



HAL
open science

Étude du démouillage de systèmes multicouches polymères ultra-minces sous cisaillement

Kheireddin Kadri

► **To cite this version:**

Kheireddin Kadri. Étude du démouillage de systèmes multicouches polymères ultra-minces sous cisaillement. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. HESAM Université, 2020. Français. NNT : 2020HESAE067 . tel-03483534v2

HAL Id: tel-03483534

<https://pastel.hal.science/tel-03483534v2>

Submitted on 17 Jan 2022 (v2), last revised 17 Jan 2022 (v3)

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.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
Laboratoire PIMM– Campus de Paris

THÈSE

présentée par : **Kheireddin Kadri**

Soutenue le : 14 Décembre 2020

Pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

Préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **mécanique et matériaux**

Étude numérique et expérimentale du démouillage de films polymères ultra-minces sous cisaillement

THÈSE dirigée par :

M. Sollogoub Cyrille

M. Miquelard-Garnier Guillaume

Jury

M. Frédéric RESTAGNO,
Mme Wiebke DRENCKHAN,
M. Thomas SALEZ,
M. Patrice LAURE,
M. Guillaume MIQUELARD-GARNIER,
M. Cyrille SOLLOGOUB,
M. Jorge PEIXINHO,

Directeur de recherche CNRS, LPS, Paris-Saclay
Directrice de recherche CNRS, ICS, Unistra
Chargé de recherche CNRS HDR, LOMA, Univ. Bordeaux
Directeur de recherche CNRS, JAD, Univ. Côte d'Azur
MCF CNAM HDR, PIMM, ENSAM
Professeur des Universités CNAM, PIMM, ENSAM
Chargé de Recherche CNRS HDR, PIMM, ENSAM

Rapporteur
Rapporteuse
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Invité



Remerciements

Je ne saurais commencer ces lignes de gratitude sans me rappeler l'agencement de la providence et la tournure des événements qui m'ont permis d'aboutir à cette destination.

Je tiens à remercier, par ces quelques lignes, toutes les personnes qui m'ont aidé et m'ont permis de mener à bien ce projet de vie qu'est la réalisation d'une thèse en physique des matériaux. Je voue toute ma gratitude à ma mère Hassina et ma tante Ghania, qui ont tant sacrifié pour que je puisse arriver à ce point. A mon frère Lakhdar et mes soeurs Sabrina et Samia également pour leur soutien durant les périodes les plus délicates.

Un grand merci tout particulier à Guillaume Miquelard-Garnier, Cyrille Sollogoub ainsi qu'à Jorge Peixinho pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe de recherche et proposé de travailler avec eux sur ce sujet de thèse. Ce fut une rencontre formatrice, enrichissante et structurante à bien des égards, que ce soit sur le plan scientifique comme sur le plan humain. Cette thèse fut réellement un travail d'équipe. Je tiens à souligner la collaboration avec Thomas Salez qui fut un plaisir de l'esprit tant l'envie, la motivation ainsi que la compréhension de la physique furent une fulgurance. Durant cette thèse, l'aide des post-doctorants Mohamed Chebil ainsi que Quentin Beuguel fut très précieuse. Les temps passés ensemble à discuter, à partager les repas ainsi que les moments de détente hors du labo resteront inoubliables.

Toute ma gratitude va aussi à Sébastien Roland ainsi qu'à Kattel Derrien pour m'avoir fait confiance et m'avoir proposé de réaliser des heures de TPs au sein de l'école. L'aide bienveillante d'Alain Gaudy pour la préparation des TPs ne saurait être oubliée tant par sa qualité de travail que par sa chaleur humaine.

Je tiens ici à remercier les doctorants qui m'ont soutenu tout particulièrement : Nyhel Meguiref, Housseem Ayari, Amine Imaddahen, Abir Bou Addallah, ainsi qu'Alexis Cherri pour l'organisation des différents BBQs, ainsi que leur aide à maints égards. Je ne saurais oublier l'aide précieuse des stagiaires Zeinab Ramlaoui, Mohamed Nachawati, Augustin Lacroix, que j'ai eu la joie d'encadrer durant ces trois ans.

Je tiens à remercier vivement mes plus proches amis qui m'ont apporté leurs explications lors des diverses discussions autour des subtilités des pointeurs, les inputs/outputs et autres joyeusetés en C++, tout particulièrement Hamid, Adel, Arnaud, et Éric. L'aide d'Alexandre fut déterminante durant le confinement car, en me laissant me poser dans son restaurant, j'ai pu travailler quotidiennement avec des horaires de bureau, de mai à juillet 2020. J'ai ainsi pu me concentrer et avancer dans mon travail de programmation et de simulation numérique.

Je ne saurais suffisamment remercier ma femme Sarra de m'avoir supporté durant toute cette période, de sa patience et son affection. Elle a fait de moi l'homme le plus heureux qui soit. Avant même de soutenir mes travaux de thèse, je savais que le fruit de cet effort te sera dédié à toi, mon fils Adam Kadri.



Table des matières

Remerciements	3
1 Contexte général de l'étude	9
1.1 L'extrusion	9
1.1.1 Présentation du procédé d'extrusion	9
1.1.2 La coextrusion	9
1.1.3 La coextrusion multicanocouche	10
1.2 Les ruptures de couches dans les films multicanocouches : caractérisation et origine	12
1.2.1 Caractérisation de la structure multicanocouche et observation des ruptures de couches	12
1.2.2 Existence d'une épaisseur critique	13
1.3 Mécanisme probable expliquant la rupture des multicanocouches	15
2 Étude bibliographique	17
2.1 Démouillage de films de polymère ultra-minces	18
2.1.1 Mouillage	18
2.1.2 Stabilité d'un film mince vis-à-vis du phénomène de démouillage	19
2.1.3 Origine de l'instabilité interfaciale	20
2.1.4 Mécanisme de démouillage en statique	21
2.1.5 Équation des films minces	23
2.2 Rupture dans les multicouches	27
2.2.1 Systèmes bicouches	27
2.2.2 Systèmes tricouches	30
2.3 Effet du cisaillement sur le démouillage de films minces	32
2.3.1 Études expérimentales	32
2.3.2 Études théoriques	33
2.4 Conclusion	38
3 Résolution numérique de l'équation des films minces	39
3.1 Position du problème	40
3.1.1 Valeurs réelles	40

3.1.2	Variables et équation adimensionnées	41
3.2	Résolution numérique	42
3.2.1	Méthode numérique	42
3.2.2	Validation du code : influence de la pression de Laplace	44
3.2.3	Équation des films minces : ajout du terme de van der Waals	48
3.3	Rupture d'un film mince	52
3.3.1	Profil initial sinusoïdal	52
3.3.2	Discussions et interprétations des résultats	55
3.3.3	Effet de l'amplitude initiale sur le temps de rupture	56
3.3.4	Effet du nombre de périodes du profil initial sinusoïdal sur le temps de rupture	58
3.4	Profil initial sous forme de bruit gaussien	59
3.5	Conclusion	62
4	Effet du cisaillement sur la stabilité d'un film mince : étude numérique	63
4.1	Introduction	64
4.2	Équation des films minces avec cisaillement	65
4.2.1	De l'équation dimensionnée à l'équation adimensionnée	65
4.2.2	Valeurs réelles	65
4.3	Résolution numérique	67
4.3.1	Hypothèses de la simulation numérique	67
4.3.2	Méthode numérique	67
4.3.3	Analyse de stabilité linéaire : taux d'accroissement de la perturbation	68
4.4	Résultats	70
4.4.1	Observation de l'effet du cisaillement à l'aide du diagramme spatio-temporel (DST)	70
4.4.2	Analyse quantitative de l'onde progressive	73
4.4.3	Augmentation du temps de rupture avec le cisaillement	76
4.4.4	Passage d'un régime de rupture du film vers un régime sans rupture	78
4.5	Conclusion	83
5	Démouillage d'un système tricouche : étude expérimentale	85
5.1	Préparation des échantillons : méthodes et matériaux	86
5.1.1	Caractéristiques des polymères utilisés	86
5.1.2	Protocole expérimental	87
5.2	Résultats expérimentaux en statique et modélisation physique associée	92
5.2.1	Discussion des résultats	94
5.3	Système modèle modifié pour l'étude en cisaillement	97

5.3.1	Nouveau protocole de réalisation des échantillons	97
5.3.2	Vitesse de démouillage en statique pour ces tricouches	98
5.3.3	Effet de la rugosité de surface	99
5.4	Cisaillement du système modèle tricouche : une expérimentation versatile	101
5.4.1	Mise en place : choix des paramètres (gap, température, taux de cisaillement)	102
5.4.2	Résultats expérimentaux préliminaires	103
5.5	Conclusion	105
6	Conclusion générale et perspectives	107
6.1	Conclusion générale	107
6.2	Perspectives	109
6.2.1	Effet combiné de l'agitation thermique et du cisaillement	109
6.2.2	Conditions aux bords plus élaborées	110
6.2.3	Effet de l'étirage	111
	Bibliographie	113
	Annexe A Approche de Vrij : calcul du temps de rupture linéaire	119

Chapitre 1

Contexte général de l'étude

Bien que l'objectif principal des travaux présentés dans ce manuscrit soit d'apporter des éléments de réponses à des questions fondamentales concernant la rupture de films de polymères ultra-minces (typiquement d'épaisseur inférieure à 100 nm), l'origine de l'intérêt de l'équipe pour ces questions vient d'études beaucoup plus appliquées utilisant un procédé de mise en oeuvre innovant, la coextrusion multinanocouche. Dans cette introduction, nous allons tenter de brièvement exposer ce contexte et rappeler les principaux résultats obtenus dans l'équipe depuis les travaux menés par A. Bironeau [1]. Ainsi, nous commencerons par une description succincte du procédé de coextrusion multinanocouche. Nous rappellerons brièvement l'intérêt de la nanostructuration dans le cadre des matériaux polymères, avant de nous intéresser aux phénomènes de rupture dans les matériaux multinanocouches, les moyens expérimentaux de caractérisation et de quantification de ces ruptures, ainsi que les hypothèses concernant l'origine physique de celles-ci.

1.1 L'extrusion

1.1.1 Présentation du procédé d'extrusion

L'extrusion [2] est, avec l'injection, le procédé de mise en forme des polymères le plus utilisé dans l'industrie de la plasturgie depuis un siècle. Contrairement à l'injection, il s'agit d'un procédé continu, consistant à introduire, via une trémie, des granules d'un polymère (généralement thermoplastique) dans un fourreau cylindrique chauffé dans lequel tourne une vis sans fin (on parle alors d'extrusion monovis). Le cisaillement ainsi que la température permettent la plastification du polymère (passage de l'état solide à liquide visco-élastique), la matière étant ensuite transportée par la rotation de la vis vers la filière donnant la forme finale à l'extrudat. Celui-ci, par refroidissement hors de l'extrudeuse, permet d'aboutir au matériau solide final (voir figure 1.1). L'extrusion permet d'obtenir des matériaux de grand rapport d'aspect (longueur et largeur \gg épaisseur, elle-même de l'ordre du millimètre ou de la centaine de micromètres) et de section constante, comme les films, tubes, jonc, fils, profilés....

1.1.2 La coextrusion

Pour un certain nombre d'applications (par exemple l'emballage alimentaire), il est avantageux de combiner les propriétés ou caractéristiques de plusieurs polymères (flexibilité, barrière à l'eau ou aux gaz, coût, contact direct avec le contenant...). Dans le cas de films, on va donc cher-

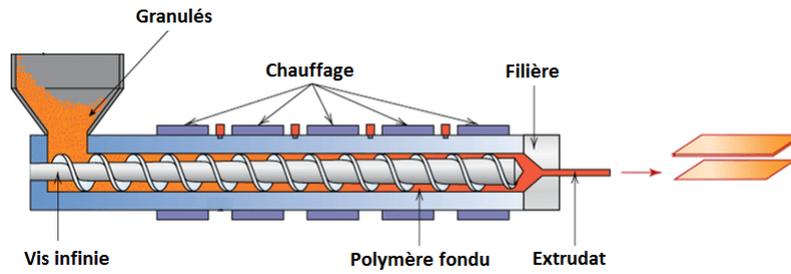


FIGURE 1.1. Schéma d'une extrudeuse (adapté de [Bironeau \[1\]](#)).

cher à réaliser un matériau multicouche. Pour cela, on combine deux (ou plus) extrudeuses, chacune alimentée par l'un des polymères choisis, et connectées par un bloc d'alimentation (feedblock) permettant de combiner les flux des deux polymères. Selon le design du bloc d'alimentation, on peut obtenir, par exemple avec initialement 2 ou 3 polymères, une structure à 2, 3 ou 5 couches (dans le schéma ci-dessous, un exemple de films contenant 5 couches obtenu à partir de 3 polymères différents).

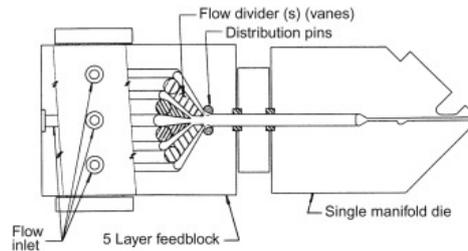


FIGURE 1.2. Schéma du bloc d'alimentation (adapté de [Wagner and Marks \[3\]](#)).

1.1.3 La coextrusion multinanocouche

Lorsque les chaînes macromoléculaires constitutives des matériaux polymères sont confinées dans des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres, les réorganisations importantes qu'elles subissent peuvent faire apparaître des propriétés macroscopiques singulières (propriétés barrière, diélectrique, optiques, mécaniques, ...) [4]. En effet, tant les tailles caractéristiques des phases amorphes (rayon de giration des pelotes) que des phases cristallines (épaisseur des lamelles) sont de cet ordre de grandeur et les réarrangements morphologiques et structuraux induits par le confinement et la présence de nombreuses interfaces peuvent impacter drastiquement les propriétés.

Dans cette perspective, il peut être intéressant de chercher à développer de nouveaux procédés de mise en oeuvre permettant d'obtenir des matériaux polymériques présentant cette nanostructuration, selon une approche dite "top-down", par opposition à l'approche "bottom-up" dont l'exemple le plus classique est l'auto-assemblage des copolymères. L'un de ces procédés, la coextrusion multinanocouche, est dérivé de la coextrusion présentée ci-dessus, et a été développé par Dow dans les années 60 et 70. Ce procédé permet l'élaboration d'un matériau présentant une nanostructuration littéralement en "millefeuille", autrement dit une nanostratification. Suite à plusieurs brevets déposés par Sluijters [5] et Tollar [6] (1966), Schrenk [7] (Dow Chemical, Inc.) fut le premier à proposer une nouvelle approche technologique permettant un contrôle submicrométrique sur les épaisseurs des couches. Ce contrôle est basé sur l'utilisation

de mélangeurs statiques, également appelés *éléments multiplicateurs de couches* (EMC). La géométrie de ces éléments est illustrée dans la figure 1.3.

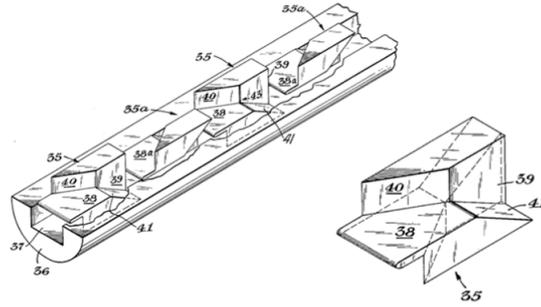


FIGURE 1.3. Géométrie du mélangeur statique multiplicateur de couches (Schrenk [7]).

Le fonctionnement de ces éléments est basé sur la transformation dite « du boulanger ». Le principe de cette transformation est de couper puis recombinaison les flux, à épaisseur totale constante, chaque recombinaison permettant le doublement du nombre de couches tout en divisant leur épaisseur individuelle par deux (voir figure 1.4).

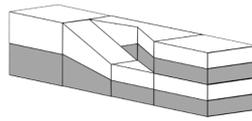


FIGURE 1.4. Schéma du pliage selon la transformation du boulanger.

En plaçant un grand nombre (typiquement 10) d'EMC entre le bloc d'alimentation et la filière (voir figure 1.5), on peut par coupage et combinaisons successifs des flux, obtenir un matériau constitué de plusieurs milliers de couches alternées de polymères différents. Cette transformation se faisant, comme précisé précédemment, à épaisseur totale des flux constante, et le film final ayant une épaisseur de l'ordre de 0.1 à 1 mm, chaque couche est alors d'épaisseur nanométrique.

L'épaisseur nominale (ou visée) des couches peut-être contrôlée en maîtrisant la composition volumique des deux matériaux, le nombre de couches alternées et l'épaisseur totale finale du film. Ainsi, dans le cas d'un film multicanouche de deux polymères A et B initialement coextrudés sous la forme d'un tricouche A-B-A (voir figure 1.5), l'épaisseur des couches du polymère B peut être estimée suivant l'équation (1.1) :

$$h_B = h_{film} * vol_B / N_B \quad (1.1)$$

où, h_{film} est l'épaisseur totale du film, vol_B la fraction volumique en polymère B dans le film, et N_B le nombre de couches de B donné par $N_B = 2^n$, où n est le nombre d'éléments multiplicateurs. L'épaisseur totale du film peut notamment être contrôlée par l'ouverture de la filière, mais aussi par l'utilisation de rouleaux de refroidissement positionnés en sortie de filière, qui étirent plus ou moins le film polymère après extrusion. Leur vitesse de rotation réglable peut être rapportée à la vitesse de sortie du flux de matière de la filière pour définir un taux d'étirage. L'épaisseur finale du film obtenu varie de façon inversement proportionnelle à ce taux d'étirage.

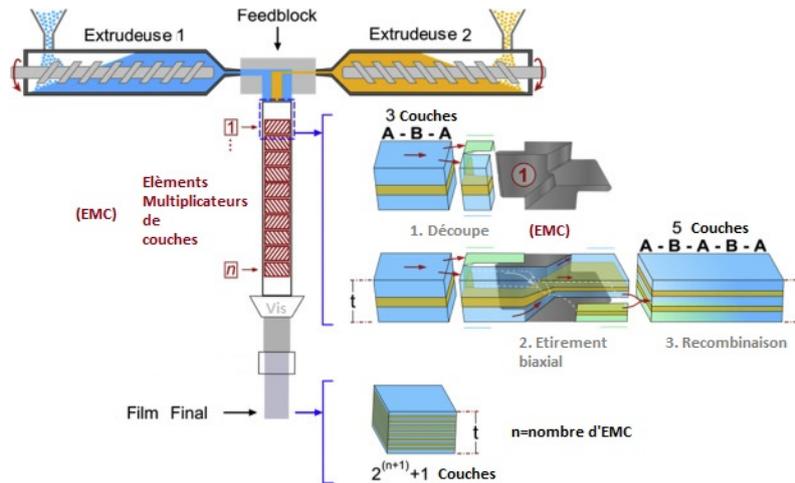


FIGURE 1.5. Schéma du procédé de coextrusion multinanocouche (adapté de Montana et al. [8]).

1.2 Les ruptures de couches dans les films multinanocouches : caractérisation et origine

Une limite du procédé de coextrusion multinanocouche présenté précédemment réside dans le fait que les couches se rompent lorsque l'on cherche à réduire leur épaisseur. Ces phénomènes de rupture de couche, bien qu'observés dans la littérature pour de nombreux couples de polymères, n'avaient jamais constitué l'objet d'une étude systématique. Les travaux de thèse d'A. Bironeau se sont attachés à comprendre l'origine physique de ces ruptures. Cette étude a d'abord nécessité la mise en place de méthodes de caractérisation de la structure multinanocouche présentée brièvement ci-dessous.

1.2.1 Caractérisation de la structure multinanocouche et observation des ruptures de couches

Les films nanostratifiés obtenus avec le procédé de coextrusion multinanocouche sont difficiles à caractériser dans la mesure où ils sont composés de nombreuses couches très fines. L'étude d'A. Bironeau a montré la nécessité, pour obtenir une caractérisation complète de la structure multinanocouche (épaisseur des couches, distribution des épaisseurs, continuité des couches), de combiner une méthode microscopique très locale avec une approche statistique (inspirée des approches de type volume élémentaire représentatif développées pour les systèmes composites). Le microscope à force atomique (AFM) est la technique d'observation qui s'avère la plus adaptée pour mesurer l'épaisseur moyenne des couches obtenues et la comparer avec l'épaisseur nominale (visée) donnée par l'équation 1.1. Son principe de fonctionnement repose sur l'interaction électrostatique de type van der Waals entre la nano-pointe de tungstène et la surface de l'échantillon. Lorsque l'AFM fonctionne en mode *tapping* la pointe oscille à sa fréquence propre de résonance. Dès lors que l'échantillon est suffisamment rapproché de la pointe, les forces d'interaction pointe/échantillon provoquent une déviation du levier et l'amplitude d'oscillation change. Cette déviation est détectée par le mouvement du faisceau laser qui se réfléchit sur le levier tenant la pointe (voir figure 1.6).

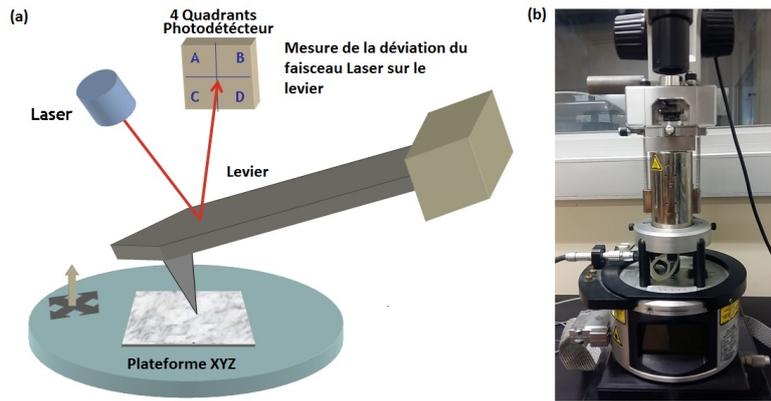


FIGURE 1.6. (a) Illustration du principe de fonctionnement de l'AFM (adapté de [9]). (b) AFM Multimode V Veeco utilisé au laboratoire.

Différentes informations sont obtenues simultanément : l'image de hauteur représente la topographie de la surface, l'image d'amplitude correspond aux variations d'amplitude d'oscillation de la pointe tandis que l'image de phase correspond au déphasage entre la vibration de la pointe et le signal de réponse observé dans le photo-détecteur. Le signal de phase permet souvent d'obtenir une meilleure résolution morphologique. Malgré des propriétés viscoélastiques en général proches, le contraste obtenu entre les différents polymères est en pratique quasiment toujours suffisamment bon pour effectuer des mesures (voir figure 1.7).

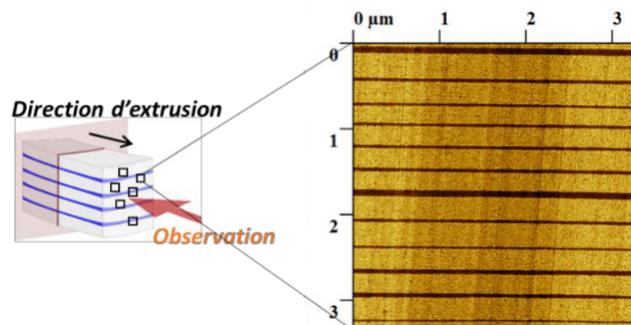


FIGURE 1.7. Observation d'un film multinanocouche par AFM selon la direction transverse (tiré de la thèse de Bironeau [1]).

Cette image de phase (1.7) analysée par un logiciel de traitement d'images (ici Gwyddion) permet de mesurer les épaisseurs avec une précision de l'ordre du nm. Une première étude [10] a consisté à évaluer le volume élémentaire représentatif pour ces échantillons et à déterminer le nombre de couches devant être mesuré pour une obtenir des données quantitatives pour un échantillon donné.

1.2.2 Existence d'une épaisseur critique

Une étude exhaustive réalisée précédemment dans l'équipe sur un système polystyrène (PS)-polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [11] en faisant varier les différents paramètres d'extrusion, selon l'épaisseur totale du film, du nombre d'EMC mais aussi la fraction volumique de composition, a permis d'obtenir les deux courbes maîtresses présentées ci-dessous (figure 1.8).

La première courbe (figure 1.8(a)) présente les épaisseurs moyennes mesurées expérimentalement en fonction de l'épaisseur nominale telle que définie dans l'équation 1.1. La seconde courbe (figure 1.8(b)) présente le pourcentage de couches rompues au sein de l'échantillon en fonction de l'épaisseur nominale, ce pour toutes les conditions de paramètres procédés étudiées.

Ces courbes maîtresses permettent de définir 3 domaines d'épaisseurs.

- Pour $h > 40$ nm : des couches d'épaisseurs moyennes quasi-parfaitement en accord avec la valeur visée sont obtenues, et ce pour toutes les conditions initiales choisies. Par ailleurs, les couches sont très majoritairement continues (moins de 10 % de couches rompues sont observées).
- Pour $10 \text{ nm} < h < 40$ nm : l'épaisseur moyenne observée devient dépendante des conditions procédés, certaines conduisant à une déviation substantielle par rapport à la taille visée. Dans cette zone le pourcentage de couches rompues augmente fortement, et ce d'autant plus que l'on se rapproche des 10 nm.
- Pour $h < 10$ nm : aucune condition initiale ne conduit à une épaisseur mesurée correspondant à l'épaisseur visée. Les couches obtenues sont toujours en moyenne plus épaisses (de l'ordre de 15 nm au plus bas). En parallèle, les échantillons présentent toujours un taux important de couches rompues (supérieur à 50 %, pouvant aller jusqu'à quasiment 100 %).

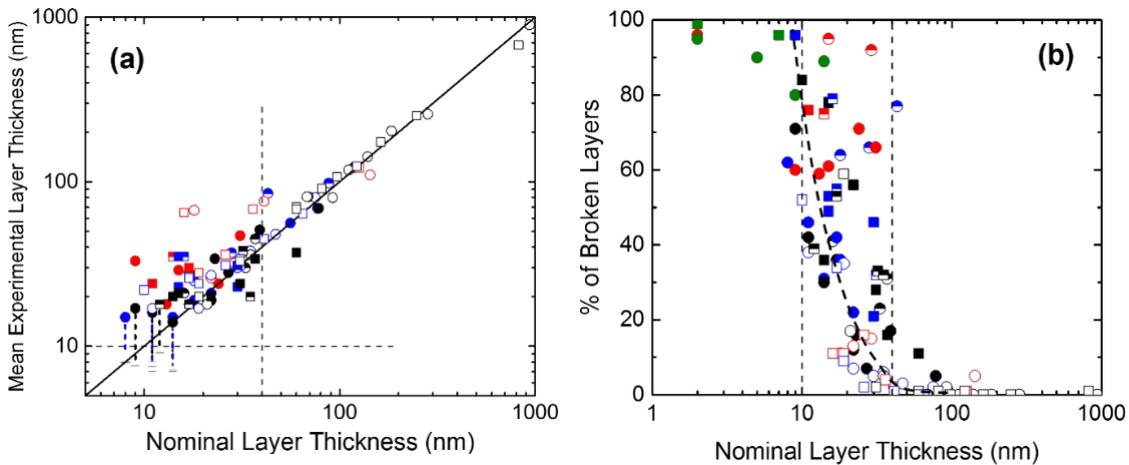


FIGURE 1.8. (a) épaisseur expérimentale moyenne des couches et (b) pourcentage de couches rompues, en fonction de l'épaisseur nominale de couche pour tous les paramètres de mise en forme de l'étude. PS (cercles), PMMA (carrés), 13 EMC (vert), 12 EMC (rouge), 11 EMC (bleu), 10 EMC (noir), 50/50 en masse (plein), 90/10 en masse (plein), 95/5 en masse (moitié) (tiré de [Bironeau et al. \[11\]](#)).

On constate donc, pour tous les échantillons, quels que soient les paramètres définis initialement, à la fois une déviation substantielle entre l'épaisseur mesurée et l'épaisseur visée lorsque celle-ci se rapproche de 10 nm, ainsi qu'une forte augmentation du taux de couches rompues. Ceci suggère l'existence d'une valeur critique d'épaisseur de couche indépendante des paramètres de mise en forme définis lors de la coextrusion et dont l'origine serait donc physique.

1.3 Mécanisme probable expliquant la rupture des multinanocouches

Les origines des instabilités (pouvant conduire éventuellement à la rupture de couche) dans le procédé de coextrusion "classique" (quelques couches d'épaisseur typique de quelques dizaines de microns) ont été largement étudiées et discutées dans la littérature (voir par exemple [12, 13]). Elles sont principalement dues à des perturbations interfaciales amplifiées par des écarts de viscosité et/ou élasticité et sont classiquement qualifiées d'instabilités viscoélastiques. Dans le cadre de l'étude d'A. Bironeau [1], les polymères et les conditions d'extrusion (température notamment) avaient été définis de sorte que l'on se trouve toujours proche de l'iso-viscosité et de l'iso-élasticité. Le premier régime d'épaisseur, démontrant la capacité d'obtenir des couches continues, de façon robuste, pour des épaisseurs allant jusqu'à 100 nm, a conduit à chercher d'autres phénomènes pour expliquer la rupture des couches. Il a été suggéré que les mécanismes responsables de ces ruptures étaient les mêmes qui gouvernaient le démouillage de films ultra-minces sur un substrat solide. La rupture pourrait alors résulter de l'amplification d'une instabilité interfaciale entre couches voisines (par exemple d'origine thermique, l'amplitude des ondes capillaires étant de l'ordre de 1 nm pour ces systèmes). Cette amplification serait induite par les forces attractives de van der Waals entre les deux couches de même nature chimique adjacentes à celle dont la rupture est considérée. Ce phénomène amplificateur est ainsi en jeu dans le mécanisme régissant le démouillage d'un film mince de polymère déposé sur un substrat solide ou liquide de nature différente [14]. Pour les films ultra-minces (< 100 nm), Brochard, en adaptant les travaux de Scheludko et Vrij [15, 16], a ainsi proposé un modèle de mécanisme dit spinodal [17], où une perturbation initiale est par la suite amplifiée spontanément, car elle permet la réduction de l'énergie libre du système, ce qui engendre la rupture. Ce sont essentiellement deux forces qui sont à l'œuvre. Dans une géométrie plane, la force capillaire tend à aplanir les instabilités d'interface, tandis que simultanément, les forces de van der Waals tendent à amplifier ces instabilités lorsqu'elles sont de nature attractive. En comparant la magnitude de ces forces dans le cas d'une nanocouche de PS entre deux couches de PMMA, on peut évaluer l'épaisseur critique (à laquelle la pression de disjonction devient prédominante par rapport à la pression de Laplace, voir l'équation (1.2)) à environ 10 nm, ce qui est en bon accord avec l'expérience [11].

$$h_c \sim \left(\frac{A_H}{3\pi\gamma} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

où A_H est la constante de Hamaker (en J) du système et γ la tension interfaciale (en J/m²).

Pour valider cette hypothèse, l'objectif de cette thèse est donc de développer des outils numériques et expérimentaux. Avant d'exposer ces outils et les résultats obtenus, le chapitre suivant nous permettra de détailler plus avant les modèles théoriques et les résultats expérimentaux concernant le démouillage, et notamment le rôle des perturbations extérieures (cisaillement, élongation), pertinentes dans le cadre de l'analogie avec la coextrusion multinanocouches. Puis, dans le troisième chapitre, nous présenterons la méthode numérique utilisée dans ce travail de thèse en l'appliquant tout d'abord au cas du démouillage d'un film mince sans cisaillement. Les résultats obtenus seront comparés pour validation à des études antérieures et à des prédictions théoriques.

Dans le quatrième chapitre qui constitue le coeur de ce travail de thèse, nous appliquerons la méthode exposée au chapitre précédent au cas du démouillage d'un film mince sous cisaillement. Cette étude sera complétée dans le chapitre cinq par une étude expérimentale préliminaire sur le démouillage de tricouches sous cisaillement.

1.3. MÉCANISME PROBABLE EXPLIQUANT LA RUPTURE DES MULTINANOCOUCHEs

En conclusion, quelques perspectives de travail seront présentées.

Chapitre 2

Étude bibliographique

Sommaire

1.1 L'extrusion	9
1.1.1 Présentation du procédé d'extrusion	9
1.1.2 La coextrusion	9
1.1.3 La coextrusion multinanocouche	10
1.2 Les ruptures de couches dans les films multinanocouches : caractérisation et origine	12
1.2.1 Caractérisation de la structure multinanocouche et observation des ruptures de couches	12
1.2.2 Existence d'une épaisseur critique	13
1.3 Mécanisme probable expliquant la rupture des multinanocouches . .	15

Introduction

Dans la présentation du contexte, il a été rappelé que Bironeau *et al.* [1] ont suggéré que les mécanismes physiques responsables des ruptures de couches observées dans le procédé de coextrusion multinanocouche étaient similaires à ceux qui gouvernent le phénomène de démouillage observé dans des films ultra-minces de polymère déposés sur un substrat solide. Dans cette étude bibliographique nous rappellerons, dans un premier temps, ces mécanismes de démouillage, ainsi que les équations des films minces permettant de rendre compte des écoulements générés au sein d'un film mince, notamment au cours du démouillage. Dans un deuxième temps, nous présenterons les principaux résultats obtenus par les travaux (expérimentaux et théoriques) portant sur le démouillage de systèmes stratifiés (multicouche). Enfin, dans un troisième temps, nous nous intéresserons aux quelques études qui traitent de l'impact du cisaillement sur la stabilité et le démouillage de films minces.

2.1 Démouillage de films de polymère ultra-minces

2.1.1 Mouillage

Le mouillage d'un film liquide sur un substrat solide peut être défini par régimes distincts, selon l'affinité qu'entretient le liquide avec le substrat : (i) mouillage total et (ii) mouillage partiel.

Brochard et Daillant [17] introduisent le paramètre d'étalement S comme grandeur permettant d'identifier le type de mouillage pour un système donné. Il est défini comme la différence entre l'énergie de surface du substrat mouillée et sec [18].

$$S = E_{sec}^{substrat} - E_{mouille}^{substrat} \quad (2.1)$$

Le paramètre d'étalement S se calcule comme une énergie de surface en comptabilisant les tensions superficielles entre chaque phase solide, liquide et gaz ($\gamma_{S/L}$, $\gamma_{L/G}$, $\gamma_{S/G}$) :

$$S = \gamma_{S/G} - (\gamma_{S/L} + \gamma_{L/G}). \quad (2.2)$$

Selon le signe de S , on peut identifier le type de mouillage :

- **$S > 0$ Mouillage total** : dans ce cas, le film s'étale pour recouvrir complètement le substrat (voir figure 2.1(a)).
- **$S < 0$ Mouillage partiel** : le film s'étale jusqu'à ce qu'un équilibre entre la surface du film et le substrat formant une calotte avec un angle de contact Θ_{eq} . Dans ce cas, le film est dit métastable (voir figure 2.1(b)). Notons que cet angle d'équilibre peut adopter des valeurs supérieures à 90° , on est alors dans le cas non-mouillant (mouillage nul pour 180°).

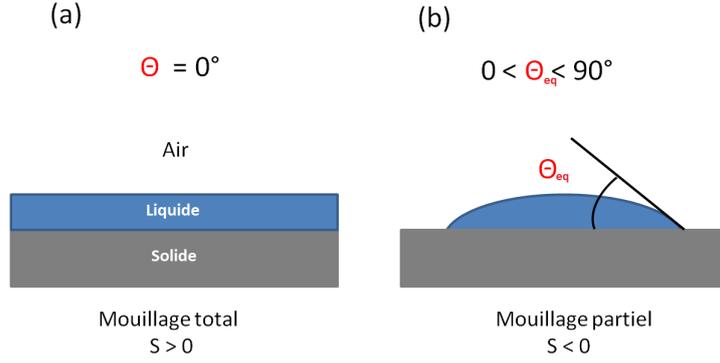


FIGURE 2.1. Deux régimes de mouillage : mouillage total (a) et mouillage partiel (b) d'un film liquide déposé sur un substrat solide.

2.1.2 Stabilité d'un film mince vis-à-vis du phénomène de démoillage

Dans cette section, nous nous focaliserons sur le phénomène inverse au mouillage qu'est le démoillage. Le démoillage caractérise le fait qu'un film liquide se fragmente spontanément une fois déposé sur une surface, solide ou liquide, avec laquelle il n'a pas d'affinité chimique particulière. Le démoillage est donc un processus dynamique qui découle d'un état d'instabilité dépendant des différentes forces en présence : la gravité, la tension de surface, et les forces à longue portée dues aux interactions inter-moléculaires. Par la suite, nous prendrons en compte ces forces sous la forme de pressions s'exerçant au sein du film et ayant les expressions suivantes : **La pression hydrostatique** : cette pression due à la gravité a pour effet d'aplatir et de stabiliser toute perturbation à la surface du film et a pour expression :

$$P_{hydro} = p_0 + \rho gh \quad (2.3)$$

où p_0 est la pression atmosphérique, ρ est la masse volumique du liquide, g est la constante de gravité et h la hauteur locale du film.

La pression de Laplace : elle est liée à la tension de surface, $\gamma_{L/G}$, notée ici γ , et à la courbure locale de l'interface C. Cette pression, liée à la forme de l'interface, s'exprime :

$$P_{Laplace} = -\gamma C = \frac{\gamma}{R} \quad (2.4)$$

où, R est le rayon de courbure de la surface.

La longueur capillaire κ^{-1} est estimée en égalisant le terme de la pression de Laplace et le terme de pression hydrostatique :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (2.5)$$

Elle correspond à la taille caractéristique en dessous de laquelle la gravité devient négligeable et les effets capillaires dominants.

La pression de disjonction : son origine est liée aux interactions de van der Waals entre les molécules du liquide et celles qui les environnent et dont la portée est d'une centaine de nanomètre. Cette pression $P(h)$, introduite par Derjaguin [19], dépend de l'épaisseur h du film et est définie par l'expression suivante :

$$P(h) = -\frac{d\Pi(h)}{dh}, \quad (2.6)$$

où $\Pi(h) = \frac{-A_H}{12\pi h^2}$ est un potentiel lié aux interactions de van der Waals et A_H est la constante d'Hamaker, fonction des polarisabilités du liquide et du substrat, avec des valeurs de l'ordre

de 10^{-19} J.

Le démoillage est une transition de phases décrite par une grandeur thermodynamique, l'énergie libre par unité de surface F , qui peut s'écrire comme une somme de trois termes énergétiques déduits des trois pressions précédemment introduites. L'occurrence du démoillage est ainsi principalement fonction de l'épaisseur du film h . L'énergie libre s'exprime alors comme suit pour un liquide en mouillage partiel ($S < 0$) :

$$F(h) = \frac{1}{2}\rho gh^2 + \gamma + \gamma_{S/L} + \Pi(h) \quad (2.7)$$

On peut distinguer trois régimes pour cette équation en fonction de l'épaisseur h , comme cela est montré à la figure 2.2.

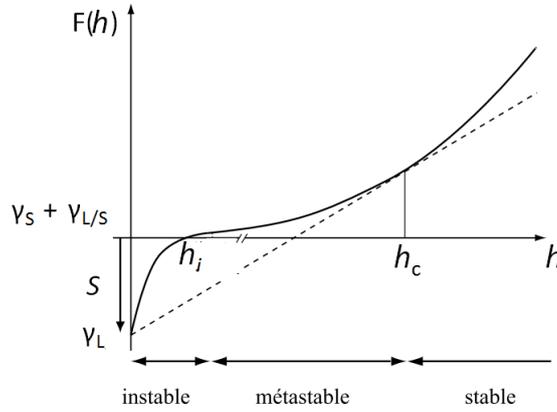


FIGURE 2.2. Énergie libre F par unité de surface d'un film d'épaisseur h . Figure adaptée de [de Gennes et al. \[18\]](#).

Au-dessus d'une épaisseur critique h_c , définie par :

$$h_c = 2\kappa^{-1} \sin\left(\frac{\Theta_e}{2}\right) \approx \kappa^{-1}\Theta_e \quad (2.8)$$

le film est stable. En dessous de cette épaisseur critique le film va démoiller. Pour une épaisseur comprise entre h_c et h_i , définie telle que $h_i \approx \sqrt{a\kappa}$ [20], où a est une longueur atomique ($\approx \text{Å}$), le film se trouve dans un état métastable. La rupture aura lieu selon un régime de nucléation, pouvant être initiée par des défauts dans le film ou par apport d'énergie thermique (voir section suivante), et croissance [21]. En dessous de h_i , les forces de van der Waals deviennent dominantes, le film est instable, la rupture se fait par décomposition spinodale [22]. Ainsi les régimes métastables et instables correspondent à deux morphologies distinctes de démoillage comme montré à la figure (2.3).

2.1.3 Origine de l'instabilité interfaciale

L'instabilité interfaciale est en général liée à l'agitation thermique qui va déformer l'interface localement. Les fluctuations engendrées vont être stabilisées (terme de Laplace) ou déstabilisées (terme de disjonction). Ces fluctuations sont désignées comme des ondes capillaires d'origine thermique [24].

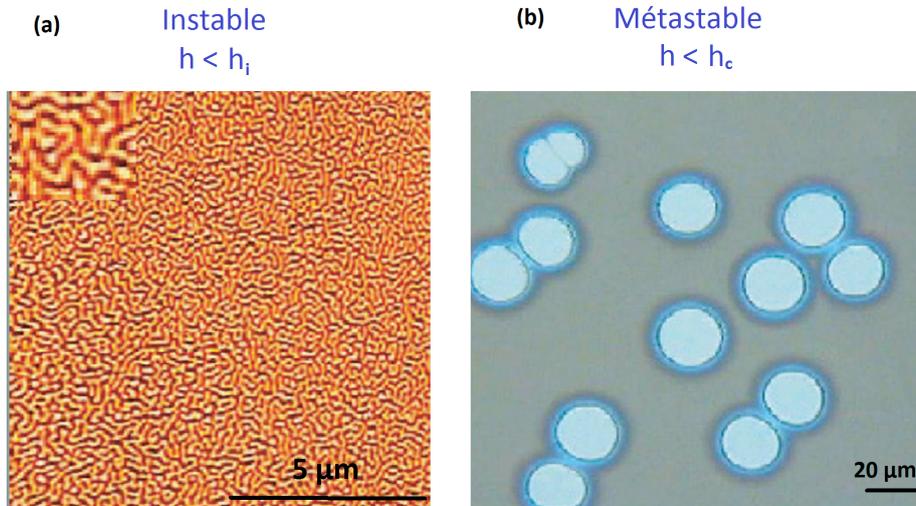


FIGURE 2.3. (a) Image AFM du démouillage spinodal d'un film de PS (b) Micrographie optique montrant la formation de trous dans un film de PS. Figure adaptée de Damman *et al.* [23].

Une autre origine de la perturbation à l'interface peut être liée à la présence de défauts, comme des poussières [25–27] ou encore une rugosité intrinsèque de l'interface, liée au procédé de mise en forme [28].

2.1.4 Mécanisme de démouillage en statique

a. Film déposé sur un substrat : expérience – théorie

Dans le cadre du procédé développé au laboratoire mettant en jeu des nanocouches de polymères immiscibles superposées, il nous semble pertinent de décrire ici le démouillage d'un film mince déposé sur un substrat liquide immiscible. Ce problème a été abondamment étudié aussi bien expérimentalement que théoriquement (Brochard *et al.* [20], Krausch *et al.* [14, 29]).

Le démouillage du film mince sur un substrat liquide pourra suivre différents régimes, notamment selon le rapport de viscosité du film liquide et du substrat : en cas de viscosité très élevée du substrat par exemple, on retrouvera un démouillage analogue à celui d'un film liquide sur un substrat solide [18]. Un autre facteur à prendre en compte est l'angle de contact, qui dans le cas d'un substrat liquide déformable suit la construction de Neumann (figure 2.4).



FIGURE 2.4. Diagramme schématique illustrant la définition de l'angle de contact sur un (a) substrat solide ou (b) liquide déformable (extrait de Geoghegan and Krausch [30]).

