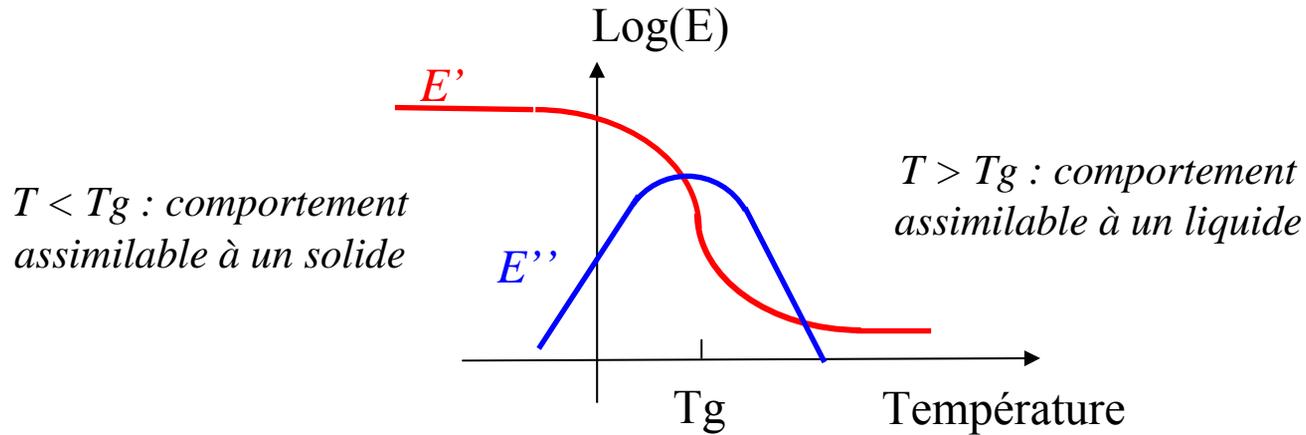


Mécanique de films minces de polymères

Hugues BODIGUEL et Christian FRETIGNY

*Laboratoire PPMD
ESPCI*

Propriétés mécaniques des polymères

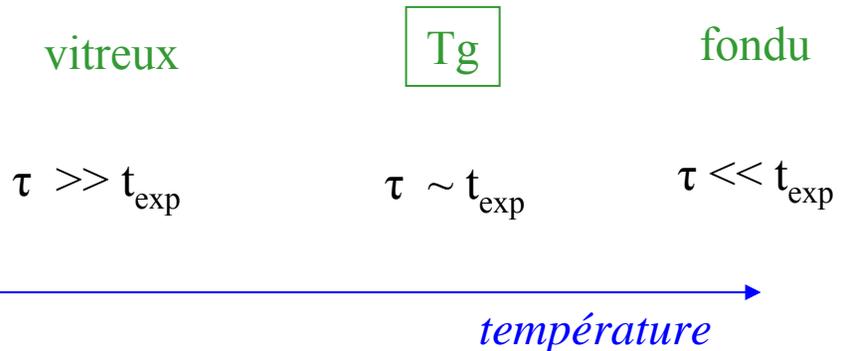


Transition vitreuse (T_g) :

- Chute du module élastique
- Maximum de dissipation

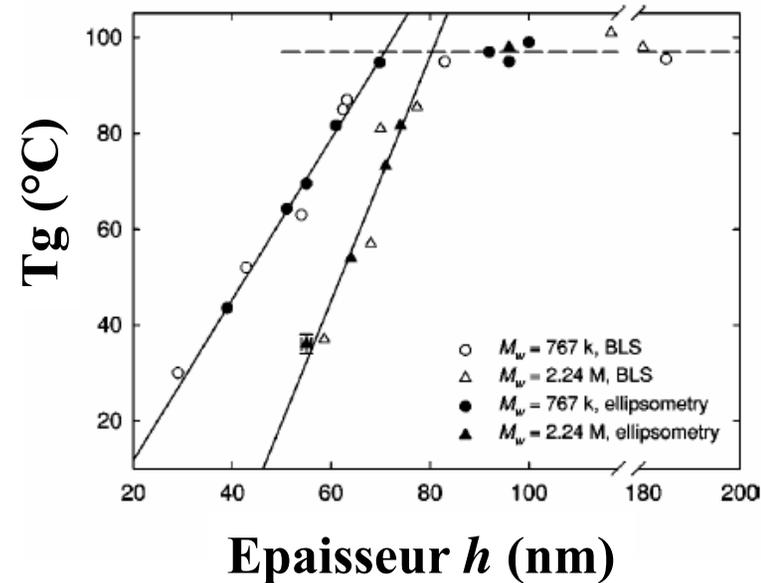
Origine microscopique ?

