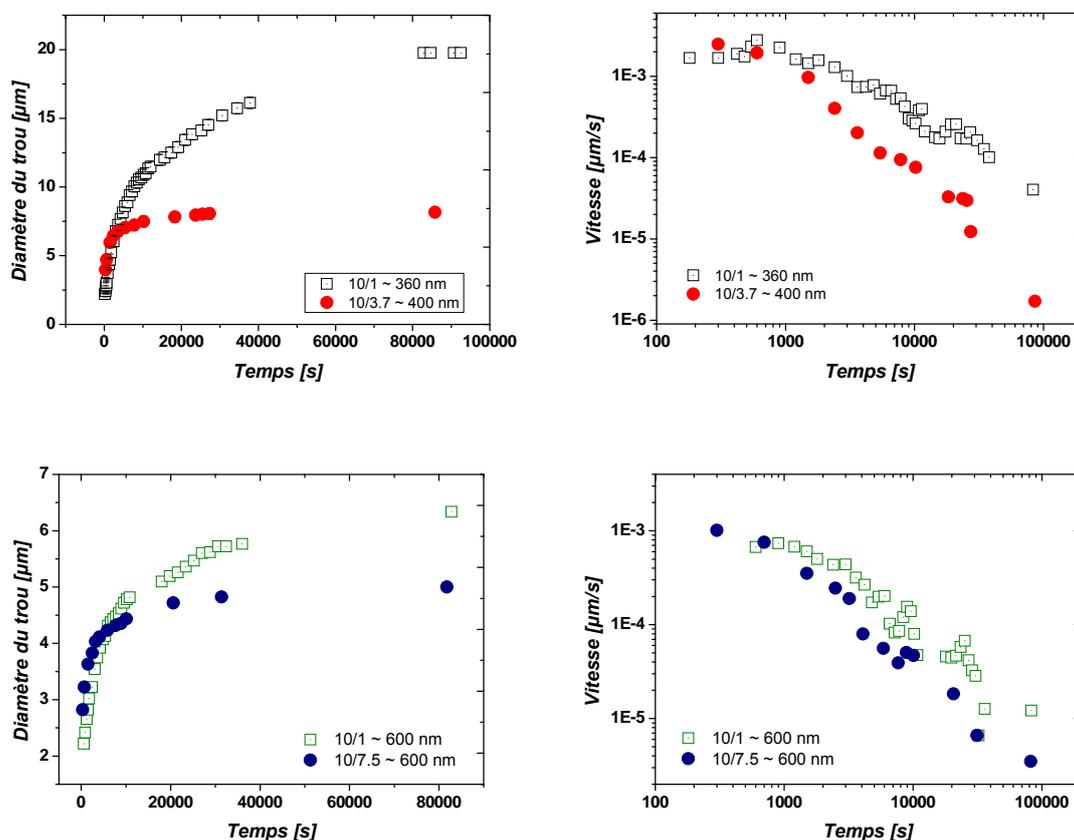


**Figure V.18:** Courbes à l'approche pour les substrats PDMS ayant différents rapport base/agent de réticulation (10/1, 10/3,7 et 10/7.5) et pour deux épaisseurs (~400 nm et ~650 nm), ainsi qu'une courbe pour un substrat indéformable tel que le wafer de silicium

Dans le cas d'un polymère, le saut à l'approche montre une valeur importante par rapport au saut obtenu sur un substrat indéformable. Plus le saut est important plus l'élastomère est déformable. Un rapport base/agent de réticulation faible rend le substrat PDMS mou.

Le démouillage d'un film de polystyrène (1000 kg/mole; 55 nm) sur ces réseaux (400 nm et 650 nm) montre une influence significative du module élastique (**Figure V.19**). Le diamètre des trous est réduit considérablement. La vitesse du démouillage diminue plus rapidement après environ 1000 s. Ceci peut être expliqué par la formation d'une dépression plus profonde dans les films les plus mous. Ce qui augmente la