On décrit ci-dessous succinctement les principaux régimes de démouillage d'un film mince d'épaisseur h_A déposé sur un substrat liquide immiscible d'épaisseur h_B , tels que proposés par F. Brochard-Wyart [20]. En considérant respectivement les viscosités du liquide A et du substrat B, η_A et η_B , et l'angle de contact à l'équilibre Θ_e , on obtient alors :

cas liquide-solide : $\eta_B > \eta_A/\Theta_e$

Dans cette configuration la couche inférieure est « perçue » comme solide par le film. Deux régimes peuvent alors être distingués :

- (i) **Un régime visqueux** : lors du démouillage la croissance d'un trou est pilotée par la compétition entre les forces capillaires et visqueuses au sein du film A. On a donc une vitesse de démouillage de la forme :

$$v = \frac{1}{12 \ln \sqrt{2}} \frac{\gamma_A}{\eta_A} \Theta_e^3 \quad (2.9)$$

- (ii) **Un régime inertiel** : dans ce cas la viscosité du film A est faible et devient négligeable. Ici la vitesse s'exprime simplement en fonction du paramètre d'étalement suivant l'équation :

$$v = \left(\frac{|S|}{\rho_A h_A} \right)^{1/2} t \quad (2.10)$$

avec ρ_A la densité du film.

cas liquide-liquide : $\eta_B < \eta_A/\Theta_e$

Ici la couche inférieure se comporte bien comme un liquide. La dissipation visqueuse est alors dominée par la viscosité du substrat. On distingue alors trois régimes en fonction de celle-ci : un régime visqueux similaire à celui discuté précédemment, un régime purement inertiel et un régime intermédiaire.

- (i) **Un régime visqueux** : dans ce régime, une vitesse de démouillage constante est prédite si l'épaisseur du substrat est très supérieure à la dimension latérale du bourrelet (substrat massif) :

$$v = \left(\frac{\gamma}{\eta_B} \right) \Theta_e^2 \quad (2.11)$$

où γ est la valeur effective dans la géométrie de Newmann ($\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_A} + \frac{1}{\gamma_B}$). Il est à noter que c'est ce régime dans lequel nos expérimentation de mesure de vitesse de démouillage sont réalisées (voir chapitre 4). L'autre remarque importante est le rapport γ/η_B qu'on appelle la vitesse capillaire qui dépend de la viscosité du substrat η_B sur lequel le film au-dessus démouille.

- (ii) **Un régime inertiel** : pour des viscosités très faibles, un régime inertiel analogue à celui décrit précédemment mais appliqué au substrat conduit à l'équation suivante :

$$v = \left(\frac{|S|}{\rho_B h_B} \right)^{1/2} t \quad (2.12)$$

- (iii) **Un régime visco-inertiel** : ce régime est intermédiaire. La croissance des trous suit alors une loi de puissance en fonction du temps, avec un exposant proche de l'unité.

$$v = \left(\frac{|S|^{4/3} \Theta_e^{1/7}}{h_A^{1/7} \eta_B^{2/7} \rho_B^{2/7}} \right) t^{6/7} \quad (2.13)$$

2.1.5 Équation des films minces

a. De Stokes à l'équation des films minces

Pour étudier la première étape du démouillage qui conduit à la rupture d'un film mince, l'approche adoptée consiste à résoudre numériquement l'équation des films minces, qui décrit l'écoulement en son sein. La résolution de cette équation non-linéaire nécessite d'utiliser des méthodes numériques appropriées. Dans ce qui suit, les résultats numériques obtenus seront validés, étape par étape, par comparaison avec des résultats théoriques déjà établis dans la littérature.

Équation de Stokes : Dans ce paragraphe, afin de décrire l'écoulement au sein d'un film de polymère, on considère l'équation de Stokes 3D suivante :

$$\eta \Delta \vec{v} = \vec{\nabla} P \quad (2.14)$$

où $P(x, y, z, t)$ et $\vec{v}(x, y, z, t)$ sont les champs de pression et de vitesse à l'intérieur du film liquide, η sa viscosité, considérée constante. Dans notre cas, où l'épaisseur du film est petite devant les autres grandeurs caractéristiques, l'approximation de lubrification hydrodynamique est valable et se traduit par l'inégalité $\frac{dh}{dx} \ll \frac{dh}{dz}$. Des simplifications supplémentaires peuvent ainsi être apportées à l'équation de Stokes, en prenant en compte les conditions aux bords et de symétrie suivantes :

1. Absence de cisaillement à l'interface liquide/air : $\partial_z v|_{z=h} = 0$, où z est la coordonnée verticale.
2. Non-glissement à l'interface film liquide/substrat : $v_z|_{z=0} = 0$, où v_z est la composante verticale de la vitesse du fluide.
3. Le film est invariant selon la direction horizontale y : l'épaisseur du film s'exprime donc de la façon suivante : $h(x, t)$, où x est la direction horizontale d'intérêt et t le temps.
4. Le champ de pression est invariant suivant z , par conséquent $\partial_z P = 0$.
5. Le champ de vitesse s'écrit : $\vec{v} = v(x, z, t) \vec{e}_x$, où \vec{e}_x est le vecteur de base horizontal.

On aboutit ainsi à une expression 1D de l'équation de Stokes :

$$\partial_x P = \eta \partial_z^2 v \quad (2.15)$$

En effectuant une première intégration par rapport à la variable z , on obtient :

$$\partial_z v = \frac{1}{\eta} (z - h) \partial_x P \quad (2.16)$$

Après une deuxième intégration par rapport à z et par application des deux conditions aux limites à $z = 0$ ($v(z = 0) = 0$), puis celle à $v(z = h) = 0$ on a :

$$v(x, z, t) = \frac{1}{\eta} \left(\frac{z^2}{2} - hz \right) \partial_x P \quad (2.17)$$

Par définition du flux Q à travers le film d'épaisseur h , on a :

$$Q = \int_0^h v dz \quad (2.18a)$$

$$= -\frac{1}{3} \left(\frac{h^3}{\eta} \right) \partial_x P \quad (2.18b)$$

Par conservation du volume, $\partial Q/\partial x + \partial h/\partial t = 0$ et, on a par l'expression du flux :

$$\partial_t h - \partial_x \left(\frac{h^3}{3\eta} \partial_x P \right) = 0 \quad (2.19)$$

Enfin en remplaçant par l'expression de la pression P totale à l'intérieur du film mince, on a :

$$P = p_{Laplace} + p_{disjonction} \quad (2.20a)$$

$$= -\gamma \partial_x^2 h + \frac{A_H}{6\pi h^3} \quad (2.20b)$$

On obtient, après dérivation de la pression par rapport à la variable x , l'équation des films minces suivante :

$$\partial_t h + \frac{\gamma}{3\eta} \partial_x \left[h^3 \partial_x^3 h + \frac{A_H \partial_x h}{2\pi \gamma h} \right] = 0 \quad (2.21)$$

b. Analyse par la théorie de stabilité linéaire

Dans cette analyse perturbative, il s'agit d'appliquer au système initial supposé à l'équilibre (épaisseur h_0) une perturbation de faible amplitude, et de suivre son évolution temporelle. Un schéma proposé à la figure 2.5 illustre la configuration étudiée.

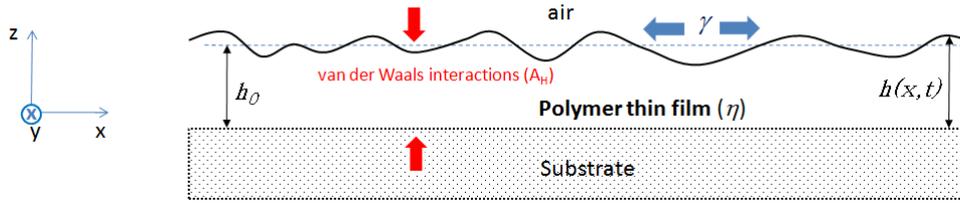


FIGURE 2.5. Schématisation du profil initial perturbé du film de PS d'épaisseur moyenne h_0 déposé sur un substrat solide.

On peut donc écrire l'épaisseur h sous la forme suivante :

$$\begin{cases} h = h_0 + \epsilon f(x, t) \\ \epsilon f(x, t) \approx o(1) \end{cases} \quad (2.22)$$

Puis, en introduisant cette expression de l'épaisseur dans l'équation des films minces 2.21 et en négligeant les termes d'ordre plus élevés en ϵ , on obtient :

$$\partial_t f + \frac{1}{3\eta} \partial_x \left[h_0^3 \gamma \partial_{xxx} f + \frac{A_H}{2\pi h_0} \partial_x f \right] = 0 \quad (2.23)$$

Par linéarisation, on considère une solution f périodique selon la variable spatiale x et variant exponentiellement selon t

$$f = \exp(\Gamma t) \cdot \sin(Kx) \quad (2.24)$$

où Γ est un taux de croissance et K la pulsation spatiale qui caractérise le mode sinusoïdal. On obtient, en remplaçant cette solution dans l'équation (2.23), la relation de dispersion suivante :

$$\Gamma - \frac{h_0^3}{3\eta} \left(\gamma K^4 + \frac{A_H}{2\pi h_0^4} K^2 \right) = 0 \quad (2.25)$$

Selon les valeurs prises par le taux de croissance de la perturbation Γ , trois situations existent :

- Si $\Gamma > 0$, la perturbation s'accroît et s'amplifie, causant l'instabilité du film.
- Si $\Gamma < 0$, la perturbation décroît et le système évolue vers la stabilité.
- Si $\Gamma = 0$, la perturbation n'évolue pas et on se trouve à la frontière entre les régimes stable et instable.

L'équation de dispersion (2.25), après simplification, peut se réécrire de la façon suivante :

$$\Gamma = \frac{K^2}{6\pi\eta h_0} (2\pi\gamma h_0^4 K^2 + A_H) \quad (2.26)$$

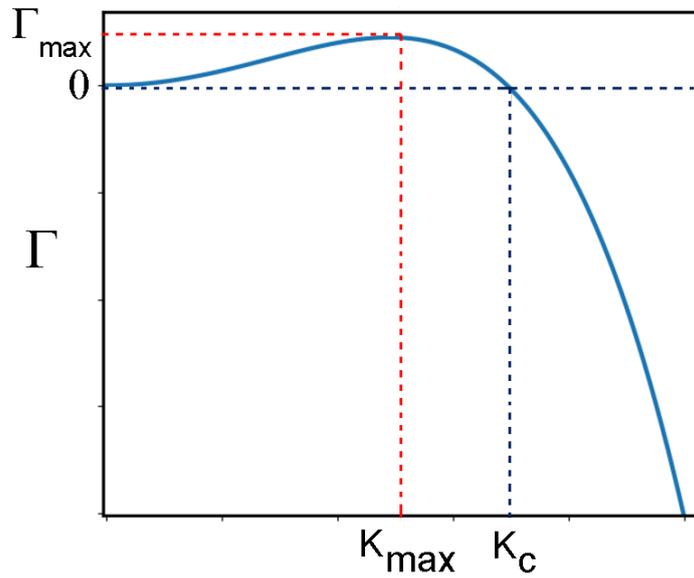


FIGURE 2.6. Courbe théorique du taux d'accroissement Γ en fonction de la pulsation spatiale K . Il est possible de distinguer le mode le plus rapide K_{max} qui correspond à Γ_{max} et le mode critique K_c pour lequel $\Gamma = 0$.

La courbe 2.6, détaillant l'évolution de Γ en fonction de K peut s'analyser de la manière suivante :

- K_c correspond à la pulsation spatiale du mode critique pour laquelle Γ s'annule.
- Pour $K > K_c$, Γ devient négatif, ce qui signifie qualitativement que les petites longueurs d'onde s'atténuent et que le film est stable.
- Pour $K \in [0, K_c]$, Γ est positif et tous les modes ayant ces vecteurs d'onde mènent à l'instabilité de la surface libre du film mince.
- Le cas $K = K_{max}$ correspond au mode qui croît le plus vite. Sa valeur est donnée en dérivant l'équation (2.25) par rapport à K :

$$K_{max}^2 = -\frac{A_H}{4\pi\gamma h_0^4} \quad (2.27)$$

Certains auteurs comme Sharma et Ruckenstein [31] extrapolent cette analyse linéaire pour extraire un temps de rupture du film, temps au bout duquel le film atteint $h = 0$:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} \ln \left(\frac{h_0}{\epsilon} \right) \quad (2.28)$$

Le mode le plus rapide K_{max} , qui correspond au taux d'accroissement de la perturbation le plus grand Γ_{max} aboutit au temps de rupture le plus petit :

$$\tau_{min} = \frac{1}{\Gamma_{max}} \ln \left(\frac{h_0}{\epsilon} \right) \quad (2.29)$$

Ce temps de rupture obtenu par la théorie de stabilité est inversement proportionnel à Γ_{max} et dépend de l'épaisseur initiale h_0 et de l'amplitude de la perturbation ϵ [31].

c. Prédictions théoriques

Analyse par décomposition en série de Fourier : approche de Vrij

En analysant les fluctuations de l'interface libre d'un film liquide, Vrij [15] puis Scheludko [32] ont montré l'existence d'une épaisseur critique, h_c , en dessous de laquelle ce film mince rompt spontanément (cette analyse étant ensuite reprise par Brochard dans le cadre de films polymères). Le point de départ est de proposer une description basée sur la thermodynamique de la surface d'un film ayant une certaine rugosité. On considère un film liquide dans un plan (X, Y) dont l'épaisseur s'écrit $h(x, y)$. Vrij fait ainsi appel à l'énergie libre de l'interface liquide/air du film, ΔF , comme la somme de contributions issues à la fois de la pression de Laplace et de la pression de disjonction.

Vrij [15] aboutit à une description en terme de série de Fourier, qui donne la fluctuation de l'épaisseur du film mince comme une somme de modes selon l'expression suivante :

$$h - h_0 = \sum_{\sigma} \sum_{\rho} H_{\rho\sigma} \exp\left(\frac{2i\pi}{a}(\rho x + \sigma y)\right) \quad (2.30)$$

Chaque coefficient de la série de Fourier $H_{\rho\sigma}$ contribue indépendamment au terme ΔF_2 (voir en Annexe pour une description complète) qui est la variation de l'énergie libre de l'interface. Lorsque le terme ΔF_2 devient négatif, cela signifie que le film est instable et conduit à la rupture. L'expression de l'épaisseur critique proposée résulte d'une compétition entre la tension de surface et la force de van der Waals et a la forme suivante :

$$h_c = \left(\frac{3A_H \lambda^2}{128\pi\gamma} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.31)$$

Ruckenstein a complété cette analyse [33] et a pu déduire également l'existence d'une longueur d'onde critique. Lorsqu'une onde capillaire a cette valeur, alors la rupture a lieu en un temps τ_{max} . Il a ainsi proposé les expressions suivantes pour la longueur d'onde critique λ_c et le temps de rupture le plus rapide τ_m (voir Annexe pour les détails de calcul) :

$$\lambda_c = \left(\frac{4\pi^3\gamma}{A_H} \right)^{1/2} h_0^2 \quad (2.32a)$$

$$\tau_m = \frac{96\pi^2\gamma\eta h_0^5}{A_H^2} \quad (2.32b)$$

2.2 Rupture dans les multicouches

Des systèmes multicouches constitués de films minces de polymères (typiquement d'épaisseur inférieure à 100 nm) de natures chimiques différentes sont utilisés dans de nombreuses applications (optoélectronique, MEMS, membranes biologiques, ...). La stabilité de ces multicouches constitue un problème physique complexe dans la mesure où elle implique la dynamique de plusieurs interfaces déformables couplées et de multiples interactions moléculaires entre les différentes couches et interfaces. Ce n'est donc que dans les années 1990-2000 que des études visant à étudier la stabilité de ces systèmes multicouche ont vu le jour. En particulier, ces études ont cherché à comprendre quelle interface devient instable, où se produit la rupture du film et combien de temps prend cette rupture. Il est à signaler que les études expérimentales des systèmes multicouche composés de films minces polymères sont particulièrement complexes du fait que les diverses interfaces que l'on souhaite étudier et observer se retrouvent cachées par la couche supérieure. Cela explique le nombre important d'études théoriques sur le sujet, dont la complexité varie depuis une analyse de stabilité linéaire à une résolution numérique des équations couplées non-linéaires. Dans ce paragraphe, nous présentons les principaux résultats expérimentaux et théoriques obtenus sur des systèmes bicouches et tricouches.

2.2.1 Systèmes bicouches

Parmi les premières études expérimentales sur les systèmes bicouches (correspondant au régime liquide-liquide proposé par Brochard-Wyart [20] et présenté au paragraphe 2.1.4), il faut signaler le travail de Sferrazza *et al.* [34] qui s'est intéressé à la stabilité d'une interface liquide/liquide dans un système substrat de silicium/PS/PMMA. A l'aide d'une expérience de diffraction de neutrons, ils ont observé l'amplification d'une perturbation, liée probablement au bruit thermique, à l'interface PS/PMMA, conduisant au démouillage du film de PMMA. Les auteurs ont montré que les longueurs d'onde et les temps caractéristiques mesurés de l'instabilité et leur évolution en fonction de l'épaisseur correspondaient aux prévisions d'une théorie linéaire de démouillage spinodal d'une interface liquide/liquide.

Pour d'autres systèmes et d'autres conditions, c'est l'interface liquide/air qui se déstabilise et conduit au démouillage de la couche supérieure. Toutefois, comme l'ont montré différentes mesures de profil effectuées par AFM sur des bicouches de polymères (après démouillage et éventuellement dissolution de l'un des deux polymères à l'aide d'un solvant sélectif), l'interface liquide/liquide est déformée pendant le démouillage, ce qui pourrait impacter le démouillage. De telles observations ont été effectuées, par exemple, sur des bicouches PS/PMMA [35, 36] et PC/SAN [37, 38], et ont permis d'identifier expérimentalement les trois régimes prédits par Brochard (visqueux, inertiel et visco-inertiel).

Après les études pionnières de Brochard *et al.* [20], deux études concomitantes théoriques [39, 40] ont porté sur une analyse plus complète de la stabilité (linéaire et non-linéaire) d'un système bicouche, schématisé dans la figure 2.7, où sont représentées les grandeurs physiques en jeu. Dans cette configuration, la couche liquide (1) est elle-même un film mince sur un substrat solide, pouvant démouiller. On doit donc considérer γ_1 , γ_2 , γ_S les tensions de surface de la couche haute, couche basse, et du substrat respectivement, ainsi que γ_{12} la tension interfaciale entre les milieux (1) et (2), en plus des épaisseurs h_1 et h_2 .

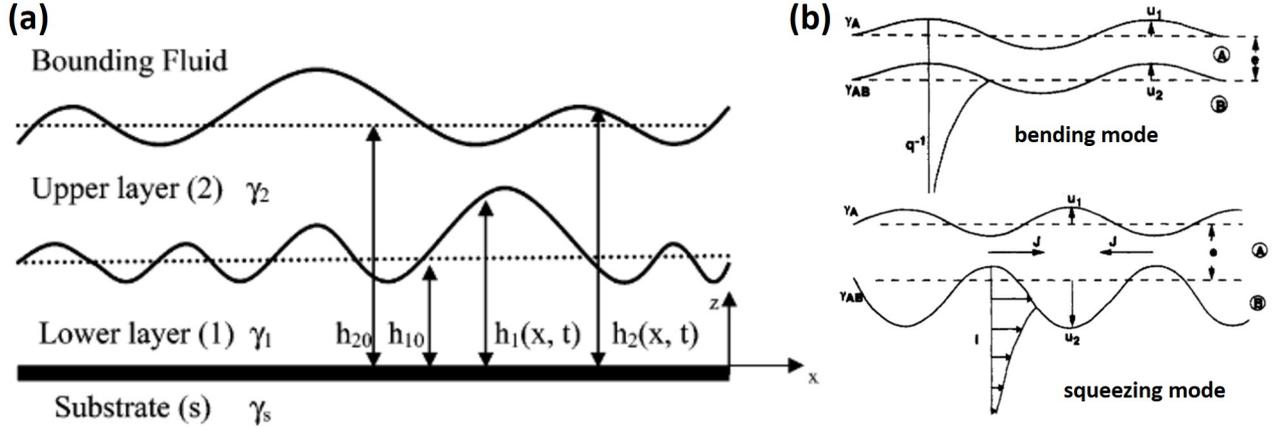


FIGURE 2.7. (a) Schéma 2D d'un bicouche de films minces sur un substrat solide extrait de [Bandyopadhyay et al. \[39\]](#). (b) Bending mode (haut) et squeezing mode (bas) tels que représentés par [Brochard-Wyart et al.](#), adapté de [20].

Il est déduit de l'étude [39] que la stabilité de cette configuration est pilotée par les tensions de surface mais aussi par le rapport d'épaisseurs des deux couches. Les études de stabilité linéaire ainsi que la résolution numérique ont mis en lumière l'existence de deux modes de déstabilisation, le **bending mode** et le **squeezing mode** (voir figure 2.7 (b)). Cela signifie que les perturbations au niveau des deux interfaces sont en phase (bending) ou hors phase (squeezing). Ces modes avaient été précédemment décrits par Brochard-Wyart *et al.* comme des modes collectifs de déstabilisation des films stratifiés [20], que Lucassen *et al.* [41] désignent comme les modes longitudinaux et transversaux.

Le point de départ, pour établir l'équation d'évolution qui décrit la stabilité, la dynamique, et la déformation de l'interface est comme pour le cas d'un seul film l'équation de Stokes en régime lubrifié mais appliquée à deux couches (voir ci-dessous).

$$\eta_i \partial_z^2 v_{ix} = \partial_x P_i \quad (2.33)$$

où P_i représente la somme de la pression de Laplace et de disjonction pour chacune des deux couches.

L'équation suivante de conservation de la masse pour les deux couches $i = 1, 2$ est appliquée :

$$\partial_x v_{ix} + \partial_z v_{iz} = 0 \quad (2.34)$$

Puis par application des conditions de non-glissement aux limites $z = 0$, $z = h_1$, $z = h_2$ et de continuité de la vitesse et de la contrainte normale à l'interface (liquide/liquide) :

$$\begin{cases} z = 0 & v_{1x} = v_{1z} = 0 \\ z = h_1 & v_{1x} = v_{2x} \quad \text{et} \quad v_{1z} = v_{2z} \\ z = h_1 & \eta_2 \partial_z v_{2x} = \eta_1 \partial_z v_{1x} \\ z = h_2 & \eta_2 \partial_z v_{2x} = 0 \end{cases} \quad (2.35)$$

On obtient le système d'équations couplées suivant :

$$\begin{cases} \partial_t h_1 - \frac{1}{3\eta_1} \partial_x (h_1^3 \partial_x P_1) + \frac{1}{2\eta_1} \partial_x [h_1^2 (h_1 - h_2) \partial_x P_2] = 0 \\ \partial_t h_2 + \partial_x \left(\left[\frac{1}{3\eta_2} (h_1 - h_2)^3 + \frac{1}{\eta_1} (h_1 - h_2) h_1 \left(h_2 - \frac{h_1}{2} \right) \right] \partial_x P_2 \right) + \frac{1}{2\eta_1} \partial_x \left[h_1^2 \left(\frac{h_1}{3} - h_2 \right) \partial_x P_1 \right] = 0 \end{cases} \quad (2.36)$$

Les expressions des pressions totales P_1 et P_2 sont développés ci-dessous :

$$\begin{cases} P_1 = p_0 - \gamma_2 \partial_x^2 h_2 - \gamma_1 2 \partial_x^2 h_1 - \left(-\frac{A_2}{6\pi h_1^3} + \frac{A_3}{6\pi h_2^3} \right) \\ P_2 = p_0 - \gamma_2 \partial_x^2 h_2 - \left(-\frac{A_1}{6\pi (h_2 - h_1)^3} + \frac{A_3}{6\pi h_2^3} \right) \end{cases} \quad (2.37)$$

Puis, ce système d'équations 2.36 est résolu numériquement par [Bandyopadhyay et al.](#) pour un bicouche déposé sur un substrat solide. Deux couples de polymères sont étudiés : polystyrène et polydiméthylsiloxane (PDMS) d'une part et polystyrène et polyéthylène téréphtalate (PET) d'autre part, et deux substrats solides de tension de surface très différentes, le silicium (Si) et le quartz (voir schéma 2.8 (a) illustrant l'un des cas étudiés, qui sera plus spécifiquement discuté dans la suite).

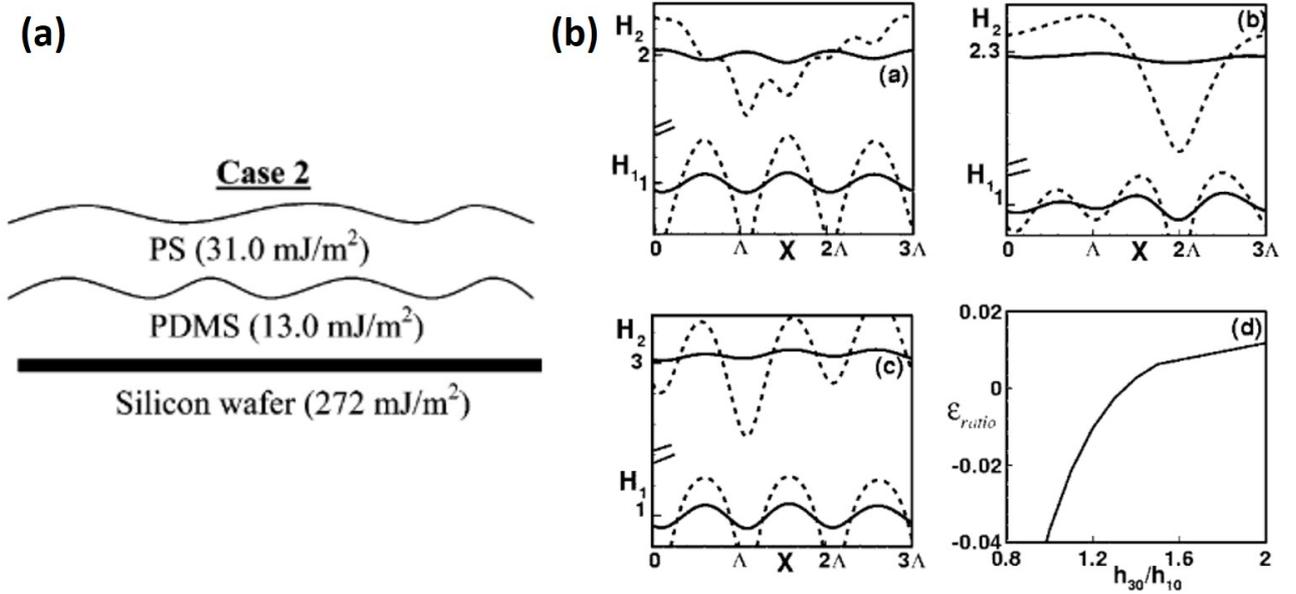


FIGURE 2.8. (a) Schéma de la configuration 2 étudiée numériquement par [Bandyopadhyay et al.](#). Les épaisseurs des couches ne sont pas à l'échelle. La valeurs des tensions de surface sont données entre parenthèse. (b) Résultats de la simulation numérique correspondant à ce cas : (a-c) profils initiaux (lignes continues) et finaux (lignes pointillées) pour des couches supérieures d'épaisseur respectivement 10, 13, et 20 nm et une couche inférieure d'épaisseur 10 nm. (d) ϵ_{ratio} en fonction du rapport d'épaisseur des deux couches où la couche inférieure a une épaisseur de 10 nm. Extrait de [Bandyopadhyay et al.](#) [39]

La résolution numérique de ce système d'équations permet d'obtenir l'évolution au cours du temps de la perturbation initiale des interfaces. Les modes d'instabilité au début de la perturbation, correspondant au domaine linéaire, sont donnés par le signe du rapport des amplitudes de perturbation des deux interfaces $\epsilon_{ratio} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$. Nous détaillons ci-dessous les résultats obtenus

dans deux cas : Si/PS/PDMS et Si/PDMS/PS (ce deuxième cas étant illustré dans la figure 2.8 ; pour les quatre autres cas le lecteur peut se référer à [Bandyopadhyay et al. \[39\]](#)) :

cas 1 : dans cette configuration $\gamma_S > \gamma_1 > \gamma_2$ (dans l'exemple de [Bandyopadhyay et al. \[39\]](#), une couche de PDMS déposée sur une couche de PS sur un substrat silicium). La couche inférieure est stable et ne rompt pas en présence d'une couche supérieure, elle-même tout le temps stable.

cas 2 : dans cette configuration on a $\gamma_S > \gamma_2 > \gamma_1$ (couche de PS sur une couche de PDMS sur un substrat silicium, tel qu'illustré dans la figure 2.8(a)). Dans ce cas, la couche inférieure va démouiller si elle est suffisamment mince. De la même façon, une couche supérieure mince démouillera si elle est déposée sur une couche inférieure épaisse. Les résultats de la simulation numérique montrent l'existence d'une transition du mode "squeezing" vers le mode "bending", se produisant pour un ratio d'amplitude de perturbation des deux interfaces $\epsilon_{ratio} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \approx 0$ lorsque le rapport des épaisseurs des deux couches vaut ≈ 1.3 (voir figure 2.8(b)).

Ainsi l'évolution temporelle vers la rupture est pilotée à la fois par le coefficient d'étalement S_{S12} et par le rapport d'épaisseur des deux couches. Dans la plupart des cas la rupture se produit selon le mode "squeezing". A noter qu'après rupture, la vitesse de démouillage a été prédite par Brochard (voir discussion ci-dessus et [\[42\]](#)). Lorsque l'épaisseur du substrat est comparable ou inférieure à la taille du bourrelet, la vitesse diminue avec le temps de croissance du trou selon l'expression :

$$v = \frac{2}{3} \left(\frac{\gamma^2 h_B^2 \Theta_e}{\eta_B^2 e} \right)^{1/3} t^{-1/3} \quad (2.38)$$

2.2.2 Systèmes tricouches

Cette stratification de trois couches minces de polymères à l'état fondu est celle qui est similaire aux échantillons dont le démouillage sera étudié expérimentalement (PMMA/PS/PMMA) (voir chapitre 5). Le schéma de la figure 2.9 restitue une configuration dite symétrique où la couche centrale, notée (1), est entourée de deux couches externes de même nature et de même épaisseur (2) et (3), supérieure à celle de (1).

Nous limiterons ici notre attention à cette configuration symétrique. Les principaux résultats, obtenus par une étude de stabilité linéaire et une simulation numérique, sont présentés ci-dessous. En écrivant le rapport des amplitudes [\[43\]](#) de la façon suivante :

$$h = \frac{h_t}{h_b} \quad (2.39)$$

où h_t et h_b sont les positions de l'interface supérieure et inférieure du film, il est possible de déterminer, selon le signe de ce rapport, le mode qui conduit à la rupture : "bending" si $h > 0$ et "squeezing" si $h < 0$. Pour le cas symétrique, pour lequel la rupture a lieu au niveau du film intérieur, on a : $h = -1$ pour le mode "squeezing" et $h = 1$ pour le mode "bending". A partir de ce point, il fut possible à [Lenz et al. \[43\]](#) de proposer une expression du taux d'accroissement dans les deux cas notés α_s et α_b . La variation de cette quantité en fonction de la pulsation spatiale K permet de déduire trois résultats importants en rapport avec la stabilité du tricouche.

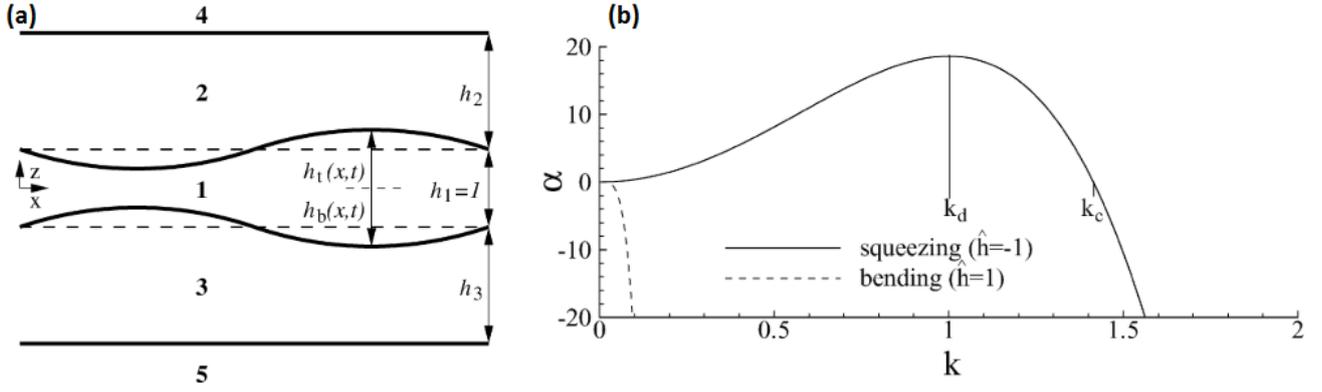


FIGURE 2.9. (a) Schéma du modèle tricouches proposé par [Lenz and Kumar \[43\]](#). Les grandeurs d'intérêt sont les positions du haut (top) et du bas (bottom) de l'interface liquide h_t, h_b (b) Courbe représentant la variation du taux d'accroissement de l'instabilité, ici noté α , en fonction du vecteur d'onde K , lorsque le rapport d'épaisseur $h = 1$ (cas symétrique) [43].

- (1) On peut voir dans la figure 2.9 que le mode "squeezing" (trait continu) est celui qui présente un taux d'accroissement positif donc déstabilisant. Par contre, le mode "bending" (trait discontinu) conduit à un taux d'accroissement négatif, donc à une atténuation de la stabilité.
- (2) De même que dans le cas de la couche de film unique sur substrat, il existe un vecteur d'onde, noté ici K_d , de déstabilisation la plus rapide. A ce vecteur d'onde correspond un taux d'accroissement de la perturbation maximal α_d .
- (3) La simulation numérique valide le fait que c'est le mode "squeezing" qui est sélectionné avec le vecteur d'onde k_d le plus rapide et son taux d'accroissement associé α_d .

2.3 Effet du cisaillement sur le démouillage de films minces

2.3.1 Études expérimentales

L'objectif de cette thèse est d'évaluer l'effet du cisaillement sur le démouillage d'un système stratifié composé de films minces de polymère. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'études expérimentales approfondies portant sur le démouillage d'un multicouche ou sur les instabilités dans les films minces sous écoulement. Cela s'explique principalement par la difficulté à reproduire ces phénomènes dans des appareils instrumentés et à les observer *in situ*. Ces difficultés, déjà mises en avant en conditions statiques (cf. paragraphe 2.2.1), sont d'autant plus grandes sous écoulement.

Cependant, un certain nombre de travaux expérimentaux concernant l'évolution de la morphologie d'un mélange de polymères immiscibles dans un procédé, comme l'extrusion, peut présenter un intérêt pour notre étude. En effet, l'équipe de C. W. Macosko à l'Université du Minnesota a proposé un mécanisme (dénommé "sheeting mechanism") pour expliquer la formation des morphologies de mélange sous cisaillement [44].

Pour expliquer comment, en partant de mélanges de granules solides de deux polymères, on aboutit en fin d'extrusion à différentes morphologies (nodulaires, fibrillaires ou lamellaires), cette équipe suggère la formation à l'état fondu et sous l'effet du cisaillement, de films ("sheets") du polymère minoritaire (phase dispersée) dans le polymère majoritaire (matrice). Le cisaillement conduit ensuite à une réduction d'épaisseur de ces films, dans lesquels apparaissent des trous (sous l'effet d'instabilités) en dessous d'une certaine épaisseur. Ces trous coalescent ensuite pour former des fibrilles puis des nodules.

Pour confirmer ce mécanisme, les auteurs proposent de cisailer sous microscope un "sandwich" formé de granules de PP coincés entre deux films de PS (voir figure 2.10 (a)) et observent, pour la première fois *in situ*, l'apparition de trous dans le film mince de PP (voir figure 2.10 (b)). Les auteurs soulignent la similitude de l'apparition de ces trous avec les mécanismes de démouillage de films minces spin-coatés. L'analyse de l'apparition des trous reste toutefois qualitative et non quantitative.

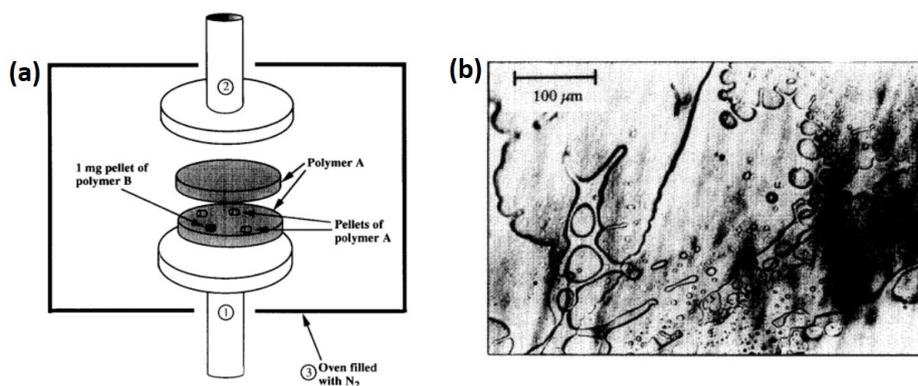


FIGURE 2.10. (a) Principe de l'expérience réalisée par *Sundararaj et al.* pour observer la rupture de films minces sous cisaillement. (b) Micrographie montrant la création de trous dans un film mince sous cisaillement [44].

De façon similaire, *Lyngaae-Jorgensen* [45] cisaille un sandwich formé d'un film mince de PS (1-5 μm) entre deux films de PMMA plus épais ($\sim 250 \mu\text{m}$) dans un rhéomètre équipé d'un système de diffusion de la lumière. D'après l'auteur, la lumière n'est pas diffusée tant que le PS est sous forme de couche intègre, et l'apparition d'un signal de diffusion est à corrélérer avec

un changement de morphologie, en l'occurrence une rupture de couche. L'auteur évalue ainsi, en imposant des cisaillements très faibles (0.06 s^{-1}), des temps caractéristiques d'apparition des instabilités (de l'ordre de 70 minutes!). Des observations au microscope électronique à transmission de la tranche du sandwich après l'expérience mettent en évidence la formation, du fait du cisaillement, de nombreuses couches fines de PS qui finissent par rompre (voir figure 2.11).

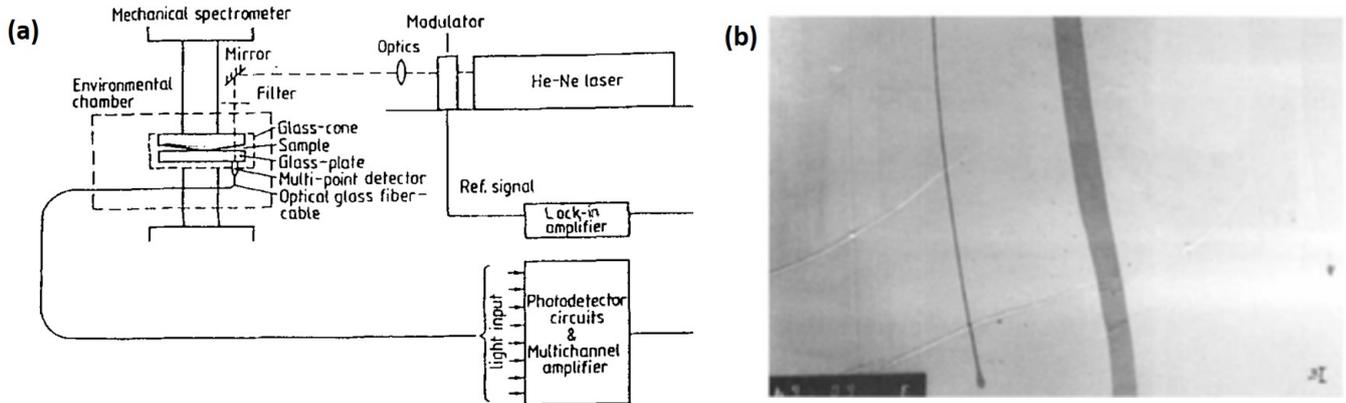


FIGURE 2.11. (a) Schéma du montage rhéo-optique utilisé par Lyngaae-Jorgensen [45]. (b) Micrographie obtenue au MET de la section d'un échantillon PMMA/PS/PMMA montrant deux films de PS de différentes épaisseurs et la rupture du film le plus mince.

L'auteur constate d'abord une très grande dispersion sur les mesures des temps caractéristiques et observe le fait qu'augmenter le taux de cisaillement conduit à une réduction du temps d'apparition des instabilités. Les résultats de cette étude peuvent être visités à la lumière des travaux ultérieurs (en particulier ceux de Bironeau *et al.*) qui proposent l'existence d'une épaisseur critique [11] en dessous de laquelle le film rompt. Si l'auteur doit attendre aussi longtemps l'apparition des ruptures, cela s'explique par le fait que l'épaisseur initiale du polymère (\approx taille du granulé) est importante et qu'il faut du temps pour atteindre l'épaisseur critique (de quelques nm). De même, cisailier plus fort conduit à atteindre plus rapidement l'épaisseur critique.

2.3.2 Études théoriques

L'effet du cisaillement sur une interface liquide/air fut étudié selon une approche théorique principalement par l'équipe de Davis d'une part, et celle de Kumar d'autre part [46, 47].

Modèle mathématique

Dans ce paragraphe, nous présentons les différentes étapes qui permettent l'établissement de l'équation des films minces avec le terme de cisaillement. La géométrie du système étudié est schématisée dans la figure 2.5. Pour ce faire, nous partons de l'équation de Stokes (2.15) à laquelle nous appliquons de nouvelles conditions aux limites, tenant compte du cisaillement. En effectuant une première intégration de l'équation 2.15 par rapport à la variable z , on obtient :

$$\partial_z v = \frac{1}{\eta} \partial_x P(z - h) \quad (2.40)$$

Par l'application des deux conditions aux limites, à $z = 0$ alors $v = 0$ (non glissement) puis celle à $z = h$ alors $v = \beta z$ (cisaillement), on a :

$$\partial_z v = \frac{1}{\eta} \partial_x P \left(\frac{z^2}{2} - hz \right) + \beta z \quad (2.41)$$

Par définition du flux à Q travers le film d'épaisseur h on a :

$$Q = \int_0^h v dz \quad (2.42a)$$

$$= \frac{1}{\eta} \partial_x P \left(\frac{h^3}{6} - \frac{h^3}{2} \right) + \beta \frac{h^2}{2} \quad (2.42b)$$

Par conservation du flux on a :

$$\partial_t h + \partial_x \left[-\frac{h^3}{3\eta} \partial_x P + \beta \frac{h^2}{2} \right] = 0 \quad (2.43)$$

Puis en remplaçant dans l'équation précédente par l'expression de la pression P suivante :

$$P = P_{Laplace} + P_{disjonction} \quad (2.44a)$$

$$= -\gamma \partial_x^2 h + \frac{A_H}{6\pi h^3} \quad (2.44b)$$

On obtient après dérivation de la pression par rapport à la variable x :

$$\partial_t h + \partial_x \left(\frac{\gamma h^3}{3\eta} \partial_x^3 h + \frac{3h^3}{3\eta} \frac{A_{Hamaker}}{6\pi h^4} + \frac{\beta h^2}{2} \right) = 0 \quad (2.45a)$$

$$\partial_t h + \frac{\gamma}{3\eta} \partial_x \left(h^3 \partial_x^3 h + \frac{3A_{Hamaker}}{6\pi \gamma h} \partial_x h + \frac{3\eta \beta}{2\gamma} h^2 \right) = 0 \quad (2.45b)$$

Principaux résultats de la littérature

Dans l'étude de Davis *et al.* [46], une approche consistant à ajouter à l'équation des films minces un terme de cisaillement sans glissement à la paroi est développée. Les conditions spatiales au bord sont périodiques, simulant ainsi un milieu infini et s'affranchissant ainsi des effets des bords latéraux. Par un schéma implicite du type différences finies du second ordre spatialement, et de type Crank-Nicholson temporellement, les auteurs résolvent numériquement cette équation. Dans la figure 2.12 est présentée l'évolution de l'interface d'un film mince liquide déposé sur un substrat solide, caractérisé par sa viscosité η_0 et par sa tension surface γ , sans cisaillement (a) et soumis à un cisaillement (b).

En l'absence de cisaillement (a), le film liquide ultra-mince rompt spontanément du fait de la pression de disjonction. En (b) la suppression de la rupture est observée lorsqu'un cisaillement important est appliqué. Cela laisse place à l'instauration d'une onde progressive qui parcourt l'interface dans la direction du cisaillement en s'atténuant au cours du temps.

