



**HAL**  
open science

# Quelques Propriétés des Polymères en Couches Minces

Thomas Vilmin

► **To cite this version:**

Thomas Vilmin. Quelques Propriétés des Polymères en Couches Minces. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006. Français. NNT: . tel-00083656

**HAL Id: tel-00083656**

**<https://theses.hal.science/tel-00083656>**

Submitted on 3 Jul 2006

**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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité  
Physique des Liquides

Présentée par  
**Thomas VILMIN**  
Pour obtenir le grade de  
DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la Thèse :  
**Quelques Propriétés des Polymères en Couches Minces**

soutenue le 21 juin 2006  
devant le jury composé de :

Mme Françoise Brochard-Wyart .....	Examineur
M. Christian Fretigny .....	Rapporteur
M. Pierre-Gilles de Gennes .....	Président
Mme Karin Jacobs .....	Examineur
M. Elie Raphaël .....	Directeur
M. Günter Reiter .....	Examineur
M. Philippe Richetti .....	Rapporteur

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité  
Physique des Liquides

Présentée par  
**Thomas VILMIN**  
Pour obtenir le grade de  
DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la Thèse :  
**Quelques Propriétés des Polymères en Couches Minces**

soutenue le 21 juin 2006  
devant le jury composé de :

Mme Françoise Brochard-Wyart .....	Examineur
M. Christian Fretigny .....	Rapporteur
M. Pierre-Gilles de Gennes .....	Président
Mme Karin Jacobs .....	Examineur
M. Elie Raphaël .....	Directeur
M. Günter Reiter .....	Examineur
M. Philippe Richetti .....	Rapporteur

## RÉSUMÉ

Nous abordons dans cette thèse certaines propriétés de systèmes de polymères en couches minces. Dans une première partie nous étudions le comportement, en adhésion et en friction, d'une couche de chaînes polymères greffées sur un substrat solide plat. On modélise dans un premier temps l'interdigitation entre cette "brosse" et un élastomère au contact, statique ou en translation horizontale. Nous mettons ainsi en évidence des phénomènes de saturation aux fortes densités de greffage. On s'intéresse ensuite à la dissipation d'énergie liée à l'extraction des chaînes lors du décollement de l'élastomère ou lors de sa mise en mouvement. Dans la deuxième partie de la thèse on étudie plusieurs aspects de la stabilité d'un film fin de polymères déposé sur un substrat glissant tel que les brosses étudiées dans la première partie. Nous nous intéressons au rôle joué par la viscoélasticité de ces films lors de la croissance d'une instabilité de surface, et lors de leur démouillage. En particulier, nous montrons que la présence de contraintes résiduelles, permise par la viscoélasticité, est une cause de déstabilisation des films de polymères et accélère le démouillage. La friction entre le film et le substrat se révèle aussi être un paramètre déterminant de la dynamique de l'instabilité et du démouillage.

## ABSTRACT

In this thesis we address some properties of thin layers of polymer. In a first part we study the adhesion and friction behavior of a polymer chains layer grafted onto a flat solid substrate. We first model the interdigitation between this "brush" and an elastomer in contact, either static or in horizontal translation. We point out this way some saturation phenomenon at high grafting density. We look then the energy dissipation mechanisms related to the pull out of the chains from the elastomer when it separates from the solid surface, or when it slides on it. In the second part of the thesis we study several features of the stability of thin polymer films deposited on a slippery substrate, such as the brushes studied in the first part. We are interested in the consequences of viscoelasticity on the growth of surface instability, and on the dewetting of the films. We show in particular that residual stresses, which can be stored in the films due to their viscoelasticity, are a source of destabilization for polymer films, and accelerate the dewetting process. The friction between the film and the substrate appear as a decisive parameter of the instability and dewetting dynamics.

## REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier Elie Raphaël pour m'avoir encadré depuis mon stage de DEA jusqu'à la fin de cette thèse. Il a, quoi qu'il en dise, toujours été présent pour répondre à mes questions. Il m'a ouvert à de nombreux domaines de recherche (dans lesquels je n'ai pas toujours été productif), et m'a constamment conseillé et orienté à travers eux. Au delà de ses qualités de physicien, sa gentillesse et son dévouement ont fait de lui le meilleur directeur de thèse que j'aurais pu espérer avoir, et j'espère pouvoir travailler à nouveau avec lui dans le futur.

Elie m'a en plus permis de rencontrer de nombreux chercheurs en me mettant toujours en avant au cours des discussions. J'ai ainsi eu l'honneur de rencontrer Pierre-Gilles de Gennes qui a accepté de nous donner son avis éclairé sur plusieurs sujets.

J'ai eu la chance de collaborer étroitement avec plusieurs équipes expérimentales, ce qui m'a permis de bénéficier directement de leurs données et de discuter de leur vision des choses. Cela a rendu mon travail vivant et réellement enthousiasmant. Je souhaite donc remercier Liliane Léger et son groupe, dont Lionel Bureau et Marie Lamblet pour m'avoir fait participer à leurs recherches. Je remercie aussi Günter Reiter et son groupe, ainsi que Pascal Damman et son groupe, pour avoir su entretenir les échanges entre nos différents groupes malgré la distance, avec tant d'enthousiasme et de manière si productive.

Le cours de ma thèse n'a pratiquement pas été perturbé par notre déménagement du Laboratoire de Matière Condensée du Collège de France, où j'ai commencé dès la fin de mon DEA, vers le Laboratoire de Physico-Chimie Théorique à l'ESPCI, où j'ai fini ma thèse. Je le doit certainement à la chaleur des gens du Collège, avec qui les liens n'ont jamais cessés, et à l'accueil des gens de l'ESPCI qui m'ont fait me sentir à l'aise dès mon arrivée. Je remercie en particulier Etienne et Mathilde Reyssat, et Laure Ménétrier et Guillaume Degre pour avoir bien voulu relire mon manuscrit et pour m'avoir fait répéter ma soutenance. Je remercie aussi Marie-France Jestin et Gabriele Friedlance d'avoir patiemment répondu à mes questions

administratives et autres, et supporté mon manque d'organisation.

Je remercie maintenant Françoise Brochard-Wyart, Christian Fretigny, Pierre-Gilles de Gennes, Karin Jacobs, Günter Reiter et Philippe Richetti d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Enfin, merci à ma famille et à mes amis. Merci à Valérie d'avoir été là toute cette dernière année, et de nombreuses autres encore j'espère.

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ . . . . .	iii
ABSTRACT . . . . .	iv
REMERCIEMENTS . . . . .	v
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	vii
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION . . . . .	1
<b>I CONTACT ENTRE UN ÉLASTOMÈRE ET UNE SURFACE GREFFÉE</b>	<b>2</b>
CHAPITRE 2 : INTRODUCTION PREMIÈRE PARTIE . . . . .	3
CHAPITRE 3 : CONFORMATION D'UNE BROSSSE EN CONTACT AVEC UN ÉLASTOMÈRE . . . . .	7
3.1 Rappel sur la théorie des brosses . . . . .	7
3.1.1 Brosses de faible densité en fondu compatible . . . . .	7
3.1.2 Brosses de forte densité : les brosses sèches . . . . .	12
3.2 Interdigitation avec un élastomère . . . . .	16
3.2.1 Analogie fondu-élastomère . . . . .	16
3.2.2 Brosses sèches en contact avec un élastomère . . . . .	18
3.2.3 Interdigitation partielle . . . . .	20
3.3 Conclusion sur l'interdigitation . . . . .	31
CHAPITRE 4 : RÔLE DES CHAÎNES GREFFÉES EN ADHÉSION	33
4.1 Résultats expérimentaux . . . . .	33
4.2 Conséquence de la limite d'interdigitation . . . . .	38

4.3	Modèles d'extraction . . . . .	41
4.3.1	Modèle de Raphaël-de Gennes . . . . .	41
4.3.2	La succion . . . . .	42
4.4	Extraction spontanée des chaînes . . . . .	44
4.4.1	Formation de micelles . . . . .	45
4.4.2	Agrégation sur le substrat . . . . .	50
4.5	Extraction et déformation de l'élastomère . . . . .	51
4.6	Conclusion sur le rôle des chaînes greffées en adhésion . .	55
<b>CHAPITRE 5 : RÔLE DES CHAÎNES GREFFÉES EN FRICTION</b>		<b>57</b>
5.1	Premiers modèles et résultats expérimentaux . . . . .	57
5.1.1	Friction d'une chaîne tirée dans un réseau . . . . .	57
5.1.2	Vérifications expérimentales . . . . .	59
5.2	Effets d'une chaîne greffée unique dans la friction entre un élastomère et une surface solide . . . . .	61
5.2.1	Pénétration d'une chaîne greffée unique . . . . .	61
5.2.2	Temps de relaxation d'une chaîne en pénétration partielle . .	65
5.2.3	Régimes de friction . . . . .	68
5.3	Effets collectifs . . . . .	73
5.3.1	Formation d'enchevêtrements . . . . .	73
5.3.2	Très fortes densités de greffage : quelques interrogations sur la friction d'une brosse sèche . . . . .	82
5.4	Conclusion sur la friction . . . . .	85
<b>CHAPITRE 6 : CONCLUSION PREMIÈRE PARTIE</b>		<b>87</b>
<b>II DÉMOUILLAGE D'UN FILM VISCOÉLASTIQUE</b>		<b>89</b>
<b>CHAPITRE 7 : INTRODUCTION DEUXIÈME PARTIE</b>		<b>90</b>

<b>CHAPITRE 8 : DÉSTABILISATION DE FILMS VISCOÉLASTIQUES</b>	
<b>SOUS CONTRAINTE</b> . . . . .	<b>95</b>
8.1 Observations expérimentales . . . . .	95
8.2 Energie d'un film élastique sous contrainte . . . . .	101
8.3 Relaxation de contraintes et diffusion anisotrope des chaînes polymères . . . . .	105
8.4 Croissance des ondulations de surface d'un film visco- élastique fin sous contrainte . . . . .	109
8.5 Conclusion sur l'instabilité de films viscoélastiques pro- voquée par des contraintes . . . . .	116
<b>CHAPITRE 9 : OUVERTURE D'UN TROU</b> . . . . .	<b>118</b>
9.1 Observations expérimentales . . . . .	118
9.2 Ouverture d'un film newtonien . . . . .	122
9.3 Films viscoélastiques . . . . .	124
9.3.1 Modèle rhéologique . . . . .	125
9.3.2 Première phase d'ouverture : modèle de Voigt . . . . .	128
9.3.3 Deuxième phase d'ouverture : modèle de Maxwell . . . . .	130
9.3.4 Récapitulatif . . . . .	133
9.4 Influence de la friction : formation du bourrelet . . . . .	136
<b>CHAPITRE 10 : FORMATION DU BOURRELET</b> . . . . .	<b>138</b>
10.1 Observations expérimentales . . . . .	138
10.2 Film newtonien . . . . .	143
10.2.1 Approche analytique . . . . .	144
10.2.2 Bilan énergétique . . . . .	146
10.2.3 Approche numérique . . . . .	148
10.2.4 Effets de la tension de surface . . . . .	151
10.3 Film viscoélastique . . . . .	153
10.3.1 Régimes de vitesse . . . . .	154
10.3.2 Effets des contraintes résiduelles . . . . .	158

10.4 Friction non-linéaire . . . . .	161
10.4.1 Origines . . . . .	162
10.4.2 Influence sur la vitesse de démouillage . . . . .	164
10.4.3 Effets des contraintes résiduelles . . . . .	167
<b>CHAPITRE 11 : CONCLUSION DEUXIÈME PARTIE . . . . .</b>	<b>172</b>
<b>ANNEXE I : INSTABILITÉ D’UN BOURRELET MATURE . . . . .</b>	<b>ix</b>
<b>RÉSUMÉ . . . . .</b>	<b>x</b>
<b>ABSTRACT . . . . .</b>	<b>xi</b>
I.1 Introduction . . . . .	xii
I.2 Plateau-Rayleigh instability for a static ribbon on a slippery substrate . . . . .	xii
I.3 Destabilization of a growing rim . . . . .	xv
I.3.1 Growth of the rim . . . . .	xv
I.3.2 Varicose on a straight rim . . . . .	xvi
I.3.3 Coupling between varicose and zigzag . . . . .	xviii
I.4 Droplets and monodispersity . . . . .	xxiii
I.5 Conclusion . . . . .	xxv
<b>APPENDIX II: DÉCOLLEMENT D’UN RUBAN ADHÉSIF . . . . .</b>	<b>xxvi</b>
<b>RÉSUMÉ . . . . .</b>	<b>xxvii</b>
<b>ABSTRACT . . . . .</b>	<b>xxviii</b>
II.1 Introduction . . . . .	xxix
II.2 Scalings for the static deformation of the adhesive . . . . .	xxix
II.2.1 Curvature of the tape . . . . .	xxix
II.2.2 A simple view of the adhesive zone . . . . .	xxx
II.2.3 The fingering instability . . . . .	xxxiii
II.3 Dynamics . . . . .	xxxvii

II.3.1 A viscoelastic adhesive . . . . . xxxviii  
II.3.2 Dissipation within the fingers . . . . . xl  
II.4 Conclusion . . . . . xlv

**BIBLIOGRAPHY . . . . . .xlvii**

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

Cette thèse contient deux parties dont les sujets sont bien distincts, tout en présentant une unité dans les systèmes utilisés : des polymères confinés sur des substrats plats. La première partie porte sur le contact entre un élastomère et une brosse de polymères greffés sur un substrat solide. L'évolution de la résistance de l'interface formée est étudiée en fonction de la densité de greffage de la brosse, dans des situations d'adhésion et de friction. La deuxième partie porte sur le démouillage de films fins de polymères déposés sur des substrats glissants. On s'attache à comprendre les effets de la viscoélasticité des films et du glissement, pendant toutes les étapes de la déstabilisation de ces films. Les films peuvent être initialement au repos, ou présenter des contraintes internes dues au procédé de fabrication, dont on montre qu'elles sont une source d'instabilité. Les travaux théoriques présentés ici sont essentiellement analytiques, et, pour une bonne partie, présentés sous forme de lois d'échelles. Ils ont pu être menés à bien grâce à une étroite collaboration avec des équipes expérimentales. En effets, nous avons eu des liens privilégiés avec l'équipe de Liliane Léger, professeur à l'Université Paris 11, qui fut à l'initiative des recherches présentées dans la première partie. Nous avons eu aussi des échanges permanents avec les équipes de Günter Reiter, directeur de recherche au CNRS à Mulhouse, et Pascal Damman, directeur de recherche au FNRS à Mons en Belgique, lors du développement de la deuxième partie. Le manuscrit se termine par deux annexes qui prolongent et complètent le travail décrit ci-dessus. Nous présentons en annexe 1 une étude de l'instabilité du bourrelet qui se forme lors du démouillage des films de polymères. En annexe 2 nous étudions le décollement d'un ruban adhésif viscoélastique. Ces deux annexes sont présentées en anglais.

Première partie

**CONTACT ENTRE UN  
ÉLASTOMÈRE ET UNE  
SURFACE GREFFÉE**

## CHAPITRE 2

### INTRODUCTION PREMIÈRE PARTIE

Les polymères forment aujourd’hui les matériaux d’usages les plus courants et les plus variés [7, 60]. Ces macromolécules peuvent engendrer des systèmes suffisamment complexes pour présenter une grande variété de comportements. Elles sont aussi suffisamment simples pour être décrites de façon statistique [26, 37]. Une chaîne linéaire formée par des monomères identiques mis bout-à-bout peut, par exemple, être considérée en solvant comme une marche aléatoire auto-évitante, formant une pelote plus ou moins gonflée. Placée dans une matrice de chaînes identiques, ou fondu, la conformation qu’elle adopte est encore plus simple, mais les enchevêtrements qu’elle forme avec ses voisines donnent à l’ensemble des propriétés complexes : le fondu se comporte comme un liquide ou comme un solide élastique selon la fréquence à laquelle on le sollicite. Par contre, les fondus réticulés, qui sont formés d’un ensemble de chaînes liées de façon permanente les unes aux autres, ne coulent pas, mais forment les solides élastiques les plus mous (caoutchouc, ou élastomères) car ils restent liquides aux échelles microscopiques.

Ces dix dernières années, un grand nombre de travaux expérimentaux et théoriques ont été consacrés aux polymères aux interfaces [57, 117]. Une attention particulière a été portée aux chaînes fixées à une extrémité sur une surface solide [15, 16, 22, 62, 107] ; à suffisamment grande densité surfacique, les chaînes se repoussent les unes des autres et s’étirent perpendiculairement à la surface, formant une brosse de polymères. Ces brosses ont très vite été utilisées dans de nombreuses applications technologiques comme la protection de surfaces [86] ou la stabilisation stérique de suspensions colloïdales [63]. En raison de ce fort potentiel industriel, beaucoup d’efforts ont été consacrés à la caractérisation de leur structure et de leurs propriétés.

Lorsqu’un fondu de polymères est exposé à une surface fortement attractive, une partie des chaînes se fixe de façon permanente. Si la couche de polymères

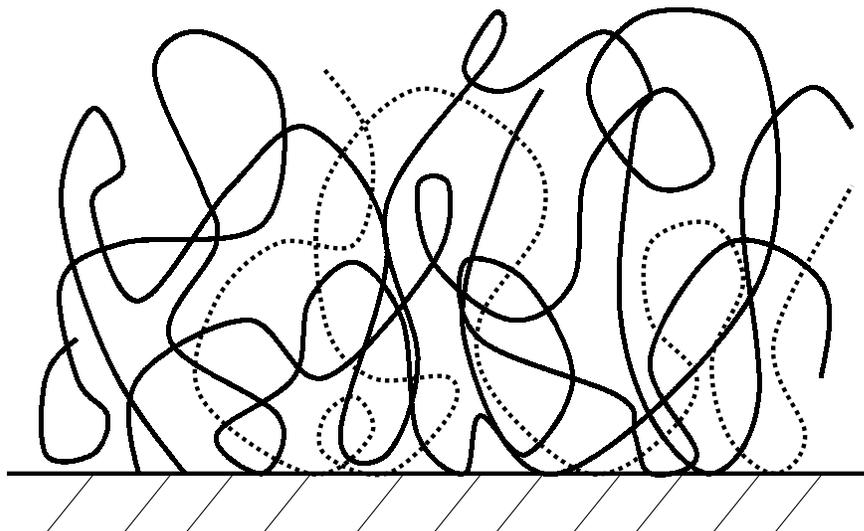


FIG. 2.1 – Couche irréversiblement adsorbée : pseudo-brosse.

est ensuite plongée dans un bon solvant, elle gonfle, formant ce qu'on appelle une pseudo-brosse (voir fig. 2.1). En effet, bien que très désordonnées, ces couches adsorbées, formées de boucles de tailles diverses dont la répartition a été étudiée par Guiselin [52], ont des propriétés proches de celles d'une brosse. En particulier, dans leur étude théorique, Aubouy et Raphaël traitent le problème en considérant les boucles d'une pseudo-brosse comme deux chaînes d'une brosse, et se ramènent au cas d'une brosse polydispense (différentes longueurs de chaînes sont présentes au sein de la brosse) [5, 6]. Une autre technique couramment employée pour former des brosses consiste à utiliser des copolymères à blocs dont un bloque s'absorbe fortement sur le substrat tandis que l'autre bloque ne s'y absorbe que faiblement, ou est même repoussé [22]. Les brosses ainsi formées peuvent être polydispenses, ou monodispenses, mais la densité de chaînes adsorbées sur la surface ne peut pas être fixée indépendamment de la taille des chaînes. Une méthode récente permettant d'obtenir des brosses monodispenses a été mise au point par Folkers [42], et utilise des chaînes de polydiméthylsiloxane (PDMS) et une surface de silice. Le PDMS a une propension naturelle à s'absorber sur la silice par liaison hydrogène entre les sites silanols et les oxygènes répartis le long des chaînes. Pour éviter la formation

de pseudo-brosses Folkers greffe au préalable sur la silice des oligomères afin de fonctionnaliser la surface avec des groupements SiH, inertes vis-à-vis du PDMS, qui masquent les sites silanols. Le PDMS employé est vinyl-terminé, cette fonction réagissant par hydrosilation avec le groupement SiH en présence de platine. Cette réaction peut se faire en bon solvant ; le contrôle de la densité de greffage est réalisé en ajustant la concentration de la solution de polymère. Pour prévenir tout problèmes de greffage parasite, de chaînes ou d'un autre système polymérique mis en suite au contact, Durliat [38] a proposé de recouvrir les sites libres avec des chaînes courtes. On obtient ainsi une brosse bimodale, le tapis dense de chaînes courtes constituant une surface idéale neutre vis-à-vis du PDMS (voir fig. 2.2).

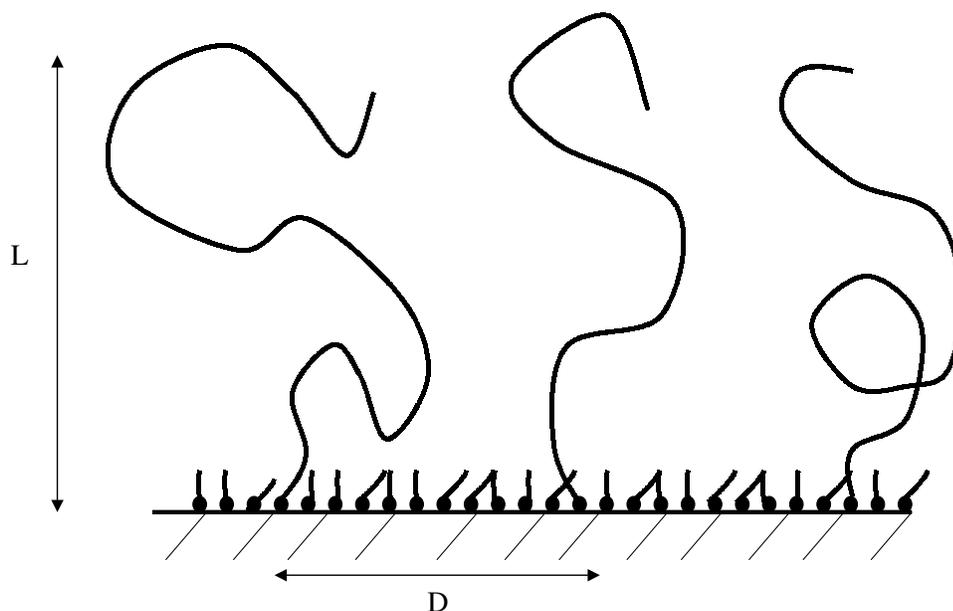


FIG. 2.2 – Brosse bimodale.

Les brosses peuvent être aussi utilisées pour modifier l'adhésion, mais aussi la résistance au glissement, ou friction, d'un fondu ou d'un élastomère sur une surface solide [30, 62]. En effet, lors de la rupture de l'interface, les chaînes forment des jonctions dont l'extraction est un processus dissipatif. Elles peuvent aussi être utilisées comme des systèmes modèles permettant d'étudier le rôle des chaînes pontantes dans la résistance d'une interface, que ce soient des chaînes qui diffusent à

l'interface entre deux fondus, ou des chaînes pendantes qui permettent l'interdigitation entre deux élastomères. L'avantage est que la densité et la longueur des chaînes peuvent être bien contrôlées, et les effets de ces différents paramètres étudiés séparément.

La première partie de cette thèse est ainsi consacrée à l'étude du contact entre un élastomère et une surface greffée [112, 114, 116]. Nous nous limiterons au cas de brosses monodisperses de même nature chimique que l'élastomère. Le nombre  $N$  de monomères par chaîne greffée est typiquement de l'ordre de 1000, tandis que le nombre  $P$  de monomères entre points de réticulation de l'élastomère est plutôt de l'ordre de 100. Soit  $D$  la distance moyenne entre deux points de greffage ; on appelle  $\sigma$  la densité surfacique de chaînes, adimensionnée par la taille  $a$  d'un monomère :

$$\sigma = \frac{a^2}{D^2} \quad (2.1)$$

La première étape de ce travail consiste à comprendre comment évolue la structure d'une telle brosse mise en contact avec un élastomère en fonction de la densité surfacique de greffage ; on connaîtra ainsi la proportion de chaînes formant effectivement une jonction entre le substrat et l'élastomère. Nous aborderons en suite le problème de l'adhésion, c'est à dire les conséquences énergétiques de l'extraction des chaînes pontantes lors de la propagation d'une fracture entre un élastomère et une surface greffée. Enfin, le rôle des chaînes greffées dans la résistance au glissement de l'élastomère sera abordé. Dans chaque situation, l'effet des différents paramètres physiques comme la densité de greffage  $\sigma$ , l'indice de polymérisation  $N$  des chaînes de la brosse, et l'indice de réticulation  $P$  de l'élastomère sera étudié. On comparera aussi nos résultats avec des études expérimentales récentes.

## CHAPITRE 3

### CONFORMATION D'UNE BROSSE EN CONTACT AVEC UN ÉLASTOMÈRE

Dans ce chapitre nous analyserons la structure d'une couche de polymères greffée en contact avec un élastomère. La difficulté est de construire un modèle qui appréhende la conformation des chaînes greffées jusqu'à des fortes densités surfaciques de greffage. On montrera que leur pénétration n'évolue pas de façon continue avec la densité de greffage, mais présente une transition pour une densité critique  $\sigma^*$  que l'on déterminera.

#### 3.1 Rappel sur la théorie des brosses

##### 3.1.1 Brosses de faible densité en fondu compatible

En 1980, Alexander et de Gennes ont proposé un modèle pour décrire la structure d'une brosse de polymères mise au contact d'un solvant ou d'un fondu compatible [4, 27]. Cette structure résulte de l'équilibre entre deux effets : d'une part l'entropie de mélange des particules du solvant ou du fondu avec la couche greffée, responsable de la pression osmotique et des interactions de volume exclu, qui tend à étirer les chaînes greffées, et d'autre part l'entropie de conformation de ces chaînes, responsable de leur élasticité qui tend à limiter leur extension. Ces auteurs utilisent une description en lois d'échelle (les coefficients multiplicatifs de l'ordre de l'unité sont systématiquement négligés) basée sur l'hypothèse qu'en première approximation toutes les chaînes sont étirées sur la même longueur  $L$ . Comme nous allons le voir, les calculs auxquels donnent lieu cette approche sont très simples.

- L'entropie de mélange de chaînes comportant  $P$  monomères avec des chaînes comportant  $N$  monomères, comprend deux termes correspondant à la liberté de déplacement des deux types de chaînes. Si, comme dans le cas de chaînes greffées,

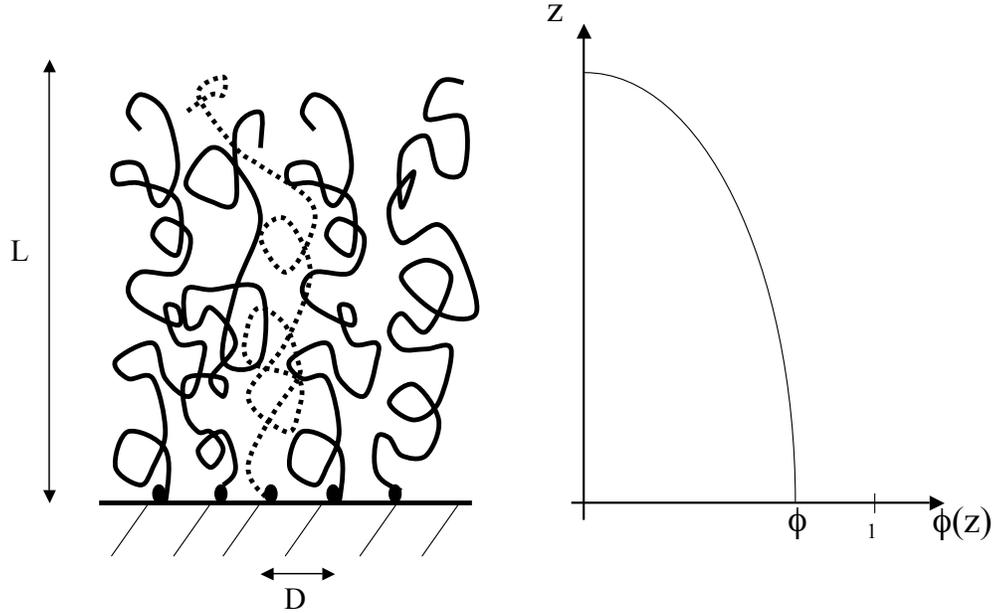


FIG. 3.1 – Brosse d’Alexander-de Gennes. On a représenté une vue schématique des chaînes greffées, ainsi que le profile de la fraction volumique dans l’approximation la plus simple du modèle.

les chaînes  $N$  n’ont pas la liberté de se déplacer dans tout le volume, l’entropie de mélange se réduit à l’entropie de translation des chaînes  $P$ . L’expression de l’énergie libre de mélange par unité de volume  $F_{vol}$  des chaînes du fondu avec la couche greffée s’obtient à partir de l’entropie de mélange, par une approche de type Flory-Huggins :

$$\frac{F_{vol}}{kT} = \frac{1 - \phi}{a^3 P} \ln(1 - \phi) \quad (3.1)$$

où  $\phi = Na^3/V$  est la fraction volumique occupée par les chaînes greffées,  $V$  étant le volume dans lequel chaque chaîne est confinée,  $k$  est le facteur de Boltzmann et  $T$  la température. Si les chaînes greffées se touchent, alors le volume moyen qu’explore une chaîne est  $V \simeq D^2L$  (dans ce cas la couche greffée est appelée une brosse étirée, voir fig. 3.1), si par contre les chaînes ne se touchent pas, alors  $V \simeq L^3$  (on les compare alors à des champignons, voir fig. 3.2). On suppose ici que  $\phi$  est à peu près constante sur toute l’épaisseur de la couche greffée. Lorsque  $\phi \ll 1$  un

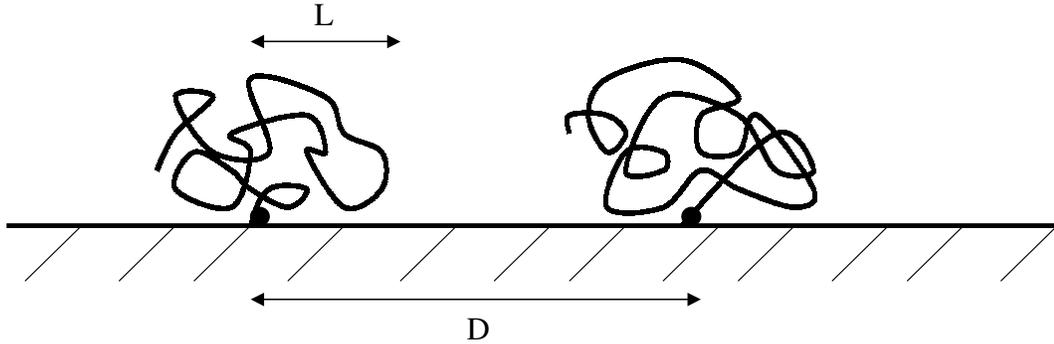


FIG. 3.2 – Couche greffée en régime champignon.

développement au premier ordre de l'énergie libre par chaîne  $N$  donne :

$$\frac{F_{trans}}{kT} = \frac{V}{a^3} \frac{F_{vol}}{kT} \simeq \frac{N}{\phi} \left( -\frac{\phi}{P} + \frac{\phi^2}{P} \right) = -\frac{N}{P} + \frac{N}{P} \phi \quad (3.2)$$

La fraction volumique  $\phi$  étant petite par rapport à un, le premier terme de la dernière expression est beaucoup plus grand que le second. Par contre, comme il n'a pas de dépendance en  $\phi$ , il peut être omis dans l'expression finale de  $F$ .

- L'énergie libre de conformation  $F_{confo}$  des chaînes comporte deux termes :

$$\frac{F_{confo}}{kT} \simeq \frac{L^2}{R_0^2} + \frac{R_0^2}{L^2} \quad (3.3)$$

où  $R_0 = aN^{\frac{1}{2}}$  est le rayon de giration d'une chaîne  $N$  en fondu de chaînes identiques. Le premier terme est l'énergie libre d'étirement, il correspond à la perte d'entropie de la chaîne lorsqu'on impose à ses deux extrémités d'être distantes de  $L$ . Le deuxième terme correspond à la perte d'entropie due à l'existence d'un gradient de la fraction volumique  $\phi$  lorsque la chaîne est confinée. Il peut être comparé à une pression osmotique interne qui tendrait à homogénéiser la fraction volumique occupée par une chaîne. L'expression  $R_0^2/L^2$  suppose que  $\phi$  décroît sur la longueur caractéristique  $L$  :  $R_0^2/L^2 = D^2\phi/(aL)$  pour une brosse et  $L^2\phi/(aL)$  pour des champignons <sup>1</sup>. Dans la suite on écrira séparément les deux termes de l'énergie libre de

<sup>1</sup>On peut utiliser ici l'image d'une chaîne unique confinée entre deux plaques distantes d'une

conformation :  $F_{et}$  désignera l'énergie d'étirement, et  $F_{conf}$  l'énergie de confinement.

Lorsque les chaînes sont gonflées ou étirées,  $L \gg R_0$ , et le terme de confinement est négligeable par rapport au terme d'étirement. C'est le cas dans le modèle de brosse de Alexander et de Gennes. L'expression de l'énergie libre totale par chaîne est donc :

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{N}{P} \phi + \frac{L^2}{R_0^2} \quad (3.4)$$

Selon la densité de greffage, deux régimes apparaissent.

- A faible densité de greffage les chaînes ne se touchent pas et forment des champignons. Alors  $\phi \simeq Na^3/L^3$ .

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{N^2 a^3}{PL^3} \frac{a}{L} + \frac{L^2}{a^2 N} \quad (3.5)$$

La minimisation de l'énergie libre par rapport à  $L$  (ou de façon équivalente par rapport à  $\phi$ ) donne pour épaisseur et fraction volumique de la couche greffée :

$$L \simeq a \frac{N^{\frac{3}{5}}}{P^{\frac{1}{5}}} \quad , \quad \phi \simeq \frac{P^{\frac{3}{5}}}{N^{\frac{4}{5}}} \quad (3.6)$$

On retrouve le rayon de gyration classique d'une chaîne en fondu compatible.

- Les chaînes commencent à se toucher lorsque  $L = D$  soit, pour une densité surfacique de greffage  $\sigma = P^{\frac{2}{5}} N^{-\frac{6}{5}}$ .

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{\sigma N^2}{P} \frac{a}{L} + \frac{L^2}{a^2 N} \quad (3.7)$$

Alors  $\phi \simeq \sigma Na/L$ . La minimisation de l'énergie libre par rapport à  $L$  ou  $\phi$  donne

---

longueur  $L$ . La résolution de l'équation du propagateur de Edwards donne pour fraction volumique du mode fondamental une sinusoïde de période  $L$  [25]. L'expression  $\phi/(aL) \simeq [\int ((\partial_z \phi)^2 / \phi) dz/a]$  correspond au terme d'entropie par unité de surface de la fonctionnelle associée à l'équation du propagateur de Edwards. On remarquera que, dans les cas où le comportement de la chaîne est plus complexe, la longueur caractéristique de décroissance de  $\phi$  n'est pas forcément égale à  $L$ .

pour épaisseur et fraction volumique :

$$L \simeq aN \left( \frac{\sigma}{P} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad \phi \simeq \sigma^{\frac{2}{3}} P^{\frac{1}{3}} \quad (3.8)$$

L'énergie libre est alors donnée par :

$$\frac{F_{tot}}{kT} \simeq N \left( \frac{\sigma}{P} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3.9)$$

En 1988 Milner, Witten et Cates [71], et indépendamment Zhulina et Borisov [119], ont proposé une approche plus précise. Ils se sont affranchis de la contrainte d'un comportement unique des chaînes en permettant aux extrémités libres des chaînes de se répartir sur toute l'épaisseur de la brosse. Ils doivent alors résoudre de façon autocohérente le champ  $\phi(z)$ . Les calculs sont évidemment plus compliqués mais ils ont réussi à les résoudre grâce à une analogie très élégante avec des particules classiques dans un potentiel harmonique. Ils obtiennent un profil parabolique pour  $\phi(z)$  et une répartition des bouts de chaîne plus complexe, mais l'épaisseur de la brosse et l'énergie libre par chaîne à l'équilibre ont les mêmes expressions que pour le profil "carré" postulé par Alexander et de Gennes, au coefficient multiplicatif près<sup>2</sup>. Ces deux modèles se rejoignent donc pour décrire ce qu'on appelle le régime étiré des brosses en fondu compatible.

Bien que le modèle simplifié de Alexander et de Gennes suppose que toutes les chaînes ont la même extension  $L$ , l'ordre de grandeur des fluctuations de la longueur des chaînes peut être facilement obtenu en considérant des fluctuations de l'énergie libre de l'ordre de  $kT$  autour de la position d'équilibre ; on obtient des fluctuations  $\delta L \simeq a(P/\sigma)^{\frac{1}{3}}$ . On se rend compte alors que les fluctuations deviennent de l'ordre de  $L$  autour de  $\sigma = P/N^{\frac{3}{2}}$ , ce qui montre une des limites de ce modèle. La limite  $\sigma = P/N^{\frac{3}{2}}$  est aussi celle en dessous de laquelle la longueur  $aN(\sigma/P)^{\frac{1}{3}}$

---

<sup>2</sup>Pincus [79] a d'ailleurs montré que si on prend une répartition des extrémités libres des chaînes uniforme :  $\epsilon(z) = \phi(z)/N$ , alors on obtient encore la même épaisseur de brosse ainsi que la même énergie libre en loi d'échelle. Ces lois d'échelles sont donc indifférentes de la répartition de bouts de chaînes.

devient inférieure à  $R_0$ ; l'entropie de mélange des chaînes du fondu, alors trop longues, n'équilibre plus assez efficacement le terme d'étirement de l'entropie de conformation des chaînes de la brosse qui doit maintenant être compensé par le terme de confinement. Il en va de même lorsque  $P > N^{\frac{1}{2}}$  où la taille  $aN^{\frac{3}{5}}/P^{\frac{1}{5}}$  des champignons devient plus petite que  $R_0$ . La brosse est dite en régime gaussien et  $L \simeq R_0$ , que les chaînes se touchent ( $\sigma > N^{-1}$ ) ou pas.

Ces modèles trouvent une autre limite lorsque  $\sigma = P^{-\frac{1}{2}}$  pour  $P < N$ , ou  $\sigma = N^{-\frac{1}{2}}$  pour  $P > N$ , car alors  $\phi = 1$ . L'interdigitation entre la brosse et le fondu n'est plus totale, c'est à dire que les chaînes du fondu ne pénètrent plus dans la brosse jusqu'à la surface solide; la brosse est alors dite sèche. La présence d'une interface nette étant très coûteuse en énergie libre car son entropie est faible, il faut reconsidérer le modèle pour permettre l'existence d'une petite longueur de pénétration  $\lambda$ ; c'est l'objet du paragraphe qui suit.

### 3.1.2 Brosses de forte densité : les brosses sèches

Une brosse est dite sèche lorsque le fondu en est presque totalement expulsé. Il existe alors une interface entre une zone dont les chaînes du fondu ont accès, et une zone d'où elles sont exclues. Dans ce cas, l'épaisseur  $L$  de la brosse est proche de son épaisseur minimum  $h_0 = aN\sigma$ , et le paramètre important à déterminer est la largeur de l'interface brosse-fondu  $\lambda$ , qu'on peut aussi appeler longueur de pénétration ou d'interdigitation (voir fig. 3.3). L'étude des brosses sèches en fondu a été développée par Leibler, Ajdari *et al.* [10,63], et poursuivie plus récemment par Gay [45]. La structure d'une brosse sèche, comme celle d'une brosse étirée, résulte de l'équilibre des entropies de mélange, d'étirement et de confinement. Il convient simplement d'exprimer ces trois dernières contributions en fonction de  $\lambda$ .

- L'énergie libre de translation des chaînes  $P$  du fondu s'obtient en intégrant l'énergie de Flory-Huggins sur l'épaisseur de la brosse :

$$\frac{F_{trans}}{kT} = \frac{a^2}{\sigma} \left[ \int \frac{1-\phi}{P} \ln(1-\phi) \frac{dz}{a^3} \right] \simeq -\frac{a^2}{\sigma} \frac{\lambda}{a^3 P} \quad (3.10)$$

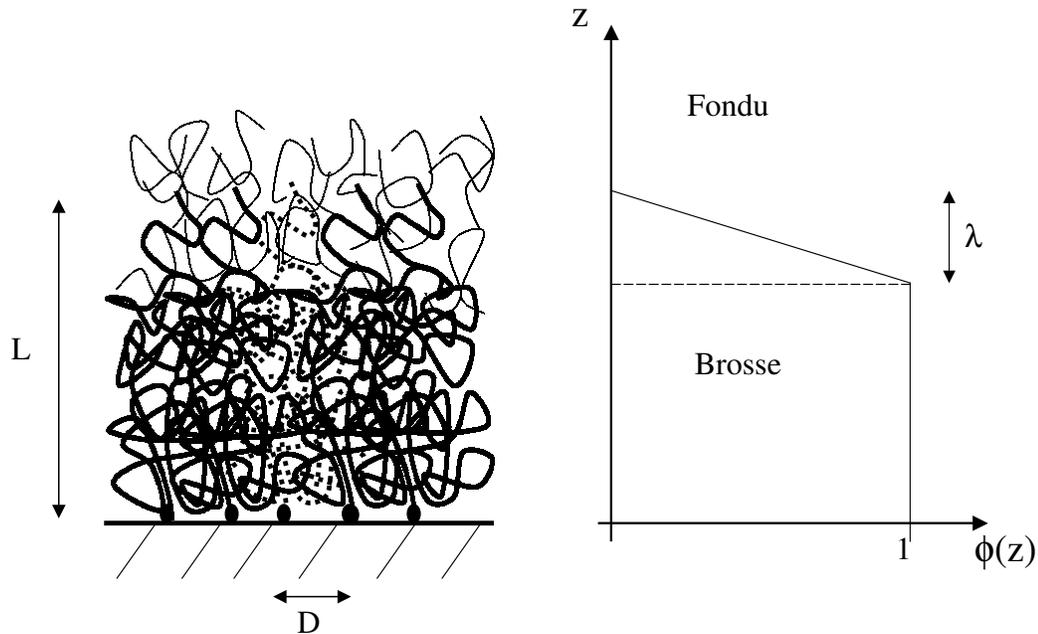


FIG. 3.3 – Brosse sèche au contact d'un fondu.

au facteur multiplicatif près, et ce quelque soit le profil de l'interface brosse-fondu, du moment que  $\phi$  atteint suffisamment rapidement ses valeurs limites (un profil linéaire extrêmement simple ou en tangente hyperbolique conviennent). Il est intéressant de noter que, si le terme d'ordre le plus bas en  $\phi$  pouvait être éliminé de l'énergie libre de mélange par chaîne dans le cas de la brosse d'Alexander-de Gennes, il est ici de première importance. En effet, dans le cas d'une brosse étirée, la dépendance en  $\phi$  du terme d'ordre le plus bas se simplifiait grâce à la dépendance en  $\phi$  de la longueur  $L$ , pour ne laisser qu'un terme d'ordre zéro, tandis qu'ici,  $\lambda$  est indépendante de la fraction volumique  $\phi$ , car  $\phi$  varie dans tous les cas de un à zéro à l'interface quelque soit  $\lambda$ . Lorsqu'on remplace l'énergie de Flory-Huggins par son développement au deuxième ordre en  $\phi$  :  $[\int(\phi - \phi^2)dz] / \sigma a P$ , les deux termes obtenus ont la même dépendance en  $\lambda$  et en  $P$ . Cette fois-ci, c'est donc le deuxième terme, plus petit, qui peut être négligé. Cela explique que dans le cas présent  $F_{trans}$  soit négative, alors que l'expression utilisée pour la brosse étirée était positive : le premier terme du développement de l'énergie est négatif, tandis que le deuxième est positif. Mais dans les deux cas  $F_{trans}$  est une fonction décroissante de  $L$  ou de

$\lambda$ .

- La pénétration du fondu sur  $\lambda$  s'accompagne d'un sur-étirement de la brosse. L'énergie libre de sur-étirement des chaînes peut s'exprimer uniquement en fonction de  $\lambda$  en retranchant l'énergie  $h_0^2/R_0^2$  correspondant au cas  $\lambda = 0$  où la brosse est totalement sèche. On peut obtenir cette énergie en considérant simplement que les bouts de chaînes se répartissent de façon homogène dans l'interface, entre  $z = h_0 - \lambda/2$  et  $z = h_0 + \lambda/2$ <sup>3</sup> :

$$\frac{F_{et}}{kT} \simeq \frac{1}{\lambda} \int_{h_0 - \frac{\lambda}{2}}^{h_0 + \frac{\lambda}{2}} \frac{z^2}{R_0^2} dz - \frac{h_0^2}{R_0^2} \simeq \frac{\lambda^2}{R_0^2} \quad (3.11)$$

Milner, Witten et Cates ont étendu leur modèle aux brosses sèches, montrant que l'analogie avec des particules classiques dans un potentiel harmonique est toujours valable [70]. Ils obtiennent bien la même énergie libre d'étirement en loi d'échelle à partir de leur profil auto-cohérent.

- L'énergie libre de confinement des chaînes de la brosse est due à la décroissance de  $\phi$  de 1 à 0 sur la longueur caractéristique  $\lambda$ . Elle prend donc cette fois-ci la forme :

$$\frac{F_{conf}}{kT} \simeq \frac{a^2}{\sigma} \frac{1}{a\lambda} \quad (3.12)$$

Finalement, en rassemblant ces différents termes, on obtient l'énergie libre totale par chaîne de la brosse sèche :

$$\frac{F}{kT} \simeq -\frac{a^2}{\sigma} \frac{\lambda}{a^3 P} + \frac{\lambda^2}{R_0^2} + \frac{a^2}{\sigma} \frac{1}{a\lambda} \quad (3.13)$$

Comme précédemment, le terme d'étirement tend à faire diminuer l'épaisseur de la brosse tandis que les termes de mélange et de confinement tendent à la faire augmenter<sup>4</sup>. A nouveau, deux régimes apparaissent, selon que l'entropie de translation

---

<sup>3</sup>On peut obtenir le même résultat en faisant l'approximation, due à Pincus [79], que la fraction volumique de bouts de chaînes  $\epsilon(z)$  est égale  $\phi(z)/N$ , pour tout type de profil  $\phi(z)$  qui décroît sur la longueur caractéristique  $\lambda$ . Finalement, seul le profil de fraction volumique est important à l'ordre le plus bas, pas la répartition de bouts de chaînes.

<sup>4</sup>On peut vérifier que dans le cas où  $\lambda = L$ , les termes d'étirement et de confinement redonnent

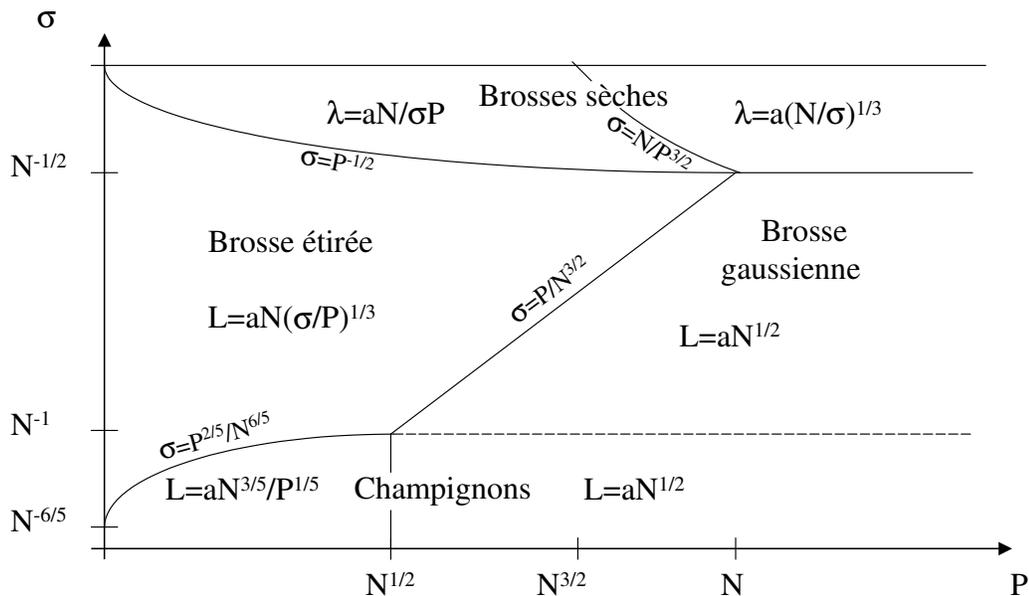


FIG. 3.4 – Régimes d'interpénétration d'une brosse et d'un fondu [62].

des chaînes  $P$  est importante ou pas.

- Lorsque  $P$  est petit, on peut négliger le terme de confinement, ce qui donne pour longueur de pénétration à l'équilibre :

$$\lambda \simeq a \frac{N}{P\sigma} \quad (3.14)$$

- Lorsque  $\sigma > NP^{-\frac{2}{3}}$ , la longueur de pénétration  $\lambda$  devient inférieure au rayon de gyration  $\lambda_0 = aP^{\frac{1}{2}}$  des chaînes du fondu ; leur entropie de translation devient faible comparée à l'entropie de confinement. Alors la minimisation de l'énergie libre donne :

$$\lambda \simeq a \left( \frac{N}{\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.15)$$

La figure illustre l'ensemble de ces résultats. On remarquera que les transitions

---

l'expression (3.3). En effet, si on impose  $\phi(z=0) = 1$ , alors  $\lambda = L = 2h_0$  et  $\frac{\lambda^2}{R_0^2} + \frac{a^2}{\sigma} \frac{1}{a\lambda} = \frac{L^2}{R_0^2} + \frac{a^2}{\sigma^2 N a^2} = \frac{L^2}{R_0^2} + \frac{R_0^2}{L^2}$ .

entre les différents régimes se fait toujours sans discontinuité de  $L$  et de  $\lambda$ , ni entre  $L$  et  $\lambda$ .

## 3.2 Interdigitation avec un élastomère

### 3.2.1 Analogie fondu-élastomère

Si l'on remplace le fondu de chaînes  $P$  par un élastomère de même nature chimique et d'indice de réticulation  $P$ , l'énergie libre de mélange est remplacée par une énergie élastique due au gonflement de l'élastomère lors de la pénétration des chaînes de la brosse. De Gennes a montré que le comportement de la brosse, lorsqu'elle pénètre totalement dans l'élastomère, reste pourtant inchangé [29, 30].

L'argument de de Gennes est que l'énergie volumique de l'élastomère doit être minimale lorsqu'aucune chaîne  $N$  n'y a pénétré, soit, lorsque la fraction volumique  $\phi$  qu'elles occupent dans l'élastomère est nulle (cela est vrai lorsque l'élastomère a été réticulé à partir de l'état fondu et non pas à partir d'une solution). Ainsi, cette énergie de gonflement doit être de la forme  $E\phi^2$ , où  $E$  est le module élastique classique :  $E = kT/(Pa^3)$ . Cela conduit à une énergie libre de gonflement de l'élastomère par chaîne de la forme :

$$\frac{F_{el}}{kT} \simeq VE\phi^2 = \frac{N}{P}\phi \quad (3.16)$$

expression identique à celle du terme d'ordre un de l'énergie libre de mélange (eq. (3.2)) qui apparaît dans l'énergie libre totale par chaîne de la brosse d'Alexander-de Gennes (eq. (3.4)). On peut montrer que l'expression (3.16) est un développement au premier ordre en  $\phi$  d'une expression qui diverge lorsque  $\phi$  tend vers un, puisqu'alors les mailles de l'élastomère seraient infiniment étirées. Cette analogie montre que, comme le fondu, l'élastomère tend à étirer les chaînes greffées pour répartir les contraintes de gonflement de l'élastomère. La structure de la brosse aux faibles densités de greffage est donc la même que celle d'une brosse en fondu (régimes champignons, étiré et gaussien).

Le problème crucial qui se pose est de savoir jusqu'à quelle densité de greffage ce modèle de la brosse étirée est applicable. On a du mal à croire que la brosse peut pénétrer spontanément dans l'élastomère jusqu'à des densité de greffage  $\sigma$  élevés. En effet, l'énergie libre de mélange des chaînes  $P$  d'un fondu, dont l'expression complète (3.1) est toujours négative, favorise l'interpénétration de la brosse et du fondu quelque soit  $\phi$ . Cela explique que dans le modèle de brosse en fondu de Alexander-de Gennes l'interpénétration ne s'arrête que lorsque la densité de la brosse atteint l'unité. De plus, on comprend intuitivement que plus les chaînes  $P$  sont courtes plus elles pénètrent facilement dans la brosse, ce qui donne cette loi en  $\sigma = P^{-\frac{1}{2}}$  pour la limite brosse sèche-brosse étirée. L'énergie libre de distortion de l'élastomère est, elle, toujours positive, ce qui laisse penser que la brosse pourrait commencer à sortir de l'élastomère bien avant d'être totalement étirée. On s'attend de plus à ce que la limite brosse sèche-brosse étirée  $\sigma^*$  soit une fonction croissante de  $P$  car les chaînes greffées aurons d'autant plus de mal à pénétrer dans l'élastomère que les mails sont serrées.

Brochard-Wyart, De Gennes *et al.* [12] ont proposé l'idée que l'énergie libre,  $kTN\phi/P$  par chaîne de la brosse, ne peut dépasser  $kT$ , car sinon l'agitation thermique serait trop faible pour la faire pénétrer dans l'élastomère. Cela donne une fraction volumique limite  $\phi_l = P/N$  pour l'interdigitation, ainsi qu'une densité de greffage limite  $\sigma_l = P/N^{\frac{3}{2}}$ . Cette densité de greffage correspond à la frontière entre le régime gaussien et le régime étiré; autrement dit, il n'existerait plus de régime étiré. Ils se sont appuyés sur cette idée pour étendre le modèle de Alexander et de Gennes aux brosses à fortes densités de greffage en contact avec un élastomère, en postulant qu'au delà de  $\sigma_l$  seule une partie  $n = (P/\sigma)^{\frac{2}{3}}$  des monomères de chaque chaîne pénètre dans l'élastomère de telle sorte que  $\phi = P/n$  et  $\sigma = P/n^{\frac{3}{2}}$ . Cette pénétration partielle se termine lorsque  $\sigma = P^{-\frac{1}{2}}$ , la brosse est alors totalement sortie de l'élastomère. Ce modèle a l'avantage de prévoir des transitions pénétration totale-pénétration partielle, et pénétration partielle-brosse sèche, sans discontinuité de  $L$  ni de  $n$ . Mais il ne repose pas sur une minimisation de l'énergie libre du système et ne tient pas compte du coût "conformationnel" de la présence d'une interface,

au sein même de la brosse, entre une zone sèche et une zone étirée. D'autre part, on verra dans la suite que les prévisions qu'ils déduisent de ce modèle, en termes de lois d'adhésion, ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux.

Le but de ce chapitre est la mise en place d'un modèle pouvant décrire la conformation des chaînes jusqu'aux fortes densités de greffage. Le premier stade est la mise en place d'un modèle de brosse sèche analogue à celui des brosses en fondu, mais bien spécifique au système brosse-élastomère, car on verra que l'analogie fondu-élastomère ne marche plus. Comme pour les travaux que l'on a présenté jusqu'à maintenant, on utilisera systématiquement dans la suite une description en lois d'échelle.

### 3.2.2 Brosses sèches en contact avec un élastomère

La description d'une brosse sèche en contact avec un élastomère est de même nature que celle d'une brosse sèche en contacte avec un fondu, à la différence que l'énergie libre de distortion de l'élastomère n'est plus comparable à l'énergie libre de mélange des chaînes du fondu. En effet, on a montré que l'énergie libre de translation des chaînes  $P$  du fondu pouvait se développer aux petits  $\phi$  en un terme négatif d'ordre zéro qui ne joue aucun rôle, et un terme d'ordre un positif d'expression identique à celle de l'énergie libre de distortion de l'élastomère. Pour une brosse sèche où la fraction volumique  $\phi$  passe de un à zéro sur la longueur  $\lambda$ , le terme qui était d'ordre zéro en  $\phi$  comporte cette fois une dépendance en  $\lambda$  et ne peut plus être mis de côté. Les comportements du fondu et de l'élastomère se distinguent de façon évidente : l'intégration de l'énergie libre de gonflement de l'élastomère sur l'épaisseur de l'interface, pour des profils de brosse  $\phi(z)$  qui passent de 1 à 0 sur la longueur caractéristique  $\lambda$ , donne au facteur multiplicatif près

$$\frac{F_{el}}{kT} \simeq \frac{a^2}{\sigma} \left[ \int \frac{\phi^2 dz}{P a^3} \right] \simeq \frac{a^2}{\sigma} \frac{\lambda}{a^3 P} \quad (3.17)$$

résultat que l'on peut comparer à l'énergie libre de mélange du fondu donné par l'équation (3.10). Tandis que la pression osmotique dans le fondu tend toujours

à étirer la brosse en y faisant pénétrer des chaînes  $P$ , l'élastomère repousse la brosse lorsqu'un étirement des chaînes ne peut plus se traduire par une baisse de la fraction volumique  $\phi$ . En effet, l'élastomère tend à étirer la brosse pour répartir les contraintes lorsque l'on impose à toutes les chaînes de pénétrer, mais dans le cas contraire, il réduit les contraintes en expulsant la brosse et en faisant diminuer l'épaisseur  $\lambda$  de l'interface.

L'énergie libre d'étirement et de confinement des chaînes de la brosse restent, elles, inchangées par rapport au cas d'une brosse en fondu. Ainsi, l'énergie libre totale par chaîne d'une brosse sèche en contact avec un élastomère est

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{a^2}{\sigma} \frac{\lambda}{a^3 P} + \frac{\lambda^2}{R_0^2} + \frac{a^2}{\sigma} \frac{1}{a\lambda} \quad (3.18)$$

Dans le paragraphe précédent, l'entropie de confinement des chaînes et de gonflement de l'élastomère luttent côte à côte pour étirer la brosse. Dans le cas d'une brosse sèche, l'entropie de gonflement de l'élastomère va dans le même sens que l'entropie d'étirement des chaînes qui tend à faire diminuer l'épaisseur de l'interface brosse-élastomère. Deux régimes sont toujours à distinguer, selon que les mailles de l'élastomère sont suffisamment serrées pour repousser les chaînes de la brosse ou pas.

- Lorsque  $P$  est petit, on peut négliger le terme d'étirement des chaînes greffées, ce qui donne l'énergie libre minimale

$$\frac{F_{seche}}{kT} \simeq \frac{2}{\sigma P^{\frac{1}{2}}} \quad (3.19)$$

et la longueur de pénétration à l'équilibre

$$\lambda \simeq aP^{\frac{1}{2}} = \lambda_0 \quad (3.20)$$

Cette longueur de pénétration est la même qu'avaient trouvé Brown *et al.* [15] concernant le contact élastomère-fondu. Elle correspond à peu près à la taille d'une maille de l'élastomère. Il est intéressant de constater que ni  $\lambda_0$  ni  $F_{seche}$  ne

dépend de l'indice de polymérisation des chaînes  $N$ .

- Lorsque  $\sigma > N/P^{2/3}$ , les termes d'étirement et de confinement des chaînes s'équilibrent, et l'énergie de gonflement de l'élastomère est négligeable. La minimisation de l'énergie libre aboutit donc à la longueur de pénétration

$$\lambda \simeq a \left( \frac{N}{\sigma} \right)^{1/3} \quad (3.21)$$

La limite entre les deux régimes que l'on vient de décrire est la même qu'entre les deux régimes de brosse sèche en fondu, puisque tous les termes de l'énergie libre sont restés les mêmes en valeur absolue.

Le problème que pose une longueur de pénétration  $\lambda_0$  indépendante de  $N$  et de la densité de greffage  $\sigma$  est qu'il est impossible de passer de la brosse sèche à la brosse de Alexander-de Gennes sans introduire une discontinuité entre  $L$  et  $\lambda$ . L'existence d'une discontinuité n'est pas impossible, mais la densité de greffage pour laquelle la transition s'opère n'apparaît pas immédiatement. La détermination de cette densité doit ainsi passer par l'élaboration d'un modèle un peu plus compliqué faisant, par exemple, intervenir un phénomène d'interdigitation partielle de la couche greffée et de l'élastomère. L'étude qui suit se place ainsi dans la continuité des travaux de Brochard-Wyart *et al.* sur l'interdigitation partielle entre une brosse et un élastomère.

### 3.2.3 Interdigitation partielle

L'idée est ici de construire un modèle capable de faire le lien entre le régime brosse étirée et le régime brosse sèche pour les cas où  $P < N$  (la transition se fait continûment lorsque  $P > N$ ). Nous envisageons la possibilité d'une pénétration partielle de la couche greffée et de l'élastomère. Pour rester à un niveau de modélisation le plus simple possible, nous n'ajouterons qu'un "degré de liberté" par rapport aux modèles présentés jusqu'à maintenant, c'est à dire qu'au lieu d'imposer un profil de densité "à une marche", on laisse la possibilité à la brosse d'adopter un profil à "deux marches" (voir les fig. 3.5 et 3.6). Deux possibilités s'offrent à nous : soit

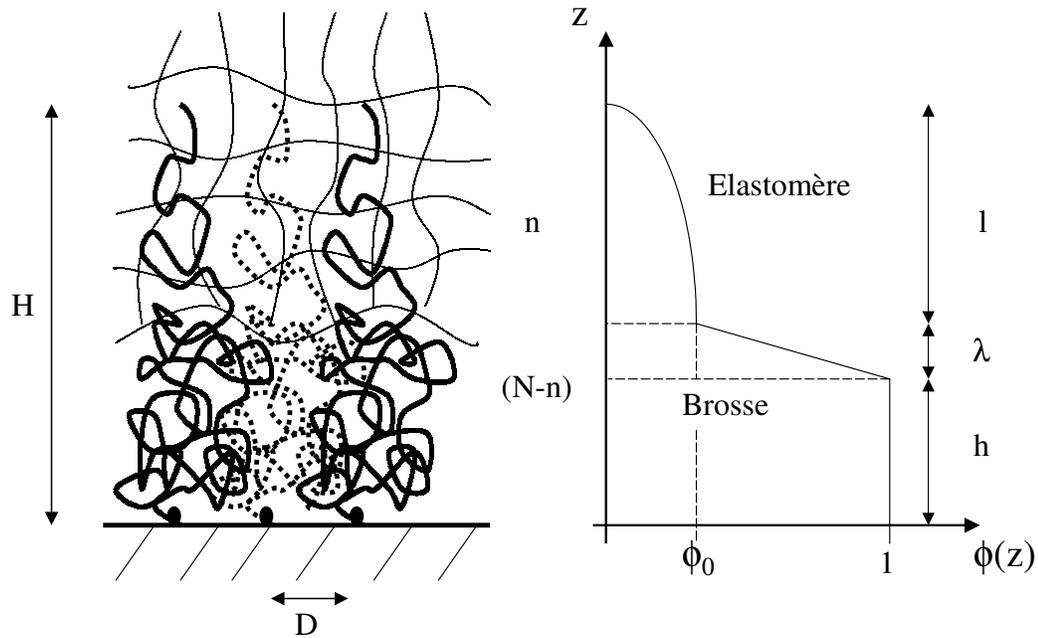


FIG. 3.5 – Pénétration partielle des chaînes d’une brosse dans un élastomère.

toutes les chaînes pénètrent de la même façon dans l’élastomère, mais sur une partie seulement de leur longueur, comme cela a été proposé par Brochard-Wyart *et al.*. Soit on autorise aux chaînes deux conformations possibles : une fraction seulement des chaînes pénètrent tandis que le reste est expulsé de l’élastomère (ce cas de figure avait aussi été envisagé par Brochard *et al.*, mais avait été écarté pour des raisons que l’on développera plus loin). Il conviendra dans les deux cas de bien prendre en compte tous les termes importants de l’énergie libre, ce qui n’avait selon nous pas été fait dans les travaux précédents.

### 3.2.3.1 Cas où les chaînes pénètrent partiellement dans l’élastomère

Le plus logique est de commencer par reprendre le modèle de Brochard-Wyart *et al.*, où toutes les chaînes pénètrent dans l’élastomère sur  $n$  monomères, et d’évaluer l’énergie d’une telle brosse pour pouvoir déterminer sa conformation d’équilibre.

Si on considère que les  $n$  monomères qui pénètrent dans l’élastomère le font sur une longueur  $l$ , en occupant une fraction volumique  $\phi_0$  à peu près homogène,

l'incompressibilité impose la relation

$$l\phi_0 \simeq \sigma na \quad (3.22)$$

Les  $(N - n)$  monomères restant forment alors une couche dense d'épaisseur  $h$ , et la brosse présente en son sein une interface d'épaisseur  $\lambda$  entre l'extrémité qui pénètre dans l'élastomère, et la base qui reste confinée entre l'élastomère et le substrat (voir fig. 3.5). Si on considère que la fraction volumique  $\phi(z)$  occupée par les chaînes décroît progressivement entre 1 et  $\phi_0$  à travers l'interface, l'incompressibilité impose une deuxième relation :

$$\frac{1 + \phi_0}{2} \lambda + h \simeq \sigma(N - n)a \quad (3.23)$$

Pour un tel profil de fraction volumique, on peut calculer les différents termes de l'énergie libre en séparant l'intégrale sur  $z$  en trois sections : base sèche, interface, et zone d'interdigitation.

- L'énergie libre de gonflement de l'élastomère comprend un terme du à la présence des  $n$  monomères de chaque chaîne dans l'épaisseur  $l$ , et un terme du à l'interface :

$$\frac{F_{el}}{kT} \simeq \frac{a^2}{\sigma} \left[ \int \frac{\phi^2 dz}{P a^3} \right] \simeq \frac{a^2}{\sigma} \left( \frac{\lambda}{a^3 P} + \frac{l\phi_0^2}{a^3 P} \right) \quad (3.24)$$

- L'énergie libre de confinement s'écrit :

$$\frac{F_{conf}}{kT} = \frac{a}{\sigma} \left[ \int \frac{(\partial_z \phi)^2}{\phi} dz \right] \simeq \frac{a^2}{\sigma} \left( \frac{(1 - \phi_0)^3}{a\lambda} + \frac{n\sigma}{l^2} \right) \quad (3.25)$$

- Enfin, l'énergie libre déétirement des chaînes, dont on a retranché l'énergie d'étirement de la couche sèche, s'écrit :

$$\frac{F_{et}}{kT} = \frac{1}{a^2} \int \left( \frac{dz}{dn} \right)^2 dn - \frac{h_0^2}{R_0^2} \simeq \frac{l^2}{na^2} + \frac{(h + \lambda)^2}{(N - n)a^2} - \frac{h_0^2}{Na^2} \quad (3.26)$$

L'énergie libre totale est une fonction de  $\lambda$ ,  $l$  et  $n$ . Lorsqu'on la minimise en

fonction de  $\lambda$  et  $l$ , en supposant que le bout des chaînes est étiré (c'est à dire que  $l$  résulte de l'équilibre entre étirement des bouts de chaîne et gonflement de l'élastomère) et en négligeant l'étirement des  $(N - n)$  monomères de la base, cette énergie devient une fonction croissante de  $n$  :

$$l \simeq an \left( \frac{\sigma}{P} \right)^{\frac{1}{3}} \quad , \quad \lambda \simeq \lambda_0 (1 - \phi_0)^{\frac{3}{2}} \quad , \quad \phi_0 \simeq P^{\frac{1}{3}} \sigma^{\frac{2}{3}} \quad (3.27)$$

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{\left( 1 - P^{\frac{1}{3}} \sigma^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{3}{2}}}{\lambda_0} + \frac{n \sigma^{\frac{5}{3}}}{a P^{\frac{2}{3}}} \quad (3.28)$$

Ce résultat montre que ce type de brosse n'est pas stable thermodynamiquement, car  $F$  est une fonction simplement croissante de  $n$ . Une brosse de ce type évoluera naturellement vers une brosse sèche où  $n = 0$  et  $\lambda = \lambda_0$ , quelque soit la densité de greffage  $\sigma$ . On en déduit que si un régime de pénétration partielle existe, il ne correspond pas au cas où toutes les chaînes pénètrent dans l'élastomère de façon partielle. Il va donc falloir se tourner vers la deuxième forme d'interpénétration partielle.

