

Et pourtant il coule !

Largement utilisés dans l'art, l'industrie et les nanotechnologies, les polymères vitreux présentent les caractéristiques d'un écoulement lorsqu'ils sont soumis à des forces telles que la gravité ou les forces capillaires. Ces déformations peuvent être délétères, notamment en nanolithographie où la stabilité des motifs lithographiés est cruciale pour retenir l'information digitale enregistrée. Des chercheurs du laboratoire Gulliver (Unité mixte ESPCI-CNRS) viennent d'expliquer le mécanisme à l'origine de cet écoulement : une couche de mobilité accrue en surface de l'échantillon. Comprendre comment ces matériaux « coulent » permet d'appréhender les mécanismes intimes de la transition vitreuse et ouvre la possibilité de maîtriser ces déformations pour en limiter les effets néfastes. Ces travaux sont publiés aujourd'hui dans *Science*.

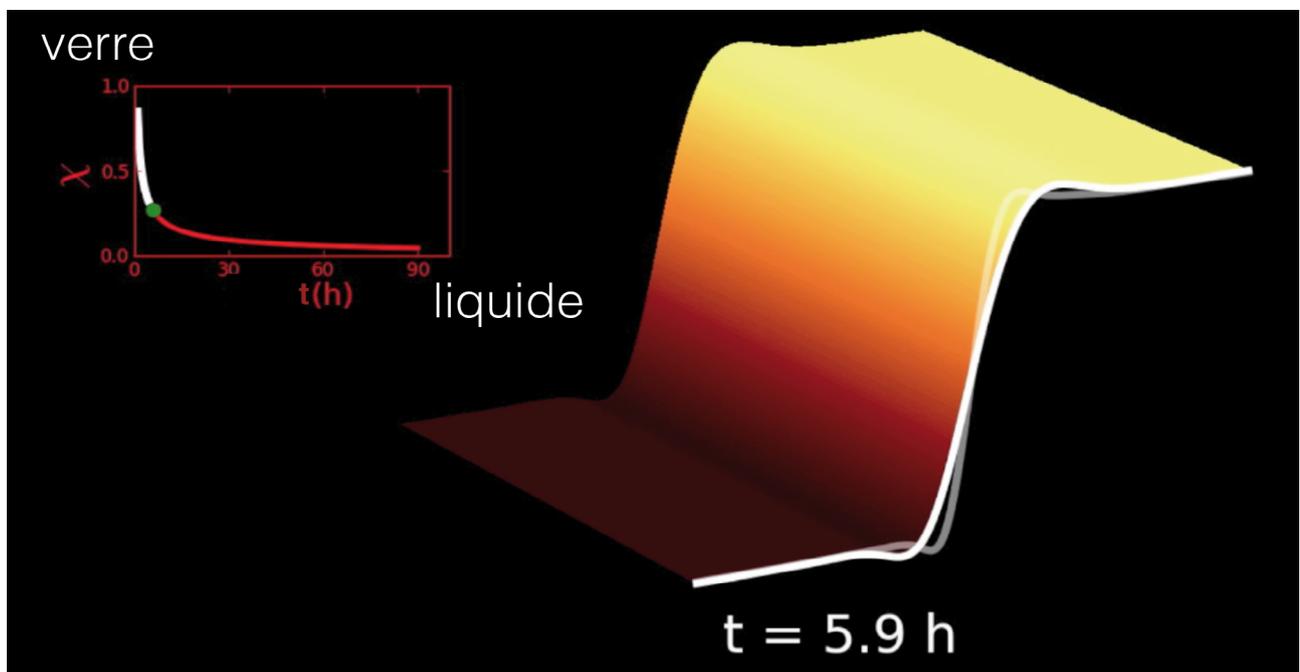


Figure 1 – Relaxation de surface d'un nanofilm de polymère vitreux en forme de marche d'escalier. Au-dessus de la température de vitrification, le système passe spontanément d'un comportement vitreux (repéré par $\chi = 1$) à un comportement liquide (repéré par $\chi = 0$) au cours du temps t .

