

MATERIAUX POLYMERES EN COUCHES MINCES

Stage Pédagogique 2010 du GFP

**Université de Haute Alsace - Faculté des Sciences et Techniques
Mulhouse, 2-4 juin 2010**

De la modification de surface, aux revêtements et aux applications

Thème 3

Mécanismes de formation de films et revêtements polymères

Laurent VONNA

Mouillage / dé mouillage d'une surface par un film polymère liquide



Institut de Science
des Matériaux de Mulhouse



Plan

1. Le mouillage

- Le non-mouillage
- Le mouillage partiel
- Le mouillage total

2. Les conditions de stabilité d'un film mince

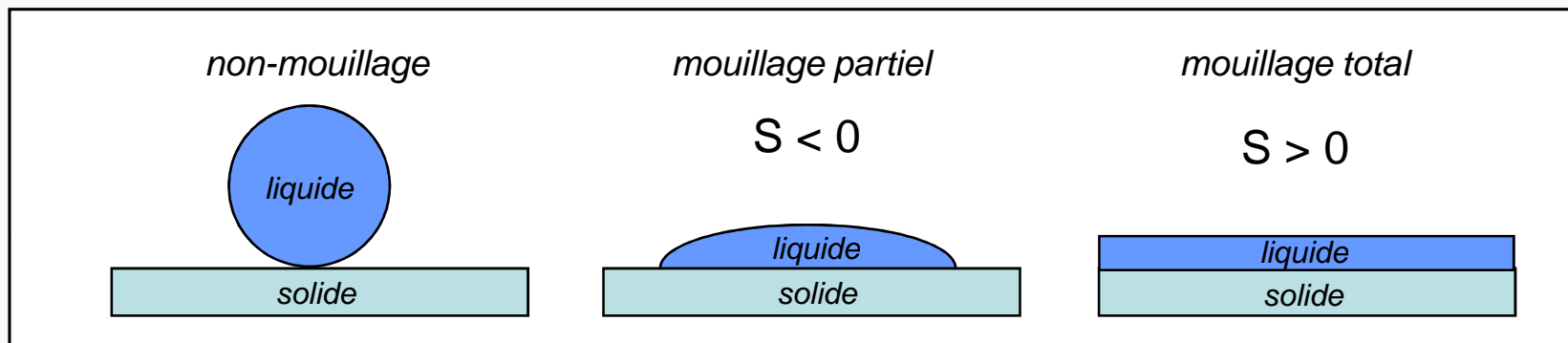
- Interactions de Van der Waals et constante de Hamaker
- La pression de disjonction

3. Dynamiques de dé mouillage

- Dé mouillage visqueux
- Dé mouillage visqueux sur surfaces spéciales
- Dé mouillage visqueux (cas des films instables)
- Dé mouillage inertiel
- Origines de l' amincissement local d'un film polymère

1. Le mouillage

Les différents types de mouillage



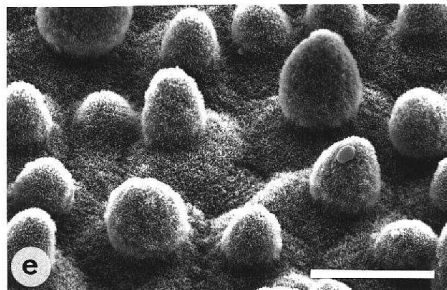
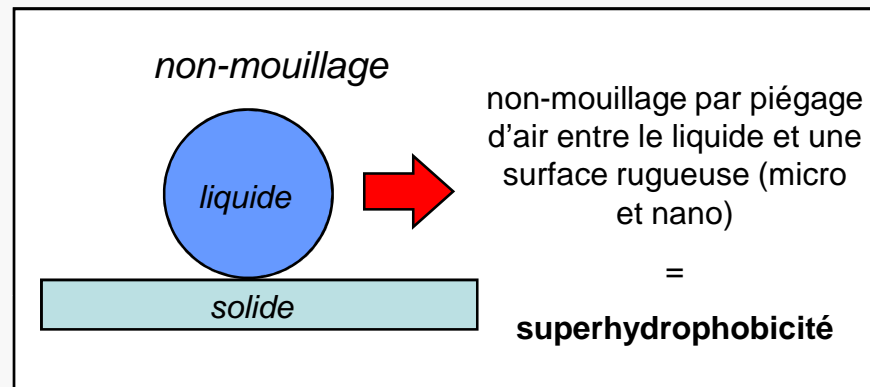
caractérisés par le paramètre d'étalement $S = E_{\text{sec}} - E_{\text{mouillé}}$