### 3.2.3.2 Cas où l'interdigitation ne fait intervenir qu'une fraction $f$ des chaînes greffées.

On conserve le même profile pour la fraction volumique, c'est à dire  $\phi = 1$  de  $z = 0$  à  $h$ , puis diminue jusqu'à  $\phi_0$  sur la longueur  $\lambda$  et reste à peu près égale à  $\phi_0$  sur la distance  $l$  avant de s'annuler. Par contre, la conformation des chaînes à laquelle on l'associe est différente. On permet cette fois-ci aux chaînes deux comportements différents : une fraction  $f$  pénètre dans l'élastomère sur une longueur  $l$ , tandis que la fraction  $(1 - f)$  n'y pénètre que sur  $\lambda$  (voir fig. 3.6). On impose à cette dernière une structure de brosse sèche, c'est à dire que l'énergie libre de sur-étirement de ces chaînes dûe à leur pénétration sur  $\lambda$  doit être négligeable par rapport à l'énergie de gonflement de l'élastomère. Ainsi les chaînes  $(1 - f)$  et  $f$  constituent une couche dense pour  $0 \leq z \leq h$ , avec comme fraction volumique  $(1 - \phi_0)$  pour les chaînes  $(1 - f)$ , et  $\phi_0$  pour les chaînes  $f$ . Lorsque  $z \geq h$  la

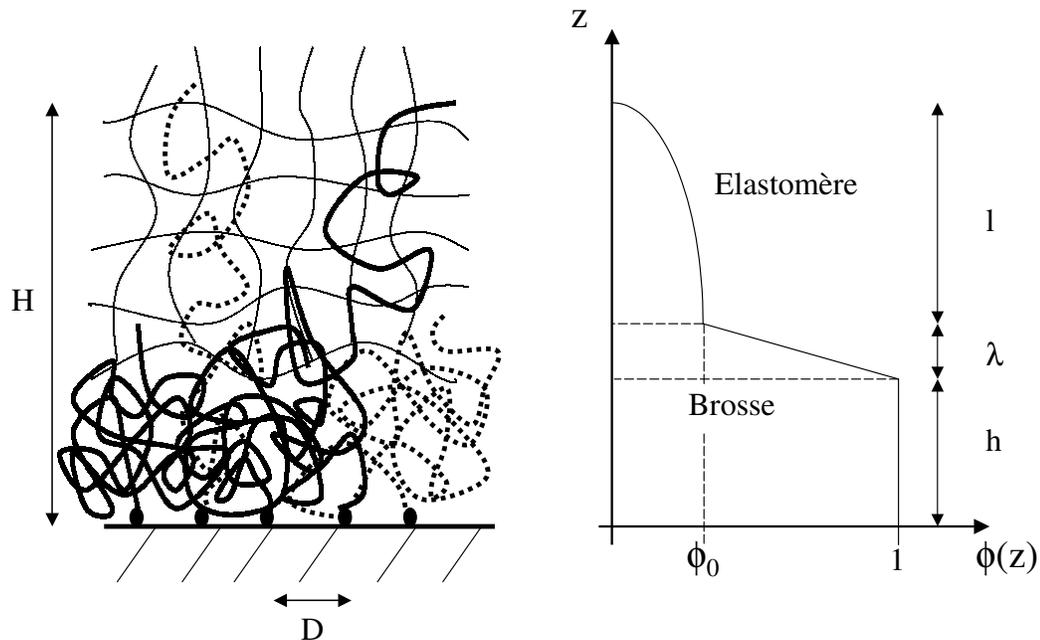


FIG. 3.6 – Pénétration partielle d’une brosse dans un élastomère.

fraction volumique qu’elles occupent diminuent jusqu’à s’annuler respectivement sur les longueurs caractéristiques  $\lambda$  et  $l + \lambda$ . On a fait ici l’hypothèse que la fraction volumique des chaînes  $f$  diminuent sur la seule longueur caractéristique  $l + \lambda$ , ce qui revient à considérer qu’elles ne ”voient pas” l’interface élastomère-chaînes  $(1 - f)$  et que leur fraction volumique varie très peu lorsqu’elles passent à travers. Cela impose les relations :

$$\phi_0 = f \frac{h_0}{H} \quad (3.29)$$

$$1 - \phi_0 = (1 - f) \frac{h_0}{(h + \lambda)} \quad (3.30)$$

L’incompressibilité impose une troisième relation :

$$l = h_0 \frac{(f - \phi)}{\phi(1 - \phi)} - \frac{\lambda}{2} \quad (3.31)$$

Comme précédemment, nous allons décomposer l’énergie libre moyenne par chaîne de la brosse en trois contributions.

- L'énergie libre de gonflement de l'élastomère est la même que pour le précédent modèle puisqu'on a conservé le même profil de fraction volumique  $\phi(z)$  :

$$\frac{F_{el}}{kT} \simeq \frac{a^2}{\sigma} \left( \frac{\lambda}{a^3 P} + \frac{l\phi_0^2}{a^3 P} \right) \quad (3.32)$$

- Par contre, l'énergie libre de confinement est différente, car il faut traiter séparément les deux populations de chaînes greffées, chacune ayant une longueur caractéristique de décroissance propre pour  $\phi$  :

$$\frac{F_{conf}}{kT} = \frac{a}{\sigma} \left[ \int \frac{(\partial_z \phi_f)^2}{\phi_f} dz \right] + \frac{a}{\sigma} \left[ \int \frac{(\partial_z \phi_{1-f})^2}{\phi_{1-f}} dz \right] \simeq \frac{a^2}{\sigma} \left( (1-f) \frac{(1-\phi_0)}{a\lambda} + f \frac{\phi_0}{al} \right) \quad (3.33)$$

- Enfin, l'énergie libre de sur-étirement des chaînes s'obtient en sommant l'énergie d'étirement des deux populations de chaînes greffées et en retranchant l'énergie d'étirement de la couche sèche :

$$\frac{F_{et}}{kT} \simeq f \frac{L^2}{R_0^2} + (1-f) \frac{(h+\lambda)^2}{R_0^2} - \frac{h_0^2}{R_0^2} = \frac{h_0^2}{R_0^2} \left( \frac{f^3}{\phi_0^2} + \frac{(1-f)^3}{(1-\phi_0)^2} - 1 \right) \quad (3.34)$$

On se place dans le diagramme  $(\sigma, P)$  en dessous de la limite  $\sigma = N/P^{\frac{3}{2}}$  de façon à pouvoir négliger le sur-étirement des chaînes  $(1-f)$  dû à la pénétration sur  $\lambda$ . On se placera aussi dans la zone du diagramme où  $\sigma \gg P^{\frac{1}{2}}/N$ , de telle sorte que  $h_0 \gg \lambda \sim \lambda_0$ . On peut alors considérer, tant que  $f > \phi_0$ , que  $l \simeq h_0(f - \phi_0)/(\phi_0(1 - \phi_0))$ . Grâce à cette approximation, on peut minimiser facilement l'énergie libre totale  $F$  par rapport à  $\lambda$ , ce qui donne :

$$\lambda \simeq \lambda_0(1 - \phi_0)^{\frac{1}{2}}(1 - f)^{\frac{1}{2}} \quad (3.35)$$

Maintenant,  $F$  n'est plus qu'une fonction de  $f$  et  $\phi_0$ ; en posant  $\varepsilon = \phi_0/f$ , on en fait une fonction de  $f$  et de  $\varepsilon$  :

$$\frac{F}{kT} \simeq 2 \frac{(1 - f\varepsilon)^{\frac{1}{2}}(1 - f)^{\frac{1}{2}}}{\sigma P^{\frac{1}{2}}} + \frac{N f^2 \varepsilon (1 - \varepsilon)}{P(1 - f\varepsilon)} + \frac{f^2 \varepsilon^2 (1 - f\varepsilon)}{\sigma^2 N (1 - \varepsilon)} + \sigma^2 N \frac{f}{\varepsilon^2} \quad (3.36)$$

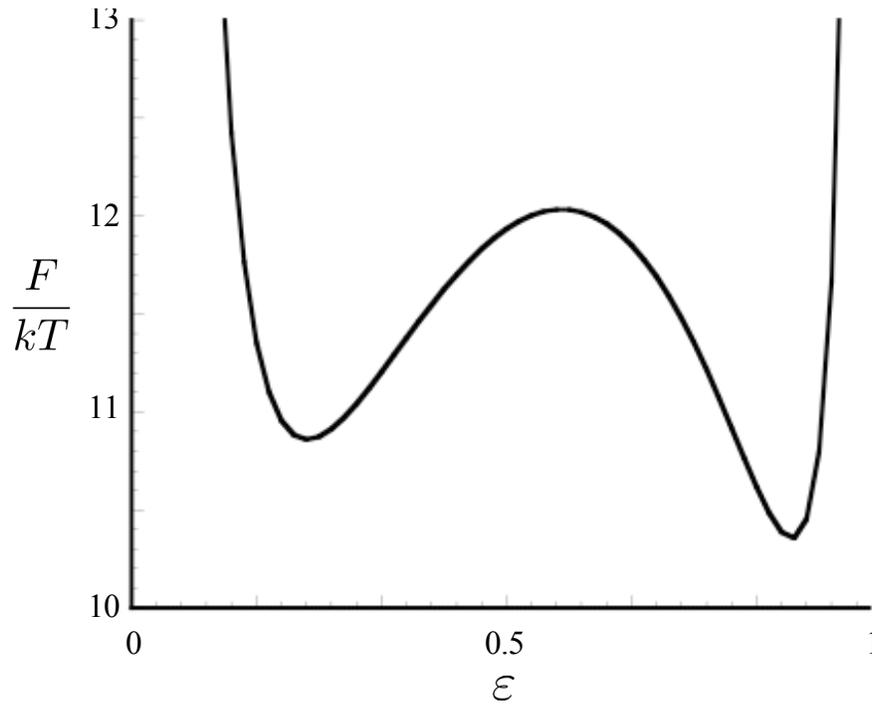


FIG. 3.7 – Evolution de  $F$  en fonction de  $\varepsilon$  pour  $f = 0.6$ ,  $N = 10000$ ,  $P = 100$  et  $\sigma = 0.01$ .

Le premier terme est équivalent à une tension interfaciale entre la partie dense de la brosse et sa partie mélangée à l'élastomère. Si on trace  $F$  en fonction de  $\varepsilon$  entre 0 et 1, pour  $f$  fixé, on obtient une courbe présentant deux minimums locaux (voir fig. 3.7). Le premier minimum est atteint pour  $\varepsilon = \varepsilon_1 \ll 1$ , ce qui correspond à une fraction volumique  $\phi_1$  très inférieure à  $f$ , et donc à des chaînes  $f$  étirées. Il résulte de l'équilibre entre le terme de déformation de l'élastomère et le terme d'étirement des chaînes. On est bien dans un régime de pénétration partielle, où une partie de la brosse est étirée à la façon de la brosse d'Alexander-de Gennes, tandis que l'autre partie est expulsée de l'élastomère telle une brosse sèche. Le deuxième minimum est atteint pour  $\varepsilon = \varepsilon_2 \approx 1$ , ce qui correspond à une fraction volumique  $\phi_2$  proche de  $f$ . Il résulte de l'équilibre entre le terme de déformation de l'élastomère et le terme de confinement. Dans ce cas, la structure des chaînes  $f$  de la brosse est une structure de brosse sèche, très proche de celle du reste de la brosse. Il n'y a donc pas

réellement de pénétration partielle ; la brosse est sèche. On peut étudier séparément ces deux minimums de  $F(\varepsilon)$  en fonction de  $f$ . On commencera par l'étude de  $\varepsilon_1$ , pour finir sur celle de  $\varepsilon_2$ , on comparera alors  $F_1(f) = F(\varepsilon_1, f)$  et  $F_2(f) = F(\varepsilon_2, f)$ .

- Autour du premier minimum local le confinement des chaînes  $f$  est négligeable, on peut donc écrire :

$$\frac{F}{kT} \simeq 2 \frac{(1-f\varepsilon)^{\frac{1}{2}}(1-f)^{\frac{1}{2}}}{\sigma P^{\frac{1}{2}}} + \frac{Nf^2\varepsilon(1-\varepsilon)}{P(1-f\varepsilon)} + \sigma^2 N \frac{f}{\varepsilon^2} \quad (3.37)$$

La minimisation de  $F$  donne après un développement à l'ordre le plus bas en  $\varepsilon$  :

$$\varepsilon_1 = \left( \frac{2\sigma^2 P}{f} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.38)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{F_1}{kT}(f) &\simeq \frac{2(1-f)^{\frac{1}{2}}}{\sigma P^{\frac{1}{2}}} + \frac{3}{2^{\frac{2}{3}}} N \left( \frac{\sigma}{P} \right)^{\frac{2}{3}} f^{\frac{5}{3}} \\ &\simeq \frac{F_{seche}}{kT} (1-f)^{\frac{1}{2}} + \frac{F_{tot}}{kT} f^{\frac{5}{3}} \end{aligned} \quad (3.39)$$

La dérivée de  $F_1(f)$  s'annule si :

$$(1-f)^{\frac{1}{2}} f^{\frac{2}{3}} = \frac{3}{5} \frac{F_{seche}}{F_{tot}} \quad (3.40)$$

Cette équation a deux solution pour  $f$  si  $(3/5)(F_{seche}/F_{tot}) < 0.45$ , soit, si  $\sigma > 0.5P^{\frac{1}{10}}/N^{\frac{3}{5}}$ . L'un est un minimum local, l'autre un maximum. Le minimum correspond à  $f = f_1 \simeq 0.45(F_{seche}/F_{tot})^{\frac{3}{2}}$  et  $F_1 \simeq F_{seche} - 0.02\sigma^{\frac{5}{2}}P^{\frac{1}{4}}N^{\frac{3}{2}}$ . Ce minimum correspond bien à un mode de pénétration partielle où les chaînes  $f$  sont étirées dans l'élastomère. Lorsque  $\sigma \simeq 0.5P^{\frac{1}{10}}/N^{\frac{3}{5}}$ ,  $F_1(f)$  présente un point d'inflexion en  $f = \frac{4}{7}$ , alors  $F_1 \simeq 0.9F_{seche}$ . Tant que  $\sigma \leq 0.7P^{\frac{1}{10}}N^{-\frac{3}{5}}$ ,  $F_1(f)$  prend sa valeur la plus basse en  $f = 1$ , alors  $F_1(1) = F_{tot}$  et la brosse est en pénétration totale.

- On a vu que l'étirement des chaînes est négligeable autour du minimum  $\varepsilon_2$ .

Aux alentours de  $\varepsilon_2$ , on peut donc écrire l'énergie libre moyenne  $F_2$  sous la forme :

$$\frac{F}{kT} \simeq 2 \frac{(1-f\varepsilon)^{\frac{1}{2}}(1-f)^{\frac{1}{2}}}{\sigma P^{\frac{1}{2}}} + \frac{Nf^2\varepsilon(1-\varepsilon)}{P(1-f\varepsilon)} + \frac{f^2\varepsilon^2(1-f\varepsilon)}{\sigma^2 N(1-\varepsilon)} \quad (3.41)$$

Après un développement au premier ordre en  $1-\varepsilon_2$ , la minimisation de  $F$  donne :

$$\varepsilon_2 = 1 - \frac{P^{\frac{1}{2}}}{\sigma N}(1-f) \quad (3.42)$$

et

$$\frac{F_2}{kT}(f) \simeq \frac{2}{\sigma P^{\frac{1}{2}}}(1-f+2f^2) = \frac{F_{seche}}{kT}(1-f+2f^2) \quad (3.43)$$

$F_2(f)$  est minimum pour  $f = f_2 = \frac{1}{4}$  où elle prend la valeur  $(1-\frac{1}{8})F_{seche} \simeq 0.9F_{seche}$ .  $F_2(f)$  varie entre  $0.9F_{seche}$  et  $2F_{seche}$ , et reste donc inchangée en loi d'échelle lorsque  $f$  varie entre 0 et 1. Ce minimum local correspond donc bien à une brosse sèche. La structure de la brosse lorsque  $\phi_0 = \phi_2$  et  $f = f_2$  est juste un léger raffinement du modèle de brosse sèche présenté précédemment. Ce raffinement a été permis par l'ajout d'un "degré de liberté" par rapport à ce dernier modèle.

On peut maintenant facilement comparer  $F_1(f)$  et  $F_2(f)$  (voir fig. 3.8). Un point essentiel est la limite  $\sigma = \sigma^* \simeq 0.6P^{\frac{1}{10}}/N^{\frac{3}{5}}$ , pour laquelle  $F_1(1) = F_2(f_2)$ . On voit sur les courbes que si  $\sigma > \sigma^*$ ,  $F_2(f_2) < F_1(1)$  et  $F_2(f_2) < F_1(f_1)$ . Par contre, si  $\sigma < \sigma^*$ , alors  $F_1(1) < F_2(f_2) < F_1(f_1)$  (quand  $f_1$  existe). Le régime de pénétration partielle n'est donc jamais le plus favorable énergétiquement. Si les chaînes étaient infiniment longues ou si on négligeait les fluctuations thermiques, il y aurait donc une transition de premier ordre à la densité de greffage  $\sigma^*$ , entre les régimes de brosse étirée et de brosse sèche (voir fig. 3.9). Mais les fluctuations thermiques vont induire une transition progressive entre ces deux régimes, faisant apparaître des fluctuations spatiales de la conformation de la brosse, et permettant localement des pénétrations partielles de la brosse. Par contre, on ne prévoit pas l'existence d'un régime de pénétration partielle proprement dit, avec une plage d'existence bien définie. Finalement, la limite  $\sigma^*$  est simplement la densité de greffage pour laquelle l'énergie libre des chaînes en pénétration totale est égale à celle des chaînes

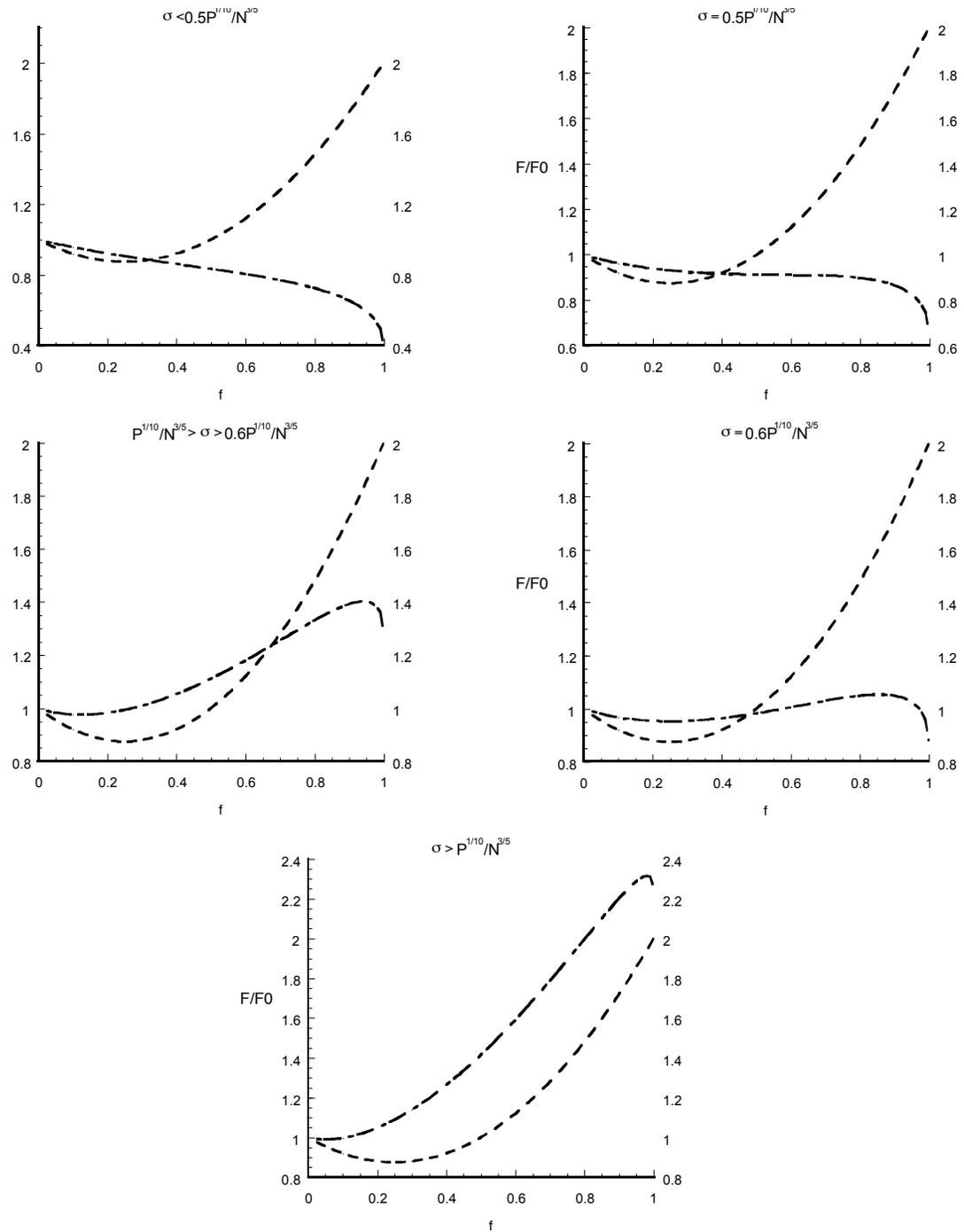


FIG. 3.8 – Evolution de  $F_1(f)$  (ligne pointillé-double) et  $F_2(f)$  (ligne pointillé) pour différentes valeurs de  $\sigma$ .

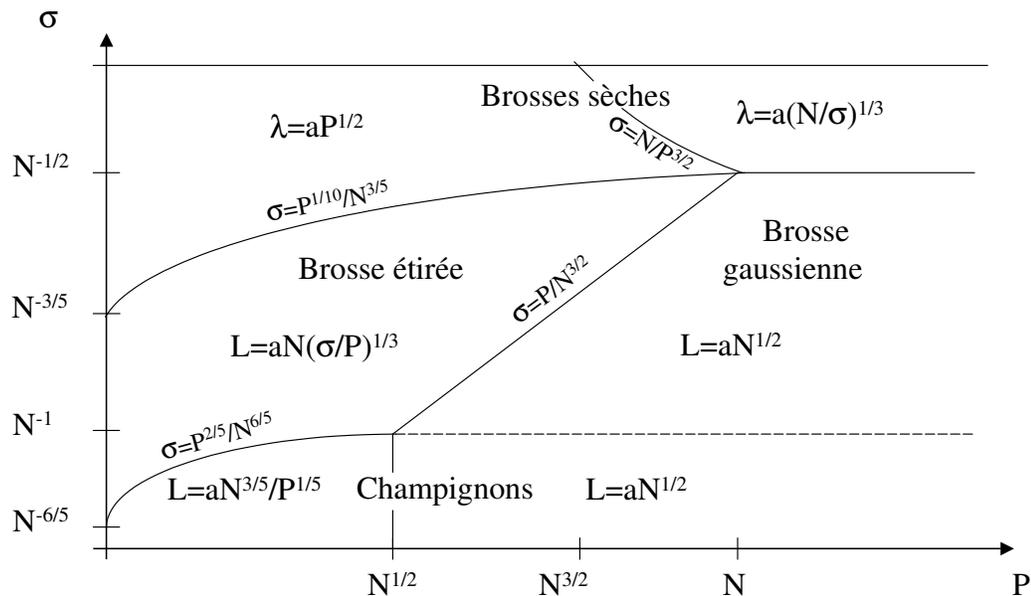


FIG. 3.9 – Régimes de pénétration d'une brosse dans un élastomère.

d'une brosse sèche.

Ces résultats sont très différents de ceux de Brochard-Wyart *et al.* qui prédisent l'existence d'une large zone de pénétration partielle, entre  $\sigma_l = P/N^{\frac{3}{2}}$  et  $\sigma = 1/P^{\frac{1}{2}}$ . Le fait que leurs deux modèles de pénétration partielle aboutissent à une interdigitation qui se maintient jusqu'à la densité  $1/P^{\frac{1}{2}}$  vient principalement d'une sous évaluation de l'énergie des chaînes qui pénètrent dans l'élastomère : ils la fixe à  $kT$ , alors que celle ci peut en réalité dépasser  $kT$  si les chaînes sont étirées et si l'énergie nécessaire pour former une interface est plus grande. Contrairement à la limite  $1/P^{\frac{1}{2}}$ , la limite  $\sigma^* \simeq P^{\frac{1}{10}}/N^{\frac{3}{5}}$  est une fonction croissante de  $P$ , ce qui est beaucoup plus intuitif, car plus les mailles de l'élastomère sont serrées, plus celui-ci est dure et peut opposer une forte résistance au gonflement imposé par la pénétration des chaînes greffées.

Plus récemment Ligoure [65] a proposé un autre modèle de pénétration partielle, où une fraction  $f$  des chaînes pénètrent dans l'élastomère, basé sur la brosse autocohérente de Milner, Witten et Cates. On a vu que cette brosse présente un profile de densité parabolique, avec éventuellement une base sèche, mais sans aucune

discontinuité de la fraction volumique ou de la répartition des bouts de chaîne. Rappelons que par nature ce modèle ne prend pas en compte l'entropie de confinement des chaînes. Pour permettre l'existence d'une discontinuité dans le profil de densité (c'est à dire la pénétration partielle des chaînes), Ligoure postule l'existence d'une tension interfaciale au niveau de cette discontinuité, dont l'expression avait déjà été conjecturée par Brochard *et al.* :  $\gamma = (1 - f)(kT/a\lambda_0)$ . Cette tension correspond à peu près à l'énergie de confinement d'une interface de largeur  $\lambda_0$ . Par un traitement numérique, Ligoure obtient une transition ménétration totale-brosse sèche qui passe par une zone d'interdigitation partielle. Le problème est que ces résultats sont difficiles à manier. Les lois d'échelle qu'il déduit de ces résultats numériques sont peu exploitables sans leurs préfacteurs multiplicatifs : il donne une limite pénétration totale-pénétration partielle en  $\sigma \sim N^{-\frac{1}{2}}$ , et une limite pénétration partielle-brosse sèche en  $\sigma \sim P^{\frac{1}{6}}/N^{\frac{2}{3}}$ . On remarquera tout de même que cette dernière limite en  $P^{\frac{1}{6}}/N^{\frac{2}{3}}$  peut facilement être confondue avec notre limite  $P^{\frac{1}{10}}N^{-\frac{3}{5}}$  pour les couples  $(N, P)$  utilisés expérimentalement, si l'on ajuste le facteur multiplicatif.

### 3.3 Conclusion sur l'interdigitation

Le but de ce chapitre était de déterminer l'évolution de la structure d'une couche greffée en contact avec un élastomère, en fonction de la densité de greffage  $\sigma$ , quelque soit l'indice de polymérisation  $N$  des chaînes greffées, et l'indice de réticulation  $P$  de l'élastomère. Le résultat principal est une transition entre une structure étirée de brosse en pénétration totale, et une structure de brosse sèche qui ne pénètre dans l'élastomère que sur une petite fraction de son épaisseur, à la densité de greffage limite  $\sigma^* \simeq P^{\frac{1}{10}}/N^{\frac{3}{5}}$ . Cette limite correspond à la densité de greffage pour laquelle l'énergie libre par chaîne greffée est la même dans les deux configurations. L'existence d'une telle densité limite de pénétration aura certainement des conséquences sur l'adhésion d'un élastomère sur une surface greffée, ainsi que sur la résistance de la brosse au glissement. En effet, on s'attend à ce que des chaînes en pénétration totale établissent une jonction entre substrat et élastomère

différente de chaînes d'une brosse sèche, qui ne pénètrent dans l'élastomère que sur une maille. Ce premier chapitre pose ainsi les bases des travaux qui vont suivre sur le rôle des chaînes greffées en adhésion et en friction.

## CHAPITRE 4

### RÔLE DES CHAÎNES GREFFÉES EN ADHÉSION

La promotion de l'adhésion entre un élastomère et un substrat solide par des chaînes polymères fixées sur le substrat à une extrémité et s'enchevêtrant avec les mailles de l'élastomère à l'autre extrémité semble presque intuitif. Nous traiterons ici de l'évolution de l'adhésion avec le densité surfacique de greffage à la lumière des résultats du chapitre précédent. Nous montrerons que les mécanismes qui conduisent effectivement à cette augmentation de l'adhésion sont loin d'être simples et sont en fait souvent peu intuitifs.

#### 4.1 Résultats expérimentaux

Les tests d'adhésion d'un élastomère sur une surface greffée permettent d'évaluer les propriétés mécaniques d'un tel système, et ainsi d'éprouver les différentes prévisions des modèles théoriques qui décrivent la pénétration de chaînes greffées, ou l'extraction des chaînes lorsqu'une fracture se propage entre l'élastomère et la surface greffée.

Un des tests d'adhésion les plus utilisés est le test JKR, fondé sur une théorie du contact développée par Johnson, Kendall et Roberts [56]. Il consiste à mettre en contact une sphère d'élastomère avec le substrat rigide sur lequel la brosse est greffée (voir fig. 4.1). Les grandeurs mesurées sont la force  $F$  appliquée verticalement sur la lentille, et le rayon de l'aire de contact  $r$ . Si on néglige les interactions entre les deux matériaux, l'analyse mécanique de cette géométrie est celle de Hertz, qui décrit le contact sphère-plan entre solides élastiques. Johnson, Kendall et Roberts l'ont étendu au cas où les interactions entre matériaux ne peuvent être négligées. La théorie JKR donne directement l'expression du rayon  $r$  de l'aire de contact en fonction de la force  $F$ , du module élastique  $E$  de la lentille, et de l'énergie surfacique d'adhésion  $G$ . Le montage JKR classique utilise une vis micrométrique

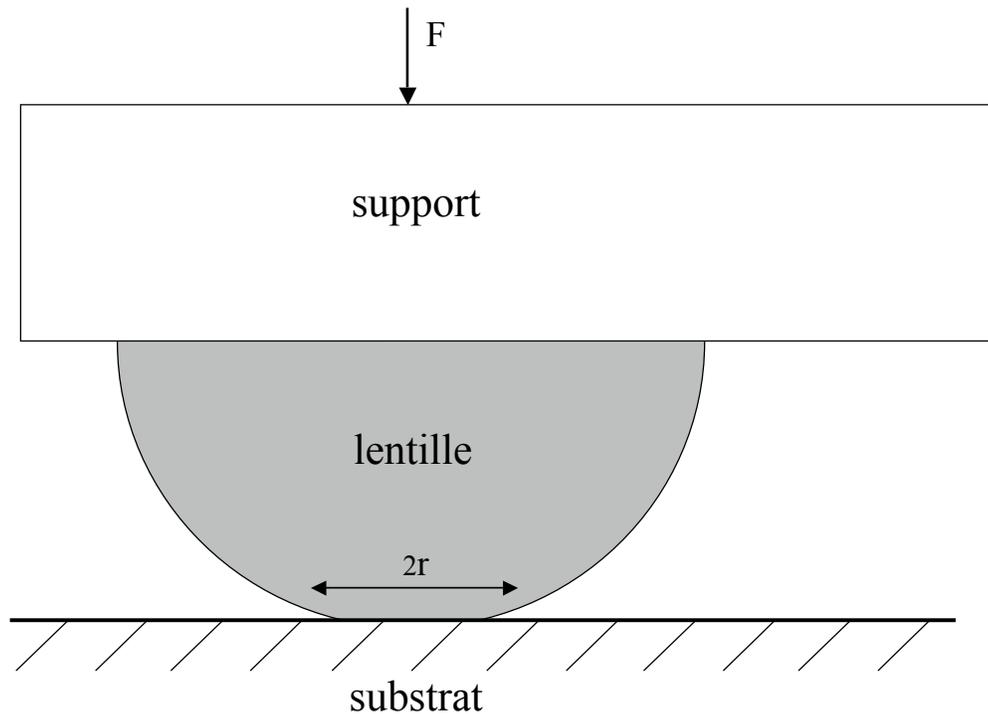


FIG. 4.1 – Test d’adhésion JKR.

pour le déplacement, un capteur de déplacement, un capteur de force, et un système optique qui permet de mesurer  $r$ . Une expérience se déroule en suite en trois étapes : la compression, le maintien au contact, et la décompression qui est la phase de test proprement dite. Pour des expériences dont la phase de maintien au contact est très longue, comme c’est le cas lorsqu’il s’agit de couches greffées car il faut laisser le temps à la brosse de pénétrer dans l’élastomère, il est nécessaire de s’affranchir des problèmes de dérive des capteurs. Pour cela a été mis au point le test JKR à force nul [21]. Il consiste à enlever vis micrométrique et capteur de force, et à simplement poser la lentille, dont le poids est négligeable par rapport aux forces d’adhésion, sur le substrat. Ce faisant, les mécanismes d’adhésion liés à la pénétration de la brosse n’ayant pas eu l’occasion de se mettre en place, on peut mesurer le travail thermodynamique d’adhésion  $G_0$ , qui est le travail d’adhésion de l’élastomère sur la surface greffée avant interdigitation. En termes d’énergie de surface, il s’agit de la différence entre la somme des énergies surfaciques des interfaces air-élastomère et

air-substrat greffé, et l'énergie de l'interface élastomère-substrat greffé. On peut en suite placer une masse sur la lentille pendant le temps nécessaire ; la force appliquée, alors égale à son poids, ne risque pas de dériver. Puis, en retirant d'un coup la masse on a accès à la courbe  $G = f(V)$  ( $V$  est la vitesse de propagation de la fracture :  $dr/dt$ ), puisque le décollement de la lentille ralentit au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'équilibre. Notons [109] que la comparaison de  $G$  et  $G_0$  permet de s'affranchir des erreurs sur le module élastique de la lentille.

Les résultats expérimentaux sur lesquels nous nous appuyerons principalement ont été obtenus par l'équipe de Liliane Léger au Collège de France [35, 109]. Les couches utilisées par ce groupe sont des brosses greffées bimodales de chaînes de PDMS d'indice de polymérisation allant de 750 à 2500, et de densité surfacique de greffage allant de 0 à 0.02 (la densité maximum qu'il est possible d'atteindre est  $1/N^{\frac{1}{2}}$ , la taille  $a$  des monomères est de l'ordre de 0.5nm). Les élastomères utilisés sont aussi en PDMS, la réticulation se faisant en fondu selon la procédure de Deruelle [35], de façon à éviter la formation de chaînes pendantes et à limiter tout phénomène de dissipation visqueuse en volume lors du décollement. Le nombre moyen  $P$  de monomères entre points de réticulation variant entre 150 et 500. Tardivat [109] a montré que l'adhésion d'un élastomère sur une brosse de chaînes courtes ( $n = 68$ ) se réduit au travail thermodynamique d'adhésion ; le tapis dense de chaînes courtes des brosses bimodales constitue donc une surface idéale qui pénètre très peu dans l'élastomère. Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées, jouant sur les valeurs de  $N$ ,  $P$  et  $\sigma$ , pour différents temps de contact (entre quelques heures et quelques jours) et différentes vitesses de décollement (de  $0.1\text{nm.s}^{-1}$  à  $100\text{nm.s}^{-1}$ ). Toutes mettent en évidence une promotion de l'adhésion par les chaînes greffées. Un élément important de ces études est que les courbes représentant  $(G - G_0)/G_0 = \delta G/G_0$  en fonction de  $\sigma$  présentent un maximum dont la valeur et la position dépendent de  $N$  et de  $P$ . Ces courbes révèlent aussi l'existence d'une loi  $\delta G/G_0 = f(\sigma)$  linéaire lorsque aux faibles densités de greffage. la promotion de l'adhésion semble retomber à zéro quand  $\sigma$  devient très grand (voir fig. 4.2 et 4.3). On note que la pente à l'origine présente une forte dépendance en

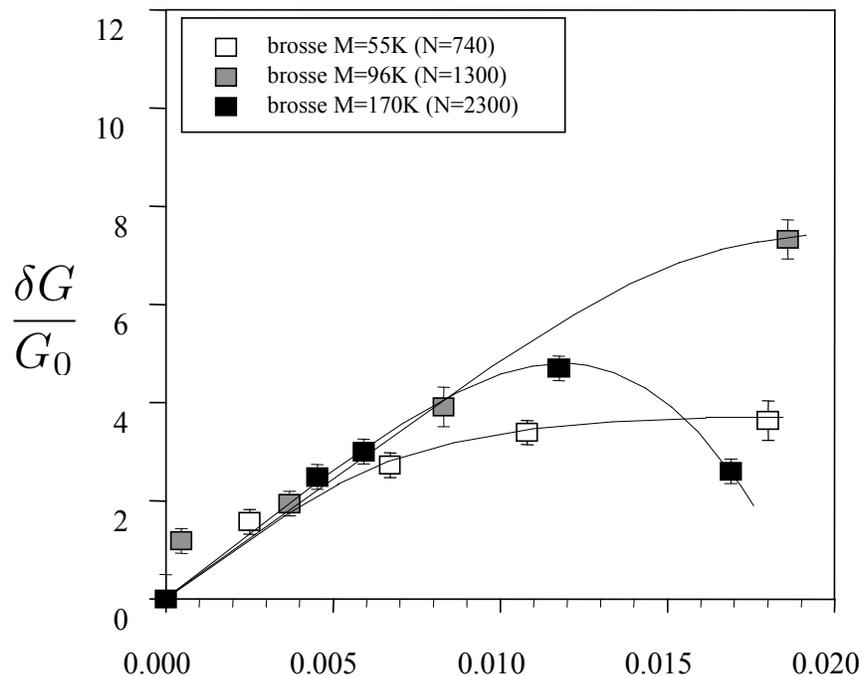


FIG. 4.2 – Influence de l’indice de polymérisation des chaînes greffées sur l’adhésion. Cas de l’élastomère à  $P = 230$ , avec un temps de maintien au contact de 15h. D’après la thèse de doctorat de C. Tardivat.

$P$  mais aucune dépendance significative en  $N$ .

Des tests similaires ont été présentés ultérieurement par Creton *et al.* [21], appliqués à l’adhésion d’un élastomère de polyisoprène (PI) sur une surface de polystyrène (PS) sur laquelle a été déposée une couche de copolymères dibloques PS-PI. Les vitesses de décollement allant de  $0.01\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $30\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ces expériences mettent aussi clairement en évidence la promotion de l’adhésion par les chaînes pontantes, mais les résultats diffèrent sur deux points : la première différence est que la montée en adhésion est monotone sur la gamme de densités de greffage présentée, c’est à dire qu’ils n’observent pas de maximum de l’adhésion. Tout au plus une légère saturation est observée aux plus fortes densités, ce qui laisse penser qu’une décroissance de l’adhésion aurait peut être pu être mise en évidence si de plus fortes densité de brosse avaient été atteintes. L’autre différence importante est une nette dépendance en  $N$  de la pente à l’origine des courbes  $\delta G/G_0 = f(\sigma)$ .

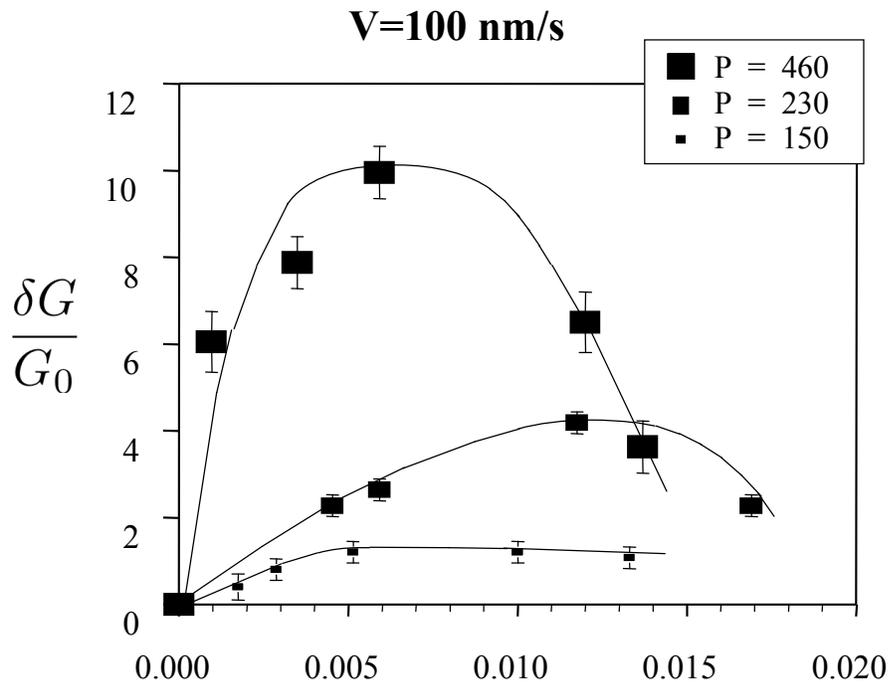


FIG. 4.3 – Influence de l'indice de réticulation de l'élastomère sur l'adhésion. Cas d'une brosse à  $N = 2300$ , avec un temps de maintien au contact de 15h. D'après la thèse de doctorat de C. Tardivat.

Ces différences pourraient venir du fait que l'attraction des chaînes de PI pour le substrat PS est très faible, contrairement au cas de figure précédent où les chaînes de PDMS ont une bonne affinité avec le substrat recouvert d'une couche dense de PDMS.

Les deux points principaux sur lesquels vont se porter les sections suivantes sont d'abord la présence d'un maximum dans l'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction de  $\sigma$ , et ensuite la dépendance en  $N$  et  $P$  de la pente à l'origine des courbes  $\delta G/G_0(\sigma)$ . On verra que le premier point trouve une explication simple dans l'étude des conformations d'équilibre d'une brosse en contact avec un élastomère présentée dans le chapitre précédent, tandis que le deuxième point nécessite une approche plus détaillée des mécanismes d'extraction de chaîne, et laisse encore de nombreuses questions en suspend.

## 4.2 Conséquence de la limite d'interdigitation

Le but de cette section n'est pas de construire un modèle microscopique d'adhésion brosse-élastomère ; ce sera l'objet de la prochaine section. Le but est ici de voir quelle loi d'adhésion découlerait de l'étude de la pénétration d'une couche greffée dans un élastomère présentée au précédent chapitre, et des hypothèses les plus simples que l'on peut faire à partir des résultats expérimentaux présentés un peu plus tôt.

D'après les résultats expérimentaux,  $\delta G/G_0(\sigma)$  est linéaire tant que  $\sigma$  reste petit. On peut donc faire l'hypothèse que  $\delta G/G_0 = \alpha\sigma$  pour une brosse en pénétration totale. Par contre  $\delta G/G_0$  semble tendre vers une valeur faible quand  $\sigma$  devient grand ; on fera l'hypothèse très simplificatrice que  $G$  se réduit à  $G_0$  pour une brosse sèche.

Si les conformations brosse étirée et brosse sèche sont les conformations dominantes en dessous et au dessus de  $\sigma^*$ , les fluctuations thermiques permettent en fait aux chaînes greffées d'adopter toutes les autres conformations envisagées par le dernier modèle de pénétration partielle, avec une fréquence qui dépend de l'énergie libre associée. Autour de  $\sigma^*$  en particulier, les probabilités de plusieurs conformations deviennent comparables, y compris celles de conformations où la brosse pénètre partiellement. Le problème est que l'efficacité en termes d'adhésion des chaînes qui adoptent ces dernières conformations est inconnue.

Toutefois, l'information que nous cherchons à extraire de l'étude de la conformation des brosses : la position du maximum d'adhésion, n'est certainement pas dépendante de l'existence de toutes les variétés de conformations. Si on ne considère que les deux états de plus basse énergie, brosse étirée et brosse sèche, on obtient alors une augmentation linéaire de  $\delta G/G_0(\sigma)$  tant que  $\sigma$  est plus petit que  $\sigma^*$ , puis une chute de  $\delta G$  autour de  $\sigma^*$ . Ce simple résultat est certainement le résultat le plus important de cette section. En prenant en compte l'effet des fluctuations thermiques sur ce couple de conformations, on obtiendra la gamme de densités de greffage sur laquelle se fait la transition entre pénétration totale et brosse sèche. A

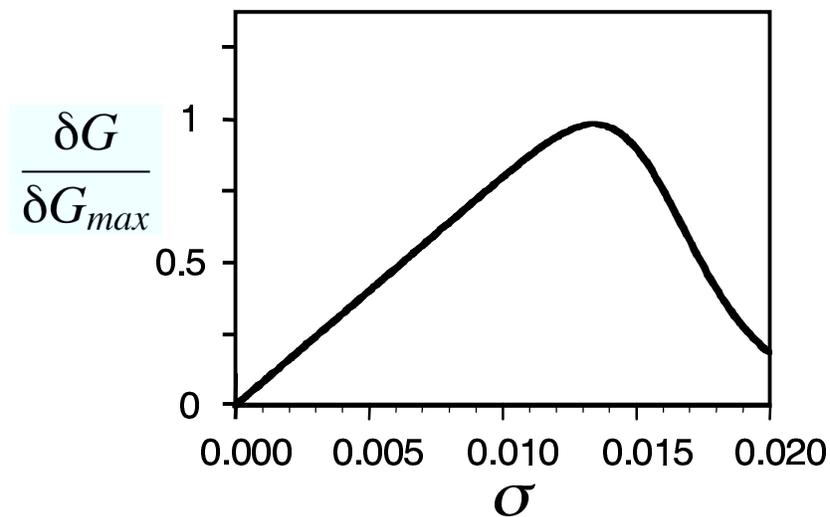


FIG. 4.4 – Prédiction théorique de l'augmentation de l'adhésion  $\delta G/\delta G_{max}$  en fonction de  $\sigma$  pour ( $N = 2300$  et  $P = 230$ ).

l'équilibre, la valeur prise par une grandeur macroscopique telle que l'énergie surfacique d'adhésion est à peu près la moyenne thermodynamique entre les valeurs qu'elle prendrait si la brosse était sèche ou si elle était étirée :

$$\frac{\delta G}{G_0} \simeq \alpha \sigma \frac{\exp\left[-\frac{F_{ct}}{kT}\right]}{\exp\left[-\frac{F_{ct}}{kT}\right] + \exp\left[-\frac{F_{sec}}{kT}\right]} = \alpha \sigma \frac{\exp\left[\left(1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma^*}\right)^{\frac{5}{3}}\right) \frac{1}{\sigma P^{\frac{1}{2}}}\right]}{1 + \exp\left[\left(1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma^*}\right)^{\frac{5}{3}}\right) \frac{1}{\sigma P^{\frac{1}{2}}}\right]} \quad (4.1)$$

La figure 4.4 représente la courbe  $(\delta G/G_0)(\sigma/\sigma^*)$  pour le cas  $N = 10P$ . L'allure générale s'accorde bien avec l'allure des courbes 4.2 et 4.3. Ainsi les fluctuations thermiques suffisent à expliquer que la diminution de  $(\delta G/G_0)(\sigma)$  se fasse progressivement lorsque  $\sigma > \sigma^*$ .

Pour obtenir la position du maximum et quantifier l'échelle caractéristique de décroissance de  $(\delta G/G_0)(\sigma)$  quand  $\sigma > \sigma^*$ , on peut développer  $(\delta G/G_0)(\sigma)$  autour

de  $\sigma^*$  : on pose  $\sigma = (1 + \delta)\sigma^*$ , avec  $\delta \ll 1$ . Alors

$$\left(1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma^*}\right)^{\frac{5}{3}}\right) \frac{1}{\sigma P^{\frac{1}{2}}} = \frac{\left(1 - (1 - \delta)^{\frac{5}{3}}\right)}{1 + \delta} \left(\frac{N}{P}\right)^{\frac{3}{5}} \simeq -\frac{5}{3}\delta \left(\frac{N}{P}\right)^{\frac{3}{5}} \quad (4.2)$$

et

$$\frac{\delta G}{G_0} \simeq \alpha(1 + \delta)\sigma^* \frac{\exp\left[-\frac{5}{3}\delta \left(\frac{N}{P}\right)^{\frac{3}{5}}\right]}{1 + \exp\left[-\frac{5}{3}\delta \left(\frac{N}{P}\right)^{\frac{3}{5}}\right]} \quad (4.3)$$

On peut déduire de cette expression que l'échelle caractéristique de décroissance de  $(\delta G/G_0)(\sigma)$  est  $\sigma^* \left(\frac{P}{N}\right)^{\frac{3}{5}}$ . Le maximum d'adhésion est obtenu pour  $\sigma$  légèrement inférieur à  $\sigma^*$ . Plus  $N/P$  est grand plus le maximum se rapproche de  $\sigma^*$ , et plus  $\delta G_{max}/G_0$  est proche de  $\alpha\sigma^*$ . L'énergie d'adhésion décroît alors très vite après avoir atteint son maximum. A l'inverse, quand  $N/P$  diminue,  $\sigma_{max}$  tend vers  $0.8\sigma^*$ , et  $\delta G_{max}/G_0$  tend vers  $0.5\alpha\sigma^*$ . Pour  $N/P = 1$  l'échelle de décroissance est d'environ  $4\sigma^*$ .

N(P=230)	740	1300	2300	P(N=2300)	149	230	460
Position du maximum d'adhésion obtenu expérimentalement	$\geq 0.02$	$\simeq 0.02$	$\simeq 0.012$	Position du maximum d'adhésion obtenu expérimentalement	$\simeq 0.005$	$\simeq 0.012$	$\simeq 0.007$
$P^{1/10}N^{-3/5}$	0.03	0.02	0.016	$P^{1/10}N^{-3/5}$	0.016	0.017	0.018
$P^{-1/2}$	0.066	0.066	0.066	$P^{-1/2}$	0.08	0.066	0.046
$P^{1/6}N^{-2/3}$	0.03	0.02	0.014	$P^{1/6}N^{-2/3}$	0.013	0.014	0.016

FIG. 4.5 – Tableau comparatif entre les position des maximums d'adhésion mesurés expérimentalement et les prévisions des différents modèles.

Cette position du maximum d'adhésion, ainsi que l'échelle de décroissance de  $(\delta G/G_0)(\sigma)$  sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Léger *et al.* (voir le tableau 4.5, on pourra aussi comparer les figures 4.2 et 4.3 aux figures 4.11 et 4.12 obtenues avec  $\alpha \sim P$ ). Rappelons que les résultats déduits de notre modèles ne sont que des lois d'échelle ; les barres d'erreur des expériences sont de plus importantes. On voit tout de même que  $\sigma = P^{-\frac{1}{2}}$  est loin des positions du

maximum d'adhésion mesurés expérimentalement. Quand à la valeur de  $\delta G_{max}/G_0$ , il nous reste, pour pouvoir l'évaluer, à considérer les mécanismes microscopiques mis en jeu lors de la propagation d'une fracture entre la surface greffée et l'élastomère.

### 4.3 Modèles d'extraction

Si l'on sait de quelle façon des chaînes greffées pénètrent dans un élastomère (voir chapitre précédent) il reste, pour en évaluer l'effet en termes d'adhésion, à comprendre de quelle façon elles en sont extraites lorsqu'une fracture se propage entre l'élastomère et la surface greffée.

#### 4.3.1 Modèle de Raphaël-de Gennes

L'un des premiers modèles d'extraction de chaînes a été élaboré par Raphaël et de Gennes en 1992 [80]. L'idée est que, lorsqu'une fracture se propage de façon quasistatique (c'est à dire qu'on néglige ici les forces de friction liées au déplacement des chaînes de la brosse dans l'élastomère) entre l'élastomère et la surface greffée, les chaînes cherchent à rester le plus longtemps possible dans l'élastomère pour minimiser le contact avec l'air. Elles s'étirent ainsi à travers la fracture jusqu'à être totalement extraites de l'élastomère : lorsque le hauteur de la fracture atteint  $h_N = KaN$  ( $K = \sqrt{\gamma a^2/kT}$  étant d'ordre un,  $\gamma$  est la tension superficielle du polymère), elles s'effondrent sur le substrat et leur énergie  $N\gamma a^2 = K^2 NkT$  est dissipée (voir fig. 4.6). Ce modèle prédit une augmentation de l'énergie surfacique d'adhésion de l'ordre de  $NkT$  par chaîne greffée :

$$\delta G \simeq \frac{\sigma N}{a^2} kT \quad (4.4)$$

Il aboutie donc à une augmentation de l'adhésion proportionnelle à la longueur des chaînes greffées, ainsi qu'à leur densité de greffage.

Le fait que  $\delta G$  soit linéaire en  $\sigma$  est en accord avec les résultats expérimentaux pour des faibles  $\sigma$ . Par contre, si la dépendance en  $N$  est vérifiée par Creton *et*

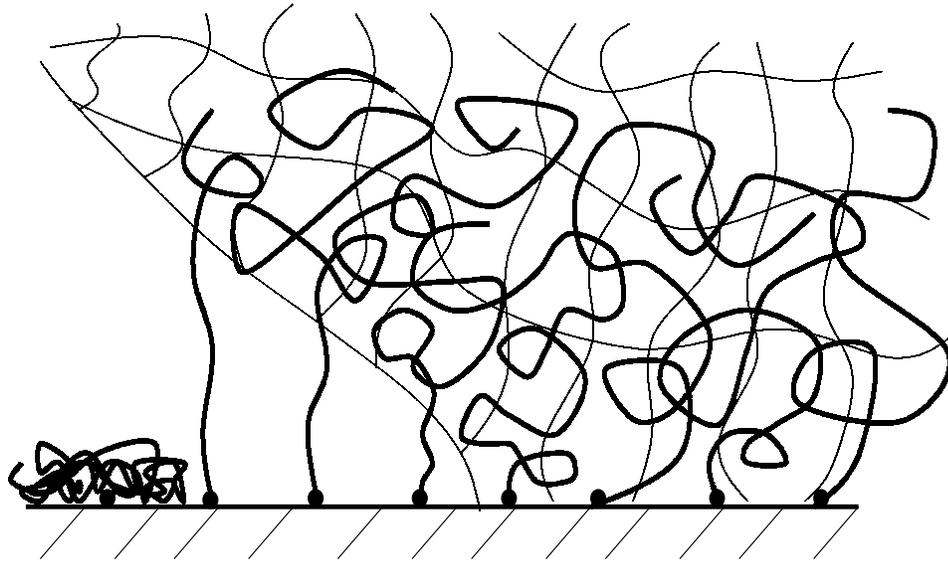


FIG. 4.6 – Modèle d'extraction de chaînes de de Gennes et Raphaël.

*al.* pour des brosses formées de copolymères, elle ne l'est pas pour des brosses bimodales de PDMS pour lesquelles Léger *et al.* observent à la place une dépendance en  $P$ .

Ces constatations ont entraîné plusieurs remises en question du modèle de Raphaël-de Gennes, chacune évoquant la possibilité d'une extraction plus rapide des chaînes hors de l'élastomère, avant que la hauteur de la fracture n'atteigne  $h_N$ . Nous allons revoir tout de suite le premier modèle concurrent qui est le modèle de la "suction" proposé par de Gennes.

### 4.3.2 La suction

L'idée de la suction est que la couche greffée extraite de l'élastomère remplit totalement la tête de fracture ; les chaînes sont alors progressivement extraites de l'élastomère sans être mises en contact avec l'air (voir fig.4.7), et donc sans travail d'extraction important. Ce mécanisme conduit à des résultats très différents du mécanisme d'extraction de Raphaël-de Gennes en termes d'adhésion. Il s'agit ici de comprendre les raisons physiques qui privilégient un mode d'extraction plutôt que l'autre.

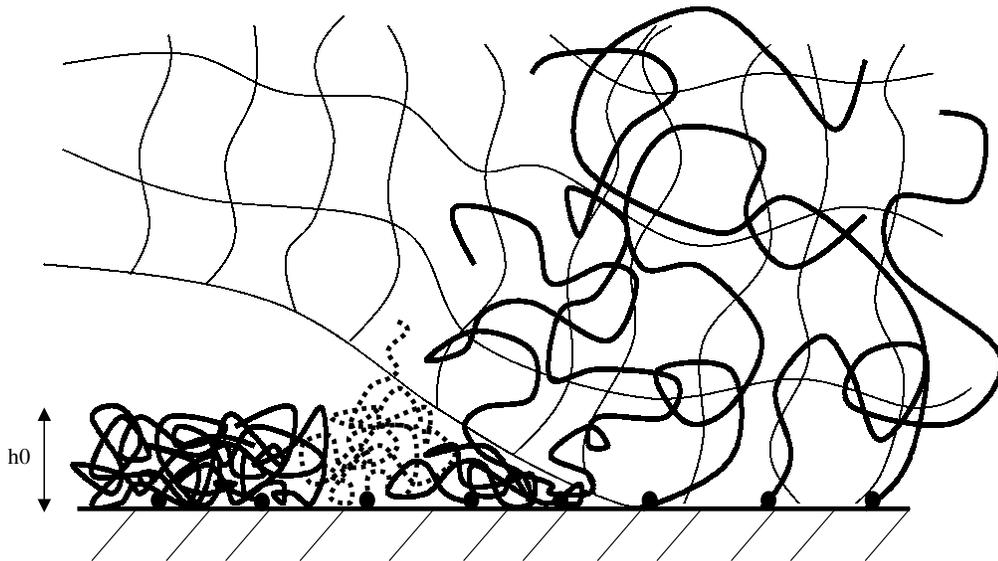


FIG. 4.7 – Succion des chaînes lors de la propagation d’une fracture.

Nous pouvons étudier la succion avec la même technique que celle utilisée au chapitre précédent pour la pénétration des chaînes dans l’élastomère. Considérons la zone de succion qui va de la tête de fracture jusqu’à la position où la hauteur  $h$  de la fracture est égale à  $h_0$ . Cette zone de succion est totalement remplie par la couche greffées partiellement extraite. En nous appuyant sur le travail du chapitre précédent, on peut écrire que l’interface entre la couche greffée dense et l’élastomère a une épaisseur proche de  $\lambda_0$ . On suppose qu’à une position où la hauteur  $h$  de la fracture est fixée, les chaînes pénètrent dans l’élastomère sur  $n$  monomères et gardent  $m = N - n$  monomères dans la zone de succion. L’énergie libre d’une telle chaîne est donnée par l’expression

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{3 a^2 m}{2 \lambda_0 h} + \frac{3 h^2}{2 a^2 m} + n \left( \frac{\sigma}{P} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.5)$$

La minimisation de cette énergie donne le nombre de monomères  $m = (h/a) / (a^2/\lambda_0 h - (\sigma/P)^{\frac{2}{3}})^{\frac{1}{2}}$  qui restent hors de l’élastomère à l’équilibre. Ce nombre ne reste finit que si la densité de greffage est inférieure à la densité de greffage limite  $\sigma^*$ . Cela permet de comprendre comment des zones de pénétration totale peuvent envahir

la zone de contact si  $\sigma < \sigma^*$ , et comment des zones de brosse sèche ont tendance à grandir si au contraire  $\sigma > \sigma^*$ .

Cela nous dit aussi aussi que si la densité de greffage dépasse la densité limite  $\sigma^*$ , les chaînes, qui sortent totalement de l'élastomère dans la zone de succion ( $m$  tend vers l'infini), ne seront pas étirées lors du décollement de l'élastomère, ce qui explique la chute de l'adhésion au delà de  $\sigma^*$ . Si au contraire la densité de greffage est en dessous de la limite  $\sigma^*$ , le processus de succion existe bien, mais il est incomplet, car alors  $m(h_0) \simeq \sigma N \ll N$ . Donc la zone de succion est précédée d'une zone où les chaînes sont étirées entre l'élastomère et la couche greffée comme dans le modèle de Raphaël-de Gennes.

Finalement, l'idée de la succion ne va pas à l'encontre de l'idée d'un étirement complet des chaînes greffées lors de leur extraction tant que  $\sigma < \sigma^*$ . Pourtant, les écarts entre les prédictions du modèle précédent et certaines observations expérimentales demeurent, en particulier en ce qui concerne l'influence de la taille des chaînes sur l'adhésion. Dans la section qui suit nous considérerons la possibilité d'une extraction spontanée des chaînes greffées, étirées entre l'élastomère et le substrat, avant que la hauteur de la fracture n'atteigne  $h_N$ . Nous verrons que plusieurs scénarios sont envisageables, et montrerons que l'affinité chimique des chaînes greffées avec le substrat est déterminante. Des facteurs cinétiques peuvent aussi y jouer un rôle important.

#### 4.4 Extraction spontanée des chaînes

Dans le cadre du modèle de Raphaël-de Gennes, l'extraction spontanée des chaînes est bloquée par une importante barrière énergétique : l'extraction totale des chaînes implique la mise au contact de l'air de tous les monomères de chaque chaîne, soit une augmentation d'énergie de  $\delta F = KNkT$  par chaîne. Le temps caractéristique d'extraction spontanée des chaînes, qui est proportionnel à  $\exp[\delta F/kT]$ , peut être grossièrement évalué à  $\tau_r \exp[KN]$ , où  $\tau_r \simeq \tau_0 N^3/P \sim 10^{-4}$ s est le temps de reptation d'une chaîne  $N$  dans un élastomère d'indice de réticulation  $P$ ,  $\tau_0$  étant

le temps de diffusion d'un monomère, de l'ordre de  $10^{-11}$ s. Ce type d'extraction spontanée prend donc un temps quasi-infini. Comparativement, si on considère le décollement d'un élastomère à des vitesses allant du dixième de nanomètres par secondes à la centaine de nanomètres par secondes, sachant que la longueur de la zone adhésive est plus courte que  $a\sigma^2 N^2/P < aN/P \sim 5\text{nm}$  [67, 81], on peut évaluer un temps d'extraction des chaînes qui varie entre 0.05s et 50s pour les plus basses vitesses. L'objet des sous-sections qui suivent est de voir si les chaînes ont un moyen de contourner cette barrière énergétique, en se réunissant, ou en s'aidant du substrat.

#### 4.4.1 Formation de micelles

La description de la tête de fracture faite dans la section précédente confirme l'idée selon laquelle, aux densités de greffage qui permettent la pénétration totale de la brosse dans l'élastomère, les chaînes en sont extraites en étant mises au contact de l'air et étirées entre le substrat et l'élastomère. Par contre elle ne dit pas si cette extraction se fait sur toute la longueur  $h_N$  des chaînes étirées. Une première idée, proposée par Liguore [65], est que les chaînes en cours d'extraction pourraient s'assembler, ce qui aurait pour effet d'accélérer leur extraction, et éventuellement d'entraîner une extraction spontanée.

Liguore a étudié analytiquement la formation d'agrégats lors de l'extraction de chaînes greffées. Des études numériques ont ensuite suivi [39]. Nous commencerons par l'étude de la stabilité d'agrégats de paires de chaînes (voir fig. 4.8), puis nous reprendrons l'étude de la stabilité de gros agrégats, ou micelles, proposée par Liguore. Nous y ajouterons une étude cinétique qui semble déterminante quand à la formation effective de ces micelles lors du décollement d'un élastomère.

Lorsqu'un globule de rayon  $R$  se forme, son énergie libre est essentiellement surfacique :

$$F_g = 4\pi\gamma R^2 \quad (4.6)$$

On supposera que le globule est à égale distance du substrat et de l'élastomère,

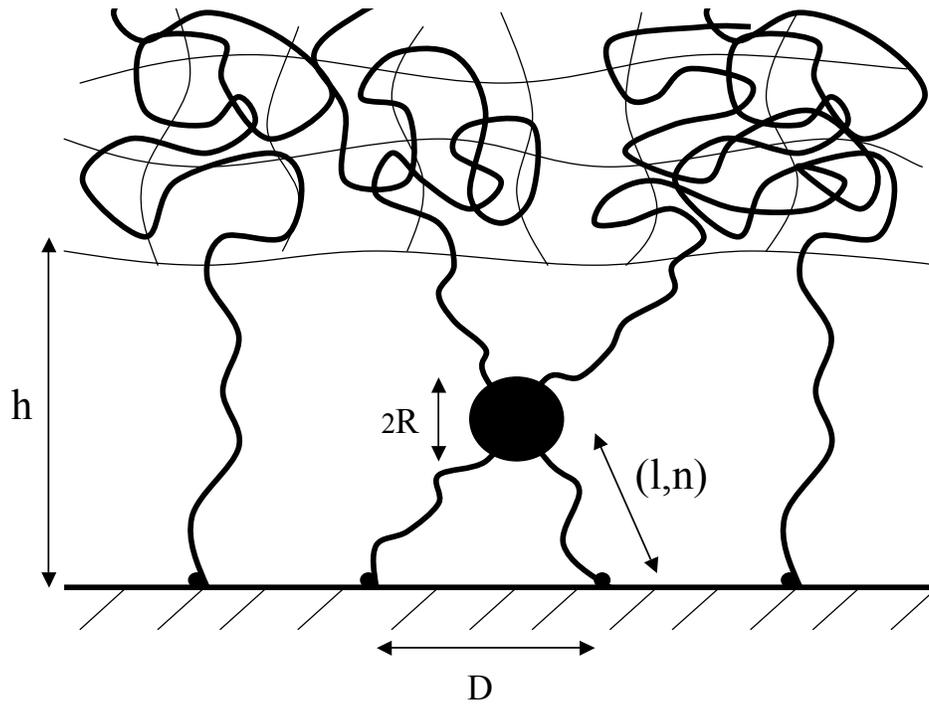


FIG. 4.8 – Agrégat de deux chaînes lors de leur extraction.

distants eux-même de  $h$ . Alors, l'énergie libre des fractions de chaîne de longueur  $l$ , contenant chacune  $n$  monomères, qui relie le globule au substrat et à l'élastomère est :

$$F_c \simeq 4 \left( na^2\gamma + kT \frac{l^2}{na^2} \right) \quad (4.7)$$

En minimisant  $F_c$  par rapport à  $n$ , on obtient :

$$l \simeq Kan \quad (4.8)$$

$K$  étant de l'ordre de l'unité, on vérifie que les chaînes sont bien tendues lorsqu'elles sont à l'air libre. Lorsqu'on minimise l'énergie totale en fonction de  $R$  on obtient :

$$R \simeq \frac{a}{\pi K} \quad (4.9)$$

Le globule ne contient donc au plus que quelques monomères. Alors, la différence

d'énergie libre entre une chaîne appariée et une chaîne simplement étirée est :

$$F \simeq 2\frac{a\gamma}{K} \left( \sqrt{h^2 + D^2} - h \right) - 2\frac{a^2\gamma}{\pi K^2} \quad (4.10)$$

où, on le rappelle,  $D = a/\sqrt{\sigma}$  est la distance entre points de greffage. Tant que  $h \leq D$ , alors  $F \gg kT$ . Par contre, si  $h \gg D$ , alors  $F \simeq (a\gamma/K)(D^2/h) - (2a^2\gamma/K^2\pi)$ . Ainsi  $F \leq 0$  pour  $h \geq K\pi a/2\sigma$ . De tels globules peuvent donc exister, c'est à dire qu'ils sont stables thermodynamiquement, si  $\sigma > \pi/2N$ . Toutefois, cela ne suffit pas pour affirmer qu'ils se forment, car il faut en plus considérer le chemin que parcourent les chaînes pour se rejoindre et former un globule. Ce chemin énergétique n'est pas monotone, et présente une barrière qui aura pour effet de limiter la cinétique de formation des micelles. Le temps de formation d'un agrégat est alors de l'ordre de  $\tau_r \exp[\delta F/kT]$ , où  $\delta F$  est la différence entre le maximum de la barrière énergétique et l'énergie des chaînes initialement simplement étirées entre l'élastomère et le substrat. Le maximum de la barrière énergétique est atteint juste avant que les chaînes se rejoignent, et sa valeur est donnée par l'expression

$$\delta F \simeq 2\frac{a\gamma}{K} \left( \sqrt{h^2 + D^2} - h \right) \quad (4.11)$$

Les agrégats peuvent se former en un temps court à condition que  $\delta F \leq kT$ , soit, si  $h > a/\sigma$ . Des paires de chaînes greffées peuvent donc effectivement se former rapidement pendant le décollement de l'élastomère si  $\sigma > 1/N$ .

On peut procéder de la même façon pour des agrégats de 4, 6, 9 chaînes. On constate alors que la valeur de  $h$  pour laquelle  $F = 0$  décroît avec le nombre de chaînes qui forment la micelle, tandis que celle pour laquelle  $\delta F = kT$  augmente. Les gros agrégats sont donc de plus en plus stables, mais ont une cinétique de formation de plus en plus lente. Ce qui nous intéresse justement est de savoir si des agrégats suffisamment gros pour impliquer presque tous les monomères de chaque chaîne, et entraîner leur extraction spontanée, peuvent se former rapidement pendant le décollement de l'élastomère, et pour des hauteurs de fracture petites par

rapport à  $h_N = KaN$ . Alors, la promotion de l'adhésion par les chaînes greffées serait considérablement réduite par rapport aux prévisions du modèle de Raphaël-de Gennes.

