

Matières "plastiques" de demain : l'enjeu des polyesters biodégradables?

Philippe Dubois

Service des Matériaux Polymères et Composites SMPC
Université de Mons-Hainaut, Place du Parc 20, B-7000 Mons, Belgique

Introduction

Malgré sa relative jeunesse, l'industrie des matières "plastiques" a connu et continue de connaître une croissance exceptionnelle avec un envol significatif dans les années 1960. En témoigne la production annuelle actuelle de près de 180 millions de tonnes de polymères de synthèse. Mais plus encore, le volume produit annuellement représente le meilleur révélateur du dynamisme de cette industrie. En effet, une des principales caractéristiques de matériaux polymères est leur faible densité (1). Même si de nombreux polymères industriels sont produits de nos jours, quatre grandes familles se distinguent en terme de capacité de production : les polyoléfines que sont les polyéthylènes (de haute densité HDPE ou de basse densité LDPE) et le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS). A eux seuls, ils représentent plus de la moitié de la production mondiale en polymères de synthèse. Les principaux secteurs d'applications des matières plastiques se retrouvent dans l'industrie du bâtiment, électrique et électronique, automobile, des colles et des peintures. Mais avant tout, le secteur de l'emballage, alimentaire ou autre, souple (films, sacs,...), rigide (bouteilles, bidons, barquettes alimentaires,...), ou de calage (objets moussés, "ships",...), représente, à lui-seul, un quart de la consommation mondiale, et même plus de 40 % de la consommation européenne. On estime que dans les pays en voie de développement, 50 % des denrées alimentaires sont perdues, en raison de déficiences dans l'acheminement, dans la chaîne de préservation par le froid, mais surtout dans l'emballage. Dans les pays industrialisés, l'emballage limite ces pertes à moins de 2 %.

En d'autres termes, une large fraction des matières plastiques concerne l'utilisation de polymères sur une période de temps limitée, extrêmement courte lorsqu'elle est ramenée à l'échelle de l'existence du matériau. Il faut dès lors s'interroger sur le devenir de ces matériaux, une fois utilisés (comme films d'emballage par exemple). Il est important de signaler que seuls 4 % du pétrole brut sont utilisés comme matières premières dans la production de polymères. Théoriquement trois voies de valorisation des déchets plastiques sont ouvertes (2) :

- Le recyclage ou encore la valorisation de la matière polymère. A signaler toutefois que les propriétés des matières recyclées sont rapidement médiocres et nécessitent souvent l'addition de matière vierge pour rehausser leurs performances. La réutilisation répétée d'une fraction de matière dont le niveau de dégradation des propriétés thermomécaniques (par recyclages successifs) est très élevé, est susceptible d'abaisser les propriétés de l'ensemble du mélange. Il faut donc évaluer et contrôler le pourcentage de matière recyclée et le niveau de dégradation admissible pour maintenir les propriétés de la matière mélangée. Ainsi le poly(éthylène téréphtalate) (PET) des bouteilles pour boissons gazeuses peut trouver une seconde vie en tant que fibres textiles, moins contraignantes en terme de comportements thermomécanique et rhéologique.
- L'incinération ou la valorisation énergétique. La valorisation énergétique par combustion est très utilisée lorsque les objets récupérés sont de petite taille. Par exemple, serait-il judicieux et écologiquement favorable de vouloir recycler les pots de yaourts ou les emballages de fromages divers lorsque l'on sait que pour se faire, il faudrait laver chaque objet après son utilisation et que pour obtenir une tonne de matière recyclée il faudrait collecter et laver entre 200.000 et 700.000 emballages. La valorisation énergétique des matières plastiques après leur première utilisation présente l'avantage d'un bilan énergétique meilleur que celui des produits recyclés. De plus, les matières plastiques qui représentent seulement 10% des ordures ménagères contribuent pour 50% à l'énergie récupérée lors de la valorisation énergétique des ordures ménagères.

- La valorisation de la matière première c'est-à-dire la conversion du "plastique" en matière première (monomères, grands intermédiaires chimiques, gaz de synthèse) qui sera ensuite réutilisée pour synthétiser de nouvelles molécules dans l'industrie pétrochimique. Cette voie encore balbutiante mais prometteuse est quelque fois appelée "retour au pétrole". Par exemple, les bouteilles en PET représentent une source de revalorisation chimique par dépolymérisation en ses constituants de base, l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique.

Il est de plus en plus accordé que ces trois voies de valorisation sont complémentaires. Mais on sait déjà que le succès futur de cette stratégie dépendra en premier lieu du niveau de collecte et de tri des emballages dans les villes et agglomérations elles-mêmes. A long terme, des procédés performants de "retour au pétrole" devraient jouer un rôle important en ce qui concerne le coût environnemental. Une quatrième voie de valorisation des matières plastiques consiste à dégrader ceux-ci une fois leur tâche remplie; cette voie fait appel aux matériaux polymères (bio)dégradables.

Nouvelle alternative : polymères (bio)dégradables

Cette alternative, très attrayante, doit néanmoins être commentée car la notion de dégradation d'un matériau polymère n'est pas toujours clairement définie. Il a longtemps existé et par ailleurs il existe toujours deux tendances lorsqu'il s'agit de considérer la "dégradation" d'un polymère :

- Modification du matériau polymère avec perte des propriétés physico-mécaniques et formation de particules sans altération des macromolécules.
- Modification du matériau polymère avec destruction des macromolécules et formation de résidus de faible masse molaire. Ces résidus seront eux-mêmes métabolisés ou minéralisés (essentiellement en gaz carbonique et en eau).