Temps caractéristique des mouvement à grande échelle



Films minces de polymères : Ecart aux propriétés de volume.

- **Transition vitreuse :**
 - Décalage de T_g pour des films < 80 nm
 - Elargissement de la zone de transition vitreuse
- **Dynamique des chaînes**
 - Ralentie en milieu confiné
 - Dynamique des segments de chaîne plus rapide
- **Conséquences sur la mécanique ?**
 - Peut-on retrouver ces résultats de réduction de T_g par une approche mécanique ?
 - Les propriétés mécaniques des films ultraminces diffèrent-elles de celle du volume, sont-elles simplement décalées en température ?



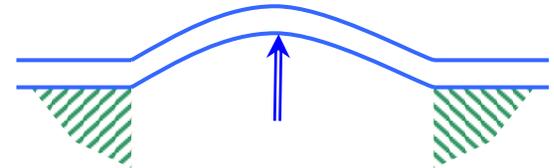
K. Dalnoki-Veress et al., Phys. Rev. E 63, 031801 (2001)

***Effets des surfaces
et interfaces ?***

Sollicitation mécanique de films minces

2 types de sollicitation

Sollicitation hors du plan :

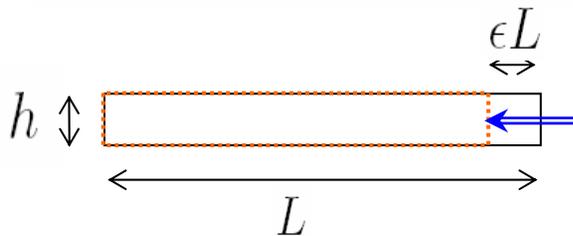


Sollicitation dans le plan :

$$U_{\text{étirement}} \sim EhL\epsilon^2$$

ou

$$U_{\text{flexion}} \sim \frac{Eh^3\epsilon}{L}$$

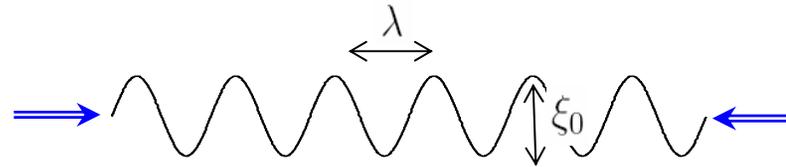
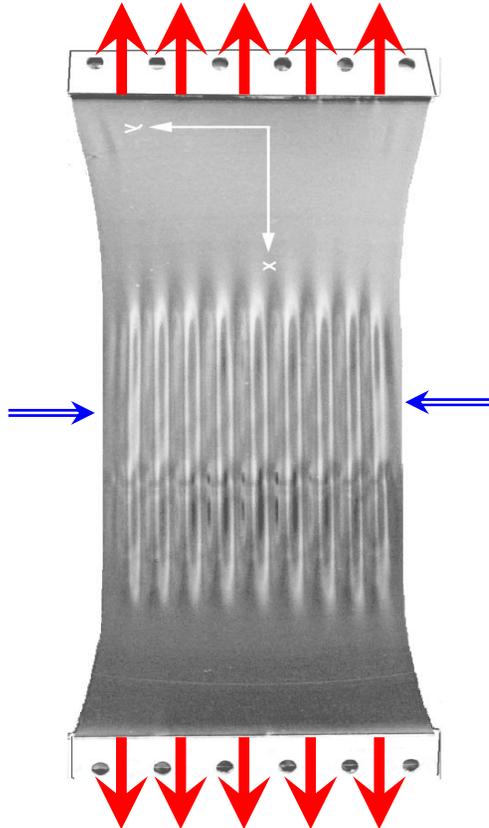


$$\frac{U_{\text{étirement}}}{U_{\text{flexion}}} \sim \epsilon \left[\frac{L}{h} \right]^2 \longrightarrow$$

*Pour un film mince, $h \ll L$
Il est (presque) toujours plus favorable
de flamber plutôt que de comprimer*

Ondulation de films minces ...

Pour un film mince, il est toujours plus favorable de flamber plutôt que de comprimer...

