

**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 / démouillage 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

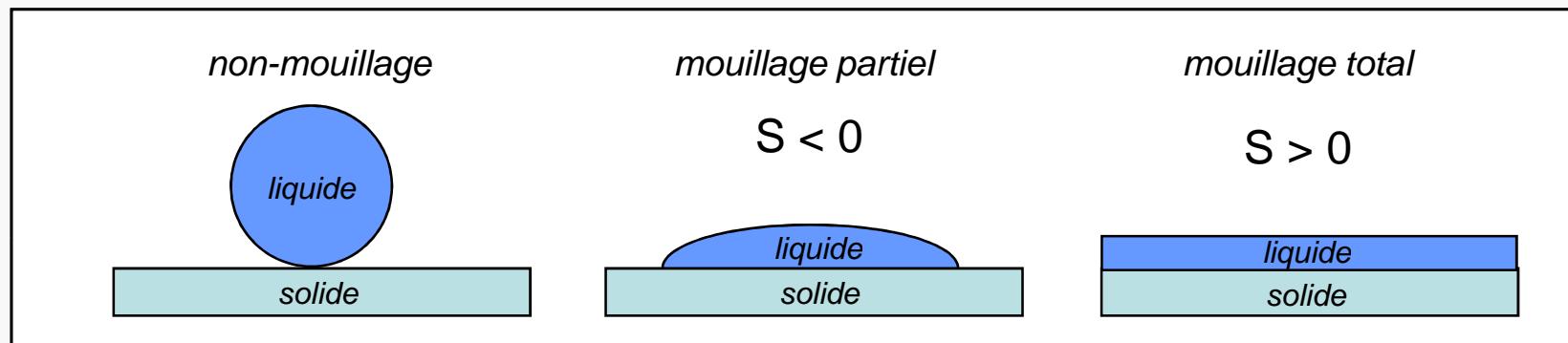
- Interactions de Van der Waals et constante de Hamaker
- La pression de disjonction

## 3. Dynamiques de démouillage

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

# 1. Le mouillage

Les différents types de mouillage



caractérisés par le paramètre d'étalement

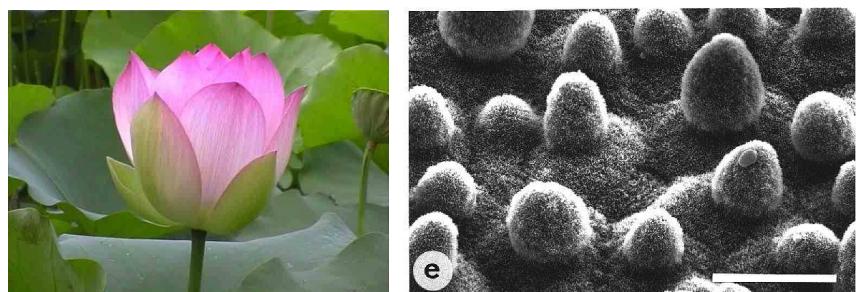
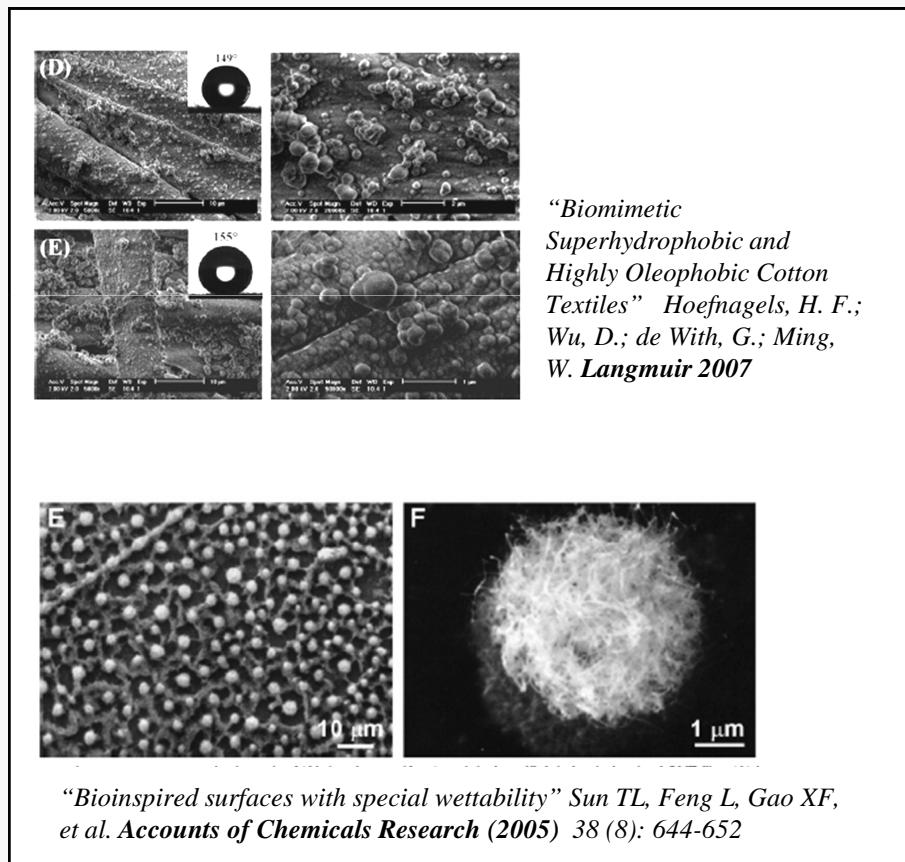
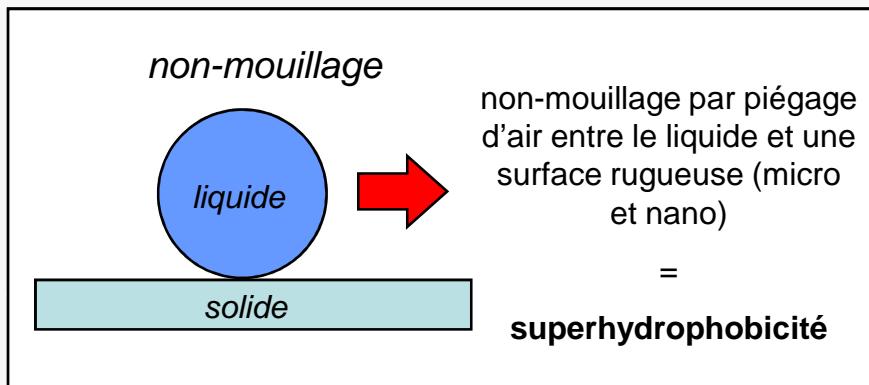
$$S = E_{\text{sec}} - E_{\text{mouillé}}$$