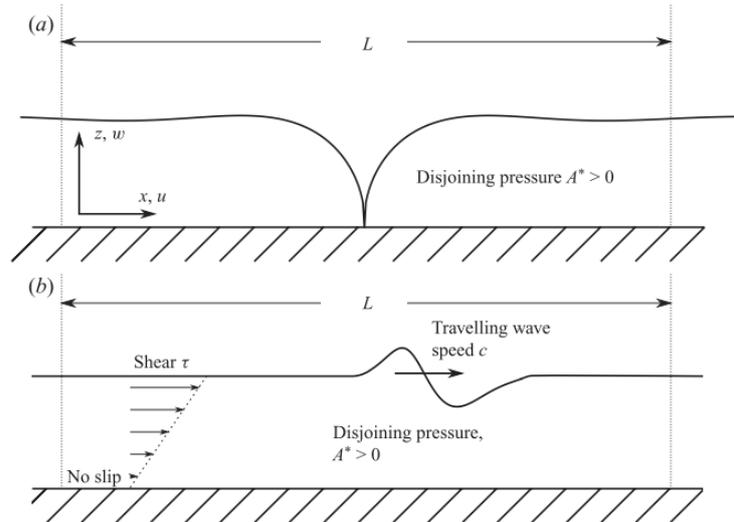


FIGURE 2.12. (a) Schéma d'un film ultra mince déposé sur un substrat solide où une rupture d'interface apparaît en l'absence de forces extérieures. (b) Schéma d'une onde se propageant le long de l'interface en présence d'un taux de cisaillement τ ; proposé par Davis et al. [46].

L'étude de Davis [46] aborde en détail la dynamique et les déformations de l'interface sous différents taux de cisaillement appliqués. Ainsi, dans la figure 2.13, sont rassemblés les résultats numériques décrivant les formes possibles de l'interface sous différents taux de cisaillement. Il est possible de distinguer en (a) une rupture symétrique (en trait continu) qui correspond à un taux de cisaillement nul, constituant ainsi un cas témoin déjà discuté dans la figure précédente. A faible taux de cisaillement (b), la rupture est décalée à la fois spatialement (asymétrie induite par le cisaillement) et temporellement (temps de rupture supérieur au temps de rupture sans cisaillement) ; puis, pour un certain taux de cisaillement numérique $B_c \approx 10$ (c), la rupture est supprimée.

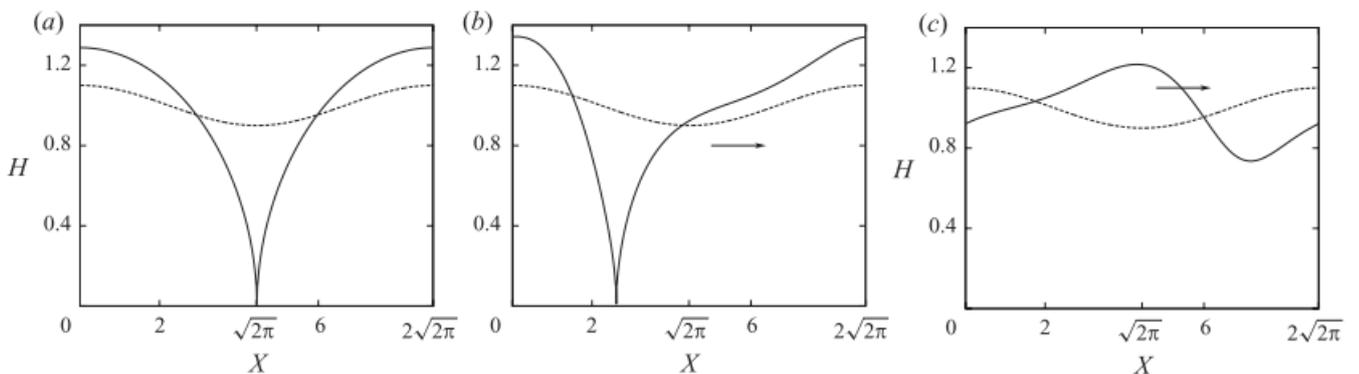


FIGURE 2.13. Résolution numérique de l'interface du film d'épaisseur H en fonction de différentes valeurs de cisaillement B . (a) $B = 0$, la rupture se produit à $T_R = 4.1$ (b) $B = 5$, la rupture se produit pour un temps de rupture numérique supérieur $T_R = 5.3$. (c) $B = 10$, la rupture est supprimée (tiré de Davis et al. [46]).

Ainsi, les auteurs ont mis en évidence l'existence d'un taux de cisaillement critique qui conduirait à la suppression de la rupture du film mince. Enfin, ils montrent (voir figure 2.14) que la variation de T_R^{-2} est proportionnelle à $(B_c - B)$, où T_R est le temps de rupture numérique et B_c le taux de cisaillement critique défini précédemment (notons que le passage de l'équation 2.45 à sa version adimensionnée permettant la résolution numérique sera explicité dans le chapitre 3).

Ce résultat révèle que la transition se produit à B_c de façon similaire aux transitions de phase observées pour certaines propriétés des matériaux (par exemple passage de ferromagnétique à paramagnétique), c'est-à-dire qu'elle s'accompagne d'une variation du temps de rupture qui diverge pour $B = B_c$.

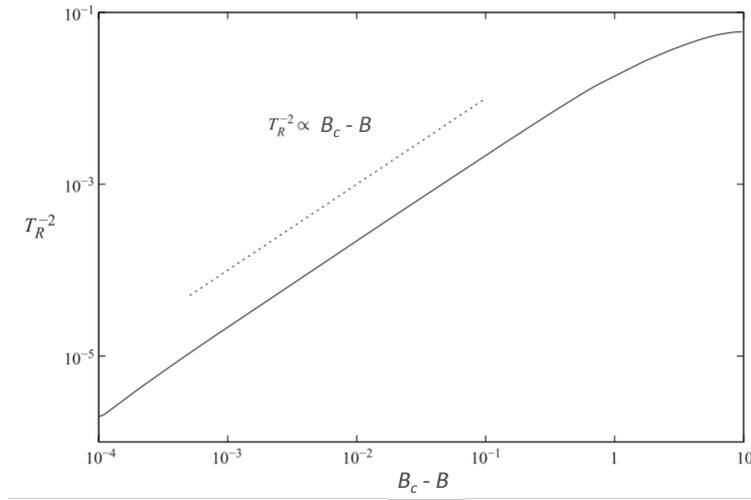


FIGURE 2.14. Temps de rupture en fonction du taux de cisaillement B . Le taux de cisaillement critique est $B_c = 9.7$ (adapté de *Davis et al.* [46]).

De façon plus détaillée, Kalpathy *et al.* [47] reprend l'équation des films minces en incluant les conditions aux bords dans le cas de deux couches (voir figure ci-dessous 2.15).

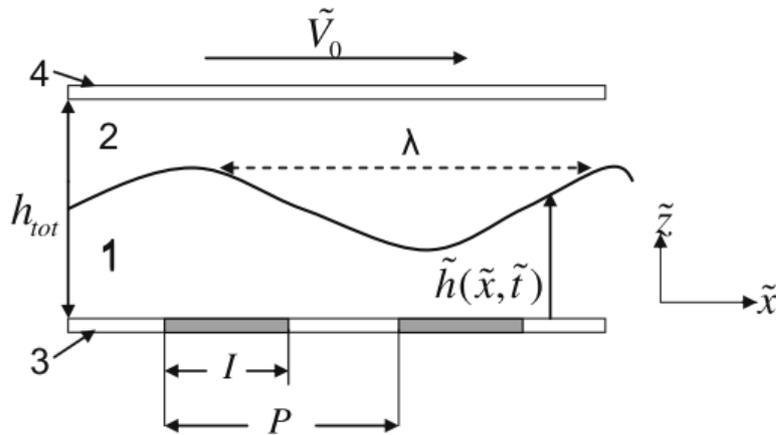


FIGURE 2.15. Schéma représentatif du problème étudié en terme de variables adimensionnées adapté de *Kalpathy et al.* [47].

Les couches (1) et (2) correspondent à deux films liquides, alors que les éléments (3) et (4) constituent les parois : la paroi (3) est dans cette étude particulière puisqu'elle est chimiquement modifiée selon des motifs contrôlés. La paroi (4) est soumise à un déplacement horizontal sous l'effet d'une vitesse \tilde{V}_0 provoquant le cisaillement de gauche vers la droite. L'interface est siège d'une perturbation sinusoïdale de longueur d'onde $\lambda \gg h_0$, plaçant l'analyse *de facto* dans le cadre de la condition de lubrification. L'équation qui décrit ce système est la suivante :

$$\partial_t h + \partial_x \left[\frac{1 - (\eta - 1)h}{f(h, \eta)} \left[\partial_x \left(A_2 \frac{h^3}{1 - h} + A_1 \frac{(1 - h)^3}{h} \right) + \gamma(1 - h)^3 h^3 \partial_x^3 h \right] + \frac{\eta V_0 h^2}{2(h\eta - h + 1)} \right] = 0 \quad (2.46)$$

Le résultat central de cette étude est décrit dans la courbe 2.16 (a), qui donne la variation du temps de rupture de l'interface T_R en fonction de la vitesse de déplacement de la paroi (4) \tilde{V}_0 . Pour de faibles valeurs de vitesse, le temps de rupture varie peu, puis, au delà d'une certaine valeur, le temps de rupture augmente très brutalement, et ce pour deux tailles différentes de la fenêtre de simulation.

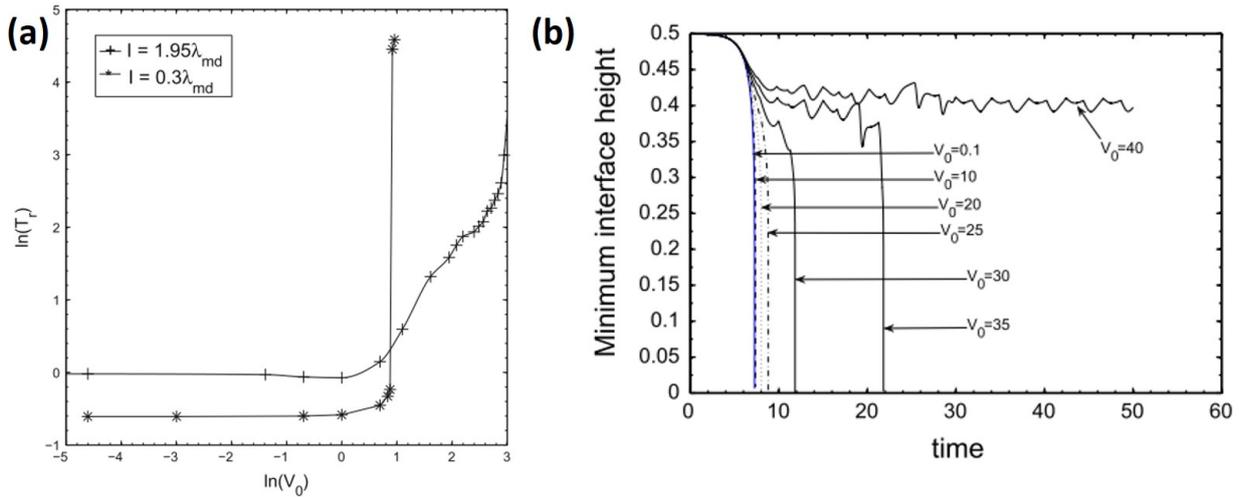


FIGURE 2.16. (a) Courbes représentant la variation du temps de rupture T_R en fonction de V_0 pour deux tailles de fenêtre de calcul correspondant à $l = 0.3\lambda_{md}$ à $l = 1.95\lambda_{md}$, obtenues par Kalpathy et al. [47]. (b) Courbes représentant l'évolution temporelle du minimum de l'interface soumis à différentes vitesses V_0 de déplacement de la plaque cisailante, par Kalpathy et al. [47].

Une autre façon d'étudier l'effet du cisaillement est de suivre l'évolution du minimum de l'interface H_{min} en fonction du temps. La figure 2.16(b) permet de distinguer la transition entre rupture d'interface (le minimum tend vers 0) et suppression de la rupture (le minimum atteint une valeur plateau, pour $V_0 = 40$). Quand la rupture est supprimée, on observe une oscillation du minimum autour de la valeur plateau. Aucune simulation n'est faite pour des valeurs supérieures à $V_0 = 40$.

2.4 Conclusion

Cette revue bibliographique s'est focalisée sur trois aspects particulièrement importants pour ce travail de thèse : les mécanismes de démouillage d'un film polymère ultra-mince, la stabilité de systèmes multicouches et l'effet du cisaillement sur le démouillage. Ce chapitre a en particulier permis de mettre en exergue l'originalité des mécanismes mis en jeu dans les phénomènes de rupture observées dans le procédé de coextrusion multianocouche. Ce dernier fait en effet intervenir à la fois des taux de cisaillement élevés (de manière classique pour les procédés de mise en œuvre de polymères) et des épaisseurs de couches tellement fines que les forces d'interaction de van der Waals ne sont plus négligeables. La combinaison de ces deux paramètres constitue un domaine de recherche encore peu exploré, à l'interface de plusieurs disciplines (physique des films minces, micro/nanofluidique, génie des procédés).

Cette revue nous a ainsi permis de montrer que la stabilité de systèmes multicouches (composés de couches ultra-minces) sous cisaillement constituait un problème physique complexe, couplant plusieurs mécanismes et faisant intervenir de nombreux paramètres.

Une compréhension fine de ces phénomènes doit passer par l'étude expérimentale d'un système « modèle » simplifié, qui, dans notre cas, sera un système tricouche PMMA/PS/PMMA. La revue bibliographique a montré en particulier l'absence d'outil expérimental clairement identifié permettant une étude quantitative systématique de l'effet du cisaillement sur le démouillage de films ultraminces. Enfin, l'apport du numérique pour répondre à ces questions a été illustré, et constitue une motivation pour les travaux développés dans les deux chapitres suivants.

Chapitre 3

Résolution numérique de l'équation des films minces

Sommaire

2.1 Démouillage de films de polymère ultra-minces	18
2.1.1 Mouillage	18
2.1.2 Stabilité d'un film mince vis-à-vis du phénomène de démouillage	19
2.1.3 Origine de l'instabilité interfaciale	20
2.1.4 Mécanisme de démouillage en statique	21
a. Film déposé sur un substrat : expérience – théorie	21
2.1.5 Équation des films minces	23
a. De Stokes à l'équation des films minces	23
b. Analyse par la théorie de stabilité linéaire	24
c. Prédictions théoriques	26
2.2 Rupture dans les multicouches	27
2.2.1 Systèmes bicouches	27
2.2.2 Systèmes tricouches	30
2.3 Effet du cisaillement sur le démouillage de films minces	32
2.3.1 Études expérimentales	32
2.3.2 Études théoriques	33
Modèle mathématique	33
Principaux résultats de la littérature	34
2.4 Conclusion	38

Le procédé de coextrusion multinanocouche développé au sein du laboratoire permet comme on l’a vu dans l’introduction de réaliser des films constitués d’une alternance de milliers de couches nanométriques de deux polymères différents. Cette nanostratification peut présenter un intérêt dans la mesure où elle conduit dans certains cas à des améliorations substantielles de propriétés (barrière aux gaz, mécaniques, optiques, ...) [48]. Une étude expérimentale menée au laboratoire [1, 11], a mis en évidence l’existence d’une épaisseur critique de l’ordre de 15 nm, au dessous de laquelle les couches rompent spontanément. Le scénario avancé pour expliquer ces ruptures met en avant le rôle des forces d’interaction à longue distance de type van der Waals. En dessous d’une épaisseur de couches de l’ordre de 100 nm, ces interactions ne peuvent plus être négligées. Le mécanisme de rupture des couches est alors analogue à celui responsable du démouillage d’un film ultra mince déposé sur un substrat [17, 22]. Pour valider cette hypothèse, une étude numérique du démouillage d’un film mince est proposée dans ce chapitre. Après avoir proposé une résolution numérique de l’équation des films minces, nous nous intéresserons spécifiquement, dans le chapitre suivant, à l’effet du cisaillement sur la stabilité de ce film.

3.1 Position du problème

3.1.1 Valeurs réelles

Dans cette partie, nous nous intéressons numériquement au cas simple, largement étudié expérimentalement dans la littérature depuis les travaux pionniers de Reiter [22], du démouillage d’un film mince de polystyrène (PS) d’épaisseur initiale h_0 déposé sur un substrat d’oxyde de silicium (SiO_2) et chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse (de l’ordre de 100 °C). Bien que différent du problème initial sur les systèmes multinanocouches, il s’avère dans un premier temps plus simple à modéliser, notamment au niveau du couplage à l’interface et des conditions aux limites, et plus facilement comparable à des résultats expérimentaux et études numériques déjà publiés. Dans le cadre de cette étude numérique, nous considérerons une viscosité dynamique constante pour le film $\eta_{PS} = 10^4$ Pa.s [1, 49], valeur typique pour du polystyrène à 200 °C, qui est la température usuelle de mise en œuvre du PS. La tension de surface considérée est obtenue d’après l’équation suivante : $\gamma_{PS} = 40.7 - 0.072(\Theta - 20)$ mN.m⁻¹ [50] où la température s’exprime en °C, soit $\gamma_{PS} = 27$ mN.m⁻¹ à cette température. En considérant une masse volumique de l’ordre de 1 g/cm³, on obtient une longueur capillaire $\kappa^{-1} \approx 1$ mm. Ceci conduit à une valeur d’épaisseur critique $h_c \approx 100$ μm et une épaisseur d’instabilité spinodale $h_i \approx 100$ nm (voir équation 2.8).

Afin de balayer les différents régimes de démouillage décrits dans le paragraphe précédent, nous ferons ici varier l’épaisseur du film h_0 entre 1 et 1000 nm. Nous ferons également varier la constante d’Hamaker qui est un paramètre complexe à déterminer précisément. Pour un système air/PS/SiO₂, nous pouvons par exemple trouver dans Seemann *et al.* [25] une valeur de la constante d’Hamaker $A_{H_{air/PS/SiO_2}} = 2.2 \cdot 10^{-20}$ J, proche de celle obtenue en utilisant les indices de réfraction et les constantes diélectriques des matériaux disponibles dans Israelachvili [51]. Pour tenir compte des incertitudes concernant cette constante d’Hamaker, nous allons considérer des valeurs de A_H comprises entre 10^{-18} et 10^{-21} J.

Les différents paramètres du système de l’étude sont ainsi rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Paramètres constants			Paramètres variables	
Θ	γ_{PS}	η_{PS}	h_0	A_H
$^{\circ}\text{C}$	N/m	Pa.s	nm	J
200	$2.7 \cdot 10^{-2}$	10^4	[1-1000]	$[10^{-21}-10^{-18}]$

TABLE 3.1 – Valeurs caractéristiques des différents paramètres du film mince étudié.

Application numérique : pour un film d'épaisseur $h_0 = 10$ nm, de viscosité $\eta = 10^4$ Pa.s, $\gamma = 2,7 \cdot 10^{-2}$ N/m et pour $A_H = 1 \cdot 10^{-18}$ J, nous obtenons un temps de rupture en application de la formule (2.32) : $\tau_m \approx 10$ s. Ce dernier correspond au mode le plus rapide k_{max} . Ce temps déduit de l'expression analytique obtenue dans le cadre de la théorie de stabilité linéaire, sera désigné par la suite comme temps de rupture linéaire.

3.1.2 Variables et équation adimensionnées

Afin de linéariser numériquement l'équation des films minces, il est opportun d'utiliser des variables adimensionnées. Nous allons introduire nos variables adimensionnées de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} H = \frac{h}{h_0} \\ \Delta H = \frac{\delta h}{h_0} \\ X = \frac{x}{h_0} \\ T = \frac{\gamma t}{3\eta h_0} \\ \Lambda = \frac{\lambda}{h_0} \\ K = kh_0 = \frac{2\pi}{\Lambda} \\ A = \frac{A_H}{6\pi\gamma h_0^2} \end{array} \right. \quad (3.1)$$

En remplaçant dans l'équation (2.21), l'équation des films minces sous sa forme adimensionnée s'écrit :

$$\partial_T H + \partial_X [(H^3 \partial_X^3 H + 3AH^{-1} \partial_X H)] = 0 \quad (3.2)$$

Le schéma 3.1 nous permet d'illustrer le système qui sera étudié numériquement.

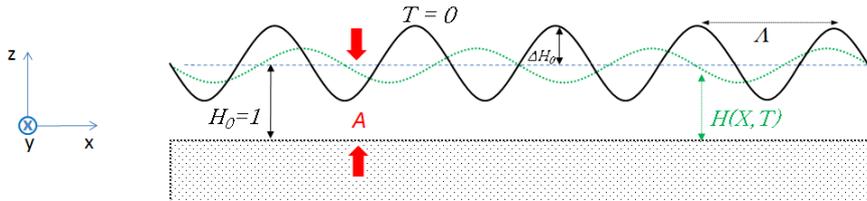


FIGURE 3.1. Schéma représentant la configuration étudiée numériquement d'un film mince déposé sur un substrat solide : profil initial avec une perturbation sinusoidale de l'interface (noir) et profil au bout d'un temps T (vert).

3.2 Résolution numérique

3.2.1 Méthode numérique

Schéma des différences finies et de Runge-Kutta d'ordre 4

L'équation (3.2) non-linéaire, constituée de dérivées partielles (EDP) d'ordre 4 par rapport à la variable X , nécessite un traitement numérique qui puisse prendre en compte l'apparition d'instabilités à l'interface dont la pente peut localement devenir assez raide lors de la rupture du film.

La méthode des différences finies semble la plus adaptée pour la discrétisation spatiale et sera donc mise en oeuvre ici. Cette dernière fournit une approximation aux différences finies à l'(EDP). Chaque noeud de la discrétisation est fixé par un pas ΔX , pour un T fixé on peut approximer la dérivée partielle ∂_X par un taux d'accroissement :

$$\partial_X H(T_j, X_i) \approx \frac{H_{i+1} - H_i}{\Delta X} \quad (3.3)$$

A l'ordre suivant de dérivation ∂_{XX} , il suffit de réitérer l'approximation précédente.

L'évolution temporelle du profil libre du film est assurée par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. Ces méthodes reposent sur le principe de l'itération, c'est-à-dire qu'une première estimation de la solution est utilisée pour calculer une seconde estimation, plus précise, et ainsi de suite. Cela revient simplement à écrire une approximation de pente comme dans la méthode Euler puis approximer cette première pente par une seconde pente plus précise, le tout 4 fois entre T et $T + \Delta T$ (voir schéma 3.2) :

$$\left\{ \begin{array}{l} H(T = 0) = H_0 \\ k_1 = f(T_0, H_0)\Delta T \\ k_2 = f\left(T_0 + \frac{\Delta T}{2}, H_0 + \frac{k_1}{2}\right)\Delta T \\ k_3 = f(T_0 + \Delta T, H_0 + \frac{k_2}{2})\Delta T \\ k_4 = f(T_0 + \Delta T, H_0 + k_3)\Delta T \\ H_1 = H_0 + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \end{array} \right. \quad (3.4)$$

Selon des travaux antérieurs menés sur ce type d'équation [52], la convergence est obtenue pour une optimisation du maillage temporel d'au plus : $\Delta T \simeq \Delta X^4$.

Dorénavant, et pour la suite du manuscrit nous suivons l'évolution temporelle et spatiale d'une fluctuation sinusoïdale de longueur d'onde λ égale à la longueur d'onde critique λ_c . Cette sinusoïde permet de schématiser simplement la perturbation à l'interface induite par exemple par l'agitation thermique, et est complétée aux bords par un profil plat.

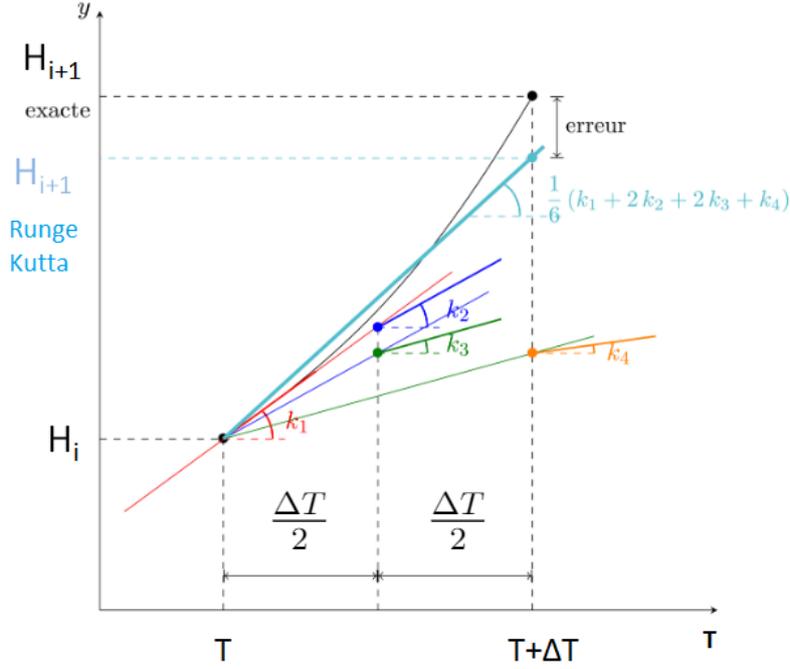


FIGURE 3.2. Schématisation du principe de la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. L'estimation itérative de la pente locale entre T et $T + \Delta T$ est représentée.

Nous allons numériquement nous concentrer sur les phénomènes ayant lieu au centre du profil afin de limiter les effets de bord potentiels. Les paramètres numériques utilisés lors de la simulation sont définis comme suit :

- ΔT : pas de temps,
- ΔX : pas spatial,
- Λ : valeur de la longueur d'onde de la perturbation sinusoïdale,
- N : nombre de pas de temps total,
- M : nombre de pas selon la direction X ,
- i_0 : indice de centralisation de la fenêtre de simulation.

Concernant la condition initiale à $T = 0$, le profil initial du film est discrétisé spatialement. Ainsi, pour un incrément parcourant la fenêtre de simulation $i \in [0, M - 1]$, nous avons l'expression discrétisée suivante :

$$H((i - i_0)\Delta X, 0) = 1 + \Delta H \cos\left(\frac{2\pi(i - i_0)\Delta X}{\Lambda}\right) \quad (3.5)$$

Condition de lubrification et conditions aux bords

Les paramètres utilisés numériquement pour valider la condition de lubrification vérifient l'inégalité suivante : $\Delta X \ll \Lambda \Delta X \ll M \Delta X$ soit : $1 \ll \Lambda \ll M$.

Pour $i \in [0, M - 1]$, nous avons ΔX le pas spatial qui est fixé. Les taux d'accroissement utilisés sont définis en 3.6, avec une fonction auxiliaire notée Aux qui permet de donner une

approximation au terme H^3 comme le préconise Bertozzi [53]. On a défini \bar{X} comme la variable X soustraite de sa valeur au bord $i = M$.

Les conditions aux limites utilisées lors de la simulation se traduisent numériquement par les conditions ci-dessous 3.6. Il a été montré que la méthode des différences finies est applicable pour résoudre l'équation des films minces [53, 54] :

$$\left\{ \begin{array}{l} Aux_1 = H_0^3 \\ H_{\bar{X},1} = 0 \\ H_{\bar{X},X,M} = 0 \\ H_{\bar{X},X,\bar{X},M} = 0 \\ \frac{dH_M}{dT} = \frac{Aux_M H_{\bar{X},X,\bar{X},M}}{\Delta X} \end{array} \right. \quad (3.6)$$

Algorithme et optimisation numérique

Pour tout $i \in [0, M - 1]$,

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{X,i} = \frac{H_{i+1} - H_i}{\Delta X} \\ H_{\bar{X},i} = H_{X,i-1} \\ H_{\bar{X},X,i} = \frac{H_{\bar{X},i+1} - H_{\bar{X},i}}{\Delta X} \\ H_{\bar{X},X,\bar{X},i} = \frac{H_{\bar{X},X,i} - H_{\bar{X},X,i-1}}{\Delta X} \\ Aux_i = 2 \frac{H_{i-1}^2 H_i^2}{H_{i-1} H_i} \\ \frac{dH_i}{dT} = \frac{Aux_i H_{\bar{X},X,\bar{X},i} - Aux_{i+1} H_{\bar{X},X,\bar{X},i+1}}{\Delta X} \end{array} \right. \quad (3.7)$$

Dans le tableau 3.2 sont données les valeurs optimisées des variables numériques.

Paramètres	Valeurs
ΔT	10^{-6}
ΔX	10^{-1}
$H(T = 0)$	1.0
Λ	50
N	10^5
M	1001
$i_0 = \frac{M-1}{2}$	500

TABLE 3.2 – Paramètres de la résolution numérique de l'équation (3.2).

3.2.2 Validation du code : influence de la pression de Laplace

Relaxation d'un film de polymère sous forme de marche d'escalier

Afin de valider le schéma numérique utilisé, c'est-à-dire la méthode des différences finies et Runge-Kutta d'ordre 4, nous avons tout d'abord cherché à retrouver numériquement la

relaxation de la surface en forme de marche d'un film mince de polymère visqueux déposé sur un substrat solide, telle que prédite dans la référence [55]. La figure 3.3 illustre la superposition des résultats de calculs numériques obtenus par le code développé dans la présente étude et celui de la référence [55].

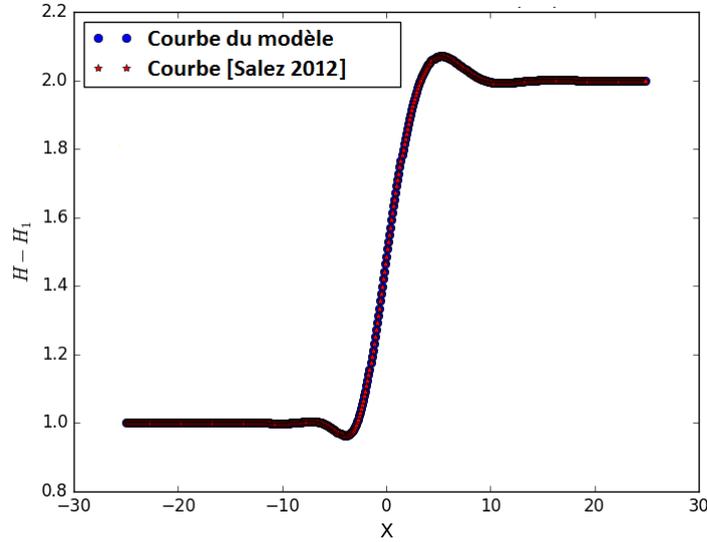


FIGURE 3.3. Superposition de résultats numériques issus de *Salez et al.* [55], et de ceux obtenus par le code développé dans la présente étude.

Relaxation d'un film de polymère de profil sinusoïdal

Un cas particulier linéaire, pour lequel une solution analytique existe, est traité dans ce paragraphe.

A partir du profil d'un film mince de hauteur initiale $H(X, T = 0)$ sinusoïdale de longueur d'onde Λ , l'évolution temporelle est suivie par enregistrement du profil de l'interface $H(X, T)$ sur toute la fenêtre de calcul. Par la suite, par un traitement de données, la valeur numérique de la hauteur de crête du film est extraite à différents intervalles de temps. Ainsi, il est possible de suivre la relaxation du film mince dans le temps sous l'effet de la pression de Laplace.

Afin de valider l'hypothèse de l'approximation linéaire, l'évolution de deux profils avec deux amplitudes initiales de perturbation sinusoïdale, $\Delta H_0 = 0.1$ et $\Delta H_0 = 0.01$, sont testés numériquement.

Dans les figures suivantes 3.4, 3.5 on observe numériquement une relaxation de l'interface pour les deux amplitudes ΔH_0 étudiées. Ce phénomène de relaxation pour les films minces visqueux, décrit par l'équation linéarisée ci-dessous, peut être résolu analytiquement [56, 57] :

$$\partial_T H + \partial_X (\partial_X^3 H) = 0 \quad (3.8)$$

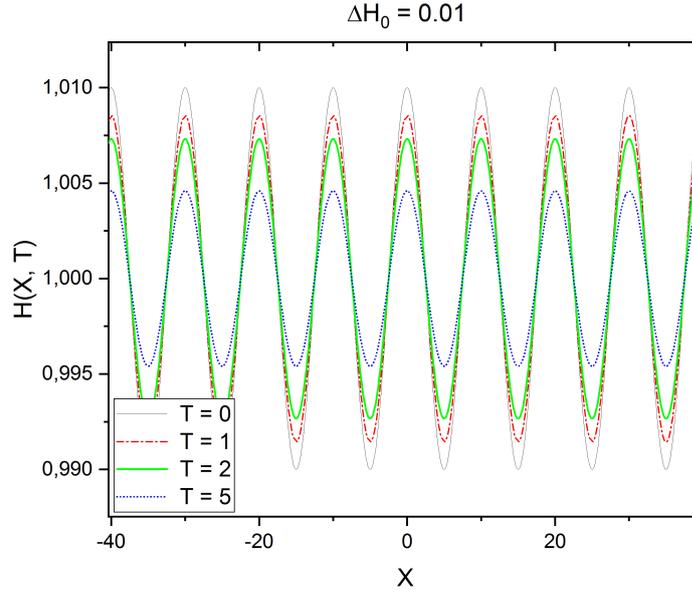


FIGURE 3.4. Résultats du profil initial sinusoïdal avec $H_0 = 1$, amplitude initiale $\Delta H_0 = 0.01$ et longueur d'onde $\Lambda = 10$. La perturbation s'atténue au cours du temps sous l'effet de la pression de Laplace.

La solution est de la forme suivante :

$$H(X, T) = 1 + \Delta H_0 \cos\left(\frac{2\pi X}{\Lambda}\right) e^{-3\Omega\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)T} \quad (3.9)$$

où Ω est une fonction auxiliaire donnée par l'expression suivante :

$$\Omega(K) = \frac{K}{2} \frac{e^{2K} - e^{-2K} - 4K}{e^{2K} + 2 + e^{-2K} + 4K^2} \quad (3.10)$$

Puis, en prenant le maximum de l'amplitude initiale (numériquement cela représente les crêtes), nous avons obtenu :

$$H(X, T) = 1 + \Delta H_0 e^{-3\Omega\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)T} \quad (3.11)$$

Pour accéder à une dépendance en T , on réécrit l'expression précédente sous la forme suivante :

$$\ln\left[\frac{H_{max} - 1}{\Delta H_0}\right] = -\left[3\Omega\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)\right]T \quad (3.12)$$

En remplaçant dans l'expression (3.11) par l'expression de la longueur d'onde adimensionnée qui est un paramètre de la simulation, soit la valeur utilisée $\Lambda = 10$, on obtient par 3.10 : $3\Omega\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right) = 0.15$.

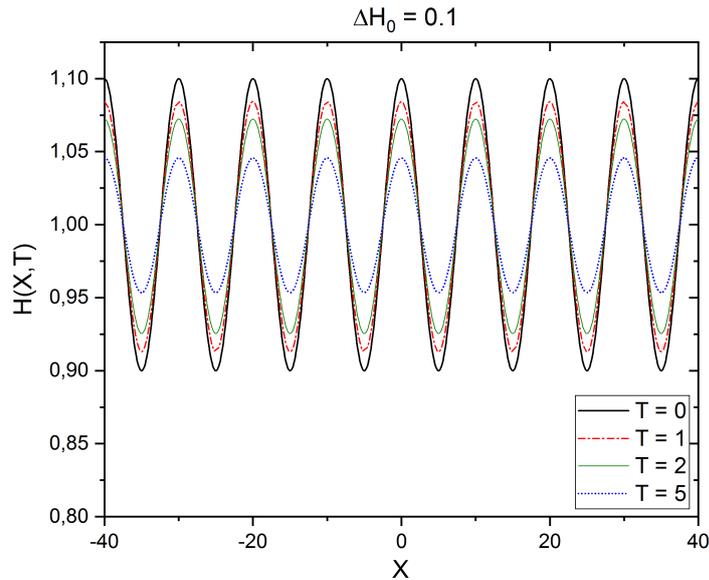


FIGURE 3.5. Résultats numériques du profil initial sinusoïdal avec $H_0 = 1$, amplitude initiale $\Delta H_0 = 0.1$ et longueur d'onde $\Lambda = 10$, conduisant à un résultat similaire à celui de la figure précédente.

La figure (3.6) montre donc la superposition des courbes d'évolution temporelle du maximum du profil (les crêtes), $H(X, T)$, correspondant à deux perturbations initiales d'amplitudes différentes : dans le premier cas, l'amplitude de la perturbation initiale vaut $\Delta H_0 = 0.1$ (la droite bleue de la figure (3.6)) ; dans le deuxième cas, $\Delta H_0 = 0.01$ (la droite rouge).

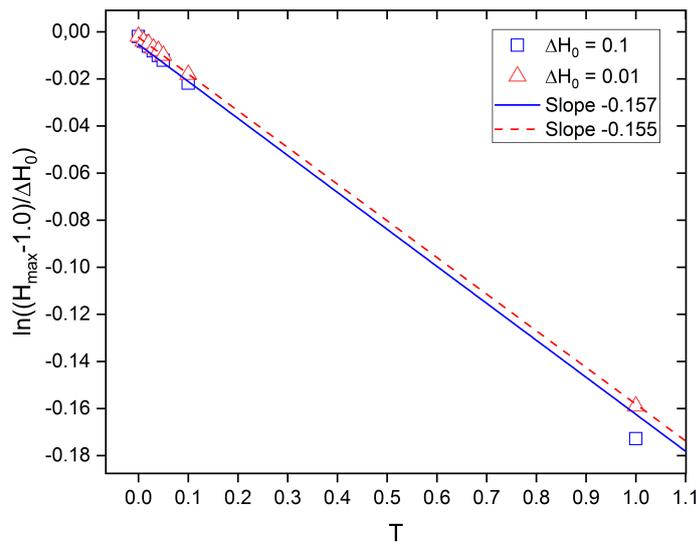


FIGURE 3.6. Superposition des courbes d'évolution temporelle du maximum du profil, $H(0, T)$. La courbe en bleu correspond à une perturbation initiale d'amplitude $\Delta H_0 = 0.1$, celle en rouge à $\Delta H_0 = 0.01$. L'ajustement linéaire par la méthode des moindres carrés, donne des valeurs de pentes similaires et égales à -0.15 .

La superposition quasi-parfaite des deux droites ainsi que la valeur de la pente conforme à la prédiction valide l'hypothèse de linéarité pour les deux valeurs d'amplitude ΔH_0 . Cela permet de confirmer que le film mince a un comportement similaire pour des amplitudes de perturbation comprises entre 1 % et 10 % de l'épaisseur initiale du film.

3.2.3 Équation des films minces : ajout du terme de van der Waals

Rappel de l'équation des films minces adimensionnée

L'équation des films minces avec le terme de van der Waals s'écrit de la façon suivante :

$$\partial_T H + \partial_X [H^3 \partial_X^3 H + 3AH^{-1} \partial_X H] = 0 \quad (3.13)$$

Validation par l'analyse de stabilité linéaire

L'analyse de stabilité linéaire consiste à supposer que le profil libre du film $H(X, T)$ subit une petite perturbation périodique en espace et d'amplitude suffisamment petite (pour pouvoir négliger les termes non linéaires) autour de sa valeur initiale $H = 1$ qui peut alors s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} H &= 1 + \Delta H \\ \Delta H &= \Delta H_0 \exp(\Gamma T) \cos(KX) \end{aligned} \quad (3.14)$$

où ΔH représente une perturbation périodique infinitésimale. En remplaçant dans l'équation adimensionnée (3.13), on obtient :

$$\begin{aligned} \Gamma + K^4 - 3AK^2 &= 0 \\ \Gamma &= -K^2[K^2 - 3A] \end{aligned} \quad (3.15)$$

L'équation (3.15), dite relation de dispersion, relie le taux d'accroissement Γ au nombre d'onde K . Cette équation permet de prédire l'existence d'un maximum du taux de croissance, déterminé en écrivant : $\frac{\partial \Gamma}{\partial K} = 0$, ce qui donne :

$$\begin{aligned} K_{max} &= \sqrt{\frac{3A}{2}} \\ \Gamma_{max} &= \frac{9}{4} A^2 \end{aligned} \quad (3.16)$$

L'équation (3.15) permet aussi de voir qu'il existe une pulsation spatiale $K_{critique}$ correspondant à un taux d'accroissement nul :

$$\Gamma = 0 \Rightarrow K = \sqrt{3A} \quad (3.17)$$

Dans ce paragraphe, il s'agira de rappeler qu'étant donnée l'équation des films minces (2.21), pour une tension de surface γ et une viscosité η fixées, les deux autres paramètres libres qui pilotent le comportement du film mince sont l'épaisseur initiale h_0 et la constante d'Hamaker A_H . Par la suite, un temps de rupture sera donc considéré pour un couple donné (h_0, A_H) .

La simulation numérique a permis dans le cadre de l'approximation linéaire d'accéder aux taux d'accroissement de la perturbation pour A allant de 10^{-4} à 10 en unités adimensionnées. Pour ces différentes valeurs, la longueur d'onde de la perturbation est fixée à la valeur qui correspond au mode le plus rapide Λ_{max} , permettant d'avoir le taux de croissance de la perturbation prédit par la théorie de stabilité linéaire Γ_{max} . Les valeurs utilisées lors de la simulation sont résumées dans le tableau suivant (3.3).

A	K_{max}	Λ_{max}	Γ_{max}
10^{-4}	0.0122	515.3	$2.25 \cdot 10^{-8}$
10^{-3}	0.0387	162.3	$2.25 \cdot 10^{-6}$
10^{-2}	0.122	51.5	$2.25 \cdot 10^{-4}$
0.1	0.387	16.23	$2.25 \cdot 10^{-2}$
1	1.22	5.15	2.25
10	3.87	1.62	225

TABLE 3.3 – Tableau des différents taux d'accroissement théoriques pour différentes valeurs de la constante d'Hamaker.

L'évolution de la perturbation est tout d'abord suivie aux temps courts. Dans le cas présent, ces temps de calcul sont choisis de sorte que l'on puisse se trouver dans le cadre de la théorie de perturbation linéaire. En pratique, on se limite aux temps initiaux, lorsque le profil subit de faibles déformations. On s'est donc fixé sur $T = \Delta T \cdot N_T = 1$, où $\Delta T = 10^{-5}$ est le pas de discrétisation temporelle et $N_T = 10^5$ est le nombre de pas de temps. La superposition de la courbe théorique de l'équation de dispersion $\Gamma = f(K)$ (ligne continue) et des valeurs numériques (points) (voir figure 3.7) valide le code développé. Cela est vérifié sur trois ordres de grandeurs de la valeur de la constante d'Hamaker adimensionnée A .

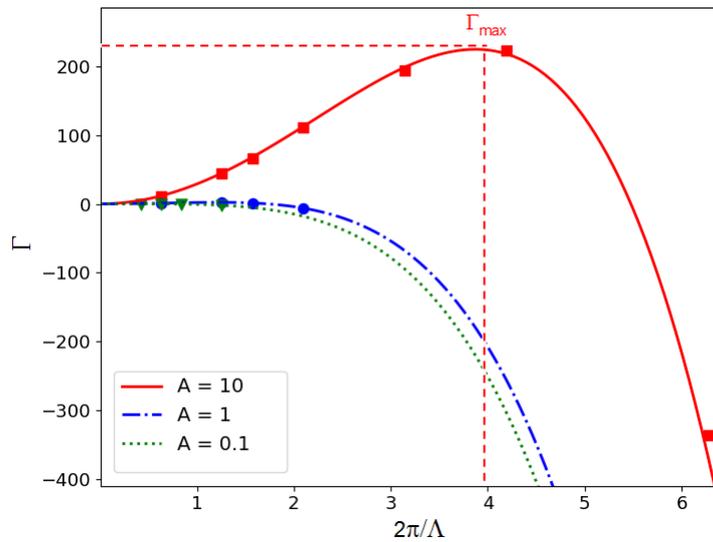


FIGURE 3.7. Courbes représentant la variation du taux d'accroissement de la perturbation sinusoïdale en fonction de la pulsation spatiale K , donnée par l'équation (3.15), pour différentes valeurs de la constante d'Hamaker A_H .

Dans le cadre de la théorie de perturbation linéaire, l'épaisseur du film est décrite comme une petite perturbation autour de la valeur moyenne (voir (3.14)). Il est supposé que le temps de rupture T_R n'est affecté que par le mode principal. Cette hypothèse est suffisante en première approximation. Ainsi, Sharma *et al.* [31] ont montré qu'il était possible de donner la formule d'un temps de rupture linéaire T_{RL} :

$$T_{RL} = \frac{1}{\Gamma_{max}} \ln \left(\left| \frac{H_{min} - 1}{\Delta H_0} \right| \right) \quad (3.18)$$

Ainsi, en considérant que $H_{min} \rightarrow 0$ à la rupture, on obtient :

$$T_{RL} = \frac{1}{\Gamma_{max}} \ln \left(\frac{1}{\Delta H_0} \right) \quad (3.19)$$

où ΔH_0 est l'amplitude initiale de la perturbation, ici considérée comme faible.

