

Effet autophobe et démouillage des couches minces de polymères

Günter Reiter

Summary

Autophobicity and dewetting of thin polymer films

Simple experiments using optical microscopy in real time allow the determination of molecular parameters which govern the interfacial properties responsible for adhesion or wetting of materials. These results are derived from model systems consisting of a thin film of polymer melt deposited onto a substrate coated with a monolayer of the same polymer, end-grafted onto the substrate. In such a case, one may observe autophobic behavior (« non-wetting ») and slippage of the polymer on its own monolayer. The importance of intermolecular forces is clearly demonstrated by the consequences these capillary forces have on stability and dewetting of thin polymer films, even if these films are quasi solid.

Mots-clés

Interfaces, polymères, démouillage, interactions intermoléculaires, couches minces.

Key-words

Interfaces, polymers, dewetting, intermolecular interactions, thin films.

Au quotidien, nous observons souvent des phénomènes de mouillage ou démouillage. Ils se manifestent sous des formes diverses : formation de gouttes sur un support solide, étalement d'une tache d'huile sur une flaque d'eau, etc. On peut même détecter la formation de couches ultra minces d'une épaisseur moléculaire : la détection de ces couches se fait par la réflexion de la lumière résultant des franges d'interférences de Newton, avec des couleurs différentes, que l'on peut distinguer à l'œil. D'une façon générale, le mode d'interaction entre un liquide et un substrat conditionnera les phénomènes de mouillage observés ; c'est à ce stade que l'influence des interfaces entre matériaux apparaît de première importance.

Les propriétés thermodynamiques des molécules aux interfaces déterminent l'adhésion et le comportement de mélange et de mouillage des matériaux [1-2]. Ces propriétés peuvent différer du comportement des mêmes molécules en masse. De telles différences apparaissent encore plus étonnantes quand elles sont dues exclusivement aux variations d'entropie conformationnelle des molécules, c'est-à-dire quand les molécules sont chimiquement identiques mais possèdent des conformations différentes. Typiquement, deux liquides polymériques différents ne se mélangent pas, mais forment une interface. La tension interfaciale correspondante et, d'une façon analogue, leurs tensions de surface sont données par une relation qui dépend des différences d'enthalpie et d'entropie par unité de surface entre les surfaces individuelles avant et après contact des polymères liquides. La contribution enthalpique est majoritairement due aux interactions non favorables résultant des forces dispersives entre les segments de chaînes. Si ces segments sont chimiquement identiques et si l'interface n'introduit pas une orientation préférentielle de ces segments, la contribution enthalpique est nulle.

L'excès d'entropie interfaciale est défini par la valeur négative de la dérivée de la tension interfaciale par rapport à la température. Normalement, dans des expériences avec des liquides simples, la tension interfaciale décroît avec l'augmentation de température. Ceci implique une contribution positive de l'excès d'entropie interfaciale. Par conséquent, on peut envisager le cas de figure suivant : des liquides incompatibles à la température ambiante se mélangent à des températures élevées, résultat du gain en entropie du mélange.

Même entre des molécules identiques, il peut exister une tension interfaciale. Ainsi, dans le cas de ce phénomène dit d'autophobicité [3], une goutte d'un liquide ne s'étale pas sur la surface du même liquide. Pour des petites molécules, l'autophobicité peut être liée aux différences d'enthalpie entre les molécules qui interagissent avec un substrat et les molécules qui ne sont pas au contact de celui-ci. Dans ce cas, le substrat induit une structuration et une orientation différente des molécules dans la monocouche. Pour des chaînes polymériques, l'autophobicité est due à la perte d'entropie qui s'ensuit lorsque l'on limite le nombre de conformations possibles en attachant les polymères d'une façon permanente au substrat (par greffage d'un bout de la chaîne ou par adsorption irréversible) [4-6]. Dans le cas d'une couche de polymères à densité de greffage élevée, les molécules sont étirées perpendiculairement au plan de greffage. Une telle couche est appelée « brosse de polymère ». La pénétration des chaînes libres dans la brosse entraîne une réduction supplémentaire de l'entropie des chaînes greffées. Comme nous le verrons plus loin, on peut donc contrôler et régler l'autophobicité en faisant varier la densité de greffage.