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

avec  $\gamma_s$  la tension de surface du solide,  $\gamma_{SL}$  la tension interfacial solide/liquide et  $\gamma$  la tension de surface du liquide

# 1. Le mouillage

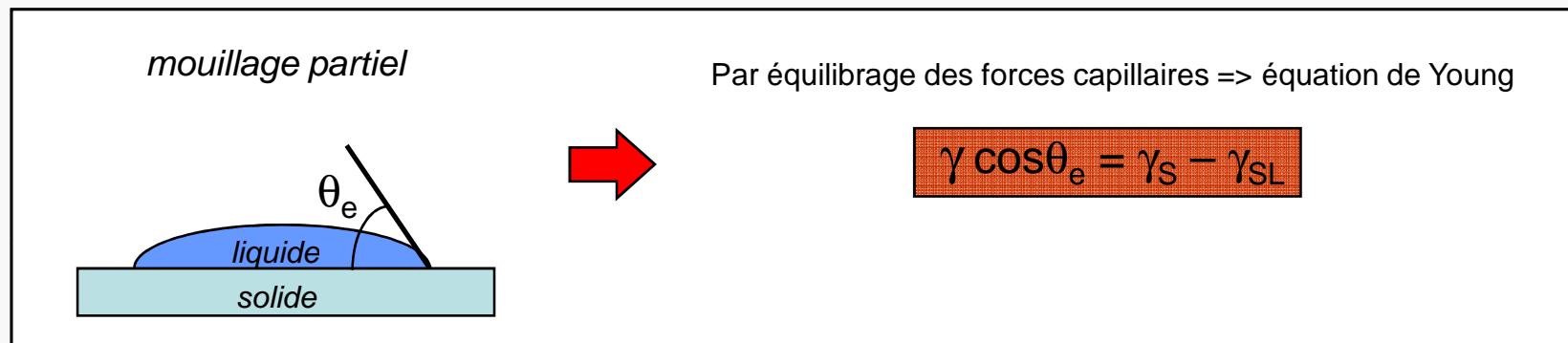
## Le non-mouillage



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

# 1. Le mouillage

## Le mouillage partiel

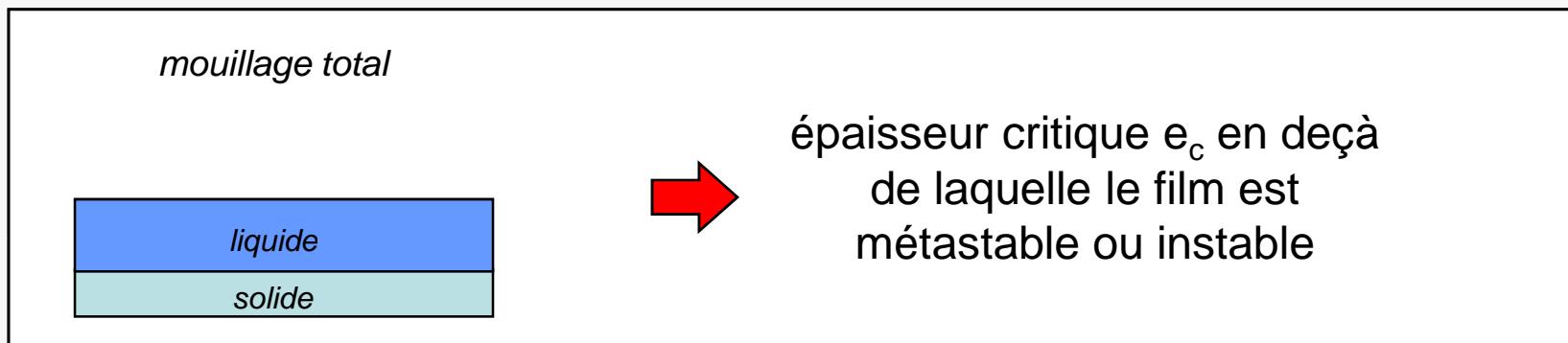


$$S = \gamma_s - (\gamma_{SL} + \gamma) = \gamma (\cos\theta_e - 1)$$

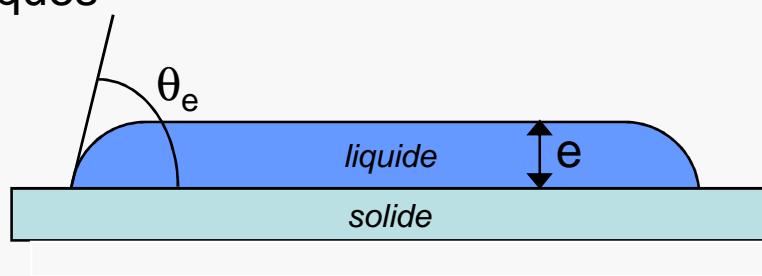
avec  $\gamma_s$  la tension de surface du solide,  $\gamma_{SL}$  la tension interfacial solide/liquide et  $\gamma$  la tension de surface du liquide