On parlera de biodégradation lorsque ces dégradations sont induites hydrolytiquement, enzymatiquement ou par l'intermédiaire de micro-organismes. La différence essentielle entre ces deux approches de la dégradabilité, se situe au niveau de la scission ou pas des chaînes macromoléculaires qui constituent l'ensemble du matériau. De manière plus rigoureuse, les scientifiques s'accordent à dire que la première tendance correspond en fait à une (bio)fragmentation alors que la seconde peut être considérée comme une réelle (bio)dégradation. Ces notions sont importantes car comme l'exemple suivant le montre, un matériau peut être classé (bio)dégradable alors qu'il ne subit qu'une perte des propriétés mécaniques suite à sa fragmentation. Ce sont des matériaux (films d'emballage) qui associent un polymère stable (non dégradable) à une substance instable (hydrolytiquement et/ou enzymatiquement). Cette association peut s'opérer sous forme de matériaux composites ou mélanges polymères. Ces systèmes sont généralement à base d'amidon. Citons les films de polyéthylène obtenus par mélange avec 5 à 15 % d'amidon granulaire (de quelques microns). La dégradation de la composante naturelle conduit à la fragmentation du film, sans altération de la structure macromoléculaire du polyéthylène.

De manière intéressante, il semble que les organisations de normalisation soient parvenues à s'accorder sur une définition générale des "plastiques dégradables dans l'environnement" : « *Environmentally Degradable Plastics 'EDPs' are defined as polymeric material based items that retain the same performance as conventional plastics during use; degrade after use into low molecular weight compounds by combination of biological stimuli (by the action of naturally occurring micro-organisms, such as bacteria, fungi and algae, and/or enzymes) and/or chemical/physical stimuli (including light, heat, oxygen and water) in the environment; and ultimately degrade into CO₂ and/or CH₄, H₂O, and biomass at comparable and commensurable rate and extent as known environmentally degradable materials like yard waste and paper, and leave no persistent or toxic residues* » (3). Il est dès lors important de considérer la cinétique de cette biodégradation après l'utilisation du matériau polymère. Ainsi, la récente norme européenne EN 13432 (2000) « *Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation* » demande que le matériau polymère d'emballage se biodégrade (par compostage) à plus de 90% en CO₂ et biomasse sur une période maximale de six mois.

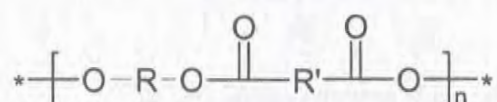
Dans ce contexte des polymères biodégradables, les polyesters aliphatiques occupent une position toute particulière et sont vraisemblablement à la base des matériaux polymères/composites biodégradables les plus représentatifs et étudiés de nos jours (4).

Polyesters aliphatiques biodégradables

Un des principaux intérêts des polyesters aliphatiques réside dans leur capacité à la biodégradation avec la possibilité de moduler le temps de vie du matériau en jouant sur la nature chimique des unités répétitives constituant la chaîne polyester (5). Ainsi leur temps de demi-vie, par compostage par exemple, peut s'échelonner de quelques jours à plusieurs mois, en fonction de l'hydrophobie du matériau, de sa morphologie, de son aptitude à cristalliser et du mode de dégradation, par rupture des fonctions esters par simple hydrolyse ou par clivage enzymatique (6). Comparativement aux polymères de grande diffusion tels que les polyoléfines, lors de leur (bio)dégradation ou incinération, les polyesters aliphatiques libèrent considérablement moins de gaz carbonique (généralement inférieur à 30%) (7). De manière intéressante, les propriétés thermomécaniques de ces matériaux biodégradables peuvent être modulées en jouant sur la composition chimique et la morphologie des polyesters aliphatiques, essentiellement par copolymérisation. Ainsi il est actuellement possible de produire aussi bien des films, des récipients souples ou rigides et des fibres à base de polyesters aliphatiques (8). Il est important de signaler que même si l'intérêt porté pour les polyesters aliphatiques comme substituts biodégradables dans le domaine des emballages plastiques n'est que tout récent, ces mêmes matériaux ont dans un premier temps été utilisés dans les domaines biomédical et pharmaceutique où leur biocompatibilité et biodégradabilité sont largement reconnues et exploitées depuis des années (9). Ils y trouvent applications comme biomatériaux (fil de suture, matériel d'ostéosynthèse, implant, peau artificielle, support de régénération cellulaire...) ou dans la préparation de systèmes permettant la libération prolongée de principes actifs, voire le ciblage de ceux-ci au sein de l'organisme (10).

Actuellement, les polyesters aliphatiques produits à l'échelle industrielle sont représentés par trois grandes familles :

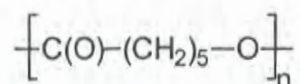
- Les polyesters obtenus industriellement par réaction de condensation à haute température entre des diols (HO-R-OH) et dérivés de diacides carboxyliques (HO-C(O)-R'-C(O)-OH) :



Où R et R' sont des espaceurs hydrocarbonés aliphatiques

Citons des polyesters entièrement aliphatiques comme le poly(butylène/éthylène-adipate/succinate) obtenu par réaction de condensation de l'éthylène glycol et du 1,4-butanediol avec les acides adipique et succinique et commercialisés sous le nom Bionolle® par Showa HighPolymers. Même si les polyesters "aromatiques" comme le poly(éthylène téréphtalate) PET ne sont pas reconnus pour être biodégradables de par la stabilité des fonctions esters aromatiques et la rigidité de ces polymères, les polyesters possédant moins de 25 % d'acide téréphtalique sont quant à eux capables de se biodégrader. Ainsi le poly(butylène adipate/téréphtalate), produit par réaction de condensation entre le 1,4-butanediol et un mélange d'acide adipique et téréphtalique (avec moins de 25 % en diacide aromatique), est commercialisé par Eastman Chem. (sous le nom Eastar Bio®) et par BASF (Ecoflex®). A noter que Bayer propose également un polymère biodégradable combinant le long de la chaîne polymère des fonctions ester et amide aliphatiques. Ce polymère, commercialisé sous le nom BAK 1095®, est obtenu par réaction de condensation entre le 1,4-butanediol, l'acide adipique et l'ε-caprolactame (amide cyclique). Les propriétés de ce polymère biodégradable sont proches de celles des polyéthylènes et peuvent être modulées en jouant sur la composition entre ester et amide aliphatiques.