L'interpénétration et la mouillabilité des polymères adsorbés ou greffés par le fondu des chaînes libres jouent un rôle

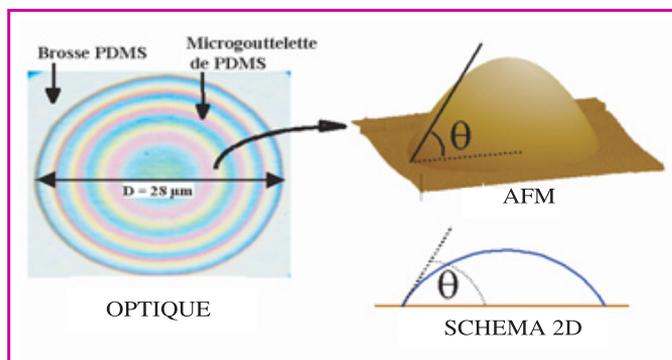


Figure 1 - Partie gauche : microgouttelette de polydiméthylsiloxane (PDMS) déposée sur une plaquette de silicium revêtue d'une brosse de PDMS, image de microscopie optique en lumière blanche. Les cercles concentriques sont dus aux interférences de la lumière réfléchie. Partie droite : image en 3D de la même microgouttelette obtenue en microscopie de force atomique (AFM). L'angle de contact θ est indiqué sur l'image et défini dans le schéma en-dessous.

capital dans les processus d'adhésion, de friction et de compatibilisation des mélanges de polymères (cas des polymères à blocs). Il est important de savoir si l'adhésion, la compatibilité et la mouillabilité sont améliorées ou réduites lors d'une élévation de température.

Le présent travail porte sur les conséquences de la perte en entropie des chaînes lorsqu'elles sont greffées. Les aspects statiques, c'est-à-dire l'origine et la dépendance en température de la tension interfaciale, seront examinés tout d'abord. Dans un deuxième temps, un phénomène cinétique, lié au démouillage du fondu sur la brosse, sera considéré. Nos expériences montreront que les chaînes libres glissent sur la brosse. Une possibilité de suppression du glissement et du démouillage sera aussi présentée. Enfin, une étude de démouillage des couches quasiment solides permettra de souligner l'importance des forces intermoléculaires et de leur portée. On notera que toutes ces études sont réalisées grâce à des expériences macroscopiques à la mise en œuvre très aisée, mais qui donnent accès à des informations moléculaires très pertinentes.

Expériences

Le phénomène d'autophobicité est clairement observable lors de mesures statique et dynamique de l'angle de contact (θ), défini par l'angle entre le plan du substrat et la tangente à la surface du liquide au point de contact substrat-liquide, comme indiqué dans la *figure 1*. Ces mesures de l'angle de contact permettent la détermination de la tension interfaciale. Cet angle est d'autant plus grand que le liquide est non mouillant. Ainsi, le non-étalement d'une goutte d'un liquide polymère ou l'apparition d'un bourrelet de démouillage d'un film de polymère sur une monocouche du même polymère sont des manifestations évidentes de l'existence d'une tension interfaciale entre des molécules identiques. Pour nos expériences, nous avons choisi comme polymère le polydiméthylsiloxane (PDMS). La préparation des échantillons – notamment le greffage de polymère et la

fabrication des films – est décrite en détail dans plusieurs publications récentes [7-9]. Les brosses sont constituées de chaînes de PDMS de longueur uniforme (brosses monomodales) et dont la masse moléculaire est de plusieurs milliers de g/mol. Elles sont greffées sur une plaquette de silicium, c'est-à-dire fixées chimiquement par un bout de la chaîne. La forte densité de greffage (environ 0,4 chaîne/nm² correspondant à une distance de 1,5 nm entre les points d'ancrage) est à comparer à la taille de ce polymère dans un état non perturbé (rayon de gyration $R_g \sim 3$ nm). Il s'ensuit un étirement important des chaînes dans le sens de la normale à la surface de silicium qui ne permet qu'une très faible interpénétration, de l'ordre de 1 nm, entre le fondu et la brosse. Ainsi, grâce à ces brosses monomodales, nous disposons d'excellentes interfaces modèles constituées de molécules chimiquement identiques, comme cela été supposé dans la théorie [4-6].

Nos études du démouillage de films liquides minces de PDMS ( paisseur h comprise entre 10 et 300 nm [8]) se basent sur la détermination de paramètres caractéristiques comme la distance démouillée (d) et la largeur du bourrelet (w) en fonction du temps (t). Le processus de démouillage est schématisé dans la *figure 2*. L'examen du film par microscopie optique permet d'obtenir rapidement des informations précises sur son épaisseur et sur la forme du bourrelet ou des gouttes qui résultent du démouillage. On accède à ces données en éclairant la surface en lumière blanche : des différences de couleurs et des franges sont alors observées. L'image de la *figure 1* présente le cas typique d'une goutte de PDMS observée par cette technique et comparée au résultat obtenu par la microscopie de force atomique (AFM). Les couleurs et les franges sont le résultat des interférences constructives et destructives entre la part de la lumière se réfléchissant sur la surface du polymère au contact de l'air et celle qui traverse le polymère et se réfléchit sur l'interface silicium/PDMS. La couche de polymère agit en fait comme une lame mince. Ainsi, pour une épaisseur donnée, il apparaît une couleur caractéristique résultant de la combinaison des couleurs spectrales présentes. On peut discerner les différences de teinte et de couleur correspondant à une variation d'épaisseur d'une dizaine de nanomètres. Après calibration des couleurs, une simple visualisation du film permet de déterminer son épaisseur dans le domaine du nanomètre. De même, les variations de structure des films se traduisant par des changements d'épaisseur sont détectées par des changements de