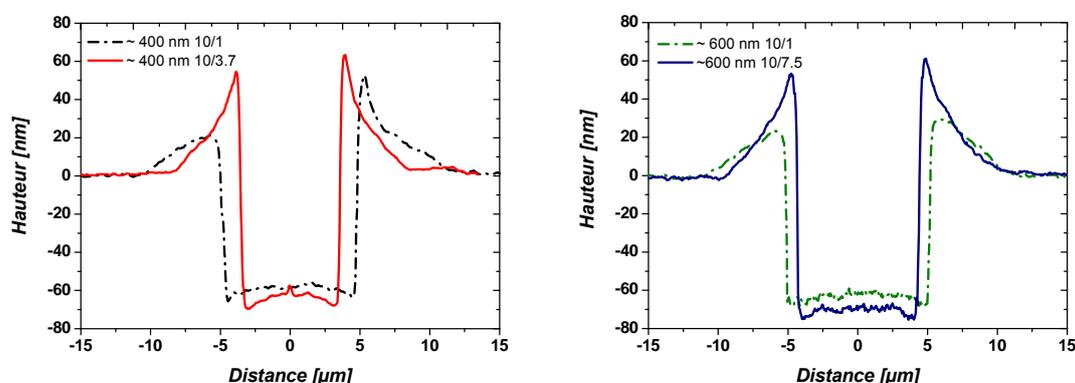
dissipation viscoélastique dans le substrat et ralenti la vitesse du démouillage. La profondeur de la dépression en fonction du module élastique du polymère sera examinée dans la suite.



**Figure V.19 :** Démouillage du PS (1000 kg/mole;  $h \sim 55$  nm) à 130 °C sur du PDMS réticulé d'épaisseur respectivement, 400 nm et 600 nm, et pour différents rapports base/agent de réticulation.

Des essais de démouillage du PS (1000 kg/mole; 55 nm) à 150 °C pour environ 10 minutes sont faits sur des réseaux de PDMS d'épaisseur  $\sim 400$  nm et  $\sim 600$  nm et pour différents rapports base/agent de réticulation (10/1, 10/3,4 et 10/7,5). Le but est de mettre en évidence l'influence du module élastique sur la profondeur de la dépression. La **Figure V.20** représente les profils des trous sur les substrats de différents modules. Elle confirme la présence d'une dépression plus profonde pour les substrats de faible module élastique. Ce qui diminue le diamètre des trous et ralenti la vitesse du

démouillage. La dissipation viscoélastique dans le substrat devient plus importante et compense les forces capillaires conduisant à une chute de la vitesse du démouillage.



**Figure V.20 :** Profils des trous obtenus par AFM pour les différents rapports base/agent de réticulation et pour deux épaisseurs du substrat (400 nm, 600 nm). Les films de PS (1000 kg/mole) d'épaisseurs 55 nm sont chauffés à 150 °C pendant ~10 min.

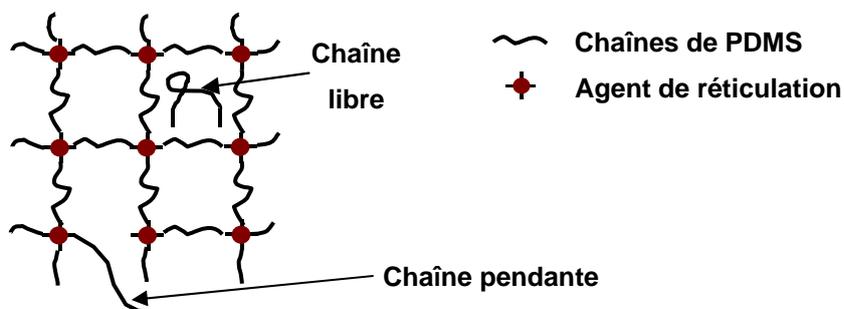
Ces résultats sont en accord avec les expériences du Shanahan et Carré [8,10] effectués en fonction du module élastique du substrat qui ont développé une relation linéaire entre la vitesse de démouillage  $U$  et  $E^{10/3}$  avec  $E$  le module élastique d'Young du polymère.

*Dans la suite nous allons aborder le problème d'existence des chaînes libres dans les réseaux de PDMS et comment influencent-elles le processus de démouillage ?*

#### 4.5. Rôle des chaînes libres dans le réseau

Après la réaction de réticulation, les réseaux ne sont pas parfaits. En effet, ils peuvent contenir des chaînes libres (aucune des deux extrémités n'a réagi), des groupements fonctionnels qui n'ont pas réagi, et des chaînes pendantes (**Figure V.21**).

Les chaînes libres piégées dans les polymères influent sur les propriétés mécaniques et viscoélastiques [26-28]. Une étude menée par Galliano [29] a montré que le module d'Young varie d'une manière significative avant et après extraction des chaînes libres.