Une vidéo illustrant le phénomène est disponible sur le lien : <http://esp.ci/-yTP>



Qu'est-ce qui distingue le verre d'un simple liquide très visqueux ? Quel est le mécanisme responsable du changement de phase remarquable que l'on nomme transition vitreuse ? Pourquoi ce phénomène physique apparemment anodin, et parfaitement maîtrisé par les souffleurs de verres depuis l'époque romaine, se révèle si compliqué à expliquer et si différent de la transition liquide-solide classique ? La question n'est pas nouvelle et continue de faire couler beaucoup d'encre... et de vitraux d'églises dont l'aspect plus épais à la base a été attribué à tort au caractère liquide du verre. Selon Philip Anderson, célèbre lauréat du prix Nobel de physique en 1977, la transition vitreuse serait même le « problème ouvert le plus profond et intéressant en théorie de la matière condensée » ; et ceci sans même avoir à considérer la place centrale occupée par les matériaux vitreux et plastiques dans l'art, l'industrie et les nanotechnologies.

Pour compliquer encore un peu plus le puzzle, des expériences pionnières de la fin du XXe siècle ont montré que la température de transition d'un nanofilm de polymère vitreux dépendait fortement de son épaisseur : un peu comme si un glaçon fondait à des températures différentes de 0°C et dépendantes de sa taille... Tout simplement stupéfiant ! En dépit d'efforts renouvelés, cette dernière observation résiste encore et toujours aux assauts théoriques des physiciens.

Néanmoins, un mécanisme récurrent présent dans ces diverses tentatives s'appuie sur l'existence d'une couche infime à la surface du verre où les molécules seraient moins confinées et donc plus mobiles que leurs consœurs du cœur du matériau, favorisant ainsi l'écoulement anticipé aux basses températures. C'est cette hypothèse que vient de confirmer quantitative-

ment, après plus de deux années de travail acharné, une collaboration franco-canadienne. On y retrouve l'équipe théorique d'Élie Raphaël à Gulliver, laboratoire mixte du CNRS et de l'ESPCI ParisTech (École supérieure de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris), et les équipes expérimentales de James A. Forrest (University of Waterloo) et Kari Dalnoki-Veress (McMaster University). Leurs résultats viennent d'être publiés dans la prestigieuse revue *Science* [Chai, Salez, *et al.*, *Science* (février 2014)].

Retour sur une découverte

L'idée peut sembler enfantine de prime abord. Pour comprendre si un matériau coule et quantifier son écoulement, il suffit de le déformer et d'observer son évolution. C'est l'expérience que l'on fait instinctivement en perturbant la surface du miel dans un pot à l'aide d'une cuillère, par exemple. La déformation s'estompe progressivement sous l'effet de la gravité qui tend à aplatir la surface du liquide. Cette relaxation s'opère sur un temps d'autant plus long que le miel est froid, et donc visqueux. Ce temps caractéristique est ainsi une mesure directe de la viscosité du liquide. A l'échelle nanométrique cependant, la gravité est complètement négligeable devant les forces capillaires – celles qui contrôlent la forme des gouttes d'eau et des bulles de savon. Néanmoins, même si l'origine de ces forces est très différente, leur effet est voisin : un liquide nanométrique tend à minimiser sa surface. Ainsi, en déformant l'interface libre d'un nanofilm de polymère placé sur un substrat rigide, et en observant sa relaxation vers un film plat sous l'effet des forces capillaires, on peut remonter à la mobilité interne du matériau. C'est ce que sont parvenus à faire les