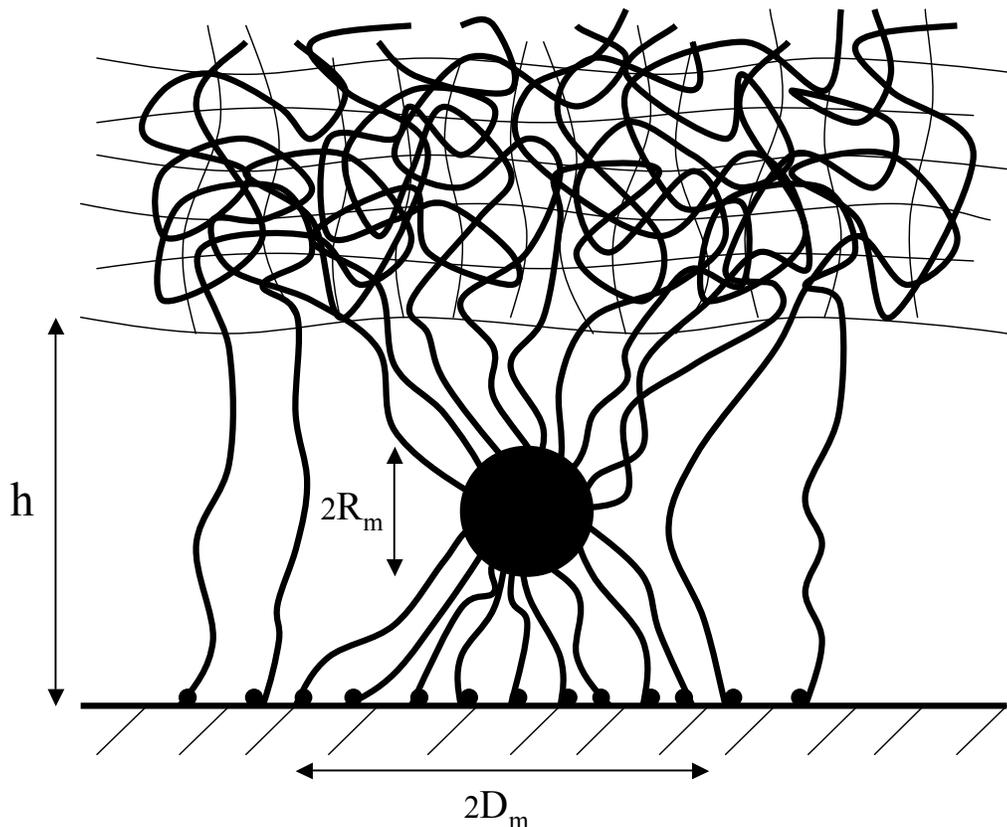


FIG. 4.9 – Formation de gros agrégats lors de l'extraction de la brosse.

Pour de gros agrégats il est plus intéressant de passer à une étude continue : on considère non plus le nombre de chaînes agrégées  $m$ , mais la surface qu'elles recouvrent  $\pi D_m^2 = mD^2$  (voir fig. 4.9). Cette étude a été effectuée par Ligoure en 97 [66]. La physique est la même que pour de petits agrégats :

$$F_g = 4\pi\gamma R_m^2 \quad (4.12)$$

$$F_c \simeq 4 \frac{\gamma\sigma}{D_m} \int_0^{D_m} n(\rho)\rho d\rho + 4 \frac{kT\sigma}{a^4 D_m^2} \int_0^{D_m} \frac{l(\rho)^2}{n(\rho)} \rho d\rho \quad (4.13)$$

On obtient le rayon  $R_m$  des globules en minimisant l'énergie libre totale  $F$  des

micelles :

$$R_m \simeq \frac{1}{2} \frac{\sigma D_m^2}{Ka} = \frac{am}{2\pi K} \quad (4.14)$$

Ce résultat est identique à celui obtenu de façon discrète pour de petits agrégats. Ligoure montre que si  $h > 2Ka/\sigma = h^*$  les globules sont d'autant plus stables qu'ils sont gros. Les variations de  $F$  en fonction de  $D_m$  et  $\sigma$  ont été étudiées en détail, mais l'existence d'une barrière énergétique  $\delta F$  que les chaînes devraient passer pour venir participer à l'agrégat n'est pas évoquée. Ainsi, selon lui, les chaînes qui commencent à être extraites sortent spontanément de l'élastomère en formant des agrégats de plus en plus gros, qui impliquent de plus en plus de monomères  $n_g$  par chaîne ( $n_g = m^2/6\pi^2 K^3$ ), dès que la hauteur de la fracture dépasse  $h^*$ . Or,  $h^*$  est inférieure à  $h_N$  dès que  $\sigma > 2/N$ . Cela aurait l'effet très important de stopper l'augmentation de l'adhésion avec  $\sigma$  dès  $\sigma = 2/N$ .

Toutefois, lorsqu'on étudie  $\delta F(D_m)$ , on obtient un résultat différent. L'énergie qu'il faut fournir à une chaîne voisine d'un agrégat pour rejoindre la micelle est :

$$\delta F(D_m) \simeq 2 \frac{a\gamma}{K} \left( \sqrt{h^2 + 4(D_m - R_m)^2} - h \right) \quad (4.15)$$

On se place dans le cas  $h \geq h^* > D_m$ . Si on considère des agrégats de moins de  $\pi K^2/\sigma$  chaînes, alors  $D_m > R_m$ , et  $\delta F$  est une fonction croissante de  $m$  donnée par l'expression

$$\delta F(D_m) \simeq K \frac{am}{h\sigma} kT \quad (4.16)$$

Ainsi, pour que la barrière énergétique limitant la formation d'agrégats impliquant plus de  $N/2$  monomères par chaînes, dans une fracture de hauteur  $h < h_N$ , soit inférieur à  $kT$ , il faut que la densité de greffage  $\sigma$  soit supérieure à  $K^{\frac{3}{2}}/N^{\frac{1}{2}}$ . Cette limite est bien au delà de la précédente et garantie que ce phénomène d'agrégation n'a pas d'influence sur l'adhésion puisque la densité de greffage limite  $\sigma^*$  pour la pénétration de la brosse dans l'élastomère est inférieure à  $N^{-\frac{1}{2}}$ .

Souvenons-nous tout de même que cela n'est vrai que si les tests sont effectués à des vitesses non nulles. En effet, à vitesse nulle tous les agrégats ont le temps

de se former, mais comme nous l'avons évoqué en introduction de cette section, la vitesse limite en dessous de laquelle des agrégats- $m$  ont le temps de se former est proportionnelle à  $\exp[-\delta F(m)/kT]$ . Il y a donc d'autant plus d'agrégats qui peuvent se former que la vitesse de décollement de l'élastomère est faible. Cela devrait induire une dépendance en vitesse de la promotion de l'adhésion par les chaînes greffées. Ce sujet pourrait être l'objet de travaux futurs.

Une autre forme d'agrégation est envisageable : l'agrégation des chaînes directement sur le substrat. Ce mode d'extraction de la couche greffée doit, lui, dépendre fortement de l'affinité chimique des chaînes avec substrat.

#### 4.4.2 Agrégation sur le substrat

Le modèle d'extraction de Raphaël-de Gennes prédit que les chaînes restent tendues entre l'élastomère et le substrat jusqu'à leur étirement total, car elles cherchent à minimiser le nombre de monomères en contact avec l'air. Ils n'envisagent pas la possibilité que les chaînes préfèrent être au contact du substrat ou de la couche greffée plutôt que d'être dans l'élastomère. Or, il peut être plus favorable énergétiquement aux chaînes de venir recouvrir le substrat que de rester dans l'élastomère. Si la tension de surface  $\gamma_{SG}$  de l'interface substrat-air est plus grande que la somme des tensions de surface substrat-polymère  $\gamma_{SL}$  et polymère-air  $\gamma$ , alors le polymère préfère s'étaler sur le substrat que de rester en volume ; on dit qu'il est en situation de mouillage total par rapport au substrat, et on caractérise le mouillage par le paramètre d'étalement  $S = \gamma_{SG} - (\gamma + \gamma_{SL})$ , alors positif (le paramètre d'étalement est différent du travail thermodynamique d'adhésion  $G_0 = \gamma + \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$  qui lui est toujours positif). Ainsi, quelque soit l'épaisseur de la couche greffée, si le paramètre d'étalement est positif, les chaînes qui commencent à être extraites et qui sont mises en contact avec l'air, vont avoir tendance à s'extraire spontanément de l'élastomère en un temps de l'ordre de  $\tau_r$ . Ce temps étant relativement court ( $10^{-4}$ s à comparer à notre évaluation du temps d'extraction entre 0.05s et 50s), les chaînes peuvent être extraites bien avant que la hauteur de la fracture n'atteigne  $h_N$ . Si par contre le substrat est partielle-

ment mouillant ( $S < 0$ ), alors l'extraction spontanée des chaînes se heurtera à une barrière énergétique de l'ordre de  $-SD^2$ . La cinétique d'agrégation des chaînes sur le substrat reste rapide tant que cette barrière est plus petite que  $kT$ . La validité du modèle de Raphaël-de Gennes dépend donc de la valeur du paramètre d'étalement du système considéré.

Cette proposition est à mettre en parallèle avec les résultats expérimentaux présentés au début du chapitre. Si le système composé de copolymères PS-PI utilisé par Creton *et al.* présente un paramètre d'étalement bien négatif, il en est autrement des brosses de PDMS bimodales utilisées par Léger *et al.*. En effet, ces brosses de PDMS sont greffées sur un wafer de silicium recouvert d'une couche dense de chaînes courtes de PDMS. Le paramètre d'étalement du PDMS sur un tel substrat n'est peut-être pas positif, mais il est certainement très faible. Cela peut expliquer que, tandis que Creton *et al.* observent la dépendance en  $N$  de la pente à l'origine de  $\delta G(\sigma)$  prévu par Raphaël et de Gennes, Léger *et al.* n'en observent aucune.

On peut maintenant se demander pourquoi ce dernier groupe obtient une forte promotion de l'adhésion par les chaînes greffées si cette absence de dépendance en  $N$  est due à l'extraction spontanée des chaînes greffées causée par une attirance vers le substrat. Nous verrons dans la prochaine section que l'extraction spontanée des chaînes n'implique pas une promotion nulle de l'adhésion, même si la propagation de la fracture entre le substrat et l'élastomère est quasistatique.

## 4.5 Extraction et déformation de l'élastomère

L'extraction spontanée des chaînes, même lorsqu'il n'y a pas de barrière énergétique à passer, n'est pas instantanée. Elle prend un temps de l'ordre du temps de reptation  $\tau_r$  à partir du moment où la chaîne est mise en contact avec l'air si la barrière est plus petite que  $kT$ ; ce temps croît exponentiellement avec la barrière énergétique si celle-ci est plus grande que  $kT$ . Ainsi, quelque soit la situation de mouillage, les chaînes passent par une période plus ou moins longue d'extraction où elles sont étirées sous l'effet de leur tension de surface entre le



FIG. 4.10 – Déformation de la surface de l'élastomère lors de l'extraction des chaînes.

substrat et l'élastomère (voir fig. 4.10). Nous avons vu plus haut qu'à l'équilibre le nombre de monomères composant une section de chaîne au contact de l'air et étirée à travers une fracture de hauteur  $h$ , est  $n = h/Ka$ . L'énergie libre associée est  $F/kT = 2Kh/a$ , ce qui donne une force d'étirement  $f/kT = 2K/a$  qui est subie par les monomères, et symétriquement par le substrat et par l'élastomère. L'élastomère est donc soumis, à chaque endroit d'où une chaîne est extraite, à une force importante qui doit induire une déformation de sa surface.

La déformation de la surface d'un élastomère soumise à une force  $f$  peut être évaluée de façon microscopique ou de façon macroscopique, les deux étant équivalentes pour une approche en lois d'échelles. Macroscopiquement, dans la limite des faibles déformations, l'énergie élastique d'un élastomère dont la surface est soumise à une force normale  $f$  répartie sur la surface  $a^2$  est  $F = f^2/aE$ , où  $E = kT/a^3P$  est le module élastique [68]. On obtient donc ici une énergie de déformation de l'élastomère autour du point d'extraction d'une chaîne égale à  $K^2PkT$ . Bien que l'on sorte ici de la limite des faibles déformations car la pression est grande par rapport au module élastique, et que l'on sort aussi de la limite

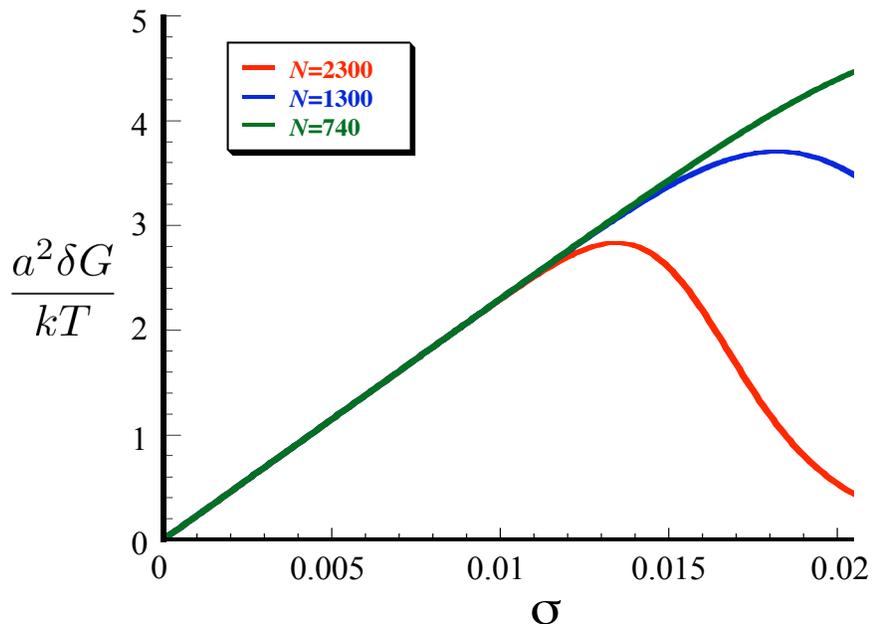


FIG. 4.11 – Prédiction théorique de l'évolution de la contribution  $\delta G(\sigma)$  d'une couche greffée à l'énergie d'adhésion, pour différentes valeurs de  $N$ , lorsque la contribution de chaque chaîne en pénétration totale est  $PkT$ .

continue car la surface sollicitée est de taille moléculaire, ce résultat doit rester correct en loi d'échelle. En effet, microscopiquement, on peut grossièrement considérer que la force  $f$  s'applique sur une maille, contenant  $P$  monomères. Cette maille se comporte comme une section de chaîne exposée à l'air et soumise à une force  $f/kT = 2K/a$ . L'énergie de déformation de cette maille est donc

$$F \simeq a^2 P \frac{f^2}{4kT} = K^2 P kT \quad (4.17)$$

résultat identique à celui obtenu avec l'approche continue. Cette maille de l'élastomère est donc presque totalement étirée, et présente une énergie  $P\gamma a^2 \approx PkT$ . Cette énergie est elle aussi dissipée lorsqu'une chaîne extraite s'effondre sur le substrat, et vient s'ajouter à l'énergie de cette dernière.

Il semble donc qu'il y ai un coût énergétique minimum de l'ordre de  $\sigma PkT/a^2$  par unité de surface à l'extraction des chaînes greffées. Cette énergie vient s'ajou-

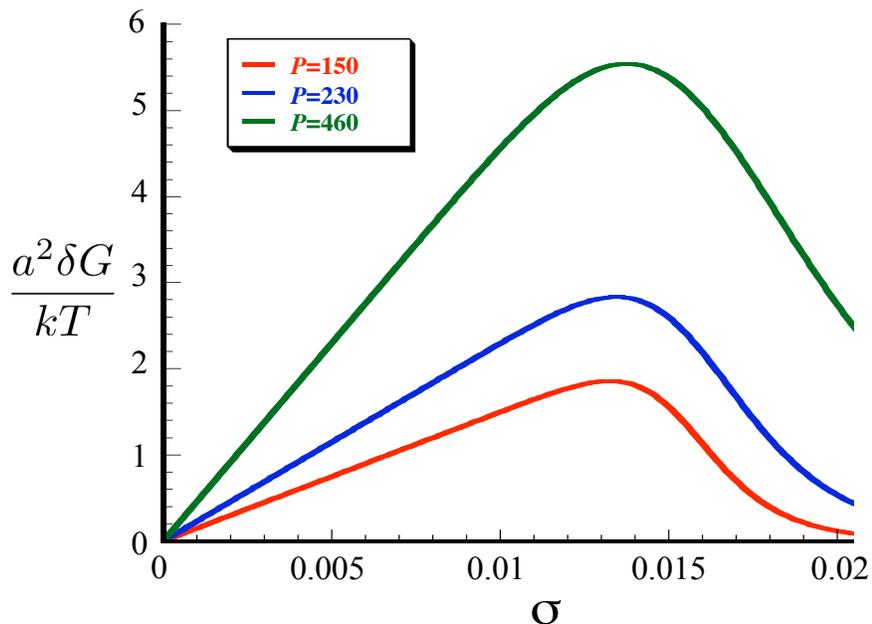


FIG. 4.12 – Prédiction théorique de l'évolution de la contribution  $\delta G(\sigma)$  d'une couche greffée à l'énergie d'adhésion, pour différentes valeurs de  $N$ , lorsque la contribution de chaque chaîne en pénétration totale est  $PkT$ .

ter au coût énergétique de déformation des chaînes extraites. Dans un cas non-mouillant et sans formation de micelles, l'énergie de déformation des chaînes greffées  $\sigma NkT/a^2$  est grande par rapport à l'énergie de déformation  $\sigma PkT/a^2$  de l'élastomère. Mais dans un cas où l'extraction des chaînes se fait de façon spontanée, la déformation des chaînes peut être faible comparée à celle de l'élastomère, auquel cas la promotion de l'adhésion sera simplement

$$\delta G \simeq \frac{\sigma P}{a^2} kT \quad (4.18)$$

On peut expliquer ainsi qu'au lieu d'une dépendance en  $N$ , une simple dépendance en  $P$  de la pente à l'origine de  $\delta G(\sigma)$  soit observée par l'équipe de Liliane Léger lors du décollement d'un élastomère de PDMS d'une brosse bimodale de PDMS. Les figures 4.11 et 4.12 illustrent l'évolution de l'énergie d'adhésion d'une couche greffée avec la densité de greffage prédite pour une contribution de chaque chaîne

en pénétration totale de  $PkT$ . La comparaison avec les figures 4.2 et 4.3 est tout à fait convaincante.

## 4.6 Conclusion sur le rôle des chaînes greffées en adhésion

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre au rôle des brosses en adhésion. Ces brosses ont la propriété d'augmenter l'énergie d'adhésion d'un élastomère si son décollement s'accompagne d'un étirement, complet ou partiel, des chaînes greffées. Nous avons montré que la pénétration totale de la brosse, en dessous de la densité de greffage limite  $\sigma^*$ , est primordiale, car elle seul conduit à l'étirement des chaînes greffées entre l'élastomère et le substrat. En effet, les chaînes d'une brosse sèche, bien que pénétrant dans l'élastomère sur la longueur  $\lambda_0$ , s'en extraient spontanément en tête de fracture sans avoir à s'exposer à l'air. On a pu aussi se rendre compte que l'étirement des chaînes sur toute leur longueur  $h_N \approx aN$ , conduisant à la promotion de l'adhésion  $\delta G \approx \sigma NkT/a^2$ , ne se fait qu'en situation de mouillage partiel. En situation de mouillage total, ou si le paramètre d'étalement  $S$  est très faible, les chaînes s'extraient spontanément de l'élastomère pour venir s'étaler sur le substrat, ce qui peut limiter dramatiquement la longueur sur laquelle les chaînes sont étirées. Lorsque cette longueur est plus petite que la longueur  $aP$ , la promotion de l'adhésion se limite à la contribution  $\delta G \approx \sigma PkT/a^2$  due à la déformation de l'élastomère autour des points d'extraction des chaînes greffées. Ces prédictions sont supportées par deux séries d'expériences, l'une en situation non-mouillante et l'autre en situation mouillante.

Nous avons aussi vu que l'aspect cinétique du décollement devient important des que l'extraction spontanée de la couche greffée est limitée par une barrière énergétique. Nous avons jusqu'ici simplifiée notre approche en considérant qu'une extraction spontanée n'avait le temps de se produire pendant le décollement de l'élastomère que si la barrière énergétique est plus petite que  $kT$ . La réalité est plus complexe, puisqu'une propagation de la fracture à vitesse infiniment faible permettrait l'extraction spontanée des chaînes greffées quelque soit la situation de

mouillage, ainsi que la formation de micelles de toute taille. Cela pourrait même permettre un décollement sans déformation de l'élastomère, ce qui réduirait la promotion de l'adhésion par la couche greffée à zéro. Une propagation de la fracture à grande vitesse pourrait elle entraîner un étirement totale de chaînes greffées, même en situation de mouillage totale, si le temps de décollement est plus court que le temps de diffusion de la chaîne hors de l'élastomère. La friction des chaînes extraites dans l'élastomère contribue alors à augmenter l'énergie d'adhésion. L'aspect cinétique du rôle des chaînes greffés en adhésion mériterait donc un travail plus approfondi.

La cinétique d'extraction de chaînes greffées sera abordée dans le chapitre suivant, mais dans la situation beaucoup plus simple du glissement : les chaînes ne sont alors pas mises en contact avec l'air, et la géométrie de la tête de fracture n'a pas à être déterminée.

## CHAPITRE 5

### RÔLE DES CHAÎNES GREFFÉES EN FRICTION

Nous abordons ici la question du rôle que joue une brosse de polymères dans la friction entre un substrat greffé et un élastomère. Les problèmes qui vont se poser sont par bien des aspects similaires à ceux que nous avons rencontré en abordant l'adhésion. La question de l'évolution de la résistance au glissement avec la densité surfacique de greffage se pose à nouveau, mais nous proposons dans ce chapitre une explication bien différente de celle donnée pour expliquer la variation non monotone de l'adhésion avec  $\sigma$ . S'ajoute ici la question de la variation de cette force de friction avec la vitesse de glissement. Nous apportons sur ce point un complément à une étude déjà existante.

#### 5.1 Premiers modèles et résultats expérimentaux

##### 5.1.1 Friction d'une chaîne tirée dans un réseau

Le premier modèle de friction d'une chaîne dans un élastomère a été proposé par Rubinstein *et al.* [3, 95] en 93. Il décrit le comportement d'une chaîne linéaire  $N$  tirée par une extrémité à travers le réseau constitué des mailles d'un élastomère d'indice de réticulation  $P$ . Tandis que la tête de la chaîne est étirée, la queue peut garder une conformation relaxée et une grande entropie grâce à des rétractions répétés de la chaîne dans le tube formé par les mailles qui l'entourent, et l'exploration permanente de nouvelles configurations. La chaîne adopte alors une forme de "tulipe", avec une "tige" rectiligne qui s'étend sur quelques mailles de l'élastomère, et un "plumet" dont la taille est fixée par un équilibre entre la longueur de chaîne nouvellement étirée par unité de temps suite à l'avancée de la tête, et la longueur de chaîne qui relaxe par unité de temps grâce aux contractions de la chaîne dans le tube (voir fig. 5.1). La force de friction de la chaîne dans l'élastomère est alors

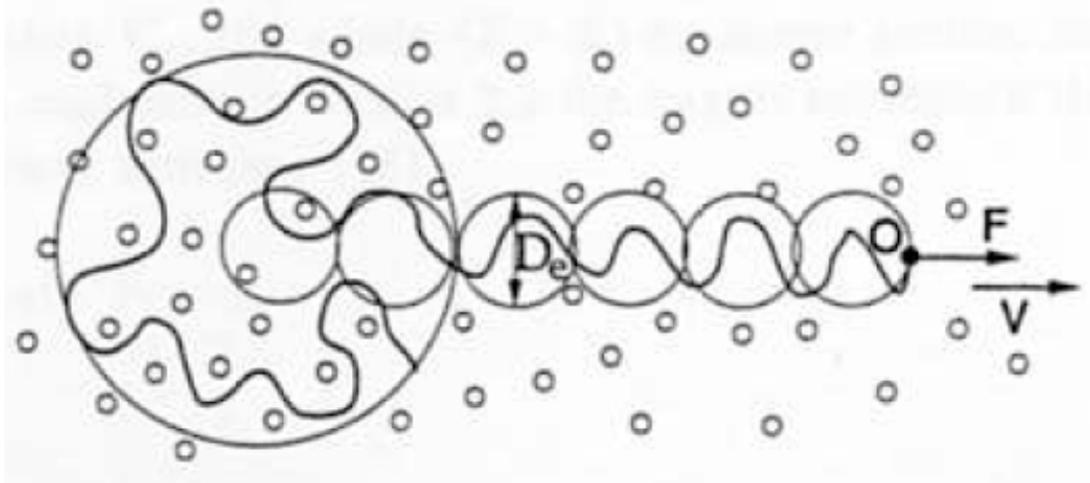


FIG. 5.1 – Chaîne tractée à travers un réseau de mailles de taille  $D_e$  [3, 95].

donnée par l'étirement de la tige. On distingue trois régimes de vitesses :

- Pour des vitesses  $v < V_1 = \lambda_0/\tau_N$  très faibles ( $\lambda_0 = aP^{\frac{1}{2}}$  est la taille des mailles, et  $\tau_N = \tau_0 N^2 \exp[-\alpha N/P]$  est le temps de relaxation de la chaîne dans le réseau,  $\alpha$  étant un coefficient numérique [94]), la tige est plus courte qu'une maille, et la chaîne est presque entièrement relaxée. Ils en déduisent une force de friction qui augmente linéairement avec la vitesse :  $f = v\tau_N kT/\lambda_0^2$  qui est beaucoup plus grande que la force  $v\tau_0 NkT/a^2$  due à la simple friction de Rouse des monomères dans l'élastomère. A la vitesse  $V_1$ , la longueur de la tige atteint  $\lambda_0$ , et la force  $f$  atteint  $f^* = kT/\lambda_0$ .

- Entre la vitesse  $V_1$  et la vitesse  $V_3 = a/\tau_0 NP^{\frac{1}{2}}$ , la chaîne a une tige qui s'étend sur plusieurs mailles, et la force d'étirement qui s'applique sur la tige est  $f^*$  (on peut représenter cette tige par un enchaînement de blobs de taille  $\lambda_0$  [26]). Cette force reste plus grande que la force de friction de Rouse des monomères, ce qui fait que la force totale de friction de la chaîne dans l'élastomère est presque indépendante de la vitesse sur une très large gamme de vitesses.

- Au delà de la vitesse  $V_3$ , la chaîne est totalement étirée, le plumet disparaît, et la friction se réduit à la friction de Rouse linéaire en vitesse.

La prédiction d'une force de friction indépendante de la vitesse a marqué les

esprits, mais c'est seulement très récemment que des vérifications expérimentales ont pu être effectuées.

### 5.1.2 Vérifications expérimentales

Les premiers qui se sont attelés expérimentalement au problème du rôle des chaînes greffées dans la friction entre un substrat solide et un élastomère sont Casoli *et al.* [20] en 2001. Le système expérimental est exactement le même que celui décrit au chapitre précédent pour les expériences d'adhésion, avec  $N = 1600$ , un tapis de chaînes courtes de 120 monomères et un indice de réticulation  $P = 100$  de l'élastomère. La seule différence est que le dispositif permet ici à la lentille de PDMS de glisser sur la couche greffée, à force normale constante. La gamme de vitesses explorée va de  $100\mu\text{m.s}^{-1}$  à  $100\text{mm.s}^{-1}$ . Ces expériences ont permis de mettre en évidence une contribution des chaînes greffées à la friction, mais pas le régime prédit par Rubinstein *et al.* où la friction est indépendante de la vitesse. Pourtant, la vitesse  $V_3$  est de l'ordre du  $\text{mm.s}^{-1}$ .

Un peu plus récemment, Bureau et Léger [18] ont renouvelé l'expérience en explorant des gammes de vitesses bien plus faibles : entre  $0.1\mu\text{m.s}^{-1}$  et  $300\mu\text{m.s}^{-1}$ , avec des tailles de chaînes greffées allant de  $N = 370$  à 1550, un tapis de chaînes courtes de 68 monomères et un indice de réticulation de l'élastomère allant de  $P = 120$  à 300. Ils ont pu mettre en évidence une contribution par chaîne greffée de l'ordre de  $f^*$  indépendante de la vitesse de glissement jusqu'à  $10\mu\text{m.s}^{-1}$ . Cette valeur est deux ordres de grandeurs en dessous de  $V_3$ , ce qui explique que Casoli *et al.* n'aient pas pu vérifier les prédictions de Rubinstein *et al.*.

Une autre observation intéressante de Bureau *et al.*, qui avait aussi été faite par le groupe de Casoli, est que la force de friction exercée par une couche greffée commence par augmenter linéairement avec la densité de greffage, puis sature (voir fig. 5.2). On notera que la densité à laquelle se fait la transition est toujours bien plus faible que la limite de pénétration  $\sigma^*$  établie au deuxième chapitre.

Dans la suite de ce chapitre nous commencerons par étudier l'effet de la présence de chaînes greffées isolées sur la friction, en adoptant une méthode différente de

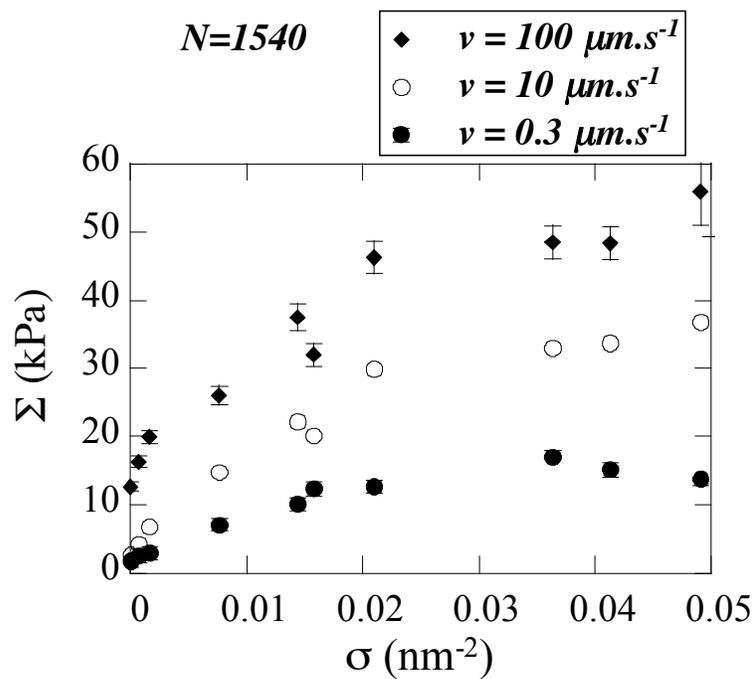
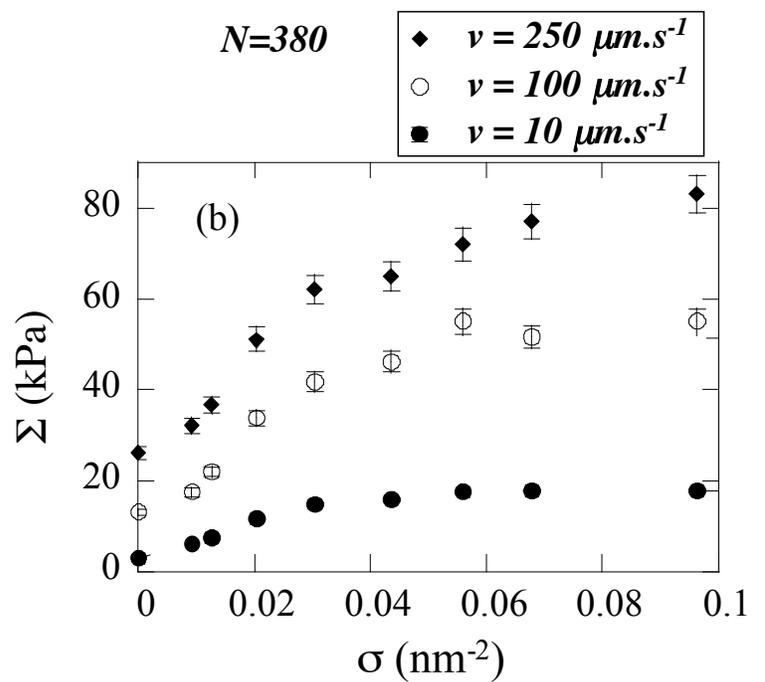


FIG. 5.2 – Evolution de la friction surfacique avec la densité de greffage pour deux tailles de chaînes greffées et différentes vitesses [18].

celle utilisée par Rubinstein *et al.*. Ce travail nous permettra de réévaluer les limites des différents régimes de vitesse. Nous étudierons ensuite les effets coopératifs qui peuvent apparaître dans une brosse où les chaînes greffées sont suffisamment proches les unes des autres. Nous apporterons ainsi une explication possible à la saturation de la friction aux fortes densités de greffage.

## 5.2 Effets d'une chaîne greffée unique dans la friction entre un élastomère et une surface solide

Lorsqu'un élastomère glisse sur une couche greffée, les points de pénétration des chaînes greffées dans l'élastomère sont progressivement décalés par rapport aux points de greffages. Cette extraction progressive augmente l'énergie libre des chaînes greffées, entraînant ainsi une résistance au glissement. L'étude que nous proposons ici commence donc par l'analyse de la conformation d'une chaîne dont le point de greffage est décalé par rapport au point de pénétration. Nous aborderons ensuite la relaxation d'une telle chaîne vers l'état d'équilibre où la chaîne pénètre dans l'élastomère en face de son point de greffage. La compréhension de cette relaxation permettra de savoir comment l'extraction des chaînes évolue avec la vitesse de glissement de l'élastomère.

### 5.2.1 Pénétration d'une chaîne greffée unique

Le point de départ de cette étude est la description faite par O'Connor et McLeish [77], de la pénétration partielle d'une chaîne greffée unique dans un élastomère immobile. Il considèrent la situation où la chaîne pénètre dans l'élastomère à une distance  $d$  de son point de greffage. En effet, contrairement aux brosses à l'équilibre des chapitres précédents, une chaîne greffée qui est mise en contact avec un élastomère à peu de chance d'y pénétrer la première fois en face de son point de greffage, puisque son extrémité libre peut se balader dans la couche greffée sur des distances de l'ordre de  $R_0 = aN^{\frac{1}{2}}$ . Dans ces conditions la pénétration ne peut se faire que partiellement, sur  $m$  monomères, tandis que les  $n = N - m$

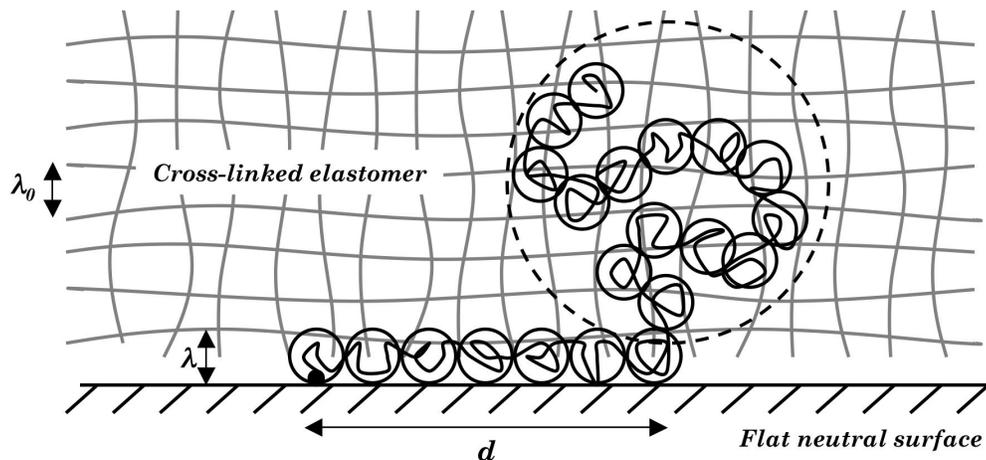


FIG. 5.3 – Chaîne greffée ayant partiellement pénétré dans un élastomère :  $\lambda_0$  est la distance entre points de réticulation de l'élastomère,  $\lambda$  est l'épaisseur de l'interstice qui sépare l'élastomère et le substrat et  $d$  est la longueur d'étirement des  $n$  monomères confinés dans l'interstice.

monomères restant sont confinées dans l'espace d'épaisseur  $\lambda$  qui sépare l'élastomère et le substrat (voir fig. 5.3). Dans cet interstice, dont l'épaisseur est de l'ordre de  $\lambda_0$ , les déplacements horizontaux de la chaîne ne sont pas contraints par le réseau de mailles de l'élastomère.

Comme l'énergie de gonflement de l'élastomère est négligeable pour une chaîne unique (de l'ordre de  $kT$ , voir deuxième chapitre), on peut considérer que l'énergie libre de cette chaîne en pénétration partielle est essentiellement composée de l'énergie d'étirement et de confinement des  $n$  monomères qui restent dans l'interstice qui sépare l'élastomère et le substrat [36] (nous avons gardé ici les coefficients  $3/2$  comme dans les références citées plus haut, mais le reste de notre discussion se fera essentiellement en lois d'échelles) :

$$\frac{F(n)}{kT} \simeq \frac{3}{2} \frac{d^2 + \lambda^2}{a^2 n} + \frac{3}{2} \frac{a^2 n}{\lambda^2} \quad (5.1)$$

La minimisation de cette énergie par rapport à  $n$  donne le nombre  $n_{eq} = \lambda \sqrt{d^2 + \lambda^2} / a^2$  de monomères qui restent en dehors de l'élastomère à l'équilibre. Cette expression reste valable tant que  $n_{eq} < N$ , soit pour des distances  $d$  est inférieures à  $d_{max} =$

$a^2 N/\lambda$ . L'énergie libre d'équilibre de la chaînes est alors  $F_{in}/kT = 3\sqrt{d^2 + \lambda^2}/\lambda$ . Dans ces conditions, les  $n_{eq}$  monomères constituent une chaîne étirée de blobs de taille  $\lambda$ , qui exercent une importante force horizontale  $f$  sur l'élastomère, et symétriquement sur le substrat. La force  $f$  est donnée par l'expression

$$f \simeq \frac{3d}{\lambda\sqrt{d^2 + \lambda^2}}kT \simeq \begin{cases} \frac{3kTd}{\lambda^2} & , \text{ si } d < \lambda \\ f_0 = \frac{3kT}{\lambda} & , \text{ si } d > \lambda \end{cases} \quad (5.2)$$

La chaîne est donc fortement sous contrainte. On note que si  $d < \lambda$  la force est linéaire en  $d$ , tandis que si  $d > \lambda$  la force est constante et inversement proportionnelle à l'épaisseur  $\lambda$  de l'interstice entre l'élastomère et le substrat. Cet état de pénétration partiel est métastable tant que  $d \geq 0$ . Mais sa durée de vie peut être très longue, car la chaîne doit passer par des états de plus hautes énergies pour atteindre les points de pénétration plus proches du point de greffage. Dans ces états de haute énergie la chaîne entière est confinée dans l'interstice entre l'élastomère et le substrat. On peut la représenter par une chaîne de blobs aplatis de rayon  $l = a^2 N/d$  si  $d > R_0$ , et par un seul blob aplati de rayon  $R_0$  dans le cas contraire (voir fig. 5.4). Son énergie libre est alors  $F_{out} = F(N)$ . Comme on l'a vu lorsqu'on a abordé l'extraction de chaînes greffées pendant le décollement d'un élastomère, le temps que met la chaîne pour sortir de l'élastomère et relaxer vers un état de plus basse énergie est proportionnel à  $\exp[(F_{out} - F_{in})/kT]$ . La relaxation vers l'état  $d = 0$  se fera par une succession de rétractions dans l'interstice et de pénétrations dans l'élastomère, qui sera de plus en plus lente à mesure que le point de pénétration se rapproche du point de greffage et que  $(F_{out} - F_{in})$  augmente.

Si l'élastomère glisse sur la surface greffée, la chaîne ne peut pas relaxer jusqu'à l'état  $d = 0$ , et la conformation moyenne de la chaîne est fixée par la compétition entre la relaxation et l'extraction dûe au déplacement de l'élastomère. Il est donc important, pour décrire le comportement d'une chaîne greffée en friction, de calculer précisément le temps de vie d'un état de pénétration caractérisé par la distance  $d$ . Ce temps de vie, ou temps de relaxation, est le temps moyen qui sépare la première

(Vue du dessus de l'élastomère)

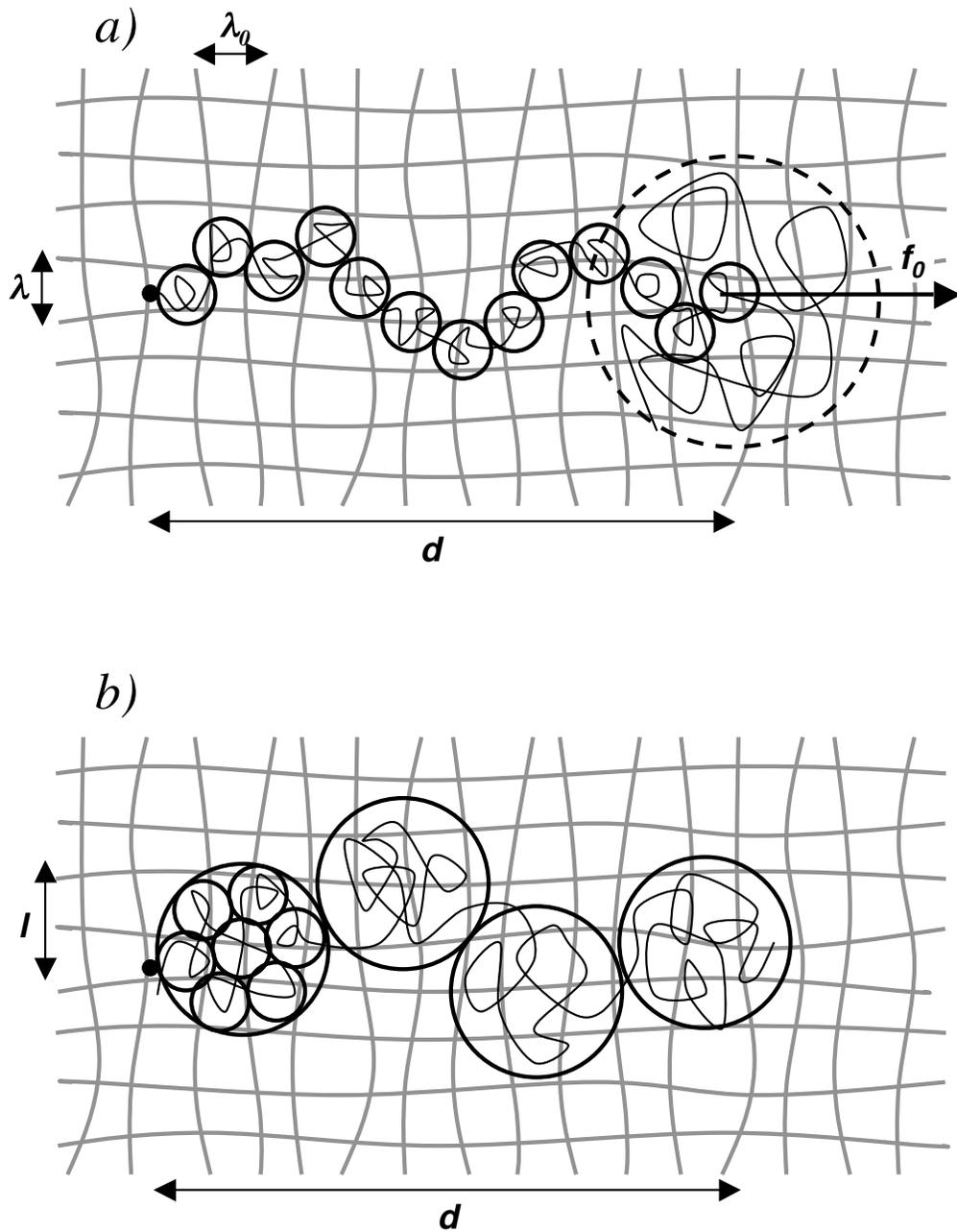


FIG. 5.4 – a) Vue du dessus d'une chaîne greffée qui a pénétré dans l'élastomère à une distance  $d$  de son point de greffage. b) La même chaîne confinée dans l'interstice

pénétration dans l'élastomère, de la rétraction totale de la chaîne dans l'interstice.

### 5.2.2 Temps de relaxation d'une chaîne en pénétration partielle

Lorsqu'une chaîne pénètre partiellement dans l'élastomère et garde  $n$  monomères dans l'interstice, la différence entre son énergie libre  $F(n)$  et l'énergie libre minimum  $F_{in}$  est

$$\frac{F(n) - F_{in}}{kT} \simeq \frac{3}{2} \frac{a^2(n - n_{eq})^2}{n\lambda^2} \quad (5.3)$$

En posant maintenant  $l = a^2n/\lambda$ , on peut considérer l'extrémité libre de la chaîne comme une particule virtuelle qui diffuse sur un axe entre les positions  $l = 0$  et  $l = d_{max}$  (on note que  $l(n_{eq}) = d$ ), soumise au potentiel effectif

$$U_{eff}(l) = \frac{3}{2} \frac{(l - d)^2}{l\lambda} \quad (5.4)$$

Son coefficient de diffusion  $D_{eff}(l)$  dépend de sa position. Le temps de vie, ou temps de relaxation, qui nous intéresse se ramène alors au temps moyen de premier passage de la particule à la position  $l = d_{max}$ , c'est à dire hors de l'élastomère, à partir de la position  $l = d_{max} - \lambda_0$  qui correspond à un début de pénétration sur juste une maille dans l'élastomère.

On obtient le temps moyen  $\tau$  de premier passage par une position  $l_1$  à partir d'une position  $l_0 < l_1$  en considérant la diffusion dans le demi espace limité par une paroi absorbante en  $l_1$ , d'une population de particules injectées de façon continue en  $l_0$  [44,69]. Ce temps moyen reste fini si les particules sont soumises à un potentiel qui diverge en  $l = -\infty$ . Il est alors simplement relié à l'intensité  $J$  du flux constant de particules injectées en  $l_0$ , et à la quantité totale  $\Omega$  de particules présentes dans le puits après un temps infini, par la relation  $\tau = \Omega/J$ . En régime stationnaire, l'équation de diffusion qui relie la densité de particules  $\rho(l)$  au potentiel  $U(l)$ , au coefficient  $D(l)$ , et au flux de particules  $j(l)$ , est

$$\frac{\partial D\rho}{\partial l} + D\rho \frac{\partial U}{\partial l} = -j \quad (5.5)$$

Dans le problème que nous venons de décrire, où le flux de particules arrivant en  $l_0$  est constant, le flux est nécessairement nul dans le demi-espace  $l < l_0$  car les particules ne peuvent pas s'échapper indéfiniment vers les  $l$  négatifs. Il est constant et égal à  $J$ , entre  $l_0$  et  $l_1$  car toutes les particules finissent par sortir du puits de potentiel. La densité de particule est donc

$$\rho(l) = \begin{cases} \frac{J}{D(l)} e^{-U(l)} \int_{l_0}^{l_1} e^{U(l')} dl' & , \quad \text{si } l < l_0 \\ \frac{J}{D(l)} e^{-U(l)} \int_l^{l_1} e^{U(l')} dl' & , \quad \text{si } l_0 < l < l_1 \end{cases} \quad (5.6)$$

La quantité totale  $\Omega$  de particules présentes dans le puits s'obtient ensuite en sommant  $\rho$  sur le demi-espace limité par la paroi absorbante. On vérifie alors que le temps moyen de premier passage  $\tau = \Omega/J$  est indépendant de  $J$ .

Le temps de premier passage  $\tau_{in}$  de l'extrémité de la chaîne hors de l'élastomère est ainsi donné par l'expression

$$\tau_{in}(d) = \int_{d_{max}-\lambda_0}^{d_{max}} dl e^{U_{eff}(l)} \int_0^l dl' \frac{e^{-U_{eff}(l')}}{D_{eff}(l')} \quad (5.7)$$

car le potentiel  $U_{eff}$  diverge en  $l = 0$ . On peut établir une expression approchée de  $\tau_{in}$  pour différentes valeurs de  $d$  sachant que la deuxième intégrale est dominée par la région autour de  $l = d$  où  $U_{eff}(l) < 1$ . Elle peut ainsi être remplacée par  $(D_{eff}(d)(2\ddot{U}_{eff}(d)/\pi)^{\frac{1}{2}})^{-1}$ , où  $\ddot{U}_{eff}(d) = 3/\lambda d$  est la dérivée seconde du potentiel en  $d$ . Le coefficient de diffusion de la particule virtuelle autour de sa position d'équilibre est lui égal à deux fois le coefficient de diffusion de la chaîne :  $D_{eff}(d) = 2D = 2a^2/\tau_0 N$ , si  $\lambda = \lambda_0/2$  comme nous le supposons dans la suite (tant que  $\lambda$  est de l'ordre de  $\lambda_0$  le coefficient de diffusion reste de l'ordre de  $D$ ). La première intégrale peut, elle, être approximée  $\lambda_0 \exp[U_{eff}(d_{max})]$ , car la dérivée  $U'_{eff}(d_{max})$  est petite par rapport à  $1/\lambda_0$ . Finalement, le temps de vie  $\tau_{in}$  est donné selon la valeur de  $d$

par les expressions

$$\tau_{in}(d) \simeq \begin{cases} \tau_0 N \frac{\lambda^2}{a^2} \sqrt{\frac{\pi}{6}} \exp \left[ \frac{3}{2} \frac{(d_{max}-d)^2}{R_0^2} \right] & , \quad \text{if } d < \lambda \\ \tau_0 N \frac{\lambda^2}{a^2} \sqrt{\frac{\pi d}{6\lambda}} \exp \left[ \frac{3}{2} \frac{(d_{max}-d)^2}{R_0^2} \right] & , \quad \text{if } \lambda < d < d_{max} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{6}} R_0 \\ \tau_0 N \frac{\lambda}{a^2} \left( d_{max} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{6}} R_0 - d \right) & , \quad \text{if } d_{max} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{6}} R_0 < d \end{cases} \quad (5.8)$$

Ce temps est extrêmement long par rapport à  $\tau_0$  lorsque  $d$  est petite par rapport à  $d_{max}$ , puisqu'il est proportionnel à  $\exp[3N/2P]$ . Remarquons que  $\tau_{in}$  ne s'annule pas en  $d_{max}$ , car l'extrémité de la chaîne peut encore explorer l'intérieur de l'élastomère sur une distance curviligne d'à peu près  $\sqrt{\pi/24}R_0$ . Cela justifie que, même en  $d_{max}$ , on utilise un coefficient de diffusion effectif en  $1/N$ , et non pas le coefficient de diffusion beaucoup plus faible, utilisé dans [95], du dernier blob de taille  $\lambda_0$  à l'extrémité libre de la chaîne. Le temps  $\tau_{in}$  chute toutefois rapidement vers zéro lorsque  $d$  dépasse  $d_{max}$ .

Cette estimation du temps de rétraction d'une chaîne greffée hors de l'élastomère diffère notablement de celle de Rubinstein *et al.* [94,95]. L'expression qu'ils donnent dans ces articles dépasse d'un facteur  $(N/P)^{\frac{1}{2}}$  à  $N/P$  notre estimation pour  $d < d_{max} - \sqrt{\pi/24}aN^{\frac{1}{2}}$ , et est inférieure à notre estimation pour les plus grandes valeurs de  $d$ . Ces différences viennent du fait que les conditions dans lesquelles la chaîne est tractée sont différentes dans le modèle de Rubinstein *et al.*, où il n'y a pas d'interstice entre l'élastomère et le substrat dans laquelle la chaîne n'est plus contrainte par le réseau des mailles de l'élastomère. On note que les deux temps se rejoignent lorsque  $P$  tend vers  $N$ .

Maintenant que l'on connaît le temps moyen que passe une chaîne dans l'élastomère avant d'en sortir, on peut aussi se demander combien de temps elle passe hors de l'élastomère avant d'y pénétrer à nouveau. Ce temps est aussi un temps moyen de premier passage de l'extrémité de la chaîne, en  $l = d_{max} - \lambda_0$  cette fois, et à partir de la position  $l = d_{max}$ . Mais plus simplement, cela correspond au temps de diffusion de l'extrémité libre de la chaîne verticalement à travers la première maille de l'élastomère :  $\tau_{out} \simeq \tau_0 P^2$ , qui est le temps de Rouse d'une chaîne  $P$ . Pendant

ce court intervalle de temps, l'extrémité libre de la chaîne est ramenée vers le point de greffage par la force d'étirement  $3kTd/R_0^2$  de la chaîne sur la faible distance moyenne  $6d\tau_{out}/\tau_0 N^2$ , tandis qu'elle diffuse aussi horizontalement sur la distance moyenne  $\lambda_0$  qui peut être bien plus grande. La diffusion de l'extrémité libre de la chaîne joue donc un rôle important dans le mécanisme de relaxation de la chaîne vers l'état le plus stable  $d = 0$ , où elle pénètre totalement dans l'élastomère en face de son point de fixation sur le substrat.

### 5.2.3 Régimes de friction

Le retour d'une chaîne en pénétration partielle vers l'état de pénétration total  $d = 0$  est un processus de diffusion anisotrope. En effet, on peut considérer que le point de pénétration de la chaîne dans l'élastomère est une particule virtuelle de taille  $\lambda_0$  dont le coefficient de diffusion, variable, est

$$D_{ret}(d) = \frac{\lambda_0^2}{\tau_{in}(d)} \quad (5.9)$$

Cette particule est aussi soumise au potentiel

$$U_{ret}(d) = \frac{3d^2}{2R_0^2} \quad (5.10)$$

lié à l'étirement de la chaîne lorsqu'elle est totalement sortie de l'élastomère. Ce processus de diffusion traduit des cycles répétés de pénétrations et d'extractions spontanées de la chaînes, qui sont de plus en plus lents à mesure que le point de pénétration se rapproche du point de greffage et que  $\tau_{in}$  augmente. Le temps moyen de retour  $\tau_{ret}(d)$  au point d'équilibre  $d = 0$  de cette particule virtuelle, à partir de la position  $d$ , est encore une fois un temps de premier passage. Si on réduit ce problème qui a deux dimensions, et une géométrie axisymétrique, à un problème unidirectionnel où la particule ne diffuse que dans la direction du point de greffage, ce temps peut être obtenu avec la méthode de la section précédente et son expression est du même type que eq. (5.8).

Ce qui nous intéresse plus particulièrement, dans ce chapitre consacré à la friction, est la vitesse moyenne à laquelle le point de pénétration se rapproche du point de greffage lorsqu'il en est distant de  $d$ , du fait de la diffusion anisotrope. En effet, si l'élastomère glisse sur la surface greffée avec une vitesse  $\mathbf{v}$ , une chaîne qui y pénètre est petit à petit extraite de l'élastomère et la section extraite se retrouve étirée dans la direction du glissement. Le mécanisme qui va compenser cet étirement, et prévenir une extraction totale de la chaîne, est la relaxation de la chaîne vers l'état  $d = 0$ . Ainsi, en régime permanent, l'étirement moyen  $d$  de la chaîne greffée est fixée par l'égalité entre l'opposé de la vitesse  $\mathbf{v}$  de l'élastomère et la vitesse moyenne de diffusion du point de pénétration vers le point de greffage. La vitesse moyenne de diffusion de la chaîne vers l'état  $d = 0$  est simplement l'inverse de la dérivée du temps moyen  $\tau_{ret}(d)$  de retour à cette position d'équilibre. Ce temps étant donné par une expression du type (5.8), la relation entre la vitesse de glissement de l'élastomère et la distance  $d$  est donnée par la relation :

$$\frac{1}{v} = e^{U_{ret}(d)} \int_d^{d_{max} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{6}}R_0} dx \frac{e^{-U_{ret}(x)}}{D_{ret}(x)} \quad (5.11)$$

Les termes qui dominent l'intégrale sont les deux termes exponentiels, le deuxième étant caché dans le temps  $\tau_{in}$  dont dépend  $D_{ret}$ . Le produit de ces deux exponentielles est simplement proportionnel à  $\exp[-3xd_{max}/R_0^2]$ . dont l'intégrale est  $-(\lambda/3) \exp[-3dd_{max}/R_0^2]$ . Ainsi, l'intégrale sur  $d$  peut être remplacée en première approximation par la multiplication par  $\lambda/3$ . La vitesse de glissement de l'élastomère est donc simplement reliée à la distance  $d$  par la relation

$$v \simeq 3 \frac{\lambda_0^2}{\lambda \tau_{in}(d)} \quad (5.12)$$

Cela signifie qu'à chaque fois que la chaîne sort de l'élastomère elle se déplace en moyenne sur la distance constante  $3\lambda_0^2/\lambda \approx \lambda_0$  vers le point de greffage. A partir de cette expression, plusieurs régimes de vitesse peuvent être distingués (voir fig. 5.5).

- Tant que la vitesse de glissement de l'élastomère est inférieure à  $v_1 = 3\sqrt{6/\pi}(\lambda_0/\lambda)^2(a^2/\tau_0\lambda N) \exp[-3R_0^2/2\lambda^2] \simeq a \exp[-3N/2P]/(\tau_0NP^{\frac{1}{2}})$ , alors  $d < \lambda$ , la chaîne pénètre entièrement dans l'élastomère. En développant l'expression (5.12) au premier ordre par rapport à  $d/\lambda$ , on montre que

$$\frac{v}{v_1} \simeq \frac{d}{\lambda} \quad (5.13)$$

On déduit alors de l'expression (5.2) que la force de friction est liée à la vitesse par la relation

$$f \simeq f_0 \frac{v}{v_1} \quad (5.14)$$

Comme nous considérons des cas où  $R_0 \gg \lambda$ , la vitesse  $v_1$  est extrêmement petite.

- Lorsque  $v_1 < v < v_2 \simeq a/(\tau_0N^{\frac{3}{2}})$ , la chaîne est partiellement étirée, et  $\lambda < d < d_{max}$ . Il en résulte une contribution de la chaîne à la friction  $f_0$  indépendante de la vitesse. En effet, la force de friction de Rouse  $kT\tau_0Nv/a^2$  est très inférieure à  $f_0$ , tout comme elle était très inférieure à  $f$  dans le régime de vitesses précédent. Tant que  $d$  est plus petite que  $d_{max} - \sqrt{\pi/24}R_0$ , c'est à dire tant que  $v < v_2/2$ , on peut relier l'étirement de la chaîne à la vitesse de glissement de l'élastomère par la relation

$$\frac{v}{v_2} \simeq \frac{1}{2} \sqrt{\frac{d_{max}}{d}} \exp \left[ -\frac{3}{2} \left( \frac{R_0}{\lambda} \left( 1 - \frac{d}{d_{max}} \right) \right)^2 \right] \quad (5.15)$$

Entre les vitesses  $v_2/2$  et  $v_2$ , la relation entre  $d$  et  $v$  devient

$$\frac{v}{v_2} \simeq \frac{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{6}}R_0}{d_{max} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{6}}R_0 - d} \quad (5.16)$$

- Entre les vitesses  $v_2$  et  $v_3 \simeq a/(\tau_0NP^{\frac{1}{2}})$ , la chaîne est complètement étirée, mais la relation entre  $d$  et  $v$  reste la relation (5.16). La force de friction de Rouse reste inférieure à  $f_0$ , mais n'est plus toujours négligeable : la contribution de la chaîne à la friction est  $f_0 + kT\tau_0Nv/a^2 \simeq f_0$ .

- Au delà de la vitesse  $v_3$ , la force de friction de Rouse  $kT\tau_0Nv/a^2$  domine dans la contribution  $f_0 + kT\tau_0Nv/a^2$  de la chaîne à la friction.

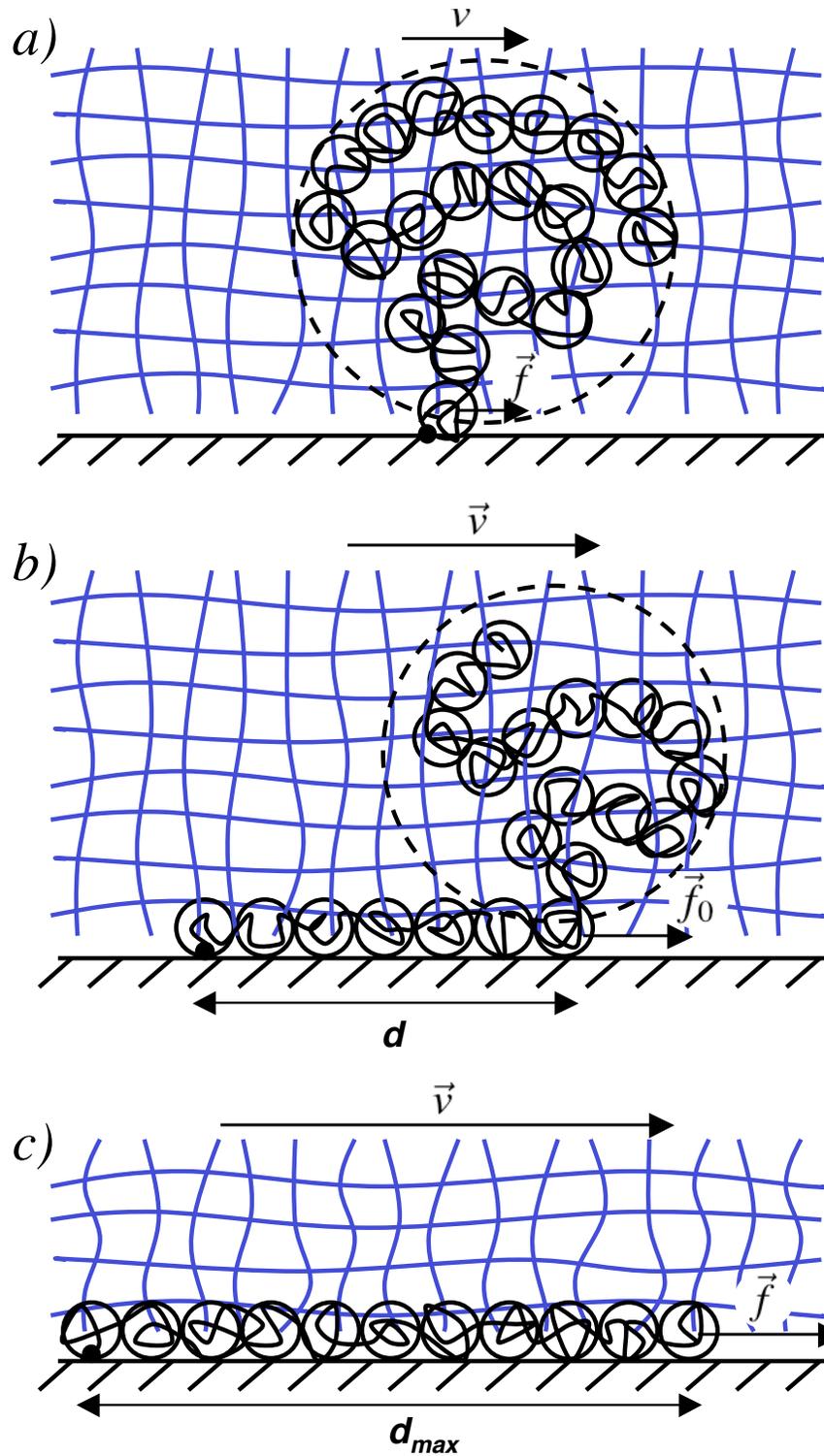


FIG. 5.5 – Conformation moyenne d’une chaîne greffée dans les trois régimes de friction : a) Chaîne à l’équilibre aux vitesses inférieures à  $v_1$ . b) Chaîne partiellement étirée aux vitesses comprises entre  $v_1$  et  $v_2$ . c) Chaîne totalement étirée aux vitesses supérieures à  $v_2$ .

L'existence de quatre régimes de ce type a été prédite par Rubinstein *et al.*, en particulier celle d'un régime qui s'étale sur une large gamme de vitesses où la friction est indépendante de la vitesse de glissement, rappelant ainsi la friction solide. Mais leurs prédictions, en ce qui concerne les vitesses qui délimitent les différents régimes, sont différentes, essentiellement parce que le temps de relaxation qu'ils utilisent est différent du notre. En particulier, leurs temps  $V_2$  est beaucoup plus grand que celui que nous définissons. Leur temps  $V_1$  est par contre plus petit que le notre, ce qui fait que la plage de vitesse correspondant au régime où une chaîne est étirée, et où la force de friction qu'exerce une chaîne est constante, est plus courte selon nos prédictions. Cette plage de vitesse reste très large puisque  $v_2/v_1 \simeq (P/N)^{\frac{1}{2}} \exp[3N/2P]$ . Bien que  $v_2$  soit une fonction décroissante de  $N$ ,  $v_2/v_1$  est une fonction fortement croissante de  $N/P$  tant que  $N$  est plus grand que  $P$ .

La vitesse  $v_3$  que nous définissons est identique à la vitesse  $V_3$  de Rubinstein *et al.*. Or, Bureau *et al.* observent un régime où la friction par chaîne greffée est indépendante de la vitesse qui s'arrête deux ordres de grandeurs avant la vitesse  $v_3$ . Cela peut provenir de la contribution du substrat que nous n'avons pas prise en compte ici, mais qui s'ajoute bien évidemment à celle des chaînes greffées. Des effets d'écrantage du substrat par les chaînes greffées peuvent encore compliquer le comportement des couches greffées en friction.

On remarquera que les fluctuations  $\delta d$  de la distance  $d$  entre le point de greffage et le point de pénétration dans l'élastomère sont très faibles, puisqu'elles sont de l'ordre de  $\tau_{in}(d)/\tau'_{in}(d) \simeq a^2 N/3(d_{max} - d)$ . Donc, si  $d$  est très petite par rapport à  $d_{max}$ , alors  $\delta d \simeq \lambda_0/6$ , et si  $d = d_{max} - R_0/\sqrt{3}$ , alors  $\delta d \simeq R_0/\sqrt{3} \ll d$ .

Il est maintenant important de noter que rien n'empêche par contre l'orientation des chaînes de fluctuer autour de la direction du glissement. En effet, si l'axe de la chaîne fait un angle  $\theta$  avec la direction du glissement, la relation (5.12) est remplacée par la relation  $v \cos \theta = 3\lambda_0^2/\lambda\tau_{in}(d)$ . Le glissement de l'élastomère induit alors aussi un déplacement du point de pénétration orthogonal à l'axe de la chaîne dont la vitesse est  $v \sin \theta$ , tandis que la diffusion horizontale de l'extrémité libre de

la chaîne entraîne une dérive dont la vitesse orthogonale moyenne est  $\lambda_0/\tau_{in}(d)$ . On déduit ainsi que l'angle moyen que fait la chaîne avec l'axe du glissement est donné par la relation  $\langle \tan \theta \rangle \simeq \lambda/3\lambda_0 \gtrsim 1$ . Les fluctuations de l'angle  $\theta$  sont donc de l'ordre de  $45^\circ$ . Ces fluctuations ne vont, en elles-mêmes, diminuer la force de friction moyenne par chaîne que de façon minime. Par contre elles vont permettre aux chaînes d'une couche greffée de se rencontrer et d'interagir bien avant que la densité de greffage  $\sigma^*$  ne soit atteinte. On montrera dans la section qui suit que ces interactions peuvent, elles, faire baisser de façon conséquente la contribution de chaque chaîne greffée.

## 5.3 Effets collectifs

### 5.3.1 Formation d'enchevêtrements

Suite aux fluctuations de leurs orientations autour de la direction du glissement, des chaînes greffées dont les points de greffage sont distants de moins de  $d$  peuvent se croiser et éventuellement s'enchevêtrer. Bien sûr, tous les enchevêtrements n'ont pas la même durée de vie, et pas la même importance. Certains enchevêtrements seront fugaces, tandis que d'autres pourront être quasi-permanents. L'idée que nous allons développer dans cette section est que des enchevêtrements permanents pourraient modifier de façon non négligeable l'orientation moyenne des chaînes qui pénètrent dans l'élastomère en mouvement.

Nous avons vu dans les sections précédentes qu'une chaîne peut être représentée pendant la phase de rétraction hors de l'élastomère par un enchaînement de blobs aplatis de rayon  $l = a^2N/d$  si  $d > R_0$ , et par un seul blob aplati de rayon  $R_0$  si  $d < R_0$  (voir fig. 5.4). On rappelle que pour une chaîne étirée, les blobs sont définis comme les plus grosses sous-unités de la chaîne dont la structure est celle d'une chaîne à l'équilibre ; autrement dit, les blobs sont sous tension mais au sein d'un blob les monomères ne "ressentent" pas la tension. Cela veut dire aussi que si on place un obstacle sur le chemin d'une chaîne étirée et qu'on le déplace orthogonalement à la direction de la chaîne, sur une distance plus courte que la taille  $l$  des blobs,

alors l'ensemble de la chaîne ne sera pas perturbée. Par contre, si on le déplace sur une distance plus grande que  $l$ , alors l'ensemble de la chaîne sera perturbée. Nous avons aussi vu que, pendant la phase de rétraction, l'extrémité libre de la chaîne diffuse horizontalement sur une distance de l'ordre de  $\lambda$ . En quelques cycles de pénétration-rétraction cette extrémité peut passer en dessous puis au dessus d'une chaîne voisine et former un enchevêtrement. L'extrémité libre de la chaîne peut ensuite continuer à diffuser, et s'éloigner de l'enchevêtrement sans que la chaîne soit perturbée par ce dernier tant que cet éloignement reste plus petit que  $l$ . On va pouvoir distinguer plusieurs situations selon la valeur de la projection  $D_{\perp}$ , sur l'axe orthogonal au glissement du vecteur qui relie les points de greffage de ces deux chaînes.

