



HAL
open science

Mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymères souples.

Céline Cohen

► **To cite this version:**

Céline Cohen. Mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymères souples.. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT: . tel-00669535v1

HAL Id: tel-00669535

<https://theses.hal.science/tel-00669535v1>

Submitted on 13 Feb 2012 (v1), last revised 14 Feb 2012 (v2)

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.

Thèse de Doctorat présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Paris Sud 11

Spécialité
Physique

par

Céline COHEN

Sujet :

**Mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymères
souples**

Soutenue le 9 décembre 2011 devant le jury composé de

MME. Liliane LÉGER (Directrice de thèse)
M. Frédéric RESTAGNO (Co-directeur de thèse)
M. Günter REITER (Rapporteur)
M. Christophe DEMAIL (Rapporteur)
M. Françoise BROCHARD-WYART (Présidente du Jury)
M. Brigitte PANSU (Examinatrice)

À mon papa

Remerciements

J'ai réalisé cette thèse au Laboratoire de physique des solides d'Orsay et j'y ai passé presque quatre ans. J'y ai fait de très belles rencontres et il y a de nombreuses personnes que je souhaiterais remercier pour avoir permis à ce travail de voir le jour.

Je souhaiterais remercier tout d'abord Jean-Paul POUGET et Dominique CHANDESRIS de m'avoir accueillie au laboratoire.

Cette thèse a été financée par différents organismes auxquels j'adresse également mes remerciements : le CNRS et le RTRA.

Liliane LÉGER a dirigé ce travail. Je tiens sincèrement à lui présenter toute mon admiration et ma gratitude pour m'avoir guidée tout au long de ce travail. Son immense culture scientifique, sa grande pédagogie et son optimisme à toutes épreuves m'ont permis d'avancer toujours un peu plus loin. Je suis très honorée de faire partie de la grande famille des thésards de Liliane Léger.

Frédéric RESTAGNO a co-encadré cette thèse. Je lui témoigne également tout mon respect. Avec simplicité et la gentillesse qui le caractérise, il m'a poussé dans mes derniers retranchements, selon ses propres mots, pour aller toujours au bout. Il m'a dit un jour qu'il fallait que je déploie mes ailes avant qu'elles ne brûlent. Et grâce à lui en grande partie, je crois que j'y suis enfin arrivé. Il m'a donné des armes scientifiques et humaines pour affronter toutes les étapes de cette thèse, et sans son aide précieuse, cette thèse n'aurait pas abouti. Liliane et Frédéric, je voudrais vraiment vous remercier pour m'avoir transmis votre goût pour la physique astucieuse avec beaucoup d'humilité malgré vos si grandes connaissances. J'espère un jour réussir à marcher sur vos pas.

Je souhaiterais remercier également Christophe DERAÏL et Günter REITER pour avoir accepté d'évaluer ce travail, Françoise BROCHARD-WYART d'avoir présidé le jury de ma thèse et Brigitte PANSU d'avoir accepté d'en faire partie.

Je tiens à remercier aussi Christophe POULARD avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer de nombreuses fois. Ses conseils et ses astuces m'ont très souvent sorti de tâches laborieuses pour me faciliter grandement la vie. Christophe, merci d'avoir toujours laissé ta porte grande ouverte.

Tout ce travail n'aurait jamais été permis sans le service d'instrumentation du laboratoire. Ma reconnaissance va plus particulièrement à David BRUNELLO dont la gentillesse et l'efficacité sont infinies. Merci également à Sambath SARANGA pour la partie électronique. David, sache que tu es un peu l'idole des thésards du groupe AFPO!

Je voudrais aussi remercier le service de la mécanique qui a réalisé les différentes pièces dont j'ai eu besoin pour mon travail en se souciant toujours des courts délais imposés par les manips. Ismaël, Christophe, Marc, Gilles, Mickaël et Jean-Louis, un grand merci à vous.

J'ai une pensée particulière pour Eric DROCKENMÜLLER et Denis DAMIRON qui m'ont accueillie chaleureusement à l'Institut des matériaux polymères à Lyon, pour m'aider dans la synthèse de polymères marqués. Je vous remercie tous les deux pour votre aide précieuse et votre gentillesse.