$$S = \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma)$$

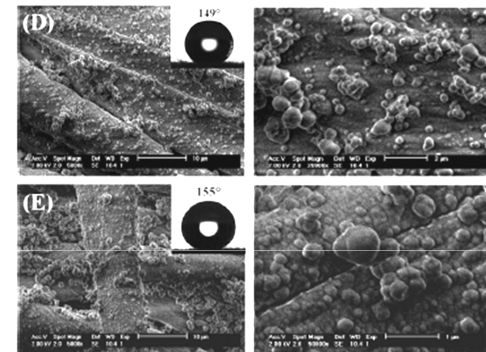
avec γ_S la tension de surface du solide, γ_{SL} la tension interfacial solide/liquide et γ la tension de surface du liquide

1. Le mouillage

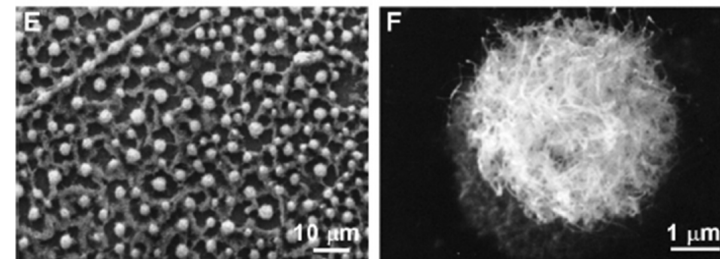
Le non-mouillage



BARTHLOTT, W. & C. NEINHUIS "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces" (*Planta* (1997) 202: 1)



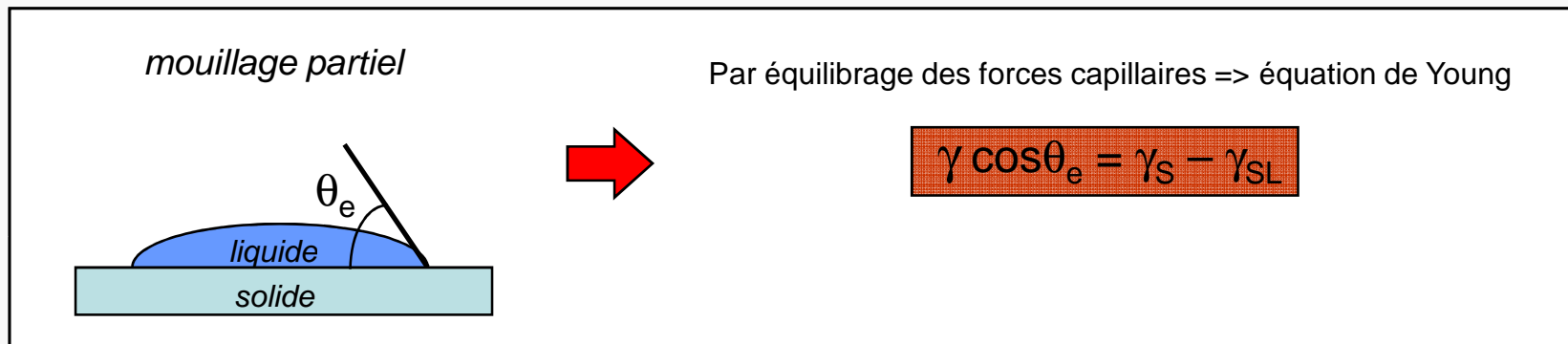
"Biomimetic Superhydrophobic and Highly Oleophobic Cotton Textiles" Hoefnagels, H. F.; Wu, D.; de With, G.; Ming, W. *Langmuir* 2007



"Bioinspired surfaces with special wettability" Sun TL, Feng L, Gao XF, et al. *Accounts of Chemicals Research* (2005) 38 (8): 644-652