- Si la distance  $D_{\perp}$  est plus courte que le rayon  $l$  des blobs, alors l'extrémité libre de la chaîne qui a initié l'enchevêtrement peut revenir face au point de greffage par rapport à l'axe du glissement. Lorsque la chaîne pénètre dans l'élastomère à nouveau, l'enchevêtrement est contraint de coulisser vers le milieu des chaînes de façon à ce que la tension des deux chaînes s'équilibre (voir fig. 5.6). Un tel enchevêtrement a une durée de vie extrêmement longue car la seule manière de le défaire est que le point de greffage d'une des chaînes se déplace jusqu'à lui, ce qui est très peu probable puisque  $\delta d$  est toujours beaucoup plus petit que  $d$ .

- Si par contre  $D_{\perp}$  est plus grande que  $l$ , alors l'extrémité de la chaîne ne peut pas revenir dans l'axe du point de greffage après avoir formé un enchevêtrement avec sa voisine, car la tension de l'autre chaîne perturberait l'ensemble de la chaîne. Un tel enchevêtrement n'a ainsi pas la possibilité de se déplacer vers le milieu des chaînes, et peut se défaire très facilement. On considérera dans la suite que la durée de vie de ces enchevêtrements est si courte que l'on peut négliger leur influence sur la friction.

Les enchevêtrements entre chaînes dont les points de greffage sont éloignés latéralement d'une distance  $D_{\perp}$  plus grande que  $l$  ont donc une durée de vie très courte, tandis que si  $D_{\perp}$  est plus courte que  $l$  les enchevêtrements sont quasi-permanents. On peut donc considérer que chaque chaîne est en permanence en-

(Vue du dessus de l'élastomère)

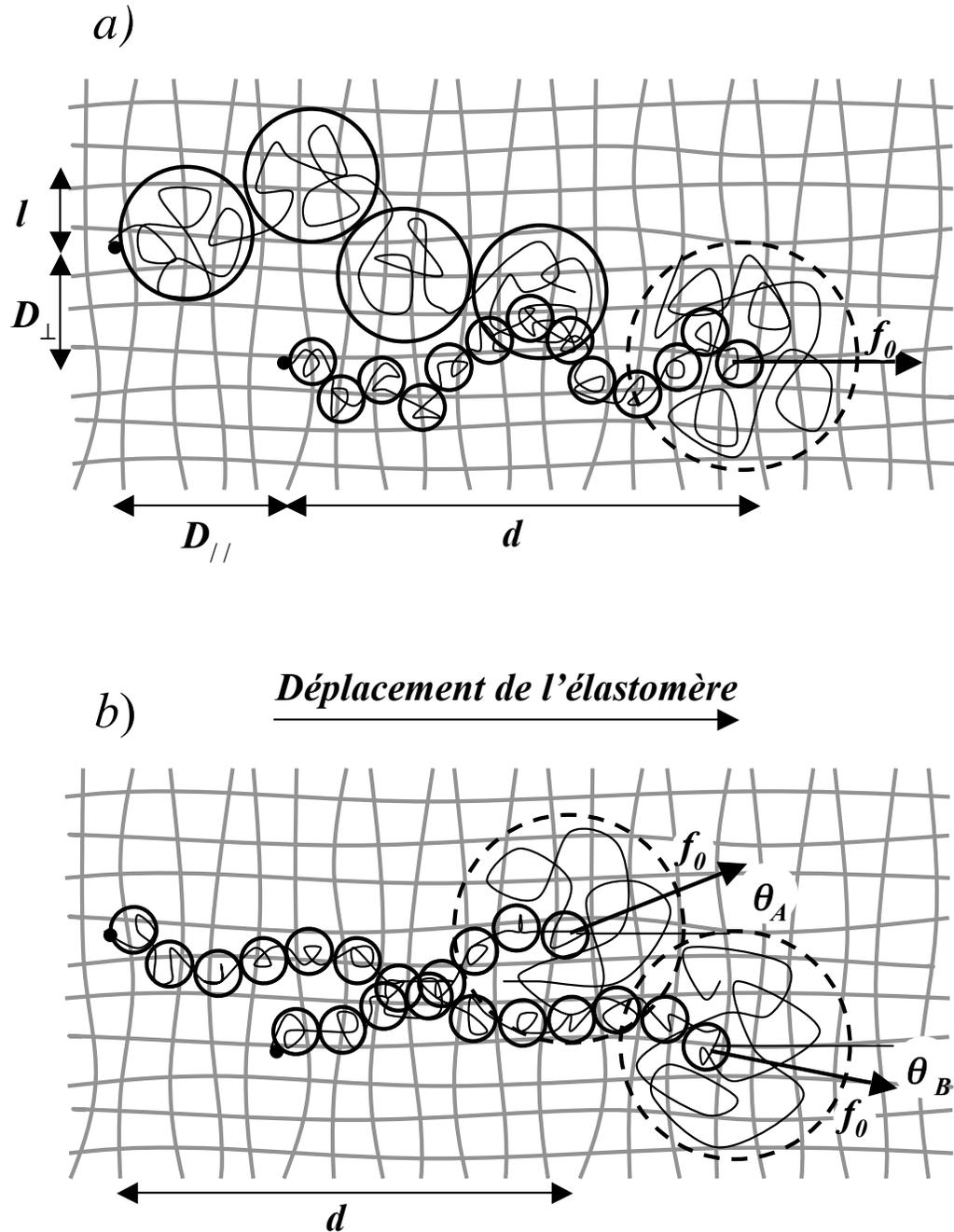


FIG. 5.6 – Processus d'enchevêtrement entre deux chaînes : a) L'extrémité libre de la chaîne  $B$  qui est sortie de l'élastomère passe en dessous puis au dessus de la

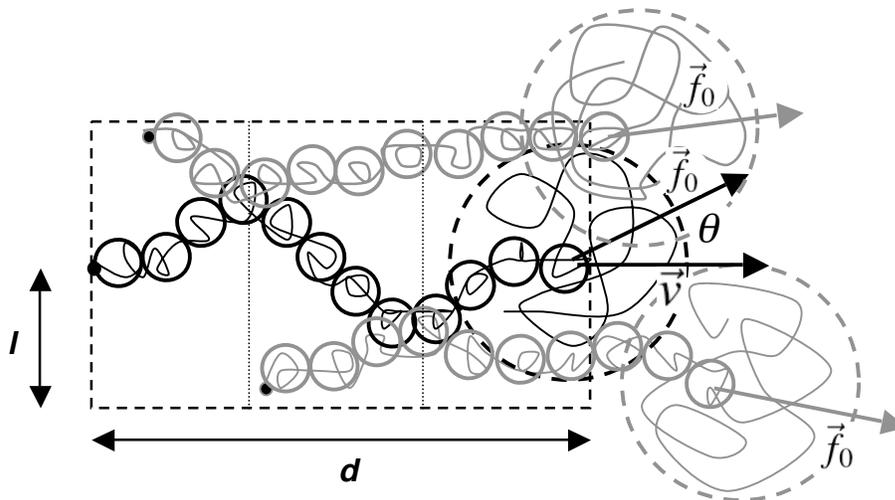


FIG. 5.7 – Enchevêtrement d'une chaîne avec ses deux voisines greffées dans la surface d'air  $2l \times d$ .

chevêtrée avec toutes les chaînes qui sont greffées sur la surface d'aire  $2l \times d$  qui suit son point de greffage (voir fig. 5.7). Or, un enchevêtrement entre deux chaînes a pour effet de diminuer la force de friction effective, qui est la projection de la force de friction  $f_0$  sur l'axe du glissement : si ces chaînes  $A$  et  $B$  forment les angles  $\theta_A$  et  $\theta_B$  avec la vitesse  $\mathbf{v}$  de l'élastomère, la force de friction effective qu'exercent les deux chaînes se réduit à  $f_A + f_B = f_0(\cos\theta_A + \cos\theta_B) < 2f_0$ .

Si la distance  $d$  est plus grande que  $R_0$ , ce qui correspond à des vitesses de glissement supérieures à  $v'_1 \simeq v_2 \exp[-3R_0^2/2\lambda^2]$ , alors le nombre moyen d'enchevêtrements par chaîne est  $\sigma 2ld/a^2 = 2\sigma N$ , et on peut grossièrement évaluer l'angle moyen  $\langle \theta \rangle$  que forment les chaînes greffées avec l'axe du glissement comme étant donné par la relation

$$\langle \cos \theta \rangle \simeq \frac{\frac{d}{2\sigma N}}{\sqrt{\left(\frac{d}{2\sigma N}\right)^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \sigma^2 \left(\frac{aN}{d}\right)^4}} \quad (5.17)$$

Cette dernière relation donne une force de friction effective de la couche greffée par

unité de surface qui dépend de la densité de greffage  $\sigma$  :

$$\Sigma \simeq \frac{\sigma f_0}{a^2 \sqrt{1 + \sigma^2 \left(\frac{aN}{d}\right)^4}} \simeq \begin{cases} f_0 \frac{\sigma}{a^2} & , \quad \text{si } \sigma < \left(\frac{d}{aN}\right)^2 \\ f_0 \frac{d^2}{a^4 N^2} & , \quad \text{si } \sigma > \left(\frac{d}{aN}\right)^2 \end{cases} \quad (5.18)$$

Ce modèle un peu grossier permet donc de faire des prévisions intéressantes : aux densités de greffage plus faibles que  $\sigma_l \simeq (d/aN)^2$ , la friction par unité de surface augmente linéairement avec la densité de greffage, il n'y a donc pas d'interactions entre chaînes voisines. Par contre, aux densités de greffage plus grandes que  $\sigma_l$  les enchevêtrements entre chaînes font saturer la contribution de la couche greffée à la friction autour de la valeur  $\Sigma_l = f_0(d/a^2N)^2 = \sigma_l f_0/a^2$  par unité de surface. Notons que la rapide évaluation de  $\langle \cos \theta \rangle$  que nous proposons ne nous permet pas d'exprimer la limite  $\sigma_l$  avec précision. Cela nécessiterait une étude détaillée de la formation et de la durée de vie des enchevêtrements. Malgré tout, cette densité limite  $\sigma_l \simeq (d/aN)^2 = a^2/l^2$  est la densité de greffage au delà de laquelle la distance moyenne entre chaînes voisines est plus petite que le rayon  $l$  des blobs formés par les chaînes qui se sont extraites de l'élastomère. On peut comprendre qu'au delà de cette limite les enchevêtrements induisent un fort désordre dans l'orientation des chaînes.

L'évolution générale de  $\sigma_l$  avec la vitesse de glissement de l'élastomère correspond à peu près aux quatre régimes de friction que l'on a défini plus tôt :

- Aux vitesses inférieures à  $v'_1$ , le rayon des blobs est  $l = R_0$ . La densité limite de saturation de la friction est alors  $\sigma_{lmin} \simeq 1/N$ .

- Pour les vitesses comprises entre  $v'_1$  et  $v_2$ , la densité limite  $\sigma_l$  augmente avec la vitesse de glissement. La relation entre ces deux grandeurs est

$$\frac{v}{v_2} \simeq \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{max}}{\sigma_l} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left[ -\frac{3}{2} \left( \frac{R_0}{\lambda} \left( 1 - \frac{\sigma_l}{\sigma_{max}} \right) \right)^2 \right] \quad (5.19)$$

où  $\sigma_{max} \simeq 4/P$  est la valeur maximale de  $\sigma_l$  atteinte à la vitesse  $v_2$ , pour laquelle les chaînes sont complètement étirées et où la taille des blobs est  $l = \lambda$ .

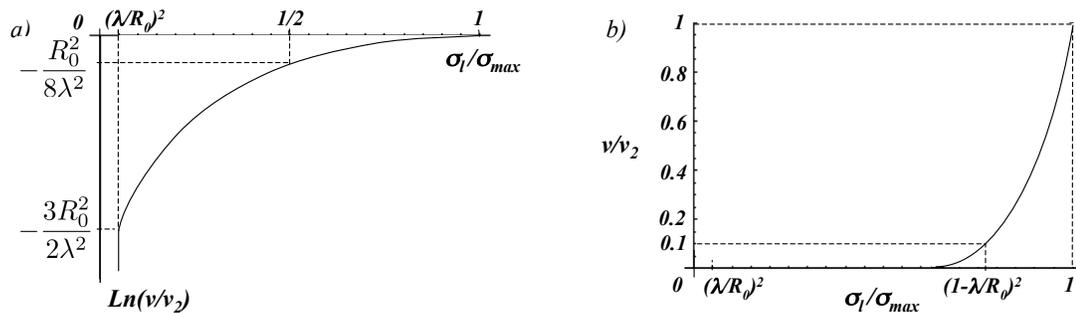


FIG. 5.8 – Courbes caractéristiques représentant l'évolution de  $\sigma_l/\sigma_{max}$  avec  $v/v_2$ .

- Entre les vitesses  $v_2$  et  $v_3$  les chaînes sont complètement étirées et la taille des blobs reste  $l = \lambda$ . La densité limite de saturation reste donc égale à sa valeur maximale  $\sigma_{max} \sim 1/P$ .

- Au delà de la vitesse  $v_3$  la friction de Rouse domine et ne devrait pas être sensible aux enchevêtrements.

Le rapport  $(R_0/\lambda)^2 \simeq N/P$  joue un rôle très important dans la saturation de la friction avec la densité de greffage puisqu'il fixe la plage de densités de saturation  $\sigma_{max}/\sigma_{min} \simeq N/P$ , ainsi que la plage de vitesses sur laquelle se fait l'évolution de  $\sigma_{min}$  à  $\sigma_{max}$  :  $v_2/v_1' \simeq \exp[3N/2P]$  (voir fig. 5.8). Les ordres de grandeurs de ces deux plages sont très différents dès que  $N$  est grand par rapport à  $P$ , du fait de la présence de l'exponentiel. Cela implique que  $\sigma_l$  est une fonction très fortement croissante de  $v$  jusqu'à des valeurs proches de  $\sigma_{max}$ , puis reste de l'ordre de  $\sigma_{max}$  sur l'essentiel de la gamme de vitesses  $v_1'-v_2$ . Pour se fixer les idées on peut voir que  $\sigma_l$  reste plus grand que  $\sigma_{max}/2$  jusqu'à des vitesses aussi faibles que  $v_2 \exp[-N/8P]$ , ce qui se situe plusieurs décades en dessous de  $v_2$  dès que  $N/P$  devient grand par rapport à un. Symétriquement, pour des vitesses aussi basses que  $v = v_2/10$ ,  $\sigma_l$  reste supérieur à  $(1 - \lambda/R_0)^2 \sigma_{max}$ , au coefficient logarithmique près.

Il est intéressant de noter que  $\sigma_{max}$  et  $\Sigma_{max} \simeq kT/\lambda^3$  ne dépendent pas de l'indice de polymérisation  $N$  des chaînes greffées. Pourtant,  $\Sigma_{max}$  est la contribution maximale que peut apporter une couche de chaînes- $N$  à la friction, et  $\sigma_{max}$  est la densité de greffage minimum qui permet d'atteindre la force de friction par unité

$v(\mu\text{m.s}^{-1})$	0.3	10	100
$\sigma_{lexp}$	0.025	0.035	0.04
$\sigma_l$	0.03	0.04	0.055

$v(\mu\text{m.s}^{-1})$	10	100	250
$\sigma_{lexp}$	0.015	0.025	0.035
$\sigma_l$	0.01	0.02	0.03

FIG. 5.9 – Comparaison entre les densité de saturation  $\sigma_{lexp}$  obtenues expérimentalement et les prédiction théoriques  $\sigma_l$  obtenues en prenant  $\lambda \simeq 0.7\lambda_0$ . a)  $N = 1540$ . b)  $N = 380$ .

de surface  $\Sigma_{max}$ . La longueur des chaînes greffée reste tout de même importante puisque plus  $N$  est grand plus  $\sigma_l$  et  $\Sigma_l$  s'approchent de  $\sigma_{max}$  et  $\Sigma_{max}$  à des vitesses faibles. On a donc intérêt à utiliser des chaînes longues pour que la densité de greffage de saturation soit la plus grande possible jusqu'à de très faibles vitesses de glissement, et que la contribution de chaque chaîne greffée à la friction reste efficace jusqu'à de fortes densités de greffage. Il faut toutefois se rappeler que la limite de pénétration d'une brosse dans un élastomère statique  $\sigma^* \simeq P^{\frac{1}{10}}/N^{\frac{3}{5}}$  décroît lorsque  $N$  augmente, et devient plus basse que  $\sigma_{max}$  si  $N > P^{\frac{11}{6}}$ .

Toute comparaison quantitative de ces prédictions avec des résultats expérimentaux est compliquée par le fait que  $\lambda$  est une longueur inconnue, dont on sait seulement qu'elle est de l'ordre de  $\lambda_0$  (on l'a supposée égale à  $\lambda_0/2$  jusqu'ici). Or,  $\lambda$  apparaît dans l'exponentielle présente dans l'expression de  $\tau_{in}$ , ce qui implique qu'un facteur deux dans le rapport  $\lambda/\lambda_0$  peut modifier énormément plusieurs résultats obtenus dans les sections précédentes. Malgré tout, une comparaison avec les expériences peut nous renseigner sur la validité du modèle. Nous proposons ici une confrontation avec les résultats de Bureau *et al.* qui ont testé plusieurs couples  $(N, P)$  sur une large gamme de vitesses de glissement.

La saturation de la friction a été étudiée aux vitesses de glissement  $v = 0.3, 10$ , et  $100\mu\text{m.s}^{-1}$ , sur des couches de chaînes  $N = 1540$  pour lesquelles on évalue la vitesse  $v_2$  autour de  $300\mu\text{m.s}^{-1}$ . Ils ont aussi étudié la saturation aux vitesses  $v = 10, 100$ , et  $250\mu\text{m.s}^{-1}$  pour des couches de chaînes  $N = 380$ , pour lesquelles on évalue  $v_2 \simeq 2000\mu\text{m.s}^{-1}$ . Ces deux séries d'expériences ont été faites avec un élastomère

d'indice de réticulation  $P = 120$ , ce qui donne  $1/\lambda_0^2 = 1/a^2P = 0.04\text{nm}^{-2}$ , et  $\sigma_{max}/a^2 \simeq 0.08\text{nm}^{-2}$  si on prend  $\lambda \simeq 0.7\lambda_0$ . Alors, pour  $N = 1540$ ,  $(R_0/\lambda)^2 \simeq 30$ , tandis que pour  $N = 380$ ,  $(R_0/\lambda)^2 \simeq 8$ . Nous avons rassemblé les densités de saturation  $\sigma_{lexp}$  observées expérimentalement et les prédictions théoriques dans le tableau 5.9. Comme on peut le voir, la comparaison est tout à fait acceptable, sachant que le seul paramètre ajusté est  $\lambda/\lambda_0$ . La comparaison visuelle est elle aussi encourageante (voir fig. 5.2 et 5.10).

Bien que d'avantage de données expérimentales seraient nécessaires pour valider le modèle, il nous semble être un bon candidat à l'explication de la saturation de la friction avec la densité de greffage. L'idée selon laquelle cette saturation serait due à la transition pénétration totale-brosse sèche peut être écartée car elle impliquerait une densité de greffage de saturation  $\sigma_l$  qui diminue avec  $N$  alors que le contraire est observé. En outre, cette hypothèse donne une surestimation de  $\sigma_l$  : on peut rappeler que  $\sigma^*/a^2 \simeq P^{1/10}/a^2N^{3/5}$  est à peu près égal à  $0.08\text{nm}^{-2}$  pour  $N = 1540$ , et  $0.18\text{nm}^{-2}$  pour  $N = 380$ . Une seconde hypothèse serait qu'une augmentation de la densité de greffage induit une augmentation de  $\lambda$ , et donc une diminution de  $f_0 \simeq kT/\lambda$ . On peut en effet faire l'estimation  $\lambda \simeq \lambda_0/2 + \sigma n_{eq}a$ , ce qui donnerait la force de friction par unité de surface  $\sigma f_0 \simeq \sigma kT/(\lambda_0/2 + \sigma n_{eq}a)$ . On prédirait alors une saturation de la friction autour de la densité  $P^{1/2}/n_{eq}$ . Là encore, on obtiendrait des valeurs de  $\sigma_l$  qui dépassent largement les valeurs expérimentales ; la densité  $\sigma_l$  serait en plus une fonction décroissante de  $N$  et  $v$ , ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Bien sûr, ces deux derniers mécanismes vont encore modifier la friction de la couche greffée aux deux densités que l'on vient de citer. Au delà de  $\sigma^*$  la friction doit nécessairement être celle d'une brosse sèche, où le substrat est complètement écranté et où l'interpénétration est faible. La section qui suit, et qui finira ce chapitre, présente quelques éléments de réflexions sur les propriétés des brosses sèches en friction.

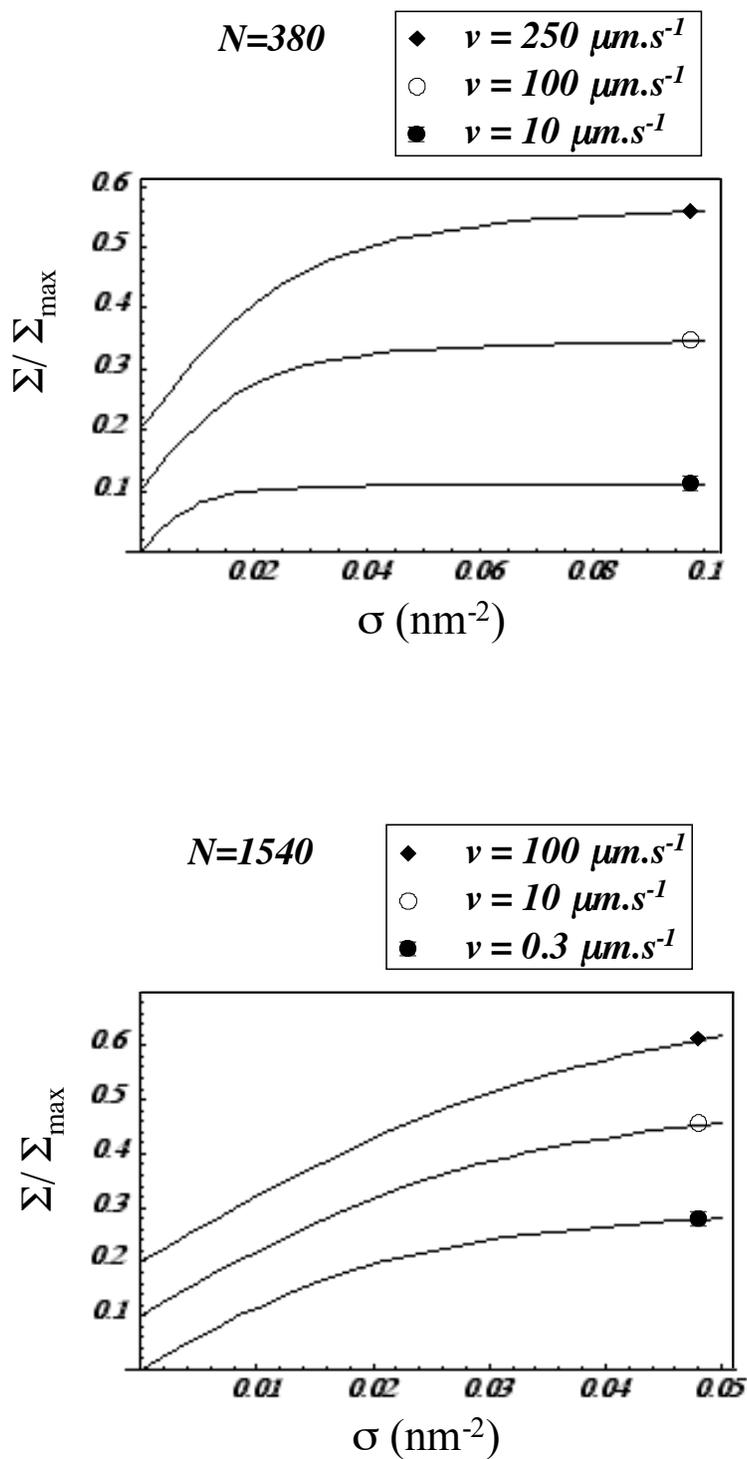


FIG. 5.10 – Prédiction théorique de l'évolution de la friction surfacique avec la densité de greffage obtenues en prenant  $\lambda \simeq 0.7\lambda_0$ , pour deux tailles de chaînes greffées et différentes vitesses. Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de clarté.

### 5.3.2 Très fortes densités de greffage : quelques interrogations sur la friction d'une brosse sèche

Si le mécanisme de saturation de la friction  $\Sigma(\sigma)$  présenté plus tôt était le seul intervenant, on pourrait déduire de l'expression II.11 l'évolution de la friction  $\Sigma(v)$  avec la vitesse aux très fortes densités de greffages. On obtiendrait ainsi une loi logarithmique plus ou moins compliquée. Pourtant, les courbes  $\Sigma(v)$  de Bureau *et al.* tracées pour différentes densités de greffages montrent, elles, une évolution progressive de la friction vers une simple loi de puissance  $\Sigma \sim v^{1-\alpha}$  aux fortes densités de greffage. A ces fortes densités, l'augmentation de la friction avec la vitesse reste très lente :  $(1 - \alpha)$  est compris entre 0.2 et 0.3. Les expériences de Casoli *et al.* confirment cette tendance, et montrent en plus une saturation complète de la friction au delà de vitesses de l'ordre de  $10\text{mm.s}^{-1}$  qui rappelle à nouveau la friction solide. Ces résultats nous rappellent que le mécanisme d'enchevêtrements n'est pas le seul mécanisme responsable de l'évolution de la friction avec la densité de greffage. Aux plus fortes densités de greffage, la friction est de toute façon celle d'un élastomère glissant sur une brosse sèche. C'est donc dans le comportement de cette brosse qu'il faut chercher l'explication d'une loi de type  $\Sigma \sim v^{1-\alpha}$ . Il est difficile de rendre compte théoriquement de cette évolution de la friction avec la vitesse de glissement. Néanmoins, un écart par rapport à une friction classique de Rouse, linéaire en vitesse, peut se comprendre relativement aisément. Nous proposons dans la suite une ébauche d'explication, qui fait intervenir une diminution de la longueur d'interdigitation  $\lambda$  entre un élastomère et une brosse sèche lorsqu'augmente la vitesse de glissement de l'élastomère.

Une brosse sèche est essentiellement caractérisée par la largeur  $\lambda$  de l'interface qu'elle forme avec l'élastomère. Nous avons vu que lorsque l'élastomère est statique, tant que  $P < N$ , cette largeur est à peu près de la taille  $\lambda_0 = aP^{\frac{1}{2}}$  d'une maille de l'élastomère, tandis que l'épaisseur de la brosse  $h_0 = \sigma Na$  est bien plus grande. Cette interdigitation entre la brosse et l'élastomère permet la transmission de la contrainte  $\Sigma(v)$  entre l'élastomère en déplacement horizontal et la couche greffée,

par l'intermédiaire de la friction de Rouse :

$$\Sigma(v) = (v - v_{top}) \frac{\tau_0 \lambda kT}{a^5} \quad (5.20)$$

où  $v - v_{top}$  est la différence entre la vitesse de l'élastomère et la vitesse de déplacement  $v_{top}$  du haut de la couche greffée. La vitesse  $v_{top}$  dépend de la rhéologie de la brosse sèche.

Une brosse sèche est constituée de chaînes longues enchevêtrées. Schématiquement, aux fréquences de cisaillement plus grandes que la fréquence de relaxation  $1/\tau_N$  des chaînes greffées, la brosse présente un comportement élastique, auquel on associe le module élastique  $E' = kT/a^3 P'$ , où  $P'$  est le nombre de monomères entre enchevêtrements.  $P'$  est, comme  $P$ , de l'ordre de 100, de sorte que  $E'$  est du même ordre de grandeur que le module élastique  $E$  des élastomères utilisés. Aux fréquences de cisaillements plus faibles que  $1/\tau_N$ , et donc en particulier en régime permanent, les chaînes ont le temps de relaxer et la couche se comporte comme une couche liquide de viscosité  $\tau_N E'$ . Cette description est très simplifiée, car comme dans tout fondu de polymères, les chaînes présentent en fait tout un spectre de temps de relaxations reliés aux différents mécanismes de relaxation existants. Les propriétés viscoélastiques de base des polymères peuvent toutefois être obtenues en n'utilisant que le temps de relaxation de plus long. En fondu, ce temps est le temps de reptation de chaînes, mais dans les brosses, où la reptation est bloquée par la fixation des chaînes à une extrémité, le temps de relaxation correspond au temps de rétraction  $\tau_N \simeq \tau_0 N^2 \exp[-15N/8P']$  des chaînes dans le tube que forment les enchevêtrements [94]. La viscosité d'une couche greffée en régime permanent est donc extrêmement grande, et la contrainte liée au cisaillement de cette couche est donnée par la relation

$$\Sigma(v_{top}) = \frac{v_{top}}{h_0} \frac{kT}{a^3 P'} \tau_0 N^2 \exp \left[ -\frac{15N}{8P'} \right] \quad (5.21)$$

Des relations (5.20) et (5.21) on déduit que le rapport

$$\frac{v_{top}}{v} \simeq \frac{\sigma P' P^{\frac{1}{2}}}{N^2} \exp \left[ -\frac{15N}{8P'} \right] \quad (5.22)$$

est très petit par rapport à un. La contrainte de cisaillement qu'exerce l'élastomère sur la brosse sèche est donc simplement  $\Sigma(v) \simeq v\lambda\tau_0 kT/a^5$  (remarquons qu'on obtient le même stress si il n'y a pas d'enchevêtrements).

Si l'épaisseur  $\lambda$  de l'interface entre l'élastomère et la couche greffée diminue, la contrainte diminue. L'évolution de la friction avec la vitesse de glissement peut donc s'écarter d'un comportement linéaire si  $\lambda$  dépend de la vitesse. Le cisaillement  $\Sigma(v)$  dû à une force de friction de Rouse  $v\tau_0 kT/a^2$  par monomère se trouvant dans l'interface implique qu'une force d'étirement  $(\lambda/h_0)vN\tau_0 kT/a^2$  s'applique sur chaque chaîne greffée. Cet étirement donne une augmentation de l'énergie libre par chaîne, que l'on peut écrire :

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{a^2}{\sigma} \frac{\lambda}{a^3 P} + \frac{a^2}{\sigma} \frac{1}{a\lambda} + \frac{N\lambda^2\tau_0^2 v^2}{\sigma^2 a^4} \quad (5.23)$$

où on rappelle que le premier terme correspond au gonflement de l'élastomère, tandis que le deuxième terme est du au gradient de fraction volumique occupée par la brosse à l'interface. Pour des vitesses de glissement supérieures à la vitesse

$$v_{sec} \simeq \frac{a}{\tau_0} \frac{\sigma^{\frac{1}{2}}}{P^{\frac{3}{4}} N^{\frac{1}{2}}} \quad (5.24)$$

l'étirement dû à la friction domine sur le gonflement de l'élastomère. Alors, l'épaisseur  $\lambda$  de l'interface qui minimise l'énergie libre par chaîne est

$$\lambda(v) \simeq a \left( \frac{\sigma a}{N\tau_0^2 v^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.25)$$

L'interface s'affine lorsque la vitesse de l'élastomère augmente. On en déduit un

écart à la loi de friction linéaire :

$$\Sigma(v) = \left( \frac{v}{v_{sec}} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\sigma}{NP^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{kT}{a^2} \quad (5.26)$$

La simple réduction de l'épaisseur de l'interface entre l'élastomère et la couche greffée peut donc entraîner une réduction de la friction, et une loi en vitesse  $\Sigma \sim v^{1/3}$ . Nous avons dit au début de cette section que nous ne proposons qu'une ébauche d'explication à la faible dépendance de la friction en vitesse observée par Casoli *et al.* et Bureau *et al.*, car la vitesse  $v_{sec}$  à laquelle commence la loi  $\Sigma \sim v^{1/3}$  est bien trop grande pour expliquer leurs observations. En effet, pour ( $N = 1550, P = 300, \sigma = 0.005$ ) Bureau *et al.* observent la loi  $\Sigma \sim v^{1-\alpha}$  dès la vitesse  $0.01 \mu\text{m.s}^{-1}$ , alors que la vitesse  $v_{sec}$  est de l'ordre de  $400 \mu\text{m.s}^{-1}$ . Le modèle que nous proposons est donc insuffisant. Un travail plus approfondi serait nécessaire pour comprendre ce qui se passe réellement. Un comportement rhéofluidifiant de la couche greffée au delà d'une certaine contrainte, comme c'est le cas pour tous les fondus de polymères, pourrait faire partie de l'explication que nous cherchons.

## 5.4 Conclusion sur la friction

Nous avons montré dans ce chapitre que la contribution individuelle des chaînes greffées à la friction entre un élastomère et une surface solide peut être importante, et présente un comportement en vitesse bien particulier. En effet, nous confirmons la prédiction de Rubinstein *et al.* selon laquelle la force de friction exercée par une chaîne greffée est indépendante de la vitesse de glissement de l'élastomère sur une large gamme de vitesses ; nous obtenons toutefois une gamme de vitesses plus étroite que celle qu'ils proposent. Nous avons ensuite considéré les enchevêtrements entre chaînes greffées, de façon à pouvoir proposer une explication à la saturation de la force friction  $\Sigma(\sigma)$  au delà d'une certaine densité de greffage  $\sigma_l$ . Cette densité limite est en générale très inférieure à la limite de pénétration de la brosse dans l'élastomère  $\sigma^*$  définie deux chapitres plus tôt. Pour finir nous nous sommes

intéressés à la friction entre un élastomère sur une brosse sèche, qui présente expérimentalement une dépendance en vitesse fortement non-linéaire. Ce dernier point n'est pas résolu à ce jour, et les mécanismes responsables de ce comportement restent à être identifiés.

## CHAPITRE 6

### CONCLUSION PREMIÈRE PARTIE

Nous avons abordé dans cette première partie les aspects statiques et dynamiques du contact entre un élastomère et une surface greffée de chaînes polymères linéaires. L'étude statique a révélé une transition de type premier ordre, à la densité surfacique de greffage  $\sigma^* \simeq P^{1/10}/N^{3/5}$ , entre un régime où les chaînes greffées pénètrent totalement dans l'élastomère, et un régime de brosse sèche où l'interdiffusion entre l'élastomère et la couche greffée ne se fait plus que sur une courte distance de l'ordre de la taille  $\lambda_0$  des mailles de l'élastomère.

Cette transition a bien évidemment des conséquences sur l'adhésion d'un élastomère sur une couche greffée. En effet, l'extraction de chaînes en pénétration totale augmente significativement l'énergie d'adhésion d'un élastomère, car elle entraîne dans certains cas un fort étirement des chaînes greffées dont le coût énergétique peut aller jusqu'à  $\sigma NkT$ , ainsi qu'une déformation de la surface de l'élastomère dont le coût énergétique est de l'ordre de  $\sigma PkT$ . Les brosses sèches, quand à elles, n'apportent pas de promotion significative de l'adhésion, voir diminuent l'adhésion, ce qui entraîne une chute de l'énergie d'adhésion entre un élastomère et une surface greffée lorsque la densité de greffage dépasse  $\sigma^*$ .

Bien que cette transition pénétration totale-brosse sèche joue aussi certainement un rôle dans l'évolution de la friction entre un élastomère et une surface greffée avec la densité de greffage, il est bien moins évident qu'en ce qui concerne l'adhésion, car d'autres effets coopératifs entre les chaînes greffées interviennent déjà à de plus faibles densités de greffage. Un de ces effets coopératifs, proposé ici, est lié à la formation d'enchevêtrements entre chaînes greffées, et entraîne une saturation de la contribution surfacique de la couche greffée à la friction au delà d'une densité de greffage  $\sigma_l$  bien inférieure à  $\sigma^*$ . Ainsi, si la contribution de chaque chaîne greffée à la friction est une force de l'ordre de  $f_0 = kT/aP^{1/2}$  aux faibles densités de greffage, leur contribution diminue proportionnellement à  $1/\sigma$  au delà de  $\sigma_l$ .

D'autres effets coopératifs interviennent aux plus fortes densités de greffage, et conduisent à une faible dépendance en vitesse de la friction d'un élastomère sur une brosse sèche, lui donnant ainsi un comportement lubrifiant. Bien que plusieurs raisons physiques aient été évoquées ici pour expliquer ce comportement, les véritables raisons restent aujourd'hui inconnues. D'avantage de travail est donc nécessaire pour déterminer si ce comportement en friction des brosses sèches est uniquement dû à des modifications de l'interdigitation entre l'élastomère et la couche greffée, où si la rhéologie de la couche greffée, elle aussi, joue un rôle important. Cela permettrait de s'attaquer à la friction entre une brosse sèche et un élastomère de nature chimique différente, qui peut présenter une longueur d'interdigitation  $\lambda$  très réduite. Comme nous allons le voir dans la deuxième partie de cette thèse, l'utilité d'un tel travail serait réelle, car les couches greffées sont couramment utilisées pour protéger des surfaces du contact de différents matériaux, souvent d'une nature différente de celle des chaînes greffées.

Deuxième partie

**DÉMOUILLAGE D'UN FILM  
VISCOÉLASTIQUE**

## CHAPITRE 7

### INTRODUCTION DEUXIÈME PARTIE

Les films de polymères sont d'usage extrêmement courant dans l'industrie et dans la vie de tous les jours : les films plastiques protègent, isolent ou servent simplement à la décoration de surfaces. Leur stabilité est une des premières préoccupations que l'on peut avoir : ces films doivent couvrir complètement leur substrat, résister à des variations de température, et rester intacts jusqu'à plusieurs années. La question de la stabilité se pose aussi lors de leur mise en place : ces films utilisés sous forme solide sont souvent déposés sous forme liquide, et doivent rester uniformément plats jusqu'à leur solidification, qui peut être due à l'évaporation d'un solvant, ou au passage en dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$ .

Or, si la somme des énergies surfaciques des interfaces solide-liquide  $\gamma_{SL}$  et liquide-air  $\gamma$  est supérieure à l'énergie de l'interface solide-air  $\gamma_{SG}$ , un film liquide peut spontanément se retirer du substrat : au bord du film, à la ligne triple solide-liquide-air, ou ligne de contact, le liquide est poussé par la force linéique  $-S = -\gamma_{SG} + \gamma_{SL} + \gamma > 0$ , où  $S$  est appelé le paramètre d'étalement (voir fig. 7.1). L'avancée de la ligne triple continue jusqu'à ce que tout le liquide soit rassemblé en une goutte, ou jusqu'à ce que le film soit stabilisé par la pesanteur en atteignant l'épaisseur  $\kappa^{-1} \sin(\theta/2) \simeq (\theta/2)(\gamma/\rho g)^{1/2}$ ,  $\theta$  étant l'angle de contact de Young donné par la relation  $\cos \theta = 1 + S/\gamma$  [32]. On dit alors que le film "démouille". Un film "mouillant" est ainsi caractérisé par un paramètre d'étalement positif, tandis qu'un film non-mouillant, ou partiellement mouillant, a un paramètre d'étalement négatif. En particulier, les films suspendus, pour lesquels le substrat est supprimé au profit de l'air ( $S = -2\gamma$ ), ne sont jamais stables thermodynamiquement.

Le démouillage peut se produire sur un film non-mouillant initialement très étendu, ou ne présentant pas de ligne triple : dans certains cas la moindre fluctuation d'épaisseur est amplifiée par des interactions à longue portée entre les interfaces, jusqu'à former un trou, le démouillage est alors dit "spinodal". Dans d'autres

cas, seules les variations d'épaisseur suffisamment grandes, ou les défauts suffisamment important donnent naissance à des trous qui pourront ensuite grandir, on dit alors que le démouillage est "hétérogène".

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 la viscosité 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. Si le liquide peut glisser sur le substrat, ces cisaillements sont moindre, 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 démouillage ou de retarder son initiation.

Les polymères ont cet avantage que leur viscosité peut être rendue arbitrairement grande par l'utilisation de longues chaînes. Par contre, cette grande viscosité s'accompagne d'une rhéologie complexe, qui s'écarte dans bien des situation d'une rhéologie Newtonienne : par exemple, aux forts taux de déformation les liquides polymères sont souvent rhéofluidifiants, c'est-à-dire que leur viscosité diminue avec le taux de déformation. Le caractère non-newtonien le plus important des polymères est certainement la viscoélasticité : chaque chaîne forme une série d'enchevêtrements avec ses voisines, et les portions de chaîne entre enchevêtrements sont étirées ou comprimées lorsque le matériau est déformé. Ces enchevêtrements donnent à un fondu un comportement élastique, auquel on associe le module  $E = kT/a^3P$ , où  $a$  est la taille des monomères, et  $P$  est le nombre moyen de monomères entre enchevêtrements. Les contraintes sont relâchées à chaque fois qu'un enchevêtrement est défait lors de la diffusion des chaînes le long du parcours, ou tube, formé par les enchevêtrements. Les chaînes reforment alors immédiatement d'autres enchevêtrements, mais ces derniers ne sont pas sous contrainte. Ainsi, le temps caractéristique de relaxation des contraintes élastiques est à peu près le temps moyen  $\tau_r$  de diffusion des chaînes le long du tube formé par les enchevêtrements, ou temps de reptation, qui croît très vite avec leur indice de polymérisation  $N$  : en fondu, son expression est  $\tau_r \approx \tau_0 N^3/P$ , où  $\tau_0$  est le temps de diffusion d'un mo-

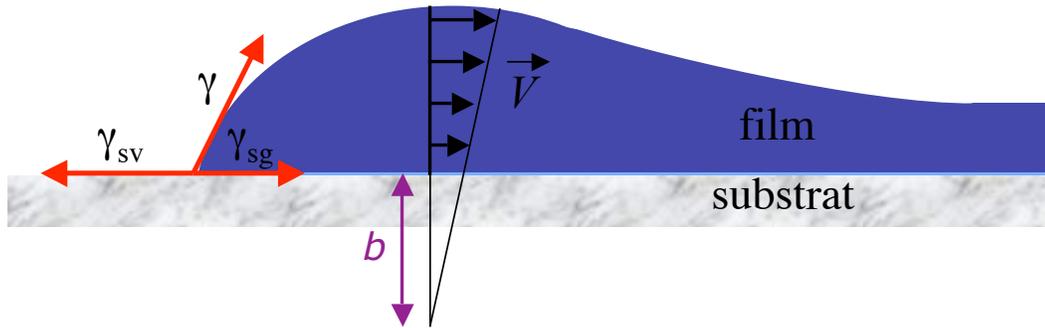


FIG. 7.1 – Schéma du bord d'un film qui démouille. Les tensions de surfaces du problème, ainsi que la longueur de glissement sont représentées.

nomère [26, 37]. La manière la plus simple de schématiser la viscoélasticité d'un liquide est donc de le considérer comme un solide élastique de module  $E$  aux fréquences de sollicitation plus grandes que  $1/\tau_r$ , ou aux temps plus courts que  $\tau_r$ , et comme un liquide newtonien de viscosité  $\eta = E\tau_r$  aux temps longs ou aux basses fréquences. Cette modélisation qui peut paraître simpliste suffit dans bien des cas pour décrire le comportement de liquides polymères [7, 53, 54, 82, 97, 113]. Ce caractère viscoélastique permet à ces liquides de stocker des contraintes élastiques pendant des durées arbitrairement longues.

Une autre propriété des polymères, elle aussi due aux enchevêtrements, est de présenter un fort glissement sur les substrats lisses et chimiquement passifs. En effet, les chaînes au contact du substrat sont alors plus solidaires des autres chaînes du liquide que du substrat, et sont facilement mises en mouvement dans un écoulement. Le glissement est généralement caractérisé par la longueur de glissement,  $b = \eta/\zeta$  [32], où  $\eta$  est la viscosité du liquide, et  $\zeta$  est le coefficient de friction relié à une force surfacique linéaire en vitesse  $f = \zeta v_{slip}$  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 (voir fig. 7.1). L'expression théorique de la longueur de glissement d'un fondu (indice de polymérisation  $N$  et  $P$  monomères entre enchevêtrements) sur un substrat lisse de même nature chimique est  $a(N^3/P^2)$  [25]. Si le substrat est

lui aussi un liquide d'épaisseur  $e > a$  et de viscosité  $\eta'$ , la longueur  $b$ , donnée par l'expression  $e(\eta/\eta')$ , est encore augmentée. On remarque que la longueur de glissement n'est indépendante de la vitesse de glissement  $v_{slip}$  que si la viscosité  $\eta$  est elle-même constante, et donc si le liquide se comporte de façon Newtonienne. Il faut aussi que la force de friction soit linéaire en vitesse, ce qui n'est pas toujours le cas, surtout si le substrat est un liquide complexe.

Le démouillage de films liquides de polymères est ainsi, depuis longtemps déjà, un champ intensif d'investigation scientifique et technologique, qui présente un grand intérêt industriel et une large variété de phénomènes complexes. Des études portant sur l'influence de la température, de la nature du substrat, ou de l'épaisseur du film, sur la formation et sur l'ouverture de trous dans des films de polymères ont été entreprises de manière systématique [1, 2, 13, 17, 55, 78, 83, 84, 97]. Une technique simple est de conserver les films en dessous de la transition vitreuse, et de les porter au dessus de  $T_g$  pour initier leur déstabilisation et pouvoir observer toutes les étapes du démouillage. L'avantage d'un démouillage à proximité de  $T_g$  est qu'il peut être arbitrairement lent et facile à observer, et que tout effet inertiel qui compliquerait le phénomène peut être supprimé. Par contre, les très longs temps de relaxation des chaînes polymères leur permettent de conserver longtemps des conformation éloignées de leurs conformations d'équilibre, et peuvent donner aux films des propriétés différentes de celles qu'on attendrait à l'équilibre. S'ajoute à cela une modification de la structure des chaînes près des surfaces des films, qui donne aux films des comportements qui s'éloignent du comportement du polymère en volume dès que leurs épaisseurs s'approchent du rayon de giration des chaînes. L'étude de l'évolution avec l'épaisseur des films des propriétés telles que la viscosité, la densité d'enchevêtrements, ou la température de transition vitreuse, est un champ de recherche très actif aujourd'hui [24, 86, 89–91, 93, 118].

Dans cette partie nous nous proposons d'étudier certaines conséquences fondamentales de la viscoélasticité des films polymères sur leur stabilité et sur la dynamique du démouillage [113, 115]. Cette étude porte sur des films très fins, dont l'épaisseur  $h_0$ , au maximum de quelques rayons de giration des molécules, est

faible par rapport à la longueur de glissement  $b$ . Nous commencerons par présenter un modèle de stabilité linéaire qui montre que la viscoélasticité, et en particulier le stockage de contraintes élastiques, peut être une source d'instabilité des films fins, contrairement à ce qui pu être prédit [97]. Nous aborderons ensuite avec le même regard la dynamique de l'ouverture de trous, ainsi que la dynamique de démouillage d'un film à partir d'un bord rectiligne. Nous montrerons que la présence de contraintes résiduelles et la friction sur le substrat ont tous deux des conséquences primordiales sur le démouillage. Notre parti a été de nous limiter aux stades de modélisation les plus simples possible, omettant souvent volontairement nombre des propriétés des ces films de façon à accroître la généralité de nos résultats.

## CHAPITRE 8

### DÉSTABILISATION DE FILMS VISCOÉLASTIQUES SOUS CONTRAİNTE

Nous proposons dans ce chapitre une étude de stabilité linéaire qui montre que la présence de contraintes dans un film viscoélastique peut entraîner la déstabilisation de sa surface, et éventuellement la formation de trous qui vont initier le démouillage du film. Le développement de ce modèle fait suite à de récentes découvertes expérimentales portant sur l'influence du vieillissement sur le démouillage de films fins de polystyrène.

#### 8.1 Observations expérimentales

Safran *et al.* [97] ont prédit il y a plus de dix ans que la viscoélasticité des films de polymères doit avoir pour effet de ralentir considérablement leur déstabilisation, et pourrait même empêcher l'initiation du démouillage, qu'il soit d'origine spinodal ou hétérogène. Pourtant, Reiter a montré que des films de polystyrène (PS) de masse moléculaire allant jusqu'à  $M_w = 4000 \text{ kg.mol}^{-1}$  ( $N \approx 40000$ , le nombre moyen de monomères entre enchevêtrements étant  $P \approx 120$ , et  $a \approx 0.8 \text{ nm}$  [60]), dont les épaisseurs varient entre 20 et 200nm, sont instables à des températures ne dépassant la température de transition vitreuse en volume  $T_g = 100 \pm 2^\circ\text{C}$  que de quelques degrés [84–86]. A ces températures, et pour ces masses moléculaires, les films sont pourtant considérés comme quasi-solides.

L'idée que le démouillage est accéléré par la présence de tensions dans les films a très tôt fait son chemin [86,88]. En effet, ces films de polystyrène sont "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.

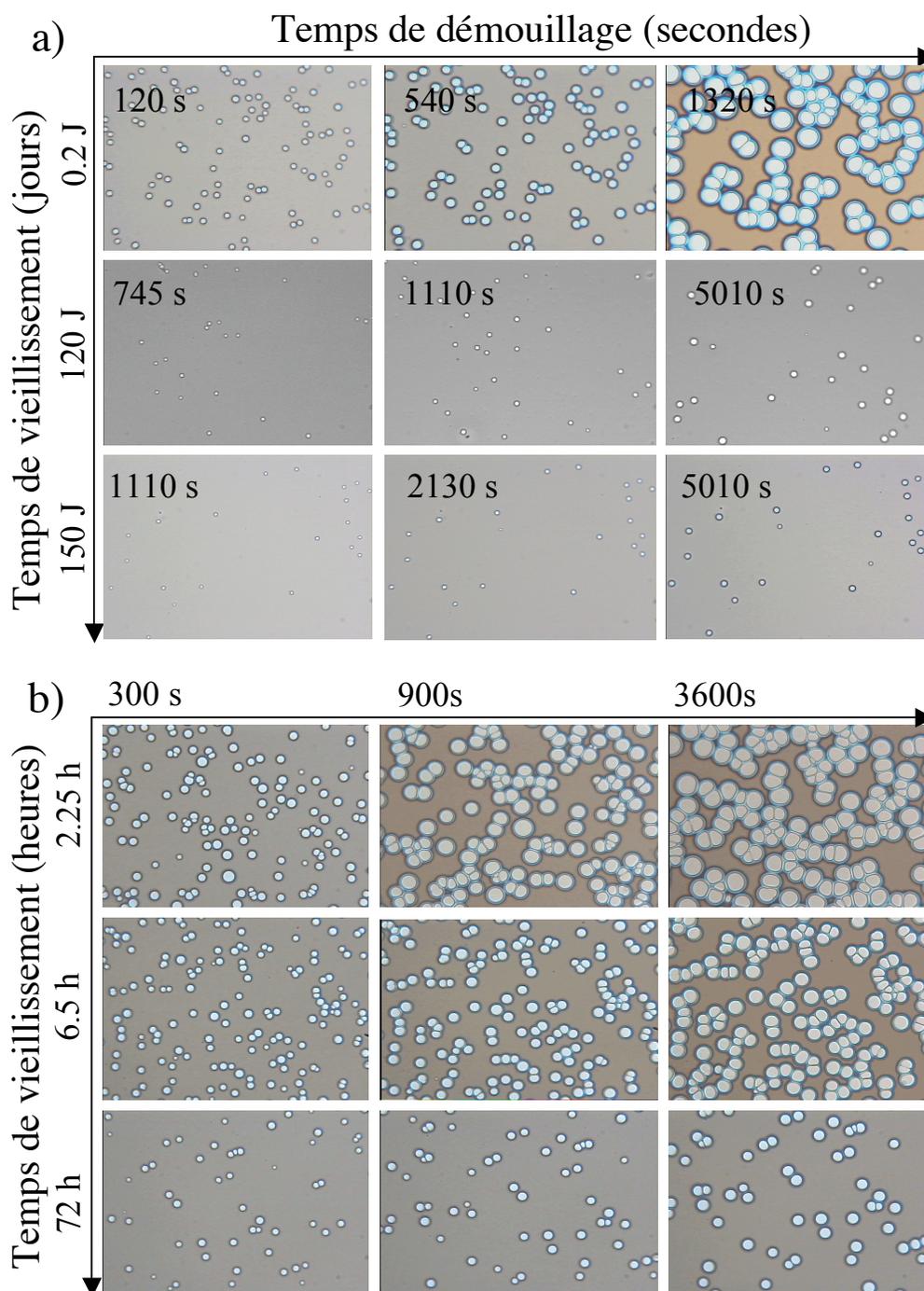


FIG. 8.1 – Formation de trous à  $125^{\circ}\text{C}$  dans de films de PS de masse moléculaire  $4840\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  d'épaisseur  $40\text{nm}$ . a) films vieillis à  $30^{\circ}\text{C}$  b) films vieillis à  $50^{\circ}\text{C}$ . Dimensions des images  $310 \times 230\mu\text{m}^2$ . (Günter Reiter et Moustafa Hamieh)

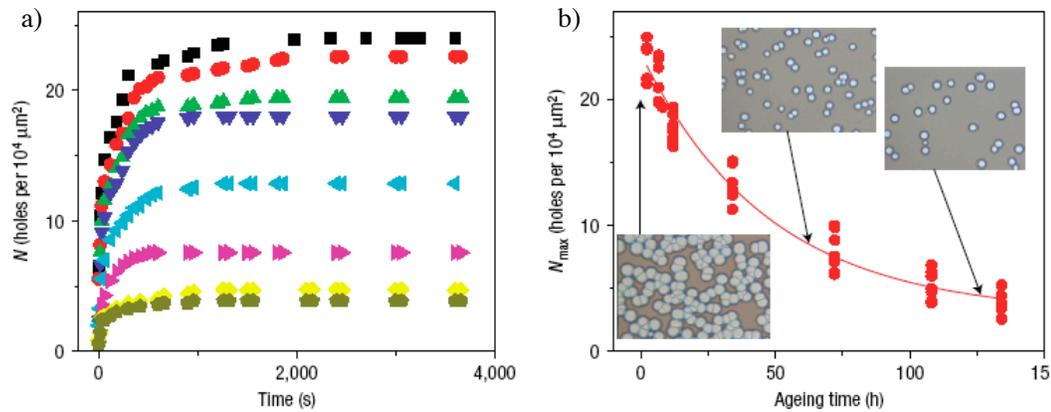


FIG. 8.2 – a) Evolution temporelle de la densité surfacique de trous à  $125^\circ\text{C}$  dans des films de PS de masse moléculaire  $4840\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  d'épaisseur  $40\text{nm}$ , vieillis à  $50^\circ\text{C}$  (de haut en bas : 2.25, 6.5, 8, 12, 34, 72, 108 et  $134\text{h}$ ). b) Nombre final  $N_{\text{max}}$  de trous dans les films en fonction du temps de vieillissement à  $50^\circ\text{C}$ . La ligne pleine est l'exponentielle  $\exp(-t/47)$ , en heures. (Günter Reiter et Moustafa Hamieh [89])

Le spin coating consiste à déposer une solution de toluène contenant du PS sur le substrat en rotation rapide. Cela permet l'étalement et l'évaporation rapide de la solution, laissant un film de PS parfaitement plat. Mais lorsque le solvant s'évapore, les molécules de PS se retrouvent rapidement confinées sur le substrat et passent en dessous de leur température de transition vitreuse. Les chaînes sont donc figées avant d'avoir pu adopter leur conformation d'équilibre, et peuvent très probablement stocker des contraintes résiduelles. Les films resteraient ainsi sous tension jusqu'à ce qu'ils soient portés au dessus de  $T_g$  et que le démouillage soit initié. Notons que même les recuits qui accélèrent l'évaporation du solvant et la relaxation du film sont fait en dessous de  $T_g$ .

Cette hypothèse a récemment trouvé un nouveau soutien avec une série d'expériences de Reiter *et al.* [89] sur le démouillage des mêmes films de polystyrène qui ont "vieilli" jusqu'à 300 jours en dessous de  $T_g$ . Des films de PS de masse moléculaire  $M_w = 4840\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $N = 43600$ ,  $R_0 = aN^{\frac{1}{2}} \approx 200\text{nm}$ ) et d'épaisseur  $h_0 = 40\text{nm}$  sont, entre autres, utilisés. Les expériences sur ces films montrent que la densité de trous qui apparaissent au dessus de  $T_g$  décroît lorsqu'on laisse vieillir

les films sur un temps caractéristique de l'ordre de quelques jours à 50°C, et de l'ordre d'une centaine de jours à 30°C (voir fig. 8.1 et 8.2). Elles montrent aussi que le démouillage des films "jeunes" est plus rapide une fois les trous formés. L'idée défendue par Reiter *et al.* est que des contraintes résiduelles résultant du spin coating peuvent lentement relaxer lors de la conservation des échantillons, même en dessous de  $T_g$ . Les contraintes résiduelles, moteurs de la déstabilisation des films, seraient ainsi moins importantes dans les films âgés que dans les films jeunes.

Il reste que les temps mesurés paraissent bien trop courts pour correspondre à la relaxation de tensions élastiques "classiques" de chaînes enchevêtrées de plusieurs milliers de monomères en dessous de la transition vitreuse. Si il s'agit bien de la relaxation de contraintes, elles ne sont certainement pas classiques, et doivent impliquer peu d'enchevêtrements. Il a été prédit théoriquement par Brown *et al.* que la densité d'enchevêtrements entre les chaînes diminue lorsque l'épaisseur des films passe en dessous du rayon de giration d'équilibre  $R_g$  des chaînes [16, 106]. Les auteurs montrent que la densité d'auto-enchevêtrements (enchevêtrements d'une chaîne avec elle-même) augmente alors, tandis que la densité totale d'enchevêtrements reste constante. Les effets d'une diminution de la densité "effective" d'enchevêtrements au profit des auto-enchevêtrements sont subtils, et varient selon les échelles de temps que l'on considère. Bodiguel *et al.* [8, 9] ont récemment pu mesurer le module élastique ainsi que la viscosité aux temps longs de films de polystyrène, dont l'épaisseur varie de une à vingt fois le rayon de giration des chaînes, grâce à l'observation de la contraction de films déposés sur un substrat liquide non-mouillant. Ils montrent ainsi que la viscosité diminue d'un ordre de grandeur lorsque l'épaisseur des films passe de  $10R_g$  à  $2R_g$ , tandis que le module élastique, mesuré aux temps plus courts que le temps de reptation, reste constant (notons au passage que ces auteurs mettent en évidence la présence de contraintes résiduelles de l'ordre du module élastique dans les films non recuits). Ces observations indiquent qu'une baisse de la densité d'enchevêtrements effectifs entraîne une diminution du temps de relaxation mais pas du module élastique. On peut in-

interpréter cela en considérant que les auto-enchevêtrements ne peuvent pas se défaire tant qu'ils sont "encadrés" par des enchevêtrements "effectifs" formés avec d'autres chaînes; ils permettent alors de stocker des contraintes et participent au module élastique du film. Par contre, ces auto-enchevêtrements ne sont plus bloqués si les enchevêtrements qui les encadrent disparaissent, et peuvent alors se défaire sans que la chaîne ait à repter. La diminution de la densité effective d'enchevêtrements au profit des auto-enchevêtrements entraînerait donc une baisse du temps de relaxation des contraintes élastiques dans les films. Une telle diminution de un voir deux ordres de grandeur du temps de relaxation semble encore inférieure à ce qui est observé par Reiter *et al.*. L'idée a été proposée que les chaînes pourraient ne pas avoir le temps de s'interpénétrer lors de l'évaporation du solvant, et prendraient dans le film la forme de boules accolées, qui ne s'interpénètrent que sur une courte distance. Leur lente interdiffusion en dessous de  $T_g$  permettrait de dissiper une partie du stress lié à leurs conformations très éloignées de l'équilibre.

Il est bien sûr à envisager que ce vieillissement soit dû à un autre artefact du système expérimental. Une possibilité est que les chaînes de la couche de PDMS fixée sur le substrat pénètrent lentement dans le film de PS, en dessous et au dessus de  $T_g$ ; les échelles de temps de ce processus pourraient être ceux évoqués plus haut. Cela aurait pour effet d'augmenter le coefficient de friction entre le substrat et le film, et de limiter la mobilité de ce dernier. La déstabilisation du film au dessus de  $T_g$  serait alors ralentie par le vieillissement de l'interface substrat-film, mais la densité finale de trous dûs à une décomposition spinodale ou hétérogène du film serait peu modifiée; une étude théorique de Kargupta *et al.* [58] prévoit même que la densité de trous s'en verrait augmentée. Or les expériences montrent que le temps caractéristique de formation des trous n'est pas modifié par le vieillissement des films, contrairement à la densité de trous qui diminue avec le temps de vieillissement.

Il a aussi été proposé que la diminution de la densité de trous formés dans les films vieillis soit due à une lente évaporation des restes de solvant présents dans les films. Jacobs *et al.* [55] ont aussi défendu l'idée que le démouillage des films

fins de polystyrène est un processus hétérogène du à des défauts de densité tels que des bulles de gaz. Ils soutiennent cette idée en montrant que les répartitions spatiales aléatoires de trous dans les films sont contraires à ce que produirait un démouillage spinodal. Nous écartons cette idée suite à des expériences préliminaires faites par Reiter *et al.*, qui montrent que le démouillage n'est pas ralenti lorsque les échantillons sont placés sous vide pendant 4 jours (communication privée avec Günter Reiter). Il faut toutefois retenir ici le fait très intéressant qu'une répartition spatiale aléatoire de trous est contraire à ce que produirait une décomposition spinodale. En effet, lors d'un démouillage spinodal, une distribution particulière des taux de croissance en fonction de la longueur d'onde implique une fonction de corrélation particulière de la position des trous. Il faudra donc s'orienter vers un processus de démouillage du à la présence de défauts (démouillage hétérogène) même si il a été constaté que la propreté des échantillons n'influe pas, dans une large mesure, sur la densité de trous.

Les contraintes résiduelles nous semblent en fin de compte être le meilleur candidat pour expliquer les observations sur le démouillage des films de polystyrène vieillis au dessous de  $T_g$ . Nous proposons dans ce chapitre une explication théorique à la déstabilisation de films viscoélastiques par des contraintes internes homogènes. Malgré la très probable complexité de la structure des chaînes dans les films dont nous venons de parler, nous nous limiterons à la description la plus simple de la viscoélasticité : nous considérons un matériau qui peut stocker des contraintes élastiques sur un temps caractéristique  $\tau_r$ , et qui s'approche d'un liquide Newtonien aux temps plus longs. Nous montrerons que des contraintes homogènes peuvent entraîner une déstabilisation de la surface d'un film viscoélastique, initiant ainsi une décomposition spinodale. Mais la relaxation progressive du stress, ainsi que la friction sur le substrat, vont finalement donner au processus l'apparence d'un démouillage hétérogène.

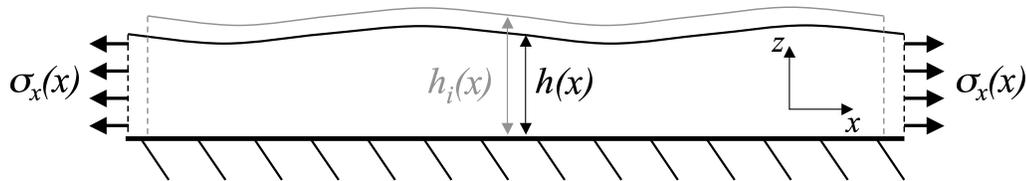


FIG. 8.3 – Etirement horizontal d'un film ondulé déposé sur un substrat glissant.

## 8.2 Énergie d'un film élastique sous contrainte

On s'intéresse ici à l'énergie d'un film statique purement élastique (solide hooké- en de module élastique  $E$ ) sous contraintes normales horizontales. On considère un film déposé sur un substrat solide plat avec lequel il n'interagit pas (friction nulle, glissement parfait) qui présente lorsqu'il est au repos de petites fluctuations régulières de son épaisseur selon la direction  $Ox$  autour de la valeur moyenne  $h_i$ . Il n'y a pas de variations de l'épaisseur selon la direction orthogonale  $Oy$ , et le problème peut être réduit à un problème à deux dimensions dans le plan  $xOz$ . On impose sur toute l'épaisseur du film une contrainte normale dans la direction  $Ox$  dont la valeur moyenne est  $\sigma_0$ . Pour rester dans un domaine d'élasticité linéaire, on considérera que  $\sigma_0 < E$ . Sous l'effet de cette contrainte, l'épaisseur du film prend la valeur moyenne  $h_0$ , et garde des ondulations selon  $Ox$  (voir fig. 8.3) :

$$h(x) = h_0(1 + \epsilon \cos(kx)) \quad (8.1)$$

Les fluctuations de l'épaisseur restent faibles, de sorte que l'angle que forme la surface avec l'axe horizontal  $Ox$  est  $\theta \simeq \epsilon$  au premier ordre en  $\epsilon$ . Ces variations de l'épaisseur font apparaître dans le film, en plus du stress normal horizontal  $\sigma_x$ , un stress normal vertical  $\sigma_z$  qui est au moins du premier ordre en  $\epsilon$ . Ces deux contraintes ne dépendent pas de la coordonnée verticale  $z$  au premier ordre en  $\epsilon$ . Apparaît aussi une contrainte de cisaillement  $\sigma_{xz}$ , qui est aussi du premier ordre en  $\epsilon$ , mais qui dépend de  $z$  au premier ordre en  $\epsilon$ . En prenant en compte la tension de

surface  $\gamma$  du film, on peut écrire une première équation traduisant l'équilibre des forces intégrée sur l'épaisseur du film, et projetée sur l'axe horizontale  $Ox$  :

$$\partial_x(h\sigma_x) + \gamma\partial_{xx}h\partial_xh = 0 \quad (8.2)$$

On rappelle qu'aucune force horizontale n'est appliquée au niveau du substrat car la surface est plane et la friction nulle. On en déduit que  $\sigma_x(x)$  présente lui aussi des petites variations de longueur d'onde  $\lambda = 2\pi/k$  autour de sa valeur moyenne  $\sigma_0$  :

$$\sigma_x(x) = \sigma_0(1 - \epsilon \cos(kx)) \quad (8.3)$$

On obtient une deuxième relation entre les différentes contraintes et l'épaisseur en écrivant l'équilibre entre les contraintes élastiques et la pression de Laplace à la surface du film :

$$\sigma_z + \sigma_x(\partial_xh)^2 - 2\sigma_{xz}(h)\partial_xh = \gamma\partial_{xx}h \quad (8.4)$$

On en déduit l'expression de la contrainte normale  $\sigma_z(x)$  au premier ordre :

$$\sigma_z(x) = -\gamma h_0 k^2 \epsilon \cos(kx) \quad (8.5)$$

La contrainte de cisaillement est ensuite déduite de  $\sigma_x(x)$  et  $\sigma_z(x)$  par l'intermédiaire des champs de déplacement  $d_x$  et  $d_z$  :  $\sigma_x$  et  $\sigma_z$  sont reliés aux champs de déformation  $e_x = \partial_x d_x$  et  $e_z = \partial_z d_z$  par les relations  $e_x = (\sigma_x - \nu\sigma_z)/E$  et  $e_z = (\sigma_z - \nu\sigma_x)/E$ , où  $\nu$  est le coefficient de Poisson du matériau [110]. Pour un élastomère supposé incompressible le module de Poisson est égal à 1/2 en trois dimensions (en deux dimensions il est égal à 1 et le module élastique est multiplié par 4/3). On en déduit le cisaillement  $e_{xz} = \partial_z d_x + \partial_x d_z$ , et la contrainte de cisaillement  $\sigma_{xz} = Ee_{xz}/2(1+\nu)$  :

$$\sigma_{xz}(x, z) = \frac{z}{2(1+\nu)}(\gamma h_0 k^2 - \nu\sigma_0)k\epsilon \sin(kx) \quad (8.6)$$

au premier ordre en  $\epsilon$  toujours. Connaissant les contraintes présentes dans le film, on peut obtenir l'énergie élastique qui y est stockée. La densité volumique d'énergie

élastique est donnée par la relation  $u_{el} = (\sigma_x e_x + \sigma_z e_z + 2\sigma_{xz} e_{xz})/2$ . On en déduit la densité surfacique d'énergie élastique, exprimée au deuxième ordre en  $\epsilon$ , à laquelle on a retranché l'énergie d'un film plat sous la même contrainte horizontale :

$$\begin{aligned} \delta U_{el}(x) = & - \frac{1}{2} h_0 \frac{\sigma_0^2}{E} \left( \epsilon \left( 1 - \frac{2\nu\gamma h_0 k^2}{\sigma_0} \right) \cos(kx) \right. \\ & + \epsilon^2 \left( 1 - \left( \frac{\gamma h_0 k^2}{\sigma_0} \right)^2 \right) (\cos(kx))^2 \\ & \left. - \epsilon^2 \frac{2\nu^2 h_0^2 k^2}{3(1+\nu)} \left( 1 - \frac{\gamma h_0 k^2}{\nu\sigma_0} \right)^2 (\sin(kx))^2 \right) \end{aligned} \quad (8.7)$$

Le dernier terme de cette expression est du au cisaillement. Il peut être négligé dans la limite où  $(h_0 k)^2 \ll 3(1+\nu)/2\nu^2 \sim 1$ . En plus de cette énergie élastique, l'énergie du film contient un terme  $U_{surf} = \gamma \sqrt{1 + (\partial_x h)^2}$  lié à la tension de surface. L'augmentation de cette énergie due aux ondulations de la surface du film est

$$\delta U_{surf}(x) = \frac{1}{2} \gamma h_0^2 k^2 \epsilon^2 (\sin(kx))^2 \quad (8.8)$$

à l'ordre le plus bas en  $\epsilon$ . En réunissant ces deux termes on obtient la différence  $\delta U = \delta U_{el} + \delta U_{surf}$  entre l'énergie d'un film initialement ondulé, et celle d'un film initialement plat, sous contrainte. On peut alors écrire la moyenne de cette énergie surfacique, à l'ordre le plus bas encore une fois, et en considérant que la condition  $(h_0 k)^2 \ll 1$  est vérifiée :

$$\langle \delta U \rangle = -\frac{h_0}{4} \left( \frac{\sigma_0^2}{E} - \frac{(\gamma h_0 k^2)^2}{E} - \gamma h_0 k^2 \right) \epsilon^2 \quad (8.9)$$

Cette énergie moyenne est négative, quel que soit le signe de  $\sigma_0$ , pour les fréquences spatiales  $k$  plus petites que

$$k_0 = \left( \frac{E}{2\gamma h_0} \left( \sqrt{1 + \left( \frac{2\sigma_0}{E} \right)^2} - 1 \right) \right)^{\frac{1}{2}} \simeq \frac{|\sigma_0|}{\sqrt{\gamma h_0 E}} \quad (8.10)$$

au premier ordre en  $\sigma_0/E$ ; on note qu'à cet ordre la contribution de la contrainte verticale à l'énergie disparaît. L'expression de la longueur d'onde correspondante est  $\lambda_0 \simeq 2\pi\sqrt{\gamma h_0 E}/|\sigma_0|$ .