Un immense merci à toutes les personnes que j'ai côtoyées pendant ces quatre années au labo.

Les services généraux : Alain CLÉMENT et Bernard PIEYRE pour l'organisation compliquée des travaux de la salle de chimie, Marie-France COZIC, Bruno RICCIO, Mélanie DECRAENE pour la gestion des missions et commandes toutes aussi urgentes les unes que les autres, Sylvie FALCINELLI et Sophie TOURLET pour les dossiers qu'on vous apporte toujours le dernier jour! Martine DELOR, sans qui l'accueil du LPS ne serait pas aussi chaleureux.

Les thésards et les permanents du labo : Emmanuelle, merci d'avoir joué ton rôle de marraine en prenant des nouvelles de ta filleule régulièrement. Loïc, merci d'avoir pris ton mal en patience pour faire des spectres RMN avec mes solutions trop ou pas assez concentrées! Sandrine, le petit café du matin en ta compagnie et toutes tes petites attentions quotidiennes vont me manquer. Il faut quand même que je te remercie aussi de m'avoir transmis le virus du sport! D'autres avaient

essayé avant toi mais ils n'y étaient pas arrivés alors merci à toi. Laurie, merci pour ton amitié et toutes les fois où tu as été là pour m'aider (je ne peux pas citer tout ici car ça serait trop long mais je pense en particulier, à l'envoi du manuscrit ou encore à la préparation des pots de soutenance). Ma porte te sera toujours ouverte, pas la peine de prévenir!

Les autres membres de la famille AFPO : Emmanuelle, petite soeur de thèse, merci pour ton dynamisme et ta fraîcheur. Malgré les coups de mou du thésard que je ne connais que trop bien, tu as toujours un sourire caché pas loin et je suis sûre que tout se passera bien pour la suite! Elise, merci pour le footing entre midi et deux, ton humour et les discussions lentilles qui ont permis d'en venir à bout. Thomas, merci pour les petites discussions autour d'un café et tes idées réticulation. Alexis, merci d'avoir organisé tes manips de neutrons pour pouvoir assister à ma soutenance. Je suis bien contente que ça soit toi qui reprenne le flambeau car tu vas le porter très haut, j'en suis certaine!

Merci aussi à ceux qui ont eu la patience de relire ce tapuscrit : Liliane, Frédéric, Laurie et ma maman!

Et merci à tous ceux qui sont venus me soutenir pour la soutenance (2h de physique pour certains c'était un plaisir mais pour d'autres en tout cas c'était pas de la tarte!) : toutes les personnes déjà citées juste avant, Reine-Marie, Armando, Pierre-Antoine (merci de m'avoir permis de garder tous mes doigts jusqu'à la fin), Wiebke, Edwin, Edouard, Yoan (un merci en prime pour ton coup de pouce indispensable pour préparer la soirée!), Nicolas, Guillaume (tes critiques culinaires nous manquent depuis que tu es parti!), Shopi, Chloé, Lyes, Mimi, Jean-Claude..., et tous les autres que j'ai oubliés.

Enfin, je voudrais remercier tous ceux qui sont dans l'ombre mais sans qui je n'aurais pas pu écrire ces lignes aujourd'hui. Heidi (ma bonne!), dans les hauts et les bas, tu n'as jamais cessé de croire en moi. Merci d'avoir toujours été la meilleure amie qui soit. Maman et Nico, merci d'avoir toujours cru en moi et d'être là à chaque instant. Votre soutien m'est indispensable. Papa, je sais que cette thèse tu en aurais été très fier et je ne l'aurais certainement pas menée au bout sans cette pensée. Et à toi, Michaël, merci pour avoir supporté tous les hauts et les bas et pour m'avoir encouragée et rassurée quand les doutes m'ont envahie. Merci pour m'avoir fait répéter toutes les présentations orales. Merci d'être là, tout simplement.