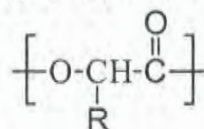
- Les polyesters aliphatiques obtenus par polymérisation d'ouverture de cycle de lactones telles que l' ϵ -caprolactone, conduisant à la poly(ϵ -caprolactone) (PCL) :



produite par Solvay (CAPA®), par Union Carbide (maintenant Dow Chem.) (TONE®) et Daicel Chemical Ind. Bien que son utilisation essentielle consiste en son incorporation (sous forme d'oligomères terminés par des fonctions alcool en réaction avec des dérivés diisocyanate) dans la formulation de polyuréthanes, la PCL trouve aussi application comme film de paillage agricole, pots de plantation et sac poubelle. A titre illustratif, la firme Bioplastic Inc. extrude des films à base de PCL et d'amidon destructuré, présentant des propriétés mécaniques similaires au LDPE. Ces films sont compostables et se dégradent quantitativement en un peu plus d'un mois d'enfouissement.

Pour que la polymérisation puisse se dérouler dans des conditions douces, évitant de la sorte la dégradation des chaînes polyesters, il est fait appel à la catalyse. Le catalyseur le plus souvent cité en polymérisation d'ouverture de cycle des lactones est le 2-éthylhexanoate d'étain(II), souvent appelé octoate (ou octanoate) d'étain. Bien que connu depuis la fin des années 1960 comme catalyseur de choix pour la synthèse de polyesters aliphatiques par polymérisation d'ouverture de cycle, ce n'est que tout récemment que son mécanisme d'action a été compris (11). L'octoate d'étain catalyse effectivement la polymérisation d'ouverture de cycle, mais celle-ci est en fait amorcée par des composés hydroxylés (ou des traces d'eau résiduelle). L'espèce véritablement active en polymérisation est formée in situ par réaction entre le dicarboxylate d'étain(II) et l'alcool. L'alcoolate d'étain ainsi généré en faible quantité sera le véritable amorceur (et agent de propagation dans les étapes ultérieures) de la polymérisation. La polymérisation procède selon un mécanisme en deux étapes, dites de coordination-insertion, avec ouverture du cycle lactone par clivage de la fonction ester et formation systématique d'une nouvelle liaison alcoolate d'étain en extrémité de la chaîne polyester en croissance (12).

- Les polyesters aliphatiques du type poly(α -hydroxyacide) :



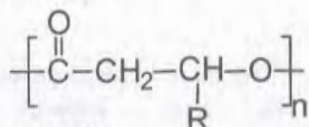
Où R=H: polyglycolide ou acide polyglycolique (PGA)
R=CH₃: polylactide ou acide polylactique (PLA)

Etant donné que leurs produits de dégradation sont des métabolites (acides glycolique et lactique), ces matériaux possèdent la propriété de biocompatibilité et sont essentiellement exploités dans le domaine biomédical. Il est utile de mentionner que le PLA est de plus en plus étudié pour son aptitude à substituer des polymères de grande diffusion comme le PP ou encore le PS dans des applications pouvant requérir la dégradation du matériau après son utilisation. Ainsi la fin des années 1990 a vu la création de la firme Cargill Dow Polymer Corp., résultant de l'association de Cargill et Dow Chemical (USA); leur objectif est de produire plus de 140.000 tonnes de PLA/an. L'application première de ces matériaux en PLA se situe dans l'emballage alimentaire (pots de yaourts, films souples) mais aussi dans l'industrie textile (tissés et non tissés). D'autres firmes produisent également du PLA telles Shimadzu et Mitsui Toatsu Chem. au Japon, Neste, Purac et Galactec en Europe.

Cette production de polyesters aliphatiques à base d'acide lactique comme unité répétitive repose sur la fermentation préalable de sucres et/ou d'amidon (hydrolysé) en acide lactique. Ce dernier est ensuite condensé en dimère cyclique -lactide- qui est ensuite polymérisé par voie catalytique (similairement à la polymérisation d'ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone) pour conduire à la formation d'un polyester aliphatique dont les performances peuvent être assimilées à celles du polypropylène (13). Après utilisation, l'acide polylactique peut être dégradé (hydrolysé et bioassimilé) avec formation ultime de CO₂ et de H₂O, briques de base de l'agrochimie via le mécanisme de la photosynthèse. Le cycle est

donc biologiquement bouclé. Cette voie représente en fait une alternative des plus intéressante pour une valorisation non alimentaire des productions agricoles excédentaires.

A côté de ces trois grandes familles, il convient également de citer les poly(β -hydroxyalcanoates), proposés sous forme de copolymères du type :



Où R=Me: poly(3-hydroxybutyrate) (PHB)

R=Et: poly(3-hydroxyvalérate) (PHV)

Ces polyesters sont obtenus par la voie dite de "bioprocessing" qui consiste à exploiter la capacité qu'ont certains microorganismes, bactéries et plantes (maintenus sous contraintes spécifiques) de produire ces polyhydroxyalcanoates (PHAs) stockés comme réserve intracellulaire de carbone et d'énergie (14). Malgré des efforts considérables consentis par l'industrie (particulièrement par ICI Zeneca, Monsanto et plus récemment par Métabolix), cette voie de bioprocessing n'est pas parvenue à une maturité suffisante que pour permettre son industrialisation à grande échelle. Des facteurs comme la cinétique d'accumulation cellulaire des PHAs, la récupération sélective des polyesters par extraction cellulaire et leur mise en œuvre par traitement thermique non dégradant, représentent les facteurs-clés de ce procédé de production (15).