Ce temps de rupture linéaire dépend donc uniquement de l'amplitude initiale de la perturbation (ΔH_0) et du taux d'accroissement de la perturbation du mode le plus rapide Γ_{max} . Une façon de valider les temps linéaires T_{RL} prédits par la simulation numérique consiste à extraire le taux d'accroissement Γ_{max} lorsque la perturbation évolue sur des temps courts. En effet, durant les temps initiaux, la déstabilisation peut être décrite dans le cadre de l'approximation linéaire.

Dans la figure (3.8), on laisse le profil libre de longueur d'onde $\Lambda_{max} = 5$ correspondant à K_{max} évoluer sur un temps égal à $T = 1$ en unité adimensionnée. Ensuite, à chaque 10^{-5} pas de temps numérique, on enregistre l'évolution du profil du film libre afin d'extraire le taux d'accroissement.

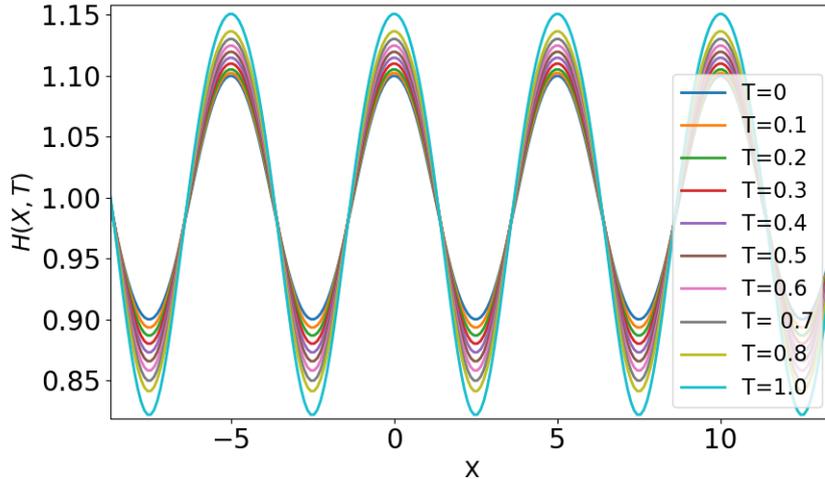


FIGURE 3.8. Illustration du profil initial sinusoïdal qui se déstabilise au cours du temps, pour des intervalles de temps adimensionné T allant de 0 à 1 par pas de 0.1.

En extrayant le temps de rupture linéaire pour différentes valeurs de A ($= 0.1, 1, 10$) suivant l'équation proposée par Sharma (3.18), on peut donc obtenir la variation du T_{RL} en fonction de la constante d'Hamaker A (voir figure 3.9).

Les carrés noirs sont les valeurs numériques des temps de rupture linéaires. L'ajustement linéaire par la méthode des moindres carrés (ligne en rouge) conduit à une pente de valeur -2 pour la dépendance du temps vis-à-vis de A , similaire à celle décrite dans la formule proposée par Vrij (voir (2.32)). Le résultat obtenu valide la dépendance du temps de rupture linéaire en $1/A^2$ et donc la simulation numérique mise en place.

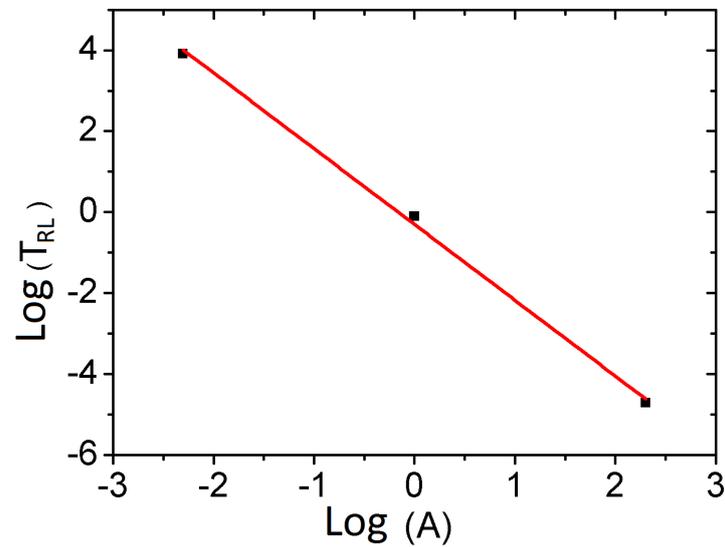


FIGURE 3.9. Courbe représentant la variation du temps de rupture linéaire T_{RL} en fonction de la constante d'Hamaker adimensionnée A .

3.3 Rupture d'un film mince

3.3.1 Profil initial sinusoïdal

L'évolution du profil libre d'un film mince, décrit par l'équation (2.21) avec les conditions aux limites (3.6) et un profil initial sinusoïdal, mène à la rupture en un temps fini $T_{rupture}$, (noté par la suite T_R) pour lequel l'épaisseur h du film devient localement nulle. Cette rupture locale constitue un point singulier non accessible numériquement. Pour la simulation numérique, le critère de rupture est donc fixé dans notre cas à 10 % de l'épaisseur initiale du film $H(X, T = 0)$, ce qui permet de garder des temps de calcul raisonnables.

Il faut en effet souligner qu'au dessous d'une épaisseur adimensionnée $H_{min} = 0.1$, le code devient instable en raison de la discrétisation spatiale ΔX choisie, insuffisante pour accompagner la courbure locale de l'interface. Une solution simple pour pallier ce problème consisterait à réduire le pas spatial ΔX , ce qui nécessiterait en revanche un pas temporel ΔT plus fin conduisant à une augmentation drastique du temps de calcul ($\Delta T \propto \Delta X^4$).

Pour vérifier la réalité physique des résultats obtenus numériquement il convient de vérifier la conservation du débit. Dans notre cas, cela a été vérifié en 1D en s'assurant que l'aire totale sous la courbe est constante. Dans la figure (3.10), le profil initial de l'interface est supposé sinusoïdal et contient 15 périodes avec une amplitude initiale $\Delta H_0 = 0.1$ (profil initial à $T = 0$). Notons que la figure (3.11) représente un zoom de cette figure (3.10). Une première observation des résultats de la simulation est que les profils libres solutions de l'équation des films minces conservent la symétrie initiale. L'évolution temporelle du profil initial converge vers le critère de rupture défini précédemment. En concentrant notre attention sur le milieu du film dans le cas présenté dans les figures 10 et 11, on obtient un temps de rupture noté $T_R = 0.4536$, qui correspond à une épaisseur locale H égale à $H_{min} = 0.1$.

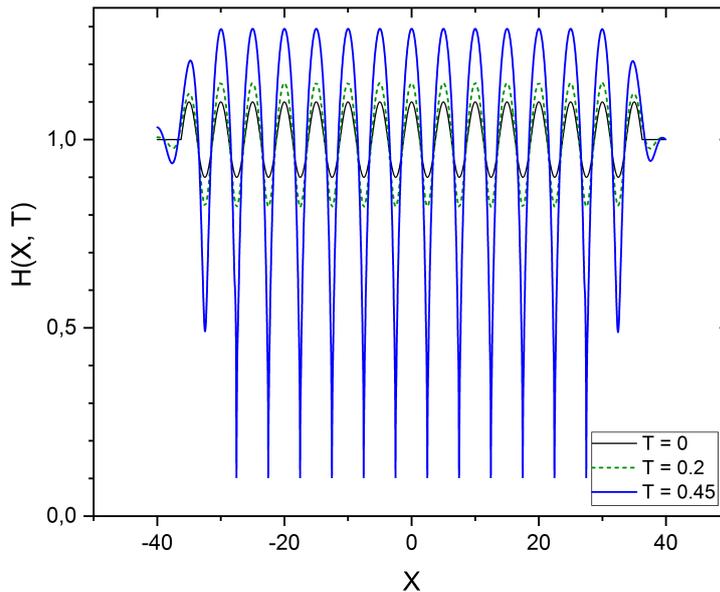


FIGURE 3.10. Résultats numériques de profils libres du film mince de paramètres adimensionnés $H_0 = 1$, $A = 1$ à différents intervalles de temps adimensionnés $T = 0, 0.20, 0.45$.

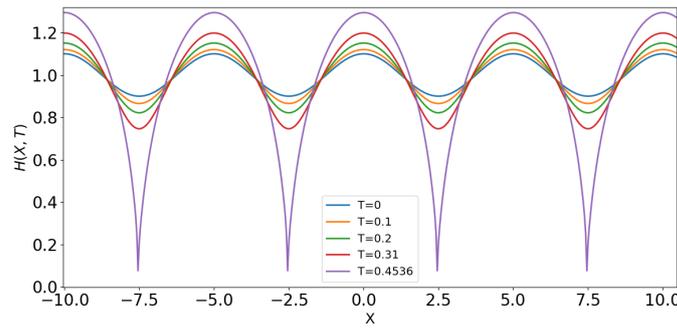


FIGURE 3.11. Résultats numériques (agrandissement) de profils du film à différents temps, limité à quatre périodes spatiales. Il apparaît un profil typique d'amincissement local sous forme de col qui conduit à la singularité en atteignant une épaisseur minimale $H_{min} = 0.1$.

Selon l'équation suivante (3.20) (voir Burelbacht *et al.* [58]), le comportement du film mince à la rupture peut être vu comme une équation de diffusion de la forme suivante :

$$\partial_T H + 3A \partial_X (H^{-1} \partial_X H) + \partial_X (H^3 \partial_X^3 H) = 0 \quad (3.20)$$

Au voisinage du point de rupture, lorsque H diminue et tend vers 0, le terme inhérent à la pression de Laplace est négligeable ($H^3 \partial_X^3 H \approx 0$), alors que le terme découlant de l'expression de la pression de disjonction devient dominant. Dès lors, l'équation des films minces peut se réécrire :

$$\partial_T H + 3A \partial_X (H^{-1} \partial_X H) \approx 0 \quad (3.21)$$

Par conséquent, l'épaisseur du film s'amointrit et tend vers 0 uniquement sous l'effet de la pression de disjonction.

Nous avons ainsi réalisé le calcul numérique du temps de rupture pour différentes valeurs adimensionnées que l'on peut ensuite transformer en différents couples de A_H et d'épaisseur de film telle que $h_0 = 1, 10$ et 100 nm. En effet, il faut rappeler qu'à un même temps de rupture numérique peuvent correspondre plusieurs couples (h_0, A_H). Le tableau (3.4) rassemble les valeurs des temps de rupture (dimensionnées) pour ces couples de variables.

A_H (J)	h_0 (nm)	τ_{Vrij} (s)	$\tau_{Ruckenstein}$ (s)	$t_{numerique}$ (s)
$5.22 \cdot 10^{-18}$	100	$9.63 \cdot 10^4$	$4.81 \cdot 10^4$	$4.87 \cdot 10^4$
$5.22 \cdot 10^{-19}$	100	$9.63 \cdot 10^6$	$4.81 \cdot 10^6$	$4.87 \cdot 10^6$
$5.22 \cdot 10^{-18}$	10	$9.63 \cdot 10^{-1}$	$4.81 \cdot 10^{-1}$	$4.87 \cdot 10^{-1}$
$5.22 \cdot 10^{-19}$	10	$9.63 \cdot 10^1$	$4.81 \cdot 10^1$	$4.87 \cdot 10^1$
$5.22 \cdot 10^{-20}$	10	$9.63 \cdot 10^3$	$4.81 \cdot 10^3$	$4.87 \cdot 10^3$
$5.22 \cdot 10^{-21}$	10	$9.63 \cdot 10^5$	$4.81 \cdot 10^5$	$4.87 \cdot 10^5$
$5.22 \cdot 10^{-18}$	1	$9.63 \cdot 10^{-6}$	$4.81 \cdot 10^{-6}$	$4.87 \cdot 10^{-6}$
$5.22 \cdot 10^{-19}$	1	$9.63 \cdot 10^{-4}$	$4.81 \cdot 10^{-4}$	$4.87 \cdot 10^{-4}$
$5.22 \cdot 10^{-20}$	1	$9.63 \cdot 10^{-2}$	$4.81 \cdot 10^{-2}$	$4.87 \cdot 10^{-2}$
$5.22 \cdot 10^{-21}$	1	9.63	4.81	4.87

TABLE 3.4 – Tableau comparatif des temps de rupture prédits par Vrij [15] et Ruckenstein [33] avec les temps de rupture obtenus numériquement.

On constate que les résultats numériques s'avèrent quantitativement conformes à ceux prédits par Ruckenstein [33] et (moyennant un facteur 2) similaires aux temps de Vrij, rappelés ci-dessous :

$$\begin{aligned} \tau_{Vrij} &= \frac{96\pi^2\gamma\eta h_0^5}{A_H^2} \\ \tau_{Ruckenstein} &= \frac{48\pi^2\gamma\eta h_0^5}{A_H^2} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Dans un premier temps, il est possible de dire que cette concordance des résultats obtenus s'étend sur une large gamme d'épaisseur de film typiquement de 1 nm à 1000 nm, pour des valeurs de la constante d'Hamaker en accord avec l'intervalle de valeur annoncé dans le tableau (3.1). La figure (3.12) compare le temps de rupture obtenu numériquement en ordonnée (temps numérique) avec celui de Ruckenstein en abscisse pour différents couples de valeur (h_0, A_H), montrant la quasi-parfaite concordance entre ces deux valeurs.

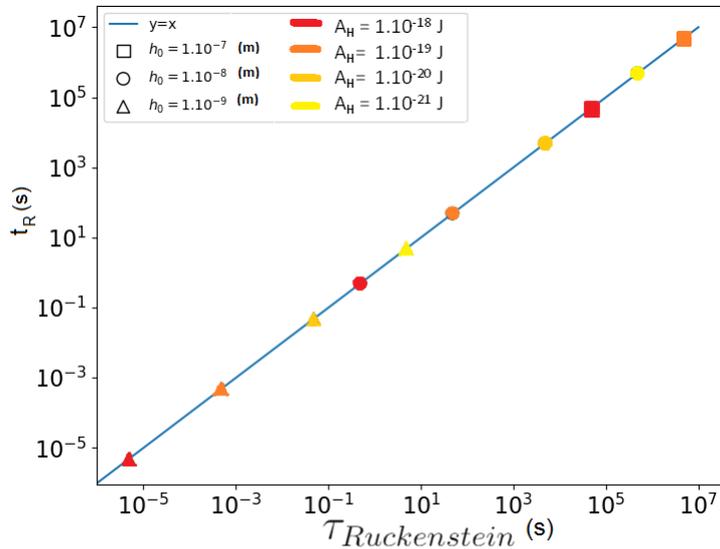


FIGURE 3.12. Résultats numériques de temps de rupture en fonction du temps théorique de Ruckenstein pour différents couples (h_0, A_H). L'accord est souligné par une droite d'équation $y = x$.

3.3.2 Discussions et interprétations des résultats

Dans ce paragraphe, la discussion sera donc menée tout d'abord autour des valeurs numériques du temps de rupture en l'absence de force de cisaillement extérieure (conditions dites statiques). Nous allons poursuivre la discussion entamée précédemment concernant la cohérence des résultats numériques avec les prédictions de la littérature. Puis, dans le paragraphe suivant, nous montrerons l'influence de l'amplitude initiale sur le temps de rupture ainsi que du nombre de périodes du profil.

La courbe (3.13)(a) en échelle log-log représente la variation du temps de rupture t_R en fonction de l'épaisseur du film h_0 . Il apparaît que plus l'épaisseur du film est importante, plus le temps de rupture s'accroît. Cela est d'autant plus vrai que la valeur de la constante d'Hamaker est faible, ce qui traduit bien le fait que ce sont les forces de van der Waals qui sont responsables de la rupture du film. La pente de valeur 5 est encore une fois conforme à la prédiction théorique de Vrij et Ruckenstein [15, 33]. Cette dépendance se retrouve pour toutes les valeurs de A_H .

La courbe (3.13)(b) en échelle log-log traduit la variation du temps de rupture en fonction de la constante d'Hamaker (les valeurs numériques apparaissent sous forme de triangles, ronds, et carrés). Ainsi, plus la valeur de la constante d'Hamaker est importante, plus la rupture du film survient rapidement. Le faisceau de droites parallèles correspond à des valeurs d'épaisseur différentes ($h_0 = 100, 10$ et 1 nm) et confirme qu'un film ultra-mince rompt plus vite qu'un film épais. L'ajustement linéaire confirme, via la pente de valeur -2 obtenue pour les différentes valeurs d'épaisseurs initiales du film h_0 , la dépendance $t_r \propto \frac{1}{A_h^2}$.

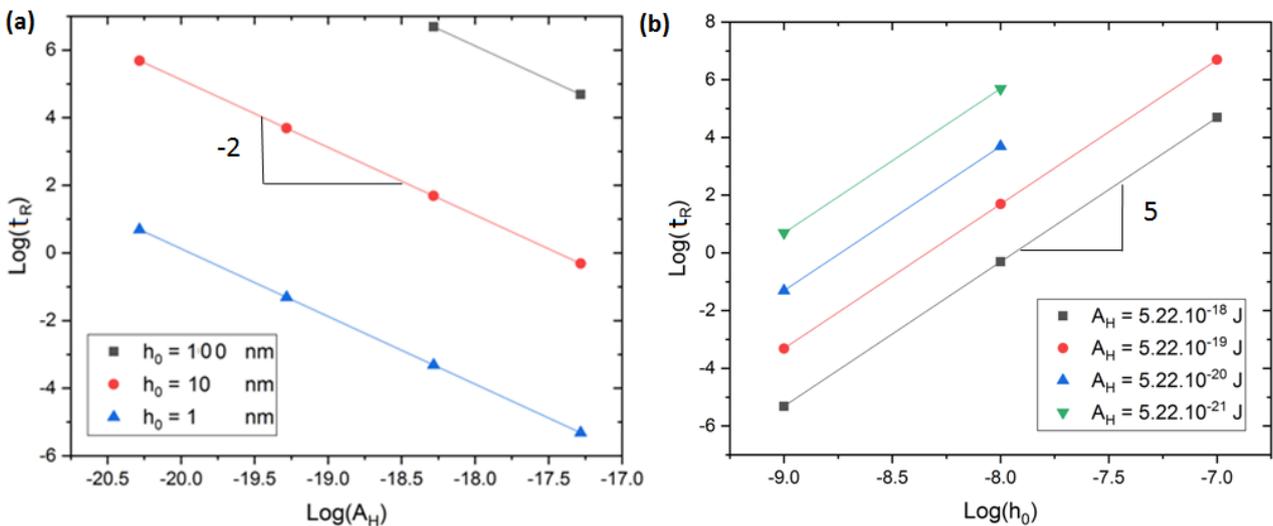


FIGURE 3.13. Courbe représentant la variation du temps de rupture en fonction de la constante d'Hamaker A_H pour différentes valeurs de h_0 (courbe a) et en fonction de l'épaisseur initiale h_0 pour différentes valeurs de A_H (courbe b).

On peut ainsi déduire, en combinant les deux derniers résultats obtenus, que $t_R \propto \frac{h_0^5}{A_h^2}$. Il est donc intéressant de noter que la dépendance du temps de rupture (non linéaire), tant en A_H qu'en h_0 est conforme aux prédictions théoriques (linéaires) de Vrij et Ruckenstein.

Par conséquent, pour représenter plus synthétiquement les résultats numériques, il convient de représenter le temps de rupture en fonction du rapport $\frac{h_0^5}{A_h^2}$, comme sur la figure suivante (3.14). Il apparaît que le *scaling* obtenu est le bon sur une dizaine d'ordres de grandeur. Pour aller plus loin dans la comparaison des résultats théoriques/numériques, il reste à valider les coefficients de la formule (2.32). Pour ce faire, nous avons comparé la valeur de la pente obtenue par l'ajustement linéaire $p_{num} = 1.33.10^5$ avec la valeur de la pente donnée par le calcul théorique.

Le graphe (3.14) montre que l'ajustement par une droite de pente numérique $p_{num} = 1.33.10^5$ est proche de celle prédite par la formule de Ruckenstein. En effet, l'écart relatif entre la valeur de la pente théorique $p_{th} = 1.31.10^5$ et la pente numérique p_{num} est faible (2 %).

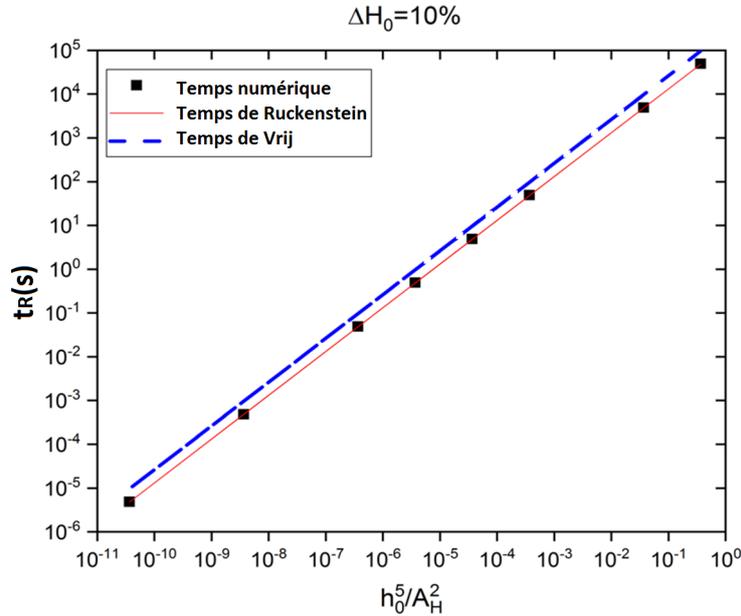


FIGURE 3.14. Courbe représentant la variation du temps de rupture en fonction de $\frac{h_0^5}{A_h^2}$ montrant un bon accord sur les pentes, par conséquent sur la valeur des coefficients de proportionnalité des formules de Ruckenstein et de Vrij (3.22).

Cette première partie de la discussion nous permet ainsi d'affirmer que la simulation numérique mise en place avec le schéma développé (voir section 3.2.1) reproduit les prédictions théoriques faites par Ruckenstein de façon quantitative.

3.3.3 Effet de l'amplitude initiale sur le temps de rupture

Sharma *et al.* [31] ont montré que le temps de rupture variait en fonction de l'amplitude initiale de la perturbation initiale à la surface du film. Il est opportun de vérifier que cette tendance est reproduite numériquement.

L'influence de l'amplitude initiale sur le temps de rupture prédite par Sharma *et al.*[31] est

décrite par l'équation adimensionnée, déjà discutée :

$$T_{RL} = \frac{1}{\Gamma_{max}} \ln \left(\frac{1}{\Delta H_0} \right) \quad (3.23)$$

Nous avons donc calculé le temps de rupture pour différentes valeurs d'amplitude initiale. Étant donné l'existence d'ondes capillaires [41], il est important d'adapter le paramètre de l'amplitude initiale ΔH_0 à des valeurs réalistes. La longueur caractéristique la plus pertinente ici s'avère être la rugosité thermique [59, 60], qui rend compte de l'équilibre entre l'agitation thermique d'origine microscopique omniprésente et la pression de Laplace liée à la courbure locale de l'interface. C'est à l'aune de cette longueur $\sigma_{th} \approx \sqrt{k_B T / \gamma}$, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10}$ m que l'on a considéré une amplitude de perturbation initiale de 1 %, 5 %, 10 % et 20 % de l'épaisseur initiale que l'on a elle même fait varier entre 1 nm et 1 μ m. L'évolution du temps de rupture en fonction de l'inverse de l'amplitude initiale est présentée sur la figure 3.15, pour différentes valeurs de la constante d'Hamaker (de valeurs adimensionnées : $A = 0.1, 0.01, 0.001$).

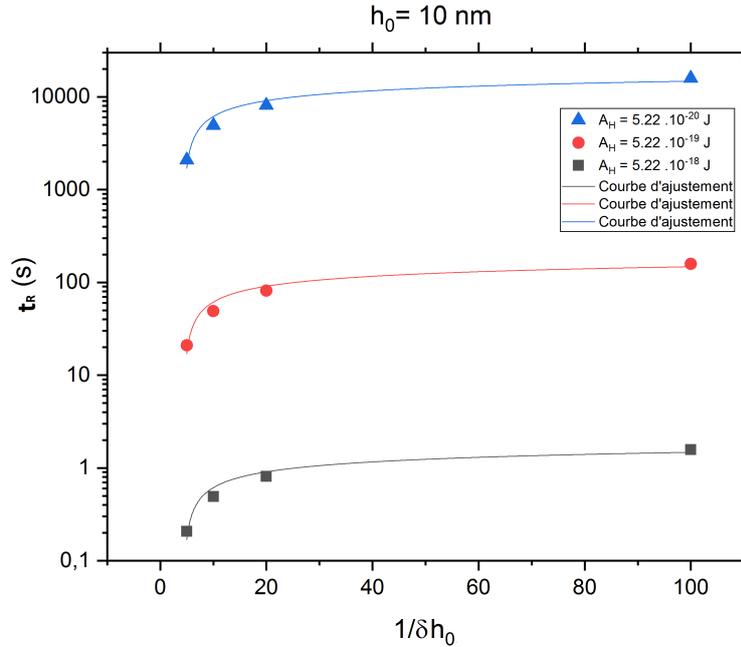


FIGURE 3.15. Faisceau de courbe représentant la variation du temps de rupture dimensionné en fonction de $1/\delta h_0$ pour trois valeurs de A_H . L'ajustement par une fonction de la forme $a \ln(bx)$ retrouve la dépendance prédite par *Sharma and Ruckenstein* [31].

Pour chaque simulation, la période spatiale est systématiquement choisie pour correspondre au mode le plus rapide Λ_{max} , variant selon la valeur de la constante d'Hamaker A (3.16).

Le graphique 3.16 permet de superposer l'ensemble des données sur une seule droite, jouant le rôle de courbe maîtresse. On en déduit que le temps de rupture de nature non-linéaire varie de la même façon que l'approximation dans le cadre de l'hypothèse de la stabilité linéaire faite par Sharma, $T_R \propto \ln \left(\frac{1}{\Delta H_0} \right)$ [31]. Ces résultats montrent que le temps de rupture est d'autant plus important que l'amplitude de la perturbation initiale est faible.

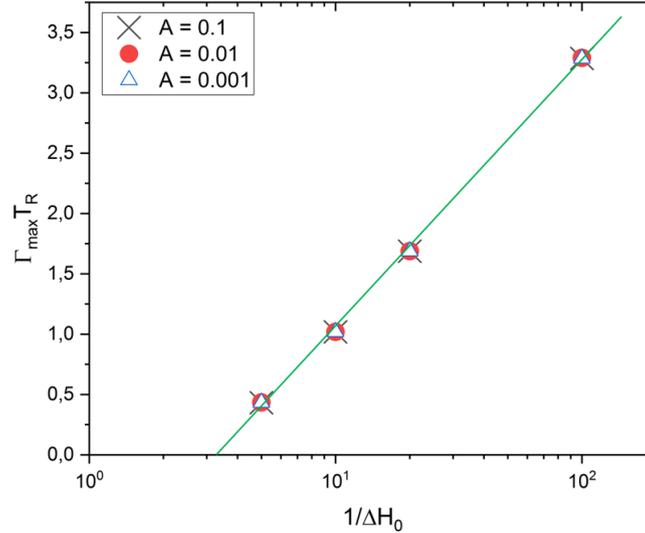


FIGURE 3.16. Courbe maîtresse représentant la variation du temps de rupture en fonction de l'amplitude initiale du profil $\Delta H_0 = 0.2, 0.1, 0.05, 0.01$. En ordonnées, la quantité $\Gamma_{\max} T_R$ (équation (3.23)) permet de superposer tous les temps de rupture.

3.3.4 Effet du nombre de périodes du profil initial sinusoïdal sur le temps de rupture

Jusqu'à présent, nous avons initialisé le profil initial avec un nombre fixe de 15 périodes spatiales. Néanmoins, il est important de connaître l'impact de ce paramètre arbitraire sur le temps de rupture. Pour ce faire, nous avons implémenté un profil initial sinusoïdal avec seulement 1.5 périodes. Cela offre l'avantage d'avoir un unique minimum pour observer la rupture. Nous avons ainsi effectué la simulation numérique pour différentes valeurs de la constante d'Hamaker adimensionnée A comprises entre 10^{-4} et 10, à chaque fois pour un profil présentant 15 périodes et pour un profil à 1.5 périodes.

Le graphe (3.17), où sont tracés en ordonnée les temps issus d'un profil initial de 15 périodes, et en abscisse un temps de rupture issu d'un profil initial de 1.5 périodes, montre que les temps de rupture issus des différents profils initiaux sont quasiment identiques.

Cette validation est nécessaire car un plus petit nombre de périodes permet non seulement de raccourcir les temps de calculs numériques, mais également de montrer que les effets de bord n'influent pas de manière significative sur les temps de rupture. D'autre part, cette réduction de période offre l'avantage majeur de pouvoir utiliser une fenêtre de simulation beaucoup plus grande que la perturbation initiale, ce qui permettra un suivi de l'instabilité à l'interface plus long dans le temps lorsqu'un cisaillement sera appliqué, causant un déplacement de la perturbation le long de la fenêtre.

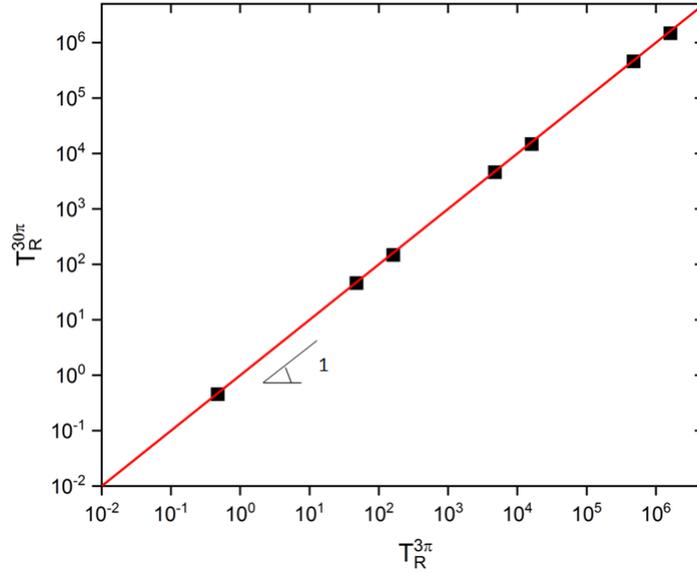


FIGURE 3.17. Courbe représentant la comparaison entre les différents temps de rupture numérique. En ordonnées les temps issus d'un profil initial de 15 périodes, en abscisse un temps de rupture issu d'un profil initial de 1.5 périodes. L'ajustement par une droite montre une pente $p = 0.995$.

3.4 Profil initial sous forme de bruit gaussien

Dans ce paragraphe, nous allons substituer au profil initial sinusoïdal une interface soumise à un bruit gaussien afin de reproduire de façon plus réaliste les fluctuations thermiques. Pour ce faire, nous générons un bruit blanc gaussien $N(X)$, qui est une distribution gaussienne de moyenne μ et d'écart-type σ , de la façon suivante :

$$H(X, T = 0) = 1 + N(X) \quad (3.24a)$$

$$\langle N(X) \rangle = \mu = 1 \quad (3.24b)$$

$$\sigma = 0.01 \quad (3.24c)$$

Le choix de la valeur de $\sigma = 0.01$ est arbitraire mais petit devant 1 (par la suite, nous chercherons à reproduire l'ordre de grandeur de la rugosité thermique).

D'après la figure (3.18), nous représentons l'évolution temporelle d'un profil libre bruité uniquement à $T = 0$. Les différents profils montrent très tôt la mise en place d'oscillations. Ces dernières traduisent l'action conjointe de la pression de Laplace et de la pression de disjonction qui amplifie le profil libre. Nous constatons ainsi que la réponse du film mince ayant un profil initial sous forme de bruit gaussien conduit à sélectionner un certain mode de perturbation.

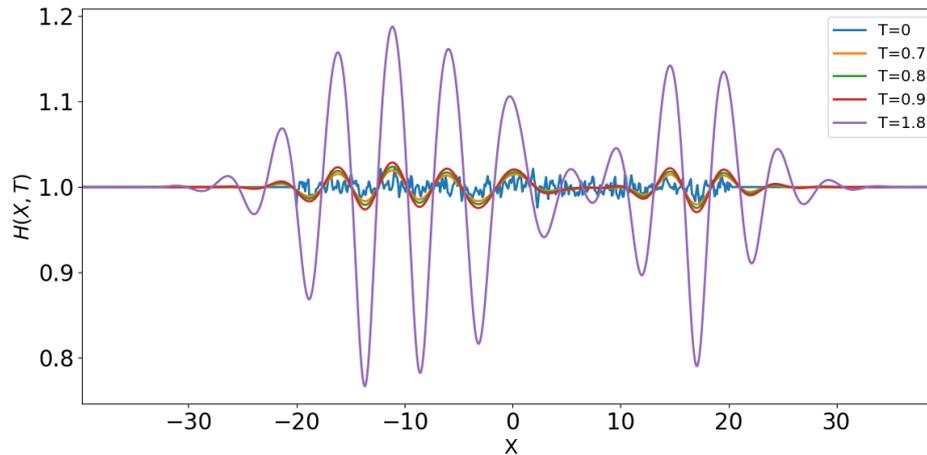


FIGURE 3.18. Résultats numériques de l'évolution temporelle du profil bruité du film à différents temps $T = 0, 0.7, 0.8, 0.9, 1.8$. Le profil initial d'épaisseur initiale moyenne $H_0 = 1.0$, est soumis à un bruit blanc gaussien d'écart-type $\sigma = 0.01$, et soumis à la pression de disjonction de constant d'Hamaker $A = 1$.

La figure suivante (3.19) montre un profil libre du film sur lequel est effectué un calcul de la longueur d'onde moyenne¹. La longueur d'onde moyenne obtenue correspond à la longueur d'onde du mode le plus instable par la théorie de stabilité linéaire (λ_{max}).

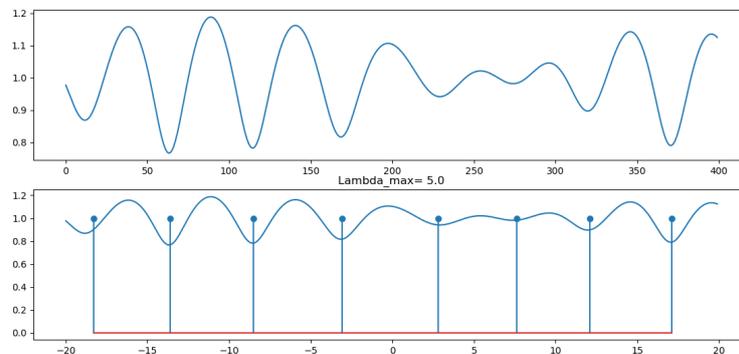


FIGURE 3.19. Profil libre du film au temps final considéré ici $T = 1.8$, avec un profil initial $H(X, T = 0)$ sous forme de bruit blanc gaussien et une constante d'Hamaker adimensionnée qui vaut $A = 1$.

Afin de confirmer qu'il s'agit bien du mode le plus rapide, nous avons extrait le taux d'accroissement Γ que nous représentons dans la figure (3.20).

On en déduit ainsi que le mode le plus rapide va s'imposer devant les autres, dans la mesure où il est amplifié plus rapidement, et conduire à la rupture du film.

1. code python adapté du code donné dans ce lien :<https://dsp.stackexchange.com/questions/36236/estimate-the-wavelength-of-an-oscillatory-signal>

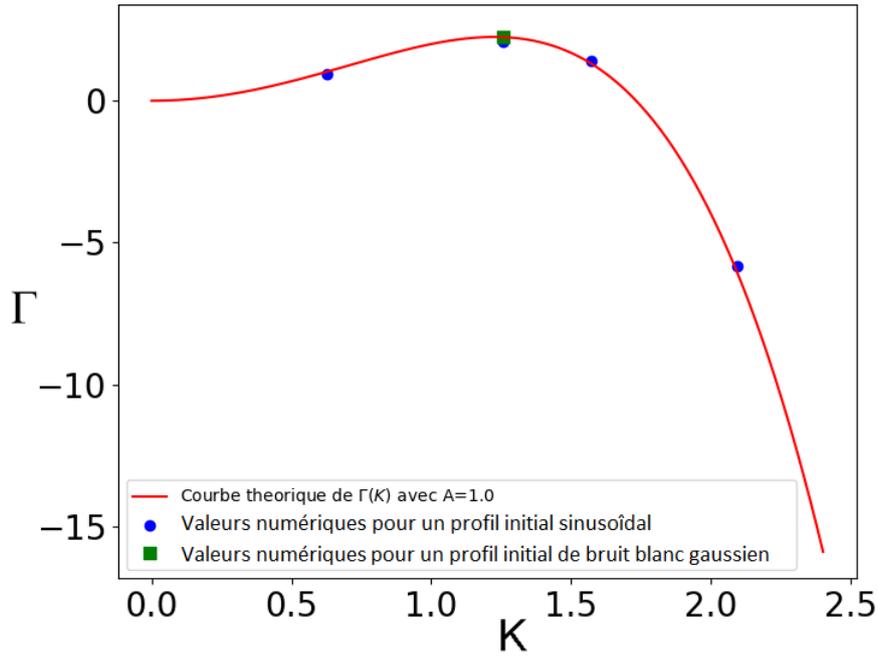


FIGURE 3.20. Résultat numérique du taux d'accroissement de la perturbation en fonction de la pulsation spatiale K . Les points bleus, représentent les valeurs numériques du taux d'accroissement de la perturbation Γ lorsque le profil initial est sinusoidal. Le carré vert correspond au mode le plus rapide ayant le taux d'accroissement Γ_{max} obtenu par la méthode du calcul du taux d'accroissement de la perturbation pour un profil initial présentant un bruit gaussien.

Le tableau qui suit résume les résultats numériques obtenus pour différentes valeurs de $A = 0.1, 1, 10$ dans le cas d'un profil initial bruité et montre que, de façon systématique, la longueur d'onde du mode le plus rapide est sélectionnée lors de l'évolution temporelle du fait du terme de pression de disjonction.

A	Λ_{max}	Λ_{num}
10	1.62	1.59
1.0	5.15	5.0
0.1	16.23	14.89

TABLE 3.5 – Tableau comparatif entre des valeurs numériques et théoriques des longueurs d'ondes du mode le plus rapide.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié par simulation numérique le comportement d'un film ultra mince d'épaisseur comprise entre 1 nm et 1 μm via l'équation des films minces. Le film présentant un profil initial sous la forme d'une perturbation sinusoïdale - un unique mode - a été soumis dans un premier temps à la seule pression de Laplace. Nous avons ainsi constaté que le temps de relaxation obtenu numériquement était conforme à ce que l'on peut obtenir par résolution analytique.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'effet du terme de pression de disjonction déstabilisant, conduisant à l'apparition d'une singularité qui engendre la rupture du film. Nous avons constaté que les temps de rupture obtenus numériquement étaient quasi-identiques à ceux prédits par la théorie de Ruckenstein *et al.* [33] et ce sur une large gamme de valeurs de constantes de Hamaker et d'épaisseurs initiales du film.

L'effet de la variation de l'amplitude initiale a d'autre part été étudié. Son effet sur les temps de rupture est similaire à ce que prédit l'étude de Sharma *et al.* [31].

Enfin, nous avons montré que le nombre de périodes de la perturbation sinusoïdale n'influe pas sur les temps de rupture. De manière prospective, nous avons installé un profil initial siège d'un bruit gaussien imitant ainsi l'agitation thermique d'origine microscopique. Il apparaît que notre système statique de film ultra-mince déposé sur un substrat, sélectionne le mode de déstabilisation le plus rapide.

Dans la suite nous allons donc introduire un terme supplémentaire de cisaillement, pour étudier son effet sur la rupture du film mince.

Chapitre 4

Effet du cisaillement sur la stabilité d'un film mince : étude numérique

Sommaire

3.1	Position du problème	40
3.1.1	Valeurs réelles	40
3.1.2	Variables et équation adimensionnées	41
3.2	Résolution numérique	42
3.2.1	Méthode numérique	42
	Schéma des différences finies et de Runge-Kutta d'ordre 4	42
	Condition de lubrification et conditions aux bords	43
	Algorithme et optimisation numérique	44
3.2.2	Validation du code : influence de la pression de Laplace	44
	Relaxation d'un film de polymère sous forme de marche d'escalier	44
	Relaxation d'un film de polymère de profil sinusoïdal	45
3.2.3	Équation des films minces : ajout du terme de van der Waals	48
	Rappel de l'équation des films minces adimensionnée	48
	Validation par l'analyse de stabilité linéaire	48
3.3	Rupture d'un film mince	52
3.3.1	Profil initial sinusoïdal	52
3.3.2	Discussions et interprétations des résultats	55
3.3.3	Effet de l'amplitude initiale sur le temps de rupture	56
3.3.4	Effet du nombre de périodes du profil initial sinusoïdal sur le temps de rupture	58
3.4	Profil initial sous forme de bruit gaussien	59
3.5	Conclusion	62

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à la stabilité et la rupture d'un film mince en résolvant l'équation des films minces dans laquelle les forces en présence étaient la tension de surface et la pression de disjonction. Dans ce chapitre, nous allons considérer le film mince en écoulement et donc soumis à une déformation sous cisaillement qui introduit un troisième terme dans l'équation des films minces.

L'objectif de ce chapitre est par conséquent d'étudier l'impact de ce cisaillement sur la stabilité et la rupture du film mince. Cette étude est particulièrement pertinente dans le contexte d'une meilleure compréhension des phénomènes physiques à l'origine des ruptures de couches dans le procédé de coextrusion multicanal. En effet, les travaux menés par Bironeau [1] ont suggéré que ces ruptures de couche apparaissaient pendant l'écoulement des polymères, alors même que la structure multicouche était soumise à un cisaillement. L'ordre de grandeur du taux de cisaillement subi par le multicouche a été évalué par Bironeau *et al.* [1] et est rappelé ici. Les écoulements dans les outillages de mise en œuvre (éléments multiplicateurs, filière plate (voir figure 4.1) peuvent être assimilés à un écoulement de type Poiseuille plan. Dans un tel écoulement, le taux de cisaillement β est maximal à la paroi et son expression s'écrit, en fonction du débit volumique Q_v et des dimensions géométriques considérées (largeur l et hauteur h), de la façon suivante [1] :

$$\beta = \frac{6Q_v}{lh^2} \quad (4.1)$$

Pour des débits massiques de 1 à 3 kg.h⁻¹, le taux de cisaillement à la paroi est estimé entre 1 et 20 s⁻¹, que ce soit dans les éléments multiplicateurs ou au niveau des lèvres de la filière (voir ci-dessous), pour une ouverture correspondant à 2 mm.

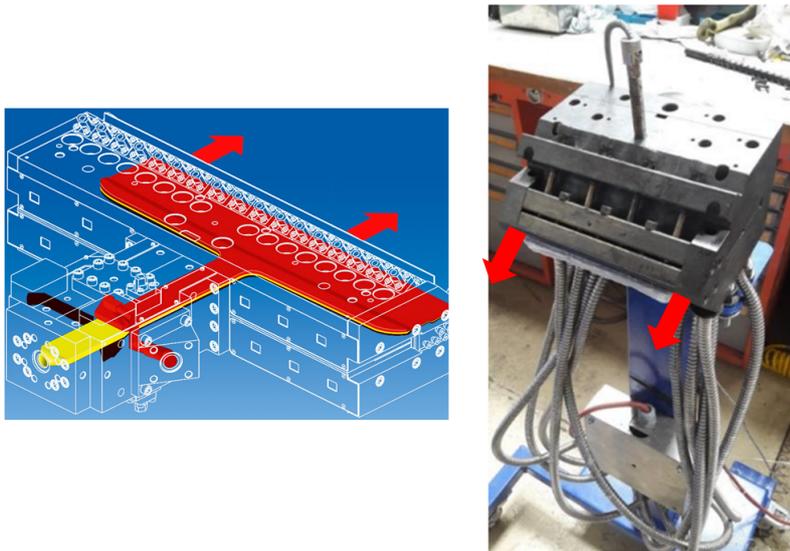


FIGURE 4.1. Schéma (gauche) et photographie (droite) de la filière plate utilisée pour extruder le film multicouche. La direction de l'écoulement à travers les lèvres de la filière est signalé par les flèches rouges.