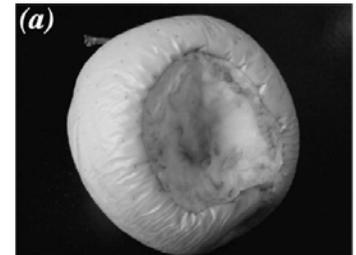


Pas de compression \Rightarrow longueur curviligne constante

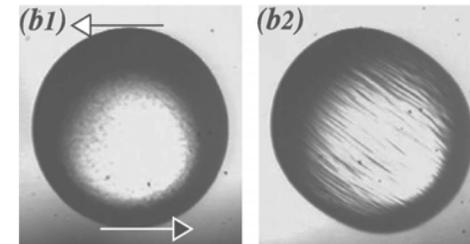
La longueur d'onde : balance entre

- énergie de flambage $\frac{Eh^3\xi_0^2}{\lambda^4}$
- énergie de rappel $K\xi_0^2$

$$\longrightarrow \lambda \sim \left[\frac{Eh^3}{K} \right]^{\frac{1}{4}}$$



E. Cerda et L. Mahadevan, PRL 074302 (2003)



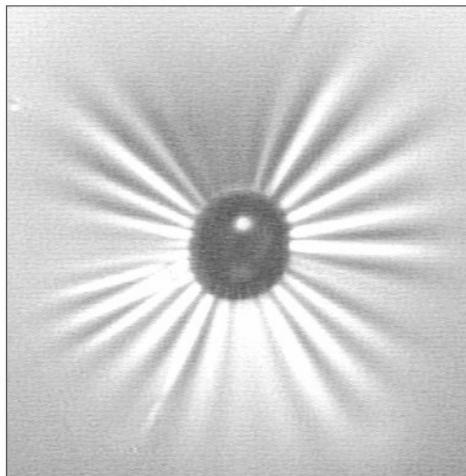
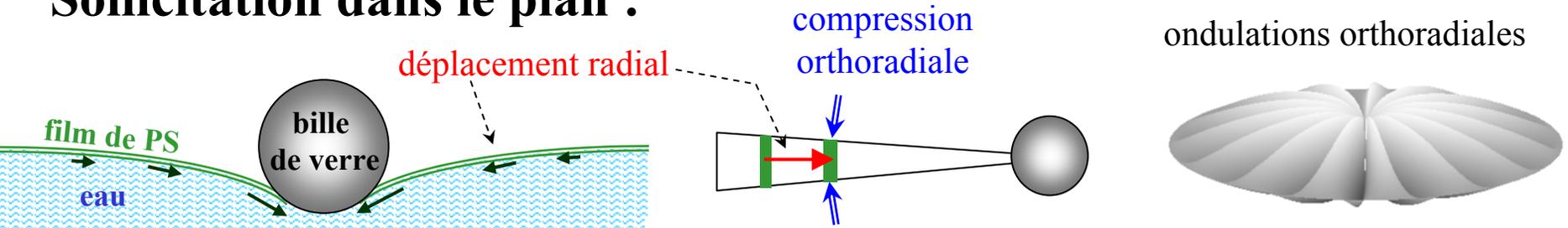
A. Walter, H. Rehage, et H. Leonard, Colloids Surf. A 183-185, 123 (2001).

L'observation d'ondulations :

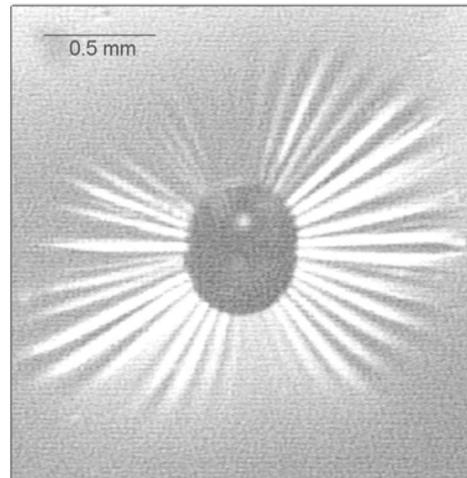
un outil pour suivre les propriétés mécaniques d'un film mince ?

Ondulations axisymétriques bille posée sur un film flottant

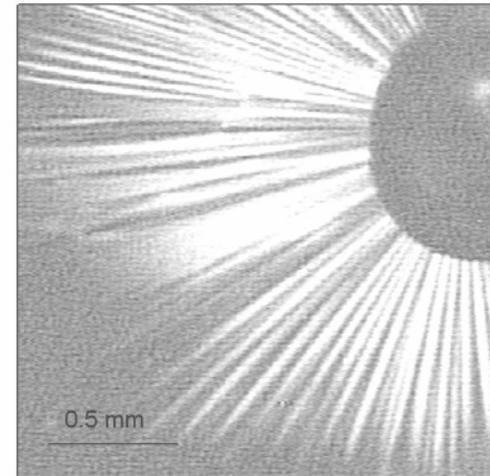
Sollicitation dans le plan :



$h = 150\text{nm}$



$h = 70\text{nm}$



$h = 30\text{nm}$

Nombre d'ondulations N déterminé.