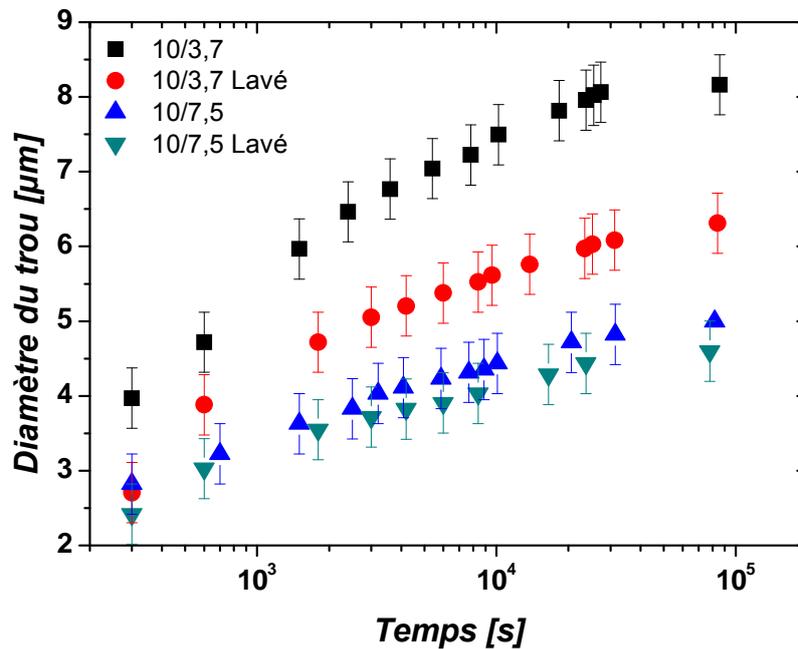


**Figure V.21 :** Représentation schématique d'une chaîne libre ainsi que d'une chaîne pendante rencontrée dans un réseau de PDMS réticulé.

L'extraction des chaînes libres ainsi que des impuretés (agent de réticulation, catalyseur, inhibiteur, ..) a été effectuée en gonflant les différents films polymères par le toluène, solvant qui permet d'extraire les impuretés et les chaînes libres. Expérimentalement, nous avons procédé à un gonflement des films dans un bain de toluène pendant 30 minutes. Les échantillons sont ensuite séchés sous vide pendant 2 heures. Les expériences de démouillage d'un film de PS (1000 kg/mole; 55 nm) sur les différents réseaux avant et après lavage sont présentés par la **Figure V.22**.

Après lavage, le diamètre des trous diminue et cette diminution est plus importante pour les films dont le module élastique est élevé (rapport base/agent de réticulation 10/3,7).

La migration des chaînes libres vers la surface (interface PS/ PDMS réticulé) peut mener à une couche interfaciale mince qui peut agir en tant que lubrifiant rendant le substrat plus glissant. Cette couche pourrait accélérer le processus de démouillage. Le lavage du réseau (avec un bon solvant) élimine les chaînes libres et évite la formation d'une telle couche lubrifiante.



**Figure V.22 :** *Diamètre du trou en fonction du temps avant et après lavage du réseau. Démouillage du PS (1000 kg/mole;  $h \sim 55$  nm) à 130 °C sur de PDMS réticulé d'épaisseurs respectivement, 400 nm et 600 nm, et pour différents rapport base/agent de réticulation.*

Pour les films de faible module élastique (rapport base/agent de réticulation 10/7,5), le lavage n'influence pas le démouillage. Pour des tels réseaux, nous avons plutôt des longues chaînes et probablement plus de chaînes pendantes et moins de chaînes libres.

## 5. Conclusions

La dynamique du démouillage des polymères viscoélastiques, (PS), sur un élastomère déformable, (PDMS réticulé), est qualitativement semblable à celle du démouillage sur un substrat solide pour des temps relativement courts ( $t < \tau_{rep}$ ). Initialement, le trou s'ouvre à vitesse constante, elle est d'autant plus élevée que

l'épaisseur du réseau de PDMS est moins importante, puis elle décroît (après  $\tau_0$ ) suivant une loi de puissance  $t^{-1}$ . La déformation du substrat et la formation d'une dépression n'a pas influencé le comportement qualitatif du démouillage, c'est donc plutôt la viscoélasticité du polystyrène qui contrôle la croissance des trous. Cependant, pour des expériences de démouillage de longue durée, nous avons un autre régime de vitesse correspondant à la formation des "doigts" et ensuite des gouttes. La variation de la profondeur de la dépression au milieu du trou, au cours du temps était suivie par des mesures en AFM. Elle est directement liée aux propriétés viscoélastiques des polymères utilisés.