# 1. Le mouillage

Le mouillage total



→ Cas des flaques

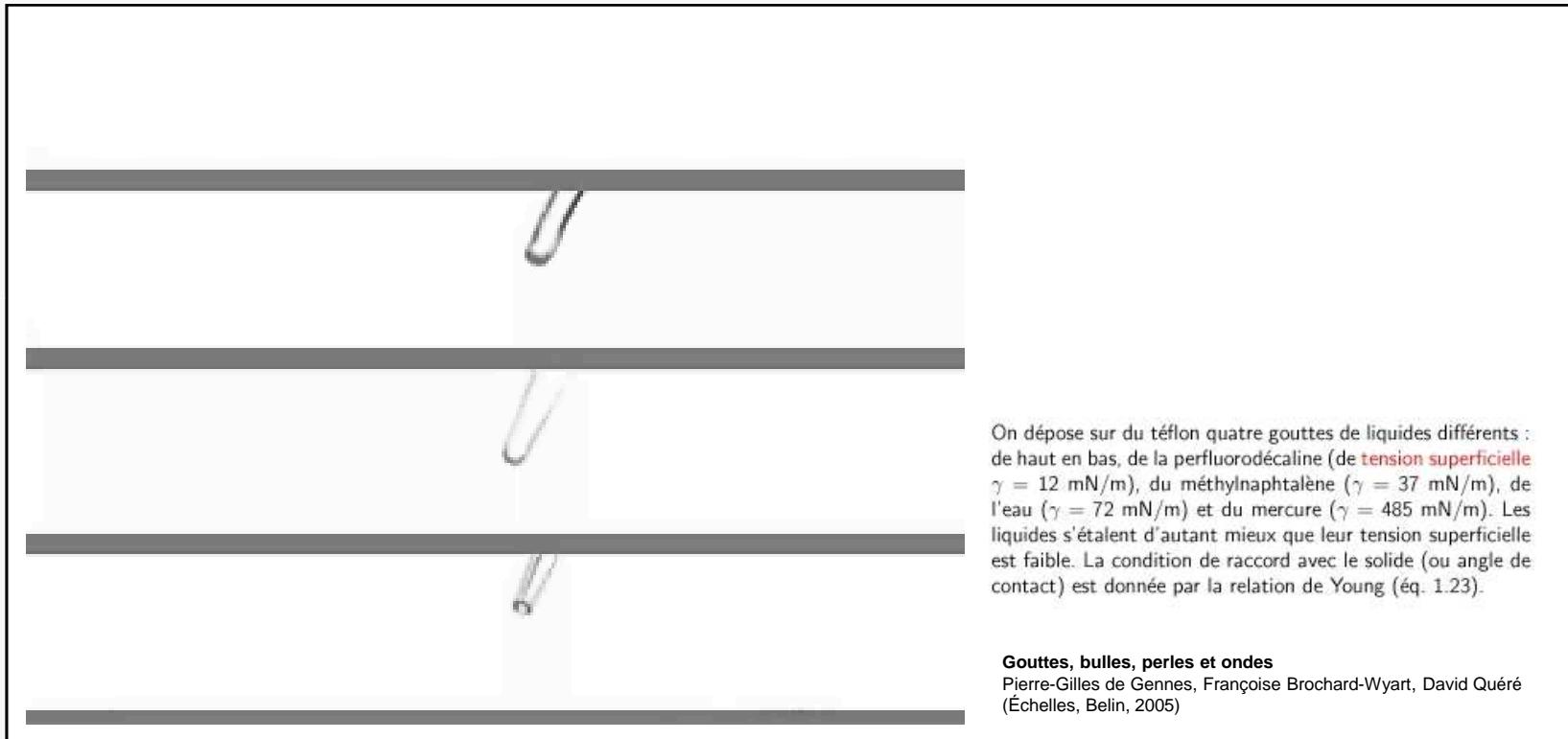


épaisseur  $e$  de flaques :

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

# 1. Le mouillage

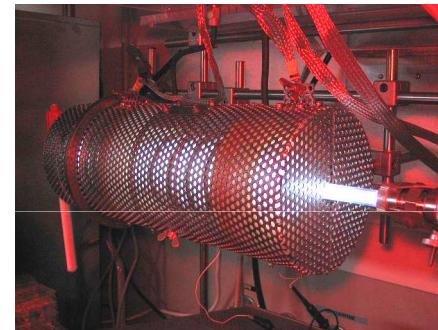
## Expérience



## 2. Conditions de stabilité d'un film de mouillage

Formation d'un film (polymère en couche mince)

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



Vincent ROUCOULES (IS2M, Mulhouse)

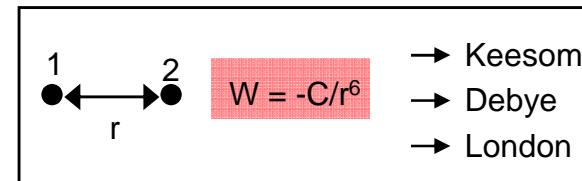
## 2. Conditions de stabilité d'un film de mouillage

Interactions de Van der Waals et constante de Hamaker

### Interactions de Van der Waals...

(interactions électrostatique, dipolaires)

...entre molécules...

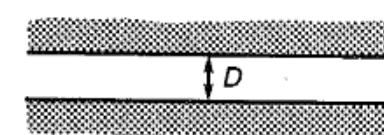


...entre objets macroscopiques...

A diagram showing two circles with radii  $R_1$  and  $R_2$  and centers at  $p_1$  and  $p_2$  respectively, separated by a distance  $D$ . A red rectangular box contains the equation  $W = -\frac{A}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$ .

A diagram showing a circle with radius  $R$  and a rectangle with width  $D$ , representing a cylinder of diameter  $D$ . A red rectangular box contains the equation  $W = -AR/6D$ .

A diagram showing two cylinders with radii  $R_1$  and  $R_2$  and centers at  $D$  apart, separated by a distance  $L$ . A red rectangular box contains the equation  $W = \frac{AL}{12\sqrt{2} D^{3/2}} \left( \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}$ .