N dépend de :
- Epaisseur du film
- Rayon de la bille

Undulations axisymétriques bille posée sur un film flottant

Modélisation : N déterminé par balance entre :

- Energie de flambage
- Rappel du substrat, ici : énergie de pesanteur du liquide

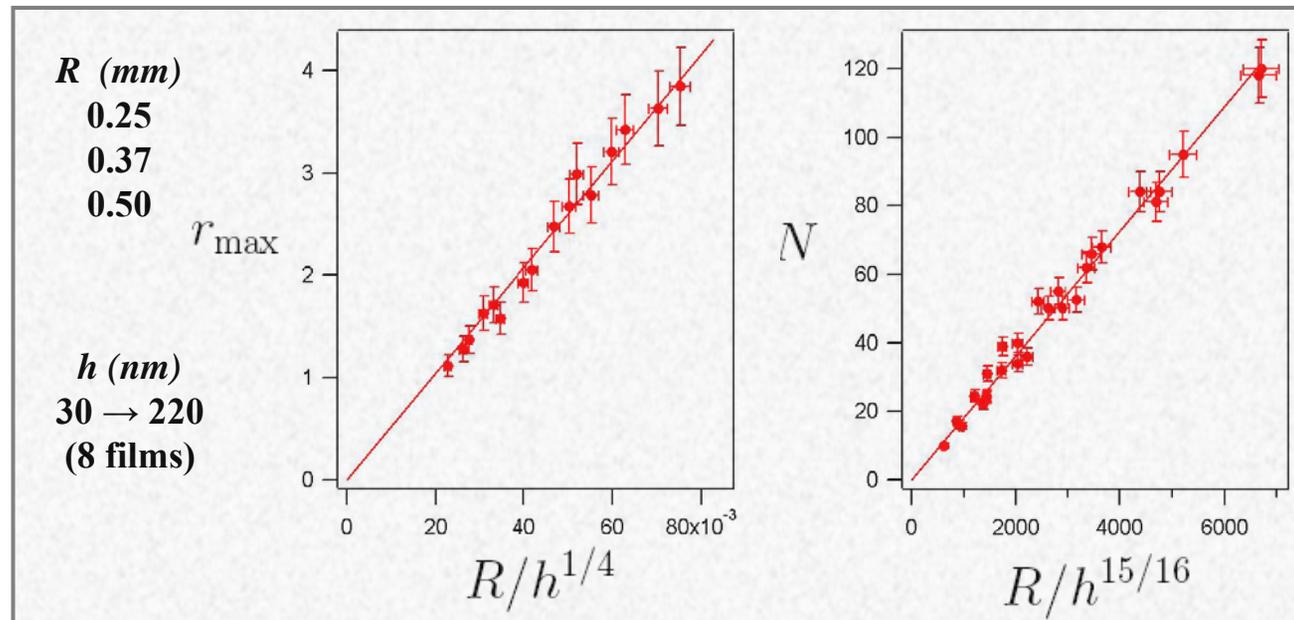
Cas plus complexe que la géométrie parallèle :
Fait intervenir la taille du domaine ondulé. $\longrightarrow N \sim \left[\frac{\rho g r_{\min} r_{\max}^3}{E h^3} \right]^{\frac{1}{4}}$

Taille du domaine ondulé = distance sur laquelle le film relaxe le déplacement imposé par la bille de rayon R

$$r_{\max} \sim R \left(\frac{E}{\rho g h} \right)^{\frac{1}{4}}$$

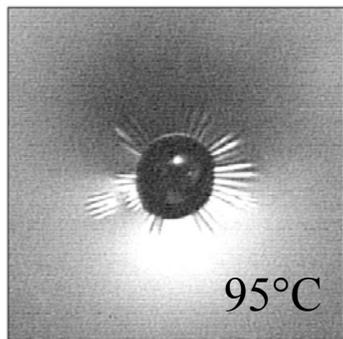
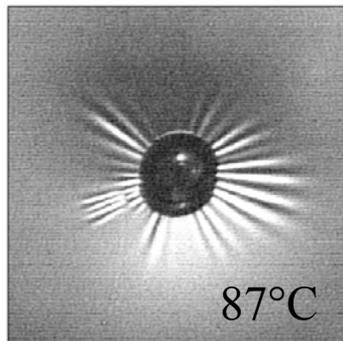
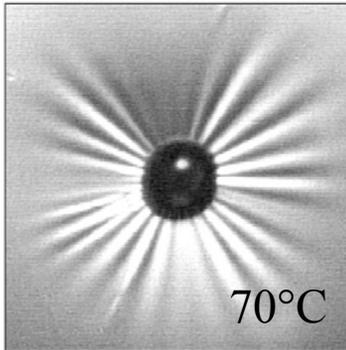
$$N \sim \frac{R}{h} \left(\frac{\rho g h}{E} \right)^{\frac{1}{16}}$$

Nombre d'ondulations
dépend très peu du
module élastique !