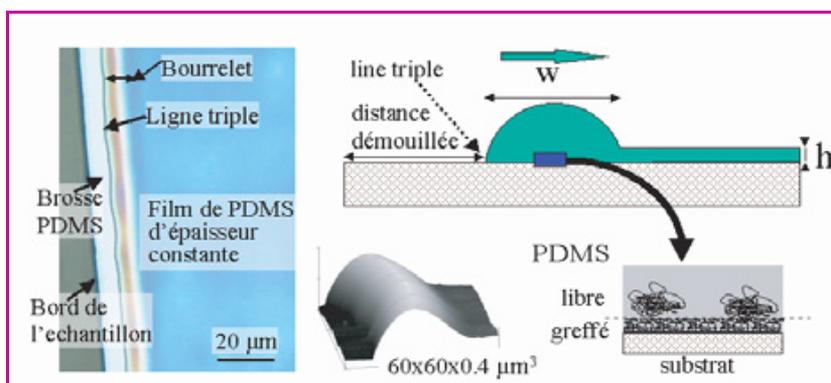


Figure 2 - Image optique et représentation schématique du démouillage de polydiméthylsiloxane (PDMS) sur une brosse de PDMS. L'image du bourrelet en 3D a été réalisée par AFM.

couleurs. La distance entre les franges permet de qualifier le type de variation de hauteur (abrupte ou douce).

Les angles de contact (θ) de microgouttelettes peuvent être déterminés rapidement par microscopie optique en considérant la goutte comme une calotte sphérique de diamètre D et de hauteur H . θ peut être déterminé par une relation simple basée sur des mesures de H et D [$\sin\theta = DH / (D^2/4 + H^2)$].

Une observation en lumière monochromatique de longueur d'onde λ permet d'évaluer H qui est égale au nombre m de franges observées multiplié par $\lambda/2$ et par l'indice de réfraction. Pour de petits angles de contact, on obtient une relation simple pour θ ($\theta = 2 m\lambda/2nD$; n étant l'indice de réfraction de PDMS). Les résultats obtenus par cette relation sont en accord avec ceux obtenus par AFM avec une barre d'erreur de $\pm 1^\circ$.

Pour les expériences de démouillage telles que celles qui sont schématisées dans la *figure 2*, la conservation de la masse permet de déterminer l'angle de contact en continu pendant toute la durée du processus de démouillage [8, 10-11]. Le matériau enlevé pendant le démouillage (section proportionnelle à $d \times h$) se retrouve dans le bourrelet (section proportionnelle à $C \times w^2 \times \theta$). Ici, C est une constante qui prend en compte l'asymétrie de la forme du bourrelet et qui vaut 0,1 pour notre cas [11]. Par combinaison de ces deux relations, nous obtenons une simple équation liant θ avec les paramètres géométriques d , h et w ($\theta(t) = d(t) \times h(t) / C \times w^2(t)$), qui nous permet de déterminer les variations de θ en fonction du temps. Cette possibilité est essentielle si les propriétés du système (par exemple, le nombre de molécules attachées au substrat) changent pendant le démouillage.

Effet autophobe

La *figure 3* montre une goutte de PDMS sur une brosse de PDMS observée en lumière monochromatique à deux températures différentes. On peut voir clairement qu'à 130°C , le diamètre de la goutte est plus petit et les franges d'interférence sont plus proches qu'à 30°C . Les résultats quantitatifs des mesures systématiques sont présentés dans la *figure 4A*. On observe une augmentation significative de l'angle de contact θ avec la température T , mais aussi une faible hystérésis de $\theta(T)$ liée à l'ancrage de la ligne triple induite par une faible hétérogénéité de la brosse.