1. Le mouillage

Le mouillage partiel

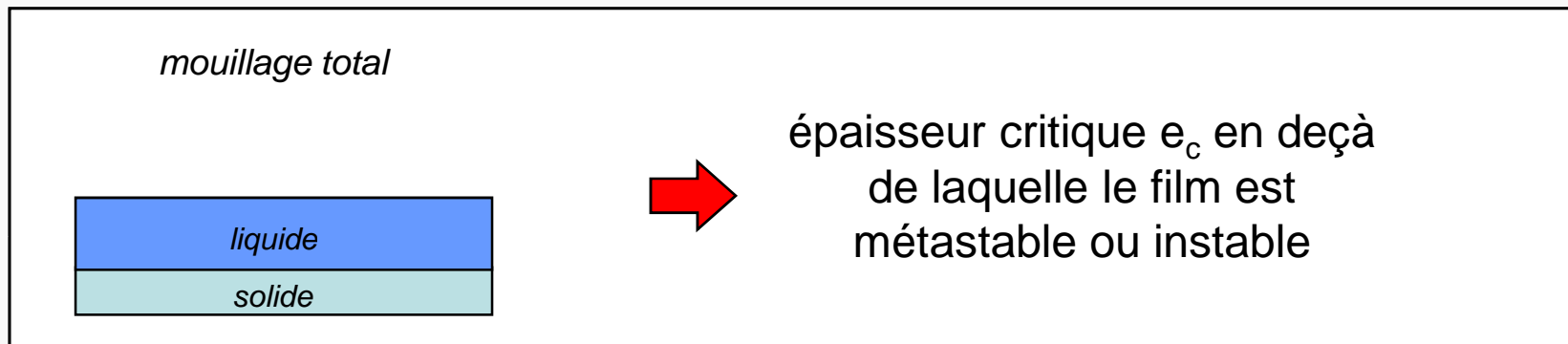


$$S = \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma) = \gamma (\cos \theta_e - 1)$$

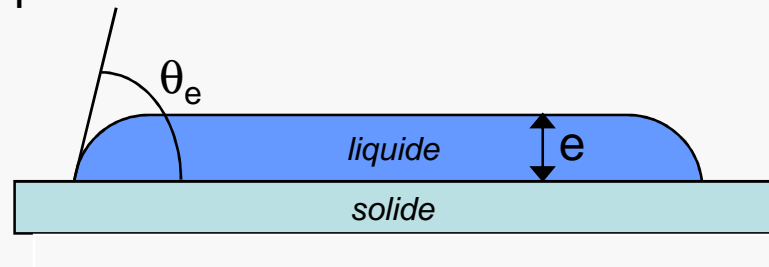
avec γ_S la tension de surface du solide, γ_{SL} la tension interfacial solide/liquide et γ la tension de surface du liquide