Table des matières

Introduction générale	1
I Friction de liquides sur des surfaces de faible énergie	12
Introduction	13
1 Théorie du mouillage et présentation qualitative du pont capillaire	15
1.1 Le mouillage statique	15
1.1.1 Mouillage et hystérèse de l'angle de contact	15
1.1.2 Mouillage et gravité	20
1.2 Le mouillage dynamique	22
1.2.1 Dynamique de la ligne triple	22
1.2.2 Transition de mouillage de Landau, Levich et Derjaguin	24
1.3 Le pont capillaire	26
2 Le pont capillaire : dispositif expérimental, méthode et matériaux	29
2.1 Dispositif expérimental	29
2.2 Protocole expérimental	31
2.3 Détection automatique des aires de contact	31
2.4 Matériaux	33
3 Résultats expérimentaux globaux	35
3.1 Régime quasi-statique	35
3.2 Régime dynamique	36
4 Régime quasi-statique	40
4.1 Analyse et modélisation	40
4.1.1 Analyse simplifiée	40
4.1.2 Analyse numérique	42
4.2 Résultats expérimentaux	44
4.2.1 Cycles tirage - enfoncement	44
4.2.2 Répétabilité de l'expérience	45
4.2.3 Détermination quantitative des angles de contact d'avancée et de reculée	45
4.2.4 Sensibilité des mesures	47
4.3 Discussion	48
4.3.1 Comparaison entre l'analyse simplifiée et l'analyse numérique	48
4.3.2 Confrontation théorie - expérience	48
4.3.3 Remarque : une erreur possible pour les liquides très mouillants	52
4.3.4 Limites du régime statique	54

5 Régime dynamique	56
5.1 Démouillage visqueux	56
5.1.1 Expériences et théorie du démouillage visqueux	56
5.1.2 Résultats	59
5.1.3 Discussion	60
5.2 Analyse en termes de seuil d'entraînement	63
5.2.1 Résultats de Vagharchakian <i>et al.</i> pour de l'eau [1]	63
5.2.2 Résultats dans le cas des huiles silicones	64
Conclusion	71
II Friction moléculaire aux interfaces polymères souples	73
Introduction	74
1 Etat de l'art	76
1.1 Généralités sur les polymères	76
1.1.1 Quelques définitions	76
1.1.2 Statistique d'une chaîne unique	77
1.1.3 Chaînes en solution	80
1.1.4 Chaînes en fondu	81
1.2 Les élastomères	82
1.2.1 Définition d'un réseau élastomère	82
1.2.2 Elasticité caoutchoutique d'un élastomère - Modèle du réseau affine [2, 3, 4]	82
1.2.3 Gonflement en bon solvant [5]	83
1.3 Les polymères aux interfaces	83
1.3.1 Définition d'une brosse	84
1.3.2 Définition d'une pseudo-brosse	85
1.3.3 Profils des densités par réflectivité des neutrons	86
1.4 Interdigitation chaînes ancrées aux interfaces polymères	87
1.4.1 Interdigitation brosses/fondu	87
1.4.2 Interdigitation des pseudo-brosses de polymères avec une solution de polymère compatible	90
1.4.3 Interdigitation des brosses de polymères avec un élastomère	91
1.5 Dynamique des fondus de polymères enchevêtrés	94
1.5.1 Dynamique des chaînes de polymère non enchevêtrées : modèle de Rouse .	94
1.5.2 Dynamique multi-chaînes enchevêtrées : modèle de reptation	96
1.5.3 Rhéofluidification	98
1.6 Dynamique d'une chaîne dans un réseau	99
1.6.1 Pénétration rapide dans le réseau	101
1.6.2 Relaxation de la chaîne greffée dans son tube	101
1.6.3 Conformation d'équilibre atteinte par entrées et sorties successive des bouts de chaîne	101
1.6.4 Ténacité de l'interface	102
1.7 La friction d'un fondu sur une couche de chaînes greffées (PDMS sur PDMS) en régime basse densité	102
1.7.1 Les trois régimes de friction, faibles Σ	103
1.7.2 Extension aux plus grandes densités de greffage	107