A partir de la mesure de l'angle de contact $\theta(T)$, on peut déterminer la tension interfaciale $\gamma_{MB}(T)$ entre le fondu et la brosse de molécules chimiquement identiques en fonction

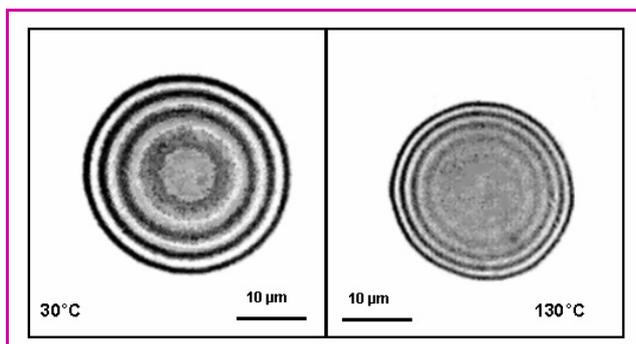


Figure 3 - Microgouttelette de polydiméthylsiloxane (PDMS) déposée sur une plaquette de silicium revêtue d'une brosse de PDMS (image obtenue par microscopie en lumière monochromatique). Observations réalisées à deux températures : 30°C et 130°C .

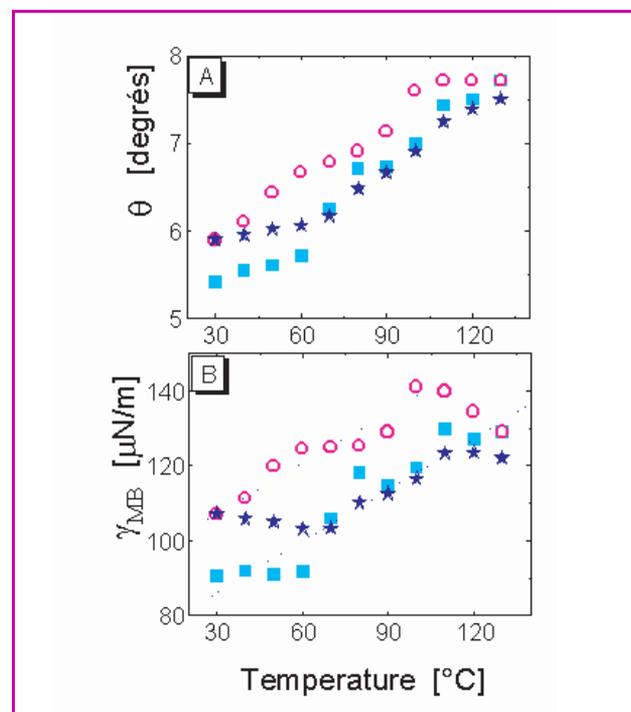


Figure 4 - A) variation avec la température de l'angle de contact (θ) pour une microgouttelette de polydiméthylsiloxane (PDMS) déposée sur une plaquette de silicium revêtue d'une « brosse » de PDMS ; B) variation de la tension interfaciale γ_{MB} entre la goutte et la brosse. Les carrés bleus correspondent à la première montée en température, suivie d'une diminution de celle-ci (cercles) et enfin d'une seconde montée (étoiles).

de la température. En utilisant l'équation de Young [12], et en supposant que les tensions de surface du fondu et de la brosse sont identiques, on peut obtenir la tension interfaciale ($\gamma_{MB}(T) = \gamma_{MB}(T)(1 - \cos\theta(T))$). Pour calculer la dépendance en température de la tension de surface du fondu, nous avons repris le résultat trouvé par Sauer et Dee [13].

D'après la *figure 4B*, on voit que la tension interfaciale croît fortement avec la température. On note aussi que sa valeur à $T = -273^\circ\text{C}$, obtenue par extrapolation, est nulle.

Cette observation implique que l'origine de la tension interfaciale est purement entropique. Ceci n'est pas très surprenant car nous avons considéré un cas où les molécules de PDMS du fondu et de la brosse sont les mêmes. On n'attend donc pas de contribution enthalpique. Il est intéressant de noter que l'excès d'entropie interfaciale entre brosse et fondu est **négligable** et que sa valeur est plus faible d'à peu près deux ordres de grandeur que celle de l'interface entre polymère et air, correspondant à la surface du fondu de PDMS. Le signe négatif implique que l'entropie se réduit si on met brosse et fondu en contact, bien que la nature chimique des molécules soit la même.

Glissement du fondu sur la brosse

La pénétration faible entre brosse et fondu a une autre conséquence : le glissement du fondu sur la brosse lors du processus du démouillage. Cet aspect est représenté par la *figure 2*. L'étude de ce phénomène se basera sur le même système que celui impliquant un film de PDMS sur une brosse de PDMS.

Mais d'abord, décrivons le processus de démouillage. Comme montré plus haut, sur une brosse de PDMS, les

chaînes libres de PDMS forment des gouttes avec un angle de contact (θ). Un tel film n'est donc pas dans un état stable ; il a tendance à se retirer de la brosse. Ce processus de rétraction est appelé démouillage.