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

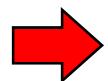


**A = Constante de Hamaker** ↗ fonction du matériau (interactions dipolaires, densité)

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



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



$$\begin{aligned} A_{\text{Total}} &= A_{v=0} + A_{v>0} \\ &\approx \frac{3}{4} kT \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left( \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) \\ &+ \frac{3hv_e}{8\sqrt{2}(n_1^2 + n_3^2)^{1/2}(n_2^2 + n_3^2)^{1/2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2}\}}. \end{aligned}$$

$\epsilon_i$  la permittivité  
diélectrique et  $n_i$  l'indice  
de réfraction du  
matériaux i



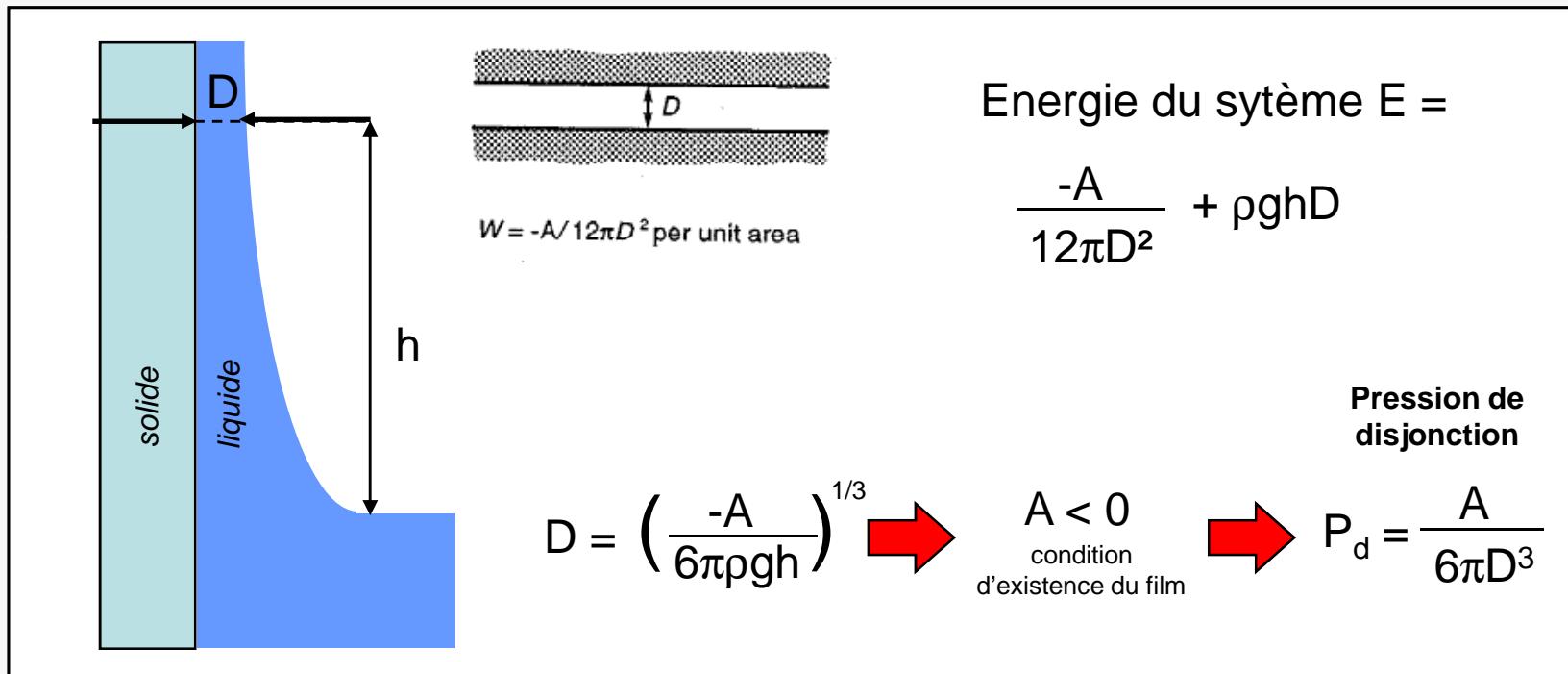
TABLE 11.3 Hamaker constants for two media interacting across another medium

Interacting media			Hamaker constant $A$ ( $10^{-20}$ J)		
1	3	2	Eq. (11.13) <sup>a</sup>	Exact solutions <sup>b</sup>	Experiment
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