1.8	La friction élastomère sur chaînes greffées (PDMS sur PDMS) en régime basse densité	108
1.8.1	Modèle de Rubinstein <i>et al.</i> [6]	108
1.8.2	Observations expérimentales de Bureau <i>et al.</i> [7]	112
1.8.3	Modèle de Vilmin <i>et al.</i> [8]	113
2	Préparation et caractérisation des interfaces modèles	118
2.1	Le polydiméthylsiloxane	118
2.1.1	Synthèse anionique des PDMS mono-vinyls terminés	119
2.1.2	Synthèse du tétramère Si-H terminé	123
2.1.3	Le fractionnement	124
2.1.4	Marquage des PDMS di-vinyl terminés avec une sonde fluorescente	125
2.1.5	Caractérisation des polymères	127
2.2	Ancrage de chaînes de PDMS sur des pastilles de silicium	132
2.2.1	La surface de silicium	133
2.2.2	Le greffage du PDMS, fabrication de brosses	134
2.2.3	L'adsorption du PDMS, fabrication de pseudo-brosses	136
2.2.4	Caractérisation des couches ancrées par ellipsométrie	136
2.3	Fabrication des lentilles élastomères en PDMS	138
2.3.1	Réticulation contrôlée et optimisée	139
2.3.2	Protocole expérimental	140
2.3.3	Caractérisation des élastomères	141
2.4	Caractéristiques des échantillons utilisés pour l'étude expérimentale	143
2.4.1	Masses molaires et indices de polymolécularité	143
2.4.2	Épaisseur des couches de surfaces	144
3	Friction élastomère - chaînes ancrées en surface	145
3.1	Dispositif et protocole expérimental	145
3.1.1	Dispositif expérimental	145
3.1.2	Étude du contact glissant	148
3.1.3	Reproductibilité et validité de la technique	150
3.2	Résultats	152
3.2.1	Friction à une interface lentille élastomère en PDMS- chaînes de PDMS greffées sur une pastille de silicium	152
3.2.2	Friction à une interface lentille élastomère en PDMS- chaînes de PDMS adsorbées sur une pastille de silicium	154
3.3	Discussion	156
3.3.1	Comparaison à l'analyse de Vilmin <i>et al.</i> [8]	156
3.3.2	Analyse en termes de viscosité effective de la couche	158
4	Diffusion de surface à une interface fondu de PDMS/brosses de PDMS	163
4.1	Principe de la FRAP de surface	164
4.1.1	Bref historique et principe de la mesure	164
4.1.2	Quelques ordres de grandeur	165
4.1.3	Fluorescence et photolyse	166
4.1.4	Onde évanescente	166
4.1.5	Déroulement d'une expérience	167
4.2	Dispositif expérimental	167
4.2.1	Système expérimental	169
4.2.2	Montage optique	170

4.2.3	Acquisition du signal et pilotage des composants électroniques	172
4.3	Protocole et simulations numériques	174
4.3.1	Protocole expérimental	174
4.3.2	Simulations numériques	175
Conclusion		179
Conclusion générale		180
Annexes		184
1.1	Quantités réactifs typiques pour les synthèses des PDMS α - ω -vinyl terminés et de l'oligomère Si-H terminé	184
1.1.1	Polymérisation anionique du PDMS	184
1.1.2	Synthèse de l'oligomère Si-H terminé	184
1.2	Proportions solvant/précipitant utilisées pour les fractionnements des PDMS . . .	184
1.3	Cinétique de pénétrations des chaines greffées dans l'élastomère, basses densités . .	186
1.4	Relaxations des chaines greffées dans l'élastomère, hautes densités	187
1.5	Friction lentille élastomère en PDMS sur film élastomère en PDMS	192

Introduction générale

Ce travail de thèse s'est attaché à mettre en place des méthodes de caractérisation et à identifier les mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces solide/polymères souples. En effet, en dépit de leur importance pratique considérable, les phénomènes de friction sont la plupart du temps décrits de façon macroscopique, plus ou moins phénoménologique sans que l'on dispose d'une vision précise de ce qui est responsable d'un plus ou moins grand frottement au niveau microscopique. Le frottement ou friction est la force qui se développe à l'interface entre deux éléments (solide/solide ou solide/liquide) lorsque ceux-ci glissent ou ont tendance à glisser l'un sur l'autre. La première utilisation du frottement solide à des fins pratiques remonte à la préhistoire, avec la maîtrise du feu par frottement de deux morceaux de bois l'un sur l'autre, par l'homme de Neandertal. Par la suite, à travers les siècles, les hommes ont étendu les champs d'application de la friction et de la lubrification pour répondre à leurs besoins grandissants. Les Egyptiens furent l'un des premiers peuples à lubrifier les contacts avec du sable et de l'eau, pour faciliter le transport des pierres lors de la construction des pyramides. La fabrication de lubrifiants adaptés aux différentes situations à partir d'huiles végétales ou animales s'est alors fortement développée. L'évolution technologique constante a ainsi conduit les scientifiques à s'intéresser à l'étude de la friction aux interfaces solide/solide ou solide/liquide.