L'épaisseur du substrat élastique joue un rôle sur le processus de démouillage en ralentissant la vitesse initiale et diminuant la largeur du bourrelet sans affecter qualitativement les régimes de vitesse. Le maximum de la dépression augmente avec l'épaisseur du PDMS.

Le démouillage des films de polystyrène sur les réseaux élastiques montre une influence significative du module élastique du réseau. Le diamètre des trous pour les mêmes conditions de démouillage est réduit considérablement pour des substrats plus mous. La formation d'une dépression plus profonde dans les films les plus mous augmente la dissipation viscoélastique.

Finalement, la mise en évidence de la migration des chaînes libres vers la surface (interface PS/ PDMS réticulé) mène à une couche interfaciale mince qui agit en tant que lubrifiant rendant le substrat plus glissant, ce qui accélère la vitesse de démouillage.

Ces observations sont communes avec les travaux de Carré et Shanahan [8,10], lorsqu'ils ont étudié le démouillage d'un film de tricresyl phosphate d'épaisseur de 0,1 mm sur un substrat solide le Teflon PFA ainsi que des élastomères de différents modules élastiques. Ils ont trouvé pour l'ensemble des expériences, que le démouillage se déroule à vitesse constante,  $U$ , proportionnelle à  $E^{10/3}$  ( $E$  module élastique du substrat). La déformation du substrat n'a pas changé qualitativement la dynamique du démouillage. Ce qui nous fait croire que même si on introduit une force de freinage externe (la force viscoélastique d'un substrat déformable), ce sont les propriétés du film démouillé qui décrivent les régimes dynamique de la rupture du film. Cependant, la cinétique du démouillage sur les substrats élastomères est contrôlée non seulement par les propriétés du film viscoélastique démouillant, mais également par les propriétés élastiques du substrat.

## 6. Références bibliographiques

- [1] F. Brochard Wyart, P. Martin, C. Redon, *Langmuir* **9**, (1993), 3682-3690.
- [2] P. Martin, A. Buguin, F. Brochard-Wyart, *Europhys. Lett.* **28**, (1994), 421.
- [3] P. Lambooy, K. C. Phelan, O. Haugg, G. Krausch, *Phys. Rev. Lett.* **76**, (1996), 1110.
- [4] S. Qu, C. J. Clarke, Y. Liu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, K. C. Phelan, G. Krausch, *Macromolecules* **30**, (1997), 3640-3645.
- [5] M.E.R. Shanahan, A. Carré, *Langmuir* **10**, (1994), 1647-1649.
- [6] A. Carré, M.E.R. Shanahan, *Langmuir* **11**, (1995), 3572-3575.
- [7] A. Carré, M.E.R. Shanahan, *Langmuir* **11**, (1995), 24-26.
- [8] A. Carré, M.E.R. Shanahan, *J. of Colloid and Interface Sci.* **191**, (1997), 141-145.
- [9] A. Carré, M.E.R. Shanahan, *Langmuir* **17**, (2001), 2982-2985.
- [10] M.E.R. Shanahan, A. Carré, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **206**, (2002), 115–123.
- [11] M.E.R. Shanahan, *J. Adhesion* **18**, (1985), 247-267.
- [12] M.E.R. Shanahan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, (1987), 945-950.
- [13] M.E.R. Shanahan, *Revue Phys. Appl.* **23**, (1988), 1031-1037.
- [14] D. Long, A. Ajdari, L. Leibler, *Langmuir* **12**, (1996), 5221-5230.
- [15] P. Martin, P. Silberzan, F. Brochard-Wyart, *Langmuir* **13**, (1997), 4910-4914.
- [16] F. Brochard-Wyart, P. Martin, *J. Adhesion* **67**, (1998), 139-151.
- [17] A. Martin, O. Rossier, A. Buguin, P. Auroy, F. Brochard-Wyart, *Eur. Phys. J. E* **3**, (2000), 337-341.
- [18] A. Martin, A. Buguin, and F. Brochard-Wyart, *Langmuir* **17**, (2001), 6553-6559.
- [19] F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, A9 (1994).
- [20] J. Clain-Burckbuchler, *Thèse de doctorat, Université Paris VI*, (2004).
- [21] M. Hamieh, S. Al Akhrass, T. Hamieh, P. Damman, S. Gabriele, T. Vilmin, E. Raphaël, G.Reiter, *The Journal of Adhesion*, **83**, Issue 4 (2007), 367 – 381.
- [22] T. Vilmin, E. Raphaël, *Europhys. Lett.* **72**, (2005), 781–786.
- [23] T. Vilmin, E. Raphaël, P. Damman, S. Sclavons, S. Gabriele, M. Hamieh, G. Reiter, *Europhys. Lett.* **73**, (2006), 906–912.
- [24] H. Tavana, N. Petong, A. Hennig, K. Grundke, A. W. Neumann, *J. Adhes.* **81**, (2005), 29.
- [25] G. Reiter, A. Sharma, *Phys. Rev. Lett.* **87**, (2001), 166103.
- [26] M.A. Liorente, J.E. Mark, *Macromolecules* **13**, (1980), 681.
- [27] M.A. Villar, M. Bibbo, E.M. Vallés, *Macromolecules* **29**, (1996), 4072.
- [28] J.A. Ressia, M.A. Villar, E.M. Valles, *Polymer* **41**, (2000), 6885.
- [29] A. Galliano, *Thèse de doctorat Université de Haute Alsace*, (2002).