Avant de continuer il nous faut justifier que la condition  $h_0 k_0 \ll 1$  peut être vérifiée. D'après l'équation 8.10, cette inégalité s'écrit :

$$\frac{|\sigma_0|}{E} \ll \frac{1}{2} \sqrt{\left( \left( 1 + \frac{2\gamma}{h_0 E} \right)^2 - 1 \right)} \quad (8.11)$$

Pour des épaisseurs de film inférieures à 200nm, et en utilisant les valeurs typiques  $E \simeq 10^5 \text{Pa}$  et  $\gamma \simeq 10 \text{mN.m}^{-1}$ , le rapport  $\gamma/h_0 E$  est l'ordre de 1. Donc, la condition  $h_0 k_0 < 1$  est vérifiée si  $|\sigma_0|/E < 1$ . Lorsque  $h_0 k_0$  est petit par rapport à un, on peut négliger le cisaillement dans le film à toutes les longueurs d'onde pour lesquelles l'énergie  $\langle dU \rangle$  est négative.

Les films ondulés aux suffisamment grandes longueurs d'onde ont donc une énergie plus basse que les films plats, lorsqu'on leur applique une contrainte normale horizontale, que ce soit une tension ( $\sigma_0 > 0$ ) ou une compression ( $\sigma_0 < 0$ ). Cette constatation peut inspirer un raisonnement qui a déjà été appliqué pour les solides métalliques [51, 73] : si un film sous tension a la possibilité de relaxer vers un état de plus basse énergie, il le fera en développant des ondulations de sa surface. Un film purement hookéen ne peut pas relaxer ses tensions élastiques, mais un film viscoélastique le fait par définition. On s'attend donc à ce que la surface de films viscoélastiques précontraints développe des ondulations pendant que le stress relaxe et que l'énergie élastique est dissipée. Nous étudions cette instabilité dynamique dans les sections qui suivent.

### 8.3 Relaxation de contraintes et diffusion anisotrope des chaînes polymères

Le mécanisme de l'instabilité de surface des métaux sous contraintes, ou instabilité de Asaro, Tiller et Grinfeld (ATG), est une diffusion des particules métalliques des zones où la contrainte est forte vers les zones faiblement contraintes [51, 73]. Les déplacements des particules se font soit à la surface, soit par évaporation-condensation. La contrainte augmente alors dans les zones déjà fortement contraintes et diminue dans les zones faiblement contraintes, ce qui accélère la migration des particules et la croissance des ondulations de la surface. Pour qu'un mécanisme équivalent puisse exister avec les films de polymères, il faut qu'une diffusion analogue existe. Les chaînes polymères sont très peu volatiles, mais elles diffusent en volume, dans l'épaisseur des films.

Dans les fondus de polymères, la diffusion des chaînes est directement liée à la relaxation du stress. Comme on l'a rappelé dans l'introduction, les chaînes forment des enchevêtrements avec leurs voisines, qui contraignent leur mouvements le long d'un "tube", et qui permettent le stockage de contraintes de façon élastique. Ces contraintes sont relaxées progressivement à chaque fois qu'un enchevêtrement est défait, lors de la diffusion des chaînes le long de leur tube. On peut se représenter les choses d'une autre façon sachant que les tubes qui contraignent les chaînes présentent une orientation privilégiée lorsque le fondu est contraint. Lorsque les chaînes diffusent, des portions de tube d'orientation moyenne non-nulle disparaissent, et de nouvelles portions qui ne présentent pas d'orientation privilégiée sont formées (voir fig. 8.4). Ces nouvelles portions de tube sont ensuite progressivement orientées si le matériau continue à être déformé. Les contraintes sont ainsi relaxées au bout du temps moyen  $\tau_r$  de diffusion des chaînes le long du tube formé par les enchevêtrements, ou temps de reptation. Ce temps est égal au rapport  $\tau_r = R^2/D$  du carré du rayon de giration des chaînes sur leur coefficient de diffusion. Il est aussi égal au rapport du carré de la longueur des tubes sur le coefficient de diffusion curviligne des chaînes. A l'équilibre dans un fondu en volume, le rayon



FIG. 8.4 – Relaxation d'une chaîne étirée : les extrémités du tube dans lequel la chaîne est confinée sont progressivement défaites lors de la reptation vers la droite puis vers la gauche, tandis que des sections de tube sans orientation privilégiée sont reformées.

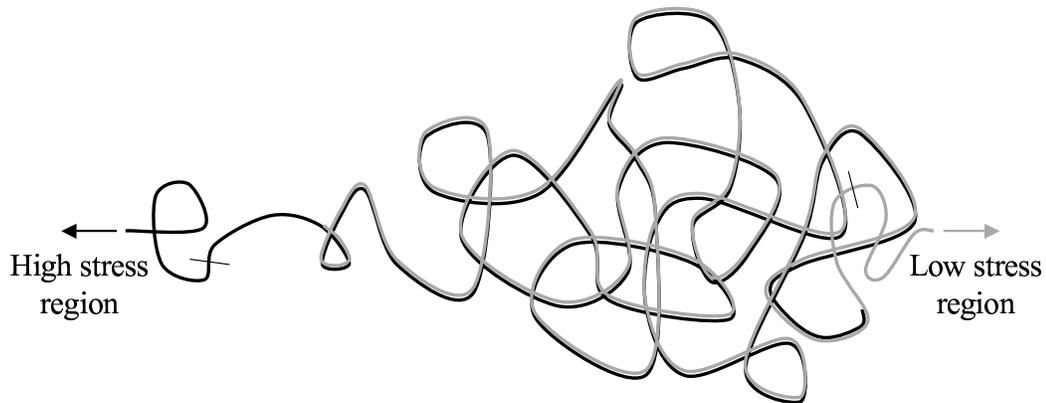


FIG. 8.5 – Chaîne polymère diffusant dans un fondu contraint de façon inhomogène.

de giration de chaînes- $N$  est  $R_0 = aN^{\frac{1}{2}}$ , tandis que la longueur de leurs tubes est  $L = aN/P^{\frac{1}{2}}$ . Le coefficient de diffusion curviligne est  $D_{tube} = 1/\tau_0 N$ , où on le rappelle  $\tau_0$  est le temps de diffusion d'un monomère. L'expression du temps de reptation est donc  $\tau_r = \tau_0 N^3/P$  [26,37]. On en déduit que le coefficient de diffusion des chaînes est  $D = a^2 P/\tau_0 N^2$ .

Le modèle rhéologique le plus simple que l'on peut associer à la viscoélasticité est le modèle de Maxwell, qui relie linéairement la contrainte  $\sigma$  et sa première dérivée temporelle  $\dot{\sigma}$  au taux de déformation  $\dot{\epsilon}$  [7, 60]. Dans un problème à deux dimensions dans le plan  $xOz$ , l'équation rhéologique constitutive s'écrit selon l'axe  $Ox$  (le cisaillement n'est pas pris en compte) :

$$\sigma_x - \nu\sigma_z + \tau_r(\dot{\sigma}_x - \nu\dot{\sigma}_z) = \eta\dot{\epsilon}_x \quad (8.12)$$

où  $\eta = E\tau_r$  est la viscosité élongationnelle du fondu en régime permanent, à taux de déformation constant. Le taux de déformation dans la direction  $Ox$  est donné par la relation  $\dot{\epsilon}_x = \partial_x v_x$ , où  $v_x$  est la vitesse horizontale du fondu. Cette équation conduit à une relaxation exponentielle des contraintes sur le temps caractéristique  $\tau_r$  lorsque le taux de déformation est nul.

Ce modèle rhéologique décrit convenablement le comportement de la plupart des

matériaux viscoélastiques dans la limite des faibles taux de déformation et pour des fréquences de sollicitation pas trop élevées. Par contre, il ne décrit pas la diffusion des chaînes dans un fondu contraint de façon inhomogène. En effet, si le stress n'est pas homogène, les chaînes vont d'avantage diffuser vers les zone faiblement contraintes car cela permet à leur orientation moyenne, et donc à leur énergie élastique, de décroître plus rapidement (voir fig. 8.5) : lorsqu'elles se déplacent le long de leurs tubes dans la direction où elles sont le plus fortement contraintes, des sections de tube faiblement orientées sont défaites, tandis que si elles vont dans la direction des faibles contraintes, des sections de tube fortement orientées sont défaites, et dans les deux cas les sections de tubes qui sont reformées n'ont pas d'orientation privilégiée. Cette diffusion anisotrope donne naissance à un flux volumique

$$\mathbf{J} = -\frac{D}{kT} \mathbf{grad}(\mu_{el}) \quad (8.13)$$

lié à un potentiel chimique local  $\mu_{el}$ , simplement égal à la densité d'énergie élastique  $u_{el}$  multipliée par le volume  $V = a^3 N$  d'une chaîne (on considère des cas où la distance sur laquelle les contraintes varient est plus grande que la taille des chaînes).

Finalement, la diffusion des chaînes dans un fondu contraint de façon inhomogène conduit à la relaxation de ces contraintes, et, simultanément, à des flux de matière des zones fortement contraintes vers les zones faiblement contraintes. Ce dernier effet est d'autant plus important que les chaînes sont longues, car la distance maximum que parcourt chaque chaîne avant relaxation totale du stress est leur rayon de giration. Ces déplacements sont certainement sans grandes conséquences en volume, mais ils peuvent devenir dramatiques si les longueur caractéristiques du système sont du même ordre que la taille des chaînes. Nous montrerons dans la section qui suit qu'ils sont la cause d'une instabilité de type ATG des films viscoélastiques fins sous contraintes. Nous verrons que le fait que la diffusion anisotrope s'accompagne d'une relaxation du stress limite le nombre de cas de figure où cette instabilité conduit finalement à la formation de trous dans les films.

## 8.4 Croissance des ondulations de surface d'un film visco-élastique fin sous contrainte

On considère un film viscoélastique dont l'épaisseur présente de faibles variations selon la direction  $Ox$  autour de sa valeur moyenne  $h_0$ . Ce film présente initialement une contrainte normale selon  $Ox$  qui varie elle aussi faiblement autour de sa valeur moyenne  $\sigma_0$ . Le film est en permanence à l'équilibre mécaniquement, c'est-à-dire que la dynamique est non-inertielle. Cela impose aux variations du stress d'avoir la même longueur d'onde  $\lambda = 2\pi/k$  que les variations de l'épaisseur :

$$h(x) = h_0(1 + \epsilon \cos(kx)) \quad (8.14a)$$

$$\sigma_x(x) = \sigma_0(e^{-\frac{t}{\tau_r}} + \delta \cos(kx)) \quad (8.14b)$$

Les variations de  $h$  et de  $\sigma_x$  sont faibles,  $\epsilon \ll 1$  et  $\delta \ll 1$ , de sorte qu'on peut négliger les variations de  $\sigma_x$  selon l'axe vertical  $Oz$  au premier ordre en  $\epsilon$  et  $\delta$  auquel on se limitera dans cette étude.

Dans la suite on considérera que la contrainte moyenne  $\sigma_0$  est faible par rapport au module élastique  $E$  du film, de façon à justifier pleinement l'utilisation d'un modèle de viscoélasticité linéaire, et à pouvoir négliger la contrainte normale verticale  $\sigma_z$ , ainsi que le cisaillement  $\sigma_{xz}$ , au premier ordre en  $\sigma_0/E$ , ce qui simplifie les expressions. Notons tout de même que le mécanisme que nous décrivons ici n'a pas de raison de disparaître si la contrainte moyenne  $\sigma_0$  dépasse le module élastique  $E$ .

Dans ces conditions, le potentiel lié à l'énergie élastique des chaînes est donné par l'expression

$$\mu_{el}(x) = V \frac{\sigma_0^2}{E} \delta \cos(kx) e^{-\frac{t}{\tau_r}} \quad (8.15)$$

Ce potentiel chimique n'est pas suffisant pour décrire la diffusion des chaînes dans un film fin, car l'énergie de surface est aussi à prendre en compte. En effet, l'incompressibilité associée aux déplacements des particules dans le film le déplacement

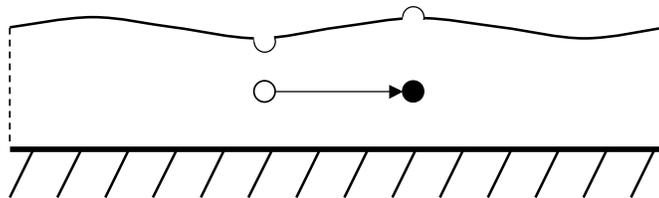


FIG. 8.6 – Représentation schématique du déplacement d’une particule dans un film.

de particules à la surface (voir fig. 8.6). Le déplacement de toute particule du film est ainsi équivalent au déplacement d’une particule de la surface. S’ajoute donc au potentiel élastique un potentiel de surface qui dépend de la courbure de l’interface film-air [73] :

$$\begin{aligned}\mu_{surf}(x) &= V\gamma\partial_{xx}h \\ &= V\gamma h_0 k^2 \epsilon \cos(kx)\end{aligned}\quad (8.16)$$

Le potentiel total des particules du film est la somme  $\mu(x) = \mu_{el}(x) + \mu_{surf}(x)$ . On en déduit directement le flux volumique de chaînes selon l’axe  $Ox$  :

$$J_x(x) = \frac{DV}{kT} \left( \frac{\sigma_0^2}{E} e^{-\frac{t}{\tau_r}} \delta + \gamma h_0 k^2 \epsilon \right) k \sin(kx) \quad (8.17)$$

Ce flux est à l’origine de la déstabilisation du film.

Si le film peut glisser sur le substrat, ce mécanisme de diffusion local s’accompagne d’une déformation globale du film, de façon à ce que le bilan des forces soit toujours respecté. Nous considérerons ici le cas où le film interagit avec le substrat selon une loi de friction linéaire  $f_r = \zeta v_x$  par unité de surface, où  $\zeta$  est le coefficient de friction supposé constant. La vitesse horizontale du film peut être considérée indépendante de la hauteur  $z$  à condition que la longueur de glissement  $b = \eta/\zeta$  soit grande comparée à l’épaisseur  $h_0$  du film. Cette condition est très largement vérifiée dans les expériences dont nous avons parlé plus tôt ; on supposera que c’est

aussi le cas dans la suite de notre étude. L'équation (8.2) traduisant l'équilibre des forces horizontales intégrées sur l'épaisseur du film s'écrit maintenant :

$$\begin{aligned}\zeta v_x &= \partial_x(h\sigma_x) + \gamma\partial_{xx}h\partial_xh \\ &= -h_0\sigma_0(\epsilon + \delta)k \sin(kx)\end{aligned}\quad (8.18)$$

Ce rééquilibrage des contraintes permet l'amplification de l'instabilité, car il entraîne une augmentation des contraintes dans les zones déjà fortement contraintes d'où les particules partent, et une diminution des contraintes dans les zones où elles sont déjà faibles et vers lesquelles les particules affluent. Connaissant le flux diffusif  $J_x$  de particules et le flux convectif  $v_x$ , on peut déduire les variations de l'épaisseur du film au cours du temps de la conservation du volume :

$$\partial_t h = -\partial_x(h(v_x + J_x)) \quad (8.19)$$

soit

$$\dot{\epsilon} = k^2 \left[ -\frac{DV}{kT} \left( \frac{\sigma_0^2}{E} e^{-\frac{t}{\tau_r}} \delta + \gamma h_0 k^2 \epsilon \right) + \frac{h_0 \sigma_0}{\zeta} (\delta + \epsilon) \right] \quad (8.20)$$

On utilise ensuite l'équation rhéologique (8.12) pour obtenir une deuxième équation différentielle liant  $\epsilon$  et  $\delta$  (au premier ordre  $\dot{\sigma}$  et  $\partial_t \sigma$  sont identiques) :

$$\partial_t \sigma_x = -\frac{\sigma_x}{\tau_r} + E \partial_x v_x \quad (8.21)$$

Ainsi on montre à l'ordre zéro que  $\sigma_0$  est une constante du temps ; la contrainte moyenne relaxe exponentiellement sur le temps caractéristique  $\tau_r$ , comme dans un film statique. Et à l'ordre un :

$$\dot{\delta} = -\frac{\delta}{\tau_r} - \frac{E h_0}{\zeta} k^2 (\epsilon + \delta) \quad (8.22)$$

Les équations (8.20) et (8.22) constituent un système de deux équations linéaires à deux inconnues, qui va nous permettre de déterminer le taux de croissance  $\dot{\epsilon}/\epsilon$

des ondulations de surface en fonction de la fréquence spatiale  $k$  et en fonction du temps :

$$\begin{aligned}\dot{\epsilon} &= - \left[ \frac{DV}{kT} \gamma h_0 k^2 - \frac{h_0 \sigma_0}{\zeta} \right] k^2 \epsilon - \left[ \frac{DV}{kT} \frac{\sigma_0^2}{E} e^{-\frac{t}{\tau_r}} - \frac{h_0 \sigma_0}{\zeta} \right] k^2 \delta \\ \dot{\delta} &= - \left[ \frac{E h_0}{\zeta} \right] k^2 \epsilon - \left[ \frac{E h_0}{\zeta} + \frac{1}{\tau_r k^2} \right] k^2 \delta\end{aligned}\quad (8.23a)$$

L'un des modes propres de ce système a un taux de croissance  $\dot{\epsilon}/\epsilon$  négatif quelle que soit la longueur d'onde. L'autre mode propre présente à  $t = 0$  des taux de croissance positifs pour une gamme de longueurs d'onde comprise entre  $\lambda_0 = 2\pi\sqrt{\gamma h_0 E}/|\sigma_0|$  et  $\Delta = \sqrt{h_0 \eta / \zeta} = \sqrt{h_0 b}$ ; le film est donc instable (voir fig. 8.7). La longueur  $\Delta$  est la longueur sur laquelle la friction écran les contraintes dans le film; elle est bien plus grande que l'épaisseur  $h_0$  du film. Aux longueurs d'onde plus grandes que  $\Delta$ , le film ne peut pas glisser sur le substrat, le rapport  $\delta/\epsilon$  est très faible, et l'instabilité ne peut pas se développer. En effet, si il n'y a pas de glissement, le taux de croissance est toujours négatif car les variations de l'épaisseur du film ne sont pas couplées aux variations du stress. Aux longueurs d'onde plus courtes que  $\lambda_0$ , la tension de surface empêche à son tour les ondulations de se développer, ce qui est cohérent avec l'étude de l'énergie d'un film élastique faite plus tôt. Entre les longueurs d'onde  $\lambda_0$  et  $\Delta$ , le rapport  $\delta/\epsilon \simeq -1$ , et le taux de croissance initial de l'instabilité est donné par l'expression

$$\frac{\dot{\epsilon}}{\epsilon} = \frac{4}{\tau_c} \left( 1 + \frac{\sigma_0}{E} \right) \left( \frac{k^2}{k_0^2} \left( 1 - \frac{k^2}{k_0^2} \right) - \frac{1}{(k_0 \Delta)^2} \right) \quad (8.24)$$

où le taux de croissance  $1/\tau_c$  est :

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{4} \frac{DV}{kT} \frac{\sigma_0^4}{\gamma h_0 E^2} \quad (8.25)$$

On remarque que l'instabilité peut se développer quel que soit le signe de la contrainte  $\sigma_0$ . Le taux de croissance est toutefois plus grand lorsque le film est sous tension ( $\sigma_0 > 0$ ) que quand il est en compression ( $\sigma_0 < 0$ ), la différence étant

du premier ordre en  $\sigma_0/E$ . Cette différence devient importante lorsque le stress atteint des valeurs de l'ordre du module élastique : alors l'instabilité disparaît si le film est en compression ( $\sigma_0 < 0$ ) car les déplacements convectifs du film s'opposent aux déplacements diffusifs.

Nous avons vérifié plus haut que la condition  $h_0 k_0 < 1$ , qui assure que le cisaillement est négligeable, est facilement réalisée expérimentalement. Vérifions maintenant que la condition  $k_0 \Delta > 1$ , nécessaire pour que la plage de fréquences où le film est instable existe, peut elle aussi être vérifiée : cette condition peut aussi s'écrire  $|\sigma_0|/E > \sqrt{\gamma/bE}$ . Or, d'après les valeurs typiques que nous avons données dans les sections précédentes,  $\sqrt{\gamma/bE} < 10^{-2}$ . Le film peut donc être déstabilisé avec des contraintes aussi faibles que  $10^{-2}E$ .

En utilisant l'expression ?? de la contrainte moyenne  $\sigma_0$ , on peut écrire celle du taux de croissance de l'instabilité pour tout temps  $t$  :

$$\frac{\dot{\epsilon}}{\epsilon} = \frac{4}{\tau_c} \left( 1 + \frac{\sigma_0}{E} e^{-\frac{t}{\tau_r}} \right) \frac{k^2}{k_0^2} \left( \left( e^{-\frac{t}{\tau_r}} - \frac{1}{\Delta^2 k^2} \right) - \frac{k^2}{k_0^2} \right) \quad (8.26)$$

Lorsque l'on descend à l'ordre zéro en  $\sigma_0/E$ , et pour  $k \gg 1/\Delta$ , cette équation peut facilement être résolue :

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \exp \left[ \frac{4}{\tau_c} \frac{k^2}{k_0^2} \left( \tau_r \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_r}} \right) - \frac{k^2}{k_0^2} t \right) \right] \quad (8.27)$$

Aux temps courts, l'amplitude des ondulations se développe exponentiellement, comme une instabilité classique. Mais la relaxation du stress sur le temps caractéristique  $\tau_r$  entraîne une diminution des ondulations à partir du temps  $t = 2\tau_r \ln(k_0/k)$  (voir fig. 8.8). L'amplitude des ondulations présente ainsi un maximum

$$\frac{\epsilon_{max}(k)}{\epsilon_0} \simeq \exp \left[ 4 \frac{\tau_r}{\tau_c} \frac{k^2}{k_0^2} \left( 1 - \frac{k^2}{k_0^2} \left( 1 + 2 \ln \left( \frac{k_0}{k} \right) \right) \right) \right] \quad (8.28)$$

Notons que la valeur la plus grande  $\epsilon_{max} \simeq \epsilon_0 \exp(0.4\tau_r/\tau_c)$  de ce maximum temporel ne correspond pas au mode le plus rapide  $k_0/\sqrt{2}$ , mais à un mode initialement plus lent  $k \simeq 0.53k_0$  (plus précisément  $(k/k_0)^2(1 - 4 \ln(k/k_0)) = 1$ ).

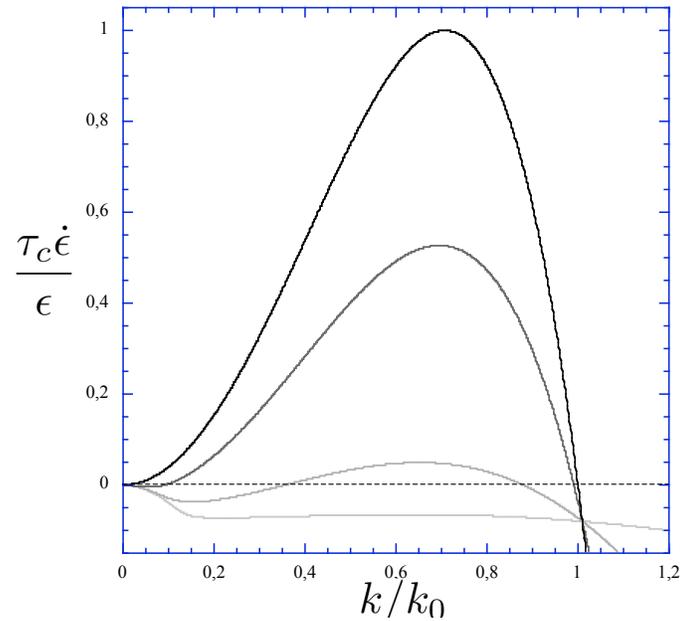


FIG. 8.7 – Taux de croissance initial de l'instabilité en fonction de la fréquence spatiale pour  $\tau_r/\tau_c = 10$  et  $(k_0\Delta)^2 = 1$  (gris clair), 10, 100, et 1000 (noir).

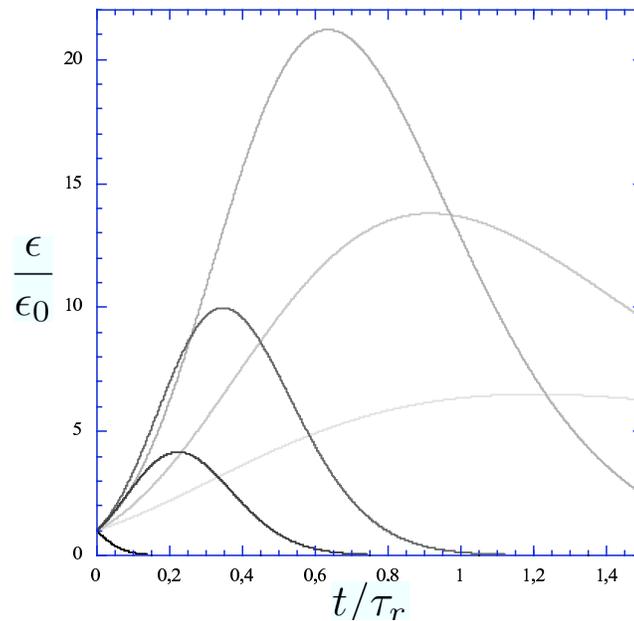


FIG. 8.8 – Evolution temporelle de l'instabilité pour les fréquences spatiales  $k = 0.3k_0$  (gris clair),  $0.4k_0$ ,  $0.53k_0$ ,  $k_0/\sqrt{2}$ ,  $0.8k_0$ , et  $1.1k_0$  (noir), avec  $\tau_r/\tau_c = 15$ , et  $\Delta = \infty$ .

Le fait que l'amplitude de l'instabilité ne croisse pas indéfiniment, mais passe par un maximum au cours du temps, est très important, car il implique que la déstabilisation de la surface du film ne conduit pas nécessairement à la formation de trous. Des ondulations ne peuvent entraîner la formation de trous que si  $\epsilon_{max} \gtrsim 1$ , ce qui ne peut se produire que si le taux de croissance initial  $1/\tau_c$  est grand par rapport au taux de relaxation  $1/\tau_r$  des contraintes. Plus précisément, la condition de formation des trous s'écrit  $1/\tau_c > (5/\tau_r) \ln(1/\epsilon_0)$ , soit :

$$\frac{|\sigma_0|}{E} \gtrsim 2 \left( \frac{kT}{DV} \frac{\gamma h_0}{\tau_r E^2} \ln \left( \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right)^{\frac{1}{4}} \quad (8.29)$$

Cette inégalité ne peut pas être vérifiée pour de grandes épaisseurs de film  $h_0$ , car les valeurs réalistes de  $|\sigma_0|/E$  sont au plus de l'ordre de 1. Rappelons que nous avons supposé au début de ce travail que  $\sigma_0$  est petit par rapport à  $E$  de façon à rester dans un domaine d'élasticité linéaire, et à simplifier les calculs. L'instabilité n'a pas pour autant de raisons de disparaître si les contraintes dépassent le module élastique  $E$  (sauf si il s'agit d'une compression,  $\sigma_0 < 0$ ). L'instabilité peut entraîner l'apparition de trous dans un film, pour des stress faibles par rapport au module  $E$ , à condition que  $h_0 \ll \tau_r D V E^2 / \gamma k T$ . On note que plus les films sont fins, plus de faibles contraintes peuvent provoquer leur rupture. Typiquement, le rapport  $kT/\gamma a^2$  est de l'ordre de l'unité, et pour des chaînes à l'équilibre dans un fondu en volume  $D = R_0^2/\tau_r = a^2 N/\tau_r$  et  $E = kT/a^3 P$ . La quantité  $\tau_r D V E^2 / \gamma k T$  est donc de l'ordre de  $a(N/P)^2$ , ce qui est grand par rapport au rayon de giration d'équilibre  $R_0 = aN^{\frac{1}{2}}$  des chaînes, dès que  $N$  est plus grand que  $P$ . Pour revenir aux expériences de Reiter *et al.* [89], la longueur  $a(N/P)^2$  varie entre 450nm et 125 $\mu$ m, tandis que  $h_0$  varie entre 40nm et 200nm. On peut donc supposer que les conditions nécessaires pour que des contraintes résiduelles, mêmes faibles, entraînent la formation de trous sont réalisées, même si, comme on l'a dit plus tôt, la conformation des chaînes est certainement très loin d'une conformation d'équilibre en volume.

## 8.5 Conclusion sur l'instabilité de films viscoélastiques provoquée par des contraintes

Nous avons développé dans ce chapitre un modèle qui permet de comprendre comment des contraintes horizontales  $\sigma_0$  peuvent entraîner le déstabilisation, et éventuellement la rupture, d'un film viscoélastique. Le premier résultat qui ressort de l'analyse de ce modèle est que les fluctuations d'épaisseur d'un tel film sont amplifiées dès que la condition  $|\sigma_0|/E > \sqrt{\gamma/bE}$  est vérifiée, la plage de longueurs d'onde instables, de  $\lambda_0 = 2\pi\sqrt{\gamma h_0 E}/|\sigma_0|$  à  $\Delta = \sqrt{h_0 b}$ , étant d'autant plus large que le stress  $\sigma_0$  est grand et que la friction est faible. La déstabilisation du film commence donc comme une décomposition spinodale. Mais ces fluctuations ne conduisent pas toutes à la formation de trous, car les contraintes relaxent au cours du temps, et la tension de surface peut devenir plus forte que les contraintes élastiques avant que les creux des ondulations n'aient atteint le substrat. Les trous ne se forment qu'à partir de fluctuations d'épaisseur suffisamment importantes ( $\epsilon_0 \gtrsim \exp(-0.2\tau_r/\tau_c)$ ). De ce point de vue le démouillage ressemble à un démouillage hétérogène.

Le taux de croissance  $1/\tau_c$  de l'instabilité est une fonction croissante du stress initial  $\sigma_0$ , donc la densité de trous qui se forment est une fonction croissante de  $\sigma_0$ , quelle que soit la répartition initiale des fluctuations d'épaisseur. Ce résultat est en accord avec l'interprétation des expériences de Reiter *et al.* [89] selon laquelle les contraintes résiduelles diminuent avec le vieillissement des échantillons, entraînant une diminution de la densité de trous qui se forment dans les films. Le taux  $1/\tau_c$  est aussi une fonction décroissante de  $h_0$ , ce qui implique que la densité de trous est une fonction décroissante de l'épaisseur des films, comme cela est toujours observé. On note aussi que la contrainte nécessaire à la formation des trous décroît lorsqu'on augmente la longueur des chaînes polymères, ce qui est contre-intuitif au premier abord.

Un résultat important est que les fluctuations d'épaisseur ne peuvent pas se propager sur des distance plus grande que  $\Delta$  à cause de la friction sur le substrat.

Il ne peut donc pas y avoir de cohérence spatiale entre les trous sur des longueurs plus grandes que  $\Delta$ . Cela est en accord avec la constatation faite par Jacobs *et al.* [55] d'une répartition spatiale de trous quasi-Poissonienne. C'est aussi en accord avec les expériences de Reiter *et al.*

Par souci de simplicité, nous n'avons pas pris en compte ici les effets de la pression de disjonction, qui peut soit accélérer le développement de l'instabilité si le film est déjà instable sans contraintes résiduelles (démouillage spinodal ou hétérogène), soit le ralentir, voire le stopper, si la pression de disjonction est stabilisante.

Si la viscoélasticité et la présence de contraintes résiduelles ont de telles conséquences sur la stabilité des films fins, ils sont certainement aussi importants lors du démouillage de ces films, et doivent y laisser une signature visible. Nous abordons la dynamique d'ouverture d'un trou dans un film viscoélastique sous contrainte dans le chapitre qui suit.

## CHAPITRE 9

### OUVERTURE D'UN TROU

Le sujet de ce chapitre est le démouillage qui succède au développement de l'instabilité de surface d'un film viscoélastique présentée au chapitre précédent. Le démouillage consiste alors en l'ouverture de trous dans un film encore relativement plat. On s'attend à ce que des contraintes résiduelles jouent un rôle moteur lors du démouillage, tout comme elles jouent un rôle moteur dans la déstabilisation de la surface des films. Nous commencerons le chapitre par une présentation des résultats expérimentaux marquants. Nous décrirons ensuite l'ouverture d'un trou sous l'action de la force capillaire  $|S|$ . La viscoélasticité et la présence de contraintes résiduelles  $\sigma_0$  seront simultanément introduites dans le problème. Nous avons montré que la friction entre un film et son substrat, dans la limite des forts glissements ( $b \gg h_0$ ), ne ralentit pas le développement des instabilités de surface si leur longueur d'onde est petite par rapport à  $\Delta = \sqrt{h_0 b}$ . Dans ces conditions, seule la dissipation visqueuse et les contraintes élastiques limitent la dynamique non-inertielle de l'instabilité. De la même façon, on peut prévoir que la friction du substrat joue un rôle négligeable pendant les premières phases d'ouverture d'un trou. Nous nous intéressons ici à ces premières phases ; la longueur de glissement est donc considérée comme infinie. Nous verrons en fin de chapitre dans quelle mesure cela se justifie.

#### 9.1 Observations expérimentales

Les premières expériences d'ouverture de films viscoélastiques ont été faites par Debrégeas *et al.* [34] en 1995. Le polymère utilisé est du PDMS de masse  $M_w = 260 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , dont la viscosité est  $\eta = 2.5 \times 10^6 \text{ cP}$  à la température ambiante où les expériences se déroulent ; le temps de reptation  $\tau_r$  associé est estimée à 0.06s. Ils observent l'ouverture d'un trou central dans des films suspendus d'épaisseur  $h_0$  allant de 5 à  $50 \mu\text{m}$ . Dans ce cas le paramètre d'étalement est simplement  $S = -2\gamma$ .

Ils étudient de la même façon des films de 65 à 250 $\mu\text{m}$  déposés sur un substrat liquide de faible viscosité, qui présente une longueur de glissement très grande par rapport à 250 $\mu\text{m}$ . Ces expériences ont montré des caractéristiques de démouillage jamais encore observées, qui ont alors été attribuées aux propriétés élastiques des films : les trous s'ouvrent sans qu'un bourrelet se forme au bord, et un champ de vitesse proportionnel à  $1/r$ , où  $r$  est la distance au centre du trou, permet aux films de rester uniformément plats. Ils observent aussi une vitesse d'ouverture qui augmente exponentiellement avec le temps,  $\dot{R} \sim \exp(t/\tau)$ , avec un temps caractéristique  $\tau = 2\gamma/\eta h_0$ . On peut s'étonner que ce comportement soit attribué à la viscoélasticité alors que le module élastique n'intervient pas dans l'expression de  $\tau$ , d'autant plus que ce temps varie au cours des expériences entre 1s et 15min, ce qui est très grand par rapport au temps de reptation évalué  $\tau_r = 0.06\text{s}$ . D'autres expériences faites dans le même groupe [33] sur des films de silice très visqueux ont d'ailleurs montré le même comportement.

Plus récemment, Brenner *et al.* [11] puis Sünderhauf *et al.* [108] ont montré numériquement que la formation d'un bourrelet lors du démouillage d'un film Newtonien suspendu n'est due qu'à l'inertie. Le bourrelet disparaît à mesure que la viscosité du liquide augmente, à force capillaire constante.

Des expériences similaires à celles de Debrégeas *et al.*, sur des films de PS de masse moléculaire comprise entre 120 et 2200 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  ont montré un comportement presque identique : il n'y a pas de formation de bourrelet, et l'ouverture des trous est quasi-exponentielle [23, 93]. Les épaisseurs des films, comprises entre 90 et 400nm, ainsi que les températures allant de 103°C à 117°C (les temps de reptation associés dépassent l'heure, on rappelle que  $T_g = 100 \pm 2^\circ\text{C}$  en volume, et les films sont recuits pendant 12h à 110°C) font pourtant présager un comportement qui s'écarte de celui d'un film newtonien. Les différences entre les résultats de ces expériences et ceux de Debrégeas *et al.* sont une loi de vitesse qui s'écarte un peu d'une exponentielle jusqu'à des temps  $\tau_1$  de 100 à 10000s (voir fig. 9.1) : pendant cette période, la vitesse d'ouverture des trous augmente plus faiblement que l'exponentielle qui s'ajuste sur la vitesse aux temps plus long (voire pas du tout). Ce

groupe montre aussi que le temps caractéristique  $\tau$  présent dans cette exponentielle s'écarte de l'expression  $\tau = 2\gamma/\eta h_0$  aux faibles épaisseurs :  $\tau h_0$  augmente lorsque l'épaisseur  $h_0$  des films diminue. Ils interprètent cette observation comme étant due à un comportement rhéofluidifiant du polystyrène (la contrainte  $2\gamma/h_0$  augmente lorsque  $h_0$  diminue). Cette interprétation est pourtant en contradiction avec une prédiction théorique de Saulnier *et al.* [99,100] et Shenoy *et al.* [105] selon laquelle la rhéofluidification entraîne la formation d'un bourrelet au bord des films, là où la contrainte est la plus forte, même en régime non-inertiel. Une autre interprétation de ces résultats serait que la viscosité des films ne décroît pas avec la contrainte (comportement rhéofluidifiant), mais plutôt lorsque l'épaisseur diminue. Cela serait en accord avec les travaux de Si *et al.* [106] et Bodiguel *et al.* [8, 9] selon lesquels la densité d'enchevêtrements effectifs, et ainsi la viscosité, diminuent lorsque l'épaisseur diminue en dessous du rayon de giration d'équilibre des chaînes polymères.

Une autre série d'expériences très similaires a été publiée par Xavier *et al.* [118] : les masses moléculaires sont comprises entre 120 et 2200 kg.mol<sup>-1</sup>, l'épaisseur des films va de 80 nm à 6  $\mu$ m, et le démouillage a lieu entre 100°C et 136°C. Cette fois-ci le recuit n'est fait qu'à 100°C ( $\sim T_g$ ) et pendant seulement 30 min. Ces auteurs décrivent une transition d'une croissance exponentielle du rayon des trous vers une croissance linéaire (vitesse constante) lorsque la température de démouillage décroît ; la transition s'opérant d'autant plus tôt que la masse moléculaire du PS est grande.

Cette dynamique d'ouverture de trous, où la vitesse est constante, est aussi observée par Damman, Reiter *et al.* [24, 91] sur des films de PS de masse  $M_w = 110$  kg.mol<sup>-1</sup>, de 60 à 100 nm d'épaisseur, déposés sur un substrat silicium recouvert d'une couche de PDMS (voir fig. 10.3). Pour des températures de démouillage allant de 107°C à 140°C, et sans recuit des films, ils observent une vitesse d'ouverture des trous à peu près constante jusqu'à des temps allant de quelques centaines à quelques milliers de secondes. Ensuite la vitesse d'ouverture décroît ; nous étudierons cette décroissance au chapitre suivant.

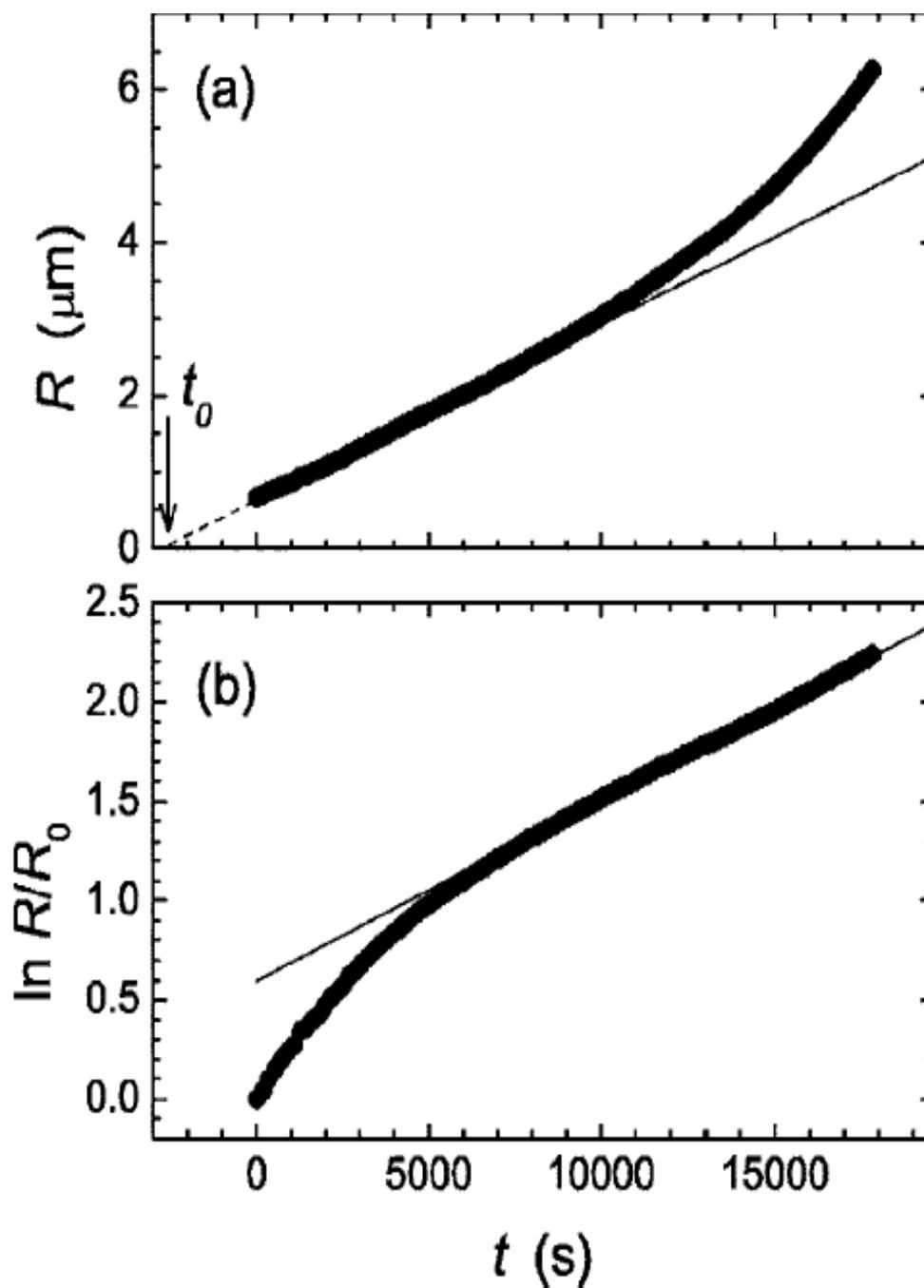


FIG. 9.1 – Rayon  $R(t)$  d'un trou s'ouvrant dans un film suspendu de PS  $Mw = 2240 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  d'épaisseur  $h = 79 \text{nm}$  à  $T = 103^\circ\text{C}$  en représentation (a) linéaire, et (b) logarithmique (Roth *et al.* [93]).

Ces différentes séries d'expériences montrent finalement que l'ouverture d'un trou dans un film viscoélastique s'écarte assez peu de ce qu'on attendrait pour un film newtonien, même quand le temps de reptation du polymère est de l'ordre des temps expérimentaux, c'est-à-dire une croissance exponentielle du rayon et un film qui reste uniformément plat même au bord du trou. Les différences ne sont visibles qu'aux basses températures et pour les grandes masses moléculaires : la croissance du rayon des trous s'approche plus d'une loi linéaire que d'une loi exponentielle aux temps courts, et devient exponentielle pour les films suspendus après un temps  $\tau_1$  plus courts, semble-t-il, que les temps de reptation évalués pour les chaînes d'un fondu en volume. On remarque que ces différences sont d'autant plus marquées que le recuit des films est fait à basse température et pendant une courte période, et encore plus lorsqu'ils ne sont pas recuits.

Nous revoyons dans la section qui suit la dynamique d'ouverture d'un trou dans un film newtonien telle qu'elle a été décrite par Debrégeas *et al.* [13, 34]. Nous étudierons ensuite les effets de la viscoélasticité et d'éventuelles contraintes résiduelles sur l'ouverture de ces trous. Nous verrons que les observations expérimentales présentées ici peuvent, dans leurs grandes lignes, être attribuées à ces effets.

## 9.2 Ouverture d'un film newtonien

On considère l'ouverture d'un trou circulaire, de rayon initial  $R_0$ , dans un film plat infini d'épaisseur  $h_0$ . On considère qu'il n'y a pas de friction sur le substrat, et que la dynamique, non-inertielle, est dominée par la dissipation visqueuse. On considère aussi que le film reste plat pendant l'ouverture du trou comme cela a été observé expérimentalement. La géométrie étant circulaire, seule la distance  $r$  par rapport au centre du trou est nécessaire pour décrire l'écoulement.

Si le film reste uniformément plat, l'équilibre des forces dans le film impose la relation

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = 0 \quad (9.1)$$

avec en plus  $\sigma_z = 0$ . La solution de cette équation est de la forme

$$\begin{aligned}\sigma_r(r) &= A + \frac{B}{r^2} \\ \sigma_\theta(r) &= A - \frac{B}{r^2}\end{aligned}\quad (9.2)$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes [110].

De son côté, l'incompressibilité du liquide impose un champ de vitesse  $v(r)$  dans le film proportionnel à  $1/r$  :

$$v(r) = \frac{\dot{R}R}{r} \quad (9.3)$$

où  $R$  est le rayon du trou, et  $\dot{R}$  la vitesse d'ouverture du trou. On en déduit les taux de déformation radiale  $\dot{\epsilon}_r = \partial_r v$  et orthoradiale  $\dot{\epsilon}_\theta = v/r$ . Le liquide étant pris ici Newtonien, avec une viscosité élongationnelle  $\eta$  (la viscosité élongationnelle est deux fois la viscosité de cisaillement pour un liquide Newtonien), on peut aussi en déduire les contraintes normales radiale  $\sigma_r = \eta \dot{\epsilon}_r$  et orthoradiale  $\sigma_\theta = \eta \dot{\epsilon}_\theta$  du champ de vitesse (il n'y a pas de cisaillement si le film reste plat) :

$$\begin{aligned}\sigma_r(r) &= -\eta \frac{\dot{R}R}{r^2} \\ \sigma_\theta(r) &= \eta \frac{\dot{R}R}{r^2}\end{aligned}\quad (9.4)$$

Cette distribution de stress est compatible avec la solution (9.2). Le film peut donc effectivement rester plat lors de l'ouverture du trou. Cela implique que  $A = 0$ , et que la constante  $B$ , et donc le produit  $\dot{R}R$ , sont fixées par la condition limite en bord de trou : la contrainte radiale doit y être égale à la contrainte capillaire  $-|S|/h_0$ . Le champ de contrainte est donc

$$\begin{aligned}\sigma_r(r) &= -\frac{|S|}{h_0} \frac{R^2}{r^2} \\ \sigma_\theta(r) &= \frac{|S|}{h_0} \frac{R^2}{r^2}\end{aligned}\quad (9.5)$$

et l'équation reliant  $R$  et  $\dot{R}$  s'écrit

$$\frac{\dot{R}}{R} = \frac{|S|}{\eta h_0} \quad (9.6)$$

On en déduit directement la loi d'ouverture exponentielle observée expérimentalement :

$$R = R_0 \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (9.7)$$

avec

$$\tau = \frac{\eta h_0}{|S|} \quad (9.8)$$

Ce résultat peut aussi être obtenu en écrivant le bilan énergétique  $\Pi = T\dot{S}$  entre la puissance

$$\Pi = 2\pi|S|R\dot{R} \quad (9.9)$$

fournie par les forces capillaires, et la dissipation visqueuse

$$T\dot{S} = 2\pi h_0 \int_R^\infty (\sigma_r \dot{\epsilon}_r + \sigma_\theta \dot{\epsilon}_\theta) r dr = 2\pi \eta h_0 \dot{R}^2 \quad (9.10)$$

dans le film. On verra plus tard que l'utilisation du bilan énergétique est très utile, quand le liquide n'est pas newtonien par exemple, ou lorsque l'on veut prendre en compte la friction.

### 9.3 Films viscoélastiques

Nous nous intéressons maintenant à l'ouverture d'un film viscoélastique. Avant d'aborder la mécanique du film proprement dite, nous commençons par décrire le modèle rhéologique utilisé, appelé modèle de Jeffreys, qui est une légère amélioration du modèle de Maxwell présenté au chapitre précédent.

### 9.3.1 Modèle rhéologique

Le modèle rhéologique minimum permettant de décrire un liquide viscoélastique est le modèle de Maxwell déjà présenté au chapitre précédent. Il permet de caractériser le liquide par un module élastique  $E$  et un temps de relaxation  $\tau_r$ . Le module élastique  $E$  rend compte d'un comportement élastique aux temps plus courts que  $\tau_r$ , et le produit  $\eta = \tau_r E$  forme une viscosité qui rend compte d'un comportement newtonien aux temps plus longs que  $\tau_r$ . On rappelle que pour un fondu à l'équilibre en volume, le module élastique dépend du nombre de monomères entre enchevêtrements  $P$  :  $E = kT/a^3 P$ , et le temps de relaxation correspond au temps de reptation des chaînes- $N$  :  $\tau_r = \tau_0 N^3/P$ , le temps  $\tau_0$  étant le temps de diffusion des monomères [26,37]. Mais ces paramètres physiques sont certainement différents pour les films utilisés lors des expériences décrites plus tôt, dont l'épaisseur est parfois plus petit que le rayon de giration d'équilibre des chaînes, et qui sont étudiés à des températures proches de leur température de transition vitreuse.

Ce dernier modèle ne tient pas compte de la friction entre monomères, c'est-à-dire que la dissipation vient uniquement de la relaxation des contraintes élastiques lors du désenchevêtrement des chaînes. Si on applique à un tel liquide viscoélastique une contrainte finie à un temps  $t$ , il se déforme instantanément de façon à ce que les contraintes élastique s'équilibrent. Ce comportement n'est pas physique : dans la réalité la moindre déformation entraîne une dissipation d'énergie à cause de la friction entre monomères, et, comme dans un liquide, il ne peut pas y avoir de déformation finie instantanée. La réponse progressive  $e(t)$  d'un tel matériau, à l'application d'une contrainte finie  $\sigma_0$  au temps  $t = 0$ , est progressive, et peut être exprimée grâce au module de complaisance  $D$  :  $e(t) = D(t)\sigma_0$  [40] (voir fig. 9.2). Le comportement du fondu est ainsi comparable à celui d'un liquide aux temps courts ( $D \sim t$ ), puis à un solide élastique ( $D = 1/E$ ) jusqu'au temps de relaxation au delà duquel le fondu se comporte à nouveau comme un liquide.

On rend donc compte de la dissipation due à la friction entre monomères par une viscosité  $\eta_i \ll \eta$  à laquelle on peut associer un temps  $\tau_i = \eta_i/E \ll \tau_r$ . Ce

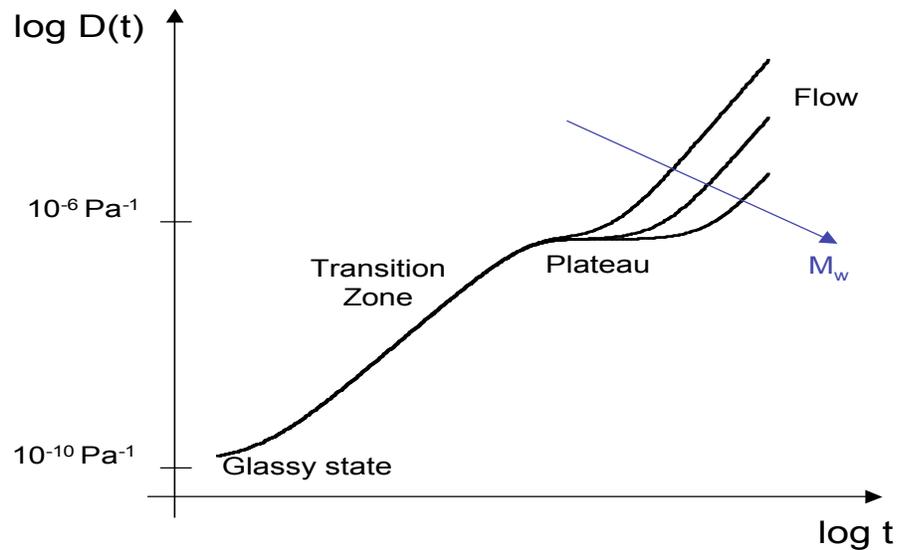


FIG. 9.2 – Evolution typique du module de complaisance d'un fondu de polymères avec le temps, pour trois longueurs de chaînes. Le plateau élastique compris entre les temps  $\tau_i$  et  $\tau_r$  est d'autant plus long que la masse moléculaire  $M_W$  des chaînes est grande (figure de Hugues Bodiguel).

dernier temps est le temps caractéristique que met le fondu pour se déformer, et les contraintes élastiques pour s'établir, après qu'une contrainte extérieure ait été appliquée. A l'équilibre en fondu le temps  $\tau_i$  est égal à  $\tau_0 P$ . Ce temps est en général trop court pour que les phénomènes associés soient observés expérimentalement, d'autant plus qu'il peut être plus court que le temps de thermalisation des échantillons lorsqu'on les porte au-dessus de  $T_g$  pour initier le démouillage. Nous l'incluons ici car il nous permet de décrire le démouillage dès son initiation. Rappelons que ce modèle rhéologique est encore une représentation très simplifiée des propriétés réelles des fondus de polymères, qui présentent tout un spectre de temps de relaxation.

A partir des trois paramètres  $E$ ,  $\tau_r$  et  $\tau_i$ , et en considérant que la contrainte verticale  $\sigma_\theta$  est nulle, on peut construire l'équation constitutive du liquide en géométrie

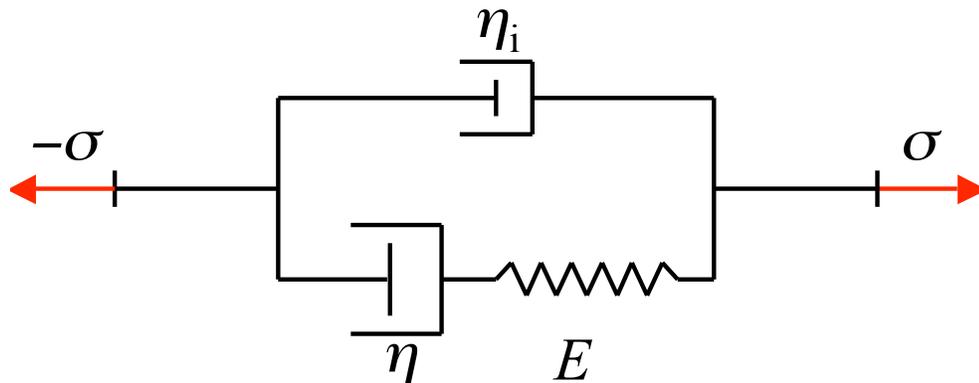


FIG. 9.3 – Modèle rhéologique de Jeffreys d'un liquide viscoélastique.

cylindrique :

$$\begin{aligned}\sigma_r - \nu\sigma_\theta + \tau_r(\dot{\sigma}_r - \nu\dot{\sigma}_\theta) &= \tau_r E (\dot{\epsilon}_r + \tau_i(\ddot{\epsilon}_r - \nu\ddot{\epsilon}_\theta)) \\ \sigma_\theta - \nu\sigma_r + \tau_r(\dot{\sigma}_\theta - \nu\dot{\sigma}_r) &= \tau_r E (\dot{\epsilon}_\theta + \tau_i(\ddot{\epsilon}_\theta - \nu\ddot{\epsilon}_r))\end{aligned}\quad (9.11)$$

où  $\nu$  est le coefficient de Poisson du matériau. Le schéma rhéologique associé à ce comportement est dessiné fig. 9.3. Le fait que les temps  $\tau_r$  et  $\tau_i$  aient des échelles bien différentes permet de simplifier la description du comportement du matériau selon la fréquence de sollicitation qu'on considère, ou, symétriquement, selon l'échelle de temps qu'on considère : aux temps très courts par rapport au temps de relaxation  $\tau_r$ , on peut négliger les contraintes par rapport à leur dérivée temporelle multipliée par  $\tau_r$  (deuxième terme des membres de gauche de l'équation (9.11)), ce qui signifie qu'on peut négliger la relaxation du stress due aux désenchevêtrements. Aux temps longs par rapport au temps  $\tau_i$ , on peut négliger la dérivée temporelle des taux de déformation multipliés par  $\tau_i$  (deuxième terme des membres de droite de l'équation (9.11)) par rapport aux taux de déformation, car la dissipation due à la viscosité  $\eta_i$  est négligeable par rapport à celle due aux désenchevêtrements.

On décrira donc l'ouverture d'un trou dans un film viscoélastique en deux étapes : aux temps courts par rapport à  $\tau_r$  on utilisera une simplification du modèle rhéologique présenté plus haut appelée modèle de Voigt, tandis qu'aux temps plus

longs que  $\tau_i$  on utilisera une autre simplification qui n'est autre que le modèle de Maxwell proprement dit. Dans chacun de ces régimes, l'influence de contraintes normales horizontales  $\sigma_0$ , initialement homogènes, sera étudiée.

### 9.3.2 Première phase d'ouverture : modèle de Voigt

Dans ce premier régime, comme il n'y a pas de relaxation de contraintes permise, les contraintes élastiques et les contraintes visqueuses sont simplement superposées :

$$\begin{aligned}\dot{\sigma}_r - \nu\dot{\sigma}_\theta &= E(\dot{e}_r + \tau_i(\ddot{e}_r - \nu\ddot{e}_\theta)) \\ \dot{\sigma}_\theta - \nu\dot{\sigma}_r &= E(\dot{e}_\theta + \tau_i(\ddot{e}_\theta - \nu\ddot{e}_r))\end{aligned}\tag{9.12}$$

Ce modèle est connu sous le nom de modèle de Voigt. Connaissant déjà la répartition des contraintes lors de l'ouverture d'un trou dans un film newtonien, il nous suffira d'ajouter les contraintes apparaissant lors de l'ouverture d'un trou dans un film purement élastique pour déterminer la dynamique d'ouverture du trou. Le film est toujours supposé uniformément plat, donc le champ de vitesse est toujours donné par l'expression 9.3, et l'expression générale des contraintes  $\sigma_r$  et  $\sigma_\theta$  est toujours de la forme 9.2, que le film soit newtonien, viscoélastique, au purement élastique.

Considérons un film infini, purement élastique, initialement uniformément soumis à la contrainte horizontale  $\sigma_0$  et présentant un trou circulaire de rayon  $R_0$ . Si on applique une pression  $p$  constante au bord du trou, le film reste plat dans la limite des faibles déformations, ce qui donne la répartition de contrainte :

$$\begin{aligned}\sigma_r(r) &= \sigma_0 - (\sigma_0 + p)\frac{R^2}{r^2} \\ \sigma_\theta(r) &= \sigma_0 + (\sigma_0 + p)\frac{R^2}{r^2}\end{aligned}\tag{9.13}$$

Le rayon  $R$  du trou est alors fixé par la relation  $e_\theta(R) = \ln(R/R_i) = (\sigma_\theta(R) - \nu\sigma_r(R))/E$ , où  $R_i$  est le rayon du trou lorsque les contraintes  $\sigma_0$  et  $p$  s'annulent. On en déduit par exemple la relation  $e_\theta(R_0) = \ln(R_0/R_i) = (1 - \nu)\sigma_0/E$ . On en

déduit aussi la relation

$$R(p) = R_0 \exp \left[ \frac{(1 + \nu)(\sigma_0 + p)}{E} \right] \quad (9.14)$$

ou encore  $p(R) = -\sigma_0 + E \ln (R/R_0)/(1 + \nu)$ .

Sommons maintenant les contraintes visqueuses données par l'équation 9.4 et les contraintes élastiques données par l'équation 9.13. La condition limite  $\sigma_r(R) = -|S|/h_0$  impose la relation

$$\eta_i \frac{\dot{R}}{R} + p(R) = \frac{|S|}{h_0} \quad (9.15)$$

dont on déduit l'équation qui relie  $R$  et  $\dot{R}$  :

$$\frac{\dot{R}}{R} + \frac{E}{(1 + \nu)\eta_i} \ln \left( \frac{R}{R_0} \right) = \frac{|S|}{\eta_i h_0} + \frac{\sigma_0}{\eta_i} \quad (9.16)$$

La résolution de cette dernière équation donne l'évolution temporelle du rayon du trou pendant cette première phase d'ouverture :

$$R(t) = R_0 \exp \left[ \frac{(1 + \nu)|S|}{h_0 E} \left( 1 + \frac{\sigma_0 h_0}{|S|} \right) \left( 1 - e^{\frac{-t}{(1 + \nu)\tau_i}} \right) \right] \quad (9.17)$$

On constate ainsi que la loi d'ouverture initiale est exponentielle, jusqu'à ce que le rayon atteigne la valeur

$$R_0^* = R_0 \exp \left[ \frac{(1 + \nu)|S|}{h_0 E} \left( 1 + \frac{\sigma_0 h_0}{|S|} \right) \right] \quad (9.18)$$

autour du temps  $(1 + \nu)\tau_i$ . Le rayon du trou reste alors fixe jusqu'à des temps de l'ordre de  $\tau_r$  à partir desquels la relaxation des contraintes permet à nouveau l'ouverture du trou. Ce résultat peut aussi être obtenu par une analyse énergétique dans laquelle la dérivée temporelle de l'énergie élastique  $\dot{U}_{el} = 2\pi p(R)R\dot{R}$  doit être prise en compte. On remarque que si le film est initialement sous tension ( $\sigma_0 > 0$ ), le démouillage est accéléré :  $\dot{R}(t = 0)/R_0 = (|S|/h_0 + \sigma_0)/\eta_i$ . On s'intéressera particulièrement à ce cas de figure dans la suite.

Notons que pendant cette première phase d'ouverture, tandis que la contrainte radiale au bord du trou reste constante dans le temps, la contrainte orthoradiale  $\sigma_\theta(R)$  augmente linéairement jusqu'à atteindre la valeur  $\sigma_{max} \simeq (2 + \nu)\sigma_0 + (1 + \nu)|S|/h_0$  au temps  $(1 + \nu)\tau_i$ . Cette contrainte est plus de deux fois supérieure à sa valeur initiale  $\sigma_0$ , si cette dernière est positive. Si  $\sigma_{max}$  dépasse le seuil de rupture du matériaux, des fractures pourraient apparaître orthogonalement au bord du trou. De telles fractures ont justement été observées par Damman *et al.* lors de l'ouverture de trous dans des films de PS très fins et de grande masse moléculaire (communication privée, non publiée, voir fig. 9.4).

### 9.3.3 Deuxième phase d'ouverture : modèle de Maxwell

Aux temps plus grands que  $\tau_i$  la dissipation due à la friction entre monomères devient faible comparée à la dissipation liée aux désenchevêtrements des chaînes et associée à la viscosité  $\eta = \tau_r E \gg \eta_i$ . Le comportement du liquide se ramène alors à celui donné par le modèle de Maxwell :

$$\begin{aligned}\sigma_r - \nu\sigma_\theta + \tau_r(\dot{\sigma}_r - \nu\dot{\sigma}_\theta) &= \tau_r E \dot{\epsilon}_r \\ \sigma_\theta - \nu\sigma_r + \tau_r(\dot{\sigma}_\theta - \nu\dot{\sigma}_r) &= \tau_r E \dot{\epsilon}_\theta\end{aligned}\quad (9.19)$$

Ce modèle permet une relaxation des contraintes sur le temps caractéristique  $\tau_r$ , ce qui induit la dissipation visqueuse par unité de volume

$$T\dot{s} = \frac{\sigma_r(\sigma_r - \nu\sigma_\theta) + \sigma_\theta(\sigma_\theta - \nu\sigma_r)}{\tau_r E}\quad (9.20)$$

égale à la densité volumique d'énergie élastique divisée par la moitié  $\tau_r/2$  du temps de relaxation. La variation d'énergie élastique par unité de volume est, elle, donnée par l'expression

$$\dot{u}_{el} = \frac{\sigma_r(\dot{\sigma}_r - \nu\dot{\sigma}_\theta) + \sigma_\theta(\dot{\sigma}_\theta - \nu\dot{\sigma}_r)}{E}\quad (9.21)$$

La somme de la variation d'énergie élastique  $\dot{u}_{el}$  et de l'énergie dissipée  $-T\dot{s}$  est égale à l'énergie extérieure apportée au matériau; cette somme est simplement

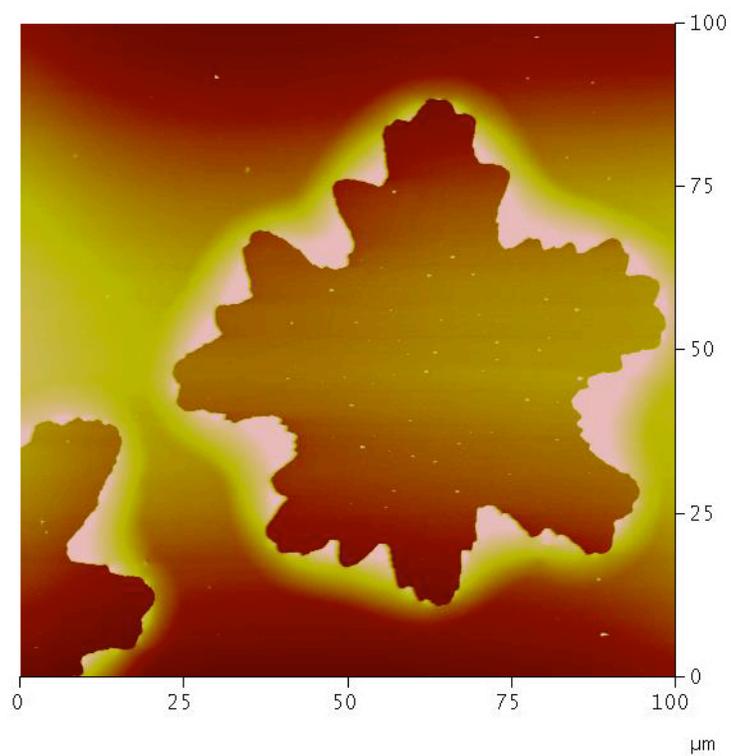
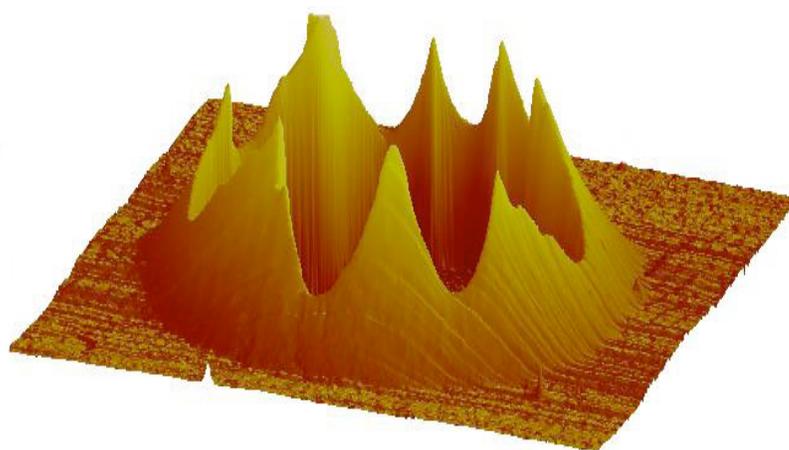


FIG. 9.4 – Images AFM de l'ouverture de trous et formation de fractures dans des films de PS de masse  $Mw = 600\text{kg.mol}^{-1}$ , d'épaisseur 40nm (la hauteur du bourrelet est de l'ordre de 100nm), à la température  $T = 140^\circ\text{C}$  (image de Pascal Damman).