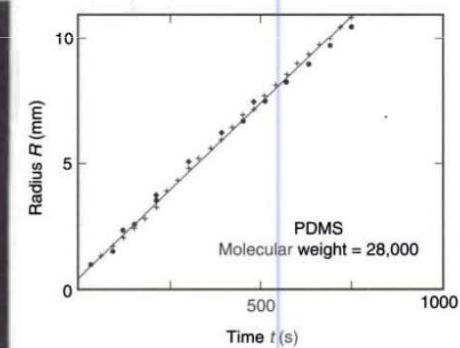
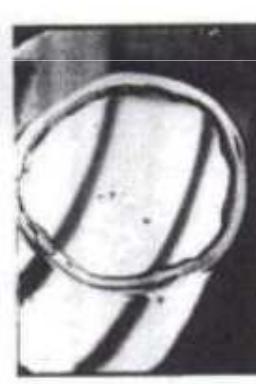
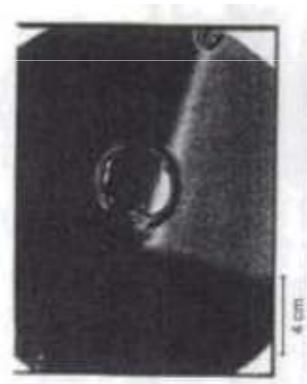