Les premières expériences de friction solide datent du XV^{ème} siècle. Elles sont dues à Léonard de Vinci qui a introduit le concept de coefficient de friction alors même que la notion de force n'était pas encore bien établie. Il est le premier à avoir observé que la force de friction d'un solide sur un autre solide est indépendante de l'aire de contact apparente (fig. 1). Cependant, il faut attendre deux siècles supplémentaires pour qu'une description plus formelle soit établie avec les études théoriques de Coulomb et les expériences d'Amont.

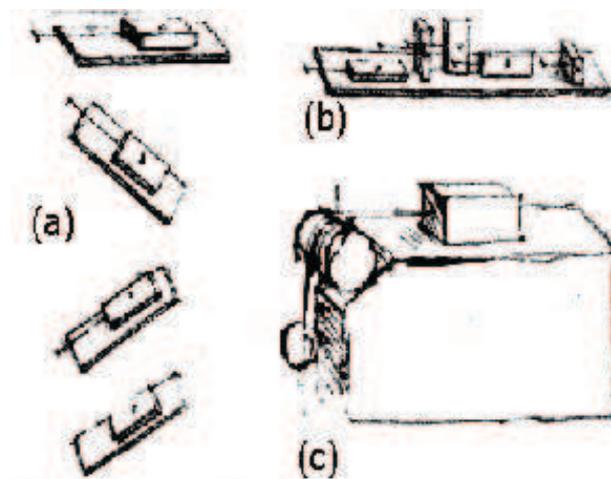


FIGURE 1 – Premières études expérimentales sur la friction solide/solide au XV^{ème} siècle par Léonard de Vinci.

Les lois empiriques alors établies par Amont.

breux couples de matériaux. Toutefois, certains couples de matériaux ont présenté des écarts systématiques à ces lois, qui ont conduit les chercheurs à s'intéresser aux mécanismes moléculaires de la friction. Les premières descriptions théoriques des contacts solide/solide à l'échelle microscopique ont été établies par Bowden et Tabor au milieu du XX^{ème} siècle [9]. Présentons brièvement ces différentes approches de la friction solide.

La friction solide

Lois Amonton-Coulomb

La réaction au point de contact entre deux corps \vec{R} est la somme de deux contributions (fig. 2) : une force tangentielle F_t , parallèle et opposée au mouvement relatif des deux solides (force de friction), et une force normale F_n , perpendiculaire au mouvement (charge) tel que :

$$\vec{R} = F_n \vec{n} + F_t \vec{t} \quad (1)$$

L'expérience d'Euler (fig. 2) qui consiste à observer le mouvement d'un objet posé sur un plan incliné en fonction de l'angle d'inclinaison θ , met en évidence qu'il existe deux régimes pour la force de friction : une force de friction statique F_s qui retient l'objet tant que l'angle d'inclinaison est inférieur à un seuil d'inclinaison critique α et une force de friction dynamique F_d qui s'exerce lors du mouvement de l'objet lorsque l'angle d'inclinaison devient supérieur à α .

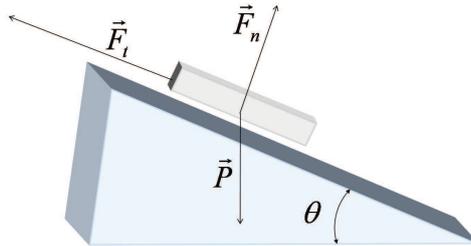


FIGURE 2 – Schéma de l'expérience d'Euler

La première loi de Coulomb-Amonton introduit la proportionnalité entre la force normale et la force tangentielle. Le coefficient de proportionnalité est noté μ , et est appelé coefficient de friction.