Evolution en température

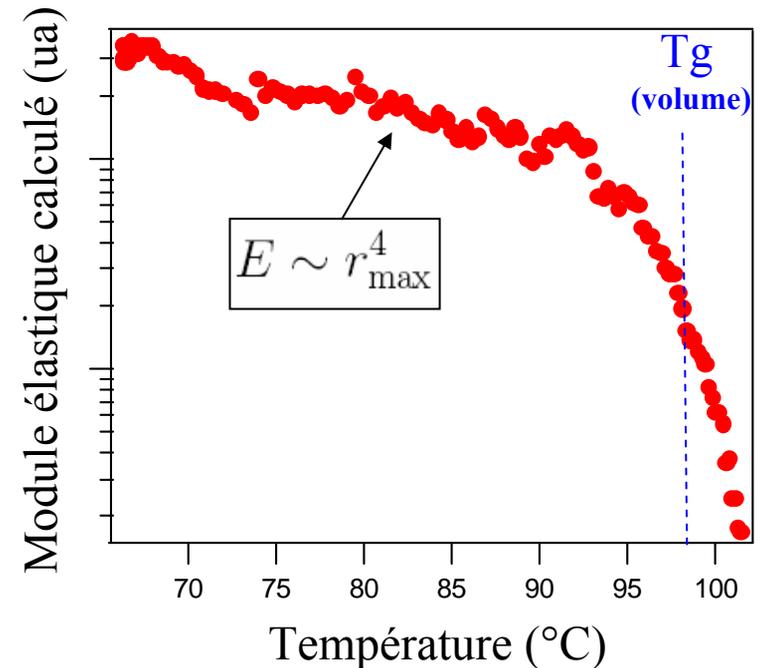
Film de 150 nm



A l'approche de T_g
le module E chute:
(1GPa \rightarrow 1MPa)

$$r_{\max} \sim R \left(\frac{E}{Kh} \right)^{\frac{1}{4}}$$
$$N \sim \frac{R}{h} \left(\frac{\rho gh}{E} \right)^{\frac{1}{16}}$$

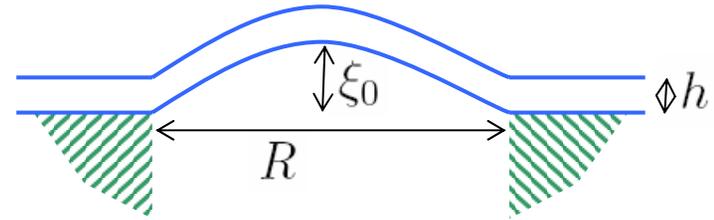
\Rightarrow **N augmente**
 r_{\max} diminue



- Accord qualitatif avec les variations du module élastique à l'approche de T_g .
- Permet une détermination simple de T_g sur des films minces par une mesure mécanique.

Perspective : Etude systématique de T_g en fonction de l'épaisseur

Sollicitation hors du plan de films minces



- Energie de flexion : $Eh^3 \frac{\xi_0^2}{R^2}$
- Energie d'étirement : $Eh \frac{\xi_0^4}{R^2}$ (2nd ordre)
- Energie liée à l'augmentation de la surface : $f \xi_0^2$ (f = tension de surface)

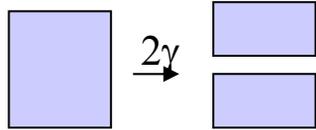
En dessous d'une épaisseur critique $h_c \sim \left(\frac{f R^2}{E} \right)^{\frac{1}{3}}$ (de l'ordre du micromètre pour $R = 1 \text{ mm}$)

la tension de surface est l'énergie prépondérante

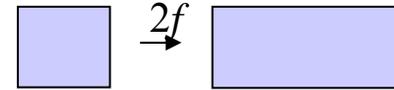
Tension de surface des polymères

Définition

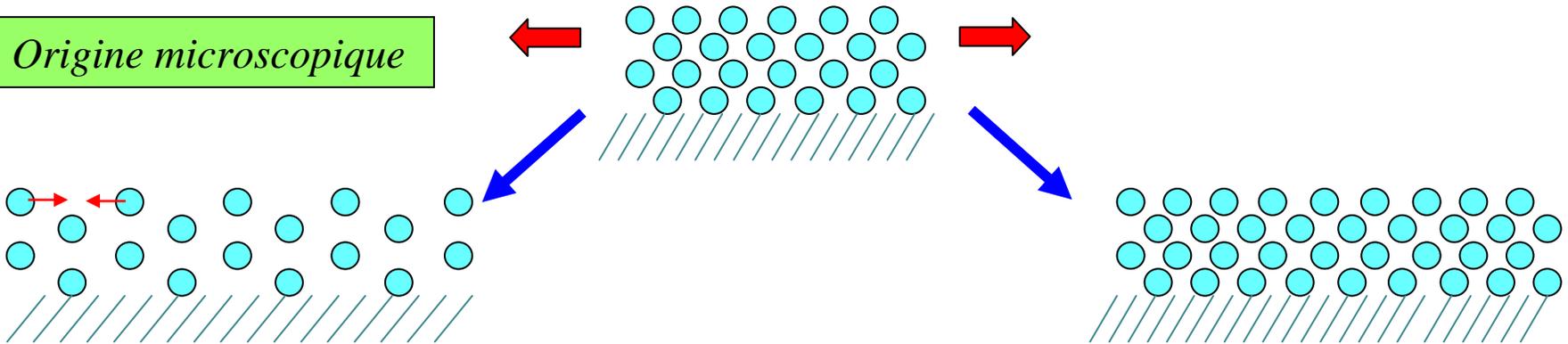
Energie de surface γ :
travail nécessaire à la création
d'une nouvelle surface