1. Le mouillage

Le mouillage total



→ Cas des flaques

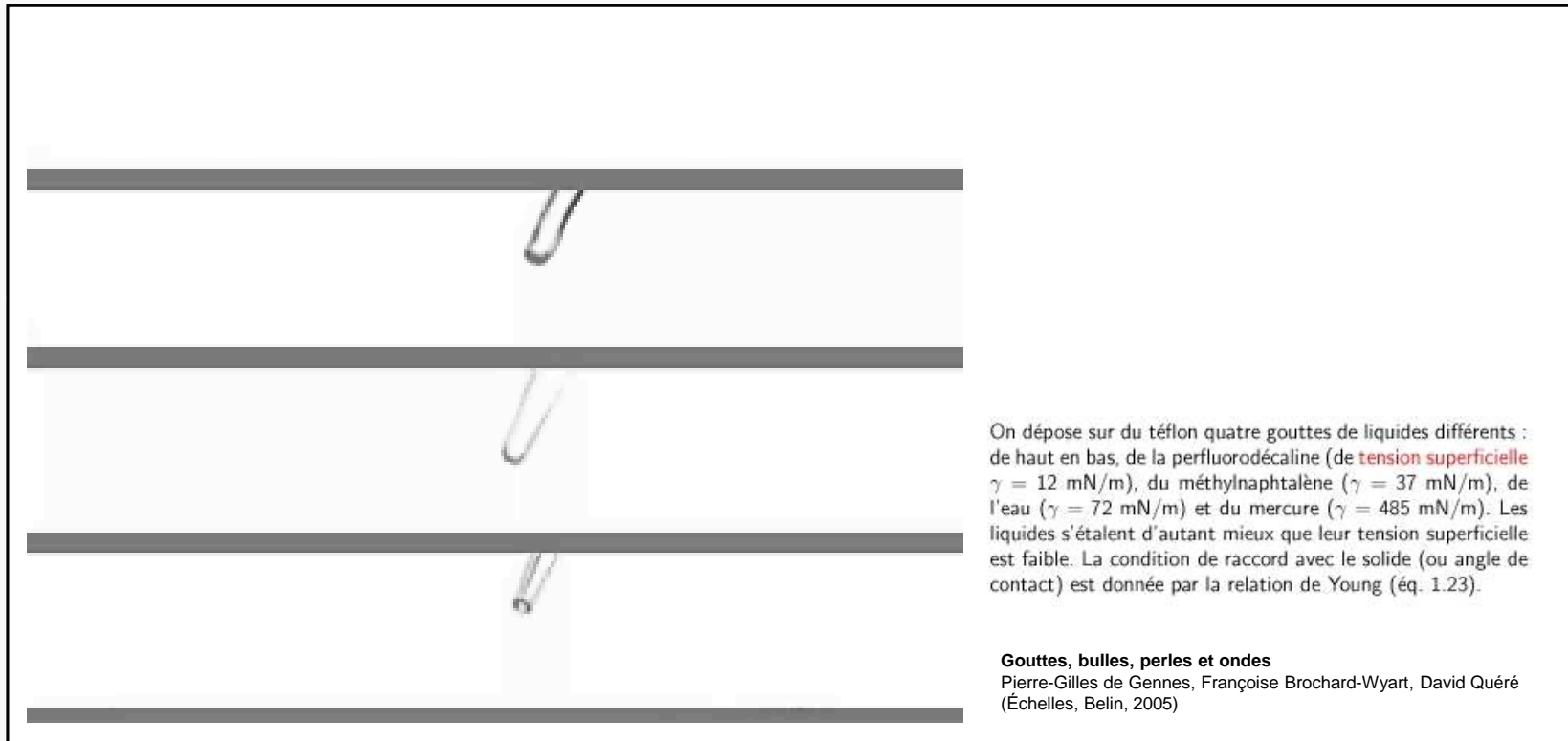


épaisseur e de flaque :

$$e = 2 (\gamma/\rho g)^{1/2} \sin(\theta_e/2)$$

1. Le mouillage

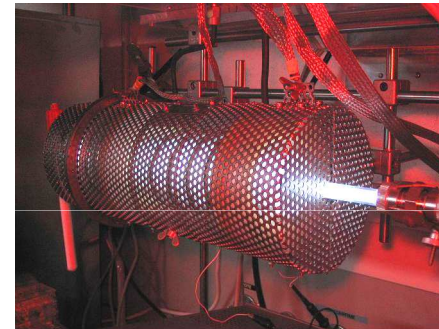
Expérience



2. Conditions de stabilité d'un film de mouillage

Formation d'un film (polymère en couche mince)

- étalement, enduction,...
- polymérisation (plasma, à partir d'une surface,...)
- filmification de systèmes colloïdaux
- ...



Vincent ROUCOULES (IS2M, Mulhouse)

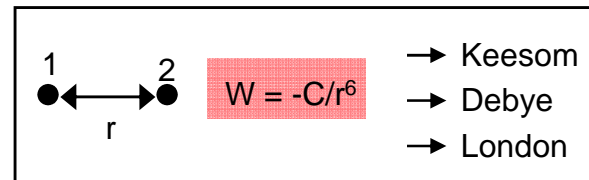
2. Conditions de stabilité d'un film de mouillage