Deux forces d'effets opposés gouvernent ce processus : i) une force motrice F_d , implicitement décrite par l'angle de contact, qui résulte d'une balance entre tensions interfaciales et superficielles ; ii) une force dissipative, visqueuse F_v , qui ici représente la friction entre les chaînes libres et les chaînes greffées.

Comme prédit par Françoise Brochard-Wyart [11], on peut distinguer deux cas selon que la vitesse de démouillage V reste constante ou décroisse. Quelles en sont l'origine et les différences essentielles ? Dans le cas où la vitesse de démouillage décroît, l'énergie sera dissipée sur une interface de plus en plus grande entre la brosse et le bourrelet. Cette interface est proportionnelle à la largeur du bourrelet qui augmente au fil du temps. Il faut noter enfin que le carré de la largeur du bourrelet est aussi proportionnel à l'épaisseur du film. Au contraire, dans le cas où la vitesse reste constante, la dissipation se produit essentiellement dans le coin autour de la ligne triple entre substrat, polymère et air. La forme de ce coin est caractérisée par l'angle de contact. Si cet angle est constant, la dissipation reste aussi constante.

Pour vérifier expérimentalement l'existence du glissement dans notre système, nous nous basons sur deux observations. Premièrement, la vitesse de démouillage diminue en fonction du temps. Ce fait est directement visible dans la partie A de la figure 5. La position du front du bourrelet n'augmente pas d'une façon linéaire. La deuxième observation, encore plus évidente, concerne l'influence de l'épaisseur du film sur la vitesse de démouillage : les films

minces démouillent plus vite que les films un peu plus épais (figure 5B). Nous sommes donc dans le cas de figure où la vitesse de démouillage est inversement proportionnelle à la largeur w du bourrelet. w est plus large pour les films épais et augmente avec le temps. A partir des mesures de la position du bourrelet et de sa largeur, on peut déterminer, en fonction du temps, les forces capillaires qui poussent le bourrelet et gouvernent le démouillage. Ces forces sont représentées par l'angle de contact.

La figure 5C montre que cet angle de contact reste constant au cours du temps. Par contre, il varie d'un échantillon à l'autre, en fonction de la densité de greffage des chaînes dans les brosses. Notons que cette densité de greffage varie très peu car l'ellipsométrie ne permet pas de détecter de trop faibles différences dans l'épaisseur des brosses. La résolution est de l'ordre de 0,1 nm. En conséquence, quelques chaînes de plus dans une brosse peuvent entraîner un étirement supplémentaire des chaînes greffées et ainsi augmenter l'angle de contact de la microgouttelette de 4 à 9 degrés.

Le degré de glissement peut être caractérisé par la longueur de glissement b , que l'on détermine par la mesure des paramètres de démouillage présentés dans la figure 5A ($b = 3\eta V w / F_d$, η représente la viscosité du polymère). Dans nos expériences, on trouve que la longueur de glissement est de l'ordre de quelques micromètres pour tous les échantillons examinés, indépendamment de la vitesse de démouillage (figure 5D). Comment peut-on interpréter la longueur de glissement en fonction des paramètres moléculaires de l'interface brosse/fondu ? En notant que cette longueur de glissement est inversement liée au coefficient de frottement, et connaissant le coefficient de frottement entre les monomères constituant les polymères

étudiés ici, nous en déduisons que la profondeur de pénétration entre brosse et chaînes libres est très faible. Seuls quelques monomères par unité de surface peuvent contribuer à la friction. En revanche, une variation de la longueur de glissement en fonction du temps ou entre échantillons, renseigne d'une façon très précise sur des différences d'interface brosse/fondu.

En résumé, la longueur de glissement représente une mesure extrêmement sensible des propriétés interfaciales entre polymères, notamment des aspects cinétiques comme la friction. Et il faut souligner que cette information, qui prend tout son sens à une échelle moléculaire – l'interpénétration entre brosse et fondu est de l'ordre du nanomètre – peut être obtenue par des mesures simples en utilisant un microscope optique. De plus, cette étude montre l'effet dramatique induit par de faibles modifications interfaciales sur des observations macroscopiques.