Tension de surface f :
travail nécessaire à l'étirement
d'une surface préexistante



Origine microscopique



Solide (Mesures ?)

Liquide : tension = énergie

Polymère :

Etat vitreux



Tg ?



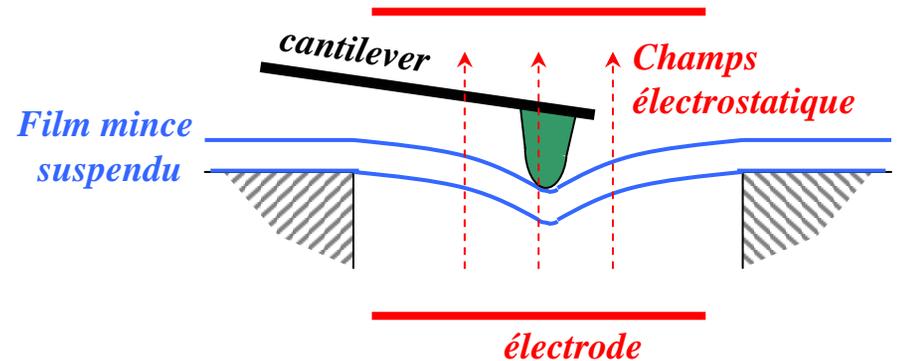
fondu

température

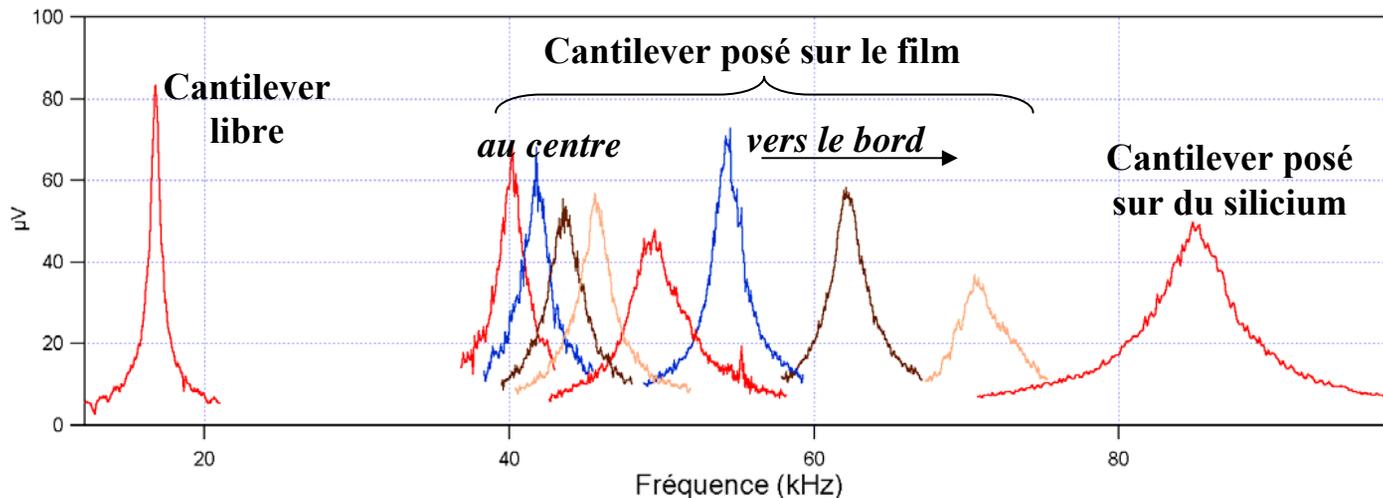
Mesure de la raideur d'un film

Sollicitation hors du plan :

Cantilever d'AFM gouverné par un champs électrostatique



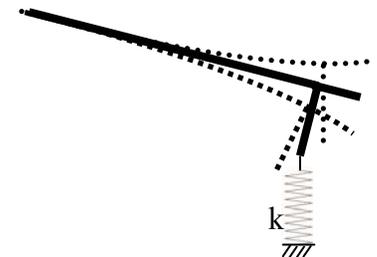
Spectre de résonance du cantilever au contact :



Simple décalage des fréquences de résonance !