chercheurs précités. Même si l'expérience n'est pas aussi simple que celle de la cuillère et du pot de miel, l'idée est la même. L'observation dynamique, au microscope à force atomique, de nanofilms de polystyrènes structurés a permis de prouver qu'un verre de polymère coule, et ce bien en dessous de sa température de vitrification ! De surcroît, à l'aide d'une théorie mathématique fondée sur les équations de la mécanique des fluides et leurs symétries, la cause de cet écoulement a pu être attribuée précisément à la fameuse couche hypothétique de mobilité accrue en surface de l'échantillon. Grâce à cette avancée, il est donc maintenant possible de caractériser finement les propriétés dynamiques des couches superficielles du

verre en fonction de la température, pour des géométries et matériaux très variés. On peut alors espérer comprendre un peu plus les mécanismes de la transition vitreuse et de ses anomalies.

Ironie du sort, l'hypothèse erronée selon laquelle les vitraux d'églises seraient déformés en raison de leur caractère liquide, se révèle donc être partiellement vérifiée dans les nanofilms de polymères aux abords de leur vitrification. Le verre de polymère – matériau incontournable de l'industrie et des nanotechnologies – est traditionnellement apparenté à un solide amorphe... et pourtant il coule !

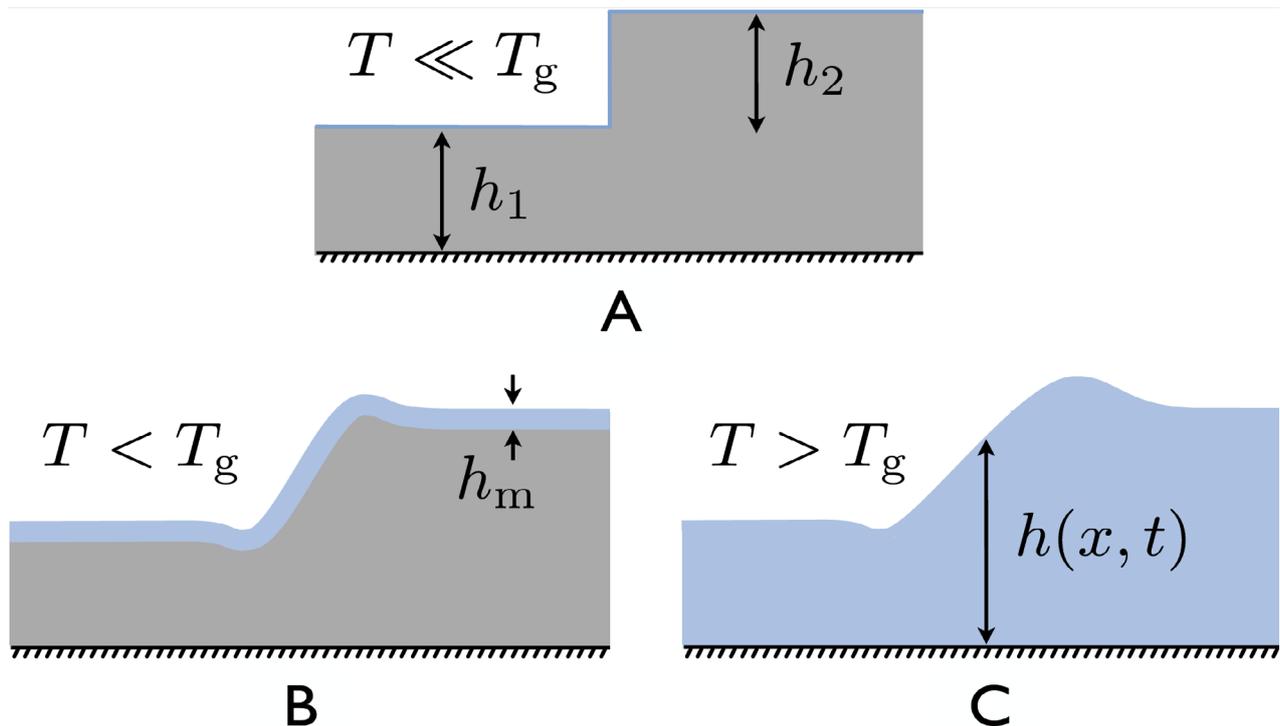


Figure 2 – Schéma de l'expérience et différents mécanismes théoriques d'écoulement. (A) Après fabrication, l'échantillon est un film de polystyrène en forme de marche d'escalier, d'épaisseurs h_1 et h_2 de l'ordre de 100 nanomètres, à température ambiante T très inférieure à la température de vitrification $T_g = 70^\circ\text{C}$. (B) Pour une gamme de températures inférieures à T_g , l'écoulement (en bleu) est localisé sur une couche superficielle d'épaisseur h_m de l'ordre de quelques nanomètres. (C) Pour une gamme de températures supérieures à T_g , l'écoulement s'effectue dans tout l'échantillon décrit par le profil de hauteur $h(x, t)$ selon la direction horizontale x et le temps t .

Bibliographie

– *A direct quantitative measure of surface mobility in a glassy polymer*

Y. Chai, T. Salez, J. D. McGraw, M. Benzaquen, K. Dalnoki-Veress, E. Raphaël, and J. A. Forrest
Science, publication en ligne le 27 février 2014

– *Self-similarity and energy dissipation in stepped polymer films*