Suppression du glissement et du démouillage

Dans certains cas, on cherchera à éviter le démouillage. D'une façon générale, il y a deux approches potentielles. Tout d'abord, on peut augmenter la friction et ainsi ralentir le démouillage de manière à ce que la vitesse de démouillage apparaisse nulle à l'échelle

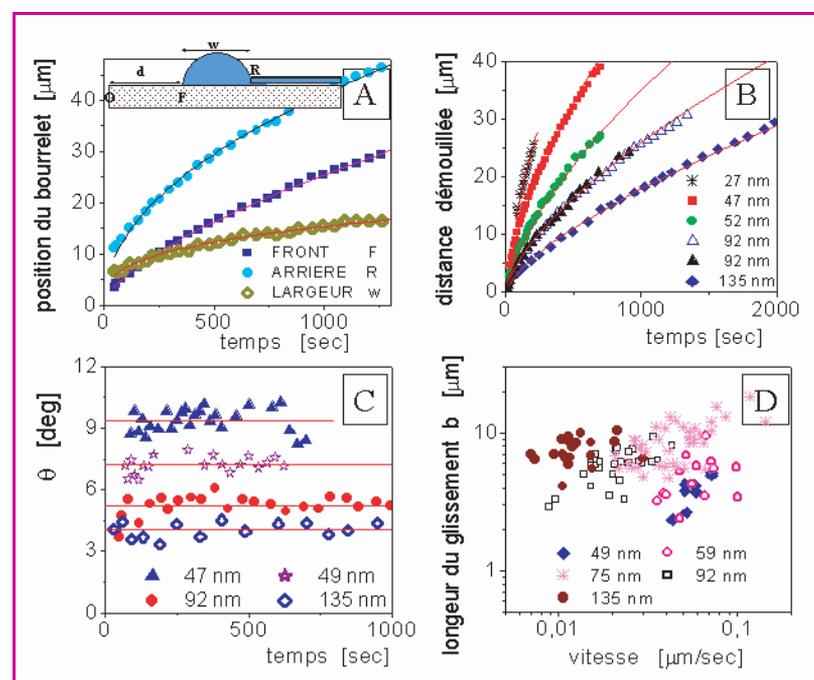


Figure 5 - Démouillage de polydiméthylsiloxane (PDMS) sur une brosse de PDMS : A) variation de la position du bourrelet (front, arrière et largeur) en fonction du temps pour un film de 92 nm ; B) variation de la position du front du bourrelet pour différentes épaisseurs (les deux courbes à 92 nm montrent la reproductibilité) ; C) évolution de l'angle de contact θ en fonction du temps et D) variation de la longueur de glissement b en fonction de la vitesse de démouillage pour des films d'épaisseurs différentes.

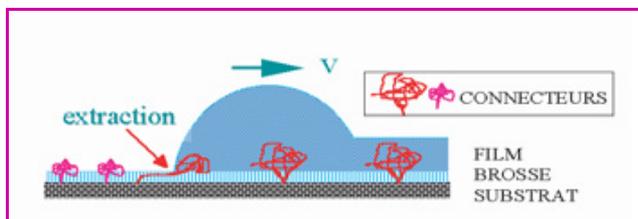


Figure 6 - Schéma montrant l'influence des longues chaînes de polymères greffées dans la brosse (appelées « connecteurs ») sur la suppression de l'effet autophobe et du démouillage.

de temps caractéristique de l'expérience (quelques heures). Mais à des temps très longs (quelques jours ou plus), le film démouillerait quand même parce que la friction à des vitesses lentes devient faible et les forces capillaires, qui sont indépendantes de la vitesse, peuvent déplacer le bourrelet. L'alternative consiste à contrebalancer les forces capillaires par une autre force. Par analogie avec les travaux théoriques de Raphaël et de Gennes [14], on utilise de longues chaînes de PDMS greffées dans la brosse. Ces chaînes sont appelées « connecteurs ». Ce système est représenté par le schéma de la figure 6.

Parce que les connecteurs en dehors du fondu sont en contact avec l'air et dans un état déformé et éventuellement collapsé, ils perdent en entropie et doivent, de ce fait, créer une surface supplémentaire. Ils résistent donc à l'extraction du fondu. En conséquence, il existe une force de seuil qu'il faut appliquer à une chaîne pour l'extraire. On appelle cette force (par chaîne) la force d'extraction (f). La force par unité de longueur de la ligne triple est obtenue en multipliant la force d'extraction d'une chaîne par le nombre de connecteurs qui sont en action en même temps. La préparation des échantillons nous permet de varier ce nombre de connecteurs d'une façon contrôlée. Dans nos expériences, on observe une diminution de la vitesse de démouillage en augmentant le nombre de connecteurs. La détermination du nombre de connecteurs nécessaires pour balancer les forces capillaires nous donne la force d'extraction par chaîne.