On peut modéliser l'effet du film sur le cantilever par une simple raideur



Mesure de raideur : tension de surface

A partir du décalage de fréquence de résonance :

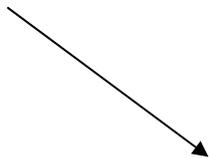
Détermination de la raideur du film par un calcul de type Rayleigh-Ritz.

Raideur du film en fonction de la position :

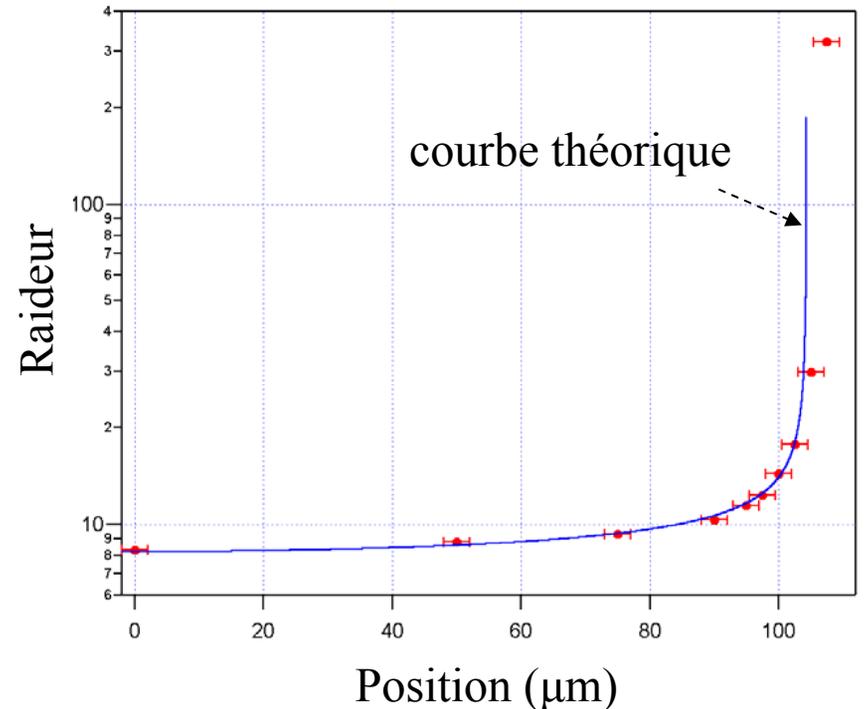
En accord avec la prévision théorique

Raideur au centre : $k = 2\Gamma f$

(Γ : facteur géométrique)

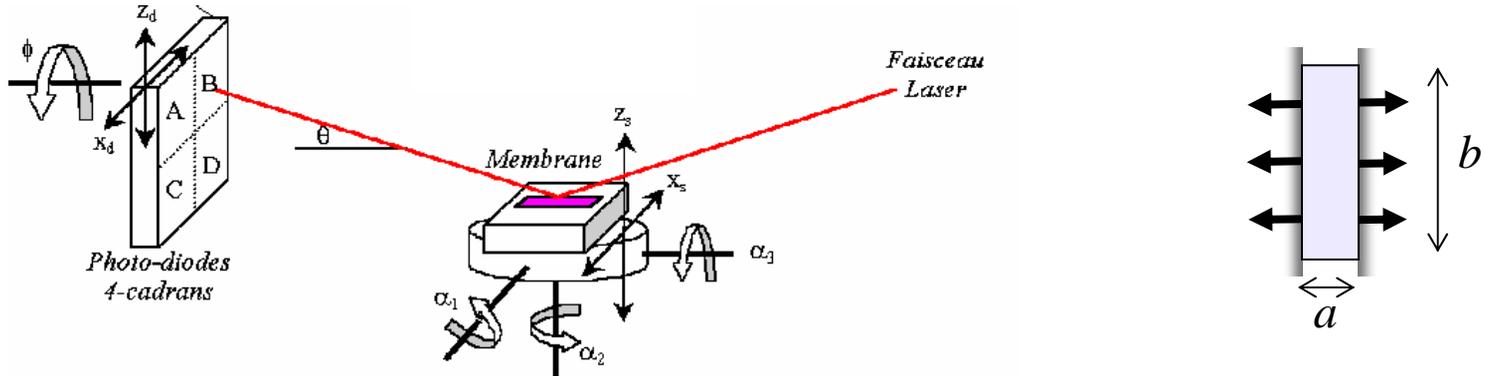


Tension de surface $f = 0.13$ N/m (?)