$\sigma_r \dot{e}_r + \sigma_\theta \dot{e}_\theta$ . On peut donc écrire la conservation de l'énergie lors de cette deuxième phase d'ouverture sous la forme :

$$2\pi|S|R\dot{R} = 2\pi h_0 \int_R^\infty (\sigma_r \dot{e}_r + \sigma_\theta \dot{e}_\theta) r dr \quad (9.22)$$

en supposant que l'épaisseur du film reste uniformément égale à  $h_0$ .

La répartition de contraintes dans le film peut à nouveau être déterminée grâce à l'expression générale 9.2 et aux conditions limites en bord de trou et infiniment loin du trou : la contrainte radiale en bord de trou est  $\sigma_r(R) = -|S|/h_0$ , et comme le film est non-perturbé infiniment loin du trou, le stress relaxe comme dans un film statique, soit  $\sigma_\infty = \sigma_0 \exp(-t/\tau_r)$ . L'expression des contraintes radiales et orthoradiales est donc

$$\begin{aligned} \sigma_r(r) &= \sigma_\infty - \left( \sigma_\infty + \frac{|S|}{h_0} \right) \frac{R^2}{r^2} \\ \sigma_\theta(r) &= \sigma_\infty + \left( \sigma_\infty + \frac{|S|}{h_0} \right) \frac{R^2}{r^2} \end{aligned} \quad (9.23)$$

Ces relations, accompagnées des relations (9.19) et (9.22), conduisent à l'équation qui lie  $R$  et  $\dot{R}$  :

$$\frac{\dot{R}}{R} = \frac{1 + \nu}{\tau_r} \frac{\frac{|S|}{h_0 E} + \frac{\sigma_\infty}{E}}{1 - (1 + \nu) \frac{h_0 E}{|S|} \left( \frac{|S|}{h_0 E} + \frac{\sigma_\infty}{E} \right)^2} \quad (9.24)$$

dans la limite des faibles déformations, qui correspond à  $|S|/h_0 < E$ , et  $\sigma_\infty/E < \sqrt{|S|/h_0 E}$ . En dehors de cette limite le film ne reste pas plat, et cette expression qui n'est plus valable, diverge<sup>1</sup>. On remarque que si les forces capillaires sont nulles,  $|S| = 0$ , le rayon du trou reste constant au cours du temps quelle que soit la valeur des contraintes résiduelles  $\sigma_0$ , car ces dernières relaxent sur le même temps caractéristique dans tout le film. Par contre, dès qu'on ajoute de très faibles forces

---

<sup>1</sup>Expérimentalement, la condition  $|S|/h_0 < E$  est quelque fois tout juste respectée. On peut donc s'attendre à ce que le film ne reste pas plat. On peut prédire un amincissement du bord à partir du développement complet des équations décrivant la dynamique d'ouverture. Cela est cohérent avec le fait qu'aucun bourrelet n'ait été détecté en bord de film.

capillaires  $|S|/h_0E < (1 + \nu)(\sigma_\infty/E)^2$ , le film se déforme et ne reste pas plat ; il n'y a alors plus de solution acceptable au bilan énergétique tel que nous l'avons écrit. A l'ordre le plus bas en  $|S|/h_0E$  et  $\sigma_\infty/E$ , le taux de croissance du rayon  $R$  s'écrit

$$\frac{\dot{R}}{R} = \frac{1 + \nu}{\tau_r} \left( \frac{|S|}{h_0E} + \frac{\sigma_\infty(t)}{E} \right) \quad (9.25)$$

On résout cette équation à partir du temps  $\tau_i \ll \tau_r$  où le rayon du trou atteint la valeur  $R_0^*$  :

$$R(t) = R_0^* \exp \left[ (1 + \nu) \left( \frac{|S|}{h_0E} \frac{t}{\tau_r} + \frac{\sigma_0}{E} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_r}} \right) \right) \right] \quad (9.26)$$

Puisque l'expression (9.18) de  $R(t)$  obtenue pour le premier régime varie très peu au delà de  $\tau_i$ , et que l'expression (9.26) obtenue pour le deuxième régime est quasi-constante aux temps de l'ordre de  $\tau_i$ , on peut construire une solution valable pour les deux régimes en remplaçant  $R_0^*$  dans l'expression (9.26) par l'expression (9.18) (voir fig. 9.5 et 9.6).

### 9.3.4 Récapitulatif

Finalement, la conséquence de la prise en compte de la friction monomères-monomères, et de la viscosité associée  $\eta_i$ , introduit un régime de démouillage très court ( $t < (1 + \nu)\tau_i \text{Ln}(\tau_r/\tau_i) \sim \tau_i$ ) où la vitesse d'ouverture des trous est très grande et indépendante de la viscosité  $\eta = \tau_r E$  ( $\dot{R} \sim R_0/\tau_i$ ). La vitesse d'ouverture chute ensuite très fortement pour atteindre une valeur cette fois inversement proportionnelle à  $\eta$  ( $\dot{R} \sim R_0/\tau_r$ ). Comme on l'a dit un peu plus tôt, le temps  $\tau_i$  n'est souvent pas accessible expérimentalement, et cette première phase d'ouverture n'est alors pas étudiée. Les suivis du rayon des trous commence alors à partir de  $R_0^*$ , et la vitesse d'ouverture observée aux temps courts est faible. Notons que si ces trous sont formés à partir de l'instabilité décrite au chapitre précédent, le rayon  $R_0$  doit être de l'ordre de  $\lambda_0 \ll \Delta$ .

A partir du temps  $(1 + \nu)\tau_i \text{Ln}(\tau_r/\tau_i) \sim \tau_i$  le rayon du trou croît exponentielle-

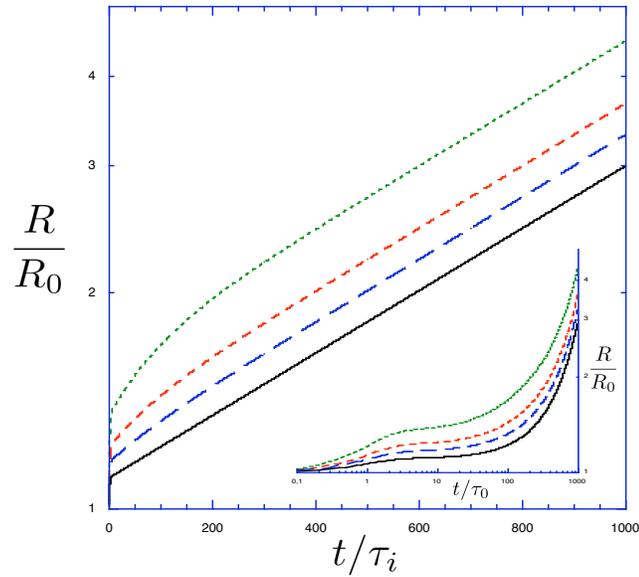


FIG. 9.5 – Evolution temporelle du rayon  $R/R_0$  d'un trou s'ouvrant dans un film viscoélastique suspendu ( $\tau_r = 100 \tau_i$ ,  $h_0 E/|S| = 10$ ), contenant initialement des contraintes résiduelles  $\sigma_0 h_0/|S| = 0, 1/2, 1$ , and  $2$ .

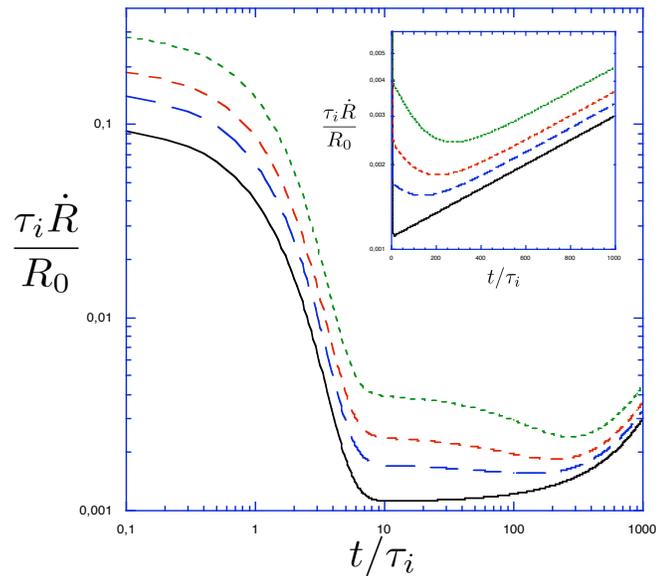


FIG. 9.6 – Evolution temporelle de la vitesse d'ouverture  $\tau_i \dot{R}/R_0$  d'un trou dans un film viscoélastique suspendu ( $\tau_r = 100 \tau_i$ ,  $h_0 E/|S| = 10$ ), contenant initialement des contraintes résiduelles  $\sigma_0 h_0/|S| = 0, 1/2, 1$ , and  $2$ .

ment en l'absence de contraintes résiduelles, de façon identique au rayon d'un trou dans un film newtonien. L'influence de la viscoélasticité est donc très peu visible. On peut toutefois remarquer que la vitesse d'ouverture augmente peu entre  $\tau_i$  et  $\tau_r$ , l'augmentation relative n'étant que de l'ordre de  $|S|/h_0E < 1$ .

En présence de contraintes résiduelles positives  $\sigma_0$ , la dynamique d'ouverture du trou est accélérée jusqu'à des temps de l'ordre de  $\tau_r$ . On remarque que la vitesse d'ouverture du trou est quasi-constante, voir légèrement décroissante entre les temps  $(1 + \nu)\tau_i \ln(\tau_r/\tau_i)$  et  $(\sigma_0 h_0/|S|)\tau_r$  dès que  $\sigma_0$  est de l'ordre de  $|S|/h_0$  (voir fig. 9.6).

Ces résultats sont en très bon accord avec les différentes observations expérimentales, en supposant que les films ont d'autant plus tendance à contenir des contraintes résiduelles qu'ils sont fins, que la masse moléculaire du polymère est grande, et que la température de recuit et de démouillage est basse. L'allure des courbes  $R(t)$  présentées fig. 9.5 est très proche des courbes publiées par Roth *et al.* [93] pour des films de PS suspendus (voir fig. 9.1). Les temps au bout desquels  $R(t)$  rejoint une loi exponentielle sont dans cet article de l'ordre de 1000s à 110°C pour une masse moléculaire de 700kg.mol<sup>-1</sup>. Damman *et al.* [24, 91] montrent, eux, des vitesses d'ouverture de trous, dans des films avec substrat, quasi-constantes jusqu'à des temps qui sont aussi de l'ordre de 1000s à 115°C pour une masse moléculaire de 110kg.mol<sup>-1</sup> (voir fig. 10.3). Des vitesses de démouillage constantes sont en accord avec nos résultats à partir du moment où l'évolution des trous est suivie sur des temps de l'ordre du temps de relaxation  $\tau_r$ .

Notons qu'on se retrouve ici encore confronté à des temps mesurés expérimentalement bien plus petits que les temps de relaxation qu'on attendrait à ces températures pour des chaînes polymères à l'équilibre en volume. Ces temps dépendent en plus faiblement de la masse moléculaire des polymères utilisés. On peut garder en tête l'idée évoquée au chapitre précédent de chaînes très peu enchevêtrées les unes avec les autres par rapport à des chaînes en volume.

L'étude que nous venons de présenter ne contient pas d'interactions entre le film et le substrat ; elle s'applique donc directement à des films suspendus, mais aussi

à des films déposés sur un substrat glissant, au moins dans les premières phases d'ouverture des trous. Nous étudions plus en détail l'influence de la friction lors de l'ouverture d'un trou dans la section qui suit.

#### 9.4 Influence de la friction : formation du bourrelet

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la friction n'avait pas d'influence sur la déstabilisation d'un film si la longueur d'onde de l'instabilité est petite par rapport à la longueur  $\Delta = \sqrt{h_0 b}$ . On peut donc s'attendre à ce que la friction n'ait pas non plus d'influence sur l'ouverture d'un trou tant que son rayon  $R$  reste faible par rapport à  $\Delta$ . La détermination de la limite de validité de la non-prise en compte de la friction peut être faite grâce à une étude énergétique, comme cela a été proposé par Brochard-Wyart *et al.* [13].

Lors de l'ouverture d'un film newtonien déposé sur un substrat solide très glissant ( $b \gg h_0$ ), la dynamique est limitée par la dissipation visqueuse dans le film et par la dissipation due à la friction à l'interface entre le film et le substrat. La comparaison de ces deux dissipations permet de déterminer le mécanisme dissipatif dominant. Si la dissipation interfaciale est négligeable, il est légitime de considérer que le trou s'ouvre comme dans un film suspendu. Par contre, si la dissipation interfaciale est dominante, la dynamique d'ouverture du film doit être largement modifiée par rapport à celle d'un film suspendu. Ce raisonnement est aussi valable pour un film viscoélastique, même si des contraintes élastiques s'ajoutent aux contraintes visqueuses.

Nous avons vu au début du chapitre que la dissipation visqueuse apparaissant lors de l'ouverture d'un trou dans un film Newtonien plat ( $v \sim 1/r$ ) est :

$$T\dot{S}_{visc} = 2\pi h_0 \int_R^\infty (\sigma_r \dot{e}_r + \sigma_\theta \dot{e}_\theta) r dr = 2\pi \eta h_0 \dot{R}^2 \quad (9.27)$$

Cette dissipation est due à la géométrie cylindrique de l'écoulement, qui impose des déformations radiales et orthoradiales qui sont maximums au bord du trou, et

qui décroissent sur la longueur caractéristique  $R$ . En comparaison, la dissipation due à une force de friction surfacique  $f_r = \zeta v_r$  pour le même champ de vitesse est :

$$T\dot{S}_{fric} = 2\pi \int_R^\infty \zeta v_r^2 r dr = 2\pi\zeta R^2 \dot{R}^2 \ln\left(\frac{L}{R}\right) \quad (9.28)$$

où  $L$  est la taille de l'échantillon supposée grande par rapport à  $R$ . Le rapport de ces deux dissipations fait directement apparaître la longueur  $\Delta = \sqrt{h_0\eta/\zeta} = \sqrt{h_0b}$ , au coefficient logarithmique près. Cela montre que la dissipation interfaciale est faible tant que le rayon du trou est petit par rapport  $\Delta$ . On peut donc négliger le rôle joué par la friction lors de l'ouverture d'un trou tant que son rayon est faible par rapport à  $\Delta$ . D'après l'analyse précédente, le rayon d'un trou atteint la valeur  $\Delta$  au bout du temps  $\tau_r(h_0E/|S|)Ln(\Delta/R_0^*)$  qui est grossièrement de l'ordre de  $\tau_r$ .

Au-delà du rayon  $\Delta$ , la friction aura pour effet de faire chuter le champ de vitesse sur la longueur caractéristique  $\Delta$ , plus courte que le rayon  $R$  du trou. Le film ne pourra donc pas rester plat, et va présenter un bourrelet naissant de largeur  $\Delta$ . Dans ces conditions, les déformations selon l'axe parallèle à la ligne de contact sont faibles ( $\sim 1/R$ ) par rapport aux déformations selon l'axe orthogonal ( $\sim 1/\Delta$ ). La dynamique d'ouverture du trou s'approche alors de la dynamique d'avancée d'une ligne de contact rectiligne.

Le démouillage d'un film dont la ligne triple est droite est l'objet du chapitre qui suit. Cette nouvelle étude permettra d'appréhender la dynamique d'ouverture d'un trou de rayon plus grand que  $\Delta$ . Cela permettra aussi de comprendre ce qui limite la dynamique lorsque le démouillage est initié d'un bord rectiligne. La friction du film sur le substrat jouera alors évidemment un rôle prépondérant. Nous montrerons aussi que les effets de la viscoélasticité y sont beaucoup plus visibles que lors des phases initiales de l'ouverture d'un trou.

## CHAPITRE 10

### FORMATION DU BOURRELET

Nous abordons ici le démouillage d'un film viscoélastique infini, initié à partir d'un bord droit. Il est d'abord important de noter qu'en l'absence de friction, seul l'inertie limite le démouillage d'un tel film, puisque la rétraction du film entraîne un épaissement infiniment faible. On montrera que la friction limite la vitesse de démouillage en réduisant la mobilité du film à une bande de largeur  $\Delta$  derrière la ligne de contact, ce qui entraîne la formation d'un bourrelet. Cette longueur  $\Delta = \sqrt{h_0\eta/\zeta}$ , dépend à la fois de la friction et de la viscosité du film. La rhéologie du film aura aussi une grande importance au cours du démouillage. Comme dans le chapitre précédent, nous commencerons par présenter les principales observations expérimentales concernant ce sujet. Puis nous aborderons les aspects théoriques dans le cas d'un film newtonien. Nous nous intéresserons particulièrement à la naissance du bourrelet qui accompagne l'avancée d'une ligne de contact. Nous étudierons ensuite les conséquences de la viscoélasticité et des contraintes résiduelles. Enfin, d'autres lois de friction que la loi linéaire en vitesse utilisée jusqu'ici seront proposées, et nous analyserons la façon dont la dynamique du démouillage s'en trouve modifiée.

#### 10.1 Observations expérimentales

Les principales expériences portant sur le démouillage à partir d'une ligne de contact rectiligne ont été effectuées par Damman, Reiter *et al.* [24,91], sur des films de polystyrène ( $M_w = 110$  à  $5000\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) d'épaisseur  $h_0$  allant de 40 à 100nm. Ces films sont chaque fois déposés sur un substrat silicium recouvert d'une couche de PDMS. Le démouillage est initié d'un bord rectiligne en cassant les échantillons en deux (voir fig. 10.1).

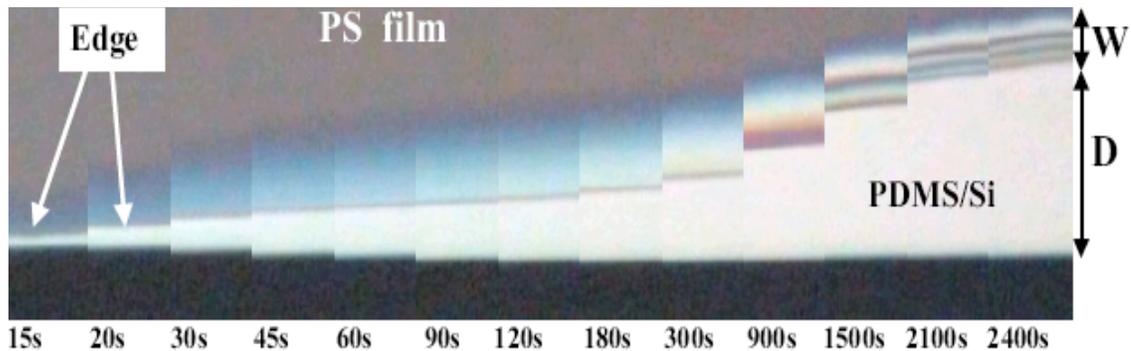


FIG. 10.1 – Vues du dessus d’une section d’un film de PS (PS  $Mw = 110\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $h_0 = 69\text{nm}$ ,  $T = 125^\circ\text{C}$ ) démouillant d’un substrat silicium recouvert d’une couche de PDMS (Damman *et al.* [24]).

Ces expériences montrent que les films démouillent en formant un bourrelet très asymétrique que l’on compare à une falaise : le front du film, dont la hauteur augmente au cours du démouillage, est presque vertical, tandis que l’arrière du bourrelet est en pente douce (voir fig. 10.2). Cette forme de bourrelet avait été observée dès 2001 [86] au bord de trous de grand rayon (plus grand que la largeur du bourrelet).

Les vitesses initiales de démouillage  $V_i$  associées à la formation de ce bourrelet sont extrêmement grandes : de deux à trois ordres de grandeur plus grandes que la vitesse d’ouverture de trous (une dizaine de secondes après le début du démouillage). Ces vitesses de démouillage  $V(t)$  déclinent ensuite très fortement au cours du temps, proportionnellement à  $1/t$ , jusqu’à des temps  $t^*$  de l’ordre du millier de secondes à  $125^\circ\text{C}$  pour une masse  $Mw = 110\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La distance démouillée  $L$  augmente alors logarithmiquement avec le temps. Notons que ces temps  $t^*$  sont courts par rapport au temps de reptation des chaînes en volume, et ont une faible dépendance en la masse moléculaire du polymère, tout comme les temps caractéristiques évoqués aux chapitres précédents. Après le temps  $t^*$ , la décroissance de la vitesse du front de démouillage ralentit progressivement, et la distance démouillée augmente presque linéairement (voir fig. 10.3).

Pendant l’avancée de la ligne de contact, la largeur  $W$  du bourrelet augment pro-

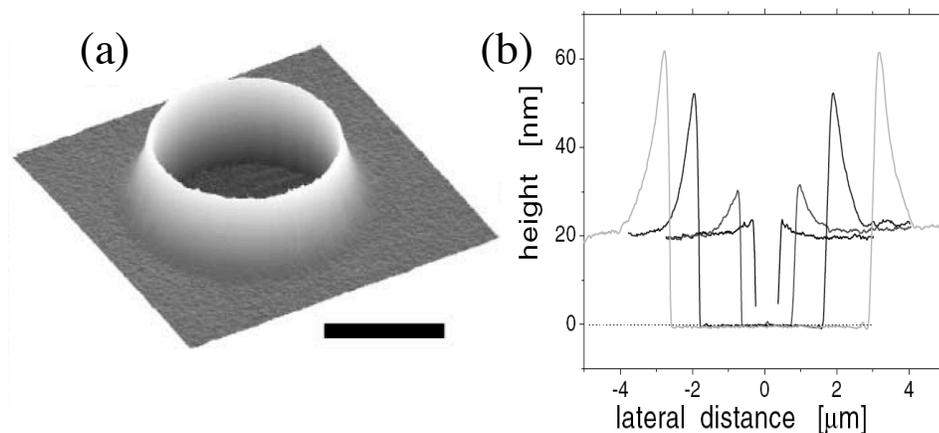


FIG. 10.2 – Naissance d’un bourrelet lors de l’ouverture d’un trou dans un film de PS d’épaisseur 24nm. (a) Image AFM (b) Coupes du bourrelet après 1, 5, 40, et 80min de démouillage à 120°C (Reiter *et al.* [86]).

proportionnellement à la distance démouillée  $L$  jusqu’au temps  $t^*$ . Ensuite la largeur du bourrelet diminue logarithmiquement alors que la distance démouillée continue d’augmenter. La largeur du bourrelet passe donc par un maximum  $W_m$ . Cette observation est plutôt inhabituelle puisqu’elle implique que le bourrelet devient de plus en plus raide.

Ces caractéristiques du démouillage sont aussi présentées dans [89] (voir fig. 10.4 et 10.5), où les effets du vieillissement des films en dessous de  $T_g$  sont en plus étudiés : ces expériences montrent que la vitesse initiale de démouillage  $V_i$  décroît avec avec le temps de vieillissement, sans que la loi  $V(t) \sim 1/t$  soit modifiée. La largeur maximum  $W_m$  du bourrelet décroît elle aussi avec le temps de vieillissement, pour finalement disparaître sur les échantillons suffisamment vieux. Le temps  $t^*$  n’est pas modifié par le vieillissement. Le temps caractéristique de vieillissement des films sont les mêmes que ceux présentés à propos de la formation des trous au chapitre 8 : quelques centaines d’heures à 50°C, et quelques centaines de jours à 30°C.

Notons qu’aux temps longs par rapport à  $t^*$  (en général pas présentés dans les articles que nous avons cités), le bourrelet s’arrondit, et la vitesse de démouillage

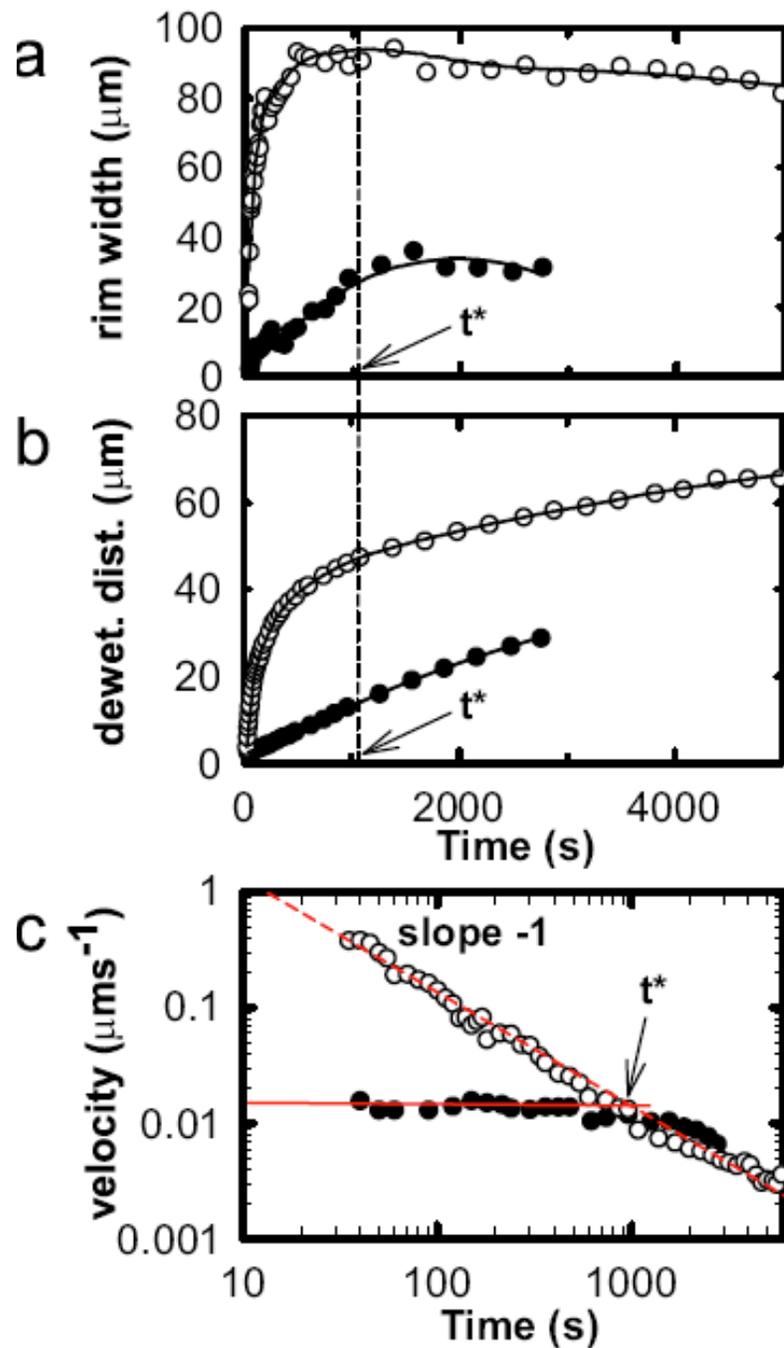


FIG. 10.3 – Evolution de (a) la largeur du bourrelet,  $W$ , (b) la distance démouillée,  $R$  pour le trou, et  $L$  pour le front rectiligne, et, (c) la vitesse de démouillage,  $V$ , en fonction du temps, mesurés simultanément sur un même film de PS ( $Mw = 110\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $h_0 = 69\text{nm}$ ,  $T = 115^\circ\text{C}$ ). Les ronds creux et pleins réfèrent à l'avancée d'un front rectiligne et à l'ouverture d'un trou respectivement. La ligne pointillée dans le graphique logarithmique de  $V$  correspond à une pente  $-1$  (Damman *et al.* [24]).

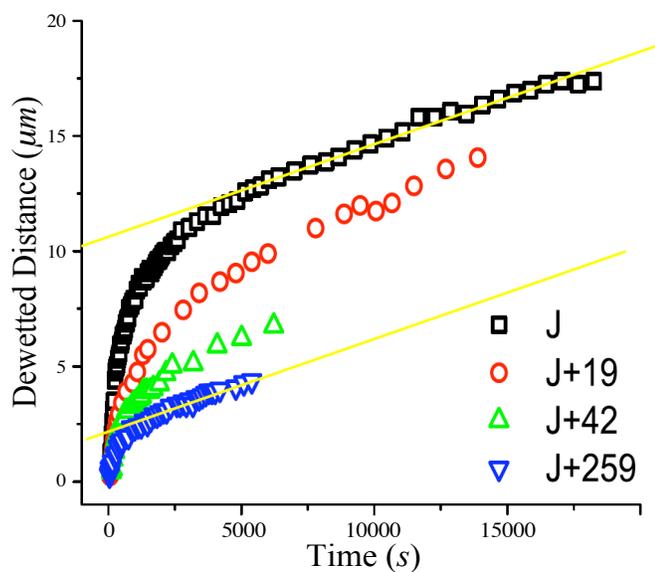


FIG. 10.4 – Distance démouillée  $L$  (front rectiligne) en fonction du temps pour des films ( $h_0 = 57\text{nm}$ ,  $M_w = 233\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 125^\circ\text{C}$ ) vieillis à température ambiante pendant les nombres de jours indiqués sur la figure.

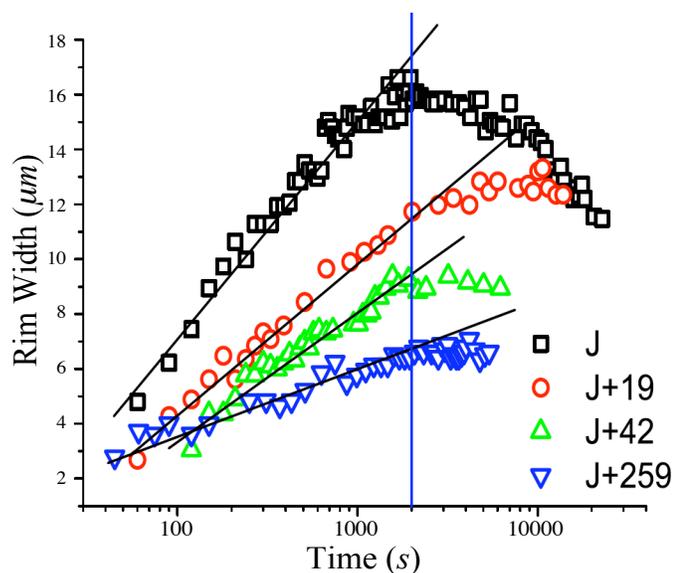


FIG. 10.5 – Largeur du bourrelet  $W$  (front rectiligne) en fonction du temps pour des films ( $h_0 = 57\text{nm}$ ,  $M_w = 233\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 125^\circ\text{C}$ ) vieillis à température ambiante pendant les nombres de jours indiqués sur la figure.  $W$  est défini comme la distance entre le bord du film et la position où  $h - h_0 = 10\text{nm}$ .

décroît proportionnellement à  $t^{-\frac{1}{3}}$ . Le bourrelet est alors dit "mature" [24, 83, 90, 102]. Cela est du à l'action de la tension de surface  $\gamma$  du liquide qui arrondie progressivement le bord de la falaise. La tension de surface  $\gamma$  joue donc un rôle mineur tant que le bourrelet est asymétrique (contrairement au paramètre d'étalement  $S$  qui pousse le bord du film). Nous nous intéresserons tout particulièrement dans la suite à la naissance du bourrelet asymétrique ; nous négligerons donc la tension de surface. Nous verrons a posteriori jusqu'à quel point du démouillage il est légitime de la négliger.

Notre but est ici de comprendre quelle partie des observations expérimentales est due à la friction du substrat, et quelle partie est due à la viscoélasticité. Comme aux chapitres précédents, on s'attend à ce que l'évolution des caractéristiques du démouillage avec le vieillissement soit lié à la lente relaxation de contraintes résiduelles en dessous de  $T_g$ . Nous commencerons simplement, dans la section qui suit, par une description théorique du démouillage d'un film newtonien sur un substrat fortement glissant, description qui a été largement initiée par Brochard-Wyart *et al.* [13].

## 10.2 Film newtonien

Nous analysons ici le démouillage d'un film newtonien, de viscosité  $\eta$ , à partir d'un bord droit, dans des conditions où la longueur de glissement  $b$  est grande par rapport à l'épaisseur  $h_0$  du film. Nous commencerons par une approche mécanique analytique qui nous permettra de résoudre la morphologie du bourrelet et la dynamique du démouillage aux temps courts. L'approche énergétique développée par Brochard-Wyart *et al.* [13] sera ensuite revue, et nous montrerons qu'elle permet de déterminer de façon approchée l'évolution de la vitesse de démouillage au cours du temps. Enfin, nous proposerons une approche numérique dont les résultats confirment ceux des deux premières approches. Nous nous limitons dans cette section, ainsi que dans le reste du chapitre, à la naissance d'un bourrelet asymétrique. Nous négligerons la tension dont l'effet principal est d'arrondir le bourrelet. Les

limites de cette approximation seront évaluées à la fin.

### 10.2.1 Approche analytique

Le problème est invariant selon la direction parallèle à la ligne de contact, ce qui nous permet de nous ramener à un problème à deux dimensions dans le plan  $xOz$ . Le film est initialement plat, d'épaisseur  $h_0$ , et s'étend dans le demi-espace  $x > 0$ , le bord du film étant vertical. A  $t = 0$  la force capillaire  $|S|$  pousse le bord du film vers les  $x$  positifs. On note  $v_x$  et  $v_z$  les vitesses horizontale et verticale du liquide dans le film.

La force de friction au sol  $\zeta v_x$  par unité de surface fixe l'ordre de grandeur du taux de cisaillement  $\partial_z v_x \sim v_x/b$ , où  $b = \eta/\zeta$  est très grande par rapport à l'épaisseur  $h_0$  du film. On peut donc négliger les variations de  $v_x(x, t)$  selon la coordonnée  $z$ , ce qui revient à considérer que l'écoulement du film est un écoulement bouchon. L'incompressibilité du liquide impose la relation

$$\partial_x v_x + \partial_z v_z = 0 \quad (10.1)$$

On en déduit que les dérivées  $\partial_x v_x$  et  $\partial_z v_z = -\partial_x v_x$  ne dépendent pas de  $z$ . L'équation de Navier-Stokes en régime non-inertiel projetée sur l'axe  $Oz$  s'écrit  $\eta \partial_{zz} v_z - \partial_z P = 0$  sur toute l'épaisseur du film, où  $P$  est la pression dans le film. On en déduit que la pression  $P(x, t)$  ne dépend pas non plus de la coordonnée verticale  $z$ . Les contraintes normales horizontale  $\sigma_x(x, t) = \eta \partial_x v_x - P$  et verticale  $\sigma_z(x, t) = \eta \partial_z v_z - P$  sont donc indépendantes de  $z$ . Nous négligeons la pression de Laplace liée à la tension de surface, et choisissons une pression extérieure nulle. Aucune force ne s'applique donc à la surface du film, ce qui impose que la contrainte  $\sigma_z$  soit nulle à la surface (dans la limite des faibles pentes  $\partial_x h$  valable pour  $h_0 \ll b$ ) et dans tout le film. Nous obtenons ainsi l'expression  $P = -\eta \partial_x v$  de la pression dans le film. On montre ainsi que la contrainte normale horizontale s'écrit :

$$\sigma_x = 2\eta \partial_x v_x \quad (10.2)$$

En l'absence de pression de laplace, la force de friction  $f = \zeta v_x$  exercée par le substrat est la seule force extérieure exercée sur le film en dehors du front. La projection sur l'axe  $Ox$  de l'équation de Navier-Stokes intégrée sur l'épaisseur du film s'écrit alors

$$\zeta v_x = \partial_x (h\sigma_x) \quad (10.3)$$

soit

$$\zeta v_x = 2\eta \partial_x (h \partial_x v_x) \quad (10.4)$$

Cette équation peut être facilement résolue aux temps courts où l'épaisseur  $h(x, t)$  reste proche de  $h_0$ . On obtient alors une décroissance exponentielle du champ de vitesse dans le film sur la distance  $\Delta = \sqrt{h_0 \eta / \zeta} = \sqrt{h_0 b}$  :

$$v(x, t) = V \exp\left(-\frac{x-L}{\sqrt{2}\Delta}\right) \quad (10.5)$$

où  $L(t)$  est la position du front du film, et  $V$  est sa vitesse. Cette dernière est obtenue grâce à la condition limite

$$\frac{|S|}{H} = -\sigma_x(L) \quad (10.6)$$

soit

$$\frac{|S|}{H} = -2\eta \partial_x v_x(L) \quad (10.7)$$

où  $H(t)$  est la hauteur front du film. Aux temps courts, la vitesse de démouillage est donc

$$V = \frac{|S|}{\sqrt{2\zeta\eta h_0}} = \frac{\Delta}{\sqrt{2}\tau} \quad (10.8)$$

où le temps  $\tau = \eta h_0 / |S|$  est celui défini au chapitre précédent. Notons que l'approximation de lubrification n'est pas applicable ici puisque la dérivée seconde de la vitesse horizontale  $\partial_{zz} v_x \sim V/b^2$  par rapport à  $z$  est très faible par rapport à la dérivée  $\partial_{xx} v_x \sim V/\Delta^2 = V/(h_0 b)$  selon  $x$ .

Nous pouvons déterminer la forme du bourrelet à partir du champ de vitesse (10.5), de la condition limite (10.7) et de la relation d'incompressibilité intégrée

sur l'épaisseur du film, qui s'écrit :

$$\frac{Dh}{Dt} = \frac{\partial h}{\partial t} + v \frac{\partial h}{\partial x} = -h \partial_x v_x \quad (10.9)$$

On déduit des relations (10.7) et (10.9) que la hauteur du bourrelet croît linéairement avec le temps :

$$H(t) = h_0 \left( 1 + \frac{t}{2\tau} \right) \quad (10.10)$$

Puis on déduit de (10.5) et (10.9) qu'aux temps courts le profil du bourrelet est une exponentielle décroissante :

$$h(x, t) = h_0 \left( 1 + \frac{t}{2\tau} \exp \left( -\frac{x-L}{\sqrt{2}\Delta} \right) \right) \quad (10.11)$$

En l'absence de tension de surface, le fait que la friction fasse chuter la vitesse du film sur la distance  $\Delta$  est donc responsable de la formation d'un bourrelet asymétrique. Une telle forme de bourrelet a été observée par Reiter [86] en imagerie AFM.

Notons que cette analyse mécanique nous permet d'obtenir la vitesse initiale de démouillage  $V$ , ainsi que le champ de vitesse et la morphologie du bourrelet naissant, aux temps courts par rapport à  $\tau$ . Mais elle ne permet pas de déterminer l'évolution de la vitesse de démouillage aux temps plus longs. Dans la section qui suit, nous étudions l'aspect énergétique de ce problème. Nous verrons que cette approche permet une évaluation approchée de l'évolution de la vitesse de démouillage avec le temps.

### 10.2.2 Bilan énergétique

Le dynamique de formation du bourrelet doit satisfaire l'équilibre entre la puissance fournie par les forces capillaires par unité de ligne :

$$\Pi = |S|V \quad (10.12)$$

et les dissipation interfaciales et volumiques dues respectivement à la friction sur le substrat et aux gradients de vitesse dans le film. En utilisant le champ de vitesse (10.5), on obtient la dissipation interfaciale

$$T\dot{S}_{surf} = \zeta \int_L^\infty v_x^2 dx = \frac{1}{\sqrt{2}} \zeta \Delta V^2 \quad (10.13)$$

La dissipation volumique est liée aux contraintes normales verticales et horizontales, ainsi qu'aux contraintes de cisaillement. Les contraintes normales sont de l'ordre de  $\eta \partial_x v_x \sim \eta V / \Delta$ , tandis que les contraintes de cisaillement sont de l'ordre de  $\eta \partial_z v_x \sim \eta V / b$ . On peut donc négliger le cisaillement dans le calcul de la dissipation visqueuse :

$$T\dot{S}_{visc} = \eta \int_L^\infty h ((\partial_x v_x)^2 + (\partial_z v_z)^2) dx = \frac{1}{\sqrt{2}} \zeta \Delta V^2 \quad (10.14)$$

On déduit alors directement du bilan énergétique  $\Pi = T\dot{S}_{surf} + T\dot{S}_{visc}$  l'expression (10.8) de la vitesse initiale  $V$ .

Qu'en est il maintenant de l'évolution de cette vitesse au cours du temps ? Les dissipations calculées ici peuvent être évaluées en loi d'échelle : la dissipation interfaciale est de l'ordre de

$$T\dot{S}_{surf} \simeq \zeta W V^2 \quad (10.15)$$

où  $W$  est la largeur du bourrelet. Puis, l'équation (10.4) permet d'établir la relation  $(\partial_x v_x)^2 \sim \zeta v^2 / \eta h^1$ . On peut alors évaluer la dissipation visqueuse, en utilisant le fait que  $\eta h (\partial_z v_z)^2 = \eta h (\partial_x v_x)^2 \simeq \zeta v^2$  :

$$T\dot{S}_{visc} \simeq \zeta W V^2 \quad (10.16)$$

La largeur  $W$  peut être évaluée grâce à la conservation du volume et à l'expression

---

<sup>1</sup>Notons que l'évaluation de la dissipation visqueuse par une approche en lois d'échelle n'a ici rien d'immédiat : l'expression la plus simple que l'on pourrait donner pour le gradient de vitesse est  $\partial_x v_x \simeq V/W$ , ce qui donnerait une expression de la dissipation visqueuse,  $T\dot{S}_{visc} \simeq \eta (H/W) V^2$ , surestimée.

(10.10) de la hauteur du bourrelet, valable quelque soit le temps  $t$  :

$$W(t) \simeq \frac{h_0 L(t)}{H(t) - h_0} = \frac{2\tau}{t} L(t) \quad (10.17)$$

Le bilan énergétique s'écrit alors de façon approchée

$$|S|V \simeq \zeta \frac{h_0}{H - h_0} LV^2 \quad (10.18)$$

soit

$$|S|V \simeq \zeta \frac{2\tau}{t} LV^2 \quad (10.19)$$

On déduit ainsi que la vitesse de démouillage, donnée par l'expression (10.8), reste à peu près constante même aux temps longs par rapport à  $\tau$ , et que la distance démouillée évolue à peu près linéairement dans le temps

$$L(t) \simeq \frac{t}{2\tau} \Delta \quad (10.20)$$

Ainsi la largeur  $W$  du bourrelet reste à peu près égale à  $\Delta$  au cours du temps.

Ces résultats ont été obtenus par Brochard-Wyart *et al.* [13], qui avaient alors conjecturé que la dissipation visqueuse était négligeable par rapport à la friction. On montre ici que les dissipations visqueuses et interfaciales sont en fait du même ordre de grandeur lors de la formation du bourrelet.

Ces résultats obtenus analytiquement étant des résultats approchés, il est intéressant de les confronter à ceux que l'on peut obtenir avec des méthodes numériques.

### 10.2.3 Approche numérique

Les équations (10.4) et (10.9) décrivant l'écoulement ont été intégrées numériquement avec les conditions limites (10.7) en bord de film et  $v_x = 0$  à la fin de l'échantillon. Les échantillons sont pris de taille finie, grande par rapport à  $\Delta$ . Cette résolution numérique permet d'obtenir le profil  $h(x, t)$  du bourrelet, ainsi que le champ de vitesse  $v_x(x, t)$  (voir fig. 10.6 et 10.7), dont on déduit  $H(t)$ ,  $L(t)$ ,

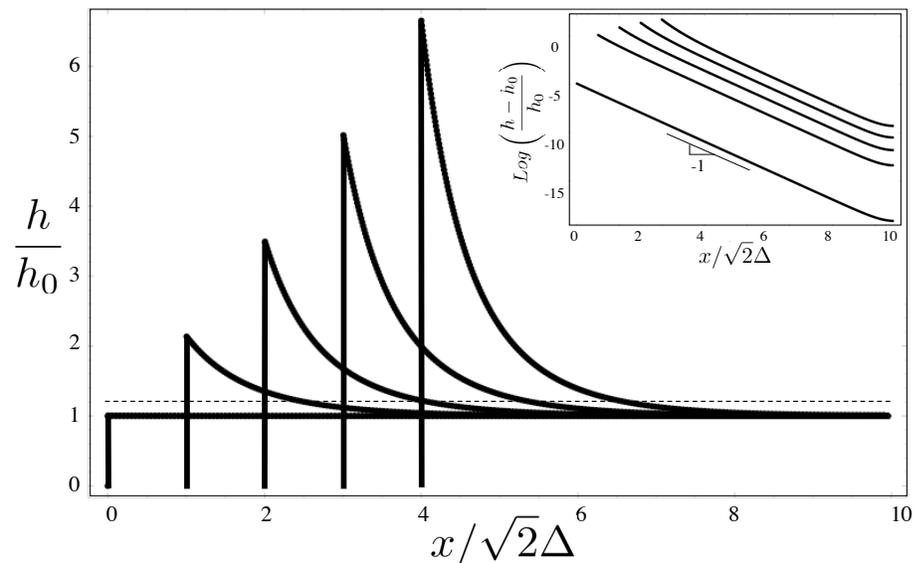


FIG. 10.6 – Détermination numérique du profil d'un film newtonien qui démouille sur un substrat glissant, à différents temps. Les différents profils sont séparés par le même intervalle de temps  $\Delta/V$ . L'insert représente le logarithme du profil  $(h - h_0)/h_0$  aux mêmes temps.

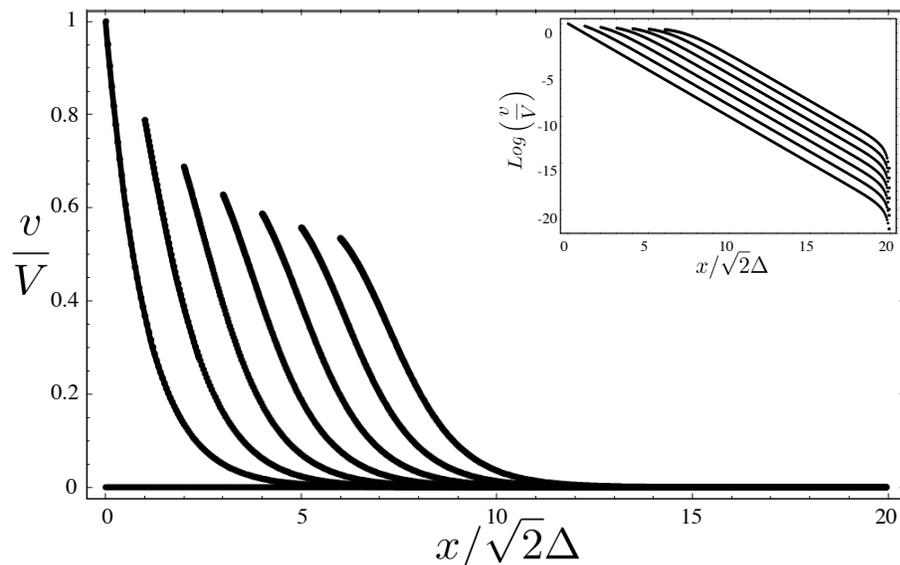


FIG. 10.7 – Détermination numérique du champ de vitesse horizontale dans un film newtonien qui démouille sur un substrat glissant, à différents temps. Les différentes courbes sont séparées par le même intervalle de temps  $\Delta/V$ . L'insert représente le logarithme du champ  $v/V$  aux mêmes temps.

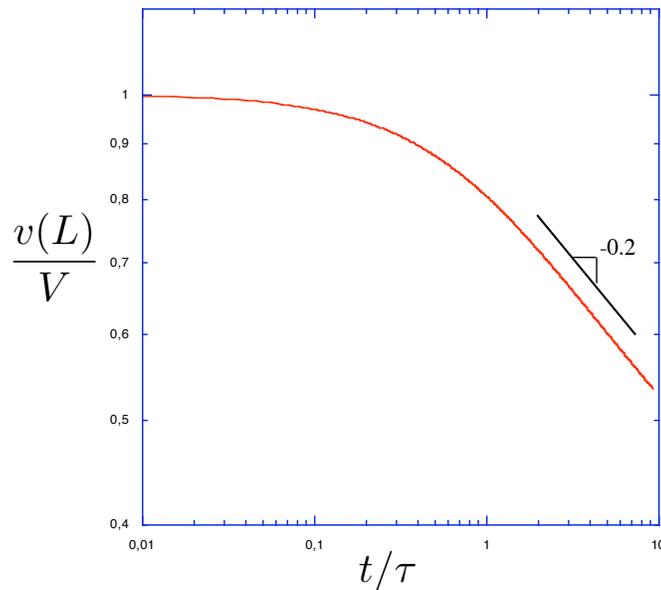


FIG. 10.8 – Calcul numérique de l'évolution de la vitesse de démoillage  $v(L)/V$  en fonction du temps  $t/\tau$  pour un film newtonien. La ligne droite représente la pente  $t^{-0.2}$ .

$V(t)$  et  $W(t)$  (voir fig. 10.8 et 10.9). Notons que la largeur  $W$  du bourrelet est définie comme la distance entre le bord du film et le point où l'épaisseur  $h(x, t)$  dépasse de  $1/5$  l'épaisseur initiale  $h_0$ . En utilisant l'équation (10.11), on peut la relier à la longueur  $\Delta$  par la relation  $W = \sqrt{2}\Delta \ln(5t/\tau)$ .

Les résultats numériques confirment que le champ de vitesse et l'épaisseur du bourrelet diminuent exponentiellement sur la distance caractéristique  $\Delta$ , même pour des temps plus grands que  $\tau$  et  $H(t) \gg h_0$ . Ils confirment aussi que la vitesse de démoillage  $V$  reste à peu près constante au cours du temps; une très faible décroissance, proportionnelle à  $t^{-0.2}$ , est toutefois constatée. On vérifie aussi que la hauteur du bourrelet augmente linéairement dans le temps.

Les expériences montrent pourtant que la vitesse de démoillage ne reste pas constante lors de la formation du bourrelet, mais décroît fortement, proportionnellement à  $1/t$ . On s'attend à ce que la caractéristique non-newtonien des films de polystyrène utilisés, en particulier leur viscoélasticité, soit responsable de cette

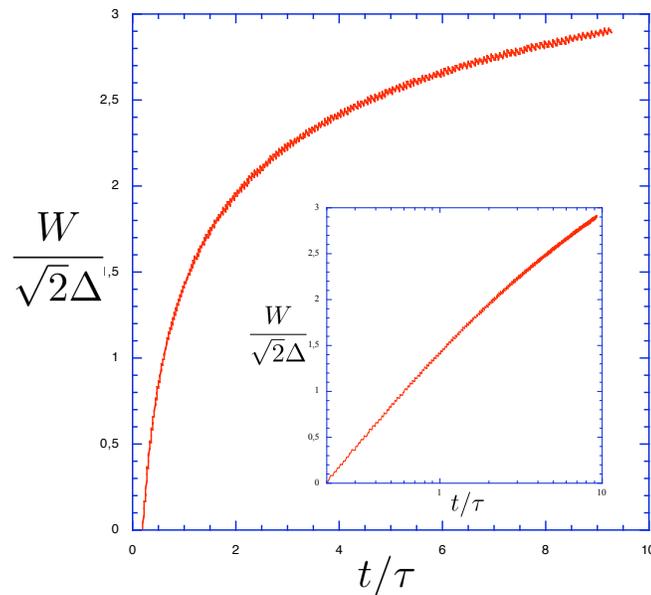


FIG. 10.9 – Calcul numérique de l'évolution de la largeur du bourrelet  $W/\Delta$  en fonction du temps  $t/\tau$  pour un film newtonien. L'insert représente la même courbe en échelles linéaire-logarithmique.

différence.

L'avantage de cette résolution numérique est qu'elle peut être appliquée pour des liquides complexes. Elle nous permettra ainsi dans la prochaine section de vérifier à nouveau des résultats obtenus avec des méthodes analytiques approchées. Avant cela, nous voudrions revenir sur les effets de la tension de surface que nous avons négligés jusqu'ici. Nous évaluons dans la sous-section qui suit les limites de validité de cette approximation.

#### 10.2.4 Effets de la tension de surface

La tension de surface a pour effet d'arrondir le bourrelet. Nous considérons que le bord du film est initialement vertical et de hauteur  $h_0$ . Cette morphologie est loin de la morphologie imposée par l'équilibre local des tensions de surfaces : à l'équilibre le bord du film forme avec le substrat un angle  $\theta$  donné par la relation de Young  $\cos \theta = 1 + S/\gamma$  [32], que l'on peut approximer par  $\theta^2 \simeq 2|S|/\gamma$  aux petits

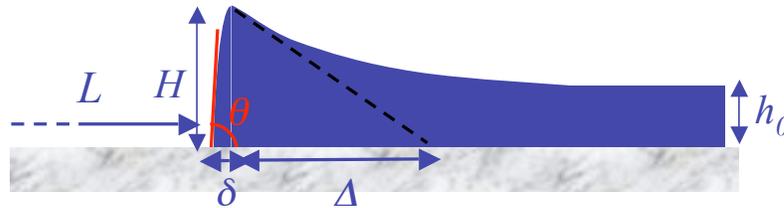


FIG. 10.10 – Schéma du bord du film arrondi par le tension de surface.

angles. Le bord du film est alors arrondi sur la distance  $\delta \simeq 2h_0/\theta$  à partir de la ligne de contact (voir fig. 10.10). Par une étude de lois d'échelle, on peut évaluer le temps que met la tension de surface pour arrondir les coins d'un carré de coté  $d$  à  $t \simeq \eta d/\gamma$ . Le temps caractéristique que met la tension de surface pour arrondir le bord du film initialement vertical et de hauteur  $h_0$ , et pour imposer l'angle de contact  $\theta$ , est donc  $2\eta h_0/\theta\gamma \simeq \theta h_0\eta/|S|$ . Pour les angles  $\theta$  petits, ce temps est court par rapport au temps caractéristique  $\tau = \eta h_0/|S|$  de formation du bourrelet. On peut donc considérer que le bourrelet de largeur  $\Delta$  qui se forme est précédé d'une pré-section cylindrique de largeur  $\delta(t) \simeq H(t)/\theta$ . Le bourrelet est finalement très asymétrique à condition que  $\delta \ll \Delta$ , soit, que  $H(t) \ll \theta\Delta$ . Cela correspond à des distances démouillées  $L(t) \ll \theta b$ , et à des temps courts par rapport au temps  $\theta(\Delta/h_0)\tau = \theta\Delta\eta/|S|$ .

Notons que le régime où le bourrelet est asymétrique ne peut exister que si  $h_0 < \theta\Delta$ , soit  $h_0 < \theta^2 b$ , ce qui explique qu'il ne soit pas toujours observé. Cette condition est respectée dans les expériences présentées plus tôt, où  $\theta \simeq 0.5\text{rad}$  et  $h_0/b$  est de l'ordre de  $10^{-4}$ . Si la condition  $\theta > \sqrt{h_0/b}$  est respectée, la durée  $\theta(\Delta/h_0)\tau$  du régime de formation du bourrelet est grande par rapport au temps caractéristique  $\tau = \eta h_0/|S|$ , et la hauteur  $H$  du bourrelet a le temps de croître jusqu'à des valeurs bien plus grande que  $h_0$ .

Lorsque  $L \geq \theta b$ , la friction de la pré-section cylindrique sur le substrat est plus importante que celle du reste du film. On note que la pression de Laplace due à la courbure de l'exponentielle décroissante devient alors du même ordre de grandeur

que la pression capillaire  $|S|/H$ , qui est la pression de Laplace dans la pré-section cylindrique. On entre alors dans le régime de "bourelet mature" initialement décrit par Brochard-Wyart *et al.* [13] : le bourrelet est presque entièrement cylindrique et symétrique, et sa largeur est simplement fixée par la conservation du volume,  $W \simeq \sqrt{h_0 L/\theta}$ . Dans ce régime de démouillage la dissipation visqueuse, restée de l'ordre de  $T\dot{S}_{visc} \simeq \zeta \Delta V^2$ , localisée dans la partie exponentielle qui succède au bourrelet<sup>2</sup>, est négligeable par rapport à la dissipation  $T\dot{S}_{surf} \simeq \zeta W V^2$  due à la friction. Le bilan énergétique donne alors une décroissance de la vitesse de démouillage proportionnelle à  $t^{-\frac{1}{3}}$ , en accord avec les observation expérimentales [13, 41, 54, 82, 83, 90, 102].

Nous nous limiterons dans la suite à l'étude de la formation du bourrelet, en supposant que  $h_0 < \theta^2 b$ , et négligerons la tension de surface.

### 10.3 Film viscoélastique

Nous nous intéressons maintenant aux conséquences de la viscoélasticité sur la formation du bourrelet, dans la géométrie de démouillage de la section précédente. Nous décrivons la rhéologie du liquide en utilisant le modèle de viscoélasticité linéaire présenté au chapitre précédent. Pour mémoire, l'équation constitutive à une dimension ( $\sigma_z = 0$ ) s'écrit :

$$\sigma + \tau_r \dot{\sigma} = \tau_r E(\dot{\epsilon} + \tau_i \ddot{\epsilon}) \quad (10.21)$$

---

<sup>2</sup>On suppose ici que le gradient de vitesse est localisé dans la section du bourrelet de largeur  $\Delta$  dans laquelle la vitesse décroît exponentiellement, et que la partie arrondie du bourrelet avance d'un bloque. Une autre possibilité serait un gradient de vitesse homogène dans tout le bourrelet,  $\partial_x v_x \simeq V/W$ , ce qui conduit à la dissipation visqueuse  $T\dot{S}_{visc} \simeq \eta \theta W^2 (V/W)^2 = \theta \eta V^2$ . La dissipation est supérieure à celle que l'on propose dans le texte si  $h_0 < \theta^2 b$ , et domine par rapport à  $T\dot{S}_{surf}$  si  $W < \theta b$ , soit  $b > W/\theta$  (très fort glissement). Cette possibilité semble être écartée par les vérifications expérimentales et numériques qui montrent que la dissipation visqueuse est toujours négligeable pour les forts glissements, car elles donnent une décroissance de la vitesse en  $t^{-\frac{1}{3}}$ .

où  $E$  est le module élastique, lié aux enchevêtrements, et  $\tau_r$  est le temps de relaxation des contraintes élastiques, lié aux désenchevêtrements. Le produit  $\eta = \tau_r E$  est alors la viscosité du liquide à fréquence de sollicitation nulle. La viscosité  $\eta_i = \tau_i E$  est liée au frottement monomère-monomère qui se produit lors de toute déformation. Le temps  $\tau_i$  est ainsi le temps que met le matériau pour atteindre la déformation d'équilibre après qu'une contrainte ait été appliquée. La viscosité  $\eta_i$  est très faible par rapport à la viscosité  $\eta_r$ , ce temps est donc très court par rapport au temps de relaxation  $\tau_r$ . Nous montrons ici que l'élasticité temporaire d'un tel liquide modifie la dynamique du démouillage. Elle permet en plus le stockage des contraintes résiduelles qui ont elles aussi des conséquences sur le démouillage.

### 10.3.1 Régimes de vitesse

Notre but est ici de faire ressortir les lois d'échelle qui caractérisent le démouillage d'un tel liquide viscoélastique ; cette tâche est rendue possible par la très grande différence entre les deux temps caractéristiques  $\tau_i$  et  $\tau_r$  (typiquement, plusieurs ordres de grandeur les séparent). Après l'application d'une contrainte, le comportement de ce liquide viscoélastique peut schématiquement être séparé en trois phases (cette description est encore un peu plus simplifiée que celle proposée au chapitre précédent) :

- Aux temps plus courts que  $\tau_i$  le matériau se comporte comme un liquide newtonien de viscosité  $\eta_i$  faible, car les enchevêtrements ne se sont pas encore fait sentir.

- Aux temps compris entre  $\tau_i$  et  $\tau_r$  le matériau se comporte comme un solide élastique de module  $E$ , car les contraintes dues à la viscosité  $\eta_i$  sont faibles par rapport aux contraintes élastiques, et parce que la relaxation des contraintes élastiques n'a pas eu le temps d'opérer. Dans ce régime on peut définir la viscosité effective  $\eta_{eff} = Et$  [31].

- Aux temps longs par rapport au temps de relaxation  $\tau_r$ , la relaxation des contraintes élastiques donne au matériau le comportement d'un liquide newtonien de grande viscosité  $\eta$ .

On s'attend naturellement à ce que ces trois régimes se retrouvent au cours du démouillage : aux temps courts par rapport à  $\tau_i$ , l'avancée du front de démouillage se fait à la vitesse constante :

$$V_i = \frac{|S|}{\sqrt{2\zeta\eta_i h_0}} \quad (10.22)$$

et s'accompagne de la naissance d'un bourrelet asymétrique de largeur  $\Delta_i = \sqrt{h_0\eta_i/\zeta}$ . Aux temps longs par rapport au temps de relaxation  $\tau_r$ , la vitesse de démouillage se stabilise autour de la vitesse  $V = |S|/\sqrt{2\zeta\eta h_0} = V_i\sqrt{\eta_i/\eta} \ll V_i$ , et la largeur du bourrelet, toujours asymétrique, est de l'ordre de  $\Delta = \sqrt{h_0\eta/\zeta} = \Delta_i\sqrt{\eta/\eta_i} \gg \Delta_i$ . Entre ces deux régimes, le comportement élastique du film conduit donc à une forte diminution de la vitesse de démouillage. La relation  $V/V_i = \sqrt{\tau_i/\tau_r}$  nous conduit simplement à proposer la loi

$$V(t) \simeq V \left( \frac{t}{\tau_r} \right)^{-1/2} = \frac{|S|}{\sqrt{2\zeta E h_0 t}} \quad (10.23)$$

valable entre les temps  $\tau_i$  et  $\tau_r$ . Cette loi d'échelle peut aussi être établie en utilisant la viscosité effective  $\eta_{eff} = Et$  dans l'expression (10.8) (cette dernière méthode nous a été proposée par de Gennes).

On peut comprendre cette décroissance de la vitesse de démouillage grâce au bilan énergétique (10.18), en supposant que la dissipation visqueuse et la variation de l'énergie élastique du film sont plus petites ou égales à la dissipation due à la friction. Il nous suffit pour cela de déterminer l'évolution de la hauteur  $H(t)$  du bourrelet au cours du temps, dont l'équation différentielle déduite de (10.6), (10.9) et (10.21) s'écrit :

$$\frac{|S|}{H} + \tau_r \frac{d}{dt} \left( \frac{|S|}{H} \right) = \tau_r E \left( \frac{\dot{H}}{H} + \tau_i \frac{d}{dt} \left( \frac{\dot{H}}{H} \right) \right) \quad (10.24)$$

La résolution de cette équation donne une croissance linéaire de  $H(t)$  à la vitesse  $|S|/\eta_i$  aux temps courts où la rhéologie est quasi-newtonienne. Autour du temps  $\tau_i$ , la hauteur atteint la valeur  $H_0 \simeq h_0 + |S|/E$  (dans la limite  $|S| < h_0 E$ , plus

généralement, l'expression de  $H_0$  est donnée par la relation  $(H_0/h_0) \ln(H_0/h_0) = |S|/(h_0G)$ . L'élasticité du matériau se fait alors sentir et ralentit considérablement la croissance de  $H$ , dont le taux se fixe autour de  $|S|/\eta : H_0 \simeq h_0 + |S|(1 + t/\tau_r)/E$ . La hauteur du bourrelet est ainsi approximativement constante pendant le régime élastique, entre les temps  $\tau_i$  et  $\tau_r$ . La conservation du volume impose alors à la largeur  $W(t)$  du bourrelet d'augmenter proportionnellement à la distance démouillée  $L(t)$  :

$$W \simeq \frac{Eh_0}{|S|} L \quad (10.25)$$

On peut ainsi réécrire le bilan énergétique (10.18) sous la forme

$$|S|V \simeq \zeta \frac{Eh_0}{|S|} LV^2 \quad (10.26)$$

ce qui donne directement la loi de vitesse (10.23). La décroissance de la vitesse de démouillage dans le régime élastique est donc due, comme pour le bourrelet mature, à un élargissement du bourrelet. Le taux de croissance de la largeur du bourrelet est ici maximum, car la hauteur du bourrelet est constante. La dynamique étant dominée par la friction, cette croissance maximale de  $W$  s'accompagne d'une décroissance maximale de la vitesse de démouillage. Ainsi, une décroissance de la vitesse plus rapide que  $t^{-1/2}$  ne peut pas être obtenue, quelque soit la rhéologie du liquide (viscoélastique ou rhéofluidifiant par exemple), si la friction domine et dépend linéairement de la vitesse de glissement. Remarquons que nos résultats montrent qu'un film purement élastique démouille dans cette géométrie sur une distance infinie avec une loi de vitesse en  $t^{-1/2}$ . Cela est dû au fort glissement qui permet au film d'avancer indéfiniment tout en ne subissant que des déformations finies. Ce n'est pas le cas en géométrie cylindrique où la déformation en bord de trou est proportionnelle au rayon qui ne peut donc pas dépasser  $R_0^*$  si le film est purement élastique.

Nous avons confirmé ces prédictions par une résolution numérique des équations (10.4) et (10.9) de l'écoulement avec la loi rhéologique (10.21). Le très bon accord entre les résultats numériques et analytiques (voir fig. 10.11 et 10.12) indique

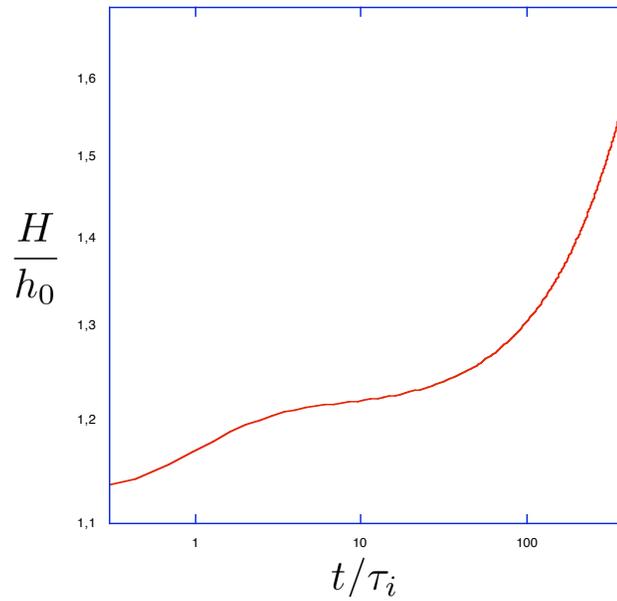


FIG. 10.11 – Calcul numérique de l'évolution de la hauteur du bourrelet  $H/h_0$  pour un film viscoélastique ( $\tau_r = 100 \tau_i$ , et  $h_0 E/|S| = 10$ ) en fonction du temps  $t/\tau_i$ .

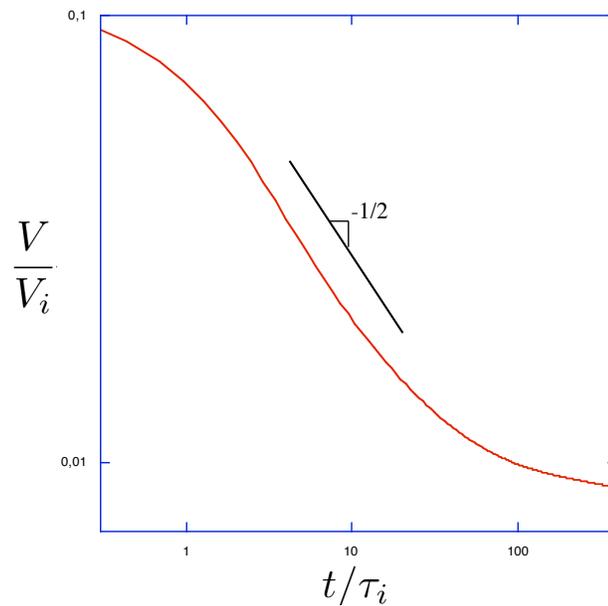


FIG. 10.12 – Calcul numérique de l'évolution de la vitesse de démouillage  $V/V_i$  d'un film viscoélastique ( $\tau_r = 100 \tau_i$ , et  $h_0 E/|S| = 10$ ) en fonction du temps  $t/\tau_i$ . La ligne droite représente une décroissance en  $t^{-\frac{1}{2}}$ .

que l'hypothèse selon laquelle la dissipation visqueuse et la variation de l'énergie élastique du film sont inférieures ou égales à la dissipation interfaciale est justifiée. En fait, on peut facilement montrer par un calcul en loi d'échelle qu'entre les temps  $\tau_i$  et  $\tau_r$  l'augmentation de l'énergie élastique du film est du même ordre de grandeur que la dissipation due à la friction.

D'après le modèle que nous avons présenté ici, la viscoélasticité des films de polymères peut expliquer deux faits expérimentaux importants rapportés dans [24, 91] :

(a) La largeur du bourrelet augmente proportionnellement à la distance démouillée car l'élasticité empêche la hauteur du bourrelet de dépasser  $H_0$  entre les temps  $\tau_i$  et  $\tau_r$ .