Perspectives

De par leur position aux confins des polymères naturels et de synthèse, les polyesters aliphatiques peuvent être produits au départ des deux ressources de base, à savoir les ressources fossiles (pétrochimiques) mais également végétales (et donc renouvelables). Intégrant la propriété de biodégradabilité et la possibilité d'y associer des performances physico-mécaniques adaptées à leur utilisation comme matériaux d'emballage souple, rigide ou encore de calage, à n'en pas douter, ces polyesters vont connaître un envol majeur dans les toutes prochaines années. En témoigne la toute récente inauguration de l'unité de production d'acide polylactique par Dow Cargill Polymers aux USA, annonçant une capacité annuelle proche de 140.000 tonnes.

L'essor des polyesters aliphatiques comme substituts biodégradables des matières plastiques nécessitera néanmoins des efforts aussi bien en terme de production (réduction du coût) que d'incitants politiques. Ces derniers devront viser à favoriser leur utilisation tout particulièrement dans le domaine d'applications requérant une durée de vie limitée du matériau; l'emballage reste sans nul doute le marché à conquérir. En ce qui concerne les procédés de production, il est fort à parier que l'avenir sera témoin de l'avènement de lignes de production en continu. A l'heure actuelle, les polyesters aliphatiques tels la PCL ou les PLAs sont produits industriellement par polymérisation d'ouverture de cycle des (di)lactones correspondantes, en masse (en l'absence de solvant) et catalysée par l'octoate d'étain selon un procédé discontinu (mode "batch"). De manière intéressante, il a été récemment démontré que l'addition d'un équivalent de triphénylphosphine à l'octoate d'étain permettait d'accroître la cinétique de polymérisation des lactides. La cinétique de polymérisation est à ce point rapide qu'il est actuellement possible de conduire cette polymérisation en masse et en continu par extrusion réactive (16). Ainsi, du polylactide semi-cristallin, caractérisées par des masses molaires moyennes en nombre supérieures à 80.000 et un indice de polymolécularité de 1,7, a été produit en continu (temps de résidence de l'ordre de 5 min.) avec un taux de conversion supérieur à 98%, dans une extrudeuse double-vis co-rotative chauffée à 180°C (17). Par ailleurs, la catalyse enzymatique représente une autre voie prometteuse pour l'obtention de polyesters aliphatiques. Ainsi, l'efficacité de lipases *Pseudomonas* comme catalyseurs de la polymérisation de lactones a été récemment mise en évidence (18). Le mécanisme de cette polymérisation enzymatique implique la formation d'un complexe activé "lipase-lactone" qui subit consécutivement l'addition d'une molécule d'eau ou d'alcool. Il en résulte l'ouverture du cycle lactone avec la formation concomitante d'une nouvelle fonction hydroxyle terminale capable de propager la réaction de polymérisation par addition successive sur de nouveaux

complexes activés "lipase-lactone". Même si à ce stade, cette voie ne permet guère de contrôler la polymérisation, qui aboutit dans la majorité des cas, à l'isolement uniquement d'oligomères de large distribution en masses molaires, assurément l'apport de la catalyse enzymatique en polymérisation (des esters cycliques) sera considérable (19).

Références

1. P. Barghoorn, U. Stebani, M. Balsam, "Trends in applied polymer chemistry 1997", *Adv. Mater.*, **10**, 635 (1998); Visiter les sites internet suivant : Macrogalleria: www.psrc.usm/macrog/index.html; The hall of elevators: www.umn.edu/~wlf/elevators.html; Plastics in Europe: www.apme.org; Trends in plastics: www.plasticstrends.net; Composites: islnotes.cps.msu.edu/trp/index.html; Case Western University: abalone.cwru.edu/tutorial/enhanced.
2. R. Deterre, G. Froyer, "Introduction aux matériaux polymères", Lavoisier Tec & Doc Ed., 75 (1997)
3. E. Chiellini et al., *AIM Magazine*, **55**, suppl. 1, 66 (2001)
4. A.-C. Albertsson, S. Karlsson, dans "Macromolecular design of polymeric materials", K. Hatada, T. Kitayama, O. Vogl Eds., Marcel Dekker, 793 (1997)
5. Ph. Dubois, "Polyesters aliphatiques : aux confins des polymères naturels et de synthèse", *Chimie Nouvelle*, **74**, 3271 (2001)
6. "Degradability, renewability and recycling - Key functions for future materials", *Macromol. Symp.*, A.-C. Albertsson, E. Chiellini, J. Feijen, G. Scott, M. Vert Eds., Wiley-VCH, **144**, 1-479 (1999)
7. Y. Doi, conférence présentée au "IUPAC 2000, World Polymer Congress", Varsovie, Pologne, Juillet 2000
8. R. Narayan, "Biomass (renewable) resources for production of materials, chemicals and fuels - A paradigm shift" dans "Emerging technologies for materials and chemicals from biomass", ACS Symp. Ser., R.M. Rowell, T.P. Schultz, R. Narayan Eds., **476**, 1 (1992)
9. R.L. Kronenthal, "Polymers in medicine and surgery", R.L. Kronenthal, Z. User, E. Martin Eds., Plenum Press - NY, 119 (1974)
10. M. Vert, "Bioresorption synthetic polymers and their operation field" dans "Biomaterials in Surgery", G. Walenkamp Ed., G. T. Verlag, Stuttgart, 101 (1998)
11. D. A. Kowalski, A. Duda, St. Penczek, *Macromol. Rapid Comm.* **19**, 576 (1998)
12. D. Mecerreyes, R. Jérôme, Ph. Dubois, "Novel Macromolecular Architectures Based on Aliphatic Polyesters", *Adv. Polym. Sci.*, Springer Ed., **147**, 1 (1999)
13. J.-C. Bogaert, Ph. Coszach, "Poly(lactic acids) : a potential solution to plastic waste dilemma", *Macromol. Symp.*, **153**, 287-303 (2000)
14. G. Braunnegg, K. Genser, R. Bona, G. Haage, "Production of PHAs from agricultural waste material", *Macromol. Symp.*, **144**, 375 (1999)
15. P.A. Holmes, "Biologically produced (R)-3-hydroxyalkanoate polymers and copolymers" dans "Developments in crystalline polymers, Elsevier Appl. Sci. Publ., London, 1 (1988)
16. Ph. Degée, Ph. Dubois, R. Jérôme, S. Jacobsen, H.-G. Fritz, "Beneficial effect of triphenylphosphine on the bulk polymerization of L,L-lactide promoted by 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **37**, 2413 (1999)
17. S. Jacobsen, H.-G. Fritz, Ph. Degée, Ph. Dubois, R. Jérôme, "Continuous reactive extrusion polymerization of L-Lactide - an engineering view", *Macromol. Symp.*, **153**, 261 (2000)
18. S. Namekawa, H. Uyama, S. Kobayashi, *Polym. J.*, **28**, 730 (1996)
19. S. Kobayashi, S. Shoda, H. Uyama, "Catalysis in precision polymerization", S. Kobayashi Ed., Wiley and Sons, Chichester, chapitre 8 (1997).