La démarche utilisée dans ce chapitre est purement numérique et consiste à résoudre l'équation des films minces comportant les trois termes décrits plus haut. Dans le chapitre suivant, nous proposerons une approche expérimentale pour étudier la stabilité d'un film multicouche dans des conditions dites statiques (sans application de cisaillement) et dynamiques (avec application d'un cisaillement).

4.2 Équation des films minces avec cisaillement

4.2.1 De l'équation dimensionnée à l'équation adimensionnée

Lorsque l'on rajoute le terme de cisaillement à l'équation des films minces (2.21), nous obtenons l'équation suivante (voir le détail des calculs dans § 2.3.2) :

$$\partial_t h + \frac{\gamma}{3\eta} \partial_x \left(h^3 \partial_x^3 h + \frac{3A_H}{6\pi\gamma h} \partial_x h \right) + \beta h \partial_x h = 0 \quad (4.2)$$

où β représente le taux de cisaillement dont le signe désignera le sens du cisaillement par rapport à l'axe des x choisi. En effectuant le changement de variable suivant :

$$A = \frac{A_H}{6\pi\gamma h_0^2} \quad (4.3a)$$

$$B = \frac{3\eta\beta h_0}{2\gamma} \quad (4.3b)$$

on obtient l'équation adimensionnée :

$$\partial_T H + \partial_X \left[H^3 \left(\partial_X^3 H + 3AH^{-1} \partial_X H \right) \right] + 2BH \partial_X H = 0 \quad (4.4)$$

Dans la figure 4.2, un schéma illustratif de la configuration globale du problème étudié numériquement permet de visualiser également les variables adimensionnées utilisées. On notera que dans cette étude le cisaillement est appliqué de droite à gauche (et donc est négatif dans la convention choisie).

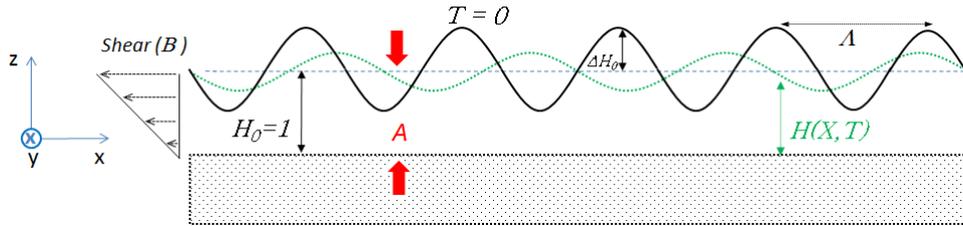


FIGURE 4.2. Schéma illustrant la configuration étudiée numériquement avec un cisaillement appliqué.

4.2.2 Valeurs réelles

De manière similaire à la discussion menée au paragraphe § 3.1.1, il convient de définir les gammes de variation des différents paramètres physiques du problème.

L'épaisseur initiale du film que l'on considère variera entre 1 et 100 nm (pour une épaisseur de 1000 nm le temps de calcul s'est avéré trop long) et l'amplitude initiale de la perturbation de l'interface cisailée aura une valeur proche de celle prédite pour la rugosité thermique (< 1 nm). Ainsi, lors de la simulation numérique, nous allons varier les amplitudes de la perturbation initiale entre 1 % et 10 % de l'épaisseur initiale h_0 .

Concernant les valeurs de la constante d'Hamaker, nous allons restreindre le domaine par rapport à celui exploré dans le chapitre précédent. En effet, la littérature suggère qu'avec l'ajout

4.2. ÉQUATION DES FILMS MINCES AVEC CISAILLEMENT

d'un terme de cisaillement, le temps de rupture va augmenter par rapport au cas statique [46, 47, 61]. La gamme de valeurs $A_H = [10^{-19} - 10^{-18} \text{ J}]$ est physiquement raisonnable (voir section 3.1.1) et est accessible en terme de temps de rupture t_R , et donc de temps de calcul machine.

Enfin, à la lumière des taux de cisaillement typiques en jeu dans l'extrudeuse, mais également dans le dispositif expérimental (platine chauffante et cisailante) utilisé et présenté dans le chapitre expérimental § 5.3.1, nous allons explorer des taux de cisaillement compris entre 10^{-1} et 10^2 s^{-1} .

Le tableau 4.1 récapitule les gammes de variation de ces différentes grandeurs et donne les gammes des paramètres adimensionnés correspondantes.

Paramètres constants			Paramètres variables				Paramètres adimensionnés	
Θ °C	γ_{PS} N/m	η_{PS} Pa.s	h_0 nm	δh_0 nm	A_H J	β s^{-1}	A	B
200	$2,7 \cdot 10^{-2}$	10^4	[1-10 ²]	[0.1-10]	[10 ⁻¹⁹ -10 ⁻¹⁸]	[10 ⁻¹ -10 ²]	[2.10 ⁻⁵ -1]	[5.10 ⁻⁵ -5]

TABLE 4.1 – Valeurs des différents paramètres caractéristiques du film mince cisailé.

4.3 Résolution numérique

4.3.1 Hypothèses de la simulation numérique

La résolution de l'équation aux dérivées partielles (4.4) nécessite de formuler un certain nombre d'hypothèses simplificatrices et de préciser les conditions aux bords et les conditions initiales.

- 1) Domaine de calcul : l'approche adoptée dans nos calculs consiste à considérer une fenêtre de simulation finie, mais suffisamment large pour estimer que les effets de bords sont négligeables. Une telle approche est complémentaire à celle proposée dans les travaux de Davis [46] ou Kalpathy [47], dans lesquels sont appliquées des conditions aux limites périodiques. De plus, elle est plus facile à implémenter numériquement. Ceci permettra également ultérieurement l'ajout d'un terme d'agitation thermique plus complexe qu'une simple perturbation sinusoïdale. Car, en présence de bruit gaussien (les dérivées en un point ne sont pas définies) il n'est pas possible d'appliquer les conditions aux limites périodiques.
- 2) Le cisaillement appliqué résulte d'une vitesse nulle (condition de non-glissement) à l'interface inférieure du film (support solide/film liquide) et d'une vitesse non nulle ($v = \beta h$) appliquée à l'interface supérieure du film (film liquide/gaz). Il s'agit d'un écoulement de type Couette-plan et le taux de cisaillement résultant est constant dans l'épaisseur du film (voir schéma 4.2).
- 3) La viscosité du film est supposée constante quel que soit le taux de cisaillement appliqué, c'est-à-dire que le comportement rhéologique du polymère est supposé newtonien.
- 4) La viscosité et la tension de surface du polymère ne subissent pas de modifications lorsque l'épaisseur du film devient très petite.

4.3.2 Méthode numérique

La démarche adoptée pour étudier la stabilité du film et résoudre l'équation des films minces avec cisaillement est similaire à celle développée dans le chapitre précédent. Elle consiste à introduire une perturbation de type sinusoïdale à l'interface film liquide/air et à suivre son évolution au cours du temps. Une différence importante toutefois réside dans le fait que l'étendue de la perturbation initiale considérée est limitée à 1.5 périodes (et non 15 comme précédemment), situées au centre de la fenêtre de calcul. Cette limitation de l'étendue de la perturbation présente l'avantage d'éviter les problèmes de bords (des problèmes de convergence du calcul apparaissent quand la perturbation atteint les bords dus aux conflits avec les conditions aux bords) et de réduire le temps de calcul. Cette démarche est de plus validée par le fait que, comme montré dans le paragraphe (§3.3.4), le temps de rupture sans cisaillement est le même avec un profil sinusoïdal contenant 1.5 et 15 périodes.

Dans toutes les simulations effectuées, la longueur d'onde de la perturbation correspond au mode le plus rapide Λ_{max} (voir tableau récapitulatif 3.3). De façon similaire à ce qui a été fait dans le chapitre sans cisaillement, la fenêtre de calcul comporte un maillage spatial et temporel qui est $\Delta X = 0.1$ et $\Delta T = 1.10^{-5}$ dans les cas où Λ_{max} est petit, et $\Delta X = 1$ et $\Delta T = 1.10^{-2}$ dans les cas où Λ_{max} est grand. Nous reprenons en outre le même critère de détection de rupture du film, qui intervient numériquement lorsque $H(X, T)$ atteint la valeur limite de $H_{min} = 0.1$.

4.3.3 Analyse de stabilité linéaire : taux d'accroissement de la perturbation

L'effet du cisaillement sur la stabilité d'un film peut être estimé, en première approche, à l'aide d'une analyse de stabilité linéaire, couramment utilisée dans les études de stabilité de film mince. Cette analyse de stabilité linéaire permet de prévoir si une perturbation infinitésimale à la surface va subir une amplification ou une atténuation, mais ne permet pas d'étudier la rupture qui sort du cadre de la linéarité. Pour cela, la résolution numérique de l'équation des films minces est nécessaire.

Le point de départ de l'analyse de stabilité linéaire est l'équation des films minces avec terme de cisaillement (4.2). En adoptant la même approche développée pour l'équation dimensionnée dans le paragraphe § 2.1.5, on peut poser que l'épaisseur adimensionnée du film H s'écrit comme une variation autour de sa valeur initiale $H = 1$, le terme perturbatif ΔH comportant une partie dépendant du temps $e^{\Gamma T}$, qui traduit l'amplification ou l'amortissement de la perturbation selon le signe de Γ , et une partie dépendant de l'espace e^{iKX} :

$$H = 1 + \Delta H \quad (4.5a)$$

$$\Delta H = \Delta H_0 e^{\Gamma T} e^{iKX} \quad (4.5b)$$

On aboutit ainsi, après substitution dans l'équation (4.2), à l'équation de dispersion suivante :

$$\Gamma + K^4 - 3AK^2 + 2BiK = 0 \quad (4.6)$$

dont la solution est :

$$\Gamma = K^2(3A - K^2) - 2BiK \quad (4.7a)$$

$$\Gamma = \Gamma_R + i\Gamma_I \quad (4.7b)$$

Il apparaît que le taux d'accroissement des perturbations solution de cette équation de dispersion est un nombre complexe, comportant une partie réelle Γ_R et une partie imaginaire Γ_I . Cela indique que la solution est composée d'ondes progressives, dont la vitesse de propagation est donnée par la partie imaginaire qui ne dépend que du cisaillement dans notre cas. La partie réelle, qui évalue la vitesse à laquelle la perturbation s'amplifie ou s'amortit, est indépendante du cisaillement. Pour cette partie réelle, on retrouve l'expression 3.15 obtenue dans le cas sans cisaillement, avec les deux valeurs de longueur d'ondes remarquables correspondant au mode le plus rapide et au mode critique (pour lequel la perturbation n'est ni amplifiée, ni amortie). Cela veut dire que sur les temps courts, qui correspondent à des déformations infinitésimales (et donc au régime de l'analyse linéaire) et pour lesquelles l'interface est encore peu déstabilisée par le gradient de pression de disjonction ($\frac{A}{H^3}$), le cisaillement n'intervient pas sur le taux d'accroissement Γ . Par contre, la perturbation va être transportée et subir un décalage dans la direction de cisaillement.

Ce décalage est mis en évidence de façon explicite lorsque l'on injecte le taux d'accroissement complexe (4.7) dans l'expression de ΔH (4.5) :

$$\Delta H = \Delta H_0 e^{(\Gamma_R + i\Gamma_I)T} e^{iKX} \quad (4.8a)$$

$$\Delta H = \Delta H_0 e^{\Gamma_R T} e^{iK(X - 2BT)} \quad (4.8b)$$

Il ressort de cette expression que la perturbation se propage dans le sens du cisaillement avec une vitesse égale à $2B$. Une autre façon de mettre cela en évidence consiste à effectuer

le changement de variable suivant sur la variable spatiale X : $X^* = X - 2BT$. La figure 4.3 montre, à gauche, l'évolution des profils libres dans le temps sans le changement de variable avec le décalage des profils dans le sens du cisaillement et, à droite, la superposition de ces profils une fois le changement de variable effectué.

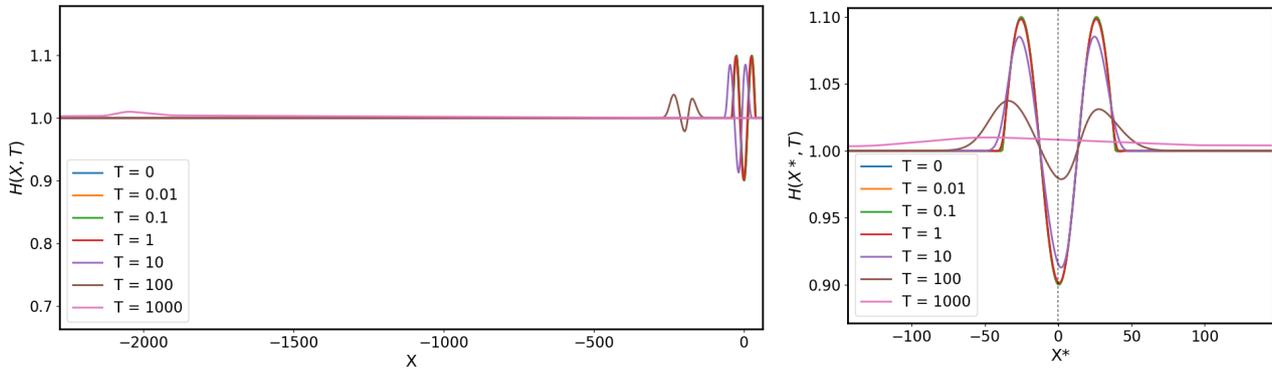


FIGURE 4.3. Courbe représentant le profil libre du film de paramètres $H_0 = 1$, $A = 0.01$ à différents temps T , sous un taux de cisaillement appliqué $B = 0.1$, sans (a) et avec (b) changement de variable spatiale.

Aux temps courts, correspondant à l'analyse de stabilité linéaire, les profils se superposent parfaitement horizontalement. Aux temps plus longs par contre, un léger décalage du positionnement du minimum central de la perturbation est observé, indiquant une brisure de symétrie induite par le cisaillement dans l'équation non-linéaire des films minces. Ce décalage est montré sur la figure 4.4 qui représente l'évolution au cours du temps de l'abscisse du minimum.

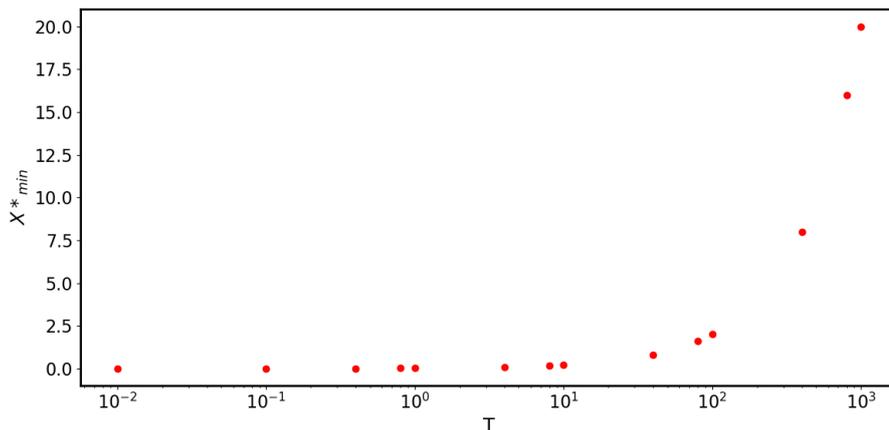


FIGURE 4.4. Courbe représentant pour un film de paramètres $H_0 = 1$, $A = 0.01$ soumis à un taux de cisaillement $B = 1$ le décalage de l'abscisse du minimum du profil libre (après le changement de variable linéaire $X^* = X - 2BT$) en fonction du temps T

4.4 Résultats

4.4.1 Observation de l'effet du cisaillement à l'aide du diagramme spatio-temporel (DST)

Une façon intéressante de représenter l'évolution d'une perturbation de l'interface sous l'effet d'un cisaillement, à la fois spatialement (le long de la fenêtre de calcul) mais aussi temporellement, est celle du diagramme spatio-temporel (DST). Cette représentation permet d'avoir une vision globale, moyennant un jeu de couleur judicieusement ajusté, de l'évolution du profil libre $H(X, T)$ dans l'espace et le temps. Chaque diagramme est un empilement de lignes horizontales qui représentent les profils libres à un certain instant T . Typiquement, dans les DSTs que nous montrerons dans la suite, entre 500 et 1000 profils sont empilés.

La figure (4.5) montre l'évolution du profil au cours du temps d'une perturbation à l'interface jusqu'à la rupture d'un film mince ($A = 10^{-2}$, $H = 1$) sans cisaillement (superposition de profils en haut et DST en bas). On observe que le profil central se creuse jusqu'à atteindre la rupture au bout d'un temps $T_R = 4.8.10^3$.

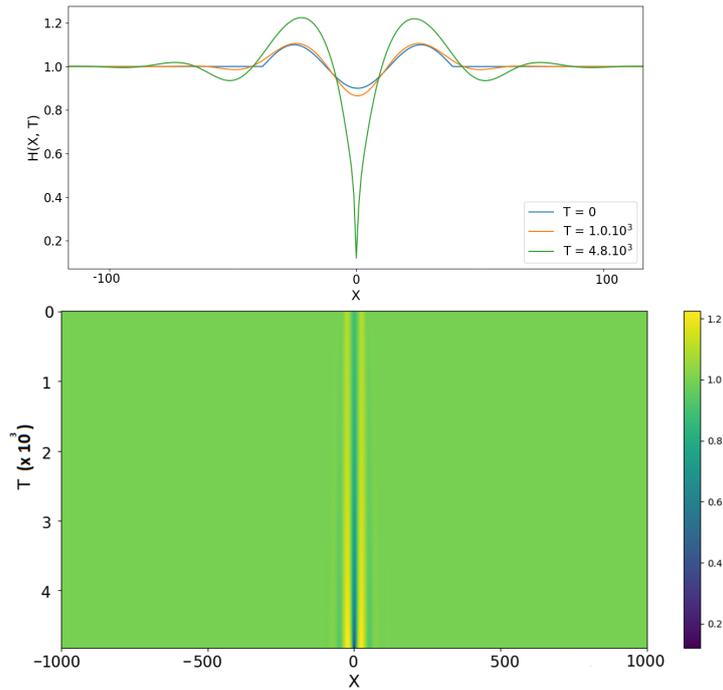


FIGURE 4.5. Évolution au cours du temps d'une perturbation à la surface d'un film mince de paramètres $A = 0.01$, $H = 1$ sans cisaillement.

On applique maintenant au film mince précédent un cisaillement d'intensité variable. La figure (4.6) représente les évolutions des profils au cours du temps et les DST pour deux valeurs de taux de cisaillement : $B = 0.01$ et 0.1 .

Cette figure met en évidence deux comportements différents en fonction de la valeur du taux de cisaillement. Pour un taux de cisaillement adimensionné égal à 0.01 (à gauche), il apparaît clairement que la rupture du film est toujours présente. Néanmoins, celle-ci est décalée dans la direction du cisaillement (ici vers la gauche) mais aussi dans le temps (la rupture a lieu alors pour un $T_R = 1.39.10^6$). On constate très tôt l'effet déstabilisateur des forces de van der Waals. On observe également que si, pour des temps courts, le profil de la perturbation est symétrique,

cette symétrie est progressivement brisée sous l'action du cisaillement. Cette asymétrie, qui se traduit sur le DST par l'élargissement du pic de gauche (bande jaune à gauche du creux bleu foncé), c'est-à-dire du côté où la matière est transportée par le cisaillement, sera étudiée de façon plus systématique et quantitative dans le paragraphe suivant.

Lorsque le taux de cisaillement est plus élevé (figures de droite), on observe l'atténuation progressive de la perturbation initiale, *i.e.* l'établissement d'une onde progressive amortie. Cet amortissement se lit graphiquement par le fait que les couleurs du DST deviennent de plus en plus pâles et disparaissent progressivement.

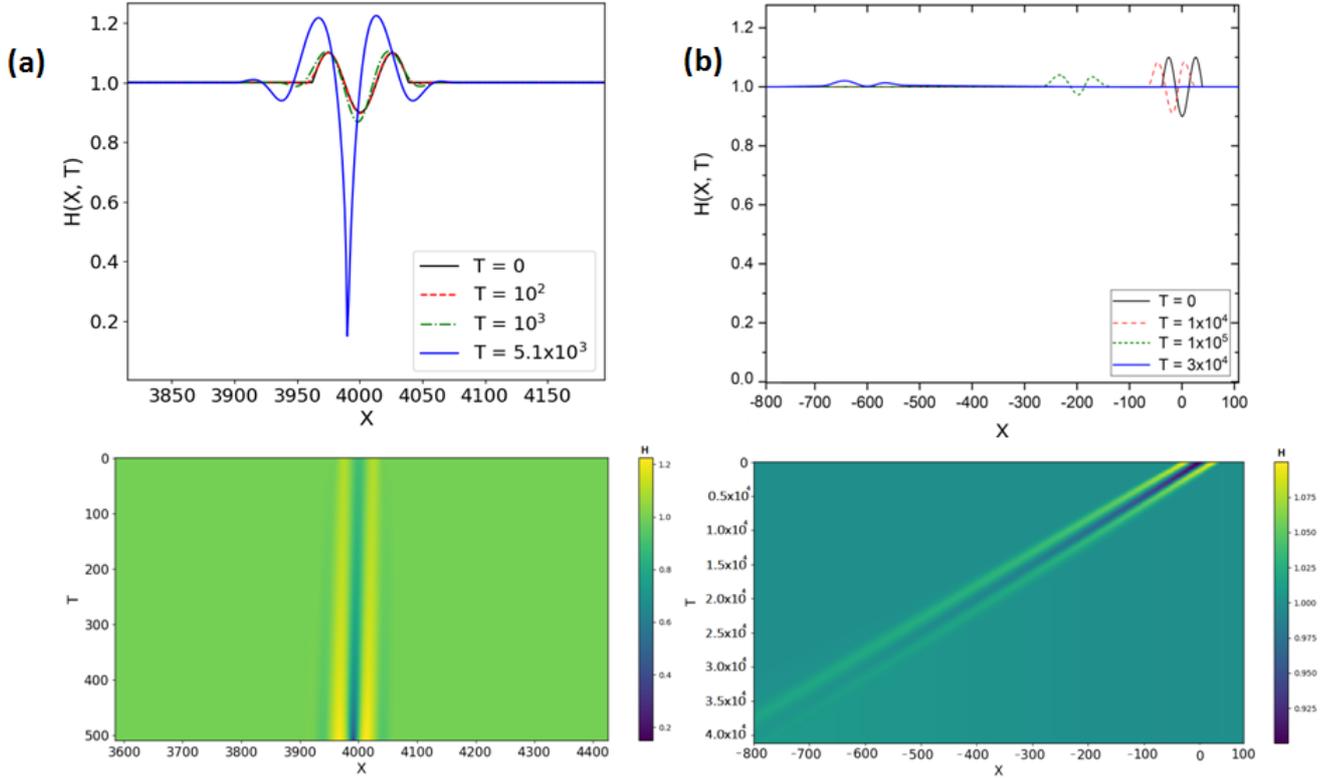


FIGURE 4.6. Étude du comportement du film mince sous 2 régimes de cisaillement. **(a)** Résultats numériques de profil libre et de DST de film mince de paramètre $A = 10^{-2}$, $H = 1$ soumis à un faible taux de cisaillement $B = 1.01 \cdot 10^{-2}$. **(b)** Résultats numériques de profil libre et de DST de film mince de paramètre $A = 10^{-2}$, $H = 1$ soumis à un haut taux de cisaillement $B = 10^{-1}$.

Dans le cas d'un fort taux de cisaillement, il semble donc que l'effet déstabilisateur des forces de van der Waals soit neutralisé par le transport et les écoulements générés par le cisaillement. L'équation 4.4 des films minces adimensionnée contient deux variables, dépendant toutes deux de l'épaisseur du film h_0 : la constante d'Hamaker A et le cisaillement B adimensionnés. Sa résolution nous a permis de faire une étude paramétrique en balayant les différentes valeurs de A et B . Par rapport aux gammes de valeurs de ces deux paramètres présentées dans le tableau 4.1, seules les valeurs faibles de A (inférieures à 10^{-3}) n'ont pas pu être explorées, ces cas nécessitant une discrétisation spatiale trop fine et donc des temps de calcul trop longs. Pour $A = 10^{-4}$ par exemple, le nombre de pas de temps nécessaire au calcul est de l'ordre du milliard.

Nous montrons sur la figure 4.7 l'évolution des profils ainsi que les diagrammes spatio-temporels associés, pour différentes valeurs du couple (A, B) et différentes amplitudes de la perturbation initiale (1 et 10 %).

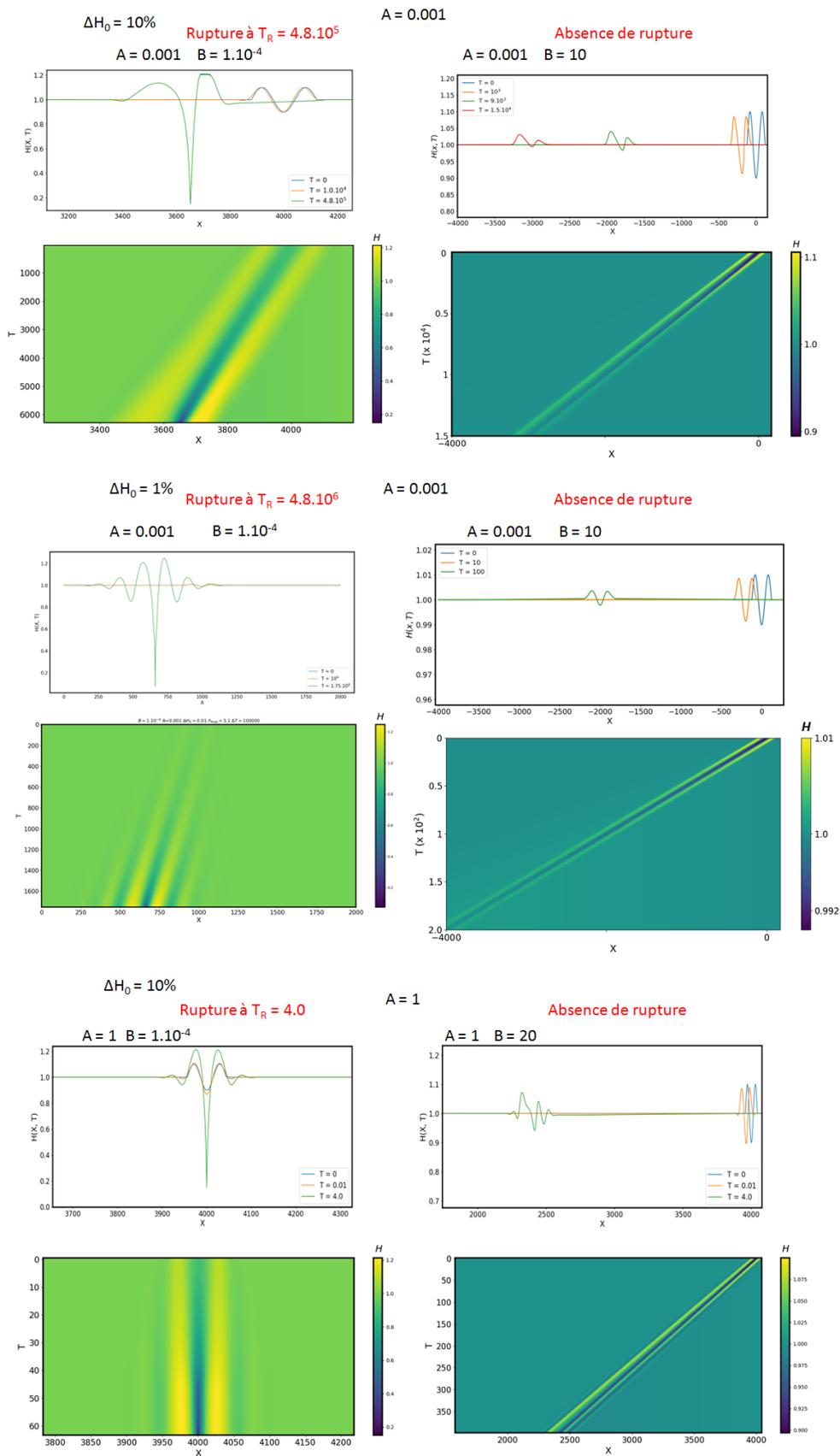


FIGURE 4.7. Évolution des profils et DSTs pour différentes valeurs du couple (A, B) et différentes amplitudes de la perturbation initiale (ΔH_0) .

4.4.2 Analyse quantitative de l'onde progressive

La représentation sous forme de diagrammes spatio-temporels permet d'embrasser d'un coup d'œil l'ensemble de la dynamique de l'instabilité en suivant l'évolution temporelle et spatiale de la hauteur du film $H(X, T)$. Après en avoir fourni une première analyse qualitative, nous proposons ici quelques grandeurs et paramètres permettant une analyse plus quantitative de ces DSTs, dans le souci de mieux mettre en avant l'effet du cisaillement.

Vitesse de propagation de l'onde progressive

On constate par une lecture verticale des DSTs 4.7 et 4.6 que la perturbation initiale semble se décaler le long de l'interface avec une vitesse constante. Cette vitesse est donnée par la pente de la droite continue formée par le trait bleu foncé entre les deux traits plus épais jaunes dans la figure précédente, correspondant au minimum du profil libre.

Une façon simple d'estimer cette vitesse v de propagation consiste donc à tracer l'évolution de l'abscisse de ce point minimum en fonction du temps. Cette évolution est tracée, pour différentes valeurs du taux de cisaillement adimensionné et dans le cas d'un film mince de paramètres $A = 0.001$, $H_0 = 1$, sur la courbe gauche de la figure 4.8. On y retrouve le fait que l'abscisse de ce point varie linéairement au cours du temps et que, pour chaque valeur de B , la valeur de la pente des droites est égale à $2B$.

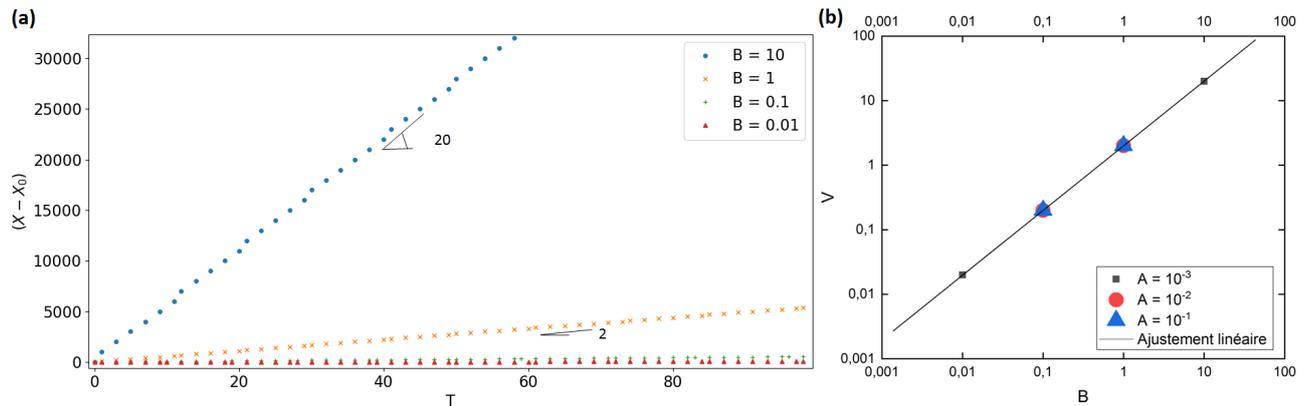


FIGURE 4.8. (a) Courbes représentant l'évolution au cours du temps de la position du minimum pour différentes valeurs du taux de cisaillement B . (b) Courbe représentant la variation de la vitesse de l'onde progressive v en fonction du taux de cisaillement B . La droite représente l'ajustement linéaire de pente 1.

Sur la figure 4.8 (b), on peut voir que la relation $V = 2B$ est systématiquement valable quelle que soit la valeur de A .

Asymétrie du profil libre sous cisaillement

La figure 4.9 représente quelques profils d'interface $H(X, T)$ pour deux valeurs du taux de cisaillement ($B = 0.01$ et $B = 0.1$) pour un film de paramètres $A = 0.01$ et $H = 1$. Dans les deux cas de figure et quelle que soit l'évolution observée de la perturbation initiale (rupture du film ou suppression de la rupture), on constate l'apparition d'une asymétrie du profil sous l'effet du cisaillement (la perturbation initiale présentant une symétrie sinusoïdale).

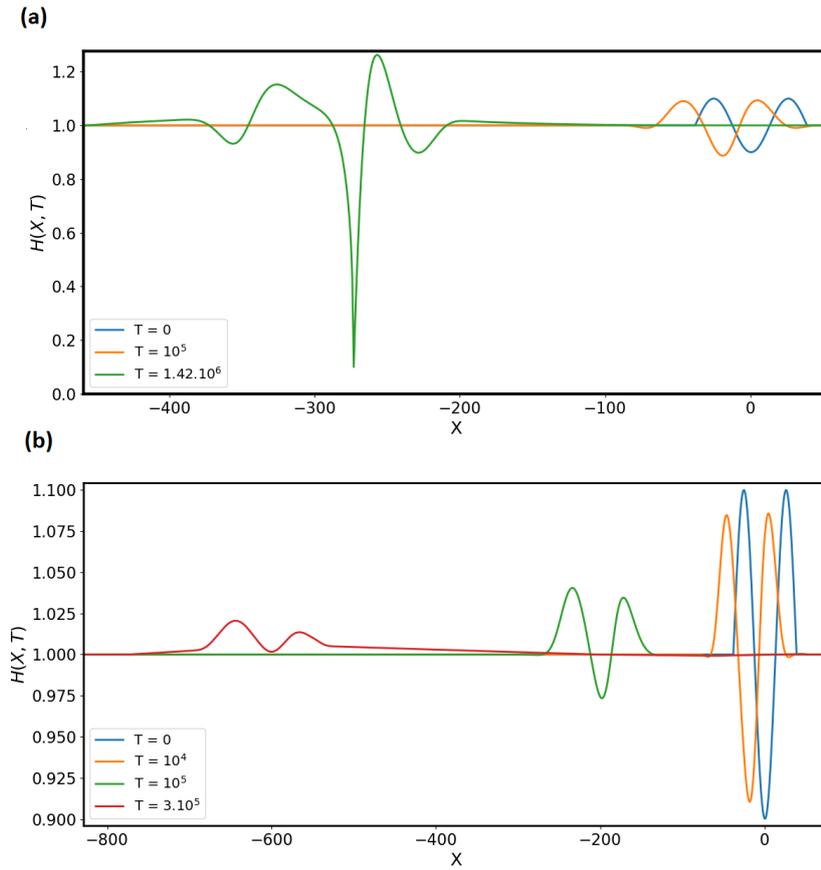


FIGURE 4.9. Courbes représentant l'évolution du profil libre d'un film mince ($A = 0.01$) sous cisaillements $B = 0.011$ (a) et $B = 0.1$ (b).

Il peut alors être intéressant de chercher à quantifier cette asymétrie, en définissant un taux d'asymétrie, noté α , de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{A_g - A_d}{A_g + A_d} \quad (4.9)$$

où A_g (A_d) représente l'aire sous la courbe à gauche (à droite) de l'axe de symétrie de la perturbation, qui a pour abscisse d'origine le minimum de la perturbation à chaque pas de temps, comme l'illustre la figure 4.10.

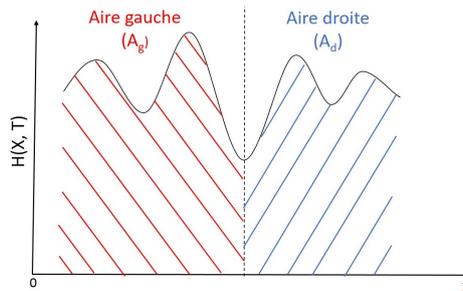


FIGURE 4.10. Schéma représentant la méthode de calcul du taux d'asymétrie α .

La figure 4.11 représente l'évolution du taux d'asymétrie α en fonction du temps T pour différentes valeurs du taux de cisaillement et deux valeurs de A (10^{-3} et 10^{-2}). Sans cisaillement, on trouve un taux d'asymétrie nul qui traduit le fait que le profil reste bien symétrique. Lorsqu'on applique un cisaillement, le taux d'asymétrie arrive à discriminer les deux régimes (rupture ou suppression de la rupture). En effet, quand la rupture est supprimée, le taux d'asymétrie augmente plus rapidement et de façon plus importante que dans le cas où le film rompt. Par exemple, dans le cas où $A = 10^{-3}$ (cas de la figure 4.11 (a)), le film rompt uniquement pour la valeur $B = 10^{-4}$, la rupture étant supprimée pour toutes les autres valeurs de B . Pour $A = 10^{-2}$, les valeurs de B inférieures ou égales à 10^{-3} conduisent à une rupture et donc à une augmentation du taux d'asymétrie tardive et très faible.

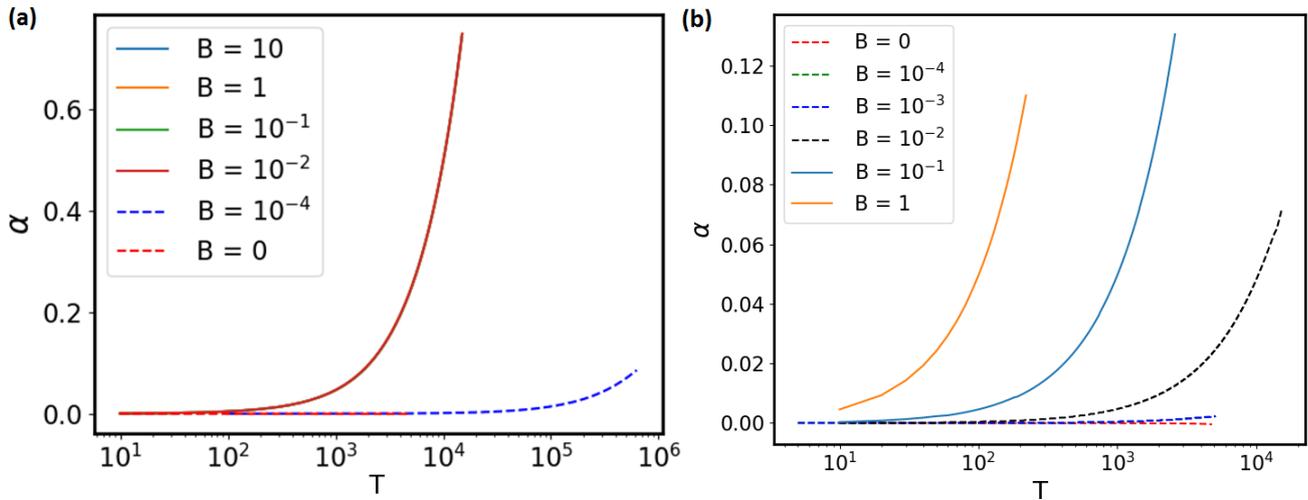


FIGURE 4.11. Courbes représentant l'évolution au cours du temps du taux d'asymétrie α d'un profil libre soumis à différents taux de cisaillement B pour $A = 10^{-3}$ (a), $A = 10^{-2}$ (b).

Amortissement de la perturbation initiale

Nous avons vu que lorsque l'intensité du cisaillement était suffisamment élevée, la perturbation initiale était amortie et la rupture du film supprimée. Cet amortissement au cours du temps du maximum de l'amplitude, noté D , peut être suivi au cours du temps en suivant le maximum du profil. La figure 4.12 montre l'évolution du maximum, dont la valeur initiale est dans ce cas 1.1 (amplitude initiale de la perturbation égale à 10% de la hauteur initiale), pour différentes valeurs de B et deux valeurs de A : $A = 0.001$ (a) et $A = 0.01$ (b). Dans le cas où la rupture est supprimée, le maximum tend vers la valeur de 1. Le maximum tend vers 1 d'autant plus rapidement que le cisaillement est fort. Lorsque la rupture subsiste, le maximum se met à augmenter rapidement vers des valeurs élevées. On peut conclure de ces deux figures que la façon dont évolue le maximum du profil est un bon moyen de discriminer les deux régimes (rupture et suppression de la rupture). Sur la figure 4.12 (b), le cas d'une valeur de B égale à 10^{-2} conduit à une variation chaotique de l'amortissement, caractéristique de la zone frontière entre les deux régimes, qui sera discutée plus loin (voir section 4.4.4).

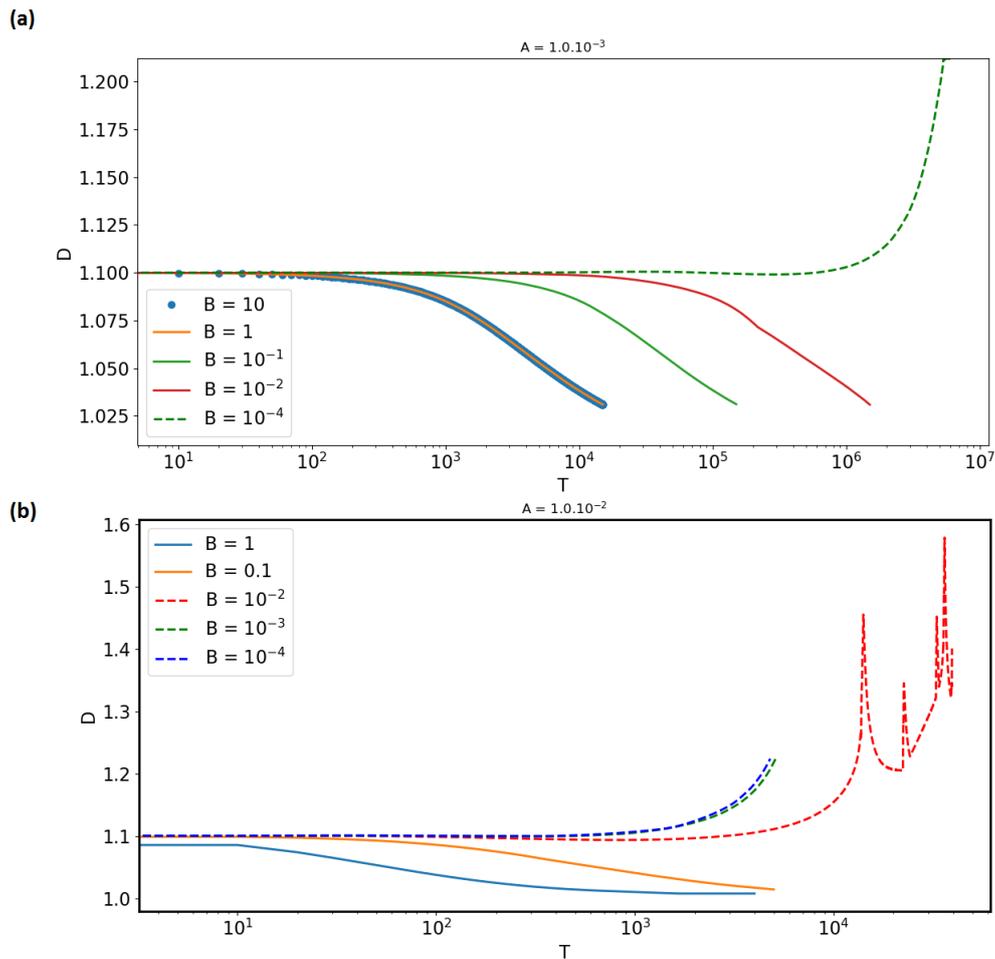


FIGURE 4.12. Courbes représentant l'évolution au cours du temps de l'amortissement de l'amplitude du profil libre soumis à différents taux de cisaillement B pour $A = 0.001$ (a) et $A = 0.01$ (b). Les cas où une rupture est observée sont tracés en traits pointillés.

4.4.3 Augmentation du temps de rupture avec le cisaillement

Le cisaillement a pour effet principal de retarder la rupture d'un film mince, voire éventuellement de supprimer cette rupture. Cet effet est clairement mis en évidence sur la figure 4.13 qui représente le temps de rupture en fonction du taux de cisaillement. Cette figure montre l'augmentation d'abord progressive puis brutale du temps de rupture avec le taux de cisaillement. Elle suggère l'existence d'une valeur critique du taux de cisaillement au-dessus de laquelle la rupture n'a plus lieu.