(b) La vitesse initiale de démouillage à partir des bords droits est plusieurs ordres de grandeur au dessus de la vitesse d'ouverture des trous. Cela est dû au fait que la vitesse d'un front rectiligne est initialement grande ( $V_i = |S|/\sqrt{2\zeta\eta_i h_0} = \sqrt{\eta/\eta_i}V$  est indépendante de la viscosité aux temps longs  $\eta$ ), et qu'elle diminue progressivement jusqu'au temps  $\tau_r$ . La vitesse initiale d'ouverture d'un trou est elle aussi élevée, mais elle chute brutalement au temps  $\tau_i$  pour atteindre une valeur faible, inversement proportionnelle à  $\eta$ . Le temps  $\tau_i$  se situant en général avant le début des observations, la vitesse initiale d'ouverture d'un trou paraît bien plus faible que la vitesse d'avancée d'un front.

D'un autre côté, la loi de décroissance en  $t^{-1/2}$  que l'on prédit ici est bien plus lente que la loi en  $t^{-1}$  observée expérimentalement. Une cause possible est la présence de contraintes résiduelles. Nous allons voir dans la sous-section qui suit que leur présence accélère effectivement la décroissance de la vitesse de démouillage, mais pas de façon suffisante pour rendre compte des observations expérimentales.

### 10.3.2 Effets des contraintes résiduelles

On s'attend à ce que des contraintes résiduelles modifient la dynamique du démouillage jusqu'au temps caractéristique de relaxation  $\tau_r$ . Ainsi, si ces contraintes entraînent une augmentation de la vitesse initiale du démouillage, comme c'est

le cas pour des contraintes d'étirement ( $\sigma_0 > 0$ ) en géométrie cylindrique, la décroissance de la vitesse de démouillage doit se trouver accélérée.

Considérons un film dans lequel des contraintes horizontales  $\sigma_0$  positives et homogènes sont stockées jusqu'au début du démouillage. Ces contraintes fournissent, au cours du démouillage, une puissance motrice  $\Pi(\sigma_0) = \int h\sigma\partial_x v_x dx$ . Au temps  $t = 0^+$ , cette puissance s'écrit  $\Pi(\sigma_0) = h_0\sigma_0 V_i(\sigma_0)$  où  $V_i(\sigma_0)$  est la vitesse initiale du démouillage. En plus de cet apport de puissance, la présence de contraintes résiduelles modifie l'évolution de la hauteur  $H(t)$  du bourrelet. L'équation (10.24) est toujours valable, mais les conditions initiales sont modifiées. Aux temps très courts, le deuxième terme des deux membres de l'équation (10.24) dominant. Ainsi la variation de  $-\eta_i \dot{H}/H$  au démarrage est égale à la variation du stress  $-|S|/h_0 - \sigma_0$ , ce qui donne un taux de croissance initial de  $H(t)$  égal à  $|S|/\eta_i + \sigma_0 h_0/\eta_i$ . On peut maintenant obtenir la vitesse initiale de démouillage  $V_i(\sigma_0)$  grâce au bilan énergétique (10.18) auquel on ajoute la puissance motrice  $\Pi(\sigma_0)$  :

$$V_i(\sigma_0) = V_i \left( 1 + \frac{\sigma_0 h_0}{|S|} \right) \quad (10.27)$$

où  $V_i$  est la vitesse initiale du démouillage d'un film sans contraintes résiduelles, donnée par l'expression (10.22). Comme nous l'attendions, la présence de contraintes résiduelles positives accélère la phase initiale du démouillage. Ces contraintes sont finalement équivalentes à une force capillaire additionnelle  $\sigma_0 h_0$  par unité de ligne. On peut remarquer que la vitesse de démouillage et le taux de croissance de la hauteur du bourrelet sont modifiées de la même façon par la présence des contraintes  $\sigma_0$ , ce qui implique que la largeur du bourrelet  $W(t) \simeq h_0 L(t)/(H(t) - h_0)$  n'est pas modifiée. Cette largeur est donc toujours approximativement égale à  $\Delta_i$  aux temps courts par rapport à  $\tau_i$ . On peut relier cela au fait que  $\Delta_i$  ne dépend pas des forces capillaires  $|S|$ , contrairement à  $V_i$  qui en dépend linéairement.

Autour du temps  $\tau_i$ , l'élasticité impose un ralentissement de la croissance de la hauteur du bourrelet autour du taux  $|S|/\eta$ , ce qui permet à nouveau de considérer que  $H(t)$  reste approximativement constante,  $H(t) \simeq h_0 + |S|(1 + h_0\sigma_0/|S|)/E$ ,

entre les temps  $\tau_i$  et  $\tau_r$ . Pendant cet intervalle de temps qui définit le régime élastique, les contraintes résiduelles relaxent peu. Le bilan énergétique (10.18) avec la contribution additionnelle  $\Pi(\sigma_0)$  des contraintes résiduelles donne alors une décroissance de la vitesse proportionnelle à  $t^{-1/2}$ . Le démouillage en présence de contraintes résiduelles est ainsi parfaitement équivalent au démouillage d'un film sans contraintes, avec le paramètre d'étalement équivalent  $|S| + h_0\sigma_0$ , jusqu'au temps  $\tau_r$ . La loi d'échelle associée à la décroissance de la vitesse n'est donc pas modifiée. La décroissance de la vitesse est simplement un peu plus rapide autour du temps  $\tau_r$ , de façon à ce qu'elle rejoigne la vitesse  $V$ <sup>3</sup>. Au delà de  $\tau_r$ , le démouillage redevient newtonien, avec une vitesse de démouillage quasi-constante, et un bourrelet de largeur  $W \simeq \Delta$  quasi-constante elle aussi. Ces prédictions sont en accord avec les résultats obtenus numériquement (voir fig. 10.13).

Nous avons montré ici que la présence de contraintes résiduelles positives accélère le démouillage. Leur présence permettrait donc d'expliquer la diminution des vitesses de démouillage observée avec le vieillissement des films, dans la mesure où ce vieillissement permet la relaxation des contraintes résiduelles. Elle n'explique pas pour autant la forte décroissance de la vitesse de démouillage observée expérimentalement, puisque nous avons montré que la décroissance de la vitesse de démouillage reste proportionnelle à  $t^{-1/2}$  en présence de contraintes. Nous avons pu remarquer au cours de cette étude que la décroissance en  $t^{-1/2}$  de la vitesse de démouillage est intimement liée à la loi de friction linéaire  $f = \zeta v_x$  utilisée. Nous

---

<sup>3</sup>Aux temps  $t > \tau_i$  l'expression approximative de la hauteur est  $H(t) = h_0 + |S|(1 + h_0\sigma_0/|S| + t/\tau_r)/E$  (pour  $|S| + h_0\sigma_0 < h_0G$ , sinon  $(H(\tau_0)/h_0)(\ln(H(\tau_0)/h_0) - \sigma_0/E) = |S|/(h_0E)$ ). Comme les contraintes résiduelles sont nulles au bord du film et relaxent loin du bord ( $\sigma(x \gg W) = \sigma_0 \exp(-\frac{t}{\tau_r})$ ), la puissance fournie par les contraintes résiduelles est  $h_0\sigma_0 \exp(-\frac{t}{\tau_r})V(t)$ . L'équation (10.18) avec la contribution des contraintes résiduelles donne ainsi la vitesse :

$$V(t) \simeq \frac{V}{\sqrt{2}} \frac{(1 + \epsilon + \frac{t}{\tau_r})(1 + \epsilon e^{-\frac{t}{\tau_r}})}{\sqrt{\frac{t}{\tau_r} + \frac{1}{2}(\frac{t}{\tau_r})^2 + \epsilon(2 + \epsilon + \frac{t}{\tau_r})(1 - e^{-\frac{t}{\tau_r}})}}$$

aux temps plus longs que  $\tau_i$  ( $\epsilon = h_0\sigma_0/|S|$ ). Notons que si les forces capillaires sont négligeables ( $\epsilon \gg 1$ ), les contraintes résiduelles à elles seules peuvent initier le démouillage, et donnent une décroissance de la vitesse en  $\exp(-t/\tau_r)$ .

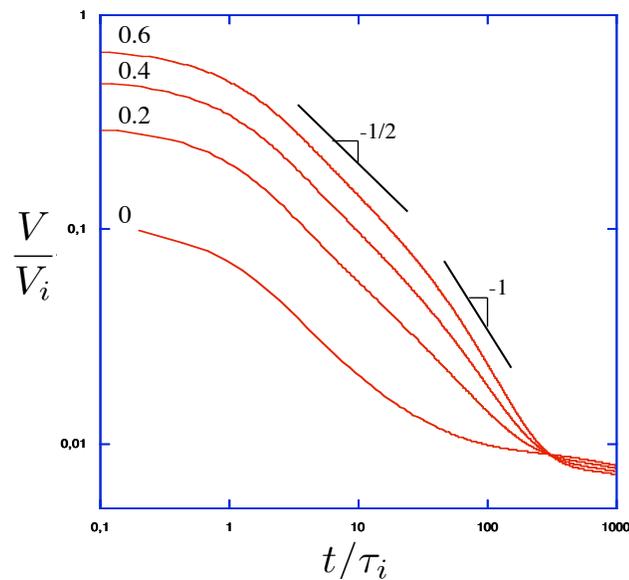


FIG. 10.13 – Calcul numérique de l'évolution de la vitesse de démouillage  $V/V_i$  d'un film viscoélastique ( $\tau_r = 100 \tau_i$ , et  $h_0 E/|S| = 10$ ) présentant les contraintes résiduelles  $\sigma_0/E = 0, 0.2, 0.4$ , et  $0.6$ , en fonction du temps  $t/\tau_i$ .

verrons dans la section qui suit que les lois de friction mesurées expérimentalement sont en fait souvent non-linéaires, auquel cas la loi de décroissance de la vitesse de démouillage se trouve modifiée.

#### 10.4 Friction non-linéaire

Nous nous intéressons maintenant aux conséquences de l'utilisation d'une loi de friction non linéaire sur la dynamique de démouillage d'un film viscoélastique. Nous montrerons que plus la force de friction augmente faiblement avec la vitesse de glissement plus la décroissance de la vitesse de démouillage pendant le régime élastique est rapide. Nous montrerons aussi que la combinaison de contraintes résiduelles et d'une loi de friction non-linéaire permet de reproduire de façon inattendue les observations expérimentales concernant l'évolution de la largeur du bourrelet.

### 10.4.1 Origines

Les substrats utilisés pour étudier le démouillage de films viscoélastiques sont choisis de façon à être les plus lisses et les plus glissants possible, pour permettre à des films extrêmement visqueux de démouiller en des temps raisonnables. Ce sont ainsi souvent des substrats silicium recouverts d'une couche protectrice de polymères fixés à la surface. Ces couches sont bien plus liquides que le film étudié, et de nature chimique différente de façon à être non-mouillantes : les expériences citées au début du chapitre [24, 86, 89–91] sont faites avec des substrats recouvert d'une couche dense de PDMS greffée ou absorbée, d'autres sont faites avec des substrats recouverts de DTS ou du OTS [41, 102].

La réponse de ces couches au cisaillement peut être bien différente de celle d'une couche de liquide simple, parce qu'elles sont formées de polymères enchevêtrés, et parce que ces polymères sont fixés au substrat. La transmission du cisaillement entre le film qui démouille et cette couche protectrice, liée à l'interdiffusion entre les deux milieux, peut elle aussi être compliquée car la mobilité des chaînes polymères greffées ou absorbées est réduite. L'interdiffusion, qui doit rester faible puisque les polymères sont de nature chimique différente, peut dépendre fortement de la vitesse de glissement (voire première partie). Finalement, le coefficient de friction des films sur ces substrats glissants a peu de raisons d'être indépendant de la vitesse de glissement. La force de friction a donc peu de chances de varier linéairement avec la vitesse de glissement.

Plusieurs séries d'expériences de friction ont été faites sur des couches de PDMS greffées ou absorbées, qui ont montré de très faibles augmentation de la force de friction avec la vitesse de glissement : Casoli *et al.* [20] ont mesuré une force de friction entre un élastomère et une couche absorbée de PDMS qui augmente proportionnellement à  $V^{\frac{1}{3}}$ , et une force proportionnelle à  $V^{\frac{1}{6}}$  sur une couche greffée dense, pour des vitesses de glissement comprises entre  $10\mu\text{m.s}^{-1}$  et  $5\text{mm.s}^{-1}$ . Plus récemment, Bureau *et al.* [18] ont mesuré une dépendance en  $V^{\frac{1}{5}}$  de la friction entre un élastomère et une couche greffée dense de PDMS, dans une gamme de

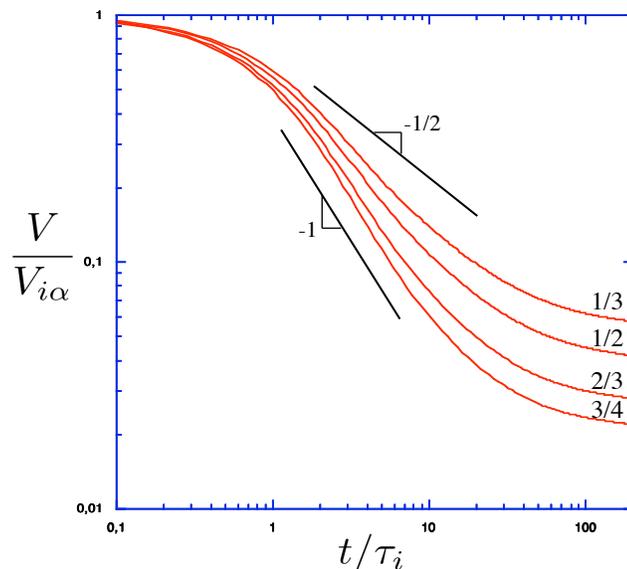


FIG. 10.14 – Calcul numérique de l'évolution en fonction du temps  $t/\tau_i$  de la vitesse de démouillage  $V/V_{i\alpha}$  d'un film viscoelastique ( $\tau_r = 100 \tau_i$ , et  $h_0 E/|S| = 10$ ) déposé sur différents substrats dont l'exposant qui caractérise la non-linéarité de la friction est  $\alpha = 1/3, 1/2, 2/3$ , et  $3/4$ ).

vitesses comprises entre  $0.01 \mu\text{m.s}^{-1}$  et  $300 \mu\text{m.s}^{-1}$ , du même ordre de grandeur que les vitesses de démouillage présentées plus haut. Bien sûr, l'interdigitation entre un film de PS et une couche de PDMS n'est pas comparable à celle d'un élastomère de PDMS et d'une couche de PDMS, mais certains des mécanismes responsables de la faible dépendance de la friction en vitesse se retrouvent peut être dans les deux situations. Notons qu'une force de friction en  $V^{1/5}$  est très proche d'une force de friction solide.

Nous utiliserons dans cette section une force de friction plus générale que la friction linéaire, que l'on écrit par unité de surface

$$f_r = \begin{cases} \zeta v & , \text{ pour } v < v_\alpha \\ \zeta v_\alpha \left(\frac{v}{v_\alpha}\right)^{1-\alpha} & , \text{ pour } v > v_\alpha \end{cases} \quad (10.28)$$

où  $\alpha$  est un exposant inférieur à un, qui caractérise la non-linéarité de la friction. Si l'on se reporte aux expériences de Casoli *et al.* et de Bureau *et al.*, cet expo-

sant pourrait être compris entre  $2/3$  et  $5/6$  pour des couches de polymères greffés ou absorbés. Des exposants  $\alpha$  positifs donnent un coefficient de friction effectif qui diminue avec la vitesse de glissement :  $\zeta_{eff}(v) = \zeta (v_\alpha/v)^\alpha$  pour des vitesses supérieures à  $v_\alpha$ . La longueur de glissement est alors une fonction croissante de la vitesse. On retrouve une friction linéaire aux plus faibles vitesses. Ce comportement linéaire peut être négligé lors du démouillage si la vitesse du film est plus grande que  $v_\alpha$  sur l'essentiel de la largeur du bourrelet. On supposera dans la suite que c'est le cas pendant tout le processus de démouillage. Le fait que le coefficient de friction augmente lorsque la vitesse de glissement diminue nous permet d'attendre une décroissance de la vitesse de démouillage accrue pour un film viscoélastique. De façon plus tentative, on peut aussi s'attendre à ce que la dépendance en  $\zeta^{-\frac{1}{2}}$  de la longueur  $\Delta$  implique une diminution de la largeur du bourrelet pendant le ralentissement du film, comme cela a été observé expérimentalement.

#### 10.4.2 Influence sur la vitesse de démouillage

Commençons par étudier la cas d'un film newtonien qui démouille sur un substrat dont la friction est non-linéaire. On utilise la force de friction (10.28) aux vitesses supérieures à  $v_\alpha$  à la place de la friction linéaire dans l'équation (10.4) :

$$\zeta v_\alpha \left( \frac{v}{v_\alpha} \right)^{1-\alpha} = 2\eta \partial_x (h \partial_x v_x) \quad (10.29)$$

ce qui donne un champ de vitesse initial ( $h(x, t) \simeq h_0$ ) dans le film de la forme

$$v(x, t) = V_\alpha \left( 1 - \frac{\alpha}{2} \frac{x - L}{\sqrt{2} \Delta_\alpha} \right)^{\frac{2}{\alpha}} \quad (10.30)$$

pour  $x - L < \Delta_\alpha$ , puis  $v(x, t) = 0$ . L'expression de la largeur du bourrelet est

$$\Delta_\alpha = \left( \left( \frac{2 - \alpha}{2} \right) \frac{V_\alpha^\alpha}{v_\alpha^\alpha} \right)^{\frac{1}{2-\alpha}} \Delta \simeq \left( \frac{|S|}{\zeta v_\alpha} \right)^{\frac{\alpha}{2-\alpha}} \left( \frac{h_0 \eta}{\zeta} \right)^{\frac{1-\alpha}{2-\alpha}} \quad (10.31)$$

où  $V$  et  $\Delta$  sont définies par les équations (8.22) et (10.8). Le champ de vitesse n'est plus exponentiel, et la vitesse du film s'annule au bout d'une distance finie ; le profil du bourrelet ne sera donc pas exponentiel non plus. La vitesse  $V_\alpha$  du front est déduite de la condition limite (10.6) :

$$V_\alpha = \left( \left( \frac{2-\alpha}{2} \right) \frac{V^2}{v_\alpha^\alpha} \right)^{\frac{1}{2-\alpha}} \simeq \frac{|S|^{\frac{2}{2-\alpha}}}{(\zeta\eta h_0)^{\frac{1}{2-\alpha}} v_\alpha^{\frac{\alpha}{2-\alpha}}} \quad (10.32)$$

Un bilan énergétique approché, comme celui proposé dans le cas de la friction linéaire, permet de montrer que la vitesse de démouillage ainsi que la largeur du bourrelet restent approximativement constantes au cours du démouillage si le liquide est newtonien. Nous avons vérifié ces prédictions numériquement.

La dynamique du démouillage d'un film newtonien n'est donc pas qualitativement modifiée par la non-linéarité de la friction ; les variations du coefficient de friction avec la vitesse de glissement sont sans effet puisque la vitesse de démouillage est constante. Les effets devraient être plus importants pour un film viscoélastique, car on a montré que la vitesse du front décroît au cours du démouillage sur plusieurs décades.

L'étude du démouillage d'un film viscoélastique en présence de friction non-linéaire peut se faire à nouveau par un bilan énergétique :

$$|S|V \simeq \zeta v_\alpha \frac{h_0}{H-h_0} LV \left( \frac{V}{v_\alpha} \right)^{1-\alpha} \quad (10.33)$$

ou par une simple analyse en lois d'échelle :

- Jusqu'au temps  $\tau_i$  le démouillage est quasi-newtonien, la vitesse du front prend la valeur constante

$$V_{i\alpha} = \left( \left( \frac{2-\alpha}{2} \right) \frac{V_i^2}{v_\alpha^\alpha} \right)^{\frac{1}{2-\alpha}} \quad (10.34)$$

et un bourrelet asymétrique de largeur  $\Delta_{i\alpha} = ((\frac{2-\alpha}{2})V_i^\alpha/v_\alpha^\alpha)^{\frac{1}{2-\alpha}} \Delta_i$  se forme.

- Aux temps longs par rapport au temps de relaxation  $\tau_r$ , le démouillage est bien plus lent, stabilisé autour de la vitesse  $V_\alpha = V_{i\alpha}(\eta_i/\eta)^{\frac{1}{2-\alpha}}$ , et la largeur du

bourrelet a atteint la valeur  $\Delta_\alpha = \Delta_{i\alpha}(\eta/\eta_i)^{\frac{1-\alpha}{2-\alpha}}$ .

- Aux temps compris entre  $\tau_i$  et  $\tau_r$ , l'élasticité empêche la hauteur du bourrelet d'augmenter, et l'élargissement du bourrelet  $W \sim L$  entraîne une décroissance de la vitesse de démouillage de  $V_{i\alpha}$  à  $V_\alpha = V_{i\alpha}(\eta_i/\eta)^{\frac{1}{2-\alpha}}$  :

$$V(t) \simeq V_\alpha \left( \frac{t}{\tau_r} \right)^{-\frac{1}{2-\alpha}} \quad (10.35)$$

Ce résultat peut être obtenu en utilisant la viscosité effective  $\eta_{eff} = Et$  dans l'expression (10.32), et est en accord avec les résolutions numériques (voir fig. 10.14).

On constate que la décroissance de la vitesse de démouillage est accélérée par la non-linéarité de la friction entre le film et le substrat. La loi de vitesse s'approche ainsi de  $V \sim t^{-1}$  lorsque l'exposant  $\alpha$  s'approche de 1. Une très faible dépendance en  $v$  de la force de friction peut donc expliquer la décroissance en  $1/t$  de la vitesse des fronts de démouillage observée expérimentalement [24, 89, 91].

Une autre des observations présentées dans ces derniers articles est une variation non-monotone de  $W(t)$  au cours du temps : la largeur du bourrelet présente un maximum  $W_m$  qui coïncide avec la transition entre un régime où la vitesse de démouillage décroît en  $1/t$  et un régime où cette vitesse décroît très faiblement. L'amplitude de ce maximum diminue avec le vieillissement des films. Ce comportement n'apparaît pas dans le modèle que l'on vient de proposer, car la largeur du bourrelet est toujours proportionnelle à la distance démouillée pendant le régime élastique ( $W(t) \simeq \Delta_\alpha(t/\tau_r)^{\frac{1-\alpha}{2-\alpha}}$ ), puis reste constante au delà de  $\tau_r$ . Toutefois, on constate que la largeur du bourrelet est maintenant une fonction de l'amplitude des forces motrices, ici, les forces capillaires :  $\Delta_\alpha \sim |S|^{\frac{\alpha}{2-\alpha}}$ . On peut donc s'attendre à ce que des forces motrices qui déclinent au cours du temps, telles que des contraintes résiduelles, entraînent une décroissance de la largeur du bourrelet après que celle-ci ait atteint un maximum  $W_m$ .

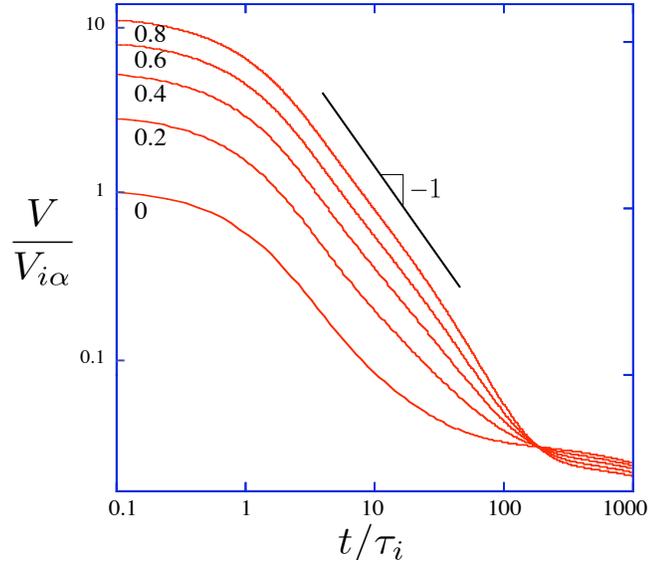


FIG. 10.15 – Calcul numérique de l'évolution en fonction du temps  $t/\tau_i$  de la vitesse de démouillage  $V/V_{i\alpha}$  d'un film viscoélastique ( $\tau_r = 100 \tau_i$ , et  $h_0 E/|S| = 5$ ) présentant les contraintes résiduelles  $\sigma_0/E = 0, 0.2, 0.4, 0.6$  et  $0.8$ . L'exposant qui caractérise la non-linéarité de la friction est pris égal à  $\alpha = 2/3$ .

### 10.4.3 Effets des contraintes résiduelles

Nous avons montré plus tôt que des contraintes résiduelles positives  $\sigma_0$  agissent, aux temps courts par rapport au temps de relaxation  $\tau_r$ , comme une force motrice venant s'ajouter aux forces capillaires. On peut donc simplement obtenir l'expression de la vitesse initiale de démouillage  $V_{i\alpha}(\sigma_0)$  à partir de (10.32) :

$$V_{i\alpha}(\sigma_0) = V_{i\alpha} \left( 1 + \frac{h_0 \sigma_0}{|S|} \right)^{\frac{2}{2-\alpha}} \quad (10.36)$$

où  $V_{i\alpha}$  est la vitesse initiale de démouillage en l'absence de contraintes, donnée par l'expression (10.34). On déduit de la même façon la largeur initiale du bourrelet  $\Delta_i(\sigma_0) = \Delta_{i\alpha} (1 + h_0 \sigma_0/|S|)^{\frac{\alpha}{2-\alpha}}$ . Entre les temps  $\tau_i$  et  $\tau_r$ , la décroissance de la vitesse de démouillage se déroule, comme sans contraintes résiduelles, selon la loi  $V(t) \simeq V_{i\alpha}(\sigma_0)(t/\tau_r)^{-\frac{1}{2-\alpha}}$ , tandis que la largeur du bourrelet augmente jusqu'à sa

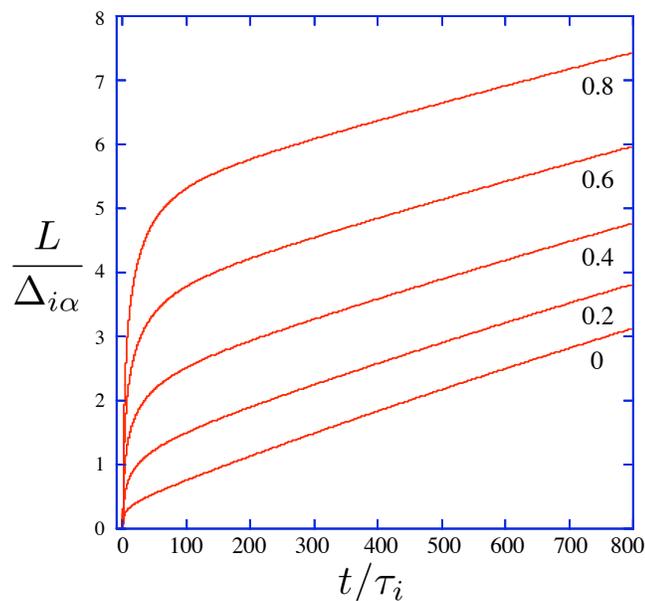


FIG. 10.16 – Calcul numérique de l'évolution de la distance démouillée  $L/\Delta_{i\alpha}$  en fonction du temps  $t/\tau_i$  ( $\tau_r = 100 \tau_i$ ,  $h_0 E/|S| = 5$ ,  $\sigma_0/E = 0, 0.2, 0.4, 0.6$  et  $0.8$ , et  $\alpha = 2/3$ ).

valeur maximum  $W_m$ , de l'ordre de

$$\Delta_m(\sigma_0) \simeq \Delta_\alpha \left( 1 + \frac{h_0 \sigma_0}{|S|} \right)^{\frac{\alpha}{2-\alpha}} \quad (10.37)$$

Cette expression correspond effectivement à la largeur maximum  $W_m$  du bourrelet, car la relaxation du stress autour du temps  $\tau_r$  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 (voir 10.15, 10.16 et 10.17). On peut donc expliquer la décroissance de la largeur du bourrelet par les effets combinés de la friction non-linéaire et de contraintes résiduelles. En effet, la largeur  $\Delta_m(\sigma_0)$  est supérieure à  $\Delta_\alpha$  uniquement si l'exposant  $\alpha$  et les contraintes  $\sigma_0$  sont non-nuls.

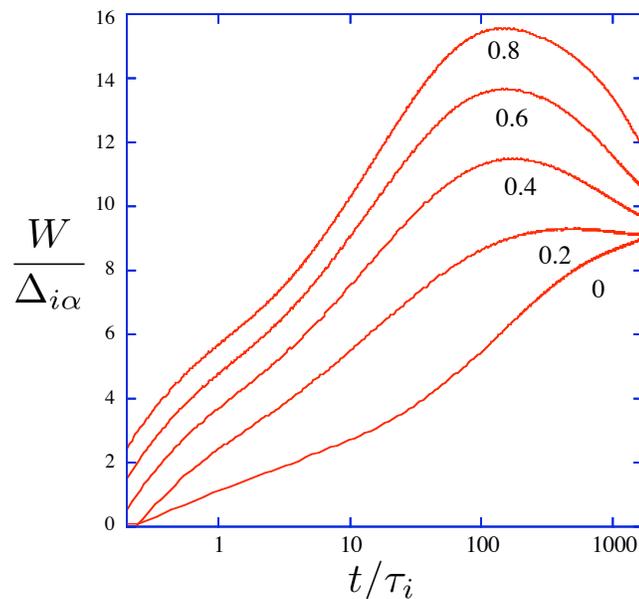


FIG. 10.17 – Calcul numérique de l'évolution de la largeur du bourrelet  $W/\Delta_{i\alpha}$  en fonction du temps  $t/\tau_i$  ( $\tau_r = 100 \tau_i$ ,  $h_0 E/|S| = 5$ ,  $\sigma_0/E = 0, 0.2, 0.4, 0.6$  et  $0.8$ , et  $\alpha = 2/3$ ).

Il est intéressant de constater que les contraintes résiduelles  $\sigma_0$  peuvent disparaître de la relation qui lie la vitesse initiale  $V_{i\alpha}(\sigma_0)$  et la largeur maximum du bourrelet  $\Delta_m(\sigma_0)$  :

$$V_{i\alpha}(\sigma_0) = v_\alpha \left( \frac{\zeta}{h_0} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \eta_i^{-\frac{1}{2-\alpha}} \eta^{-\frac{2(1-\alpha)}{2-\alpha}} \Delta_m^{\frac{2}{\alpha}}(\sigma_0) \quad (10.38)$$

On peut ainsi déduire l'exposant  $\alpha$  d'un tracé Log-Log de la vitesse initiale de démouillage en fonction du maximum de la largeur du bourrelet correspondant à plusieurs expériences de démouillage. On note en plus une faible dépendance du rapport  $V_i(\sigma_0)/\Delta_m^{\frac{2}{\alpha}}(\sigma_0)$  avec la viscosité  $\eta$  lorsque l'exposant  $\alpha$  est proche de 1, ce qui doit permettre de superposer des séries de points correspondant à des films de plusieurs masses moléculaires. Un tel tracé a été proposé dans [115] à partir des expériences de vieillissement de Reiter *et al.* [89] (les vitesses sont mesurées après 10s de démouillage, voir fig. 10.18). On en déduit un exposant  $\alpha = 0.8 \pm 0.15$  très

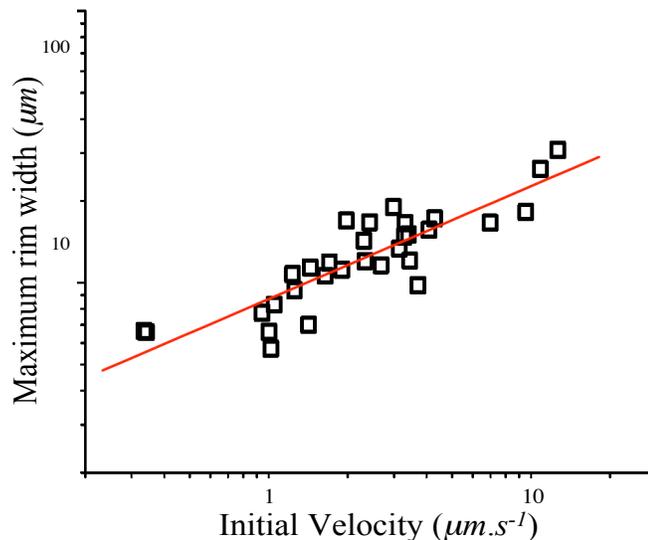


FIG. 10.18 – Tracé expérimental de l'évolution de la largeur maximum du bourrelet en fonction de la vitesse initiale du démouillage, pour des films de PS de masse moléculaire variant entre  $35\text{kg.mol}^{-1}$  et  $600\text{kg.mol}^{-1}$ . L'ajustement donne la pente  $\alpha = 0.84$  [115].

proche de ce qui a été mesuré pour le contact couche greffée-élastomère PDMS [18], bien que l'interdiffusion PS-PDMS soit bien moindre que l'interdiffusion PDMS-PDMS. Cette valeur très proche de 1 permet d'expliquer la décroissance de la vitesse de démouillage en  $1/t$ .

Une fois l'exposant  $\alpha$  connu, une évaluation quantitative des contraintes résiduelles devient possible. Les quantités  $\tau_r$  (temps correspondant au maximum de la largeur du bourrelet),  $V_\alpha$ , et  $\Delta_\alpha$  peuvent être directement déduites des courbes expérimentales représentant  $W(t)$  et  $L(t)$ . On en déduit le rapport  $h_0 E/|S| = \Delta_\alpha/(\tau_r V_\alpha)$ , évalué dans [115] à  $4 \pm 1$ . La contrainte  $\sigma_0$  est ensuite directement extraite de la mesure de la largeur maximale du bourrelet  $W_m \simeq \Delta_m(\sigma_0)$ . On déduit ainsi à partir des courbes expérimentales présentées dans [89] des valeurs de contraintes résiduelles comprises entre  $0.2E$  et  $E$ . Ces valeurs sont loin d'être négligeables puisqu'elles sont jusqu'à six fois plus grandes que la pression capillaire  $|S|/h_0$ . Notons que le temps  $\tau_i$  ne peut pas être mesuré puisque les observations

commencent autour de 10s, ce qui empêche toute évaluation de  $\zeta$  and  $v_\alpha$ . La comparaison entre les courbes expérimentales et numériques est très satisfaisante lorsqu'on prend  $\tau_i$  inférieur à 10s (voir fig. 10.4, 10.5, 10.16 et 10.17). On note, comme on l'avait fait à propos des expériences d'ouverture de trous, que les temps de relaxations  $\tau_r$  mesurés expérimentalement (notés  $t^*$  par les expérimentateurs, section 9.1) sont courts par rapport aux évaluations des temps de reptation des chaînes en volume aux mêmes températures. Le débat reste ouvert sur cette différence, et les spéculations faites à ce sujet dans l'introduction de la partie 2 n'ont pas encore trouvé de vérification expérimentale.

Finalement, l'idée de la friction non-linéaire prouve sa pertinence dans le fait qu'un exposant  $\alpha$  de l'ordre de 0.8 peut être déduit du rapport entre la vitesse initiale  $V_i$  et la largeur maximum du bourrelet  $W_m$ , mais aussi de la loi de décroissance de la vitesse de démouillage ( $V \sim t^{-1}$ ). Les contraintes résiduelles expliquent de leur côté la diminution de la vitesse initiale de démouillage avec le vieillissement, ainsi que la présence d'un maximum  $W_m$  de la largeur du bourrelet.

## CHAPITRE 11

### CONCLUSION DEUXIÈME PARTIE

L'objet de cette deuxième partie a été de montrer que la viscoélasticité prend une part importante dans toutes les étapes de la déstabilisation des films de polymères enchevêtrés. Pour cela, nous avons utilisé la représentation la plus simple possible de la viscoélasticité, nous limitant souvent à deux paramètres : un module élastique  $E$  et un temps de relaxation des contraintes élastiques  $\tau_r$ , dont on déduit la viscosité en régime stationnaire  $\eta = \tau_r E$ . Nous avons pu constater que la viscoélasticité limite en fait peu le développement d'ondulations de surface, ainsi que le démouillage de ces films, si la friction avec le substrat est faible, *i.e.* si l'épaisseur  $h_0$  des films est inférieure à la longueur de glissement  $b$ . Au contraire, dans la mesure où la viscoélasticité permet à ces films de stocker des contraintes élastiques, elle peut initier, et accélérer, leur déstabilisation.

En effet, nous avons montré au chapitre 8 que la présence de contraintes normales horizontales dans un film viscoélastique peut entraîner la croissance d'ondulations de surface si les contraintes dépassent un certain seuil,  $|\sigma_0|/E > \sqrt{\gamma/bE}$ , qui augmente lorsque la friction entre le film et le substrat augmente. Cette instabilité aboutie à la formation de trous à l'emplacement des plus gros défauts de surface, et la densité surfacique de ces trous augmente avec l'amplitude des contraintes.

Aux chapitres 9 et 10, nous avons montré que la viscoélasticité implique une dynamique de démouillage aux temps courts très rapide par rapport à la dynamique qu'on associerait à la viscosité  $\eta = \tau_r E$  pour un liquide Newtonien. Lorsque le démouillage se fait par ouverture de trous, ce démouillage rapide ne dure que jusqu'à un temps très court par rapport au temps de relaxation  $\tau_r$  ; il n'a, pour cette raison, jamais été observé. Par contre, lorsque le démouillage démarre d'un bord droit, la vitesse du front décroît progressivement jusqu'au temps  $\tau_r$ , et des très grandes vitesses initiales de démouillage sont observées expérimentalement. La

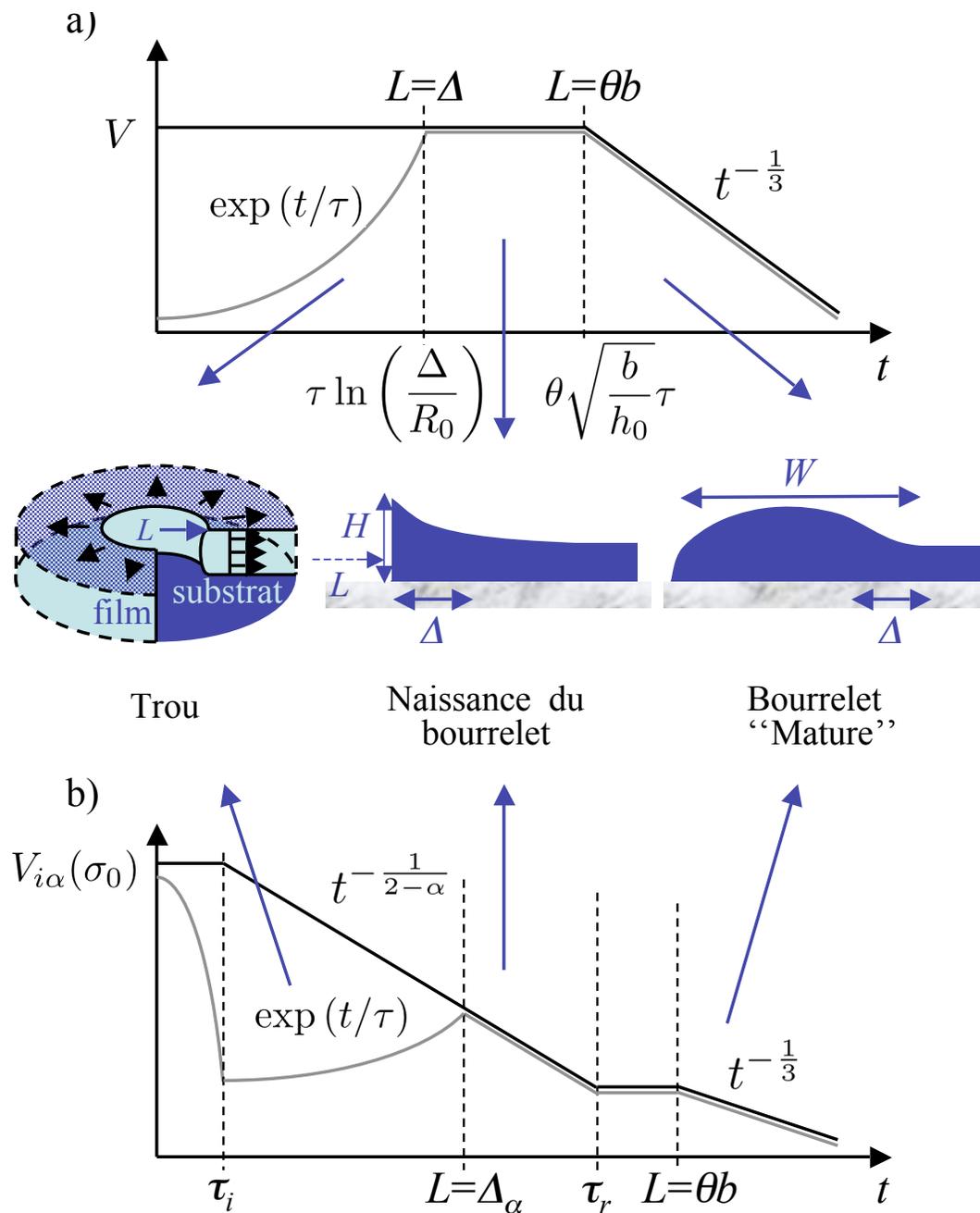


FIG. 11.1 – Tracés schématiques de l'évolution de la vitesse d'ouverture d'un trou (ligne grise) et de la vitesse d'avancer d'un front rectiligne (ligne noire) au cours du temps, a) pour un film Newtonien, b) pour un film viscoélastique. Dans le cas du film viscoélastique la distance démoillée  $L = \theta b$  est atteinte autour du temps  $\theta\sqrt{b/h_0}\tau = \theta\sqrt{b/h_0}(Eh_0/|S|)\tau_r$ .

loi de décroissance de cette vitesse,  $V \sim t^{-\frac{1}{2-\alpha}}$ , dépend alors de la loi de friction qui opère entre le film et le substrat, l'exposant  $\alpha$  caractérisant la non-linéarité de cette loi,  $f_r \sim v^{1-\alpha}$ . Nous avons pu montrer ensuite que ce démouillage rapide est encore accéléré par la présence, au début du démouillage, de contraintes horizontales positives dans les films. Ces résultats sont résumés dans la figure 11.1.

Ces prédictions corroborent des expériences récentes de Reiter *et al.* [89] qui montrent que des films de polystyrène, formés et conservés en dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$ , sont d'autant plus stables une fois portés au dessus de  $T_g$  qu'ils ont été conservé longtemps : non seulement la densité de trous qui se forment, mais aussi les vitesses de démouillage diminuent avec le vieillissement des films. Ces observations impliqueraient que le procédé de fabrication utilisé, *i.e.* le spin coating, produit des films sous contraintes, et que ces contraintes peuvent relaxer très lentement en dessous de  $T_g$ . Les films de PS utilisés auraient ainsi des temps de relaxation des contraintes élastiques de l'ordre de l'année à température ambiante.

Le problème qui reste le plus ouvert est la faible dépendance en la masse moléculaire des temps de relaxation mesurés, et le fait qu'ils sont d'autant plus petits par rapport à leurs estimations théoriques en volume ( $\tau_r \approx \tau_0 N^3/P$ ) que les films sont fins et que la température est proche de  $T_g$ . Cela laisse à penser que la conformation des chaînes dans les films est très éloignée de leur conformation en volume, et que la densité d'enchevêtrements est très faible dans les films. La résolution de ce problème demandera encore certainement un grand effort expérimental et théorique, voire numérique.

## ANNEXE I

### INSTABILITÉ D'UN BOURRELET MATURE

## RÉSUMÉ

Nous abordons dans cette annexe le problème de la stabilité du bourrelet qui se forme quand un film fin démouille sur un substrat glissant. Lorsque ce bourrelet est "mature", il est arrondi par la tension de surface, et donc soumis à l'instabilité de Plateau-Rayleigh. Nous montrons ici que le développement de cette instabilité est accéléré par le fait que la vitesse du bourrelet est inversement proportionnelle à sa largeur, ce qui conduit au détachement de gouttes qui restent sur le substrat après le démouillage du film. Nous proposons une analyse qui permet de déterminer ce qui fixe la taille de ces gouttes.

## ABSTRACT

We consider in this annex the question of the stability of the rim forming during the dewetting of a thin film put down on a slippery substrate. When this rim is "mature", that is rounded by the surface tension, it is subjected to the Plateau-Rayleigh instability. We demonstrate that the growth of this instability is accelerated by the fact that the rim velocity is conversely proportional to its width, which leads to the detachment of small droplets that stay on the substrate after the dewetting process. We propose an analysis which allows to understand what fixes the size of these droplets.

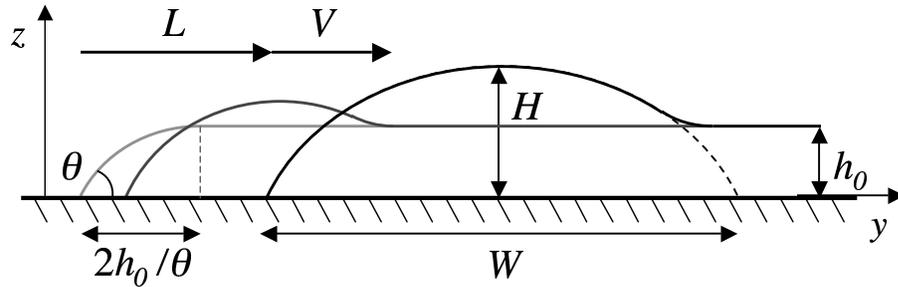


Figure I.1: Drawings of a growing rim.

## I.1 Introduction

The dewetting of thin liquid films on slippery substrates exhibits various features, whether it concerns the dynamic or the film morphology. As the friction of the film onto the substrate dumps the velocity over a finite distance, the dewetting leads to the building up of a rim, whose morphology changes as it grows [13, 24, 90, 113]. Ultimately, the "mature" rim is rounded by surface tension, and presents a cylindrical shape. This mature rim, similarly to a liquid ribbon which would precede the film, is subjected to the Plateau-Rayleigh varicose instability [14, 103]. The peculiarity of the case of a slippery substrate is that the destabilized rim breaks up, leaving small isolated droplets on the substrate [87, 92]. As it is not the case when there is no slippage, our first goal here will be to find out the reasons of this ultimate destabilization. It has been observed that the size of the droplets is rather mono-dispersed. The second question we will try to answer is thus what fixes the size of the droplets, and if, eventually, ordered patterns can result from the dewetting process.

## I.2 Plateau-Rayleigh instability for a static ribbon on a slippery substrate

We consider a static ribbon, lying on a slippery substrate along the  $Ox$  direction, and study the development of the Plateau-Rayleigh varicose instability. The width

$W$  of the ribbon is related to its height  $H$  by the contact angle  $\theta$  assumed to be small:

$$H \simeq \frac{1}{4}\theta W \quad (\text{I.1})$$

Then, the surface of a cross section of the ribbon in the  $Oyz$  plan is:

$$A = \frac{1}{6}\theta W^2 \quad (\text{I.2})$$

If the width of the ribbon periodically varies (see fig. I.1):

$$W(x) = W_0(1 + \epsilon \cos(kx)) \quad (\text{I.3})$$

the curvature radius  $R = W/2\sin(\theta)$ , and the Laplace pressure in the ribbon also vary periodically:

$$P(x) \simeq \gamma \left( \frac{1}{R} - \partial_{xx}H \right) \simeq \theta\gamma \left( \frac{2}{W} - \frac{1}{4}\partial_{xx}W \right) \quad (\text{I.4})$$

This pressure variation will give rise to a flow, dominantly along the  $Ox$  axis, which will be limited by the interfacial dissipation and the viscous dissipation. One commonly characterizes the slippage by the hydrodynamic extrapolation length (or slip length)  $b = \eta/\zeta$ , where  $\eta$  is the viscosity of the liquid, and  $\zeta$  is the friction coefficient related to a linear interfacial force of the liquid on the substrate  $f = \zeta v_{slip}$  by unit surface. If the slip length  $b$  is large compared to the rim height  $H$ , the vertical velocity gradients are very weak compared to the horizontal ones, and we can consider the horizontal velocity  $v_x$  along the  $Ox$  axis to be independent of the vertical coordinate  $z$ . Then, the viscous dissipation in the rim is roughly  $T\dot{S}_v \simeq (\theta W^2/6)\eta(kv_x)^2$ . On the other hand, the interfacial dissipation is given by the approximated relation  $T\dot{S}_f \simeq \zeta W v_x^2$ . The condition for the viscous dissipation to be negligible is thus  $kW \ll \sqrt{6W/\theta b}$ , which we will assume to be true. Then, the velocity  $v_x$  is given by a simple momentum equation integrated over the cross

section of the rim:

$$\zeta W v_x = -\frac{1}{6}\theta W^2 \partial_x P \quad (\text{I.5})$$

from which we can deduce the volume flux  $Q_x = A v_x$ . The volume conservation equation  $\partial_t A = -\partial_x Q_x$  leads to the partial differential equation for the ribbon width  $W$ :

$$\partial_t (W^2) = -\frac{|S|}{3\zeta} \left( \partial_{xx} (W^2) + \frac{1}{4} \partial_x (W^3 \partial_{xxx} W) \right) \quad (\text{I.6})$$

The ribbon whose width is given by eq. I.3 will thus evolve according to the equation

$$\partial_t \epsilon = \frac{1}{3} \frac{|S|}{\zeta} k^2 \left( 1 - \frac{1}{8} (W_0 k)^2 \right) \epsilon \quad (\text{I.7})$$

at first order in  $\epsilon$ . The characteristic growth rate  $1/\tau_{rib}$  of the varicose instability is then given by the expression

$$\frac{1}{\tau_{rib}(k)} = \frac{1}{3} \frac{|S|}{\zeta W_0^2} (W_0 k)^2 \left( 1 - \frac{1}{8} (W_0 k)^2 \right) \quad (\text{I.8})$$

As it has already been shown by other authors [14, 103], the rim is only unstable for wavelengths larger than  $\lambda_{min} = \pi W_0 / \sqrt{2}$ . Below this wavelength, the curvature along the  $Ox$  axis is dominant compared to the curvature along the  $Oy$  axis. The fastest wavelength is  $\lambda_0 = \pi W_0$ , for which the growth rate is

$$\frac{1}{\tau_{ribmax}} = \frac{2}{3} \frac{|S|}{\zeta W_0^2} \quad (\text{I.9})$$

We can now go back to the condition  $Wk \ll \sqrt{6W/\theta b}$  for the viscous dissipation to be negligible, and note that it is verified in the range  $\lambda > \lambda_{min}$  if  $W \gg \theta b$ , which we will assumed hereafter.

One can also note that for  $\lambda \gg \lambda_{min}$ , the time evolution of  $W$  is

$$\partial_t (W^2) = -\frac{|S|}{3\zeta} \partial_{xx} (W^2) \quad (\text{I.10})$$

which solutions have the form  $W_k^2 = B_k \exp(kx - t/\tau)$ , with  $1/\tau = (|S|k^2)/(3\zeta)$ .

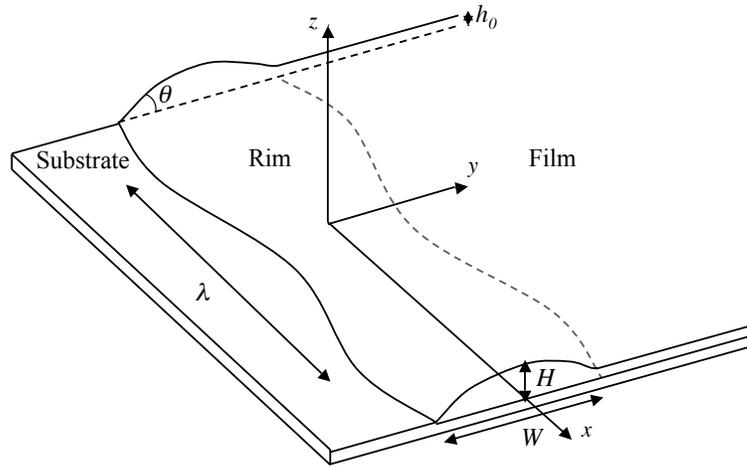


Figure I.2: Rim subjected to the varicose instability.

Therefore,  $W^2 = W_0^2 + 2W_0^2\epsilon_0 \exp(t|S|k^2/3\zeta) \cos(kx)$  is an exact solution, until the ribbon pinches off (the condition  $kW \ll \sqrt{6W/\theta b}$  still being verified). Interestingly, the pinch off happens in a finite time, which is not the case when there is no slippage.

### I.3 Destabilization of a growing rim

#### I.3.1 Growth of the rim

We now consider the growth of a parabolic rim of width  $W$  at the edge of a dewetting film of thickness  $h_0$  (see fig. I.1). Then, the volume conservation imposes the dewetted distance  $L$  to be related to the rim width by the relation  $A = \theta W^2/6 = h_0 L$ . The progression of the rim is accompanied to the interfacial dissipation  $T\dot{S}_f \simeq \zeta W V^2$ , where  $V = \partial_t L$  is the dewetting velocity. Neglecting the viscous dissipation as in the previous section, the dewetting is simply governed by the energy balance

$$|S|V \simeq \zeta W V^2 \tag{I.11}$$

where  $|S|V$  is the power released by the capillary forces ( $S$  is the spreading parameter of the system [32]). The dewetting velocity and the growth of the rim are thus given by the equations

$$\partial_t L = \frac{|S|}{\zeta W} \quad (\text{I.12})$$

$$\partial_t W = 3 \frac{|S|}{\zeta} \frac{h_0}{\theta W^2} \quad (\text{I.13})$$

On fig. I.1, one can see that the rim does not have a complete parabolic shape from the beginning of the dewetting process: it is only half of a parabola when  $H = h_0$ . In this situation, it has been shown that a varicose instability cannot develop [103]. The instability can grow at the only condition that the rim is almost symmetric, when  $W \gg 4h_0/\theta$ . Note that it has also been shown that the rim is "mature", say fully rounded by the surface tension, only if the width of the rim is larger than the characteristic distance  $\Delta = \sqrt{h_0 b}$  [13, 24, 113]. This later condition is always respected when  $h_0 \gg \theta^2 b/4$ . Then, the geometric inequality  $W \gg 4h_0/\theta$  implies that the other condition  $W \gg \theta b/6$  is also respected.

### I.3.2 Varicose on a straight rim

The mature, well developed ( $W \gg 4h_0/\theta$ ), rim of a dewetting film will be subjected to the Plateau-Rayleigh varicose instability during its growth:

$$W(x) = W_0 + \epsilon \frac{h_0}{\theta} \cos(kx) \quad (\text{I.14})$$

As the rim advances in the  $Oy$  direction with the velocity  $\partial_t L = |S|/\zeta W$ , there is an additional volume flux  $h_0 \partial_t L$  which supplies the rim. As this flux is more important where the rim is thin, and smaller where the rim is large, the growth rate of the varicose instability is reduced by a constant value for any value of the wave number  $k$ :

$$\frac{1}{\tau_{PR}(k)} = \frac{1}{3} \frac{|S|}{\zeta W_0^2} \left( (W_0 k)^2 \left( 1 - \frac{1}{8} (W_0 k)^2 \right) - 9 \frac{h_0}{\theta W_0} \right) \quad (\text{I.15})$$

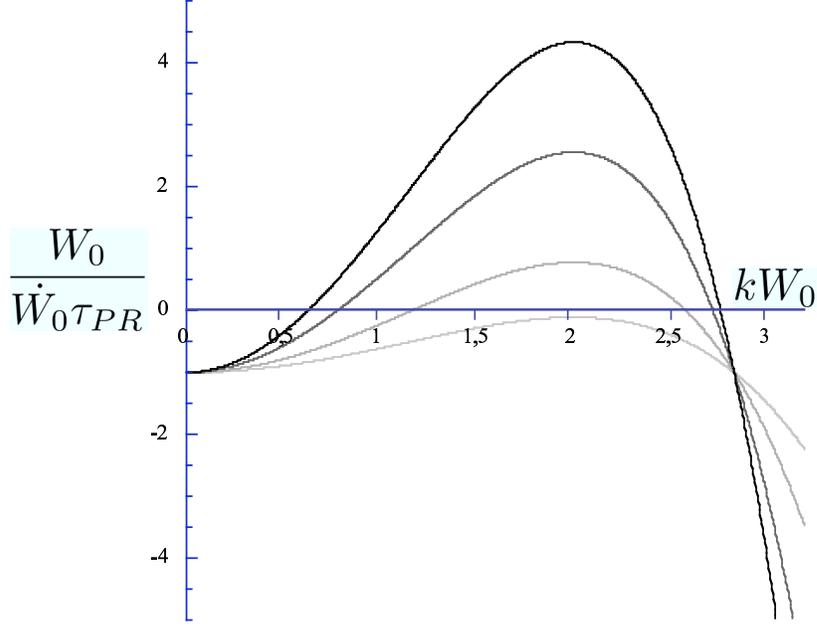


Figure I.3: Growth rates of the Plateau-Rayleigh (PR) instability for  $\theta W_0/h_0 = 4$  (light gray), 8, 16 et 24 (black).

Unexpectedly, the development of the varicose instability on a straight advancing rim would be slower than for a static ribbon.

$$\frac{1}{\tau_{PRmax}} = \frac{2}{3} \frac{|S|}{\zeta W_0^2} \left( 1 - \frac{9}{2} \frac{h_0}{\theta W_0} \right) = 3 \frac{|S|}{\zeta} \frac{h_0}{\theta W_0^3} \left( \frac{2}{9} \frac{\theta W_0}{h_0} - 1 \right) \quad (\text{I.16})$$

Let us remind the reader that  $3|S|h_0/(\zeta\theta W_0^3) = \partial_t W_0/W_0$ . The growth rate is even negative for any wavelength if  $W < 9h_0/2\theta$ . Anyway, in this range of width, the rim is not well developed, and the Plateau-Rayleigh analysis does not apply.

Nevertheless, as the thin sections of the rim are faster than the large ones, the rim cannot remain straight: the varicose instability will be followed by a zigzag instability. Interestingly, one can remark that a zigzag deformation of the rim would also lead to varicoses: if the curvature of the contact line is positive ( $\partial_{xx}L > 0$ ), the rim is condensed, whereas if it is negative ( $\partial_{xx}L < 0$ ), the rim extends and its width increases more slowly. Therefore, there is a coupling between varicose

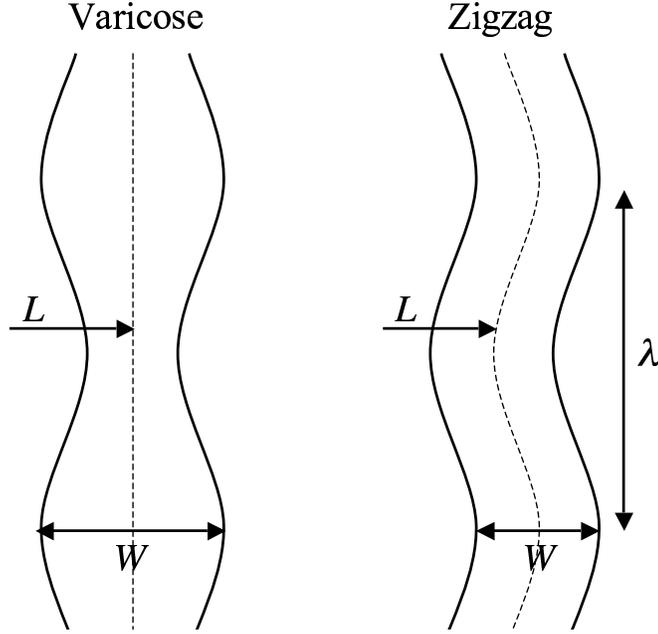


Figure I.4: Destabilization modes: "varicose" and "zigzag".

and zigzag. Note that, unlike the varicose instability, the growth rate of a zigzag deformation on a static ribbon is always negative [103].

### I.3.3 Coupling between varicose and zigzag

We consider a rim whose position  $L$  have the same periodic oscillations as the width  $W$  given by eq. (I.14):

$$L(x) = L_0 + \delta \frac{h_0}{\theta} \cos(kx) \quad (\text{I.17})$$

The increase of  $L$  depends, as in eq. I.12, on the width of the rim, but also on its curvature  $\partial_{xx}L$ , since the surface tension leads to the normal force  $4|S|W\partial_{xx}L/3$  by unit line. The time variation of  $W$  has a term corresponding to the Plateau-Rayleigh instability, and a term which is due to the dewetting. This later term is

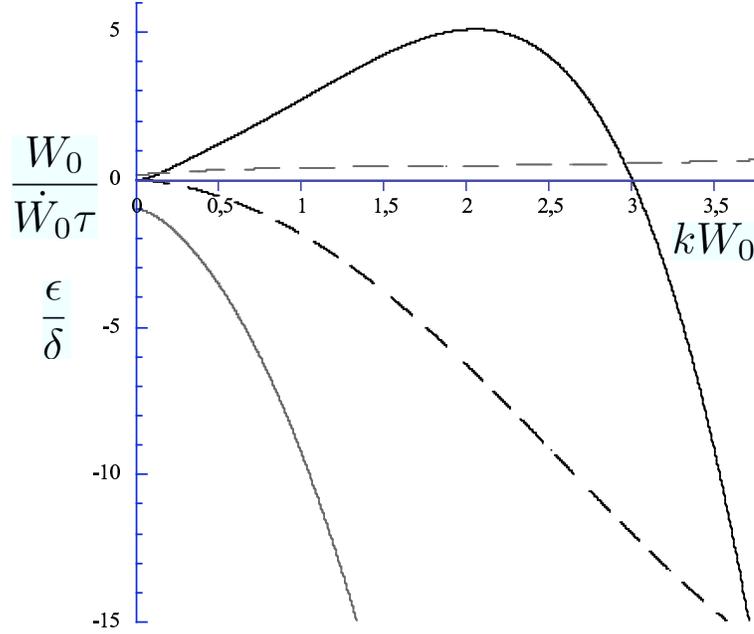


Figure I.5: Growth rates of the instability (black and gray full lines), and the corresponding ratios  $\epsilon/\delta$  (black and gray dashed lines), for  $\theta W_0/h_0 = 16$ .

increased proportionally to the curvature of  $L$  due to a "focussing" phenomenon:

$$\partial_t L = \frac{|S|}{\zeta W} + \frac{4}{3} \frac{|S|}{\zeta} \partial_{xx} L \quad (\text{I.18})$$

$$\partial_t \left( \frac{1}{6} \theta W_0^2 \right) = -\partial_x Q_x + \partial_t L \left( h_0 + \frac{1}{6} \theta W^2 \partial_{xx} L \right) \quad (\text{I.19})$$

The zero order approximation of these two equations gives the previously set up equations I.12 and I.13. The first order approximation gives two coupled equations on  $\epsilon$  and  $\delta$ :

$$\partial_t \delta = -3 \frac{|S|}{\zeta} \frac{h_0}{\theta W_0^3} \left( \frac{4}{9} \frac{\theta W_0}{h_0} (W_0 k)^2 \delta + \frac{1}{3} \frac{\theta W_0}{h_0} \epsilon \right) \quad (\text{I.20})$$

$$\begin{aligned} \partial_t \epsilon = & -3 \frac{|S|}{\zeta} \frac{h_0}{\theta W_0^3} \left( \frac{4}{3} \left( 1 + \frac{1}{8} \frac{\theta W_0}{h_0} \right) (W_0 k)^2 \delta \right. \\ & \left. + \left( 1 - \frac{1}{9} \frac{\theta W_0}{h_0} (W_0 k)^2 \left( 1 - \frac{1}{8} (W_0 k)^2 \right) \right) \epsilon \right) \end{aligned} \quad (\text{I.21})$$

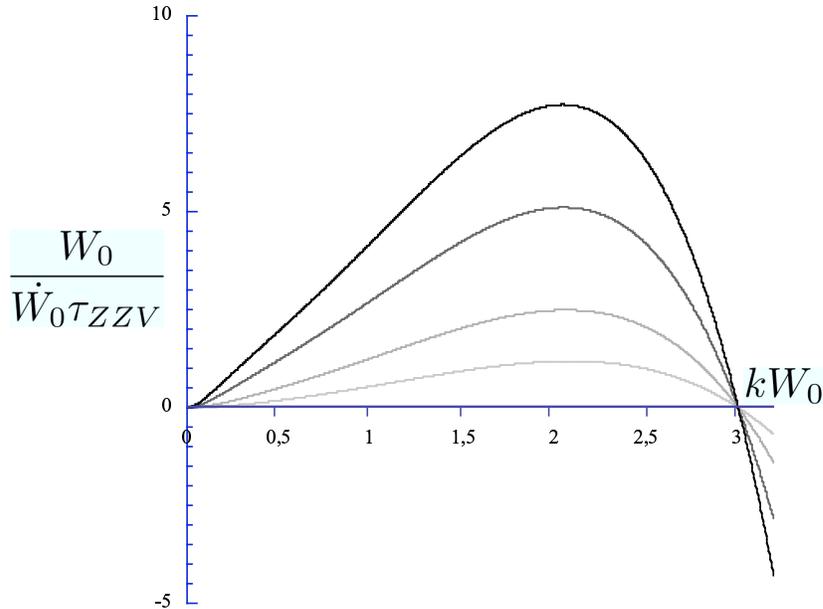


Figure I.6: Growth rates of the zigzag-varicose (ZZV) instability for  $\theta W_0/h_0 = 4$  (light gray), 8, 16 et 24 (black).

The first term on the left hand side of eq. (I.20) comes from the surface tension which is stabilizing as regard to a zigzag instability. The second term on the left hand side of eq. (I.21) is the Plateau-Rayleigh term which is destabilizing for varicose beyond the wavelength  $\lambda_{min} = \pi W_0/\sqrt{2}$ ; it also comprises a stabilizing term due to the fact that  $\partial_t W$  is a decreasing function of  $W$ . The diagonal terms introduce a coupling between the development of varicose and zigzags, and are destabilizing.

This linear coupled system has two eigen modes: one with  $\epsilon/\delta > 0$  and negative growth rates whatever the value of  $kW_0$ , since all the stabilizing effects are dominant when the large sections of the rim are in advance on the thinner sections. The second mode corresponds to  $\epsilon/\delta \simeq -kW_0/\sqrt{2} - 5(kW_0)^2/6$  for small  $kW_0$ , and  $W_0$  large compared to  $h_0/\theta$ , and has positive growth rates  $1/\tau_{ZZV}$  for wavelength larger than  $\lambda \simeq \lambda_{min} = \pi W_0/\sqrt{2}$ , similarly to the Plateau-Rayleigh instability (see fig. I.5).

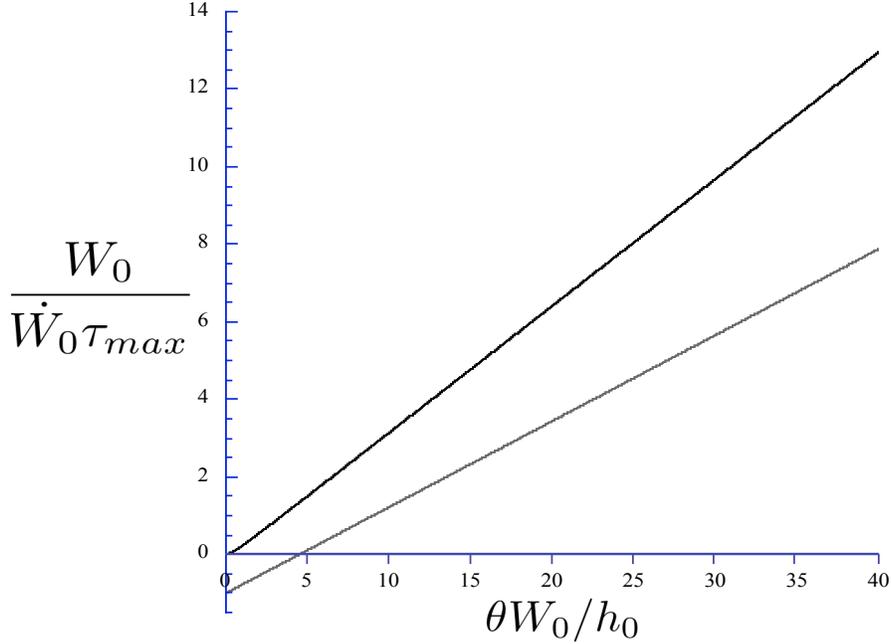


Figure I.7: Maximum growth rates of the PR instability (gray line,  $\lambda = \pi W_0$ ,  $W_0/\dot{W}_0\tau_{PRmax} = 2\theta W_0/9h_0 - 1$ ), and of the ZZV instability (black line,  $\lambda = 0.98\pi W_0$ ),  $W_0/\dot{W}_0\tau_{ZZVmax} \simeq 0.326\theta W_0/h_0$ .