### 3. Dynamiques de démouillage

#### 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)

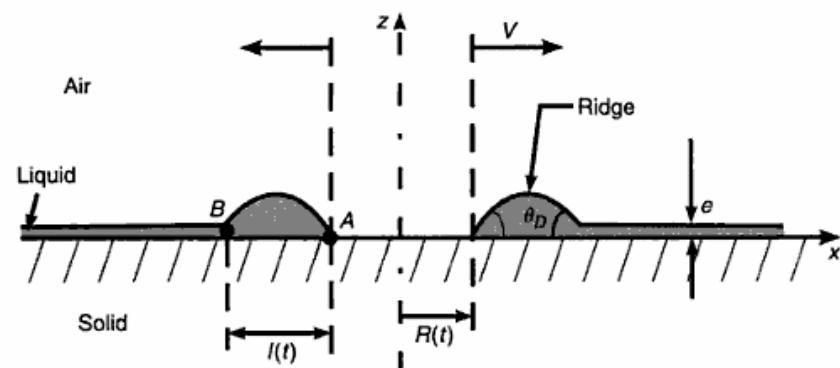
### 3. Dynamiques de démouillage

#### Démouillage visqueux

##### Cas des films métastables

*Hypothèses et lois de démouillage*

**Equilibre entre les forces capillaires et dissipation visqueuse dans le bourrelet**

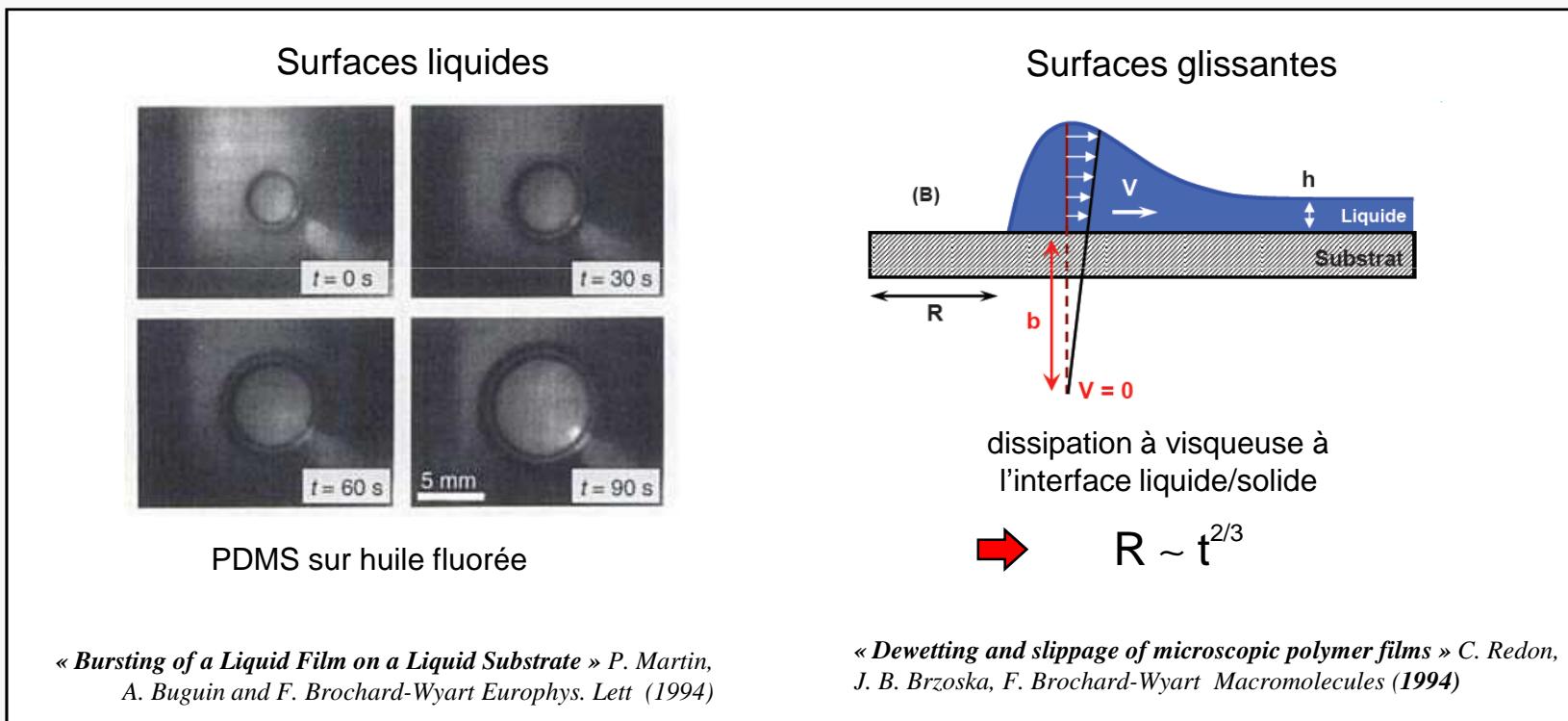


- Vitesse d'ouverture constante
- Bourrelet qui collecte le liquide
- Vitesse de démouillage donnée par:

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