$$|F_t| = \mu |F_n| \quad (2)$$

Cette loi s'applique dans les deux régimes de friction (statique et dynamique) pour lesquels, on définit alors un coefficient de friction propre, respectivement $\mu_s = \frac{F_s}{F_n}$ et $\mu_d = \frac{F_d}{F_n}$. En outre, lorsque l'objet entre en mouvement, les forces de frottement diminuent légèrement ce qui implique l'inégalité : $\mu_s \geq \mu_d$. Par ailleurs, l'expérience d'Euler (fig. 2) permet de lier le coefficient de friction statique μ_s et le seuil d'inclinaison α en appliquant la première loi d'Amonton couplée à un peu de géométrie :

$$\mu_s = \frac{F_s}{F_n} = \frac{P \cdot \sin \alpha}{P \cdot \cos \alpha} = \tan \alpha \quad (3)$$

où P est le poids de l'objet. Il convient également de définir le cône de friction statique, communément appelé cône de Coulomb qui est représenté sur la figure 3. Lorsque le mouvement de l'objet s'arrête, la force de friction statique est alors comprise dans ce cône de Coulomb.

La deuxième loi d'Amonton-Coulomb introduit le fait que μ_s et μ_d sont indépendants de l'aire de contact apparente. Enfin, la troisième loi ajoute que le coefficient de friction dynamique est indépendant de la vitesse relative de glissement entre les deux corps en contact V .

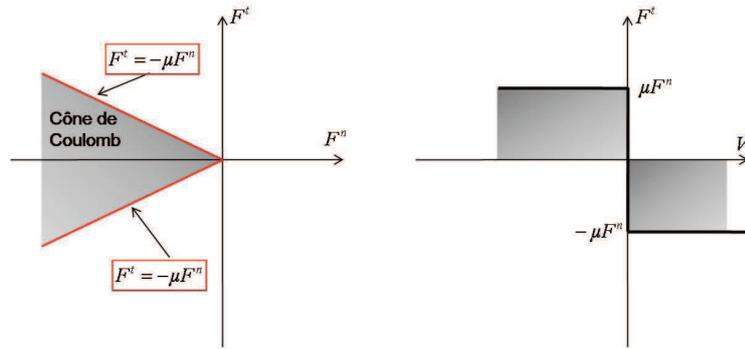


FIGURE 3 – Représentation graphique de la loi de frottement Coulomb-Amonton

Bien que ces lois soient particulièrement robustes dans les situations les plus courantes de frottements, c'est-à-dire entre deux solides dont les surfaces ne sont pas atomiquement planes ou parfaitement « propres », elles restent cependant empiriques et n'apportent pas de renseignements sur l'origine du frottement solide. Il faut attendre deux siècles supplémentaires, avec les travaux de Bowden et Tabor [9], pour avoir une interprétation physique du frottement solide.

Origine microscopique de la force de friction solide

Rugosité des surfaces - Loi de Tabor

Tabor suppose que l'origine de la force de friction résulte de la rugosité intrinsèque des surfaces. Cette rugosité implique que lors d'un contact mécanique macroscopique d'aire apparente A_a , il y a en réalité, une multitude de contacts microscopiques qui se font par les aspérités des surfaces et qui représentent une aire réelle A_r bien inférieure à l'aire apparente. La force de friction ne dépend alors que de l'aire de contact réelle. Tabor suppose que l'aire réelle augmente linéairement avec la force normale mais reste indépendante de l'aire apparente en admettant que le glissement de l'objet apparaît quand le cisaillement local F_t/A_r dépasse une valeur seuil σ_s , caractéristique de la résistance au cisaillement du joint adhésif formé entre les deux solides. Le coefficient de friction statique correspondant est donc donné par la loi de Tabor :

$$\mu_s = \sigma_s \frac{A_r}{F_n} \quad (4)$$

Deux modélisations différentes ont été développées pour expliquer la loi de Tabor (eq. 4). La première modélisation est due à Bowden et Tabor [9]. Elle s'appuie sur le caractère déformable des aspérités de surface (plastification des contacts). Le second modèle a été proposé par Greenwood et Williamson [10]. Il repose sur l'aspect statistique des contacts. Dans ces deux approches, l'étude du contact entre deux surfaces rugueuses est pour simplifier, ramenée au problème entre une surface rugueuse et une surface lisse.