Démouillage de films minces de polymères près de la transition vitreuse

Florent SAULNIER, Elie RAPHAËL et Pierre-Gilles DE GENNES

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS URA 792,
Collège de France, 11, place Marcelin Berthelot, 75231 Paris cedex 05

E-mails : florent.saulnier@college-de-france.fr
elie.raaphael@college-de-france.fr
pgg@espci.fr

Introduction

Les propriétés des films fins de liquides sont, par leur importance dans de nombreux procédés industriels, l'objet de multiples développements théoriques et expérimentaux. Le rôle des films fins dans la protection des surfaces, la composition des peintures ou les stabilités des adhésifs sont autant d'applications illustrant la richesse et les enjeux de ce domaine d'études. Historiquement, c'est l'éclatement des films de savon qui, en premier, a éveillé la curiosité des chercheurs et engendré les premières prédictions sur la cinétique d'ouverture des trous [1]. Les vitesses typiques d'éclatement étant de l'ordre de la dizaine de mètres par seconde, il a fallu attendre le début des années 1960 et le développement de techniques optiques suffisamment rapides pour confirmer certaines prédictions [2]. En particulier, dans le cas des films de savon, outre la confirmation de la constance de la vitesse d'ouverture du trou, il a été montré que le liquide s'accumule dans un bourrelet torique entourant le trou [3], le reste du film demeurant très peu perturbé par l'approche de cette perturbation.

Ce phénomène d'éclatement de films suspendus entre dans le cadre plus général des propriétés de *démouillage*, qui englobe tout processus de rétraction d'un film lorsqu'il a été étalé « contre son gré » (en d'autres termes, lorsque la configuration initiale du film est énergétiquement défavorable). Cette notion de démouillage englobe de multiples géométries [4]: le film peut être étalé sur un substrat (comme les gouttes de pluie qui se regroupent à leur arrivée sur un pare-brise rendu hydrophobe par un traitement de surface), intercalé entre deux matériaux (comme le liquide lacrymal, présent entre la cornée et la lentille de contact, démouillant et créant des zones sèches lorsque sa composition en protéines est anormale) ou tout simplement suspendu. Les implications technologiques du phénomène sont variées, allant de son utilisation en tant que processus de séchage très efficace (puisque le liquide chassé du substrat entraîne avec lui les impuretés susceptibles de s'y trouver), de la recherche d'une vitesse élevée de retrait des couches d'eau intercalées entre l'asphalte et le pneu d'une voiture roulant sur une route mouillée... jusqu'à l'ouverture contrôlée de pores transitoires dans des vésicules chargés de transporter des principes actifs dans l'organisme.

Des expériences récentes menées par G. Debrégeas *et al.* [5] sur des films fins suspendus de liquides viscoélastiques de haut poids moléculaire ont montré que la cinétique d'éclatement diffère notablement de celle observée pour les films de savon : notamment, le liquide ne s'accumule pas dans un bourrelet mais se répartit uniformément sur la surface du film, par des écoulements à longue portée. De plus, l'ouverture du trou ne se fait plus à vitesse constante, mais de manière exponentielle. Selon ces auteurs, l'épaississement homogène du film résulte de la composante élastique dans la rhéologie du matériau, permettant une transmission très rapide et à grande distance des contraintes induites par les forces capillaires en bord de trou. D'autres équipes - comme celle de M. Brenner [6]- ont montré par des simulations numériques qu'un film purement visqueux peut démouiller en absence de bourrelet.

Très récemment, G. Reiter a étudié le démouillage de films ultra-minces de polystyrène (PS) déposés sur des substrats en silicium recouverts d'une monocouche de polydiméthylsiloxane (PDMS), à des températures proches de la transition vitreuse du PS [7]. On qualifie ces films d'*ultra-minces* car leur épaisseur initiale, entre 10 et 60 nm, est plus faible que le rayon caractéristique de la configuration en pelote statistique adoptée par le polymère en fondu. Cette configuration particulière confère à ces films des propriétés spécifiques dont l'origine n'est pas encore entièrement élucidée [8].

Les observations de G. Reiter sont étonnantes : après une période transitoire où le film de PS initialement plat se constitue de petits trous qui coalescent progressivement, une « falaise » très asymétrique se développe en bord de trou, et croît en amplitude au cours du temps, comme le montre la figure 1.