One can see that the growth rate of the unstable mode (see fig. I.6) is always larger than the growth rate of the Plateau-Rayleigh instability (see fig. I.3). This is due to the fact that the dominant destabilizing source, for  $W_0k < 2$  is not the Plateau-Rayleigh instability but the coupling between varicose and zigzag (say the diagonal terms in the system eqs. I.20 and I.21). The Plateau-Rayleigh instability comes in addition to the zigzag-varicose coupling instability.

Since the contribution of the diagonal terms is approximately constant between  $W_0k = 1$  and  $W_0k = 3$ , the maximum growth rate of the unstable mode  $1/\tau_{ZZVmax}$  happens for almost the same wavelength as for the Plateau-Rayleigh instability:  $W_0k \simeq 2.04$ ,  $\lambda \simeq 0.98\pi W_0$ . For  $\theta W_0/h_0 > 10$ , we obtain the relation  $1/\tau_{ZZVmax} \simeq 3/2\tau_{PRmax}$  (see fig. I.7).

Finally, the rim is unstable as soon as it becomes symmetric ( $\theta W_0/h_0 > 4$ ), which means that waving should be observed on small rims. Resulting from the

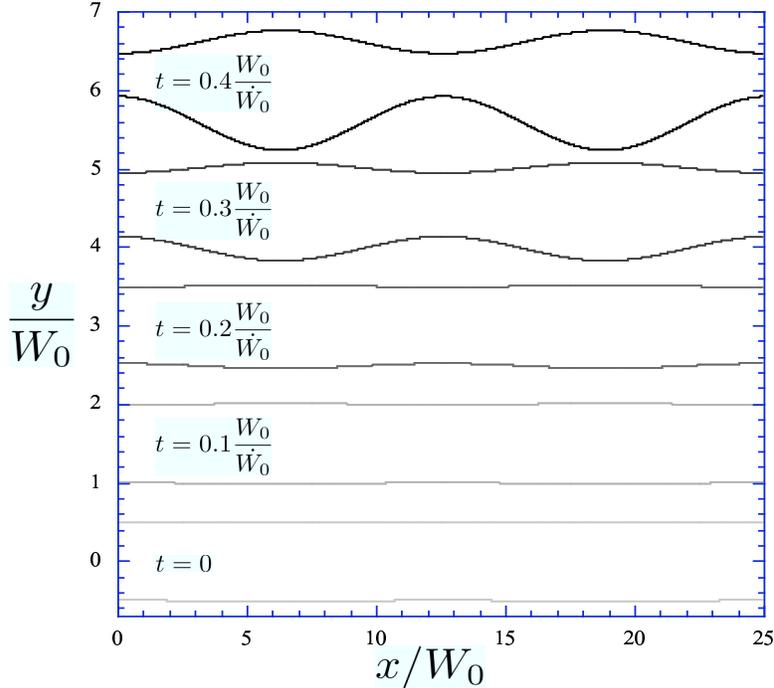


Figure I.8: Growth of the ZZV instability ( $\epsilon h_0/\theta = 0.01W_0$ ) at the wavelength  $\pi W_0$  at different times, for  $\theta W_0/h_0 = 24$  ( $1/\tau_{ZZVmax} \simeq 8\dot{W}_0/W_0$ ). The dewetting direction is upward; the rims have been shifted for clarity.

coupling between varicose and zigzag is a progressively increasing shift between the large sections and the thin ones which advance faster (see fig. I.8). It has been observed that this shift ultimately leads to the break up of the large sections into droplets which are left static behind the rim that keep on going.

However, this ultimate destabilization does for any rim width and any wavelength, since the undulations are attenuated when the rim has grown larger than  $2\sqrt{2}/k$ , as their growth rate is then negative. Any wavelength shorter than  $\pi W_0/\sqrt{2} \simeq 2.1W_0$  will disappear, or merge into an undulation of twice the wavelength, as observed by several authors [87, 92]. Hence, the rim can be definitely destabilized by the fastest wavelength  $\lambda \simeq \pi W_0$  at the only condition that  $\epsilon h_0/\theta$  reaches a value of the order of  $W_0/2$  before the rim width  $W_0$  has increased by a factor  $\sqrt{2}$ . From eq. I.12 we deduce that  $W_0$  is increased by a factor  $\sqrt{2}$  after the time  $t \simeq 0.6W_0/\partial_t W_0$

(where  $\partial_t W_0/W_0 = 3|S|h_0/(\zeta\theta W_0^3)$ ). Therefore, using fig. I.7 we obtain that if the initial amplitude of the instability is  $\epsilon h_0/\theta = 0.1W_0$ , the rim can be fully destabilized only if  $W_0 > 8h_0/\theta$  (with only Plateau-Rayleigh it would be  $W_0 > 16h_0/\theta$ ). If the initial amplitude of the instability is  $\epsilon h_0/\theta = 0.01W_0$ , the rim can be fully destabilized only if  $W_0 > 20h_0/\theta$  ( $W_0 > 30h_0/\theta$  with only Plateau-Rayleigh). We conclude that the rim can only break up into droplets when larger than approximately ten times  $h_0/\theta$ . On the other hand, the rim cannot remain stable if much larger than ten times  $h_0/\theta$ . Therefore, one can predict that the width of the rim stays around a mean value between  $4h_0/\theta$  and  $50h_0/\theta$ , giving a constant rim velocity throughout the dewetting process which lets the substrat covered with small droplets. Experimental observations of the breaking of the rim indicate that the rim width  $W$  stays around  $35h_0/\theta$  [43, 87, 92].

Note that the later analysis of the first steps of the destabilization of the rim is different if the dewetting is initiated from a hole: in a cylindrical geometry the hole radius (and hence the wavelength of the instability) increases faster than the rim width. Then, the first undulation that appears keeps on growing until the formation of droplets.

## I.4 Droplets and monodispersity

Unlike a static ribbon, a destabilized rim does not ultimately pinch off at the nodes, *i.e.* the thinner sections. Since the rim supplies itself with the dewetting film, the knots cannot become thinner than a certain value  $W_{min}$ . We consider the nodes of width  $W$  of a well destabilized rim of initial width  $W_0$  (see fig. I.9), at the most unstable wavelength:  $\lambda \simeq \pi W_0$ . If  $|\partial_{xx}L| \ll k < 2\sqrt{2}/W_0$ , the partial differential equation giving  $W$  is

$$\partial_t (W^2) \simeq -\frac{|S|}{3\zeta} \partial_{xx} (W^2) + \frac{6|S|h_0}{\zeta W} \quad (\text{I.22})$$

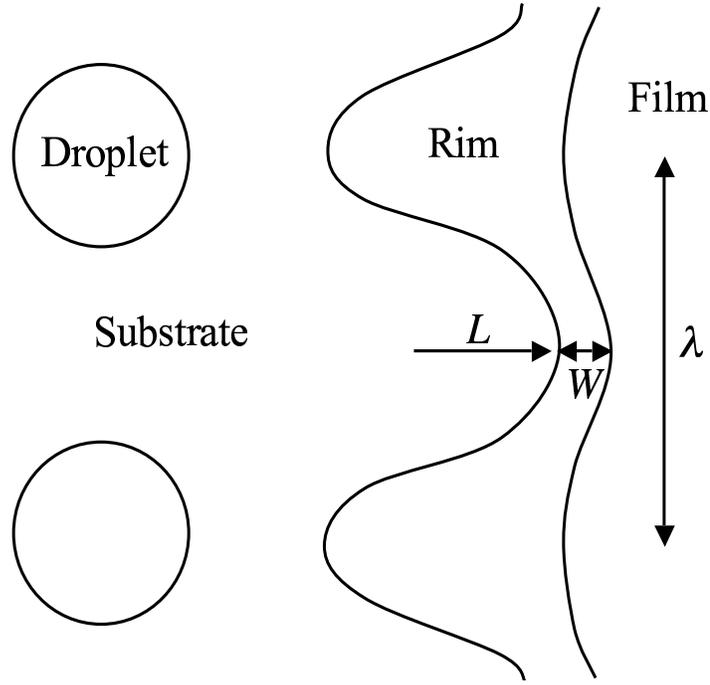


Figure I.9: Destabilized rim, just before the formation of droplets.

When the nodes are very thin compared to the bellies, *i.e.* the large sections, the second derivative of  $W^2$  is approximately equal to  $2kW$ . Then, the minimum width of the nodes, which is given by the relation  $\partial_t(W^2) = 0$ , is <sup>1</sup>

$$W_{min} \simeq \sqrt{\frac{9h_0}{k\theta}} \simeq \sqrt{\frac{9W_0h_0}{2\theta}} \quad (\text{I.23})$$

Then, the nodes keep on advancing while the bellies are let behind and grow, and the pinches off, which lead to the droplets formation, finally occur on the elongated bellies. In this condition, an interesting question is whether a steady state can exist, with equal size droplets forming one behind the other and equally spaced on the  $Ox$  axis. This would imply the nodes of width  $W_{min}$  to be stable as regards the varicose instability. If  $W_0 > 9h_0/\theta$ , then  $W_{min} < W_0/\sqrt{2}$ , and  $\lambda/2 = \pi W_0/2 > \pi W_{min}/\sqrt{2}$ , which implies that a second generation instability of

<sup>1</sup>Note that taking the  $\partial_{xx}L$  terms into account would at most lower this value by a factor  $\sqrt{2}$ .

wavelength  $\lambda/2$  can appear. Such a repeated process would eventually result in an instability of short wavelength  $9\pi h_0/2\theta$ , with nodes of width  $W_{min} = W_0 = 9h_0/2\theta$ . The associated dewetting velocity is high and constant in time:  $V = 2|S|\theta/9h_0\zeta$ . Finally, a steady state, with a short distance  $\lambda \simeq 9\pi h_0/2\theta$  between droplets, can seemingly settle spontaneously.

Note that the settlement of the steady state depends on the way the wavelength shortens step by step, which could happen in a disordered manner. One can doubt then that a clean steady state ever settle. In this case, the mean distance between droplets would be larger than  $9\pi h_0/2\theta$ , and the rim velocity would be, although still constant in time on average, smaller than  $2|S|\theta/9h_0\zeta$ . Indeed, no ordered steady state have been observed on PS or PDMS systems [87, 92], and the mean distance between droplets stays at a high value ( $\sim 100h_0/\theta$ ) during the dewetting process.

## I.5 Conclusion

We have shown in this article that the varicose instability develops faster on an advancing rim than on a static ribbon due to a coupling between varicose deformations and zigzag deformations. This instability leads to a repeated process of break up of the rim into rather monodispersed droplets, which maintains the rim width around a mean value of order  $10h_0/\theta$ . We have also shown that if a clean steady state were to exist, resulting in a well ordered pattern of droplets, it would exhibit a short wavelength  $\lambda \simeq 9\pi h_0/2\theta$ . However, we were not able here to conclude about its existence. A more complete analysis, certainly involving numerical methods [64, 74], would be needed to determine if this steady state can exist. New experiments, with wavelength forcing, would be now very interesting.

## APPENDIX II

### DÉCOLLEMENT D'UN RUBAN ADHÉSIF

## RÉSUMÉ

Nous nous intéressons dans cette deuxième annexe au décollement d'un ruban adhésif viscoélastique d'un substrat solide. Nous commençons par étudier la déformation d'un film adhésif purement élastique lors de son pelage, et l'apparition de "doigts" dans la zone de décollement. Nous abordons ensuite les conséquences de cette déformation sur l'adhésion, en étudiant la dissipation qui se produit dans un adhésif viscoélastique pelé à vitesse finie. Nous montrons que la dissipation visqueuse atteint un maximum dont l'amplitude est proportionnelle à la racine carré du rapport  $\Theta$  des modules élastiques hautes et basses fréquences, à une vitesse finie  $V_{01}$ .

## ABSTRACT

We address in this second annex the peeling of a viscoelastic adhesive tape from a solid substrate. We first study the resulting deformation of a purely elastic adhesive film, leading to a finger like pattern. Then, we come to the consequences of this deformation on adhesion, studying the dissipation which appears within a viscoelastic adhesive when peeled at finite velocity. We show that the viscous dissipation reaches a maximum which amplitude is proportional to the square root of the ratio  $\Theta$  between the high and the low frequencies elastic modulus, at a finite velocity  $V_{01}$ .

## II.1 Introduction

We consider the classical adhesion problem where an adhesive tape, composed of a thin viscoelastic film bounded to a flexible plate, is peeled from a flat rigid substrate (see Fig. II.1). Such a system is broadly used both in science and technology. It is well known that a good adhesive is not only a material with a high surface energy, but it is also a soft viscoelastic material with a high loss modulus at the frequencies of solicitation, due to free chains or chains which are tied at only one end. The aim of the present article is to understand how the viscoelasticity of the soft joint can induce an adhesion strength enhancement when the adhesive tape is peeled at a finite velocity  $V$ . The first step in answering this question is the setting of a clear description of what happens when the adhesive is peeled infinitely slowly, or equivalently when the soft joint is purely elastic. Such a description includes the modes of deformation of the adhesive material confined between the substrate and the contacting plate, the size  $L$  of this deformed region, which we call the adhesive zone, as well as the curvature of the flexible backing.

## II.2 Scalings for the static deformation of the adhesive

In this section we consider the equilibrium between the elastic energy of the adhesive tape and the surface energies of both the substrate and the adhesive. This equilibrium corresponds to the minimum of the total energy relatively to the free parameters of the system. Our approach is mainly based on scaling laws for simplicity and easier understanding; we will thus ignore all numerical factors of order unity.

### II.2.1 Curvature of the tape

In the following study we will assume that the flexible backing (of flexural rigidity  $D$  [59] proportional to the elastic modulus of the plate times the third power of its thickness  $e$ ) is much more rigid than the adhesive film, which has the

shear modulus  $E_0$  and the thickness  $h_0$ , in order to neglect the curvature energy of the film compared with the curvature energy of the plate. This imposes that the non-dimensional parameter

$$K_0 = \frac{D}{E_0 h_0^3} \quad (\text{II.1})$$

is high compared to unity. Typical values of these parameters are  $E_0 \sim 10^6 \text{N.m}^{-2}$ ,  $h_0 \sim 10^{-4} \text{m}$ , and  $D \sim 0.02 \text{N.m}$ , giving  $K_0 \sim 10^4 \gg 1$ . Several studies [49, 50] have shown that the vertical displacement of the plate and its curvature are non monotonous functions of the coordinate  $x$  (the axis  $Ox$  being in the opposite direction of the peeling velocity, see Fig. II.1). However, for simplicity and for it should not change the scaling laws we will establish, we assume that the plate is perfectly flat in the  $x < 0$  region, and has a constant curvature  $\zeta$  in the  $x > 0$  region. Then, we can use the well-known scaling [59] for the equilibrium curvature of the plate as a function of the work of adhesion  $G$ :  $\zeta \simeq (G/D)^{\frac{1}{2}}$ . In the cases where the parameter  $K_0$  is of order unity, the curvature of the adhesive tape is a function of the bending stiffness of the backing and the film together. In a static or non-dissipative situation, the work of adhesion is equal to the difference between the adhesive-air and substrate-air interfacial energies,  $\gamma$  and  $\gamma_{SG}$ , and the adhesive-substrate interfacial energy  $\gamma_{SL}$ :  $G_0 = \gamma + \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$  [32], whereas in general cases, as we will see in the following section, the work of adhesion  $G(V)$  is a function of the peeling velocity. Therefore, we write  $\zeta_0 \simeq (G_0/D)^{\frac{1}{2}}$  the static curvature of the flexible backing, while  $\zeta(V) \simeq (G(V)/D)^{\frac{1}{2}}$  is the general expression.

## II.2.2 A simple view of the adhesive zone

In the  $x > 0$  region, the backing is peeled away from the substrate with the curvature  $\zeta_0$ , giving a spacing out  $h(x) = h_0 + d(x)$  (with  $d(x) \simeq \zeta_0 x^2/2$ ) between the backing and the substrate. The soft joint can then either come of from the substrate or deform to maximize its contact surface with the substrate. To begin, we adopt the simplest possible view of the adhesive zone, that is a deformation field invariant along the  $Oy$  axis parallel to the crack front. We assume that the

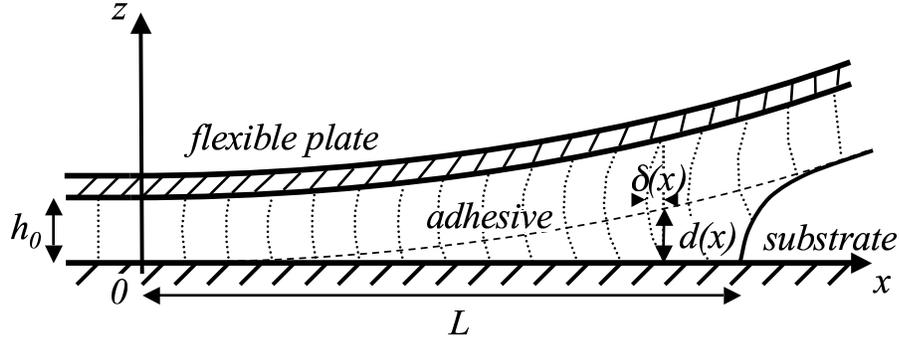


Figure II.1: Side view of an adhesive tape peeled from a flat substrate. The dotted lines sketch the deformation field of the soft adhesive joint.

distance  $d(x)$  is much smaller than the thickness  $h_0$  of the adhesive film, so that  $h(x) \simeq h_0$  in the whole study. We also assume that the size  $L$  of the adhesive zone is much larger than  $h_0$ , then the incompressibility of the adhesive imposes a strong shear which dominates the stretch, whether there is free slippage of the adhesive on the substrate or not (this would only change the shear by a factor two as the adhesive is bounded to the upper plate). The two latter assumptions yield the double inequality  $h_0 \ll L \ll (h_0/\zeta_0)^{\frac{1}{2}}$ , which we will confirm latter. Notice that this inequality leads to the two other inequalities  $h_0 \ll \zeta_0^{-1}$  and  $L \ll \zeta_0^{-1}$ , which allow us to write the approximation

$$d(x) \simeq \frac{1}{2}\zeta_0 x^2 \quad (\text{II.2})$$

The vertical displacement of the plate  $d(x)$  is related to a maximum horizontal displacement  $\delta(x) \simeq xd(x)/h(x)$  of the adhesive material (see Fig. II.1), which gives a horizontal shear:

$$\gamma(x) \simeq \frac{\delta(x)}{h(x)} \simeq \frac{xd(x)}{h^2(x)} \simeq \zeta_0 \frac{x^3}{h_0^2} \quad (\text{II.3})$$

The elastic energy by unit surface is  $U_s(x) = h(x)E_0\gamma^2(x)$ . Then, the total energy of the adhesive zone of length  $L$  is:

$$F(L) = -G_0L + \int_0^L U_s(x)dx \quad (\text{II.4})$$

The equilibrium length  $L_s$  of the adhesive zone is deduced from the relation  $\partial F/\partial L = 0$  [61], which simply implies  $U_s(L_s) = G_0$ . We deduce the expression of the maximum shear at the crack tip:  $\gamma(L_s) \simeq \gamma_0$ , where

$$\gamma_0 = \left( \frac{G_0}{E_0 h_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.5})$$

From now on, we will assume  $\gamma_0$  to be smaller than unity, in order to stay in the linear weak deformation regime. The typical values given in the previous subsection, and the other typical value  $G_0 \sim 10^{-2}\text{J.m}^{-2}$ , yields  $\gamma_0 \sim 10^{-4} \ll 1$ . Note that for very soft adhesives, variations of the elastic modulus may happen for strong deformations [96] and change the shape of the adhesive zone. The corresponding adhesive length is:

$$L_s = \frac{h_0^{\frac{2}{3}}}{\zeta_0^{\frac{1}{3}}} \left( \frac{G_0}{E_0 h_0} \right)^{\frac{1}{6}} = h_0 \left( \frac{D}{E_0 h_0^3} \right)^{\frac{1}{6}} = h_0 K_0^{\frac{1}{6}} \quad (\text{II.6})$$

Hence,  $L_s \gg h_0$  at the condition that  $K_0 = D/E_0 h_0^3 \gg 1$ , which we assumed at the beginning of the study. We immediately verify that  $L_s \ll (h_0/\zeta_0)^{\frac{1}{2}}$ . Next to the adhesive zone ( $x > L_s$ ) is a healing zone which we neglected to include in the total energy  $F(L)$  of the system, for the elastic energy stored within this zone, which length cannot be longer than  $h_0$ , is much smaller than within the adhesive zone. Nevertheless, the fact that the stress  $\sigma(L_s) \simeq (G_0 E_0/h_0)^{\frac{1}{2}} = \sigma_0$  at the crack tip is much smaller than the stress  $G_0/a$  (where  $a$  is the molecular distance characterizing the surface forces) required to initiate a fracture is related to the presence of this healing zone which links the sheared region and the region at rest ( $x \gg L_s$ ).

In this subsection we have used thermodynamic arguments to establish the

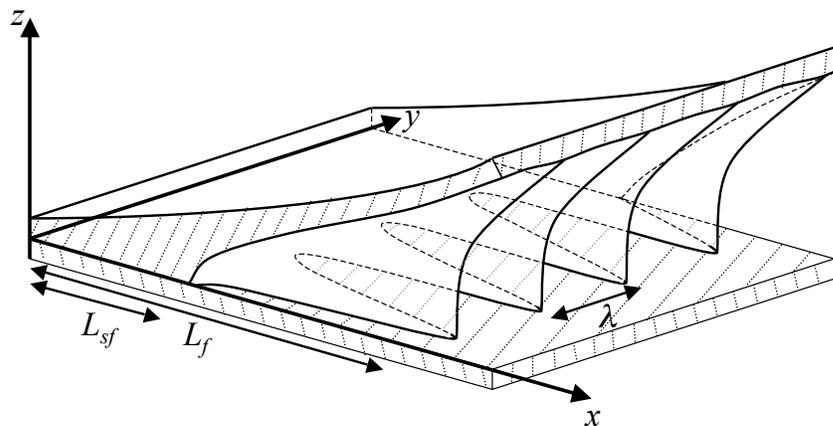


Figure II.2: Schema of a finger patterned adhesive zone.

scaling law of the length  $L_s$  of a straight adhesive zone. We notice that two non-dimensional numbers have been defined:  $K_0$  and  $\gamma_0$ , which implies that our result is a non-trivial result, as an infinity of scaling laws can build from the physical parameters of this problem. In the next section we will try to understand why peeling experiments rarely exhibit such a straight adhesive zone, but rather a finger patterned adhesive zone. Such instability has been shown to simply result from the linear elasticity of the adhesive material [47, 48] and not from hydrodynamic pressure gradients.

### II.2.3 The fingering instability

The fingering instability can be seen as a two dimension bubbles apparition problem: a cross section of the fingers, taken in the  $yOz$  plan, would exhibit regularly spaced bubbles of the same size (see Fig. II.2 and II.3). Therefore, we will start considering bubbles which are infinitely long in the  $x$  direction, and equally spaced in the  $y$  direction. These bubbles appear between the adhesive and the substrate after a homogeneous vertical displacement  $d \ll h_0$  of the upper plate (see Fig. II.3). We study their stability according to their size and spacing. If the bubbles have a width  $R$ , a height  $H \ll R$ , and a wavelength  $\lambda$ , the incompressibility

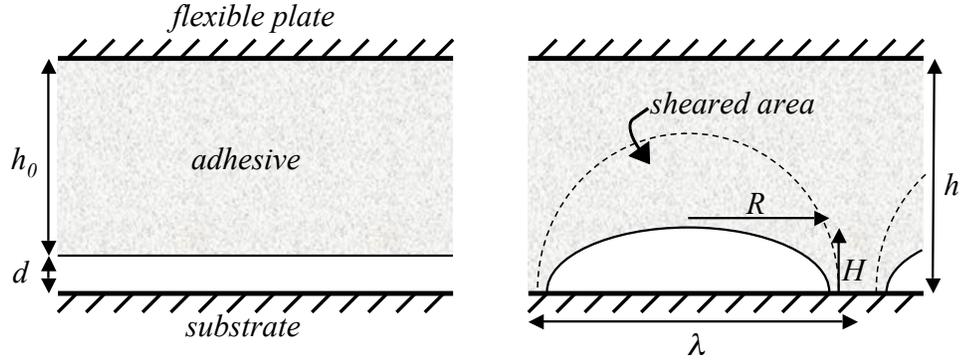


Figure II.3: Two possible scenarios for an infinite elastic film lifted from a flat substrate by a small distance  $d$ : *a)* the whole film detaches from the substrate. *b)* The film stays partially in contact with the substrate, forming equally spaced bubbles of the same size.

imposes the relation  $HR \simeq \lambda d$ . The adhesive is sheared around the bubbles, with the shear  $H/R$ , in a region of approximate surface  $R^2$ . Hence, the total energy by unit surface of the system is:

$$F \simeq G_0 \left( \frac{2R}{\lambda} - 1 \right) + E_0 \left( \frac{H}{R} \right)^2 \frac{R^2}{\lambda} = -G_0 + U_f \quad (\text{II.7})$$

The energy  $U_f$  can then be rewritten as a function of  $R$ ,  $\lambda$ , and  $d$ :

$$U_f \simeq G_0 \frac{2R}{\lambda} + E_0 \frac{\lambda d^2}{R^2} \quad (\text{II.8})$$

The equilibrium size  $R$  of the bubbles, for a given wave length  $\lambda$ , is fixed by the relation  $\partial U_f / \partial R = 0$ , which yields:

$$R(\lambda, d) \simeq \left( \frac{d^2 \lambda^2 E_0}{G_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.9})$$

and

$$U_f(\lambda, d) \simeq 3 \left( \frac{d^2 G_0^2 E_0}{\lambda} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.10})$$

The energy  $U_f(\lambda, d)$  is a decreasing function of  $\lambda$ ; which maximum value is reached if  $R$  is maximum. We can roughly estimate this maximum as  $R_{max} \simeq h_0$ , due to the limit condition of vanishing deformation at the level of the upper plate. This consideration combined with equation II.9 lead to the relation:

$$\lambda(d) \simeq \gamma_0 \frac{h_0^2}{d} \quad (\text{II.11})$$

At equilibrium, infinitely long bubbles would then have the lateral size  $R \simeq h_0$ , and the wave length  $\lambda(d)$ , which tends toward infinity when  $d$  tends toward zero. When  $d \gtrsim \gamma_0 h_0 / 3 = d_0$ , the bubbles are no longer energetically favorable ( $\lambda(d_0) = 3h_0 = \lambda_0$ ,  $F(\lambda_0, d_0) = 0$ , and  $U_f(\lambda_0, d_0) = G_0$ ). The bubbles touch each other ( $\lambda = 2R \simeq 2h_0$ ) for  $d \simeq \gamma_0 h_0 / 2$ , leading to a sudden unsticking of the adhesive and the loss of the elastic energy which is approximately  $G_0$  by unit surface. This is reminiscent of some probe-tack experiments.

In the finger patterned adhesive zone,  $d$  is a function of  $x$ , but if  $d(x)$  varies slowly enough we can use  $U_f(\lambda, d)$  as  $U_f(\lambda, d(x))$ . Then, for a given wave length, the fingers length  $L_f$  is deduced, as in the previous section, from the condition  $U_f(\lambda, d(L_f)) = G_0$ , and  $d(L_f) = \zeta_0 L_f^2 / 2$ :

$$L_f(\lambda) \simeq \frac{\lambda^{\frac{1}{2}}}{\zeta_0^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{G_0}{E_0 \lambda} \right)^{\frac{1}{4}} \simeq \left( \frac{\lambda D}{E_0} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{II.12})$$

which corresponds to the maximum adhesive zone thickness  $d(L_f) \simeq (G_0 \lambda / E_0)^{\frac{1}{2}} / 3^{\frac{3}{2}}$ . Since  $U_f(\lambda, d(x))$  is always a decreasing function of  $\lambda$ , the equilibrium wave length is the maximum wavelength

$$\lambda_0 \simeq 3h_0 \quad (\text{II.13})$$

which yields  $d(L_f) = d_0$ . This is in agreement with experiments conducted by Ghatak *et.al.* [47, 48, 72], and with already existing theoretical models [98, 104] based on linear stability analysis. This also gives the equilibrium energy per unit

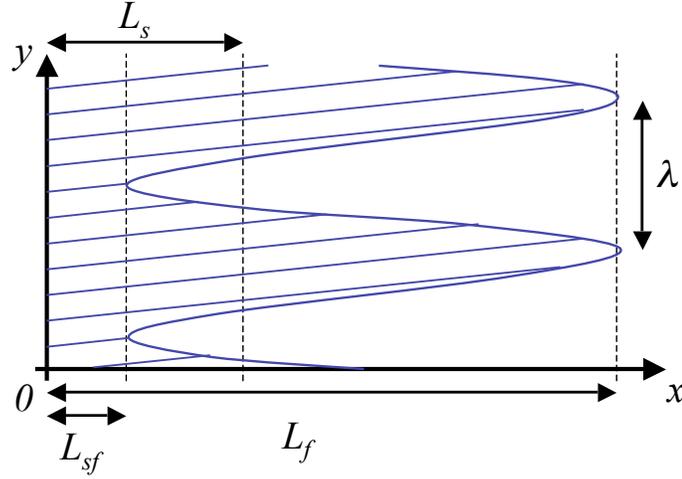


Figure II.4: Top view of a finger patterned adhesive zone.

surface  $U_f(x) = U_f(\lambda_0, d(x))$  as a function of  $x$ :

$$U_f(x) \simeq \left( \frac{E_0 \zeta_0^2 G_0^2 x^4}{h_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.14})$$

from which we deduce the equilibrium fingers length:

$$L_{f0} = h_0 K_0^{\frac{1}{4}} \quad (\text{II.15})$$

Then,  $d(L_{f0}) = d_0$ . We notice that even-though the fingers length  $L_{f0}$  is larger than the adhesive length  $L_s$  given for a straight crack (at the condition that  $K_0 \gg 1$ , see Fig. II.4), the maximum shear remains the same:  $\gamma(L_{f0}) \simeq \gamma_0$ . The total energy per unit of length of the fingers is smaller than the total energy of the straight adhesive zone:  $F_{f0} \simeq -G_0 h_0 K_0^{\frac{1}{4}} < -G_0 h_0 K_0^{\frac{1}{6}} \simeq F_s$ . The healing zone at the end of the fingers is still shorter than  $h_0$ .

This analysis provides us the distance  $L_{f0}$  from the position  $x = 0$  where the fingers stop, but the fingers might not start at  $x = 0$ . Indeed, for very small values of  $x$ , the simple shear deformation gives a lower energy than the fingers:  $U_s(x) < U_f(x)$  if  $x < h_0 K_0^{\frac{1}{7}} = L_{sf0}$ . Therefore, the beginning of the fingers is

located at the distance  $x = L_{sf0}$ , while the fingers' tips are located at the distance  $x = L_{f0}$  (see Fig. II.4). The shape of the fingers can be deduced from equation II.9:  $R(x) \simeq (x^4/h_0K_0)^{\frac{1}{3}}$  (the condition  $H(x) \ll R(x)$  for  $L_{sf0} < x < L_{f0}$  holds if  $K_0 \ll \gamma_0^{-14}$ , which condition is easily verified).

The adhesive zone, as we have described it, contains a region of high shear at the substrate level ( $x < L_{sf0}$ ), which can give birth to slippage, and the fingers region with no shear on the substrate ( $L_{sf0} < x < L_{f0}$ ). This explains common observations of slippage appearing when the fingers disappear.

We notice that in the limit  $K_0 = 1$  ( $h_0 = (D/E_0)^{\frac{1}{3}}$ ), the three lengths  $L_s$ ,  $L_{sf0}$ , and  $L_{f0}$  are equal, and the fingers disappear. This result is in agreement with the observation of Chaudhury *et. al.* [47] which had remained unexplained until now. If  $K_0 < 1$ , the length of the adhesive zone is shorter than  $h_0$ , which implies that the adhesive material is more stretched than sheared. Then, the stretch  $\gamma(x) \simeq \zeta_0 x^2/h_0$  gives the length  $h_0 K_0^{\frac{1}{4}}$  for the adhesive zone, and the length of the healing zone is of order  $h_0$ .

We notice that all the lengths that show up from our analysis are independent of  $G_0$ , as a result of the linear elasticity of the plate and the adhesive; this would certainly not hold in cases of strong deformation of the adhesive.

Now that the main characteristics of the deformation of a peeled purely elastic adhesive are pretty well defined, we can pretend approaching the behavior of a viscoelastic adhesive in the same situation.

### II.3 Dynamics

Most of the used adhesive materials are poorly cross-linked elastomers containing free chains and dangling chains. It is suitable, before starting the study of their consequences on the peeling of adhesives, to describe the main mechanical properties of such a material.

### II.3.1 A viscoelastic adhesive

We consider an adhesive with sparse permanent reticulation points compared with the transient entanglement points. This is thus a soft elastic solid of shear modulus  $E_0$ , that behaves like a hard elastic solid of shear modulus  $E_1$  when sheared at high frequencies. One can define the ratio  $\Theta = E_1/E_0 \gg 1$ , typically  $\Theta \sim 100$  can be achieved. We are not interested here in discussing the glassy behavior of the adhesive at very high frequencies of solicitation. The disentanglement is a dissipative process which can be related to a viscosity  $\eta$  (see Fig. II.5.a). The simplest formula for the complex modulus  $\underline{\mu}$  of the adhesive as a function of the shear frequency  $\omega$  is known as Zener's model [31, 101]:

$$\frac{\underline{\mu}(\omega)}{E_0} = 1 + \frac{E_1}{E_0} \frac{i\omega/\omega_1}{1 + i\omega/\omega_1} = 1 + \frac{i\omega/\omega_0}{1 + i\omega/\omega_1} \quad (\text{II.16})$$

where  $\omega_0 = E_0/\eta$ , and  $\omega_1 = E_1/\eta$ . This modulus presents a single relaxation time  $1/\omega_1$ , which is a crude, but sufficient, idealisation, as the dangling ends have a wide distribution of length. A third frequency can be introduced:  $\omega_{01} = (E_0 E_1)^{1/2}/\eta$ , then  $\omega_0 \ll \omega_{01} \ll \omega_1$ . From the complex modulus we can deduce the elastic shear modulus  $E(\omega) = \text{Re}(\underline{\mu}(\omega))$  and the loss modulus  $\eta(\omega) = \text{Im}(\underline{\mu}(\omega))$ . The time-averaged elastic energy stored per unit volume is then  $u(\omega) = \text{Re}(\underline{\mu}(\omega)\underline{\gamma}\underline{\gamma}^*)$ :

$$u(\omega) = E_0 \left( 1 + \frac{(\omega/\omega_{01})^2}{1 + (\omega/\omega_1)^2} \right) \gamma^2(\omega) \quad (\text{II.17})$$

and the time-averaged power dissipated is  $p(\omega) = \text{Re}(\underline{\mu}(\omega)\underline{\dot{\gamma}}\underline{\dot{\gamma}}^*)$ :

$$p(\omega) = \frac{\eta\omega^2}{1 + (\omega/\omega_1)^2} \gamma^2(\omega) \quad (\text{II.18})$$

where  $\underline{\gamma}$  is the complex shear, and  $\underline{\dot{\gamma}} = i\omega\underline{\gamma}$  is the complex shear rate ( $\gamma^2 = \underline{\gamma}\underline{\gamma}^*$ ). From those expressions we can deduce three frequency regimes (see Fig. II.5.b):

(i) At low frequencies ( $\omega < \omega_{01}$ ), the time-averaged stored elastic energy is  $u(\omega) \simeq E_0\gamma^2(\omega)$  and the power dissipated is  $p(\omega) \simeq \eta\omega^2\gamma^2(\omega)$ . This gives a dissi-

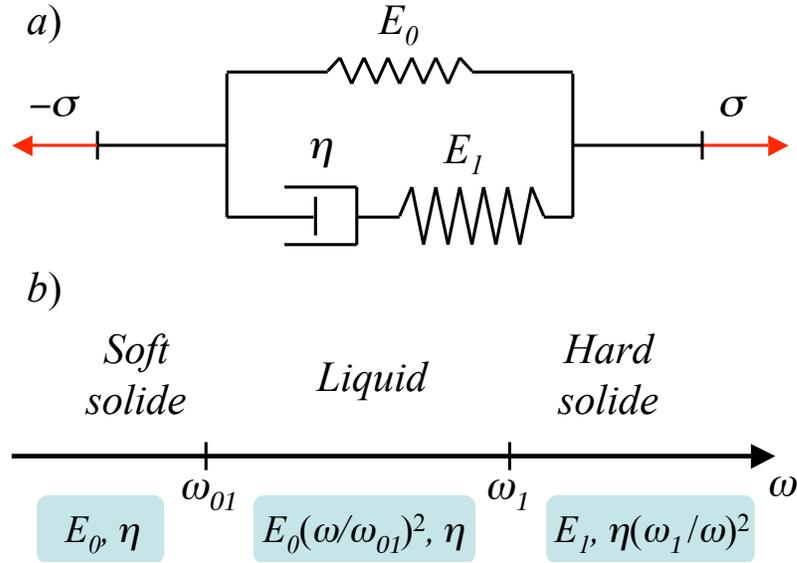


Figure II.5: a) Mechanical model of the viscoelastic adhesive. b) Frequency regimes characterizing the viscoelastic material, and the associated shear and loss modulus.

pation per period  $p(\omega)/\omega \simeq \eta\omega\gamma^2(\omega)$  smaller than  $u(\omega)$  if  $\omega < \omega_0$ , and bigger than  $u(\omega)$  if  $\omega > \omega_0$ . The viscoelastic material behaves like a dissipative elastic solid. It is interesting at this level to estimate the shear  $\gamma(\omega)$  beyond which the elastic energy per unit volume is higher than  $G_0/h_0$ , which is the thermodynamic condition that characterizes the end of the adhesive zone: in this regime, this limit shear is  $\gamma_0$ , giving the periodic dissipation  $h_0p(\omega)/\omega = G_0\omega/\omega_0$ . We notice that the stress corresponding to the limit shear is not independent of  $\omega$ :  $\sigma(\omega) \simeq (E_0G_0/h_0)^{\frac{1}{2}} = \sigma_0$  if  $\omega < \omega_0$ , and  $\sigma(\omega) = (\omega/\omega_0)\sigma_0$  if  $\omega > \omega_0$ .

(ii) In the intermediate regime ( $\omega_{01} < \omega < \omega_1$ ), the stored elastic energy is  $u(\omega) \simeq E_0(\omega/\omega_{01})^2\gamma^2(\omega)$  and the dissipated power is  $p(\omega) \simeq \eta\omega^2\gamma^2(\omega)$ , which gives a dissipation per period larger than  $u(\omega)$ . The material behaves like a liquid, but some elastic energy is stored. The shear  $\gamma(\omega)$  beyond which the elastic energy is higher than  $G_0/h_0$  is  $\gamma \simeq (\omega_{01}/\omega)\gamma_0$ , which is a decreasing function of  $\omega$ , as well as the periodic dissipation  $h_0p(\omega)/\omega \simeq G_0\omega_1/\omega$ . On the other hand, the limit stress has a constant value  $\sigma \simeq (E_1G_0/h_0)^{\frac{1}{2}} = \sigma_1$ .

(iii) At high frequencies ( $\omega > \omega_1$ ), the stored elastic energy is  $u(\omega) \simeq E_1 \gamma^2(\omega)$  and the power dissipated is  $p(\omega) \simeq \eta \omega_1^2 \gamma^2(\omega)$ , which gives a dissipation per period smaller than  $u(\omega)$ . The shear beyond which the elastic energy is higher than  $G_0/h_0$  is  $\gamma \simeq (G_0/E_1 h_0)^{\frac{1}{2}} = \gamma_1$ , and the periodic dissipation is  $h_0 p(\omega)/\omega \simeq G_0 \omega_1/\omega$ . The stress is the same as in the previous regime:  $\sigma \simeq \sigma_1$ .

The main characteristics of these three regimes will take an important place in the understanding of the variations of the work of adhesion with the peeling velocity  $V$  related to the dissipation within the fingers. In particular, if we use the important assumption that for any peeling velocity, the length  $L(V)$  of the adhesion zone is fixed, as in a static situation, by the relation  $u(L) \simeq G_0/h_0$ , we can anticipate an adhesion enhancement due to the viscous dissipation of order  $\omega_{01}/\omega_0 = \Theta^{\frac{1}{2}}$  for a particular peeling velocity related to the frequency  $\omega_{01}$ <sup>1</sup>.

### II.3.2 Dissipation within the fingers

In order to evaluate the dissipation which takes place within the fingers when the adhesive is peeled at the velocity  $V$ , we assume that the parameter  $K_1 = (D/E_1 h_0^3) \gg 1$ , so that the fingers fill almost all the adhesive zone, and we assume that  $\gamma_0^2 = (G_0/E_0 h_0) < 1$ , so that the small deformation linear elasticity hypothesis is always valid. We focus our study on the cases where  $G_0$  is independent of the peeling velocity. A discussion on what happens in the other cases will be done at the end of this section.

We consider the adhesive zone between the flexible plate and the substrate. The material located at a position  $x$  within the adhesive zone has been sheared at different rates for the time  $t = x/V$ . Following the correspondence between time and frequency used in [31, 101], we relate this distance  $x$  to a frequency by

---

<sup>1</sup>Notice that an analysis based on the relation between the shear and the stress would bring about another frequency regimes splitting [31, 101]: when  $\omega < \omega_0$  and  $\omega > \omega_1$  the material is purely elastic, whereas when  $\omega_0 < \omega < \omega_1$  the relation  $\underline{\sigma}(\omega) = i\eta\omega\underline{\gamma}(\omega)$  associates the adhesive to a liquid of viscosity  $\eta$ . As our thermodynamic study does not give criterions on the stress  $\sigma$ , but on the stored energy  $hu(\omega)$ , this latter frequency regimes definition is not the most appropriate here.

a simple scaling law:  $\omega \simeq V/x$ . This simple approximation allows us to write the shear modulus and the loss modulus as functions of  $x$ :  $E(x) = E(\omega = V/x)$ , and  $\eta(x) = \eta(\omega = V/x)$ .

We will assume that the shape of the bubbles is given, as in the static case, by a minimization of the elastic energy of the viscoelastic film, using  $E(x)$  instead of  $E_0$ . Then, the width of the bubbles is  $R(x) \simeq (\zeta^2 x^4 h_0^2 E(x)/G_0)^{\frac{1}{3}}$ , while the wavelength remains  $\lambda \simeq 3h_0$ , and the energy per surface unit is  $U_f(x) \simeq (E(x)\zeta^2 G_0^2 x^4/h_0)^{\frac{1}{3}}$  (see eq. II.14). Finally, the length of the fingers is still given by the condition  $U_f(L) = G_0$ . The shear which takes place within the fingers produces a dissipation by surface unit:  $h_0 p_f(x) \simeq \eta \omega^2 (H/R)^2 R^2/h_0 \simeq \eta(x)(V/x)^2 (\zeta^2 G_0^2 x^4/E(x))^{\frac{1}{3}}$ , from which we deduce the total dissipation within the fingers:  $P(V) \simeq h_0 \int_0^L p_f(x) dx$ .

Taking the properties of the adhesive material defined above, we distinguish three peeling velocity regimes:

(i) When  $V < \omega_{01}L$ ,  $E(x) \simeq E_0$  and  $\eta(x) \simeq \eta$  in most of adhesive zone. The fingers length thus keeps the expression calculated in subsection II.C.:  $L \simeq (h_0/\zeta)^{\frac{1}{2}} (G_0/E_0 h_0)^{\frac{1}{4}}$ . The total dissipation can now be easily calculated:  $P(V) \simeq \eta V^2 (\gamma_0^3 \zeta h_0)^{\frac{1}{2}}$ . This dissipation is related to the dynamic work of adhesion  $G(V)$  by the relation  $P(V) = V(G(V) - G_0)$ . In this regime the maximum of the dissipation is reached at the highest velocity  $V = L\omega_{01}$ , and corresponds to the adhesion enhancement  $G(\omega_{01}L) - G_0 = \Theta^{\frac{1}{2}} G_0 \gg G_0$ . A consequence of this enhancement of the work of adhesion is an augmentation of the curvature  $\zeta(V)$  of the flexible backing:  $\zeta(V) \simeq (G(V)/D)^{\frac{1}{2}}$ . At the maximum of adhesion the curvature is  $\zeta \simeq \Theta^{\frac{1}{4}} \zeta_0$ , which gives a fingers length  $L_{f10} = \Theta^{-\frac{1}{8}} L_{f0}$ . As a result, we can split this first velocity regime into two regimes:

If  $V < \omega_0 L_{f0} = \omega_0 K_0^{\frac{1}{4}} h_0 = V_0$ , the enhancement of the work of adhesion is:

$$\frac{G(V) - G_0}{G_0} \simeq \frac{V}{V_0} \quad (\text{II.19})$$

which is small compared with  $G_0$ . The curvature of the upper plate is simply  $\zeta_0$ ,

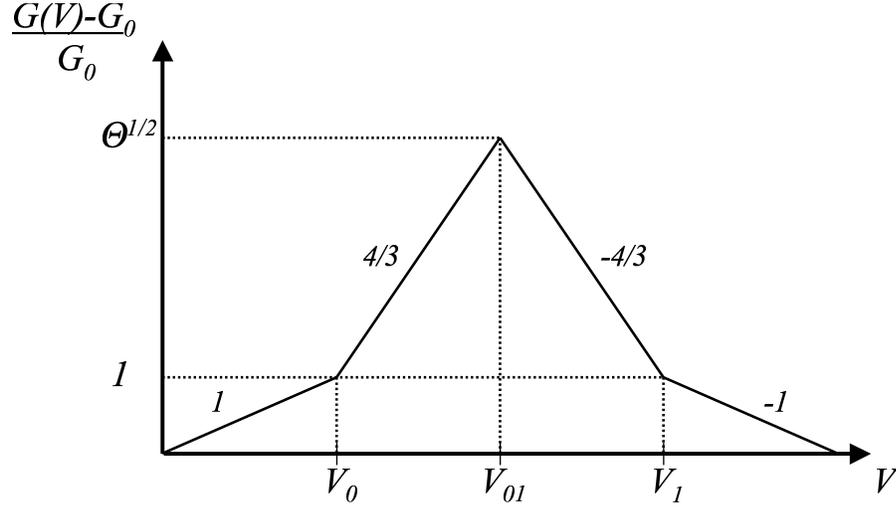


Figure II.6: Schematic *Log-Log* representation of the adhesion enhancement as a function of the peeling velocity.

and the fingers length is:

$$L_f(V) \simeq L_{f0} \quad (\text{II.20})$$

If  $V_0 < V < \omega_{01}L_{f10} = V_{01} = \Theta^{\frac{3}{8}}V_0$ , the fingers' length goes from  $L_{f0}$  down to  $L_{f10}$ , with  $L_{f0}/L_{f10} = \Theta^{\frac{1}{8}} = (V_{01}/V_0)^{\frac{1}{3}}$ . Hence, we can establish the simple scaling laws:

$$L_f(V) \simeq \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{1}{3}} L_{f0} = h_0 \left(\frac{D}{\eta V h_0^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.21})$$

and  $\zeta(V) \simeq (V/V_0)^{\frac{2}{3}}\zeta_0$ . The enhancement of the work of adhesion is:

$$\frac{G(V) - G_0}{G_0} \simeq \Theta^{\frac{1}{2}} \left(\frac{V}{V_{01}}\right)^{\frac{4}{3}} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{4}{3}} \quad (\text{II.22})$$

(ii) When  $\omega_{01}L < V < \omega_1L$ ,  $E(x) \simeq E_0(\omega/\omega_{01})^2 = (\eta\omega)^2/E_1 = (\eta V/x)^2/E_1$  and  $\eta(x) \simeq \eta$  in most of adhesive zone. Notice that as  $E(x) \sim x^{-2}$ , the shape of the fingers is modified ( $R(x) \sim x^{\frac{2}{3}}$ ). Then  $U_f(x) \simeq (E_0V^2\zeta^2G_0^2x^2/h_0\omega_{01}^2)^{\frac{1}{3}}$ , which gives an adhesive zone length  $L \simeq h_0\gamma_0\omega_{01}/\zeta V$ . The total dissipation is

thus  $P(V) \simeq \eta V^2 h_0^2 (\omega_{01} \gamma_0 / V)^3 / \zeta$ . In this regime the minimum of the dissipation is reached at the highest velocity  $V = \omega_1 L$ , and gives  $P(V)/V = G(V) - G_0 \simeq G_0$ , which corresponds to  $\zeta \simeq \zeta_0$  and  $L \simeq h_0 K_1^{\frac{1}{4}} = L_{f1} = \Theta^{-\frac{1}{4}} L_{f0}$ .

Hence, for  $V_{01} < V < \omega_1 L_{f1} = V_1 = \Theta^{\frac{3}{4}} V_0$ , since  $L_{f10}/L_{f1} = \Theta^{\frac{1}{8}} = (V_1/V_{01})^{\frac{1}{3}}$ , a scaling analysis gives:

$$L_f(V) \simeq \left(\frac{V_1}{V}\right)^{\frac{1}{3}} L_{f1} = h_0 \left(\frac{D}{\eta V h_0^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.23})$$

and  $\zeta(V) \simeq (V_1/V)^{\frac{2}{3}} \zeta_0$ . The enhancement of the work of adhesion is:

$$\frac{G(V) - G_0}{G_0} \simeq \Theta^{\frac{1}{2}} \left(\frac{V_{01}}{V}\right)^{\frac{4}{3}} = \left(\frac{V_1}{V}\right)^{\frac{4}{3}} \quad (\text{II.24})$$

(iii) When  $V > V_1$ ,  $E(x) \simeq E_1$  and  $\eta(x) \simeq \eta(\omega_1/\omega)^2$  in the whole adhesive zone. The fingers' length is thus equal to the high velocity length:

$$L_f(V) = L_{f1} \quad (\text{II.25})$$

As in the static case, the distance  $R(x)$  between the fingers is proportional to  $x^{\frac{4}{3}}$ . The total dissipation  $P(V) \simeq \eta \omega_1^2 (\zeta^2 h_0 \gamma_0^4 L_{f1}^7)^{\frac{1}{3}} = G_0 V_1$  is independent of the peeling velocity, from which we deduce:

$$\frac{G(V) - G_0}{G_0} \simeq \left(\frac{V_1}{V}\right) \quad (\text{II.26})$$

Finally, we end up with four velocity regimes (see Fig. II.6), within which the adhesive tape curvature, the fingers' length, as well as the work of adhesion vary in different ways. Once again, the adhesive length, as well as the velocities which define the four regimes, are independent of the static work of adhesion  $G_0$ , consequently to the linear elasticity of both the flexible plate and the adhesive material.

The adhesion enhancement is significant between the velocities  $V_0$  and  $V_1$ , with,

as we anticipated in the previous section, a maximum adhesion enhancement  $\Theta^{\frac{1}{2}}G_0$  obtained for the velocity  $V_{01} = (Dh_0)^{\frac{1}{4}}(E_1^2/\Theta)^{\frac{3}{8}}/\eta \sim (E_0E_1)^{\frac{3}{8}}$ . The adhesion enhancement does not depend on the shape of the adhesive zone, neither does the velocity  $V_{01}$  which only depends on the length of the adhesive zone. Hence, as the length of the adhesive zone remains unchanged when the parameter  $K$  is smaller than one (no fingers), the amplitude of the maximum adhesion enhancement  $\Theta^{\frac{1}{2}}G_0$  as well as the related peeling velocity  $V_{01}$  should be very robust results, not only valid for a finger patterned adhesive zone. We remark that the length of the fingers continually decreases between the velocities  $V_0$  and  $V_1$ . Consequently, the fingers must disappear at high peeling velocities, if  $K_1 < 1$ .

Note that the viscoelastic properties of the adhesive has a "multiplicative effect" on the work of adhesion. The adhesion enhancement can be very large for a very poorly cross-linked adhesive. Our result evokes the prediction made by de Gennes *et.al.* [31, 101] of a  $\Theta G_0$  maximum adhesion enhancement during the propagation of a fracture between a flat surface and an infinite viscoelastic material. The main difference is that in their case the dissipation mostly takes place after the fracture tip (*i.e.*  $x > 0$ ), while in our case this dissipation is limited due to the small thickness of the adhesive film. However, a way to enhance the adhesion at low peeling velocities is always to increase  $\Theta$  by the intermediate of  $E_0$ , the modulus  $E_1$  corresponding to the transient entanglements being a parameter one cannot control.

This later modulus is usually high, which makes the condition of small deformations  $\gamma_1 = (G_0/E_1h_0)^{\frac{1}{2}} \ll 1$  easy to achieve, even with a high surface energy  $G_0$ . It is different for the modulus  $E_0$ , which can be very small if the permanent reticulation points are very sparse, *i.e.* less than one per polymer chain. In this cases, the strong deformation at the end of the adhesive zone  $\gamma_0 \gg 1$  could give non-linear responses [96], which would modify the increase of  $G(V)$  between  $V_0$  and  $V_{01}$ , as well as these two velocities. The shape of the fingers could also be modified.

Nevertheless, the general features described above should remain: A strong dissipation due to the disentanglements within the sheared adhesive zone, giving a

multiplication of the work of adhesion by a factor of the order of  $\Theta^{\frac{1}{2}} = (E_1/E_0)^{\frac{1}{2}}$  around the velocity  $V_{01} \sim (E_0 E_1)^{\frac{3}{8}}$ . And then, a decrease of the work of adhesion with the velocity when the peeling is too fast for the disentanglements to take place.

Toward the limit  $E_0 = 0$ , the peeling mechanism must turn to a cohesive fracture within the adhesive layer at low velocities, while remaining an interfacial fracture at higher peeling velocities [46,111]. The condition for initiating a cohesive fracture is simply  $\partial_t \delta(L_{sf}) > V$ , which corresponds to  $L_{sf} > (h_0/\zeta)^{\frac{1}{2}}$ . The cohesive-adhesive transition can occur at lower, or higher velocities than  $V_{01}$ , in which case the adhesive fracture immediately comes with a decrease of the work of adhesion with the velocity.

Beyond  $V_{01}$ , as the work of adhesion decreases with the peeling velocity, we can expect a mechanical instability such as stick-slip, which stops when another dissipation mechanism becomes dominant. For example, at much larger velocities than  $V_1$ , the dissipation due to the friction between monomers will become important, and  $G(V)$  will increase again. Additional sources of dissipation can intervene locally at the crack tip [19,28,62], which should be added to the surface energy  $G_0$ . All these dissipations increase with the peeling velocity. If the adhesive is sheared at the level of the substrate, slippage can appear, and an additional dissipation due to the friction of the adhesive on the substrate should be taken into account [75,76].

## II.4 Conclusion

We developed in this article a simple mechanical model from which we deduce some important features exhibited by a peeled purely elastic adhesive: using a scaling analysis we explain the formation of a finger patterned adhesive zone, for which we predict the length and the wave length, as well as the critical thickness of adhesive film beyond which the fingers disappear, in agreement with already existing experiments [47,48]. This model constituted the basis of the understanding of the dissipative mechanisms which are responsible for an adhesion enhancement during

a finite velocity peeling test. Using a linear viscoelastic representation of a poorly reticulated adhesive, we exhibited a maximum of the work of adhesion for a peeling velocity  $V_{01}$  which depends on the physical parameters of the adhesive tape but not on those of the substrate. The maximum enhancement of the work of adhesion is equal to the zero velocity work of adhesion times the square root of the ratio  $\Theta$  between the high frequencies and the low frequencies shear modulus of the adhesive material, which is the key parameter in the control of the variations of the adhesion with the peeling velocity. Our study is limited to the small deformations of the adhesive layer; further studies are thus necessary to handle all the phenomenon related to the non-linearity of the elasticity in strong deformation regimes. The most interesting question raised by this work concerns the amplitude of the maximum of the adhesion, which we predict to scale like  $\Theta^{\frac{1}{2}}$  while previous works [31, 101] predicted it to be proportional to  $\Theta$ . There is a fundamental interrogation about the value of the stress at the crack tip which is considered as independent of the crack velocity in [31, 101] but not here. We are currently working on it.

## BIBLIOGRAPHY

- [1] Special issue on properties of thin polymer films. *Europhys. J. E*, 8(2), 2002.
- [2] Special issue on unstable thin films. *Europhys. J. E*, 12(3), 2003.
- [3] A. Ajdari, F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, L. Leibler, J. L. Viovy, and M. Rubinstein. *Physica A*, 204:17, 1994.
- [4] M. Aubouy, G. H. Fredrickson, P. Pincus, and E. Raphaël. *Macromol.*, 28:2979, 1995.
- [5] M. Aubouy and E. Raphaël. *C. R. Acad. Sci.*, 318 II:1181, 1994.
- [6] M. Aubouy and E. Raphaël. *Macromol.*, 27:5182, 1994.
- [7] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager. *Dynamics of polymeric liquids vol. 1*. John Wiley & Sons, 1977.
- [8] H. Bodiguel and C. Fretigny. *Eur. Phys. J. E*, 19:185, 2006.
- [9] H. Bodiguel and C. Fretigny. *A paraître*, 2006.
- [10] I. Borukov and L. Leibler. *Phys. Rev. E*, 62:41, 2000.
- [11] M. P. Brenner and D. Gueyffier. *Physics of Fluids*, 11:737, 1999.
- [12] F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, L. Léger, Y. Marciano, and E. Raphaël. *J. Phys. Chem.*, 98:9405, 1994.
- [13] F. Brochard-Wyart, G. Debrégeas, R. Fondécave, and P. Martin. *Macromol.*, 30:1211, 1997.
- [14] F. Brochard-Wyart and C. Redon. *Langmuir*, 8:2324, 1992.
- [15] H. R. Brown. *Science*, 263:1411, 1994.

- [16] H. R. Brown and T. P. Russell. *Macromol.*, 29:798, 1996.
- [17] D. G. Bucknall. *Progress in Materials Science*, 49:713, 2004.
- [18] L. Bureau and L. Léger. *Langmuir*, 20:4523, 2004.
- [19] H. R. Brown C. Créton and K. R. Shull. *Macromol.*, 27:3174, 1994.
- [20] A. Casoli, M. Brendlé, J. Schultz, P. Auroy, and G. Reiter. *Langmuir*, 17:388, 2001.
- [21] C. Créton, H. R. Brown, and K. R. Shull. *Macromol.*, 27:3174, 1994.
- [22] C. Créton, E. J. Kramer, H. R. Brown, and C. Y. Hui. *Adv. Poly. Sci.*, 156:53, 2002.
- [23] K. Dalnoki-Veress, B.G. Nickel, C. Roth, and J.R. Dutcher. *Phys. Rev. E*, 59:2153, 1999.
- [24] P. Damman, N. Baudalet, and G. Reiter. *Phys. Rev. Lett.*, 91:216101, 2003.
- [25] P.-G. de Gennes. *C. R. Acad. Sci.*, 288B:219, 1979.
- [26] P.-G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [27] P.-G. de Gennes. *Macromol.*, 13:1069, 1980.
- [28] P.-G. de Gennes. *Can. J. Phys.*, 68:1049, 1990.
- [29] P.-G. de Gennes. *C. R. Acad. Sci.*, 318 II:165, 1994.
- [30] P.-G. de Gennes. Soft interfaces. In Cambridge Univ. Press, editor, *The 1994 Dirac Memorial Lecture*, 1994.
- [31] P.-G. de Gennes. *Langmuir*, 12:4497, 1996.
- [32] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer, 2003.

- [33] G. Debrégeas, P.-G. de Gennes, and F. Brochard-Wyart. *Science*, 279:1704, 1998.
- [34] G. Debrégeas, P. Martin, and F. Brochard-Wyart. *Phys. Rev. Lett.*, 75(21):3886, 1995.
- [35] M. Deruelle. *thèse de doctorat, Université Paris VI*, 1995.
- [36] J. M. Deutsch and H. Yoon. *Macromol.*, 27:5720, 1994.
- [37] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford Science Publications, 1986.
- [38] E. Durliat. *thèse de doctorat*. PhD thesis, Université Paris VI, 1997.
- [39] P. G. Ferreira, A. Ajdari, and J. L. Harden. *Europhys. Lett.*, 43:290, 1998.
- [40] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd ed.* John Wiley & Sons, Inc., New-York, 1999.
- [41] R. Fetzer, K. Jacobs, A. Münch, B. Wagner, and T.P. Witelski. *Phys. Rev. Lett.*, 95:127801, 2005.
- [42] J. P. Folkers, M. Deruelle, E. Durliat, H. Hervet, and L. Léger. *non publié*, 1997.
- [43] S. Gabriele, S. Slavovs, G. Reiter, and P. Damman. *Phys. Rev. Lett.*, 96:156105, 2006.
- [44] C. W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods, 3rd ed.* Springer, 2004.
- [45] C. Gay. *Macromol.*, 30:5939, 1997.
- [46] A. Gent and R. Petrich. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, 310:433, 1969.
- [47] A. Ghatak and M. K. Chaudhury. *Langmuir*, 19:2621, 2003.

- [48] A. Ghatak, M. K. Chaudhury, V. Shenoy, and A. Sharma. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4329, 2000.
- [49] A. Ghatak, L. Mahadevan, and M. K. Chaudhury. *Langmuir*, 21:1277, 2005.
- [50] A. Ghatak, L. Mahadevan, J. Y. Chung, M. K. Chaudhury, and V. Shenoy. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, 460:2725, 2004.
- [51] M. Grinfeld. *Phys. Rev. B*, 49:8310, 1994.
- [52] O. Guiselin. *Europhys. Lett.*, 17:225, 1992.
- [53] S. Herminghaus, K. Jacobs, and R. Seemann. *Eur. Phys. J. E*, 12:101, 2003.
- [54] S. Herminghaus, R. Seemann, and K. Jacobs. *Phys. Rev. Lett.*, 89:056101, 2002.
- [55] K. Jacobs, S. Herminghaus, and K. R. Mercke. *Langmuir*, 14:965, 1998.
- [56] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts. *Proc. Roy. Soc. London*, A.324:301, 1971.
- [57] R. A. L. Jones and R. W. Richards. *Polymers at Surfaces and Interfaces*. Cambridge University Press, 1999.
- [58] K. Kargupta, A. Sharma, and R. Khanna. *Langmuir*, 20:244, 2004.
- [59] L. D Landau and E. M. Lifshitz. *Theory of Elasticity*. Pergamon Press, New York, 1986.
- [60] R. G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, 1999.
- [61] B. Lawn. *Fracture of Brittle Solids - Second Edition*. Cambridge University Press, 1993.
- [62] L. Léger, E. Raphaël, and H. Hervet. *Adv. Poly. Sci.*, 138:185, 1999.

- [63] L. Leibler, A. Ajdari, A. Mourran, G. Coulon, and D. Chatenay. Going beyond Bell's theorem. In *In 1993 OUMS conf. on Ordering in Macromolecular Systems, Osaka, OUMS*. Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [64] I. Leizeron, S. G. Lipson, and A. V. Lyushnin. *Langmuir*, 20:291, 2004.
- [65] C. Ligoure. *Macromol.*, 29:5459, 1996.
- [66] C. Ligoure and J. L. Harden. *J. Phys. Chem.*, 101:4613, 1997.
- [67] Y. Marciano and E. Raphaël. *J. Fracture*, 67:23, 1994.
- [68] D. Maugis. *Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids*. Springer, 2000.
- [69] S. T. Milner and T. C. B. McLeish. *Macromol.*, 30:2159, 1997.
- [70] S. T. Milner and T. A. Witten. *J. Phys. France*, 49:1951, 1988.
- [71] S. T. Milner, T. A. Witten, and M. E. Cates. *Macromol.*, 21:2610, 1988.
- [72] W. Monch and S. Herminghaus. *Europhys. Lett.*, 53:525, 2001.
- [73] P. Müller and A. Saúl. *Surface Science Reports*, 54:157, 2004.
- [74] A. Münch and B. Wagner. *Physica D*, 209:178, 2005.
- [75] B. Z. Newby and M. K. Chaudhury. *Langmuir*, 13:1805, 1997.
- [76] B. Z. Newby, M. K. Chaudhury, and H. R. Brown. *Science*, 269:1407, 1995.
- [77] K. P. O'Connor and T. C. B. McLeish. *Macromol.*, 26:7322, 1993.
- [78] A. Oron, S. H. Davis, and S. G. Bankoff. *Rev. Mod. Phys.*, 69:931, 1997.
- [79] P. Pincus. *Macromol.*, 24:2912, 1991.
- [80] E. Raphaël and P.-G. de Gennes. *J. Phys. Chem.*, 96:4002, 1992.
- [81] E. Raphaël and P.-G. de Gennes. *J. Phys. Chem.*, 96:4002, 1992.

- [82] M. Rauscher, A. Münch, B. Wagner, and R. Blossey. *Europhys. J. E*, 17:373, 2005.
- [83] C. Redon, J. B. Brzoska, and F. Brochard-Wyart. *Macromol.*, 27:468, 1994.
- [84] G. Reiter. *Phys. Rev. Lett.*, 68:75, 1992.
- [85] G. Reiter. *Langmuir*, 9:1344, 1993.
- [86] G. Reiter. *Phys. Rev. Lett.*, 87:186101, 2001.
- [87] G. Reiter. *Journal of Adhesion*, 81:1, 2005.
- [88] G. Reiter and P.-G. de Gennes. *Europhys. J. E*, 6:25, 2001.
- [89] G. Reiter, M. Hamieh, P. Damman, S. Slavovs, S. Gabriele, T. Vilmin, and E. Raphaël. *Nature Mat.*, 4:754, 2005.
- [90] G. Reiter and R. Khanna. *Langmuir*, 16:6351, 2000.
- [91] G. Reiter, M. Sferrazza, and P. Damman. *Europhys. J. E*, 12:133, 2003.
- [92] G. Reiter and A. Sharma. *Phys. Rev. Lett.*, 87:166103, 2001.
- [93] C. Roth, B. Deh, B.G. Nickel, and J.R. Dutcher. *Phys. Rev. E*, 72:021802, 2005.
- [94] M. Rubinstein. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1946, 1987.
- [95] M. Rubinstein, A. Ajdari, L. Leibler, F. Brochard-Wyart, and P. G. de Gennes. *C. R. Acad. Sci.*, 316 II:317, 1993.
- [96] M. Rubinstein and S. Panyukov. *Macromol.*, 35:6670, 2002.
- [97] S. A. Safran and J. Klein. *J. Phys. France*, 3:749, 1993.
- [98] J. Sarkar, A. Sharma, and V. Shenoy. *Langmuir*, 21:1457, 2005.

- [99] F. Saulnier, E. Raphaël, and P.-G. de Gennes. *Phys. Rev. Lett.*, 88:196101, 2002.
- [100] F. Saulnier, E. Raphaël, and P.-G. de Gennes. *Phys. Rev. E*, 66:061607, 2002.
- [101] F. Saulnier, E. Raphaël, and T. Ondarcuhu. *Macromol.*, 2002.
- [102] R. Seemann, S. Herminghaus, and K. Jacobs. *Phys. Rev. Lett.*, 87:196101, 2001.
- [103] K. Sekimoto, R. Oguma, and K. Kawasaki. *Annals of Physics*, 176:359, 1987.
- [104] V. Shenoy and A. Sharma. *Phys. Rev. Lett.*, 86:119, 2001.
- [105] V. Shenoy and A. Sharma. *Phys. Rev. Lett.*, 88:236101, 2002.
- [106] L. Si, M. V. Massa, K. Dalnoki-Veress, H. R. Brown, and R. A. L. Jones. *Phys. Rev. Lett.*, 94:127801, 2005.
- [107] S. W. Sides, G. S. Grest, and M. J. Stevens. *Phys. Rev. E*, 64:050802, 2001.
- [108] G. Sünderhauf, H. Raszillier, and F. Durst. *Physics of Fluids*, 14:198, 2002.
- [109] C. Tardivat. *thèse de doctorat*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay, 1998.
- [110] S. P. Timoshenko and J. N. Goodier. *Theory of Elasticity*. McGraw-Hill International Editions, 1970.
- [111] C. Verbier, JM. Piau, and L. Benyahia. *C. R. Acad. Sci.*, 323:739, 1996.
- [112] T. Vilmin and E. Raphael. *Europhys. Lett.*, 69:971, 2005.
- [113] T. Vilmin and E. Raphaël. *Europhys. Lett.*, 72:781, 2005.
- [114] T. Vilmin and E. Raphaël. *J. Adhesion*, 82:517, 2006.
- [115] T. Vilmin, E. Raphaël, G. Reiter, M. Hamieh, P. Damman, S. Slavov, and S. Gabriele. *Europhys. Lett.*, 73:906, 2006.

- [116] T. Vilmin, C. Tardivat, L. Léger, H. Brown, and E. Raphaël. *Europhys. Lett.*, (68):4, 2004.
- [117] R. P. Wool. *Structure and Strength of Polymer Interfaces*. Hanser/Gardner Publications, NY, 1995.
- [118] J. H. Xavier, M. H. Rafailovich, and J. Sokolov. *Langmuir*, 21:5069, 2005.
- [119] E. B. Zhulina and O. V. Borisov. *J. Coll. Interf. Sci.*, 144(2):507, 1991.