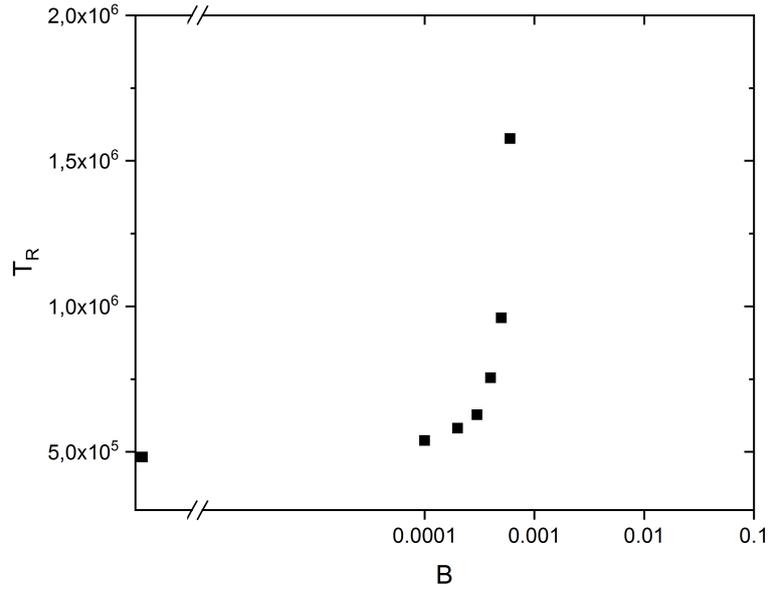


FIGURE 4.13. Courbe représentant la variation du temps de rupture T_R du profil libre $H(X, T)$ pour un film de paramètres $H_0 = 1$, $A = 0.001$ en fonction du taux de cisaillement B .

Cette transition entre des conditions de cisaillement qui conduisent à la rupture et d'autres qui suppriment la rupture se voit clairement sur les courbes qui suivent au cours du temps les extrema de la perturbation (hauteurs maximales H_{max} et minimales H_{min}). Nous avons pu voir sur la figure 4.12 que suivre au cours du temps le maximum de la perturbation permettait de discriminer les régimes. Il en est de même lorsque l'on s'intéresse à l'évolution de la valeur minimale (figure 4.14). Pour les cas où la rupture est supprimée, le minimum, dont la valeur initiale est 0.9, tend vers 1, et ce d'autant plus rapidement que le taux de cisaillement est élevé. La valeur de ce minimum tend vers 0 pour le cas où la rupture est maintenue.

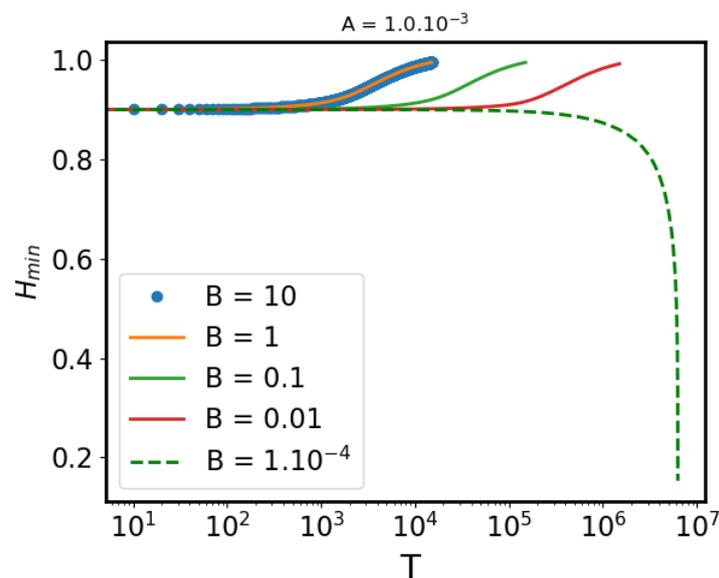


FIGURE 4.14. Courbe représentant la variation au cours du temps du minimum H_{min} du profil libre soumis à différents taux de cisaillement B pour $A = 0.001$. Le cas où une rupture est observée est présenté en traits pointillés.

Physiquement, ce retard de la rupture avec le cisaillement peut s'expliquer par le fait que la partie supérieure du film se déplace plus rapidement que l'inférieure. Dès qu'un creux se forme au sein du film et qu'on se rapproche de la rupture, ce creux est comblé par de la matière qui s'écoule et la perturbation est ainsi atténuée. De plus, la partie supérieure du fluide qui se trouve dans le creux (à des hauteurs faibles et proches de la hauteur de rupture, se retrouve déplacée vers les hauteurs supérieures, retardant voire supprimant la rupture du film.

4.4.4 Passage d'un régime de rupture du film vers un régime sans rupture

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence l'existence de deux régimes différents selon l'intensité du cisaillement appliqué à un film mince. Pour des conditions conduisant à une rupture du film, le cisaillement aura pour effet d'abord de retarder la rupture, puis, si son intensité est augmentée, de supprimer la rupture. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la transition entre ces deux comportements et essayons d'évaluer la valeur critique du taux de cisaillement caractérisant la transition entre ces deux régimes. Plusieurs approches sont ici proposées pour évaluer cette valeur critique de cisaillement.

a) Détermination du taux de cisaillement critique par une méthode graphique

La première approche pour évaluer la valeur critique du taux de cisaillement au-delà de laquelle la rupture est supprimée consiste en une lecture graphique des courbes qui représentent la variation du temps de rupture T_R en fonction de B . La figure 4.15 montre l'évolution du temps de rupture en fonction du taux de cisaillement pour différentes valeurs de la constante d'Hamaker adimensionnée. Toutes les courbes montrent une augmentation du temps de rupture identique, avec la présence d'une asymptote dont il est possible d'évaluer la position, ce qui constitue une première approximation du taux de cisaillement critique.

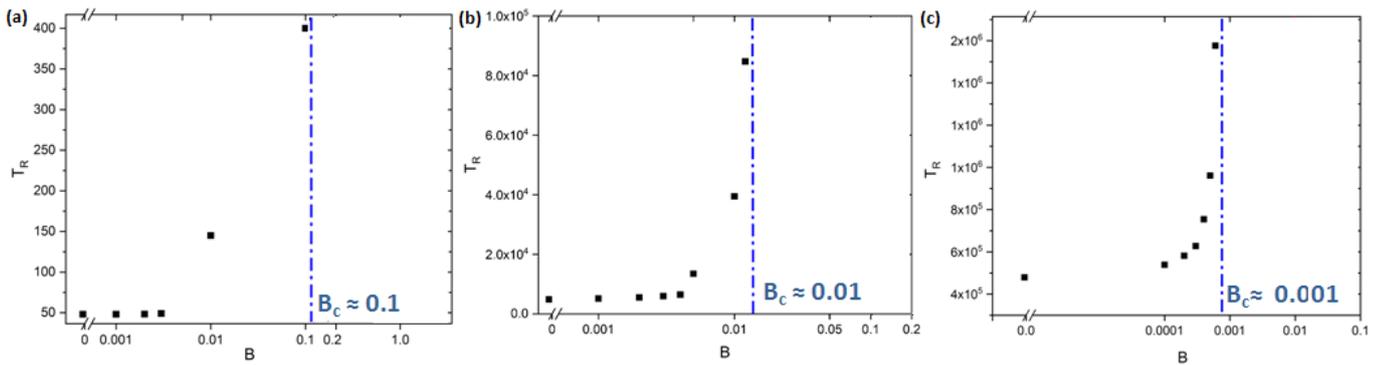


FIGURE 4.15. Évolution du temps de rupture T_R en fonction du taux de cisaillement B pour différentes valeurs de A : $A = 0.1$ (a), $A = 0.01$ (b), $A = 0.001$ (c). L'augmentation du temps de rupture suggère l'existence d'un taux de cisaillement critique approché par l'asymptote verticale (en pointillés bleus)

Si l'on regarde par exemple le cas de la figure 4.15 (a), on peut utiliser les changements de variable définis précédemment pour remonter à un temps de rupture dimensionné pour un film d'épaisseur 100 nm avec une constante de Hamaker 5.10^{-18} J. Ce temps de rupture t_R est de l'ordre de 0.5 s en l'absence de cisaillement, mais peut atteindre des valeurs dix fois plus grande lorsqu'un cisaillement de 20 s^{-1} .

b) Détermination du taux de cisaillement critique par une approche loi d'échelle

Une deuxième façon d'estimer une valeur de taux de cisaillement critique β_c consiste à comparer l'importance des termes dans l'équation des films minces avec cisaillement (4.4), dont il est possible de séparer les différents termes d'intérêt de la façon suivante :

$$\partial_T H + \underbrace{\partial_X (H^3 \partial_X^3 H)}_{(1)} + \partial_X \left(\underbrace{3A \frac{\partial_X H}{H}}_{(2)} - \underbrace{BH^2}_{(3)} \right) = 0 \quad (4.10)$$

Où le terme (1) représente la pression de Laplace, et les termes (2) et (3) sont ceux de la pression de disjonction et de cisaillement en compétition. La différence entre ces deux termes est nulle si et seulement si on a :

$$3A \frac{\partial_X H}{H} - BH^2 = 0 \quad (4.11a)$$

$$B = B_0 = 3A \frac{\partial_X H}{H^3} \quad (4.11b)$$

Au premier ordre du développement, on utilise l'expression $H(X, T) = 1 + \Delta H_0 \sin(KX)$. En écrivant que $\partial_X H = \Delta H_0 K \cos(KX) \approx \Delta H_0 K$, on obtient :

$$B_0 \approx \frac{6\pi A \Delta H_0}{\Lambda} \quad (4.12)$$

On peut alors écrire, suivant un critère arbitraire mais classique, que le terme de cisaillement devient dominant par rapport aux forces de van der Waals lorsqu'il atteint au moins dix fois la valeur de B_0 . On en déduit dès lors l'expression du taux de cisaillement critique découlant de ce calcul de type loi d'échelle :

$$B_{c \text{ scaling}} = 10 B_0 \approx 10 \frac{6\pi A \Delta H_0}{\Lambda} \quad (4.13)$$

En revenant à des variables dimensionnées, le β critique s'écrit :

$$\beta_{c \text{ scaling}} \approx 10 \frac{2A_H \delta h_0}{3\eta \lambda h_0^3} \approx \frac{1}{3} \frac{A_H^{3/2}}{\eta h_0^4 \gamma^{1/2}} \left(\frac{\delta h_0}{h_0} \right) \quad (4.14)$$

Le tableau (4.2) rassemble les valeurs estimées de $\beta_{c \text{ scaling}}$ pour différents jeux de paramètres (h_0 , A_H , et $\frac{\delta h_0}{h_0}$). On observe les mêmes tendances pour les deux rapports $\frac{\delta h_0}{h_0}$ (0.1 et 0.01). Ainsi, plus le film est fin (les valeurs d'épaisseur h_0 variant de 1 nm à 100 nm) et plus le taux de cisaillement critique qu'il faut appliquer devient important. Cela est dû au fait que plus le film est mince, plus les forces de van der Waals sont fortes, nécessitant par conséquent un taux

de cisaillement plus grand pour les contrecarrer. De même, à épaisseur égale, une constante d'Hamaker plus grande conduit à une valeur de cisaillement critique plus élevée.

On constate que les valeurs de taux de cisaillement critique obtenues par cette méthode sont du même ordre de grandeur (légèrement inférieures) que celles estimées par la méthode graphique.

Paramètres dimensionnés						Paramètres adimensionnés		
η	γ	$\delta h_0/h_0$	h_0	A_H	$\beta_c \text{ scaling}$	A	Λ	$B_c \text{ scaling}$
Pa.s	N.m ⁻¹		m	J	s ⁻¹			
10 ⁴	0.027	0.1	10 ⁻⁹	5.22.10 ⁻¹⁹	6.8.10 ³	1	5.1	3.7
			10 ⁻⁸	5.22.10 ⁻¹⁹	6.8.10 ⁻¹	10 ⁻²	51	3.7.10 ⁻³
			10 ⁻⁸	5.22.10 ⁻¹⁸	21	10 ⁻¹	16.2	1.1.10 ⁻¹
			10 ⁻⁷	5.22.10 ⁻¹⁸	2.1.10 ⁻³	10 ⁻³	162	1.1.10 ⁻⁴
10 ⁴	0.027	0.01	10 ⁻⁹	5.22.10 ⁻¹⁹	680	1	5.1	3.7.10 ⁻¹
			10 ⁻⁸	5.22.10 ⁻¹⁹	6.8.10 ⁻²	10 ⁻¹	16.2	1.1.10 ⁻²
			10 ⁻⁸	5.22.10 ⁻¹⁸	2.1	10 ⁻²	51	3.7.10 ⁻⁴
			10 ⁻⁷	5.22.10 ⁻¹⁸	2.1.10 ⁻⁴	10 ⁻³	162	1.1.10 ⁻⁵

TABLE 4.2 – Valeurs du taux de cisaillement critique estimées par un calcul d'ordre de grandeur. Les valeurs de $\beta_c \text{ scaling}$ ($B_c \text{ scaling}$) découlent de l'équation 4.14 (4.13)

c) Détermination du taux de cisaillement critique par la méthode de Davis

Une troisième façon d'étudier la transition entre des cisaillements qui conduisent à la rupture du film et ceux qui suppriment cette rupture est inspirée des travaux de Davis *et al.* [46]. Dans ces travaux, les auteurs montrent que le temps de rupture est proportionnel à $(\beta_c - \beta)^{-1/2}$. L'idée est donc de tracer la variation du temps de rupture t_R (ici on se placera directement dans des unités dimensionnées) en fonction de $(\beta_c - \beta)^{-1/2}$ et de trouver la valeur de β_c qui conduise à une dépendance linéaire. Les différentes courbes de la figure (4.16) montrent qu'il est ainsi possible de déterminer avec précision une valeur de β_c pour chaque valeur de A. Le tableau 4.3 rassemble les valeurs déterminées selon cette méthode.

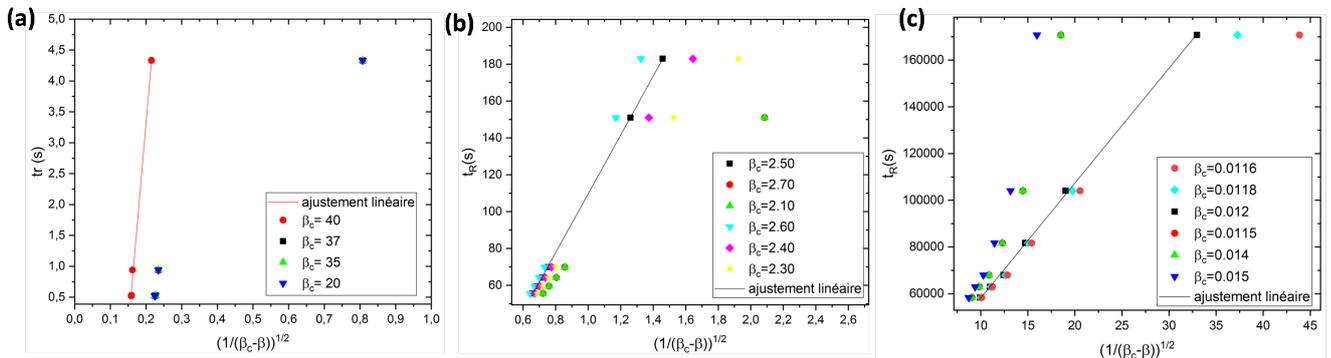


FIGURE 4.16. Courbes représentant le temps de rupture réel t_R en fonction de $1/(\beta_c - \beta)^{1/2}$ pour différentes valeurs de β_c et différentes valeurs de A : A = 0.1 (a), A = 0.01 (b) et A = 0.001 (c). Pour chaque valeur de A, il est possible de trouver une valeur de β_c conduisant à une dépendance linéaire.

Paramètres dimensionnés					Paramètres adimensionnés		
η	$\delta h_0/h_0$	h_0	A_H	β_c <i>Davis</i>	A	Λ	B_c <i>Davis</i>
Pa.s		m	J	s^{-1}			
10^4	0.1	10^{-9}	$5.22 \cdot 10^{-19}$	$3 \cdot 10^4$	1	5.1	16.7
		10^{-8}	$5.22 \cdot 10^{-19}$	2.5	10^{-2}	51	$1.4 \cdot 10^{-2}$
		10^{-8}	$5.22 \cdot 10^{-18}$	40	10^{-1}	16.1	$2.2 \cdot 10^{-1}$
		10^{-7}	$5.22 \cdot 10^{-18}$	0.012	10^{-3}	161	$6.7 \cdot 10^{-4}$
10^4	0.01	10^{-8}	$5.22 \cdot 10^{-19}$	4	10^{-1}	16.1	0.02
		10^{-8}	$5.22 \cdot 10^{-18}$	20	10^{-2}	51	0.11
		10^{-7}	$5.22 \cdot 10^{-18}$	0.008	10^{-3}	161	$4 \cdot 10^{-4}$

TABLE 4.3 – Valeurs du taux de cisaillement critique estimées par la méthode de Davis.

d) Frontière entre les deux régimes

Le tableau 4.4 synthétise et compare les différentes valeurs de taux de cisaillement critiques obtenues à l'aide des trois méthodes précédentes pour différents cas à 10 % de déformation initiale.

Taux de cisaillement									
A	H_0	B_c <i>asymptote</i>	B_c <i>scaling</i>	B_c <i>Davis</i>	A_H	h_0	β_c <i>asymptote</i>	β_c <i>scaling</i>	β_c <i>Davis</i>
					J	m	s^{-1}		
0.1	1	0.1	0.11	0.22	$5.2 \cdot 10^{-18}$	10	20	21	40
0.01	1	0.01	0.0037	0.014	$5.2 \cdot 10^{-19}$	10	2	0.7	2.5
0.001	1	0.001	0.00011	0.00067	$5.2 \cdot 10^{-18}$	100	0.02	0.0021	0.012

TABLE 4.4 – Tableau rassemblant les différentes valeurs du taux de cisaillement critique obtenues à l'aide des trois méthodes : valeurs adimensionnées (à gauche) et valeurs dimensionnées correspondantes (à droite).

On peut constater que l'accord entre les trois méthodes est globalement satisfaisant et que le B_c est toujours proche de A .

On observe néanmoins de légères différences entre les valeurs des taux de cisaillement critiques d'une méthode à l'autre, qui semblent augmenter lorsque A diminue (donc lorsque l'épaisseur du film augmente ou que la constante d'Hamaker diminue). Par delà les différences inhérentes aux degrés d'arbitraire des méthodes utilisées pour déterminer ces valeurs critiques, cela suggère le fait que le passage d'un régime à l'autre (rupture retardée et rupture supprimée) se fait plutôt sur une plage réduite de valeurs de cisaillement au voisinage de ces différentes valeurs critiques déterminées.

Dans cette partie, nous nous intéressons donc à la zone frontière entre les deux régimes, en imposant un taux de cisaillement proche des valeurs critiques obtenues et en observant l'évolution des différentes grandeurs auxquelles nous nous sommes intéressées précédemment.

Ainsi, pour une valeur de $A = 0.01$, on a vu que les différentes approches ont conduit à une valeur du taux de cisaillement critique adimensionné comprise entre $3.7 \cdot 10^{-3}$ et $1.4 \cdot 10^{-2}$. En appliquant, un taux de cisaillement adimensionné $B = 0.01$, on obtient une évolution de l'interface telle que montrée sur la figure 4.17 (a) : l'interface est beaucoup plus déformée que par exemple celle montrée à la figure 4.9 mais la rupture est observée. Avec un taux de cisaillement légèrement plus haut, $B = 0.018$ 4.17 (b), une interface très chaotique est également observée, avec des variations importantes des extrema d'amplitude, mais sans jamais atteindre, du moins dans la fenêtre de la simulation, l'épaisseur critique fixée par notre critère de rupture qui est de 10 % de l'épaisseur initiale, ni l'atténuation totale de l'onde.

Dans cette plage de valeurs de B , les termes de pression de disjonction et de cisaillement étant du même ordre de grandeur, aucun des deux termes n'arrive à imposer son régime, ce qui suggère une plage de transition avec une forte dépendance dans le spectre spatial précis du profil. Quand la perturbation initiale sera ultérieurement d'origine thermique (*i.e.* bruit blanc contenant toutes les fréquences) et non plus harmonique, cette plage de transition devra être reconsidérée finement.

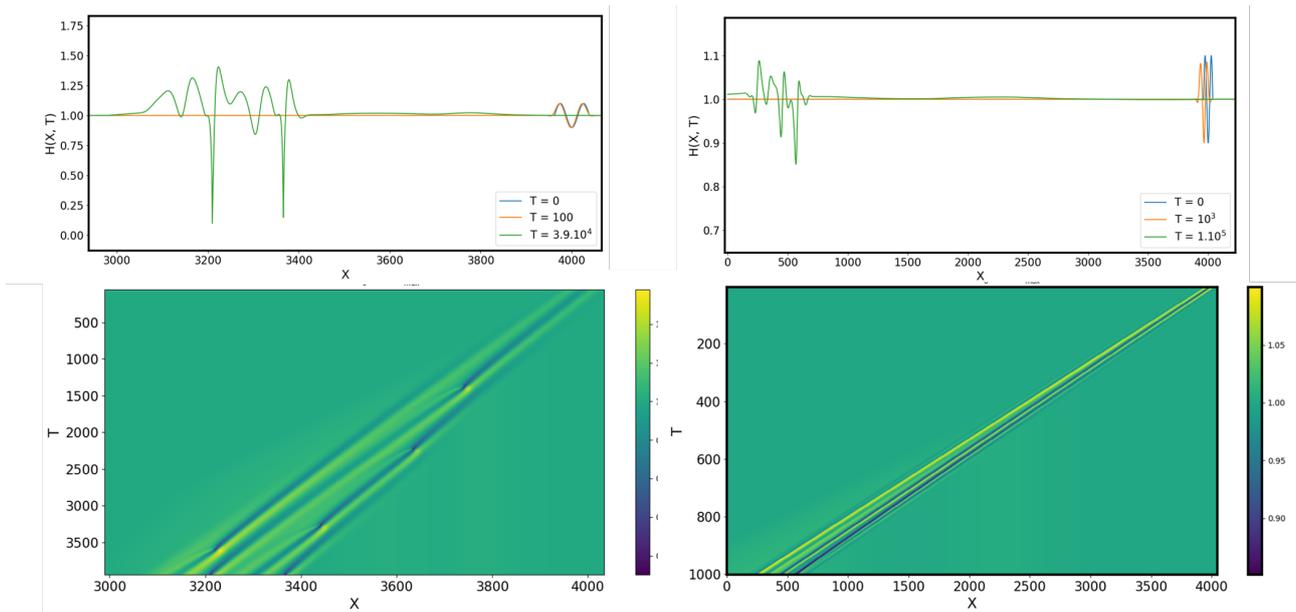


FIGURE 4.17. Courbes du profil libre du film mince $H(X, T)$ à différents laps de temps T , sous un taux de cisaillement $B = 0.01$ (a) et $B = 0.018$ (b) pour une constante d'Hamaker $A = 0.01$.

Ce caractère chaotique se retrouve dans la figure 4.18, qui montre l'évolution de l'amplitude maximale au cours du temps (amortissement). Ainsi pour un film de paramètres $H = 1$, $A = 0.01$ soumis à des taux de cisaillement proches, respectivement $B = 0.018, 0.019$, et $2.0 \cdot 10^{-2}$, on constate après une décroissance rapide dans tous les cas de l'amplitude de la perturbation initiale sinusoïdale sur les temps initiaux, une stagnation voire une remontée des valeurs de l'amortissement.

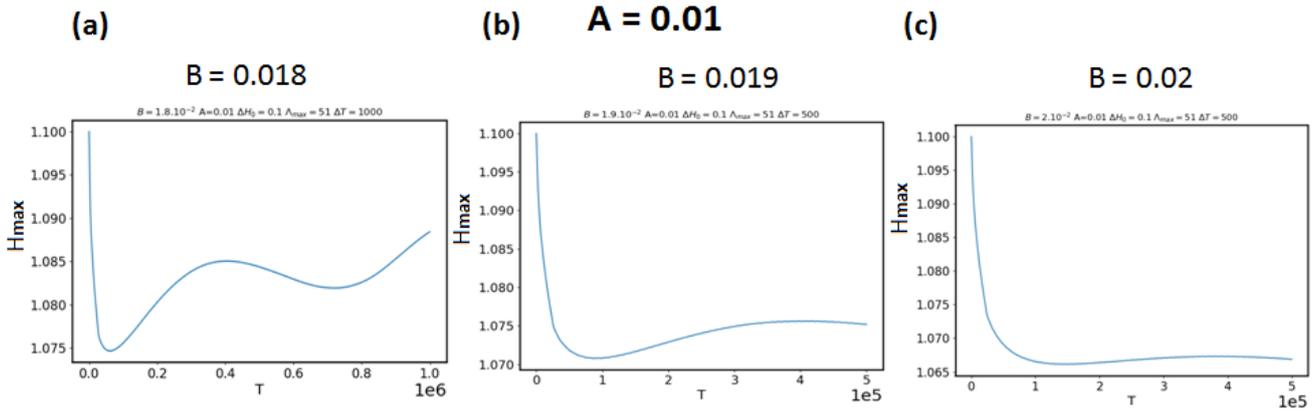


FIGURE 4.18. Évolution de l'amplitude en fonction du temps pour des valeurs de taux de cisaillement $B = 1.8 \cdot 10^{-2}, 1.9 \cdot 10^{-2}, 2.1 \cdot 10^{-2}$ qui constituent une zone transitoire

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la rupture d'un film mince polymère soumis à un cisaillement d'intensité β . Il a été montré que le cisaillement avait pour premier effet de transporter une perturbation à la surface du film dans le sens du cisaillement, avec une vitesse de propagation $v = 2\beta$. D'autre part, le cisaillement entraîne une rupture de la symétrie initiale de la perturbation, la matière étant plus entraînée du côté qui correspond au sens du cisaillement.

L'effet principal du cisaillement est son impact sur la rupture du film, qui est retardée voire supprimée lorsque le cisaillement est suffisamment élevé et devient dominant devant les forces de van der Waals. Nous avons ainsi mis en évidence l'existence de deux régimes différents : aux faibles taux de cisaillement, le temps de rupture augmente (de façon non linéaire) lorsque le taux de cisaillement augmente. Au-delà d'une certaine valeur critique de cisaillement, la rupture est supprimée et la perturbation initiale atténuée par le cisaillement.

Nous avons de plus suggéré l'existence d'une zone frontière entre ces deux régimes dans laquelle la perturbation connaît des amplifications et atténuations successives et chaotiques, sans toutefois rompre ou être totalement atténuée (dans des échelles de temps et de calcul raisonnables). La figure 4.19 résume graphiquement, pour un cas ($A = 0.01$), l'ensemble des valeurs de taux de cisaillement critiques et montre la zone frontière.

La résolution numérique de l'équation des films minces réalisée dans ce chapitre a également permis de conclure que pour empêcher la rupture d'un film mince, il faut lui appliquer un cisaillement d'intensité B au moins supérieure à $10A$.

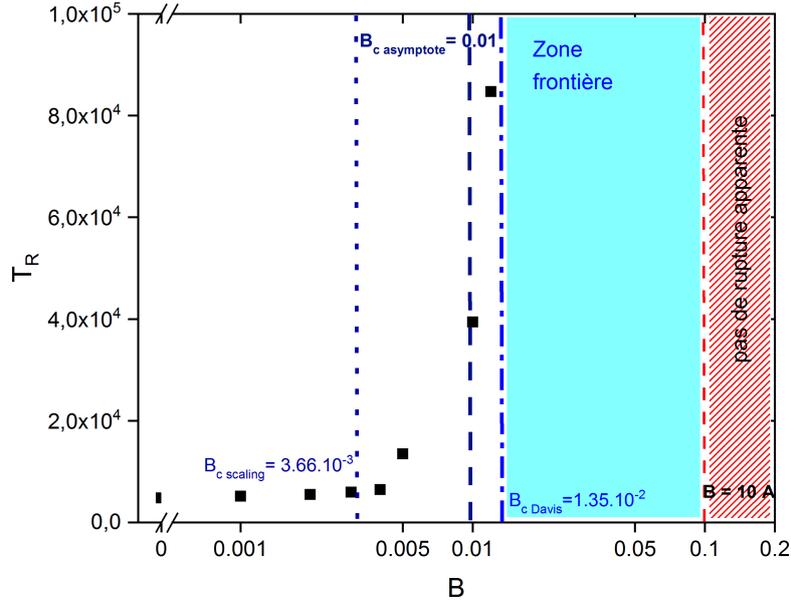


FIGURE 4.19. Courbe synthétique rassemblant l'ensemble des estimations des taux de cisaillement critique obtenues par les différentes méthodes : asymptotique, par loi d'échelle, puis par la méthode de Davis pour un cas typique de film ($A = 10^{-2}$).

Il peut être intéressant dès lors de revenir au procédé de coextrusion multinanocouche. Dans ce procédé, il est possible de créer des couches stables d'une épaisseur de 10 nm, alors que dans des conditions statiques, de telles épaisseurs sont inatteignables.

En supposant en première approche que l'on peut appliquer à l'identique le modèle précédent à une interface polymère-polymère (PS/PMMA), considérons un film d'épaisseur $h_0 = 10$ nm, de viscosité η de l'ordre de 10^4 Pa.s, une tension interfaciale $\gamma_{PS/PMMA} = 10^{-3}$ N/m [50] et une constante d'Hamaker de l'ordre de $A_H = 10^{-19}$ J [11]. La valeur de la constante d'Hamaker adimensionnée est de l'ordre de $A = 5.10^{-2}$. Il faut donc appliquer un cisaillement d'intensité $B = 10A = 5.10^{-1}$ pour supprimer la rupture dans un tel film, ce qui correspond à un taux de cisaillement $\beta = 3.5$ s $^{-1}$. Comme estimé au début de ce chapitre à l'aide de l'équation (4.1), il s'agit d'une intensité de cisaillement classiquement rencontrée dans le procédé de coextrusion, ce qui peut expliquer que l'on puisse obtenir des films extrudés constitués de couches aussi fines stables. Toutefois, des épaisseurs plus faibles (par exemple de 5 nm) conduisent à un taux de cisaillement critique de l'ordre de 20 s $^{-1}$, qui est plutôt élevé pour les conditions d'extrusion détaillées au début du chapitre.

Pour des taux de cisaillement plus faibles, la rupture est, comme on l'a vu, simplement retardée. Néanmoins, la rupture sans cisaillement se produisant pour un temps caractéristique (de Vrij) de l'ordre de la seconde, le retard induit par l'application d'un cisaillement conduit à un temps de rupture qui, même multiplié par 10 reste largement inférieur au temps caractéristique de mise en oeuvre (> 1 minute). Ceci confirme le fait que l'épaisseur critique atteignable dans le procédé de coextrusion multinanocouche se situe entre 5 et 10 nm [11].

Chapitre 5

Démouillage d'un système tricouche : étude expérimentale

Sommaire

4.1	Introduction	64
4.2	Équation des films minces avec cisaillement	65
4.2.1	De l'équation dimensionnée à l'équation adimensionnée	65
4.2.2	Valeurs réelles	65
4.3	Résolution numérique	67
4.3.1	Hypothèses de la simulation numérique	67
4.3.2	Méthode numérique	67
4.3.3	Analyse de stabilité linéaire : taux d'accroissement de la perturbation	68
4.4	Résultats	70
4.4.1	Observation de l'effet du cisaillement à l'aide du diagramme spatio-temporel (DST)	70
4.4.2	Analyse quantitative de l'onde progressive	73
	Vitesse de propagation de l'onde progressive	73
	Asymétrie du profil libre sous cisaillement	73
	Amortissement de la perturbation initiale	75
4.4.3	Augmentation du temps de rupture avec le cisaillement	76
4.4.4	Passage d'un régime de rupture du film vers un régime sans rupture	78
	a) Détermination du taux de cisaillement critique par une méthode graphique	78
	b) Détermination du taux de cisaillement critique par une approche loi d'échelle	79
	c) Détermination du taux de cisaillement critique par la méthode de Davis	80
	d) Frontière entre les deux régimes	81
4.5	Conclusion	83

Introduction

Étudier directement l'effet du cisaillement sur un système multinanocouche étant expérimentalement complexe, le point de départ de cette étude est de définir un modèle expérimental simplifié mais dont les résultats seront néanmoins pertinents. Des travaux dans l'équipe ont porté sur l'étude expérimentale du démouillage d'un film ultra-mince (~ 100 nm) de PS entre deux couches plus épaisses (~ 10 μm) de PMMA (appelé dans la suite "système tricouche"), sans cisaillement [1, 49, 62]. Une première idée a donc été d'utiliser ces systèmes tricouches dans le cadre de notre étude, tout en faisant certains ajustements expérimentaux nécessaires que nous expliciterons dans la suite. Néanmoins, cette étape de préparation d'échantillons s'est avérée bien plus complexe que prévu et a conduit à des résultats expérimentaux inattendus, ce qui sera également discuté plus bas.

Nous allons tout d'abord rappeler succinctement les matériaux utilisés, la mise en oeuvre des échantillons initialement proposée par Zhu *et al.* [49] et Chebil *et al.* [62], ainsi que les résultats expérimentaux obtenus sur ce système modèle en absence de cisaillement, que nous appellerons configuration statique (par opposition à dynamique, avec cisaillement).

Dans un second temps, nous proposons une variante du procédé de mise en oeuvre dont nous expliciterons les choix et les motivations pour l'étude du démouillage sous cisaillement, et nous discuterons les résultats obtenus avec ces nouveaux échantillons, en statique et en dynamique.

5.1 Préparation des échantillons : méthodes et matériaux

5.1.1 Caractéristiques des polymères utilisés

Les polymères utilisés sont le PS 1340 fourni par *Total* et le PMMA VM100 fourni par *Arkema*. De façon générale, le caractère amorphe, la littérature abondante concernant ce couple, et la facilité de mise en forme de ces deux polymères par coextrusion ont défini leur choix dans le cadre de l'étude sur la rupture de couches dans les films multinanocouches, ainsi qu'il a été rappelé en introduction de ce mémoire. Les grades utilisés présentent des viscosités similaires à la température d'extrusion, dans la gamme de cisaillements en jeu pendant le procédé, ce qui est un pré-requis pour la stabilité du procédé. Dans le cas des polymères la viscosité est directement reliée à leur poids moléculaire par la relation $\eta \propto M_w^{3.4}$ [63], même s'il faut être conscient qu'il s'agit ici de polymères relativement polydisperses, et qui plus est formulés (grades commerciaux). Il a néanmoins semblé judicieux de continuer à utiliser ces mêmes polymères dans le cadre de l'étude modèle, tout en étant vigilant quant aux effets potentiels que cela peut avoir sur les résultats obtenus (des expériences complémentaires avaient d'ailleurs été menées [49, 62] sur des polymères plus monodisperses obtenus chez le fournisseur canadien *Polymer Source*).

Les caractéristiques de ces deux polymères, déterminées pour la plupart dans le cadre de la thèse de Bironeau [1] (température de transition vitreuse T_g , masse molaire en poids, polydispersité et viscosité newtonienne) sont présentées dans le tableau 5.1. Les températures de transition vitreuse ont été obtenues par calorimétrie différentielle à balayage (DSC TA instruments Q10). Les valeurs plus faibles qu'attendues notamment pour le PMMA VM100 peuvent être dues à la formulation de ces polymères (ajout de plastifiant pour la mise en oeuvre), comme discuté plus haut. Les masses molaires ont été déterminées par GPC (gel permeation chromatography Waters 717+) dans le tétrahydrofurane comme solvant, avec des standards de PS et de PMMA. La viscosité complexe a été mesurée avec un rhéomètre An-

ton Paar MCR 502 en géométrie plan-plan (25 mm) sous flux d'azote avec l'aide du Dr Beuguel.

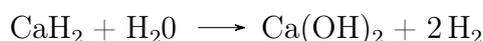
Polymère	T_g °C	M_w kg/mol	PDI	η Pa.s
PS 1340	98	245	2.2	11 300 à 200 °C
PMMA VM100	96	139	2.1	9 900 à 200 °C

TABLE 5.1 – Valeurs caractéristiques des polymères de l'étude (PDI : PolyDispersity Index, indice de polydispersité).

5.1.2 Protocole expérimental

Séchage des granulés de polymère

Les granulés de PS 1340 et PMMA VM100 sont préalablement séchés à $\Theta = 80$ °C, au sein du sécheur SOMOS pendant 24 h (figure 5.1 a). Cette enceinte fournit une chaleur tournante et le séchage se fait via un flux d'air sec. L'humidité résiduelle des granulés est mesurée à l'aide d'un *hydrotracer* (voir figure 5.1 b) qui permet de déduire la quantité d'eau dans un échantillon donné par le biais d'une réaction entre la molécule d' H_2O et le réactif l'hydruure de calcium CaH_2 (figure 5.2) selon l'équation de la réaction suivante :



La mesure est faite en chauffant les granulés pendant 40 minutes. Par la suite l'estimation de la teneur finale en eau est calculée par extrapolation de l'évolution temporelle de la quantité de H_2 détectée.



FIGURE 5.1. (a) SOMOS et (b) Hydrotracer Aboni FMX utilisés pour l'opération de séchage et de contrôle d'humidité résiduelle des granulés.

Ainsi pour une quantité de 5.90 g de PMMA séché à 175 °C pendant 36 min, le capteur mesure 5.5 mg d'eau ce qui correspond à une teneur en humidité de 0.10 % ramené à la masse initiale de granulés.

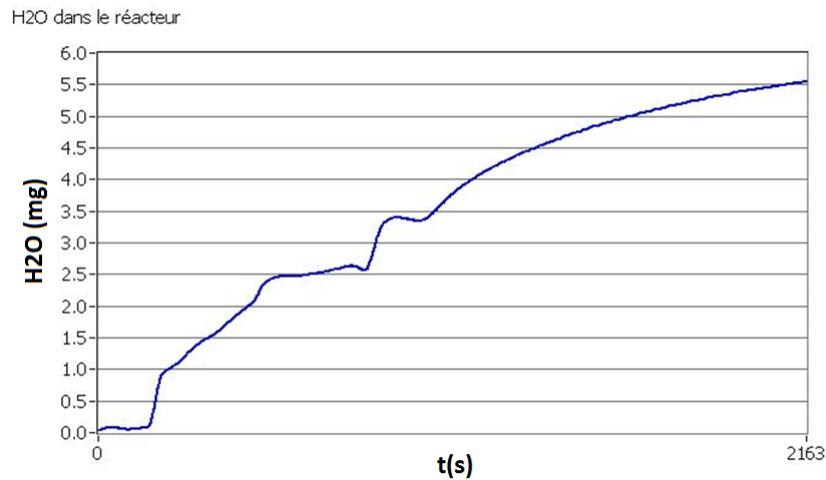


FIGURE 5.2. Mesure de l'humidité des granulés de polymère après séchage.

Spin-coating

Un procédé communément utilisé pour la préparation de films de polymères ultra-minces (voir figure 5.3) est le spin-coating. Quelques gouttes d'une solution de polymère dans un bon solvant sont déposées après filtration sur un substrat le moins rugueux possible (en général un wafer de silicium, parfois une lame de verre), maintenu en place sur une plateforme rotative dans l'enceinte sous vide partiel (le spin-coater). Une rotation rapide du substrat est ensuite appliquée (de l'ordre de quelques milliers de tours par minute). Par l'action de la force centrifuge, la solution s'étale sur le substrat. Le solvant volatil s'évapore laissant derrière lui un film de polymère dont l'épaisseur finale dépend de la concentration de la solution (donc de sa viscosité), de la vitesse et de l'accélération de la rotation appliquée. Si ces trois paramètres sont maintenus constants, on obtient avec une grande reproductibilité [8] la même épaisseur pour tous les échantillons. On peut ainsi construire une abaque où l'on fait varier l'épaisseur, par exemple à vitesse et accélération constantes, en faisant varier la concentration en polymère de la solution déposée.

Dans cette étude, on réalise par spin-coating (SPS spin 150) successivement trois couches, l'une mince de PS (épaisseur de l'ordre de 100 nm) et deux plus épaisses de PMMA (de l'ordre de 10 microns), que l'on viendra ensuite assembler pour créer le "tricouche" qui sera étudié.

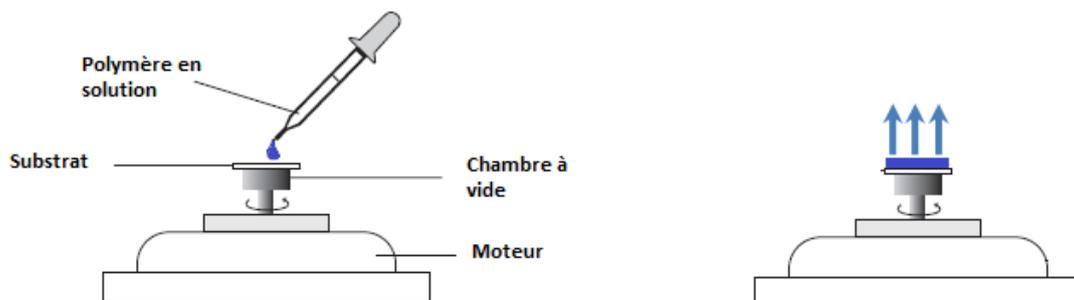


FIGURE 5.3. Dépôt d'un film mince par la technique du spin-coating (adapté de Schëaffer [64]).

Préparation du substrat

Le substrat utilisé pour le dépôt du PS se présente sous forme de galettes (*wafer*) de silicium standards obtenues chez SILTRONIX, découpées selon l'orientation (100). Les *wafers* sont polis sur une unique face et leur épaisseur est de $275 \pm 50 \mu\text{m}$. Afin d'éliminer d'éventuelles poussières et tout type de contaminant organique, le wafer est systématiquement rincé avant tout usage à l'eau distillée, puis à l'éthanol, et enfin à l'acétone, suivi d'une rotation au spin-coater à 3000 tours par minute pendant 1 minute.

Des lames de verre pour microscopie, de rugosité nanométrique et fournies par Sigma-Aldrich sont également utilisées, notamment pour les dépôts plus épais (microniques) de PMMA. Le choix de lames de verre comme substrats pour le dépôt de PMMA est lié à l'observation du tricouche sous microscope optique. Leur nettoyage se fait par rinçage à l'acétone et à l'éthanol.

Films ultra-minces de PS

Pour le PS, via un travail commun avec la stagiaire de M2 Z. Ramlaoui, il a été possible de construire l'abaque ci-dessous pour l'épaisseur du film (en nm) en fonction de sa concentration dans le toluène [65].

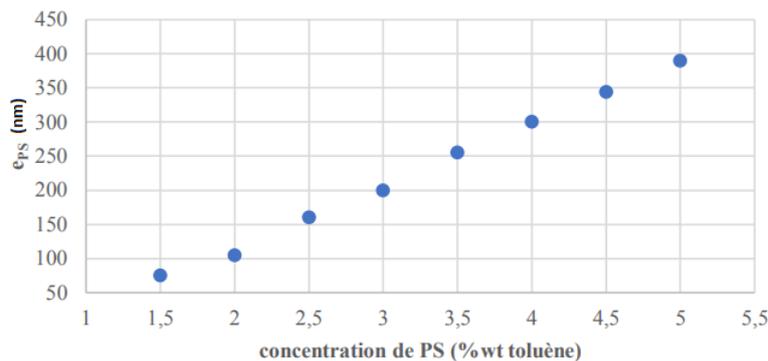


FIGURE 5.4. Épaisseur de PS en fonction de la concentration de PS 1340 dans le toluène (paramètres 2000 rpm, 2000 r.s^{-2} , 60 s) extrait de [65].

La qualité du dépôt et la régularité de l'épaisseur du film peuvent être déjà estimées à l'œil nu (couleur homogène sur tout l'échantillon). A l'instar d'une flaque d'huile à la surface de l'eau, les dépôts de films minces sur du silicium font apparaître un phénomène d'interférence (voir figure (5.5)).



FIGURE 5.5. Couleurs d'interférences de film mince de polystyrène déposé sur un substrat de silicium (extrait de [64]), présentant un gradient d'épaisseur. Chaque couleur correspond à une épaisseur.