Modèle de Bowden et Tabor [9] : plastification des contacts

On considère le contact entre une surface solide rugueuse et un solide lisse du même matériau, de module d'Young E et de module de Poisson ν . Le seuil de plasticité pour une déformation uniaxiale est noté Y . Sous ce contact macroscopique, on dénombre $N_{asp} = \eta A_r$ aspérités sphériques de rayon de courbure R_{asp} , avec η la densité d'aspérités. La force normale appliquée sur le contact macroscopique est $F_n = P_0 A_a$. Le comportement d'une aspérité donnée, supportant une force normale f_n dépend fortement du niveau de sollicitation. Deux cas limites sont observés : un régime de déformations élastiques pour des faibles charges et un régime de déformations plastiques, pour

les plus grandes charges. La figure 4 représente la déformation d'une telle aspérité en fonction de la contrainte appliquée (a) ainsi qu'un schéma du contact considéré sur la partie (b). L'enfoncement de l'apex du sommet est noté δ et le rayon de contact formé avec le plan est noté a_{asp} .

La description mécanique de tels contacts sphère-plan non adhésifs a été établie par Hertz [11] pour des forces de frottement nulles. Le rayon de contact a_{asp} et l'enfoncement de l'apex de l'aspérité δ sont liés par la relation géométrique $a_{\text{asp}}^2 = R_{\text{asp}}\delta$ avec l'hypothèse des petites déformations $a_{\text{asp}} \ll R_{\text{asp}}$ tel que :

$$a_{\text{asp}}^2 = R_{\text{asp}}\delta = \left(\frac{3f_n R_{\text{asp}}}{4E^*}\right)^{2/3} \quad (5)$$

où $E^* = E/(1 - \nu^2)$ est le module de Young réduit. On note que localement, l'aire de contact

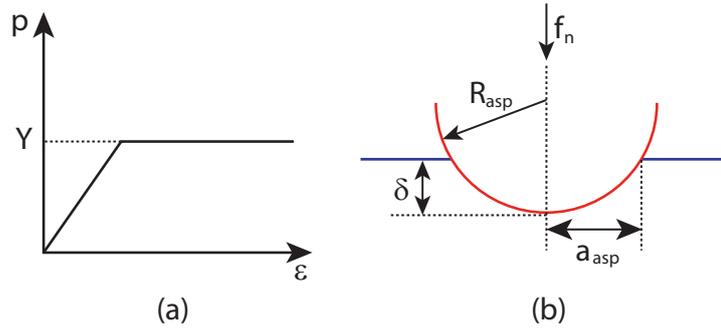


FIGURE 4 – (a) Contrainte en fonction de la déformation pour un matériau élastique plastique non écrouissable pour une déformation uniaxiale. On peut mesurer grâce à ce type de courbe, le seuil de plasticité Y et le module d'Young E (pente de la droite). (b) Contact sphère-plan non adhésif. L'enfoncement δ d'une aspérité de rayon de courbure R_{asp} , sous une force normale f_n est lié à la surface de contact par la relation : $a_{\text{asp}}^2 = R_{\text{asp}}\delta$.

réelle augmente de manière non linéaire avec la charge f_n , contrairement à ce que disent les lois d'Amontou-Coulomb. Pour des charges plus grandes, la déformation de l'aspérité est essentiellement plastique (irréversible après décharge). A cause du caractère triaxial de la déformation, le plateau plastique est atteint pour une pression moyenne $H = 3Y$, où H est la dureté du matériau. Dans ce régime plastique, la valeur du rayon de contact a_{asp} résulte donc de l'équilibre des pressions $H = f_n/\pi a_{\text{asp}}^2$:

$$a_{\text{asp}}^2 = 2R_{\text{asp}}\delta = \frac{f_n}{H\pi} \quad (6)$$

Dans le régime plastique, l'aire réelle de contact augmente bien linéairement avec la force normale f_n , comme le prédisent les lois d'Amontou-Coulomb. Bowden et Tabor expliquent finalement la validité des lois d'Amontou-Coulomb, en supposant que toutes les aspérités atteignent le seuil de plasticité. Ils justifient cette hypothèse par le fait que l'aire réelle A_r est bien plus petite que l'aire apparente A_a . Ainsi, la contrainte p subie par les aspérités, est beaucoup plus grande que la contrainte nominale appliquée sur le contact macroscopique p_0 . Les contacts sont donc essentiellement plastiques et $A_r = \frac{F_n}{H}$. Des mesures expérimentales directes de l'aire réelle de contact pour différents matériaux ont mis en évidence des dépendances bien en adéquations avec ces prédictions théoriques [12]. En combinant la relation $A_r = \frac{F_n}{H}$ avec la loi de Tabor (4), le modèle définit le coefficient de friction statique par :