J. D. McGraw, T. Salez, O. B'äumchen, E. Raphaël, and K. Dalnoki-Veress
Physical Review Letters, 109 128303 (2012)

– *Glass transitions in thin polymer films*

P.-G. de Gennes
European Physical Journal E 2 201 (2000)

– *Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films*

J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, and J. R. Dutcher
Physical Review Letters, 77 2002 (1996)

– *Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films*

J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory
Europhysics Letters, 27 59 (1994)

Contacts chercheurs

Élie RAPHAËL, professeur associé à l'ESPCI ParisTech, Directeur de recherche CNRS, Directeur du laboratoire Gulliver
01 40 79 46 00 | elie.rafael@espci.fr | www.pct.espci.fr/~elie/

Thomas SALEZ, post-doctorant au laboratoire Gulliver

01 40 79 45 97 | thomas.salez@espci.fr | www.pct.espci.fr/~tsalez/

Contacts presse

Sylvain GILAT, ESPCI ParisTech
01 40 79 58 76 | sylvain.gilat@espci.fr

Priscilla DACHER, CNRS
01 44 96 46 06 | priscilla.dacher@cnrs-dir.fr

À propos de l'ESPCI ParisTech

Membre fondateur de Paris Sciences et Lettres et de ParisTech, l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris (ESPCI ParisTech) est à la fois une Grande École d'ingénieurs, un centre de recherche international et un générateur d'innovation pour l'industrie. « L'École des Nobel », comme elle est parfois surnommée, attire depuis plus d'un siècle les plus grands esprits scientifiques novateurs : Pierre et Marie Curie, Paul Langevin, Frédéric Joliot, Pierre-Gilles de Gennes et Georges Charpak ont construit sa réputation, notamment à l'étranger.

L'ESPCI ParisTech est la seule école d'ingénieurs qui forme la majorité de ses diplômés au plus haut niveau d'excellence international : $\frac{2}{3}$ des élèves-ingénieurs deviennent docteurs-ingénieurs. 84 % des diplômés font carrière en entreprise. Ses chercheurs explorent les interfaces entre physique, chimie et biologie au sein de 17 laboratoires de recherche. Ils publient 1 article scientifique par jour, déposent 1 brevet par semaine et fondent chaque année plusieurs start-up innovantes de haute technologie.

Pour plus d'informations : www.espci.fr

Twitter : [@ESPCI_ParisTech](https://twitter.com/ESPCI_ParisTech)



ÉCOLE SUPÉRIEURE
DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES
DE LA VILLE DE PARIS
10, rue Vauquelin
75231 PARIS CEDEX 05 | France
www.espci.fr