Interactions de Van der Waals et constante de Hamaker

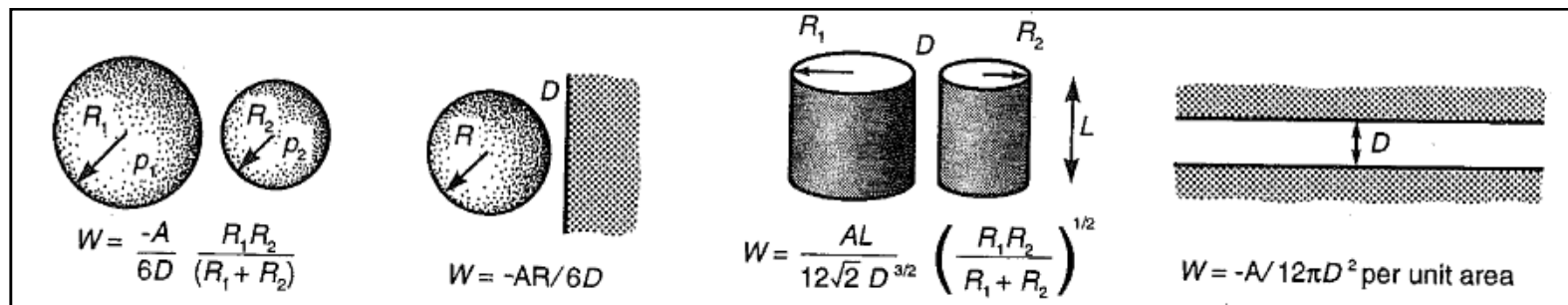
Interactions de Van der Waals...

(interactions électrostatique, dipolaires)

...entre molécules...



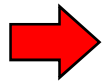
...entre objets macroscopiques...



Intermolecular and Surface Forces Jacob N. Israelachvili (Academic Press Inc, 1991)

2. Conditions de stabilité d'un film de mouillage

Interactions de Van der Waals et constante de Hamaker

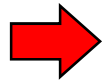


A = Constante de Hamaker \Leftrightarrow fonction du matériau (interactions dipolaires, densité)

$$A = C \pi \rho_1 \rho_2$$



$$\gamma = A / 24\pi(0,165\text{nm})^2$$



$$A_{\text{Total}} = A_{v=0} + A_{v>0}$$

$$\approx \frac{3}{4} kT \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right)$$

$$+ \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2}(n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \{ (n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \}}$$

ϵ_i la permittivité
diélectrique et n_i l'indice
de réfraction du
matériaux i



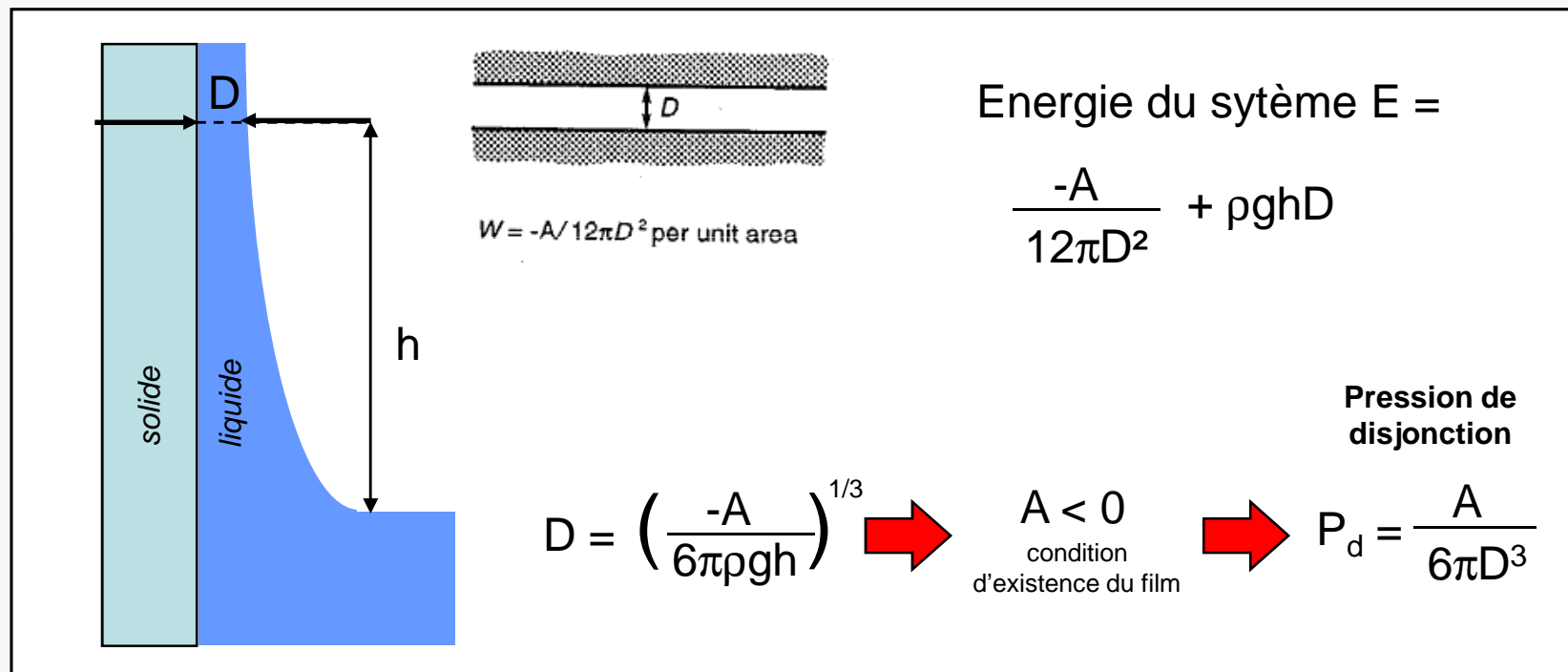
TABLE 11.3 Hamaker constants for two media interacting across another medium