Nous pouvons donc, à partir de nos résultats de démouillage, déterminer une valeur très faible de la force nécessaire pour extraire une seule chaîne de son fondu. Pour deux systèmes différents successivement étudiés, le PDMS et le polystyrène à $T = 160$ °C, on trouve des valeurs respectives extrêmement faibles de la force d'extraction d'une chaîne : $f \sim 10^{-14}$ N [15] et $f \sim 10^{-13}$ N [16]. De plus, nos expériences montrent que cette force d'extraction d'une chaîne ne dépend pas de la longueur des chaînes connectrices, comme prévu théoriquement. Il est donc possible de stopper le

démouillage par des connecteurs. Si l'on considère une couche de polymères adsorbés comme une brosse multimodale (« pseudo-brosse » [17]), les boucles et les queues sont assimilables à des connecteurs. En conséquence, un fondu de chaînes adsorbées ne démouille pas, sauf pour de faibles masses moléculaires où le nombre et la longueur de connecteurs sont petits.

La déformation plastique induite par les forces capillaires

Les interactions entre molécules sont à l'origine des forces capillaires responsables du démouillage. Même faibles, ces forces capillaires ont des conséquences dramatiques. Elles sont même capables de provoquer des ondes de choc [18] ou une déformation plastique dans un film quasiment solide [19]. Pour exemple, nous nous baserons ici sur le démouillage d'un film de polystyrène, déposé sur une plaquette de silicium revêtu d'une couche fine de polydiméthylsiloxane.

Il faut noter que la transition vitreuse du polystyrène en masse est située autour de 105 °C. A une température avoisinant cette valeur, un film de polystyrène est donc encore très élastique : on ne peut pas le considérer comme un liquide newtonien, contrairement au cas du démouillage cité plus haut. Par conséquent, les résultats particuliers des expériences sur des films de polystyrène très fins ne sont pas très surprenants. Ils montrent un profil de démouillage très différent : autour des trous de démouillage se forme un bourrelet avec une pente très raide appelée « falaise » (figure 7). D'autres observations indiquent aussi des déviations par rapport au comportement d'un liquide : la longueur des chaînes et donc la viscosité n'ont pas d'influence sur les caractéristiques du bourrelet. Les échelles de temps étant inférieures au temps caractéristique de diffusion de polymères, nous ne sommes pas dans un domaine de comportement visqueux, mais dans un domaine de déformation plastique.

La valeur de la contrainte exercée sur le film de polystyrène, responsable de cette déformation, est donnée par le rapport entre le coefficient d'étalement, représentant les forces intermoléculaires en jeu, et l'épaisseur du film. Donc, la valeur de la contrainte augmente lorsque l'épaisseur du film décroît. Les films les plus fins sont les plus déformables. Par conséquent, on peut conclure que dans des films minces, les forces intermoléculaires deviennent dominantes et peuvent créer des contraintes très fortes, à même de déformer des solides.

Conclusions et perspectives

Le but de cette brève présentation était de décrire des expériences simples dont les résultats et observations macroscopiques s'expliquent par des phénomènes moléculaires. Avec un microscope optique, nous sommes en mesure de déterminer des paramètres moléculaires tels qu'un coefficient de frottement entre polymères ou la tension interfaciale entre des molécules chimiquement identiques, les unes étant attachées à un substrat et les autres étant libres. Ce phénomène trouve son origine dans la perte d'entropie conformationnelle des chaînes fixées par un bout au substrat quand elles sont très nombreuses par unité de

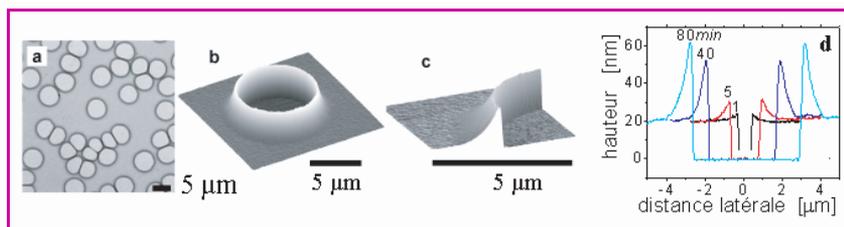


Figure 7 - Trous de démouillage dans un film de 24 nm de polystyrène sur une couche de polydiméthylsiloxane adsorbé : a) micrographie optique ; b) et c) images d'un trou en représentation 3D obtenue par microscopie de force atomique (AFM) ; d) profil d'un trou après 1, 5, 40 et 80 min de recuit à 120 °C.

surface. Dans ce cas, elles sont forcées de s'étirer et donc le nombre de leurs conformations possibles est réduit. L'importance de l'entropie sur la miscibilité des systèmes polymériques est bien connue, mais son influence sur la mouillabilité ou l'adhésion est encore mal appréciée. Nous la mettons en évidence ici.