## ***Conclusion générale et perspectives***

Complété par des imageries en Microscopie à Force Atomique (AFM), un microscope optique simple est plus que suffisant pour une étude des phénomènes interfaciaux des polymères. Ces techniques microscopiques nous permettent de caractériser la dynamique du démouillage d'un polymère et la morphologie des films minces au dessus de la température de transition vitreuse.

Dans ce travail, nous cherchions à comprendre la notion des contraintes résiduelles, leur origine due à la méthode de préparation des films minces par étalement à la tournette (spin-coating), et leur rôle dans la déstabilisation de ces films.

Afin de répondre à certaines questions ouvertes, nous avons étudié tout d'abord l'influence de la géométrie du démouillage, radiale et planaire, et les mécanismes de dissipation interfaciale. Nous avons trouvé que le temps caractéristique de relaxation des contraintes est indépendant de la géométrie malgré la différence de la dynamique du démouillage.

Ensuite nous avons montré que le temps de relaxation,  $\tau_w$  (déterminé à partir de la largeur maximale du bourrelet), croît avec l'épaisseur ( $h$ ) suivant  $h^3$ . Cette croissance est expliquée par une diminution de la densité d'enchevêtrements effectifs lorsque l'épaisseur du film diminue.

Nous avons également mis en évidence, pour de hautes masses molaires, la faible dépendance en masse molaire du temps de relaxation mesuré et le fait que  $\tau_w$  est d'autant plus inférieur par rapport à son estimation théorique en volume que les films sont fins et que la température est proche de la  $T_g$ , et la quasi-indépendance du  $\tau_w$  de la température du démouillage. Nous proposons, qu'en raison du confinement et des conditions de préparation des films, les chaînes du polymère sont profondément hors-équilibre, leurs conformations correspondent aux chaînes collapsées (globules) avec quelques enchevêtrements aux périphéries et c'est seulement une relaxation segmentale qui est observée par le démouillage. Nous avons développé ainsi un modèle basé sur un cylindre creux et la conservation de la masse, et qui permet de déterminer les contraintes résiduelles dans un film nanométrique à l'aide d'un microscope optique.

Nous avons ainsi stabilisé des films minces de polystyrène par réticulation. Cette stabilité dépend de la masse molaire du polymère, de l'épaisseur du film et du nombre de fonctions réactives présentes dans le film. La réticulation ralentie la dynamique du démouillage, nous obtenons des profils de vitesses déplacés vers le bas pour une réticulation importante, et qui décroissent suivant une loi de puissance  $t^{-1}$  (les lois d'échelles sont donc conservées). L'élasticité ralentie la vitesse du démouillage et quand elle est significative, les chaînes seront pratiquement figées parce que le temps de relaxation tend vers l'infini, le film devient stable.