Interacting media			Hamaker constant A (10 ⁻²⁰ J)		
			Eq. (11.13) ^a	Exact solutions ^b	Experiment
1	3	2			
Air	Water	Air	3.7	3.70	
Pentane	Water	Pentane	0.28	0.34	
Water	Octane	Air	0.51	0.53	
Octane	Water	Air	-0.24	-0.20	
Fused quartz	Water	Air	-0.87	-1.0	
Fused quartz	Octane	Air	-0.7		

Intermolecular and Surface Forces Jacob N. Israelachvili (Academic Press Inc, 1991)

2. Conditions de stabilité d'un film de mouillage

La pression de disjonction

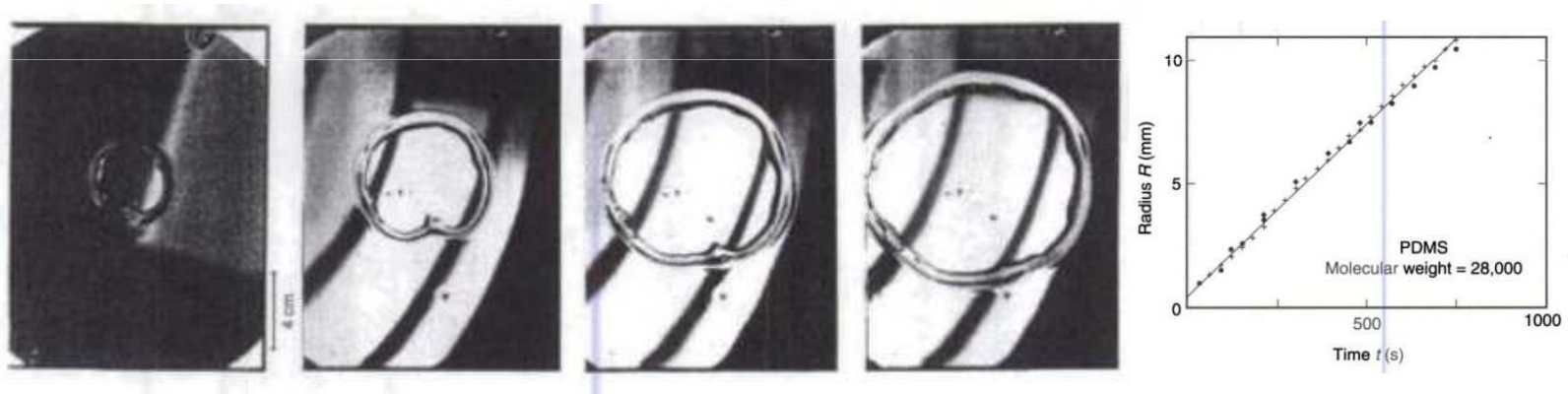


3. Dynamiques de démouillage

Démouillage visqueux

Cas des films métastables

démouillage par nucléation croissance



« *Dynamics of dewetting* » C. Redon, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez *Phys. Rev. Lett.* (1991)