La lumière incidente subit deux réflexions. La première à l'interface polymère/air, la seconde à l'interface substrat/polymère. Les deux rayons réfléchis interfèrent et la couleur obtenue varie selon l'épaisseur du film et l'indice de réfraction du polymère. Ainsi, au premier ordre de l'interférence, à chaque couleur correspond une épaisseur donnée (figure (5.5)).

Un soin particulier doit donc être apporté lors du spin-coating. Les solutions de polymère sont systématiquement filtrées grâce à un filtre de $0.2 \mu\text{m}$ avant le dépôt, les substrats nettoyés soigneusement comme explicité ci-dessus, pour éviter le plus possible des défauts tels que ceux présentés dans la figure 5.6.

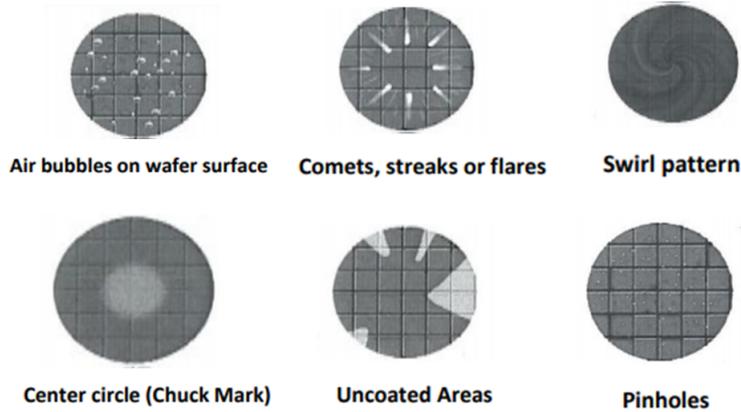


FIGURE 5.6. Différents types de défauts observés lors du spin-coating de films ultra-minces [66].

Films minces de PMMA

Concernant le PMMA, les films sont obtenus de façon similaire par spin-coating d'une solution également dans le toluène mais de concentration 25 % en masse, sur une lame de verre à une vitesse de 1000 tours par minute. Le film obtenu est d'une épaisseur de 7 à $8 \mu\text{m}$ après recuit de 24 h à $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Contrôle de l'épaisseur et de la rugosité des films de PS et de PMMA

L'épaisseur du film de PS, choisie via l'abaque présentée précédemment, est vérifiée a posteriori par AFM (détaillé au paragraphe § 1.2.1). On obtient la valeur de cette épaisseur par mesure de la profondeur d'une tranchée faite à l'aide d'une lame de rasoir.

Concernant le PMMA, le film est détaché du verre par un scalpel et observé au profilomètre Dektak 150 Veeco (voir figure 5.7 (a)). La mesure est faite par profilomètre car ce dernier a l'avantage sur l'AFM de fournir une mesure rapide sur une large surface de film, mais surtout de pouvoir mesurer des épaisseurs bien plus importantes. Il fonctionne de manière similaire à l'AFM, et permet de restituer la topologie de la surface par contact entre une pointe en diamant de rayon de courbure de $2 \mu\text{m}$ et la surface de PMMA à analyser. A l'aide d'un capteur relié à la pointe, on mesure alors sa position verticale z lorsqu'on se déplace selon l'horizontale x permettant ainsi d'établir le profil $z = f(x)$ réel, convolué par la forme de la pointe (voir figure 5.7 (b)).

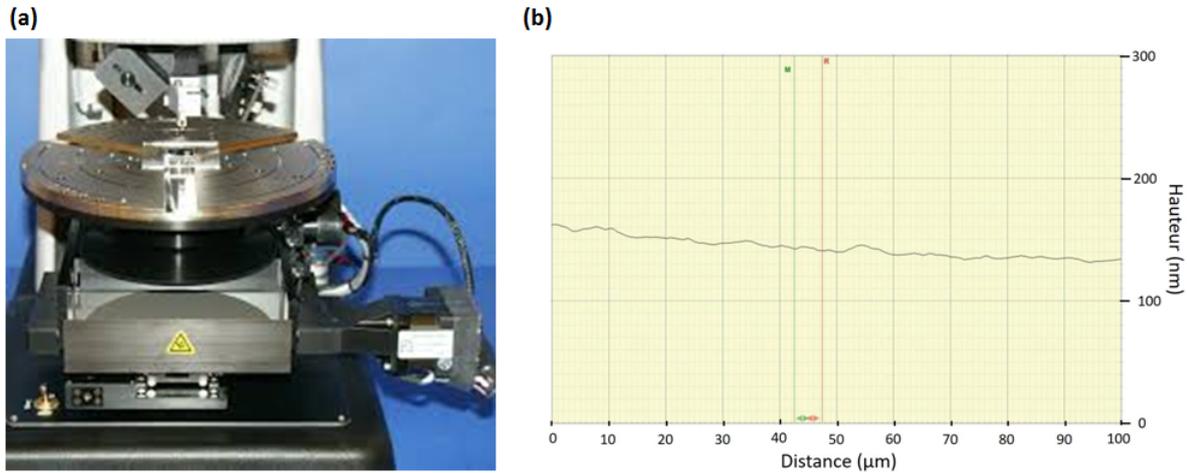


FIGURE 5.7. (a) Image du Dektak 150 (b) Profil de la surface du film de PMMA obtenue par une pointe de rayon de courbure $R = 2 \mu\text{m}$.

Typiquement, pour un film de PMMA spin-coaté d'épaisseur $H_{PMMA} = 7.5 \mu\text{m}$ mesurée par le profilomètre, on a une rugosité $R_a = 5 - 11 \text{ nm}$ et $R_q = 6 - 14 \text{ nm}$, où R_a (R_q) est la rugosité moyenne définie comme la moyenne arithmétique (quadratique) des variations de hauteur autour de la hauteur moyenne de l'échantillon.

Formation des échantillons tricouches

Les films spin-coatés de PS sont découpés à l'aide d'une lame de scalpel puis décollés du wafer par passage dans un bain d'eau distillée, comme illustré sur le schéma de la figure 5.8. Le film de PS, flottant à la surface de l'eau, est récupéré sur le film de PMMA spin-coaté sur la lame de verre (voir schéma 5.8).

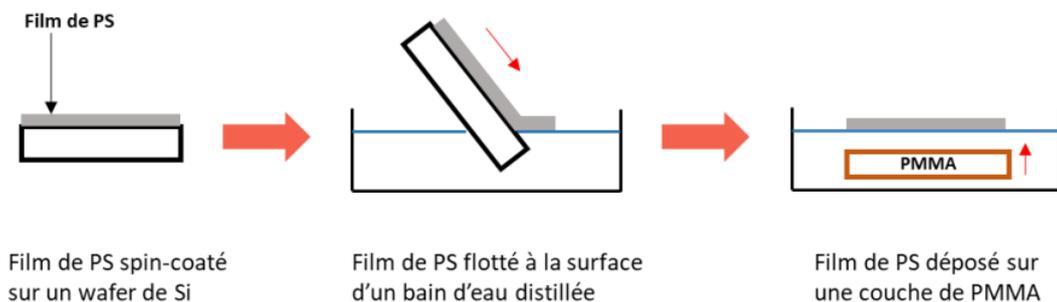


FIGURE 5.8. Schéma illustrant la 2^{ème} étape de préparation du tricouche.

La dernière étape consiste à créer le tricouche en ajoutant une troisième couche de PMMA par dessus notre bi-couche PMMA/PS. Pour assurer l'adhésion du tricouche sans initier le démouillage, on recuit sous la cloche à vide (tirage continu) l'échantillon surmonté d'un léger poids de 50 g à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes (voir figure 5.9).

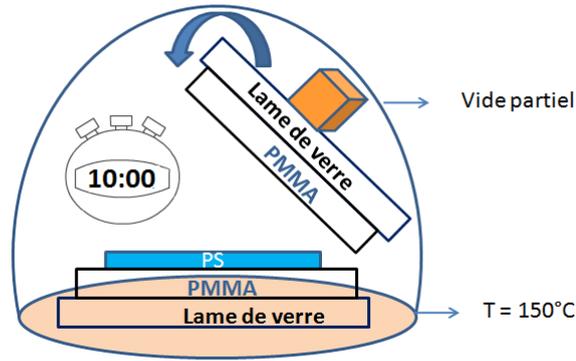


FIGURE 5.9. Schéma illustrant la dernière étape de l'assemblage du tricouche PMMA/PS/PMMA.

5.2 Résultats expérimentaux en statique et modélisation physique associée

Le démouillage des tricouches a été observé à $\Theta = 180, 200$ ou 220 °C, sous un microscope optique OLYMPUS BH-2 équipé d'une platine chauffante Mettler FP80. Les échantillons sont déposés à l'intérieur de la platine déjà en température, et rapidement, en s'étant assuré au préalable de la bonne focalisation sur la surface du PS, on démarre l'acquisition des images à la fréquence d'une image toutes les 5 secondes. Dans cette expérience, on mesure l'évolution du rayon des trous de démouillage en fonction du temps $R(t)$. Cette évolution nous permet d'accéder à une vitesse de démouillage via la pente de la droite (voir figure 5.10).

Les résultats des mesures des vitesses de démouillage ont été obtenus indépendamment par deux opérateurs (Zhu et Chebil [49, 62]). Quelques courbes expérimentales représentatives sont montrées dans la figure 5.10. La mesure de l'évolution de $R(t)$ se fait sur des trous loin les uns des autres (les centres des trous sont d'au moins 2 rayons de distance) et présentant une forme circulaire. Le traitement des images de démouillage se fait en utilisant le logiciel imageJ permettant de mesurer pour une sélection d'images la valeur du rayon R au cours du temps. La pente de la droite obtenue permet d'obtenir la vitesse de croissance du trou de démouillage pour une configuration e/H donnée.

En première approche, on peut écrire que la vitesse de démouillage résulte d'un équilibre entre les forces capillaires, qui entraînent le bourrelet dans lequel se localise la matière en excès, et les forces de dissipation visqueuse du milieu environnant [67]. Cette vitesse de démouillage est alors uniquement dépendante de la viscosité du milieu environnant le film mince, et de la tension interfaciale entre le film mince et ce milieu, soit $v = \gamma/\eta$. En prenant pour valeur de tension interfaciale du système PS/PMMA $\gamma_{PS/PMMA} = 8.6.10^{-4}$ J/m² [50] et pour valeur de $\eta_{PMMA} = 9\ 900$ Pa.s on obtient $v = 87$ nm/s.

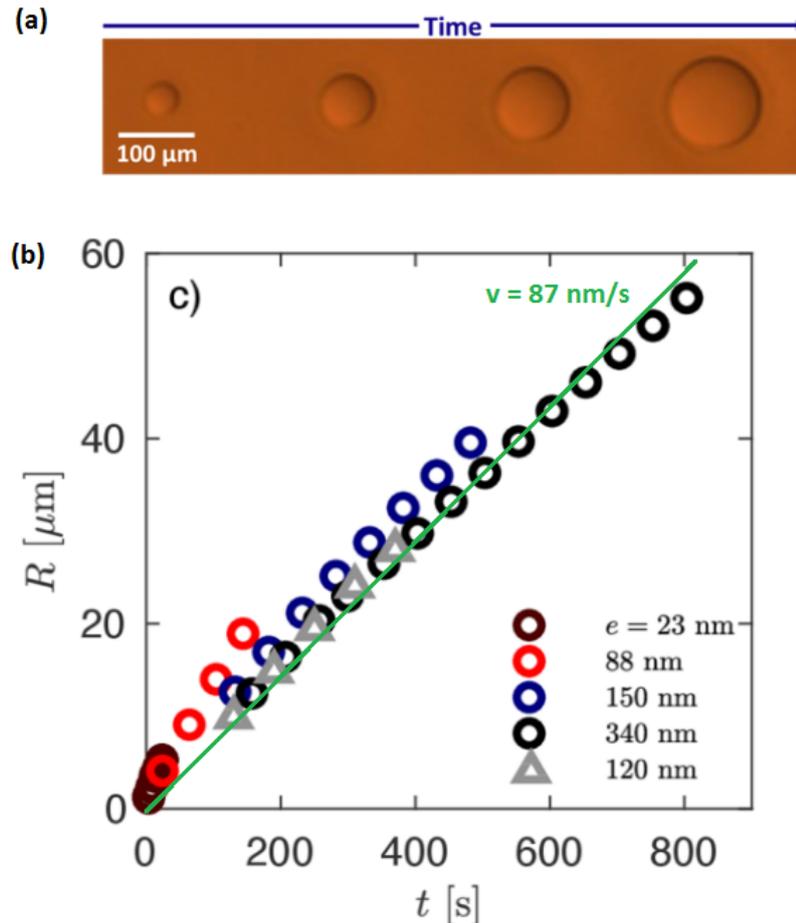


FIGURE 5.10. (a) Croissance d'un trou de démouillage dans un film de PS 1340 entre deux couches PMMA VM100 à $T = 200$ °C. L'épaisseur e du PS est de 340 nm et celle du PMMA est de $H_{PMMA} = 7.6$ μm. Les photos en haut de la figure sont prises dans un intervalle de temps $610 < t < 1210$ s de gauche vers la droite. (b) Rayons des trous en fonction du temps pour différentes épaisseurs de PS 1340 dans du PMMA à $T = 200$ °C pour $H_{PMMA} = 7.5$ μm (cercle), $H_{PMMA} = 3.0$ μm (triangles). Figure adaptée de Chebil et al. [62].

Dans la figure 5.11 est montrée par exemple la vitesse de croissance des rayons des trous de démouillage pour différents tricouches (PMMA/PS/PMMA) en fonction de l'épaisseur du film de PS, obtenue par Chebil *et al.* [62]. Ces résultats suggèrent notamment que la vitesse de croissance des trous augmente à mesure que l'épaisseur du film de PS diminue. Même si le premier modèle simple capture le bon ordre de grandeur pour la vitesse de démouillage (de l'ordre de 100 nm/s), la dépendance en épaisseur n'est pas prédite. Il faut donc aller plus loin.

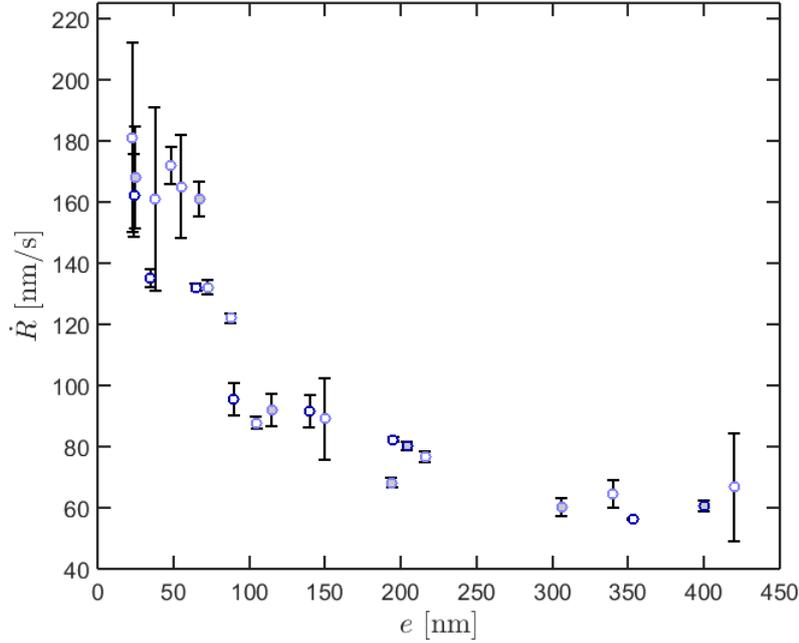


FIGURE 5.11. Courbe représentant la vitesse de croissance \dot{R} des trous de démouillage de PS dans le PMMA VM100 en fonction de l'épaisseur e du PS (extraite de [62]).

5.2.1 Discussion des résultats

Pour cela, un modèle de type énergétique plus poussé a été proposé, par le biais d'une collaboration avec Joshua McGraw (laboratoire Gulliver, ESPCI). Les puissances agissantes sur le mécanisme de démouillage du tricouche PMMA/PS/PMMA sont les suivantes :

- La puissance capillaire notée dU dont le rôle est de tirer l'interface PS/PMMA sous l'effet de la tension de surface γ , qui a pour expression :

$$dU = \gamma dA \quad (5.1)$$

où γ est la tension de surface PS/PMMA et dA un élément de surface à minimiser.

- La puissance de dissipation visqueuse est due au déplacement du bourrelet dans la matrice visqueuse de PMMA. C'est ce terme que nous allons devoir décrire plus proprement en tenant compte de la géométrie du système et des conditions aux limites.

L'écoulement du fluide (ici du PMMA visqueux à 200 °C) autour du cylindre est supposé de type Stokes. Ainsi, la vitesse du fluide va décroître autour du bourrelet sur une distance de l'ordre de son rayon ρ (voir figure 5.12). Il est possible, en passant par la conservation du volume, de relier le rayon du bourrelet ρ au rayon du trou de démouillage R selon la relation $e\pi R^2 = 2\pi R\rho^2$.

En adaptant à la forme toroïdale du bourrelet, il est possible d'écrire l'expression suivante :

$$P_{Stokes} \sim \eta \left(\frac{\dot{R}}{\rho} \right)^2 \rho^2 R \quad (5.2)$$

où le terme entre parenthèse est l'expression du gradient de vitesse. Le deuxième terme correspond au volume typique d'un tore.

Au-delà de cette distance, du fait d'une condition de glissement nulle à la surface du verre,

la puissance de dissipation visqueuse s'exprime suivant un écoulement de type Couette ("backflow") (voir figure 5.12) :

$$P_{Couette} \sim 2\eta \left(\frac{\dot{R}}{H - \rho} \right)^2 \rho R(H - \rho) \quad (5.3)$$

En additionnant ces deux puissances dissipatrices (équations 5.2 et 5.3) et en égalisant avec la variation temporelle de la puissance capillaire $\frac{dU}{dt}$, on obtient :

$$V = \omega \frac{\gamma}{\eta} \left[1 + 2\Lambda \frac{\rho}{H - \rho} \right]^{-1} \quad (5.4)$$

où ω et Λ sont des pré-facteurs numériques (géométriques) dus à l'approche en loi d'échelle.

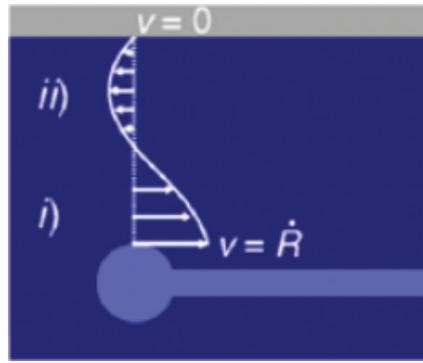


FIGURE 5.12. Profil de vitesse de l'écoulement avec i) l'écoulement de Stokes et ii) l'énergie de dissipation "backflow" (adapté de [62]).

Leurs valeurs sont obtenus après ajustement par la courbe en couleur orange (voir figure 5.13). Ainsi, on obtient $\omega = 2.4 \pm 0.3$ et $\Lambda = 8 \pm 2$. Ces valeurs relativement proches de l'unité suggèrent qu'il s'agit bien de paramètres d'origine géométrique.

La figure 5.13 représente la vitesse de démouillage adimensionnée $\frac{V\eta}{\gamma}$ en fonction du rapport d'épaisseur adimensionnée $\sqrt{\frac{eR}{2\pi H^2}}$ pour différentes configurations, faisant varier les grades de polymères, les épaisseurs de PS ou de PMMA ou encore la température (se référer à la légende de la figure 5.13 et, pour plus de détails, à la publication [62]). On constate que pour les forts rapports d'épaisseur adimensionnée (de l'ordre de 0.2), on obtient les valeurs de vitesse de démouillage adimensionnée les plus faibles (de l'ordre de 0.5). Cela peut s'expliquer par le fait que la dissipation visqueuse est plus importante, du fait de la proximité de la lame de verre. *A contrario*, à l'autre extrémité de la courbe d'ajustement (ligne orange continue), on obtient les vitesses de démouillage adimensionnées les plus fortes de l'ordre de 2.1 (soit une vitesse de démouillage de 200 nm/s). Cela correspond à une configuration où l'épaisseur e_{PS} est très faible devant celle du PMMA. On a donc un démouillage du PS dans un milieu quasi-infini, dont la viscosité est celle du PMMA. La courbe tend alors vers une vitesse limite maximale, qui correspond à une situation où le bourrelet de PS ne ressent que l'effet de la dissipation visqueuse de type Stokes au voisinage du bourrelet ($\sim \rho$) et ne ressent par le bord de la lame de verre, située trop loin.

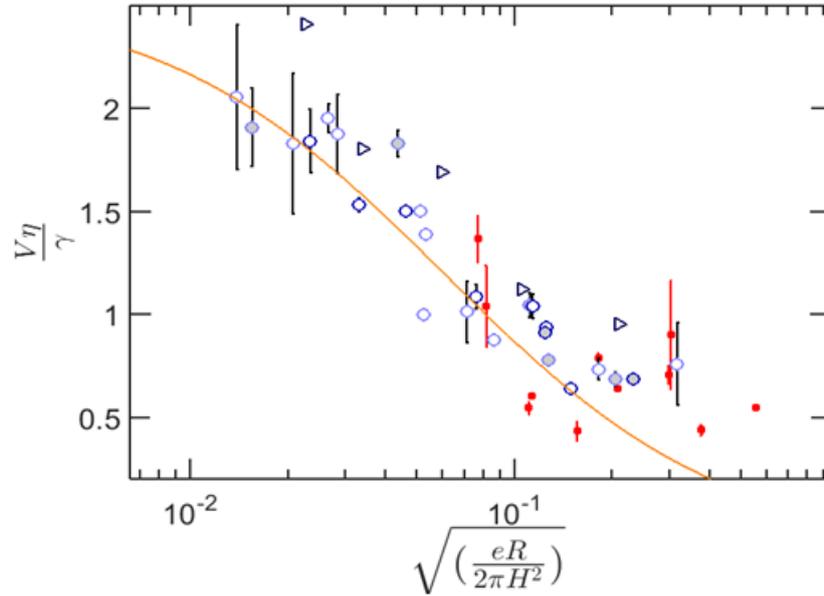


FIGURE 5.13. Courbe représentant l'ensemble des vitesses de démouillage adimensionnées en fonction de l'épaisseur des films de PS adimensionnée obtenues. Les symboles en rond (gris pleins) représentent des expériences où le film de PS a été recuit. Les ronds en bleu clair concernent le PS 1340, ceux en rond bleu, le PS 244k (un polymère de même masse molaire mais monodisperse). Les carrés rouges (opérateur Y.Zhu) sont des films avec un PMMA de viscosité différente, le PMMA 825T à 200 °C. Les triangles bleus vides concernent un tricouche de PMMA VM100 à 180 °C. L'ajustement des points de mesure est issu du modèle théorique (courbe extraite de [62]).

Les résultats expérimentaux obtenus par Y. Zhu *et al.* [49] et M. Chebil *et al.* [62] sur plusieurs grades de PS et de PMMA, avec ou sans recuit, en balayant plusieurs températures et différentes épaisseurs de PS et de PMMA, ont donc permis d'établir une loi de vitesse de démouillage pour ce système tricouche PMMA/PS/PMMA.

5.3 Système modèle modifié pour l'étude en cisaillement

Afin de réaliser expérimentalement le cisaillement du tricouche (PMMA/PS/PMMA), il a fallu adapter les épaisseurs de nos échantillons à la distance de l'entrefer qui existe entre les deux plans de la platine de cisaillement. En pratique, ceci impose de réaliser un film de PMMA plus épais et d'entrer donc dans une gamme d'épaisseur pour laquelle la méthode de spin-coating n'est plus applicable (la concentration de la solution devient trop grande et le dépôt est inhomogène en épaisseur). Il nous a donc fallu développer une variante du protocole de mise en oeuvre exposé au paragraphe § 5.1.2.

5.3.1 Nouveau protocole de réalisation des échantillons

Le nouveau protocole mis en place s'inspire du précédent : le film de PS est réalisé de la même façon (spin-coating puis film flotté) alors que la préparation du film PMMA, plus épais, est différente.

Pastilles épaisses de PMMA

Afin d'obtenir une pastille de PMMA d'épaisseur plus importante, comprise entre $60 \mu\text{m}$ et $500 \mu\text{m}$, nous utilisons une thermo-presse Gibitre permettant d'appliquer une pression de 220 bar (figure 5.14).

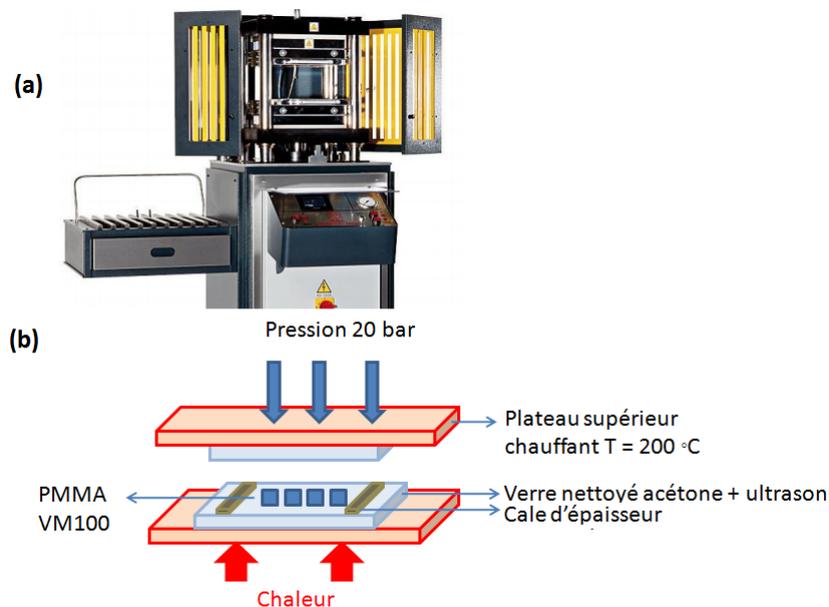


FIGURE 5.14. (a) Presse chauffante Gibitre et (b) illustration du protocole pour la mise en forme des plaques de PMMA.

Des granulés de PMMA VM100 sont placés entre deux plaques de verres (*Sigma-Aldrich*) préalablement nettoyées à l'acétone à $65 \text{ }^\circ\text{C}$ dans un bain d'ultrasons pour minimiser le plus possible la pollution de la surface. L'épaisseur du film est contrôlée en intercalant des cales d'aluminium d'épaisseurs précisément égales à $60, 100, 150, 300$ ou $500 \mu\text{m}$. Les granulés sont fondus pendant 3 minutes. Par la suite, une pression délicate (de l'ordre de 1 bar) est appliquée, juste pour aplatir le polymère fondu sans déborder du verre ni casser ce dernier, pendant 3 minutes. Le résultat final est un film de PMMA très lisse d'une rugosité comparable à celle du

verre (vérification de la rugosité au profilomètre de l'ordre de $R_a = 4-9$ nm et $R_q = 5-13$ nm). On réalise ensuite le tricouche de la même façon que précédemment, en utilisant ces pastilles épaisses à la place du PMMA spin-coaté sur le verre.

5.3.2 Vitesse de démouillage en statique pour ces tricouches

Dans un premier temps, des expériences de démouillage statique ont été conduites sur ces échantillons. On se situe dans le régime où l'épaisseur H du PMMA est très importante devant l'épaisseur e du PS, pour lequel on s'attend donc à retrouver le cas limite où $v = 2.4 \gamma/\eta \approx 210$ nm/s.

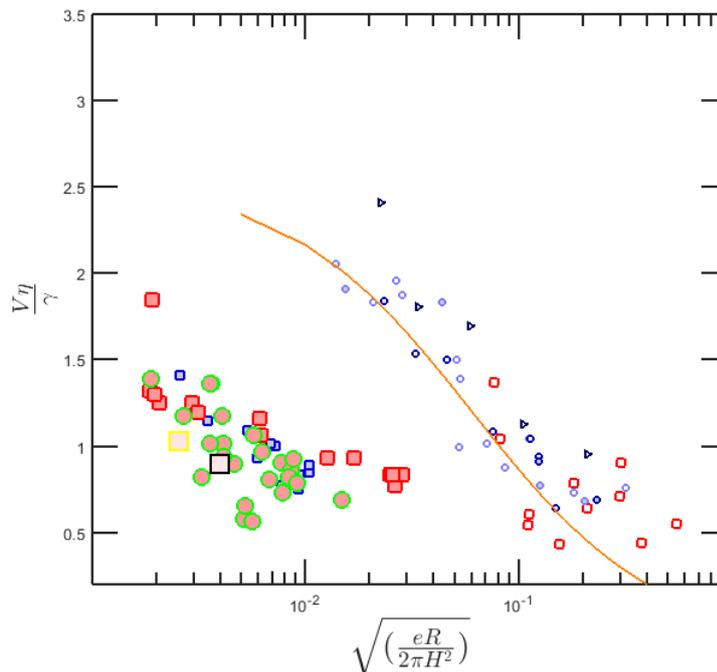


FIGURE 5.15. Courbe comparative représentant l'ensemble des vitesses de démouillage obtenues à droite par Chebil et Zhu [49, 62], à gauche indépendamment par différents opérateurs avec le nouveau protocoles (d'où les différentes couleurs des points de mesure des vitesse de démouillage).

Nous avons effectué des mesures de vitesse de démouillage sur des tricouches ayant des épaisseurs de PMMA mesurées au profilomètre valant 60, 100, 300, 400, 500 μm . Les films de PS "spincoatés", quant à eux, avaient des épaisseurs de 400 nm et 100 nm mesurées à l'AFM. En plaçant les vitesses après traitement de données dans le même graphe que celui de la figure (5.13), on constate que l'allure générale de la courbe des résultats issus du nouveau protocole est de forme sigmoïde, similaire à celle obtenue par Chebil *et al.* [62], mais décalée vers les plus faibles vitesses (voir figure 5.15).

Cette courbe montre que pour les plus grands rapports $\sqrt{\frac{eR}{2\pi H^2}}$ obtenus par ce nouveau protocole (carrés rouges pleins à droite), qui correspondent à une configuration du type ($e_{PS} = 400$ nm et $H_{PMMA} = 60$ μm), on obtient de faibles valeurs de vitesse de démouillage (≈ 50 nm.s $^{-1}$). Pour de faibles valeurs du rapport, de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$, correspondant à une configuration du type ($e_{PS} = 100$ nm et $H_{PMMA} = 500$ μm), on a des vitesses de démouillage plus élevées, de l'ordre de 130 nm.s $^{-1}$. Dans les deux cas, ces valeurs sont deux fois inférieures

à la prédiction théorique et aux valeurs obtenues par Chebil *et al.* [62]. Dans la suite, il sera proposé quelques pistes de réflexion afin d'expliquer ces résultats qui diffèrent du modèle théorique établi.

5.3.3 Effet de la rugosité de surface

Afin d'expliquer la dissemblance des résultats obtenus avec les échantillons plus épais (pressés) de PMMA et étant donnée la différence de préparation des échantillons, nous nous sommes interrogés sur l'effet de la rugosité de surface des films de PMMA préparés par thermopresse sur la vitesse de démouillage. Pour sonder cette hypothèse, des films de PMMA présentant différentes rugosités de surface ont été préparés dans le cadre du stage (Master 2) de Zeyneb. Ramlaoui. Un premier type de films a été soumis, après mise en œuvre par la thermopresse (entre deux feuilles de téflon), à une étape de recuit lors de laquelle le tricouche est emprisonné entre des substrats de rugosités différentes (lames de verre et wafer de silicium, préalablement nettoyées selon la méthode exposée à la section 5.1.2) à une température de 170 °C pendant 24h sous vide à tirage continu. Pour marquer encore plus la rugosité du film de PMMA, différents poids (50 et 500 g) sont posés sur le sandwich substrat/film PMMA/substrat, comme illustré sur la figure 5.16. Selon ce protocole, trois films de PMMA sont ainsi préparés (voir figure 5.16 gauche). Un deuxième type de films a été obtenu en plaçant directement dans la thermopresse deux plaques de verre, à 200 °C sous une pression de 1 bar pendant 3 minutes, sans aucun recuit ultérieur (voir figure 5.16 droite).

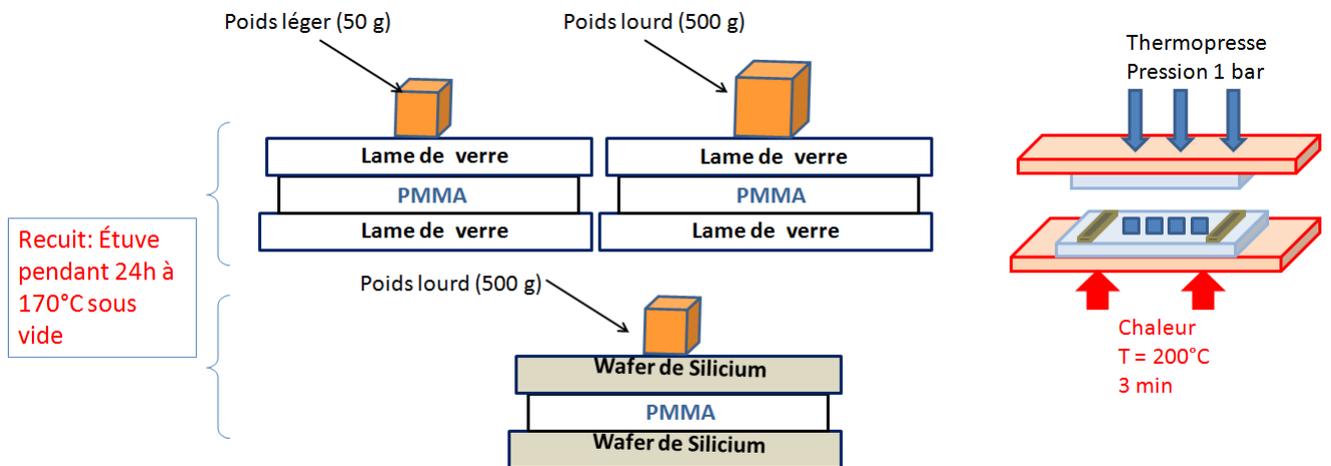


FIGURE 5.16. Schéma illustrant le protocole opératoire de préparation des différents types de films PMMA pour l'étude de l'effet de rugosité sur la vitesse de démouillage.

Les rugosités des différents films de PMMA étudiés ont ensuite été mesurées au profilomètre Dektak 150 Veeco et en AFM. Les différents résultats sont résumés dans le tableau 5.2 et ordonnés de la plus petite rugosité à la plus grande.

Configuration	H_{PMMA} μm	profilomètre ($R_a; R_q$) nm	AFM ($R_a; R_q$) (surf. $\approx 2800 \mu\text{m}^2$) nm
PMMA spin-coaté	7 à 8	5-11 ; 6-14	-
Silicium+poids lourd	110 à 130	2-5 ; 3-7	13 ; 34
Thermopresse+verre sans recuit	180 à 220	4-9 ; 5-13	27 ; 31
verre+poids lourd	50 à 118	4-8 ; 5-10	29 ; 69
verre+poids léger	107 à 118	5-9 ; 6-11	38 ; 49

TABLE 5.2 – Tableau récapitulatif des mesures de rugosité des différents films obtenus, réalisées au profilomètre et à l'AFM.

Il apparaît que la rugosité du PMMA mesurée par le profilomètre est la même quelle que soit la méthode de préparation (thermopresse ou spin-coating). Néanmoins, les mesures par AFM semblent suggérer que, sur une échelle plus locale (la surface sondée par AFM est de l'ordre de $2800 \mu\text{m}^2$), la rugosité des échantillons thermopressés est plus importante et dépendante de la méthode de préparation. Pour conclure sur cette piste, il faudrait faire la même mesure sur le PMMA spin-coaté, mais cette expérience n'a pas pu être réalisée à cause du confinement. On peut également noter que la rugosité semble intervenir de façon significative sur la statistique de nucléation des trous de démouillage, comme il est possible de le constater dans la figure 5.17. On observe en effet un plus grand nombre de trous de démouillage pour les films de PMMA les plus rugueux en AFM (cas (c), (d) : PMMA recuit entre deux plaques de verre surmontés de poids lourd ou léger).

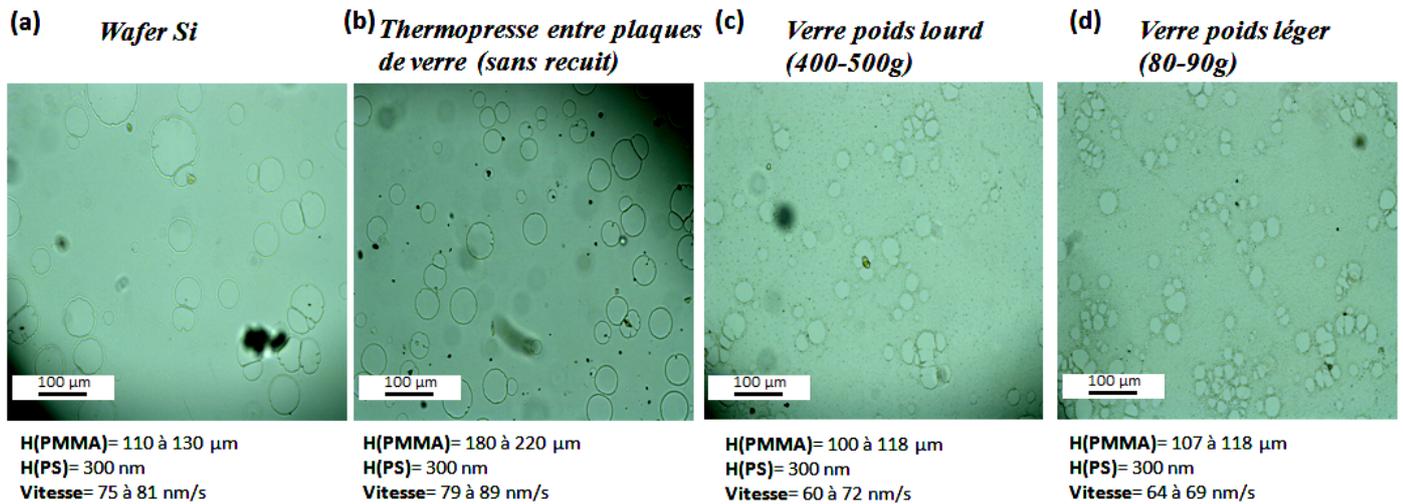


FIGURE 5.17. Images de démouillage d'un système tricouche symétrique PMMA/PS/PMMA pour différents films de PMMA de rugosité croissante.

5.4 Cisaillement du système modèle tricouche : une expérimentation versatile

Bien que la différence de comportement en statique ne soit à ce stade pas complètement expliquée pour les différents échantillons, il a néanmoins été décidé d'observer le démouillage sous cisaillement de tricouches à base de films de PMMA thermopressés, pour déterminer l'impact du cisaillement sur la vitesse de démouillage. Un autre point que nous allons chercher à évaluer est le rôle de ce cisaillement sur la cinétique d'apparition des trous.

Pour appliquer un cisaillement, nous allons utiliser une platine chauffante et cisailante qui utilise une géométrie plan-plan. Le principe de cette géométrie à disques parallèles, de rayon R et séparés d'un entrefer H , consiste à maintenir immobile un des disques (supérieur dans notre cas) et à imposer à l'autre disque un mouvement de rotation (voir figure 5.18), appliquant ainsi un cisaillement au fluide situé entre les deux plans des disques. Lorsque le disque inférieur a une vitesse de rotation Ω , un point de ce disque à une distance r de l'axe a une vitesse tangentielle qui vaut $r\Omega$. Tous les points du fluide entre les deux plans situés à la distance r , vont subir un gradient de vitesse $\dot{\gamma} = r\Omega/H$. Avec cette géométrie, le gradient de vitesse varie de 0 (pour un point situé sur l'axe) à une valeur maximale au bord du disque égale à $R\Omega/H$. Dans notre cas, le disque supérieur est muni d'une fenêtre d'observation circulaire, de diamètre $D_f = 2.5$ mm et située à une distance $R_f = 7.5$ mm du centre des disques. Le taux de cisaillement que subit le fluide que l'on observe par la fenêtre s'écrit dès lors :

$$\dot{\gamma}_f = \frac{R_f\Omega}{H} \quad (5.5)$$

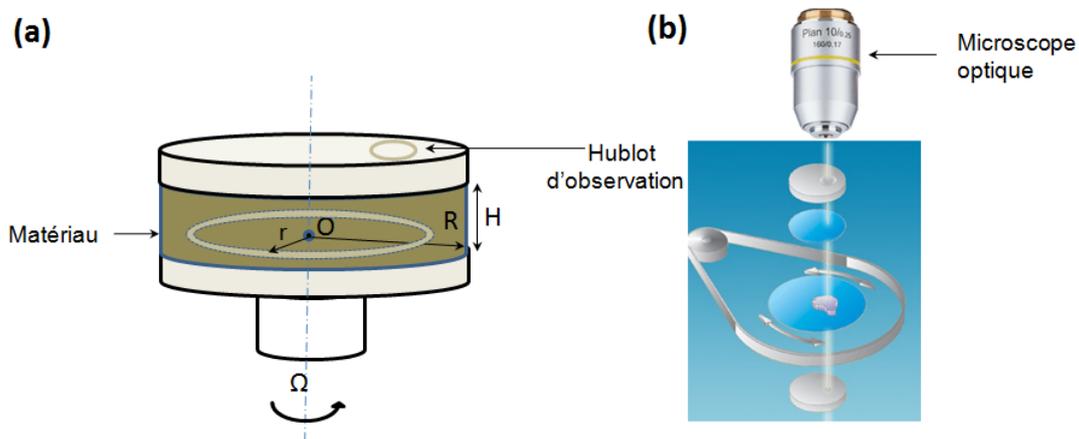


FIGURE 5.18. (a) Schéma de la géométrie à disques parallèles (plan-plan) (adapté de Coussot [68]). (b) Schéma illustrant le principe du montage expérimental mis en place.

5.4.1 Mise en place : choix des paramètres (gap, température, taux de cisaillement)

On détaillera ici la mise en place d'un montage expérimental adapté pour observer le cisaillement sur les échantillons tricouches PMMA/PS/PMMA. Ce montage comprend une platine chauffante cisailante *Linkam* CSS 450 placée sous un microscope optique OLYMPUS BX-41 (voir figure 5.19 (a)). Les deux plans de la platine sont en quartz poli. La distance séparant les deux plans, appelée entrefer, peut être variée en théorie entre 5 et 2500 μm (voir figure 5.19 (b)). L'écartement entre les deux plans parallèles est contrôlé avec une précision de 0.2 μm . La température peut être contrôlée entre -50 $^{\circ}\text{C}$ et 450 $^{\circ}\text{C}$ et la rampe de température peut varier entre 0.01 et 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, avec une précision de ± 0.2 $^{\circ}\text{C}$. L'observation et l'acquisition des images se fait à travers une fenêtre d'observation de diamètre 2.5 mm. L'enregistrement des images est automatisé grâce à une caméra couplée à un logiciel de traitement permettant de modifier le nombre d'images enregistré par secondes. Deux modes de fonctionnement ont été testés : le mode continu (steady) et oscillatoire. Le taux de cisaillement que la platine peut appliquer peut varier entre 0.003 et 7500 s^{-1} .

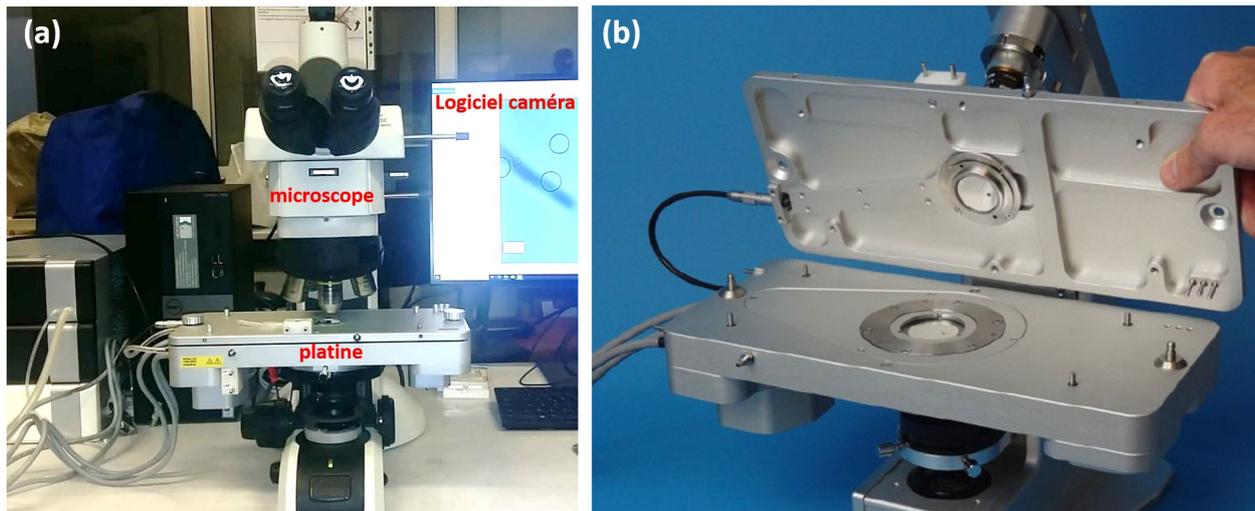


FIGURE 5.19. (a) Montage expérimental. (b) Zone de positionnement de l'échantillon de la platine (tiré du mode d'emploi *Linkam CSS450*).