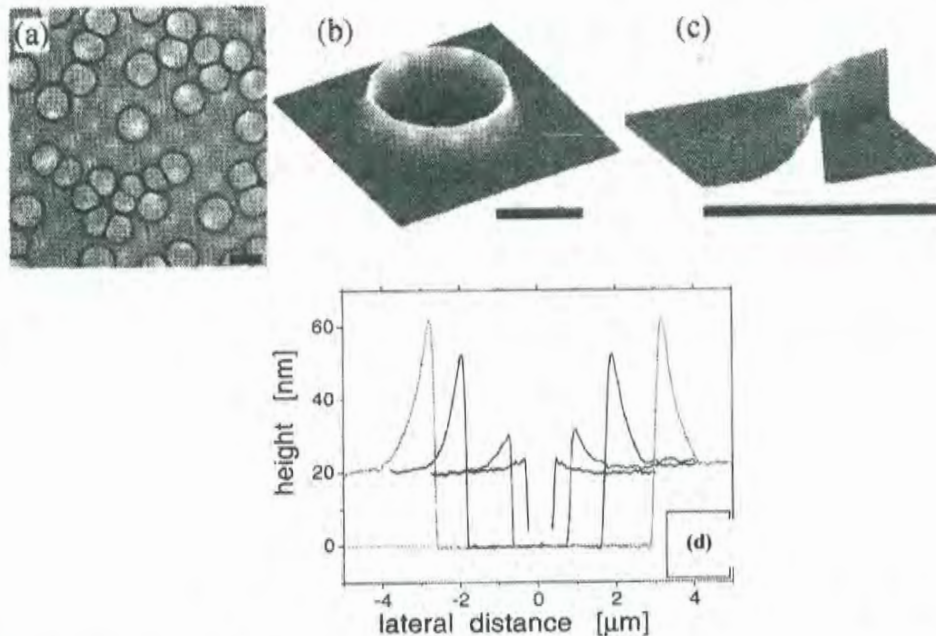


Figure 1 : croissance d'une « falaise » asymétrique en bord de trou lors du démouillage d'un film de PS de 24 nm d'épaisseur déposé sur une monocouche de PDMS. (a) Micrographie optique après chauffage de l'échantillon pendant 80 min à 120°C. Les zones circulaires claires correspondent aux trous en formation.

(b) et (c) Images AFM montrant la forme asymétrique du profil en bord de trou (la longueur de la barre noire est de 5 μm dans chaque cas). (d) Vue en coupe du bord de trou, après respectivement 1, 5, 40 et 80 minutes à 120°C.

Source : G. Reiter, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 186101 (2001)

Nous avons développé un modèle simple visant à comprendre la formation de ce profil de démouillage asymétrique et prédire les lois de croissance de la falaise et du rayon de la zone sèche créée par la rétraction du film sur le substrat [9].

Présentation du modèle

La figure ci-contre représente le modèle choisi pour la description du film. Afin de remonter au profil $h(r,t)$ (où r désigne la distance au centre de démouillage, et t la date considérée), nous avons combiné plusieurs équations issues des propriétés du film en cours de démouillage :

◆ *conservation de la matière* : le polymère est considéré comme incompressible ;

◆ *équation fondamentale de la dynamique* : celle-ci est simplifiée en négligeant les termes inertiels (régime visqueux) ;

◆ *équation constitutive du milieu* : celle-ci caractérise la réponse rhéologique du matériau polymérique, c'est-à-dire le lien entre la sollicitation (contrainte imposée σ) et la réponse (taux de déformation). Pour le polymère de temps de relaxation τ , il s'agit de traduire à la fois le caractère

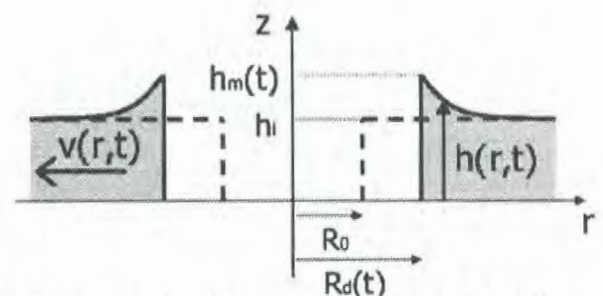


Figure 2 : géométrie du film. $h(r,t)$ permet de décrire le profil du film, $v(r,t)$ le champ de vitesses ; $h_m(t)$ désigne la hauteur de la falaise et $R_d(t)$ le rayon sec.

La courbe en pointillés représente la configuration initiale du film.

visqueux (contrainte proportionnelle au taux de déformation) à basse fréquence (*i.e.* petite devant $1/\tau$), et le caractère rhéofluidifiant à haute fréquence (la viscosité effective $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$ décroît lorsque la fréquence de sollicitation augmente). L'équation suivante, issue d'un modèle simple de volume libre en présence d'une contrainte au voisinage de la transition vitreuse, permet de rendre compte de ces deux comportements à haute et basse fréquence, et donne une dépendance en fréquence de la viscosité en adéquation avec les résultats expérimentaux de rhéologie [10] : $\sigma(\dot{\gamma}) = \sigma_0 \cdot \ln(1 + \dot{\gamma}\tau)$;

♦ *force motrice du phénomène* : les forces capillaires, d'intensité $|S|$ par unité de longueur (où $S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG}$ < 0 est le paramètre d'étalement du système solide(S) / liquide(L) / gaz(G)), s'exerçant en bord de falaise, sont équilibrées par les contraintes radiales réparties sur la hauteur de falaise h_m .

Ce système d'équations, adimensionnées grâce aux grandeurs caractéristiques R_0 (pour les distances radiales), τ (pour le temps) et $h^* \equiv |S| / \sigma_0$ (pour les épaisseurs), est résolu complètement grâce à la méthode des caractéristiques, en prenant pour condition initiale le profil représenté en traits hachurés sur la figure 2. On ne se focalise pas ici sur l'origine de la création du trou : il a été montré qu'un film épais de PS est métastable et démouille par nucléation et croissance [11] tandis qu'un film mince (d'épaisseur inférieure à 100 nm) est instable et démouille par décomposition spinodale [12]. Dans le cas des expériences de Reiter, la phase initiale du processus est caractérisée par la formation puis la coalescence de petits trous, la matière déplacée se répartissant uniformément entre les trous, sans bourrelet ni falaise. Notre temps initial correspond à la fin de ce processus préliminaire.

Résultats : une nouvelle morphologie du front de démouillage

Un exemple de profil obtenu pour une épaisseur initiale du film $h_i = 2h^*$ (soit environ 100 nm puisque l'épaisseur caractéristique h^* est estimée à 50 nm pour le PS à 105°C) est représenté sur la figure 3. On peut noter la similitude du profil obtenu avec ceux observés expérimentalement par Reiter.