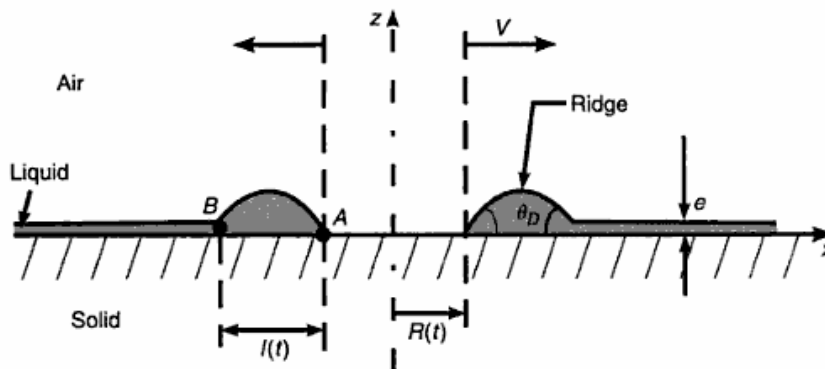
3. Dynamiques de démouillage

Démouillage visqueux

Cas des films métastables

Hypothèses et lois de démouillage

Equilibre entre les forces capillaires et dissipation visqueuse dans le bourrelet



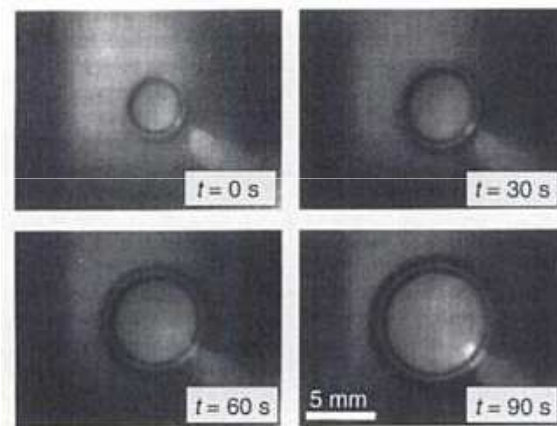
- ➡ Vitesse d'ouverture constante
- ➡ Bourrelet qui collecte le liquide
- ➡ Vitesse de démouillage donnée par:

$$V = \frac{\gamma}{\eta} \theta_e^3$$

3. Dynamiques de démouillage

Démouillage visqueux sur surfaces spéciales

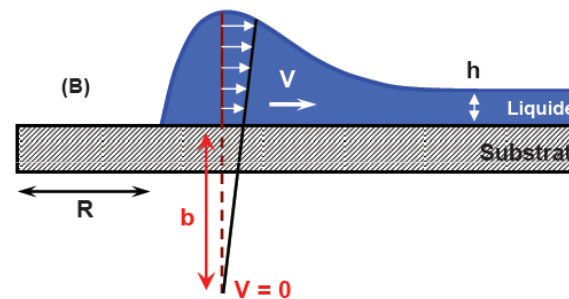
Surfaces liquides



PDMS sur huile fluorée

« *Bursting of a Liquid Film on a Liquid Substrate* » P. Martin,
A. Buguin and F. Brochard-Wyart *Europhys. Lett* (1994)

Surfaces glissantes



dissipation à visqueuse à
l'interface liquide/solide

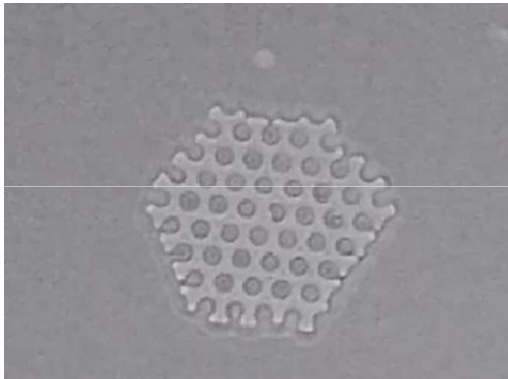
➔ $R \sim t^{2/3}$

« *Dewetting and slippage of microscopic polymer films* » C. Redon,
J. B. Brzoska, F. Brochard-Wyart *Macromolecules* (1994)