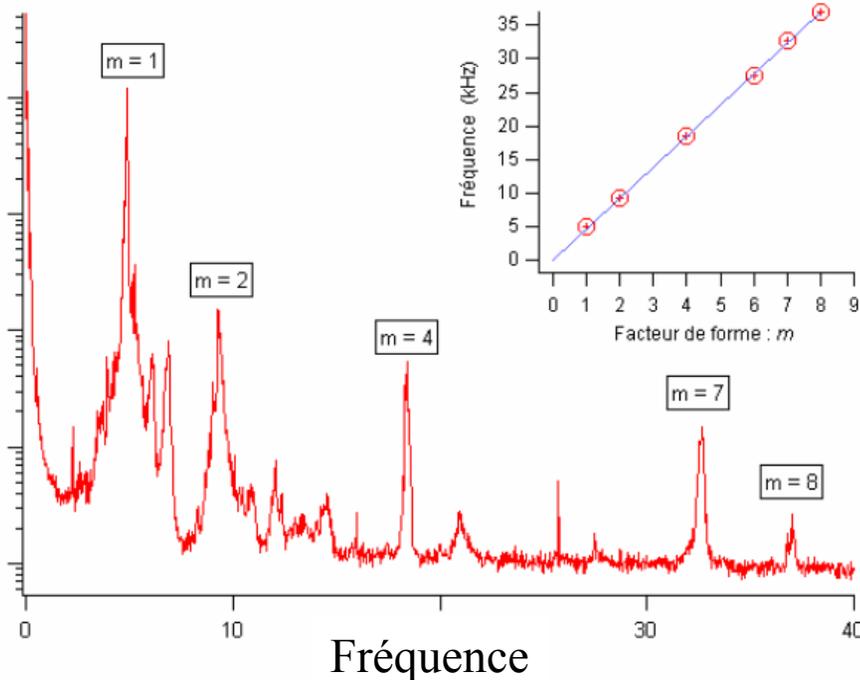


Vibrations libres d'un film

Détection de la déviation d'un faisceau laser.



Spectre de résonance obtenu par analyse de bruit



La tension de surface gouverne la dynamique
Fréquences propres définies par n :

$$\omega_n = \frac{n\pi}{a} \sqrt{\frac{2f}{\rho h}}$$

Les fréquences propres sont proportionnelles !

Tension de surface
 $f = 0.17 \text{ N/m}$ (?)

Conclusion

- **Ondulations de films minces**
 - Modélisation en symétrie axisymétrique
 - Mesure de T_g par le suivi du module élastique

Etude systématique en fonction de l'épaisseur...

- **Sollicitation mécanique hors du plan**
 - La tension de surface gouverne la mécanique
 - Mesure de la tension de surface

Température : tension de surface d'un polymère au passage de T_g . Effet de film ultramine ?...

Préparation des films minces de polymère

- **Polymère utilisé : polystyrène**

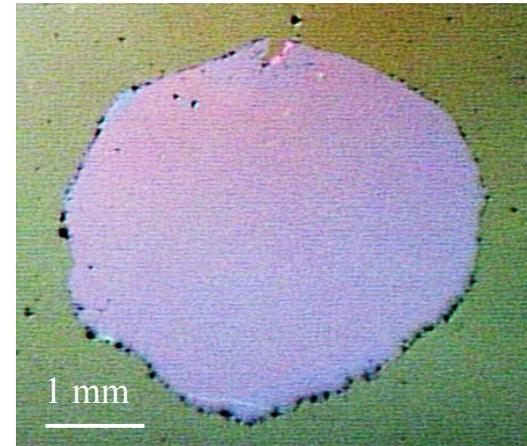
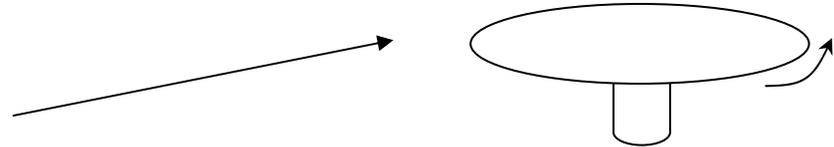
($T_g = 98^\circ\text{C}$, module élastique (*état vitreux*) :
 $E = 3.2 \text{ GPa}$)

- **Mise en œuvre facile :**
« Spin coating » sur du mica

- **Epaisseur :**

- contrôlée par la concentration de la solution de polymère, et la vitesse de rotation.
- Mesurée par ellipsométrie.
- Entre 25 nm et 400 nm

- **Le film peut être décollé de son substrat en l'immergeant dans l'eau. («flottage»).**



Film de 200 nm d'épaisseur, flottant sur un bain de glycérine