De la même façon, l'importance des forces intermoléculaires dans les phénomènes aux interfaces et leur effet dans la stabilité d'un film mince sont parfois sous-estimée. Or, nous avons montré dans un exemple que ces forces peuvent même vaincre l'élasticité d'un film.

En résumé, il n'est pas systématiquement nécessaire de développer des outils sophistiqués ou de mettre en œuvre des expériences très difficiles pour finalement accéder à des informations à l'échelle moléculaire. Dans bien des cas, il suffit de comprendre comment les paramètres moléculaires déterminent un phénomène macroscopique. Une telle possibilité s'offre à nous grâce au contrôle, à une échelle moléculaire, des propriétés des polymères aux interfaces.

Je terminerai par une citation de Pierre-Gilles de Gennes [2] : « *Beaucoup de questions actuelles peuvent être abordées par des expériences simples, et aussi par des raisonnements simples* ». Pour moi, les observations qui ont été présentées ici, et qui trouvent leur explication dans des phénomènes interfaciaux, en constituent une preuve de plus. Les systèmes modélisés tels que ceux utilisés pour nos études permettent d'une part de contrôler très précisément les paramètres importants et, d'autre part, de révéler très nettement les phénomènes qui en découlent. Avec de tels systèmes, on peut donc exécuter des expériences peu coûteuses et qui permettent paradoxalement une compréhension profonde de ce qui se passe à l'échelle moléculaire. Dans cette brève présentation, j'ai mentionné quelques exemples qui abondent dans ce sens.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Philippe Auroy qui m'a fourni les molécules fonctionnalisées de PDMS, Rajesh Khanna qui a réalisé certaines expériences et Gilles Castelein qui m'a aidé à finaliser le texte en français. J'ai profité également de discussions extrêmement fructueuses avec Élie Raphaël, Ludwik Leibler, Françoise Brochard et Pierre-Gilles de Gennes ; qu'ils en soient remerciés.

Références :

- [1] De Gennes P.-G., *Rev. Mod. Phys.*, **1985**, *57*, p. 827.
- [2] De Gennes P.-G., Brochard-Wyart F., Quéré D., *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, **2002**.
- [3] Hare E.F., Zismann W.A., *J. Phys. Chem.*, **1955**, *59*, p. 335 ; Fox H.W., Hare E.F., Zismann W.A., *J. Phys. Chem.*, **1955**, *59*, p. 1097.
- [4] Leibler L., Ajdari A., Mourran A., Coulon G., Chatenay D., *Ordering in Macromolecular Systems*, A. Teramoto, M. Kobayashi, T. Norisuje, (eds), Springer-Verlag, Berlin, **1994**, p. 301.
- [5] Ferreira P.G., Ajdari A., Leibler L., *Macromolecules*, **1998**, *31*, p. 3994.
- [6] Matsen M.W., Gardiner J.M., *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, p. 2794.
- [7] Casoli A., Brendlé M., Schultz J., Auroy P., Reiter G., *Langmuir*, **2001**, *17*, p. 388.
- [8] Reiter G., Khanna R., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, p. 2753 ; *Langmuir*, **2000**, *16*, p. 6351.
- [9] Reiter G., Khanna R., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, p. 5599.
- [10] Redon C., Brochard-Wyart F., Rondelez F., *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, *66*, p. 715.
- [11] Brochard-Wyart F., Martin P., Redon C., *Langmuir*, **1993**, *9*, p. 3682.
- [12] Young T., *Phil. Trans. Royal Soc. (Londres)*, **1805**, *95*, p. 65.
- [13] Sauer B.B., Dee G.T., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1992**, *152*, p. 85.
- [14] Raphaël E., de Gennes P.-G., *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, p. 4002.
- [15] Casoli A., thèse de doctorat (université de Haute Alsace), **1999**.
- [16] Reiter G., Schultz J., Auroy P., Auvray L., *Europhys. Lett.*, **1996**, *33*, p. 29.
- [17] Guiselin O., *Europhys. Lett.*, **1992**, *17*, p. 225.
- [18] Buguin A., Vovelle L., Brochard-Wyart F., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *83*, p. 1183.
- [19] Reiter G., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *87*, p. 186101.

Le travail qui fait l'objet de cet article a valu à son auteur le prix Jeune chercheur 2001 de la division Chimie physique de la SFC.



Günter Reiter

est directeur de recherche à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces*.

* Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, CNRS-UHA UPR 9069, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse. Tél. : 03 89 60 87 66. Fax : 03 89 60 87 99. E-mail : G.Reiter@uha.fr