Durant les premiers essais, un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_f = 0.1 \text{ s}^{-1}$ a été appliqué en mode continu, une fois que la température de la platine a atteint 200 $^{\circ}\text{C}$ après une chauffe à une vitesse de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Il faut noter que ce protocole diffère de celui utilisé en statique (avec une simple platine chauffante), où les échantillons tricouches pouvaient être insérés directement au sein de la platine en température (chauffée à $\Theta = 200$ $^{\circ}\text{C}$). La platine chauffante et cisailante utilisée ici étant plus complexe, il est nécessaire d'installer d'abord l'échantillon dans la platine, puis de lancer la chauffe. Il existe donc un temps de mise en température indispensable et minimal de 7 minutes. Lorsque la platine se stabilise à $\Theta = 200$ $^{\circ}\text{C}$, l'observation au microscope de la surface du *PS* révèle déjà la présence de nombreux trous, apparus pendant la montée en température (problème qui n'existait donc pas dans le protocole sans cisaillement). Pour atténuer cet effet, il a été décidé d'effectuer également des manipulations à températures plus basses, $\Theta = 190$ $^{\circ}\text{C}$.

5.4.2 Résultats expérimentaux préliminaires

Temps d'induction

Le temps d'apparition des trous de démouillage, que l'on appellera également temps d'induction, est défini comme le temps écoulé entre le moment où la température d'étude est atteinte et le moment où apparaissent les premiers trous observés au microscope optique. Aux effets thermiques (liés à la chauffe) près, ce temps correspond au temps de rupture du film mince de PS auquel il faut ajouter le temps nécessaire pour le diamètre des trous d'atteindre la résolution du microscope au grossissement choisi (x 5 ou x 10 ici) [69, 70]. L'observation majeure obtenue dans le cadre des stages de Master de Mohamed Yaman Nachawati et Augustin Lacroix (réalisés en 2020 sous mon encadrement) est le retard du temps d'apparition des trous de démouillage dans le cas de tricouches cisailés, par rapport à des échantillons identiques non cisailés. Ainsi, sur un échantillon d'épaisseur $H_{PMMA} = 400 \mu\text{m}$ et $e_{PS} = 400 \text{ nm}$ chauffé à $\Theta = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ et cisailé en continu avec un taux de cisaillement de $\dot{\gamma}_f = 0.1 \text{ s}^{-1}$, on ne voit apparaître les trous de démouillage qu'après un temps moyen de $t_i = 130 \text{ s}$ contre un temps d'induction sans cisaillement mesuré à 80 s. Cette observation doit être confirmée toutefois sur un plus grand nombre d'essais.

Cette tendance est intéressante car, qualitativement, elle offrirait une validation expérimentale de la simulation numérique présentée au chapitre précédent, qui conduisait également, pour les faibles taux de cisaillement, à une rupture retardée par rapport au cas sans cisaillement. Néanmoins, il faut souligner qu'en appliquant les données du problème telles que définies dans la conclusion du chapitre 3 à l'évaluation du taux de cisaillement critique β_c par la méthode du *scaling* voir (4.14), on obtient une valeur de l'ordre de 10^{-6} s^{-1} pour la suppression de la rupture, très inférieure à ce qui a été étudié expérimentalement. Or, une rupture a bien été observée : ceci pourrait être expliqué par le fait que nous sommes clairement ici dans le régime dit de nucléation et croissance, et non dans le régime dit spinodal dans le cadre duquel l'étude numérique a été effectuée.

Pour se placer expérimentalement dans une situation plus conforme à la simulation numérique, un film de PS plus mince (de l'ordre de 10 nm) serait mieux approprié car favorisant le démouillage spinodal. Comme explicité dans la conclusion du chapitre précédent, le taux de cisaillement critique serait alors de l'ordre de 10 s^{-1} , qui devrait être atteignable expérimentalement avec le dispositif utilisé. On pourrait donc, *a priori*, être à même d'étudier le régime de rupture retardée à faible taux de cisaillement et celui de rupture supprimée à fort taux de cisaillement.

Vitesse de démouillage : effet du cisaillement

Le montage expérimental utilisé a également permis d'étudier la vitesse de démouillage des trous dans le film de PS d'un tricouche cisailé. Une expérience typique de démouillage sous cisaillement est présentée dans la figure 5.20.

L'analyse des vitesses de démouillage a été effectuée sur plusieurs trous (de 7 à 22) répartis sur plusieurs échantillons (de 2 à 5), selon les conditions expérimentales détaillées dans [71]. Ces échantillons sont également soumis à un cisaillement continu de taux fixé à $\dot{\gamma}_f = 0.1 \text{ s}^{-1}$ et à $\Theta = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ou $\Theta = 190 \text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus (ainsi que ceux des expériences discutées précédemment), qui sont eux aussi à confirmer, sont présentés dans le tableau ci-dessous (5.3), sous forme de vitesse de croissance moyennée sur les différents trous observés.

5.4. CISAILLEMENT DU SYSTÈME MODÈLE TRICOUCHE : UNE EXPÉRIMENTATION VERSATILE

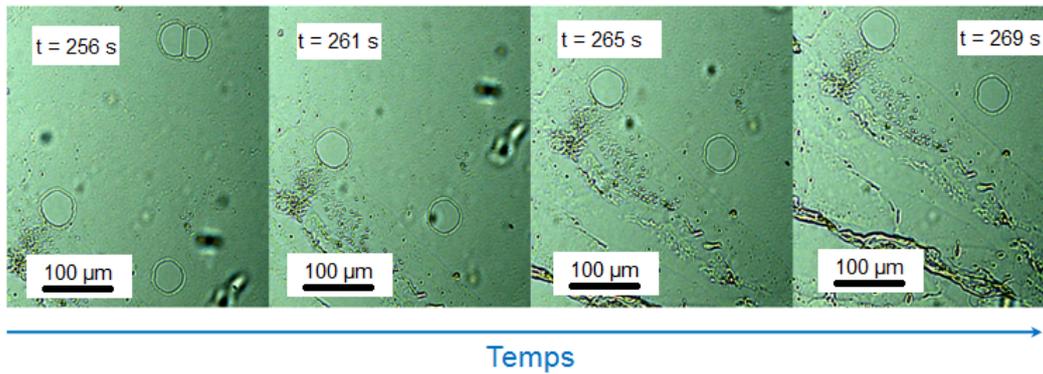


FIGURE 5.20. *Suivi du démouillage du PS au sein d'un échantillon de tricouche PMMA/PS/PMMA à 190 °C, sous un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$.*

A $\Theta = 200 \text{ °C}$, il apparaît que lorsqu'un cisaillement continu de valeur $\dot{\gamma}_f = 0.1 \text{ s}^{-1}$ est appliqué, la vitesse moyenne de croissance des trous ($V_{moy} = 220 \text{ nm.s}^{-1}$) est environ deux fois plus élevée que pour un même tricouche non cisailé. Cette tendance se retrouve également à $\Theta = 190 \text{ °C}$. L'écoulement induit par le cisaillement semble ainsi agir sur la vitesse de croissance des trous.

$\Theta \text{ (°C)}$	$\dot{\gamma}_f \text{ (s}^{-1}\text{)}$	H (μm)	e (nm)	V_{moy}	écart type de V	$t_i \text{ (s)}$
200	0.1	220	400	220	2	-
200	0	220	400	90	4	-
190	0.1	380	400	61	12	130
190	0	390	400	45	4	80

TABLE 5.3 – *Tableau récapitulatif des mesures de vitesse de démouillage et des temps d'apparition des trous, avec et sans cisaillement.*

5.5 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, il nous faut rappeler que la mise en place d'un protocole de préparation d'échantillons adaptés à l'étude du démouillage sous cisaillement s'est avérée plus complexe que prévue. En particulier, il a fallu trouver une alternative au spin-coating pour la préparation du PMMA : cette alternative, basée sur le pressage en température de granulés, a demandé une optimisation pour diminuer le plus possible la rugosité de surface des plaques de PMMA produites. La mesure de la rugosité au profilomètre semblait comparable à celle des échantillons spin-coatés, néanmoins une différence importante des vitesses de démouillage mesurées en statique par rapport au modèle proposé lors de travaux antérieurs de l'équipe nous laisse penser qu'une mesure de la rugosité à échelle plus fine (typiquement celle des trous) doit être faite.

Malgré tout, des essais préliminaires sur ces échantillons nous ont permis d'identifier expérimentalement un temps de rupture retardé par l'application d'un cisaillement, résultat conforme à la prédiction numérique du chapitre précédent. On a pu également mesurer, une fois les trous apparus, une vitesse de croissance plus importante sous cisaillement qu'en statique. Ces résultats sont prometteurs mais restent préliminaires et doivent être confirmés par des essais complémentaires.

Chapitre 6

Conclusion générale et perspectives

6.1 Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse nous avons étudié numériquement puis, de façon préliminaire, expérimentalement, le comportement d'un film mince de polymère sous cisaillement.

Dans l'introduction de ce mémoire, nous avons exposé le contexte de cette étude en partant de phénomènes de ruptures de couches observées dans les films multicanouches obtenus par coextrusion. Ces ruptures avaient été largement étudiées dans le cas de films coextrudés par A. Bironeau au cours de sa thèse soutenue en 2016. Il paraissait pertinent de développer une étude plus fondamentale de compréhension de ces ruptures, notamment via une approche numérique.

Dans le chapitre bibliographique (chapitre 2), nous avons donc abordé la problématique de rupture d'une interface dans différentes configurations (simple, bicouche et enfin tricouche), en conditions statiques puis sous l'effet d'un cisaillement, en rappelant les principaux résultats théoriques et expérimentaux. Ce chapitre nous a permis de montrer notamment qu'il existait très peu d'études concernant l'effet du cisaillement sur la rupture de films minces de polymères.

Dans le chapitre 3, nous avons exposé la méthode numérique adoptée pour la résolution de l'équation des films minces, dans un premier temps sans cisaillement, mais prenant en compte des interactions de van der Waals. Ce schéma numérique, dont les résultats ont été vérifiés dans différentes configurations de relaxation de la surface d'un film mince (forme de marche, interface sinusoïdale) en accord avec les prédictions théoriques, a permis de restituer la dynamique de rupture du film mince. Nous avons notamment pu valider numériquement les temps de rupture d'une interface déstabilisée par la pression de disjonction et vérifier qu'ils se comparent quantitativement aux modèles analytiques de Vrij et Ruckenstein [15, 33]. Les solutions numériques de l'équation des films minces ont également permis d'étudier la forme d'une interface déstabilisée. Lorsque l'amplitude de l'onde en surface est du même ordre de grandeur que la rugosité thermique du film mince, les temps de rupture sont conformes à l'approche linéaire développée par Sharma [31]. Nous avons ainsi montré que l'amplification de l'instabilité à l'interface engendre la rupture, c'est-à-dire le démouillage du film.

Dans le quatrième chapitre, qui constitue le coeur de ce travail de thèse, la rupture d'un film mince sous cisaillement a été étudiée numériquement. Pour limiter l'étude, nous avons tout d'abord identifié des intervalles de valeurs de taux de cisaillement et de constante d'Hamaker à explorer numériquement, correspondant à des valeurs physiquement acceptables et observables expérimentalement, que ce soit en extrusion ou via l'utilisation d'une platine cisailante sous

microscope.

Dans un premier temps, dans le cadre de la théorie de la stabilité linéaire, il fut possible de déduire un taux d'accroissement de l'instabilité, qui, dans ce cas, est complexe, traduisant l'existence d'une onde propagative à l'interface. La résolution numérique de l'équation des films mince a également montré l'établissement d'une solution sous forme d'onde progressive dont on a pu déduire la vitesse de propagation pour différentes configuration de films en terme d'épaisseur et de constante d'Hamaker. Pour ces différentes configurations, une description complète de l'évolution de la perturbation initiale a pu être apportée à l'aide de diagrammes spatio-temporels. La déformation de l'interface sous cisaillement a été caractérisée par deux grandeurs, l'asymétrie du profil et son amortissement. Nous avons ensuite pu établir la mise en évidence de deux régimes de cisaillement : le premier, aux faibles taux de cisaillement, conduit à un retard de la rupture ; le second, apparaissant à des taux de cisaillement plus élevés, supprime totalement la rupture et atténue la perturbation. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus dans les études pionnières de Davis et Kalpathy [46, 47]. Une discussion détaillée autour de la caractérisation du taux de cisaillement critique, définissant la frontière entre ces deux régimes, a ensuite été proposée. On a pu voir que le passage de l'état de rupture de l'interface à l'état de la suppression de la rupture, présente une évolution analogue à celle d'une transition de phase. L'évolution du taux d'asymétrie et de l'amortissement permet également de discriminer ces deux régimes. En particulier, la suppression de rupture par un fort taux de cisaillement s'accompagne systématiquement d'un amortissement de la perturbation initiale, c'est-à-dire de l'aplatissement de l'interface. Dans la zone frontière, ces deux grandeurs connaissent une évolution chaotique, traduisant le fait que l'interface oscille entre amortissement et rupture. Pour clôturer cette partie, on a pu comparer les taux de cisaillement numériques supprimant la rupture aux taux de cisaillement caractéristiques en jeu dans le procédé d'extrusion et montrer un accord raisonnable entre les deux. La simulation numérique, bien que décrivant une version très simplifiée de ce qu'il se passe en coextrusion, pourrait alors confirmer la raison pour laquelle il est possible d'obtenir des couches de polymère stables pour une épaisseur de la dizaine de nanomètres.

Le dernier chapitre fut consacré à l'étude expérimentale du démouillage sous cisaillement d'un système modèle (PMMA/PS/PMMA). Dans un premier temps, nous avons rappelé les résultats obtenus dans l'équipe en statique et avons défini un protocole expérimental permettant d'obtenir des échantillons adaptés à la platine cisailante. Cette tâche a finalement constitué une large partie du travail expérimental mené, dans la mesure où ces échantillons, en statique, ne suivent pas les prédictions de démouillage réalisées dans le cadre de l'étude de M. Chebil et J.D. McGraw. La raison à ce stade n'est pas définitivement établie mais pourrait être liée à la rugosité des échantillons. Non confirmée par profilométrie, cette hypothèse sera étudiée via une caractérisation plus poussée par AFM des substrats PMMA. Néanmoins, des résultats expérimentaux préliminaires sur ces échantillons ont pu être obtenus sous cisaillement, et semblent cohérents avec les prédictions numériques : aux faibles taux de cisaillement testés, on observe une rupture retardée par rapport aux mêmes échantillons non cisailés. On peut noter également qu'une fois la rupture atteinte, par contre, la croissance des trous est accélérée (la vitesse de démouillage augmente). Ce travail préliminaire devra être confirmé dans une étude ultérieure mais a donc permis de poser les bases pour l'observation expérimentale du démouillage sous cisaillement.

6.2 Perspectives

Ci-dessous, nous allons exposer brièvement quelques pistes de travail pour poursuivre le travail entrepris au cours de cette thèse.

6.2.1 Effet combiné de l'agitation thermique et du cisaillement

L'étape suivante, que nous avons commencée à aborder dans ce travail mais qui reste à ce jour inachevée, est de considérer non plus une interface perturbée par une sinusoïde (perturbation simplifiée avec un mode unique), mais une interface fluctuante sous l'effet de l'agitation thermique.

Dans le cadre de cette thèse, le comportement d'écoulement d'un film mince a été étudié seulement par l'équation hydrodynamique de Navier-Stokes similaire à ce qui fut réalisé de manière approfondi par [72, 73]. En effet, pour des films ultra-minces de l'ordre de la dizaine de nanomètres, l'agitation thermique peut prendre un rôle important [74, 75] et ne peut plus être négligée [74, 76, 77]. Ces auteurs ont intégré dans l'équation des films minces un terme lié à l'agitation thermique pour aboutir à l'équation simplifiée suivante (projetée selon l'axe des x) :

$$\partial_t h + \frac{\gamma}{3\eta} \partial_x \left[h^3 \partial_x^3 h + \frac{A_H \partial_x h}{2\pi\gamma h} + \sqrt{\frac{2k_B \Theta h^3}{3\eta}} N(t) \right] = 0 \quad (6.1)$$

où $N(t)$ représente un bruit gaussien vérifiant $\langle N(t) \rangle = 0$ et $\langle N_i(x, t) N_j(x', t') \rangle = \delta_{ij} \delta(x - x') \delta(t - t')$. Un traitement stochastique du bruit thermique consiste à considérer des réalisations différentes de la même distribution à chaque pas de temps [78]. L'évolution stochastique numérique d'un film mince montre que l'agitation thermique accélère le démouillage [74]. Une étude expérimentale par AFM [75] a confirmé cet effet de l'agitation thermique sur la cinétique de démouillage d'un film mince de polymère.

Une autre étude théorique menée par Thiebaud *et al.* [79, 80] s'intéresse au comportement dynamique d'une interface sous cisaillement. L'approche adoptée consiste à partir de l'équation hydrodynamique des films minces et à prendre en compte la fluctuation d'interface sous l'effet de l'agitation thermique. A partir de l'équation de Stokes avec un terme de cisaillement, il a été possible, par développement à l'ordre 2 en pression et vitesse, de proposer une linéarisation du terme convectif et d'aboutir *in fine* à une équation aux modes couplés suivante :

$$\partial_t h = -\frac{1}{\tau_q} h(\mathbf{q}, t) - i\gamma_{eff} \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} k_x h(\mathbf{k}, t) h(\mathbf{q}-\mathbf{k}, t) + \xi(\mathbf{q}, t) \quad (6.2)$$

où γ_{eff} est un taux de cisaillement effectif, défini par la formule suivante :

$$\gamma_{eff} = \frac{\eta_1 \dot{\gamma}_1 + \eta_2 \dot{\gamma}_2}{\eta_1 + \eta_2} \quad (6.3)$$

où $\xi(\mathbf{q}, t)$ est un bruit gaussien qui représente les fluctuations thermiques vérifiant :

$$\xi(\mathbf{q}, t) \xi(\mathbf{q}', t') = \frac{k_B \Theta}{2\eta q} (2\pi)^2 \delta(t - t') \delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \quad (6.4)$$

Les résultats principaux auxquels aboutit l'étude de Thiebaud *et al.* [79] sont résumés ici :

- (i) l'équation aux modes couplés révèle que l'interface est mise hors équilibre par un taux de cisaillement effectif γ_{eff} qui diffère du taux de cisaillement initialement appliqué $\dot{\gamma}$,
- (ii) il est montré numériquement que l'écoulement induit par le cisaillement a pour effet de lisser l'interface. Néanmoins, le taux de lissage obtenu numériquement est inférieur à ce qui est observé expérimentalement. Pour expliquer cette différence, les auteurs pointent vers un effet de taille finie de la région interfaciale qui n'est pas prise en compte par la simulation.

En perspective de nos travaux, il serait intéressant de combiner ces deux approches, à savoir coupler l'effet du cisaillement et des interactions de van der Waals à un terme d'agitation thermique. Il faut donc décrire une interface dont la variation de hauteur suit une distribution gaussienne mimant ainsi un bruit blanc gaussien. De façon préliminaire et en s'inspirant des travaux de [77, 81], nous avons considéré l'équation des films minces avec uniquement le terme de la pression de Laplace et le terme d'agitation thermique.

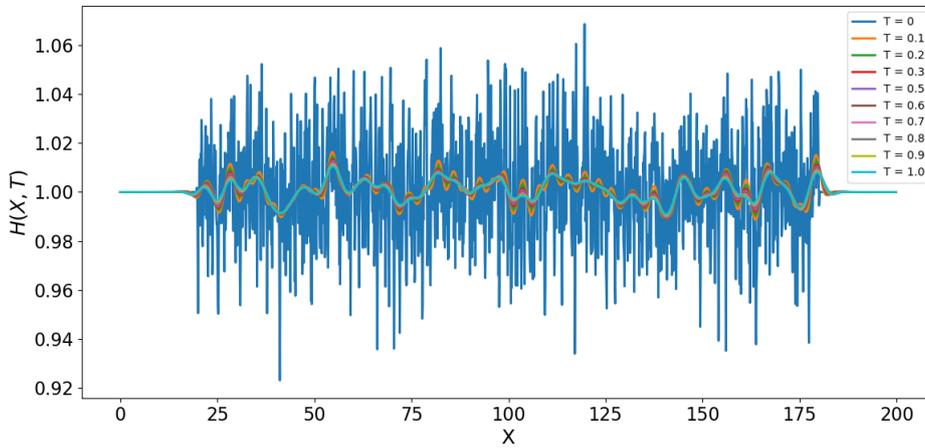


FIGURE 6.1. Courbes de l'évolution temporelle du profil libre bruité par l'agitation thermique $H(X, T)$ qui relaxe sous l'effet de la pression de Laplace.

La figure 6.1 représente l'évolution au cours du temps du profil libre d'un film mince dont l'interface est bruitée par l'agitation thermique, soumis à l'effet de la pression de Laplace seule. Elle met en évidence un aplatissage du profil au cours du temps et le fait que, rapidement, s'établisse une rugosité de l'interface d'amplitude moyenne constante. Cette rugosité de l'interface peut être déduite en calculant la variance de la hauteur du film $H(X, T) - H_0$. On trouve une rugosité thermique numérique $\sigma_{num} = 4.5 \cdot 10^{-10}$ m qui est proche de la valeur théorique $\sigma_{th} = \sqrt{k_B T / \gamma}$, i.e. dans notre cas $\sigma_{th} = 4.8 \cdot 10^{-10}$ m. En perspective, il serait intéressant de combiner l'agitation thermique avec le terme de disjonction et le cisaillement, ce qui, à notre connaissance, n'a jamais encore été réalisé.

6.2.2 Conditions aux bords plus élaborées

L'étude menée ici a considéré un film mince avec une surface libre. Pour se rapprocher au plus près de la configuration du procédé multinanocouche, il serait intéressant de complexifier progressivement le système étudié, en considérant un système bicouche voire tricouche. De tels systèmes permettraient en particulier de prendre en compte les interactions de type van der

Waals entre les couches superposées, ce qui serait plus proche du système réel. Une étude pourrait être menée en adoptant le même schéma numérique présenté dans ce manuscrit (différences finies couplées à Runge-Kutta d'ordre 4, comme dans l'étude de Bertin et al. [82]) et en résolvant le système d'équations proposé par Kalpathy, prenant en compte ces conditions aux bords [47]. L'attention serait alors portée sur une étude systématique des temps de rupture dans de tels systèmes.

De même, il serait intéressant d'introduire du glissement à l'interface entre les couches, qui avait été identifié par l'équipe de Macosko sur des systèmes multicouches non compatibilisés [83].

6.2.3 Effet de l'étirage

Au cours de la coextrusion, il faut distinguer l'étape de multiplication des couches, où le cisaillement est prédominant, de l'étape d'étirage en sortie de filière. Dans cette dernière étape, le film subit essentiellement des déformations d'élongation dépendant du taux d'étirage, ceci sous un gradient de refroidissement. L'étude expérimentale et théorique de la stabilité des nanocouches vis-à-vis de ces déformations reste encore à produire. Quelques essais préliminaires encourageants d'étirage à chaud avaient été proposés par A. Bironeau dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de F. Restagno et L. Léger [1] et pourraient être poursuivis.

Bibliographie

- [1] A. Bironeau. *Films multinanocouches de polymères amorphes coextrudés : élaboration, caractérisation et stabilité des nanocouches*. PhD thesis, ENSAM, 2017.
- [2] B. Vergnes and P. G. Lafleur. *Extrusion des polymères*. Lavoisier, Hermes, 2014.
- [3] J. R. Wagner and S. B. Marks. *Multilayer Flexible Packaging (Second Edition)*. Plastics Design Library. William Andrew Publishing, 2016.
- [4] M. Alcoutlabi and G. B. McKenna. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *J. Physics : Cond. Mat.*, 17(15) :R461–R524, 2005.
- [5] R. Sluijters. Mixing apparatus, U.S. Patent 3,051,453, 1969.
- [6] J. R. Tollar. Interfacial surface generator, U.S. Patent 3,239,197 A, 1966.
- [7] W. J. Schrenk. Apparatus for multilayer coextrusion of sheet or film, U.S. Patent 3,884,606, 1975.
- [8] J. S. Montana. *Architecture multi-échelle de matériaux polymères : de l'auto-assemblage à l'assemblage forcé*. PhD thesis, ENSAM, 2017.
- [9] The Opensource Handbook of Nanoscience and Nanotechnology, 2010. URL <https://en.wikibooks.org/wiki/Nanotechnology>.
- [10] A. Bironeau, J. Dirrenberger, C. Sollogoub, and S. Roland. Evaluation of morphological representative sample sizes for nanolayered polymer blends. *J. Microscopy*, 1(264) :48–58, 2016.
- [11] A. Bironeau, T. Salez, G. Miquelard-Garnier, and C. Sollogoub. Existence of a Critical Layer Thickness in PS/PMMA Nanolayered Films. *Macromolecules*, 50(10) :4064–4073, 2017.
- [12] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, and J.-F. Agassant. Convective linear stability analysis of two-layer coextrusion flow for molten polymers. *J. Non-Newton. Fluid.*, 121(1) :41 – 53, 2004.
- [13] K. Chen. Interfacial instability due to elastic stratification in concentric coextrusion of two viscoelastic fluids. *J Non-Newton. Fluid.*, 40(2) :155 – 175, 1991.
- [14] G. Krausch. Dewetting at the interface between two immiscible polymers. *J. Phys : Cond. Mat.*, 9(37) :7741–7752, 1997.
- [15] A. Vrij. Possible Mechanism for the Spontaneous rupture of thin Free Liquid Films. *Discussions Faraday Society*, 42 :23–33, 1966.

- [16] I. B. Ivanov, B. Radoev, E. Manev, and A. Scheludko. The theory of the critical thickness of thin liquid films. *Trans. Faraday. Soc.*, 66 :1262–1273, 1969.
- [17] F. Brochard-Wyart and J. Daillant. Drying of solids wetted by thin liquid films. *Can. J. Phys.*, 68(9) :1084–1088, 1990.
- [18] P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2005.
- [19] B. V. Derjaguin. The definition and magnitude of disjoining pressure and its role in the statics and dynamics of thin fluid films. *Kolloid Zh.*, pages 207–214, 1955.
- [20] F. Brochard-Wyart, P. Martin, and C. Redon. Liquid/Liquid Dewetting. *Langmuir*, 9(12) : 3682–3690, 1993.
- [21] C. Redon, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez. Dynamics of dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :715–718, 1991.
- [22] G. Reiter. Dewetting of thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :75–78, 1992.
- [23] P. Damman, S. Coppee, G. Derue, S. Desprez, S. Gabriele, J. Leopoldes, S. Sclavons, and D. Villers. Instability in thin polymer films : Relationship with chain dynamics. *L'Actualité Chimique*, pages 40–46, 08 2006.
- [24] D. Langevin and M. Dekker. *Light Scattering by Liquid Surfaces and Complementary Techniques*. Marcel Dekker, New York, 1992.
- [25] R. Seemann, S. Herminghaus, and K. Jacobs. Dewetting patterns and molecular forces : A reconciliation. *Phys. Rev. Lett.*, 86(24) :5534–5537, 2001.
- [26] K. Jacobs, R. Seemann, and S. Herminghaus. *Stability and dewetting of thin liquid films*. World Scientific, 2008.
- [27] G. Reiter. Probing Properties of Polymers in Thin Films Via Dewetting. In T. Kanaya, editor, *Glass Transition, Dynamics and Heterogeneity of Polymer Thin Films*, volume 252, pages 29–64. Springer, 2013.
- [28] L. Xue, B. Hu, and Y. Han. Effect of interfacial roughness on dewetting behavior of polystyrene/poly(methyl methacrylate) bilayer film. *J. Chem. Phys.*, 129(21) :1–7, 2008.
- [29] S. Qu, C. J. Clarke, Y. Liu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, K. C. Phelan, and G. Krausch. Dewetting Dynamics at a Polymer-Polymer Interface. *Macromolecules*, 2(3) :3640–3645, 1997.
- [30] M. Geoghegan and G. Krausch. Wetting at polymer surfaces and interfaces. *Prog. Polym. Sci.*, 28 :261–302, 2003.
- [31] A. Sharma and E. Ruckenstein. An analytical nonlinear theory of thin film rupture and its application to wetting films. *J. Colloid Int. Sci.*, 113(2) :456–479, 1986.
- [32] B. P. Radoev, A. D. Scheludko, and E. D. Manev. Critical thickness of thin liquid films : Theory and experiment. *J. Colloid Int. Sci.*, 95(1) :254–265, 1983.
- [33] E. Ruckenstein and R. Jain. Spontaneous rupture of thin liquid films. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 70 :132–147, 1974.

- [34] M. Sferrazza, M. Heppenstall-Butler, R. Cubitt, D. Bucknall, J. Webster, and R. A. L. Jones. Interfacial instability driven by dispersive forces : The early stages of spinodal dewetting of a thin polymer film on a polymer substrate. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :5173–5176, 1998.
- [35] P. Lambooy, K. C. Phelan, O. Haugg, and G. Krausch. Dewetting at the liquid-liquid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :1110–1113, 1996.
- [36] S. Qu, C. J. Clarke, Y. Liu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, K. C. Phelan, and G. Krausch. Dewetting dynamics at a polymerpolymer interface. *Macromolecules*, 30(12) :3640–3645, 1997.
- [37] Q. Pan, K. I. Winey, H. H. Hu, and R. J. Composto. Unstable polymer bilayers. 2. the effect of film thickness. *Langmuir*, 13(6) :1758–1766, 1997.
- [38] A. Faldi, R. J. Composto, and K. I. Winey. Unstable polymer bilayers. 1. morphology of dewetting. *Langmuir*, 11(12) :4855–4861, 1995.
- [39] D. Bandyopadhyay, R. Gulabani, and A. Sharma. Instability and Dynamics of Thin Liquid Bilayers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, pages 1259–1272, 2005.
- [40] A. Pototsky, M. Bestehorn, D. Merkt, and U. Thiele. Alternative pathways of dewetting for a thin liquid two-layer film. *Phys. Rev. E*, 70(2) :4, 2004.
- [41] J. Lucassen. Longitudinal capillary waves. Part 1. Theory. *Trans. Faraday Soc.*, 64 : 2221–2229, 1968.
- [42] F. Brochard, E. Raphael, and L. Vovelle. Démouillage en régime inertiel apparition d’ondes capillaires. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 320, 1995.
- [43] R. D. Lenz and S. Kumar. Instability of confined thin liquid film trilayers. *J. Colloid Int. Sci.*, 316 :660–670, 2007.
- [44] U. Sundararaj, Y. Dori, and C. W. Macosko. Sheet formation in immiscible polymer blends : model experiments on initial blend morphology. *Polymer*, 36(10) :1957–1968, 1995.
- [45] J. Lyngaae-Jorgensen. Experimental methods for In Situ studies of morphology development during flow : The case of instability of thin films studied by light scattering. *J. Macromolecul. Sci. B*, 35(3-4) :357–373, 1996.
- [46] M. J. Davis, M. B. Gratton, and S. H. Davis. Suppressing van der Waals driven rupture through shear. *J. Fluid Mech.*, 661 :522–529, 2010.
- [47] S. K. Kalpathy, L. F. Francis, and S. Kumar. Shear-induced suppression of rupture in two-layer thin liquid films. *J. Colloid Int. Sci.*, 348(1) :271–279, 2010.
- [48] M. Ponting, A. Hiltner, and E. Baer. Polymer Nanostructures by Forced Assembly : Process, Structure and Properties. *Macromolecular Symposia*, pages 19–32, 2010.
- [49] Y. Zhu, A. Bironeau, F. Restagno, C. Sollogoub, and G. Miquelard-Garnier. Kinetics of thin polymer film rupture : Model experiments for a better understanding of layer breakups in the multilayer coextrusion process. *Polymer*, 90 :156–164, 2016.
- [50] S. Wu. Surface and interfacial tensions of polymer melts : I. polyethylene, polyisobutylene, and polyvinyl acetate. *J. Colloid Int. Sci.*, 31(2) :153 – 161, 1969.

- [51] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1991.
- [52] L. E. Stillwagon and R. G. Larson. Fundamentals of topographic substrate leveling. *J. Appl. Phys.*, 5251(63), 1998.
- [53] L. Zhornitskaya and A. L. Bertozzi. Positivity-preserving numerical schemes for lubrication-type equations. *SIAM J. Numer. Anal.*, 37(2) :523–555, 2000.
- [54] A. L. Bertozzi. The Mathematics of Moving Contact Lines in Thin Liquid Films. *Notices of the AMS*, 45(6) :676–680, 1998.
- [55] T. Salez, J. D. McGraw, S. L. Cormier, B. Oliver, K. Dalnoki-Veress, and E. Raphael. Numerical solutions of thin film equations for polymer flows. *Eur. Phys. J. E*, 35(114) : 1–10, 2012.
- [56] R. Huang and Z. Suo. Very thin solid-on-liquid structures : the interplay of flexural rigidity, membrane force, and interfacial force. *Thin Solid Films*, 429(03) :273–281, 2003.
- [57] J. Teisseire, A. Revaux, M. Foresti, and E. Barthel. Confinement and flow dynamics in thin polymer films for nanoimprint lithography. *Appl. Phys. Lett.*, 98(013106), 2011.
- [58] J. P. Burelbacht, S. G. Bankoff, and S. H. Davis. Nonlinear stability of evaporating / condensing liquid films. *J. Fluid Mech.*, 195 :463–494, 1988.
- [59] T. Sarlat, A. Lelarge, E. Søndergård, and D. Vandembroucq. Frozen capillary waves on glass surfaces : An AFM study. *Eur. Phys. J. B*, 54(1) :121–126, 2006.
- [60] A. M. Willis and J. B. Freund. Thermal capillary waves relaxing on atomically thin liquid films. *Phys. Fluids*, 22(2) :1–8, 2010.
- [61] C. Bielarz and S. Kalliadasis. Time-dependent free-surface thin film flows over topography. *Phys. Fluids*, 2512(15), 2003.
- [62] M. S. Chebil, J. D. McGraw, T. Salez, C. Sollogoub, and G. Miquelard-Garnier. Influence of outer-layer finite-size effects on the rupture kinetics of a thin polymer film embedded in an immiscible matrix. *Soft Matter*, 14(6256), 2018.
- [63] P. G. de Gennes. *Scaling concepts in polymer physics / Pierre-Gilles de Gennes*. Cornell University Press Ithaca, N.Y, 1979.
- [64] E. Schäffer. *Instabilities in Thin Polymer Films : Structure Formation and Pattern Transfer*. PhD thesis, Universitat Konstanz, 2001.
- [65] Z. Ramlaoui. Démouillage de films minces de polymères au sein d’une matrice immiscible 2018 - 2019. Technical report, UPMC, 2019.
- [66] Spin coating process theory, 2020. URL <https://www.yumpu.com/en/document/view/4602626/spin-coating-process-theory-columbia-university-clean-room>.
- [67] É. Reyssat and D. Quéré. Bursting of a fluid film in a viscous environment. *Europhys. Lett.*, 76(2), 2006.
- [68] P. Coussot. *Rhéophysique : la matière dans tous ses états*. edp science, CNRS édition, 2012.
- [69] A. B. Croll and K. Dalnoki-Veress. Hole nucleation in free-standing polymer membranes : The effects of varying molecular architecture. *Soft Matter*, 6 :5547—555, 2014.

- [70] J. M. Rathfon, R. W. Cohn, A. J. Crosby, and G. Tew. Hole Nucleation and Growth in Free-Standing Polystyrene Ultrathin Films. *Macromolecules*, 44(1) :134–139, 2011.
- [71] M. Y. Nachawati. Instabilité et fracture de films polymériques multi-couches : étude de l’effet du cisaillement. Technical report, UPMC, 2020.
- [72] A. Oron, S. H. Davis, and S. G. Bankoff. Long-scale evolution of thin liquid films. *Rev. Mod. Phys.*, 69(3) :931–980, 1997.
- [73] R. V. Craster and O. K. Matar. Dynamics and stability of thin liquid films. *Reviews of Modern Physics*, 81(3) :1131–1198, 2009.
- [74] G. Grün, K. Mecke, and M. Rauscher. Thin-film flow influenced by thermal noise. *J. Stat. Phys.*, 122(6) :1261–1291, 2006.
- [75] R. Fetzer, M. Rauscher, R. Seemann, K. Jacobs, and K. Mecke. Thermal noise influences fluid flow in thin films during spinodal dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 99(11) :1–4, 2007.
- [76] K. Mecke and M. Rauscher. On thermal fluctuations in thin film flow. *J. Phys. : Cond. Mat.*, 17(45) :S3515–S3522, 2005.
- [77] B. Davidovitch, E. Moro, and H. A. Stone. Spreading of viscous fluid drops on a solid substrate assisted by thermal fluctuations. *Phys. Rev. Lett.*, 95(24) :8–11, 2005.
- [78] R. Blossey. *Thin liquid film : dewetting and polymer flow*. Springer, 2012.
- [79] M. Thiébaud and T. Bickel. Nonequilibrium fluctuations of an interface under shear. *Phys. Rev. E*, 81(3) :1–13, 2010.
- [80] M. Thiebaud, Y. Amarouchene, and T. Bickel. Nonlinear Brownian dynamics of interfacial fluctuations in a shear flow. *J. Stat. Mech.*, 2014, 2014.
- [81] C. Pedersen, J. Niven, T. Salez, K. Dalnoki-Veress, and A. Carlson. Asymptotic regimes in elastohydrodynamic and stochastic leveling on a viscous film. *Phys. Rev. Fluids*, 4(12) :124003, 2019.
- [82] V. Bertin, C. L. Lee, T. Salez, E. Raphaël, and K. Dalnoki-Veress. Capillary Levelling of Immiscible Bilayer Films. *J. Fluid Mech*, pages 1–17, 2020.
- [83] R. Zhao and C. W. Macosko. Slip at polymer–polymer interfaces : Rheological measurements on coextruded multilayers. *J. Rheol.*, 46 :145 – 167, 2002.

Annexe A

Approche de Vrij : calcul du temps de rupture linéaire

L'instabilité de l'interface de longueur d'onde λ tient son origine d'une rugosité qui découle de l'agitation thermique. Le mécanisme d'amplification de ces instabilités est décrit par Vrij [15]. En effet, en faisant la différence de l'énergie libre ΔF entre l'interface perturbée et l'interface non-perturbée, le rôle de la rugosité de l'interface fut décrit. Cette énergie libre ΔF est la somme de deux travaux. L'un des travaux est l'augmentation de l'air de la surface (à cause de la rugosité) ΔF_1 , le second travail est celui de la force de van der Waals ΔF_2 on a :

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2 \quad (\text{A.1a})$$

$$\Delta F_1 = \frac{\gamma}{4} \int dx \left(\frac{\partial(z_{12} + z_{23})}{\partial x} \right)^2 \quad (\text{A.1b})$$

$$\Delta F_2 = \frac{\gamma}{4} \int dx \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{d^2 V}{dh^2} (h - h_0)^2 \quad (\text{A.1c})$$

où, V est le potentiel de van der Waals. Le terme de ΔF_1 est toujours positif car $\gamma > 0$. Par contre le terme ΔF_2 peut devenir négatif lorsque $\frac{d^2 V}{dh^2} (h - h_0)^2 < 0$. Dans ce cas précis, le film peut devenir instable. Les fluctuations d'épaisseur sont décrites en terme de variation de la différence $h - h_0$. En effet, une décomposition en série de Fourier en mode normaux s'écrit de la façon suivante :

$$(h - h_0) = \sum_k H_k \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda} kx\right) \quad (\text{A.2})$$

Lorsque $\frac{d^2 V}{dh^2} (h - h_0)^2 < 0$ alors l'énergie libre totale ΔF diminue si :

$$\lambda > \lambda_c \quad (\text{A.3a})$$

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{-2\pi^2 \gamma}{\frac{d^2 V}{dh^2}}} \quad (\text{A.3b})$$

Les fluctuations de l'épaisseur $h - h_0$, lorsque $\lambda > \lambda_c$ évolueront toujours vers une croissance de leur amplitude. Pour décrire la variation de h en fonction du temps, cela nécessite de faire appel à la conservation de la quantité de volume : $\partial h / \partial t + \text{div}(Q) = 0$. En remplaçant dans l'équation des films minces par l'expression (A.2) on obtient :

$$H_K(t) = H_K(0) \exp[t/\tau(K)] \quad (\text{A.4})$$

Dans l'équation précédente le temps propre de l'amplification de la perturbation dépend du nombre d'onde k :

$$\frac{1}{\tau(K)} = \left(\frac{h_0^3}{12\eta} \right) \left[-\frac{\gamma K^4}{2} - K^2 \left(\frac{d^2V}{dh^2} \right) \right] \quad (\text{A.5})$$

En dérivant par rapport à la variable K il vient que τ a un minimum τ_m qui correspond à une longueur d'onde $\lambda_{max} = \sqrt{2}\lambda_c$. L'expression de ce temps le plus court après remplacement par le terme de $V(h) = -\frac{A_H}{12\pi h^2}$ est la suivante :

$$\tau_m = \frac{96\pi^2\gamma\eta h_0^5}{A_H^2}. \quad (\text{A.6})$$



Kheireddin KADRI

Étude numérique et expérimentale du démouillage de films polymères ultra- minces sous cisaillement

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier le rôle du cisaillement sur la rupture de films ultra-minces de polymères, en couplant une étude numérique à une étude expérimentale. Tout d'abord, une méthode numérique adaptée à la résolution de l'équation des films minces a été mise en place en prenant en compte les forces capillaires et de van der Waals, et validée en comparant la dynamique obtenue à des prédictions théoriques. Un terme de cisaillement a ensuite été rajouté, et deux régimes ont pu être mis en évidence en fonction du taux de cisaillement : dans le cas de faibles taux de cisaillement la rupture est retardée, à plus haut taux de cisaillement elle est supprimée. L'utilisation de diagrammes spatio-temporels a permis de caractériser la déformation de l'interface. Le passage du régime de rupture retardé à celui de rupture supprimée présente une évolution analogue à une transition de phase. L'étude expérimentale à faible taux de cisaillement a permis de confirmer ce retard de rupture, mais également de montrer après la rupture une vitesse de démouillage augmentée. Cette étude permettra de mieux appréhender les phénomènes de rupture de couches survenant lors de la coextrusion multinanocouches.

Mots clés : films ultra-minces de polymères, démouillage, instabilités interfaciales, écoulement dans les films minces, rupture de couche ; coextrusion multi-nanocouches

Résumé en anglais

The objective of this PhD work is to study the role of shear on the rupture of ultra-thin polymer films, by coupling a numerical study to an experimental one. First, a numerical method adapted to the resolution of the thin film equation was set up taking into account the capillary and van der Waals forces. This method was validated by comparing the dynamics obtained to theoretical predictions. With the addition of shear, two regimes have then been evidenced as a function of the shear rate: in the case of low shear rates the rupture is delayed, while at higher shear rates it is suppressed. The use of spatio-temporal diagrams allowed the characterization of the interface deformation. The transition from the delayed to the suppressed rupture regime is similar to a phase transition. The experimental study at low shear rate allowed to confirm this delayed rupture, but also showed after the rupture an increased dewetting speed. This study will allow a better understanding of the rupture phenomena occurring during nanolayer coextrusion.

Keywords: ultrathin films; polymer films; dewetting; interfacial instabilities; flow in thin film; layer breakup; nanolayer coextrusion