La figure 4 montre la croissance au cours du temps de la falaise observée en bord de zone sèche pour une épaisseur plus faible : $h_i = 0.1 h^*$. Le rapport d'aspect entre hauteur de falaise et épaisseur initiale du film est en accord avec les profils expérimentaux.

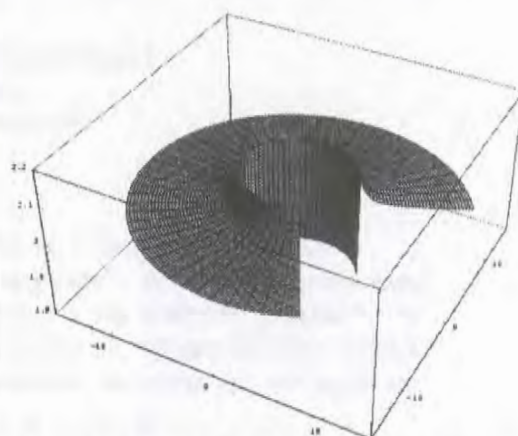


Figure 3 : profil d'un film d'épaisseur initiale $2 h^*$, à $t = 3\tau$ après l'initiation du démouillage.

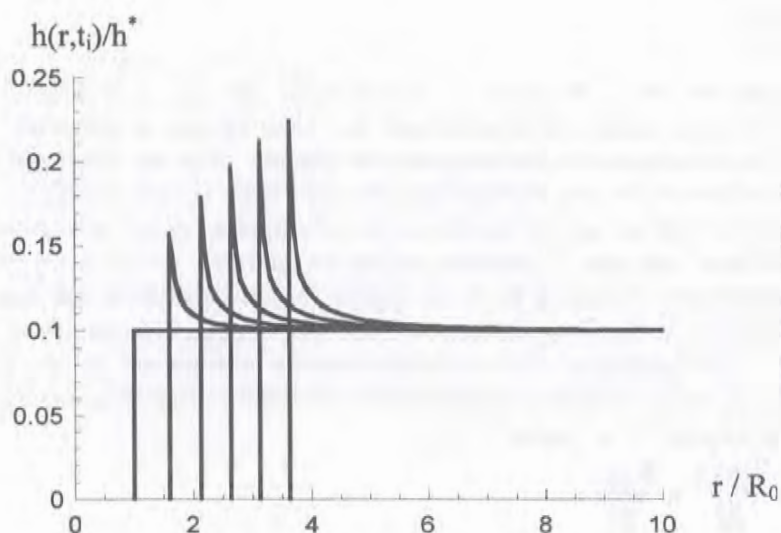


Figure 4 : évolution temporelle du profil pour un film d'épaisseur initiale $0.1 h^*$, aux dates $t=0$ à 0.05τ , avec un pas de 0.01τ

Il faut noter que dans le cas d'un fluide purement newtonien, le profil reste d'épaisseur constante et uniforme au cours de l'ouverture du trou. L'apparition d'une falaise est donc la conséquence de la non-linéarité de la loi rhéologique du matériau.

On caractérise l'ouverture du trou par l'évolution de son rayon sec $R_d(t)$ et de la hauteur de falaise $h_m(t)$. L'épaisseur caractéristique h^* est un paramètre de référence pour la discussion des régimes de croissance, qui nécessite la distinction du cas des grandes épaisseurs ($h_i \gg h^*$) de celui des petites épaisseurs ($h_i \ll h^*$).

Régimes de croissance de la zone sèche et de la hauteur de falaise

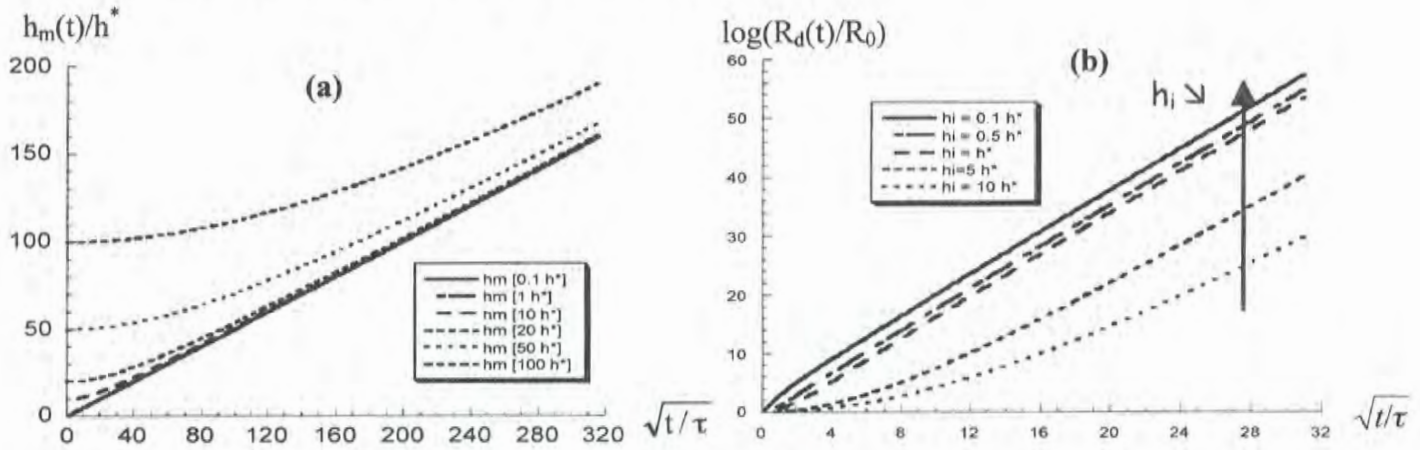


Figure 5 : (a) Hauteur de falaise h_m en fonction de $(t/\tau)^{1/2}$, pour différentes épaisseurs initiales : $h_i = 0.1, 1, 10, 20, 50, 100 h^*$.
(b) Rayon sec (en log) en fonction de $(t/\tau)^{1/2}$, pour différentes épaisseurs initiales : $h_i = 0.1, 0.5, 1, 5, 10 h^*$.