Enfin, nous avons détaillé des résultats expérimentaux qui s'inscrivent dans le cadre du démouillage du polystyrène sur un substrat déformable (polymère réticulé). Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur et du module élastique de l'élastomère sur le démouillage des films minces nanométriques de polystyrène. Nous avons mis en évidence la présence d'une dépression dans le substrat au milieu des trous par des mesures d'AFM. La déformation du substrat et la formation d'une dépression influence la dynamique du démouillage, la vitesse maximale (initiale) décroît suivant  $e^{-1}$  ( $e$ , épaisseur de l'élastomère). Cette décroissance est liée à l'augmentation de la dissipation lors de la déformation du substrat qui est d'autant plus grande que l'épaisseur de l'élastomère est importante. Pour  $t > \tau_w$ , mais  $t < \tau_{rep}$ , la vitesse du démouillage diminue dans le temps suivant une loi de  $t^{-1}$  indépendamment de l'épaisseur du polymère réticulé. Cependant, pour des expériences de démouillage d'une longue durée, nous avons un autre régime de vitesse correspondant à la formation des doigts et ensuite des gouttes.

La formation de cette dépression est due aux forces motrices (la force capillaire et les contraintes résiduelles) de démouillage du polystyrène viscoélastique et à la présence d'un substrat déformable. La variation de la profondeur de la dépression au milieu du trou, au cours du temps est suivie par des mesures en AFM. Le mécanisme de formation des doigts et finalement des trous "fleur" met en jeu un rôle prépondérant de la dépression de l'élastomère et des propriétés viscoélastiques des polymères en question. L'instabilité du type "doigts" est observée après une longue durée du démouillage, supérieure au temps de reptation du polymère ( $\sim 1,6 \cdot 10^5$  s pour le PS 1000 kg/mole à 140°C) et après la relaxation de la dépression dans le substrat. Le polymère se comporte ainsi comme un liquide newtonien visqueux, qui démouille sur un substrat glissant. L'augmentation de la dissipation (liée à la largeur du bourrelet) diminue la vitesse du démouillage. La pression de Laplace commence à gouverner la forme du bourrelet. Les fluctuations au niveau de ce bourrelet induisent ainsi un flux

vers les zones de faibles courbures, ce qui déstabilise le bourrelet. Cette instabilité est amplifiée par le glissement du polystyrène sur l'élastomère après la disparition de la dépression. C'est ainsi la sélection d'une longueur d'onde de fluctuation qui donne lieu à un motif d'instabilité en forme de doigts.

Cependant, certaines questions sont toujours ouvertes telles que :

- l'influence de la géométrie sur la fracture du bourrelet : on observe une fracture pour une géométrie radiale (et pas pour une géométrie linéaire), ce qui est gênant pour l'étude dynamique. Son origine reste à étudier
- la vitesse du démouillage qui devient indépendante de la géométrie, de l'épaisseur du film, de la masse molaire du polymère et la température du démouillage après une courte durée de démouillage ( $< 1000$  s). Nous n'avons pas d'explications pour cette observation fascinante valable pour un intervalle du temps  $\sim 1000 \text{ s} < t < \tau_{\text{rep}}$
- mélange de polymères de différentes masses molaires et l'influence de la polydispersité sur la relaxation des chaînes macromoléculaires
- tester la fiabilité du modèle utilisé pour la quantification des contraintes résiduelles : ses limitations et sa validité. Il est très intéressant de pouvoir déterminer les contraintes dans les films minces à l'aide d'un microscope optique.  $\tau_w \sim t_1$ , c'est une coïncidence ou cette relation représente-elle une vraie analyse rhéologique ?
- l'étude de la transition vitreuse est indispensable pour comprendre le comportement relaxationnel des films réticulés. Elle permet de prévoir l'effet de la réticulation sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), ainsi que le coefficient d'expansion thermique : on prévoit un coefficient d'expansion thermique négatif permanent. Rôle de la masse molaire du polystyrène : l'influence de la longueur des chaînes et de nombre des groupements azotures présents
- le démouillage des films de polystyrène sur les réseaux élastiques montre une influence significative du module élastique et du lavage de l'élastomère. Il faut réaliser des études systématiques plus approfondies.

Malgré la simplicité de l'observation expérimentale, Il s'avère que le démouillage est extrêmement sensible même aux minuscules changements dans le système étudié. Nous avons vu que l'étude du démouillage est un outil intéressant permettant une meilleure connaissance des caractéristiques physiques des films minces de polymère et leurs comportements rhéologiques aux interfaces.

