

Démouillage de films minces de polymère : influence de la viscoélasticité.

Séverine Slavons

Le démouillage est le retrait spontané d'un film liquide préalablement étalé "contre son gré" sur un substrat non mouillant. Suivant l'épaisseur du film, deux mécanismes peuvent expliquer le retrait du film. Pour les films ultra-minces ($e \sim 10nm$), le démouillage se produit via une instabilité de surface de type spinodale. Par contre, pour les films plus épais ($e \sim 50 - 100nm$), le retrait se fait suivant le mode "nucléation - croissance".

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons étudié le démouillage de films minces de polystyrène dans ce dernier mode. Une ligne triple se développe dont la dynamique est déterminée par les forces capillaires et la dissipation de l'énergie capillaire au sein du fluide. Ce mécanisme de dissipation peut être relié à la nature du fluide (Newtonien ou non-Newtonien). Notre objectif principal est l'étude des transitions observées pendant le démouillage de fluides viscoélastiques. La connaissance de la nature exacte de ces transitions nous permettra d'appréhender le processus de démouillage dans son intégralité.

Pour atteindre ce but, nous avons étudié, par microscopie optique en contraste interférentiel, l'évolution de la morphologie des films pendant le démouillage à des températures proches de la transition vitreuse. Les expériences de retrait ont été réalisées en suivant le bord d'un film de polystyrène supporté par un substrat de silicium préalablement recouvert d'une couche de polydiméthylsiloxane (géométrie plane).

Dans un premier temps, nous avons montré que la dynamique de la largeur du bourrelet collectant le fluide démouillé (W) suit une loi logarithmique jusqu'à une valeur maximale de largeur de bourrelet, puis diminue ou reste constante. Cette évolution, caractérisant la transition de la forme du bourrelet, nous a permis de définir le premier temps caractéristique du démouillage τ_1 . A partir des mesures de ces temps, nous avons constaté que τ_1 varie avec la température suivant une loi VTF ($\tau = \tau_0 \exp \frac{T_A}{(T-T_V)}$). Cependant, nous devons remarquer que la température caractéristique dévie assez fortement des valeurs généralement observées. Le premier temps caractéristique τ_1 varie également avec la masse moléculaire ($\tau_1 \propto M_W$). Ces observations nous ont permis de conclure que le temps caractéristique τ_1 n'est pas seulement déterminé par les caractéristiques du fluide, mais aussi par les forces capillaires induites par le substrat.

Dans un second temps, nous avons investigué la dynamique de la distance démouillée (D) qui comporte deux régimes distincts. Le premier régime est décrit par une loi logarithmique, tout comme l'évolution de la dynamique de la largeur du bourrelet ($D \propto W$). Le second régime peut être décrit par une loi de puissance. Le changement de comportement se produit à un temps caractéristique que nous avons nommé τ_2 . Les mesures de τ_2 nous ont permis de constater que τ_2 varie avec la température suivant une équation VTF pour laquelle la température caractéristique ajustée est en accord avec la littérature ($T_V = T_g - 50K$). τ_2 est par ailleurs très fortement influencé par la masse moléculaire ($\tau_2 \propto M_W^{3.42}$).

Le temps caractéristique τ_2 semble donc uniquement déterminé par les caractéristiques du fluide. Les évolutions de τ_2 avec la température et la M_W nous permettent de l'assigner au temps de désenchevêtrement des chaînes. Ce temps, aussi appelé temps de reptation, définit donc le passage du régime élastique à la dissipation visqueuse.

Ces résultats nous ont permis non seulement de mieux comprendre la nature des transitions observées dans la dynamique de démouillage mais aussi, de montrer que l'étude du retrait de films minces est un outil efficace permettant d'étudier la nano-rhéologie dans des films minces.

Mots clés : Polymère, films minces, démouillage, nanorhéologie.