La figure 5 présente l'évolution de la hauteur de falaise et du rayon sec en fonction de $(t/\tau)^{1/2}$ pour diverses valeurs de l'épaisseur initiale du film. A un temps donné, il est logique que le rayon sec soit d'autant plus grand que l'épaisseur initiale est faible : pour une même force motrice par unité de longueur (S), la quantité de matière à déplacer est d'autant plus petite que h_i est faible. On voit, dans les deux cas, qu'après un régime transitoire, les régimes de croissance de h_m et de $\log(R_d)$ sont

$$\text{linéaires en } t^{1/2} : \begin{cases} R_d(t) \sim R_\infty e^{4\sqrt{t}/\tau} \\ h_m(t) \sim \frac{h^*}{2} \sqrt{t/\tau} \end{cases}$$

Ces lois de croissance diffèrent des lois de puissance ou exponentielle obtenues avec d'autres systèmes. Le problème est de savoir si notre modèle développé pour des films minces de polymères peut se raccorder avec les résultats expérimentaux de Debrégeas *et al.* obtenus pour des films plus épais (le régime d'épaisseurs étudiés va de 5 à 250 μm , soit une épaisseur de l'ordre de 100 à 1000 h^*). On peut voir sur la figure 5 (a) que deux régimes temporels doivent être distingués : pour t plus petit qu'un temps transitoire t_0 (d'autant plus long que l'épaisseur initiale est grande : $t_0 \sim \tau(h_i/h^*)^2$), la hauteur du front est sensiblement constante et égale à h_i . A ce régime initial, caractérisé par une absence de falaise et une épaisseur homogène du film, correspond à une croissance exponentielle du rayon, avec un temps caractéristique τ_d proportionnel à la viscosité à taux de cisaillement nul η_0 du film, à son épaisseur initiale et à l'inverse du paramètre d'étalement. Ce temps caractéristique est identique à celui obtenu pour les films suspendus ou supportés [13] :

$$R_d(t) = R_0 e^{t/\tau_d} \quad \text{avec} \quad \tau_d = \frac{h_i \sigma_0 \tau}{|S|} = \frac{h_i \eta_0}{|S|}$$

On vérifie également l'existence d'écoulements à longue portée, avec un champ de vitesse en $1/r$ pour les films épais, comme Debrégeas l'avait vérifié expérimentalement en saupoudrant de

particules de silice le film suspendu et en suivant leur déplacement au cours de l'ouverture du trou. Notre modèle semble donc décrire correctement le démouillage des films polymériques suffisamment épais, puisque la gamme temporelle des expériences de Debrégeas couvre principalement la première phase de croissance du trou ($t \ll t_0$). Il faut noter que notre modèle, à l'instar de simulations numériques déjà citées, semblent permettre un épaississement homogène du film et une absence de bourrelet, sans que la présence d'une composante élastique soit nécessaire dans la réponse rhéologique du matériau.

Conclusion

Notre modèle simple rend bien compte des caractéristiques du démouillage de films fins et visqueux de polymères, notamment la croissance exponentielle du rayon sec et l'absence de bourrelet mises en évidence par Debrégeas *et al.* En prenant en compte le comportement rhéofluidifiant des polymères près de la transition vitreuse, la morphologie du front de démouillage est différente, et montre la croissance d'un profil très asymétrique, en forme de «falaise» comme l'a observé récemment Reiter pour des films ultra-minces de polystyrène. Le paramètre discriminant les lois de croissance entre films fins et plus épais est l'épaisseur caractéristique h^* , rapport entre la force motrice du phénomène, S , et de la réponse rhéologique du matériau, caractérisée par σ_0 .

Les perspectives de cette étude sont diverses : en particulier, incorporer dans notre modèle la pression de Laplace due à la courbure de l'interface pourrait engendrer des comportements oscillatoires déjà observés pour des films fins de faible masse moléculaire [14]. Par ailleurs, nous souhaitons étendre notre étude au cas du démouillage des films minces *en-dessous* de la température de transition vitreuse, où une contrainte seuil supplémentaire intervient dans la loi rhéologique du polymère et pourrait modifier notablement la morphologie des fronts de démouillage.

-
- [1] A. Dupré, *Ann. Chim. Phys.* **11**, 194 (1867)
 - [2] G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* **253**, 313 (1959)
F. E. C. Culick, *J. Appl. Phys.* **31**, 1128 (1960)
W. R. Mc Entee et K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.* **73**, 3018/3028 (1969)
 - [3] J. B. Keller, A. King et L. Ting, *Phys. Fluids* **7**, 226 (1995)
 - [4] *Gouttes, bulles, perles et ondes*, P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré (Ed. Belin)
 - [5] G. Debrégeas, P. Martin et F. Brochard-Wyart, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3886 (1995)
G. Debrégeas, P.-G. de Gennes et F. Brochard-Wyart, *Science* **279**, 1704 (1998)
 - [6] M. P. Brenner et D. Gueyffier, *Phys. Fluids* **11**, 737 (1999)
 - [7] G. Reiter, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 186101 (2001)
 - [8] G. Reiter et P.-G. de Gennes, *Eur. Phys. J. E.* **6**, 25 (2001)
 - [9] F. Saulnier, E. Raphaël et P.-G. de Gennes, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0201528>
 - [10] J. C. Dyre, *Rheol. Acta* **29**, 145 (1990)
 - [11] F. Redon, F. Brochard-Wyart et F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 715 (1991)
 - [12] G. Reiter, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 75 (1992)
 - [13] F. Brochard-Wyart *et al.*, *Macromolecules* **30**, 1211 (1997)
 - [14] R. Seemann, S. Herminghaus et K. Jacobs, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 196101 (2001)