3. Dynamiques de démouillage

Démouillage visqueux sur surfaces spéciales

Surfaces microstructurées

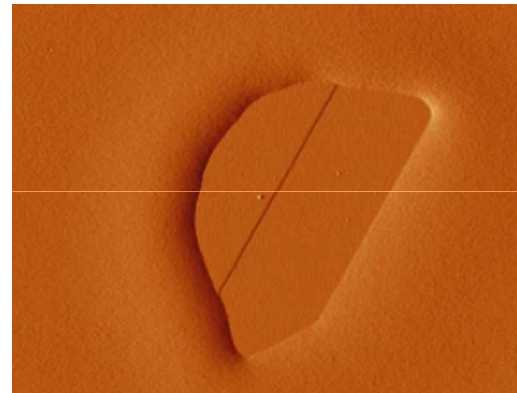


ancrage et déformation de
la ligne triple



déposition contrôlée de
microgouttes

Surfaces nanostructurées : marches régulières

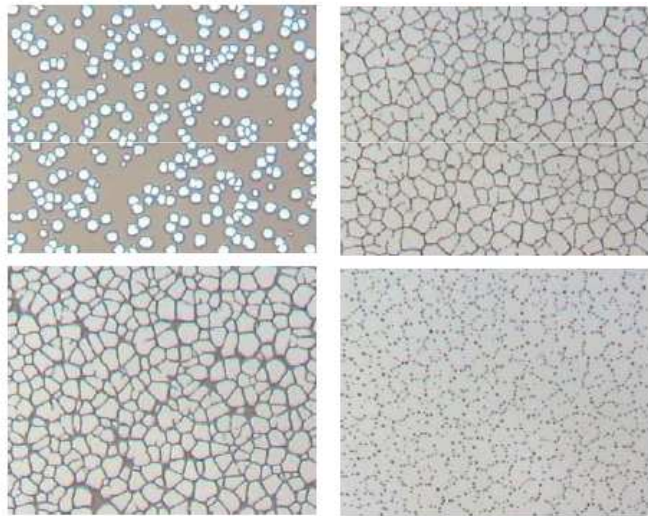


« Pinning of a contact line on nanometric steps during the dewetting of a terraced substrate » Ondarcuhu T, Piednoir A, NANO LETTERS (2005)

3. Dynamiques de démouillage

Démouillage visqueux

Cas des films instables



806 x 645 μm^2

Démouillage par amplification des ondes capillaires

« **Dewetting of thin polymer films** » Reiter, G, Physical Review Letters (1992)

3. Dynamiques de démouillage

Démouillage inertiel

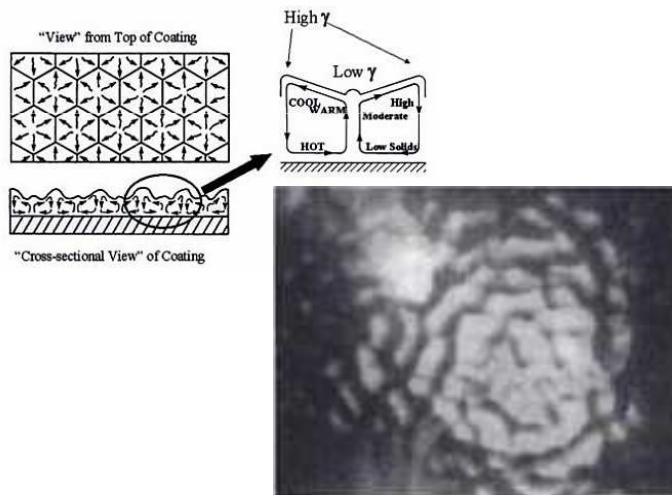


« Dewetting in the inertial regime : appearance of capillary » **Brochard F., Raphaël E., Vovelle L. C. R. Acad. Sci. (1995)**

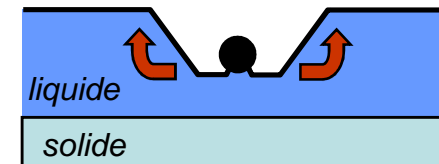
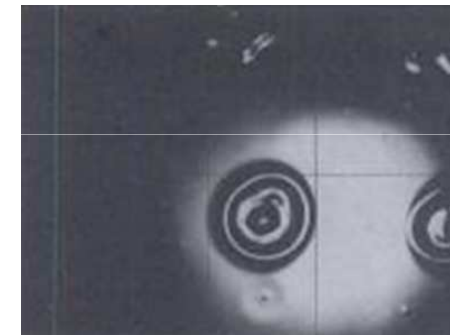
3. Dynamiques de démouillage

Origines de l'amincissement local d'un film polymère

Evaporation de solvant \Leftrightarrow ondulations de surface



Formation de cratères



4. Références

MERCI POUR VOTRE ATTENTION !!!