### 3. Dynamiques de démouillage

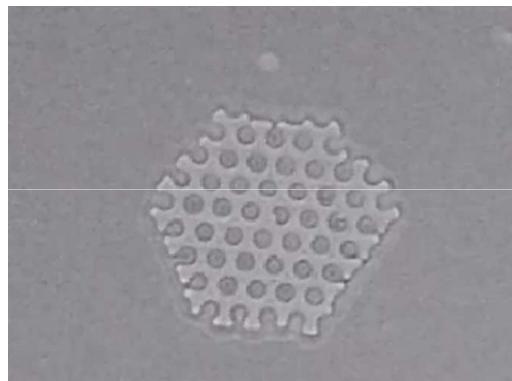
Démouillage visqueux sur surfaces spéciales



### 3. Dynamiques de démouillage

#### Démouillage visqueux sur surfaces spéciales

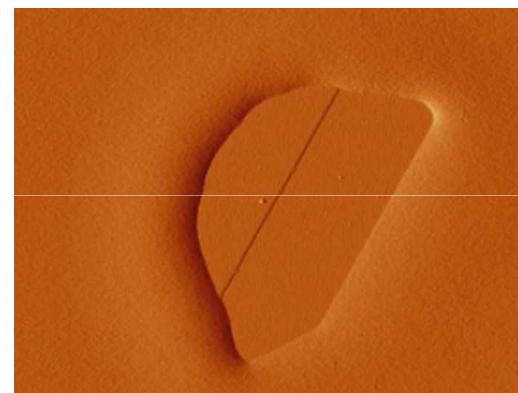
Surfaces microstructurées



anrage et déformation de  
la ligne triple

→ **déposition contrôlée de  
microgouttes**

Surfaces nanostructurées : marches régulières

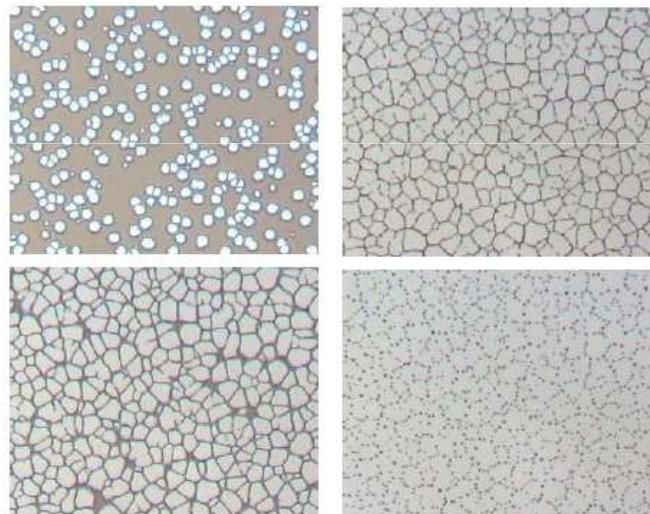


« Pinning of a contact line on nanometric steps during the dewetting of a terraced substrate » Ondarcuhu T, Piednoir A, NANO LETTERS (2005)

### 3. Dynamiques de démouillage

#### Démouillage visqueux

Cas des films instables



Démouillage par amplification des ondes capillaires

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

### 3. Dynamiques de démouillage

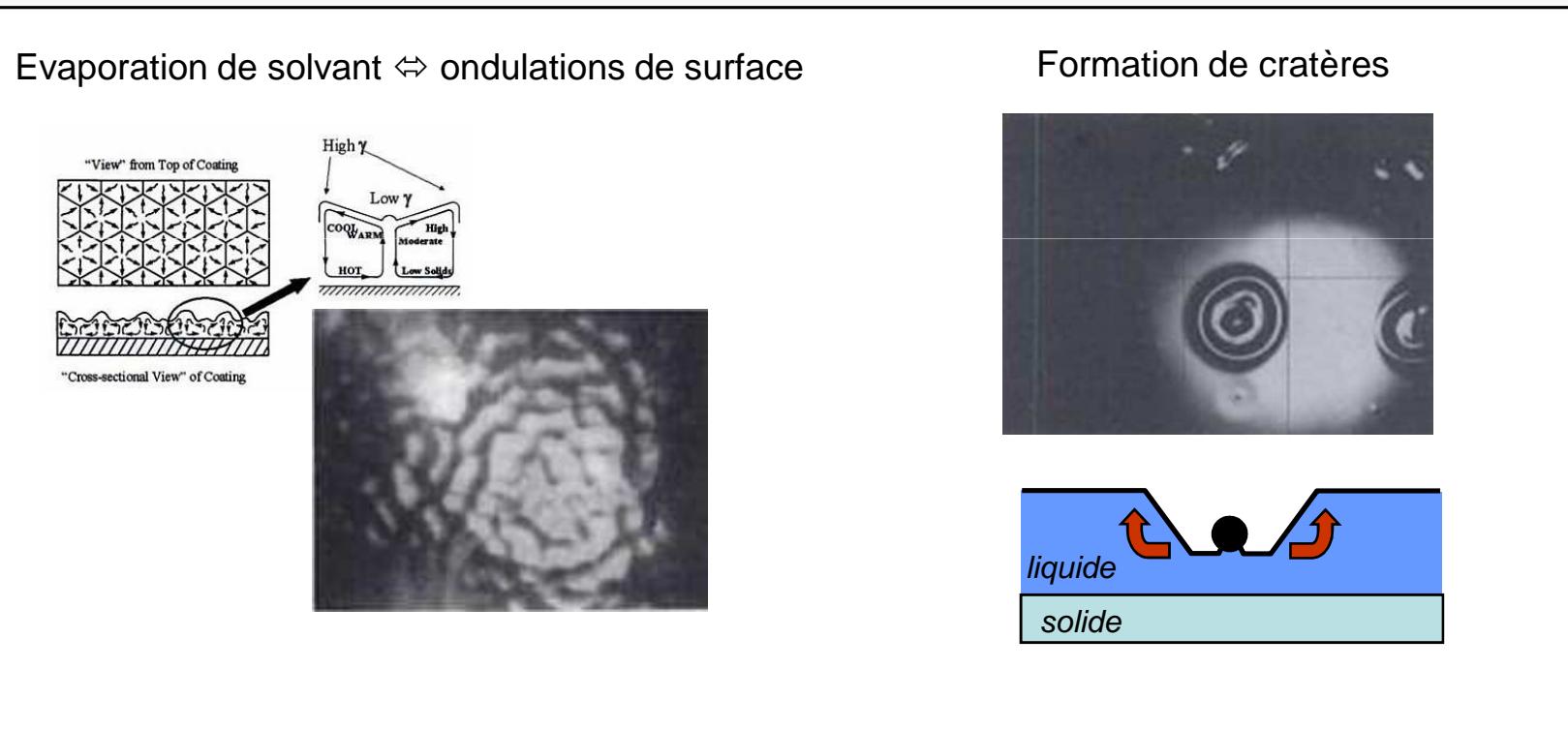
Démouillage inertiel



« 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



## 4. Références

MERCI POUR VOTRE ATTENTION !!!



Gouttes, bulles,  
perles et ondes

*NOUVELLE ÉDITION AVEC CD-Rom*

Belin