$$\mu_s = \sigma_s/H \quad (7)$$

La validité de ce modèle est limitée : l'hypothèse qui consiste à considérer que toutes les aspérités sont identiques et se déforment toutes de la même façon est une hypothèse forte qui ne

permet pas d'évaluer indépendamment le nombre de contacts et leur taille moyenne. Par ailleurs, si l'hypothèse de contacts essentiellement plastiques se justifie aisément pour des matériaux ductiles comme les métaux, elle est plus délicate concernant des matériaux dont le domaine élastique est très large tels que les élastomères, qui vérifient pourtant les lois d'Amontou-Coulomb dans certains cas [13]. Greenwood et Williamson [10] ont proposé un modèle détaillé du contact entre deux surfaces rugueuses, qui permet d'étendre le résultat de Bowden et Tabor. En effet, ils ont montré que la proportionnalité entre l'aire de contact réelle et la force normale est quasiment indépendante de l'état de déformation (élastique ou plastique) des aspérités en contact. Ce modèle repose sur une description statistique des contacts.

Modèle de Greenwood et Williamson [10] : aspect statistique des contacts

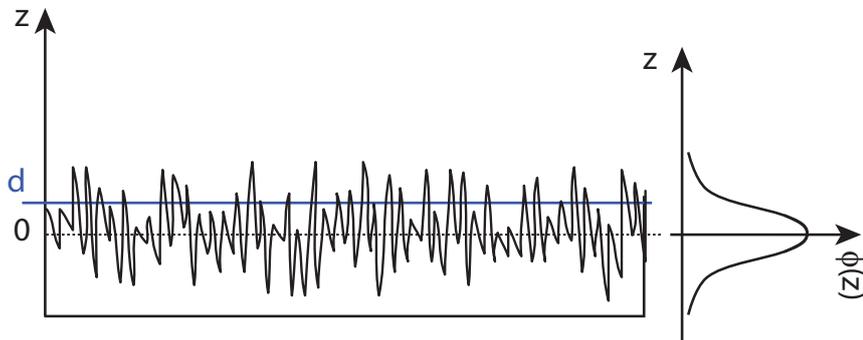


FIGURE 5 – Surface rugueuse en contact avec un plan lisse situé à d'une distance d de la surface. La distribution en hauteurs des aspérités est une distribution gaussienne centrée en 0 d'écart type s .

Greenwood et Williamson introduisent la probabilité $\Phi(z)dz$ d'avoir une aspérité de hauteur z sur la distance dz . Pour la plupart des matériaux étudiés, les mesures directes des profils des rugosités montrent qu'une distribution gaussienne $\Phi(z)$ des hauteurs z des aspérités, est une distribution réaliste. Le modèle repose sur l'hypothèse que les aspérités en contact sont indépendantes c'est-à-dire que leur champs de déformations ne sont pas couplés. Plus précisément, pour un plan situé à une distance d de la surface rugueuse, la déformation d'une aspérité de hauteur $z > d$ est simplement $z - d$ (plan bleu sur la figure 5). Le nombre de contacts entre le plan et la surface rugueuse pour cette distance de séparation d est donc :

$$n = N_{\text{asp}} \int_{\infty}^d \Phi(z) dz \quad (8)$$

où N_{asp} est le nombre total d'aspérités.

L'aire réelle de contact A_r peut être calculée à partir des équations établies précédemment 5 ou 6 suivant le régime de déformation. La rugosité rms de la surface est caractérisée par l'écart type s de la distribution $\Phi(z)$. En particulier, Greenwood et Williamson ont montré que dans le régime élastique, si s est petit devant la distance de séparation d , l'aire réelle est proportionnelle à la charge normale :

$$A_r \simeq F_n \frac{R_{\text{asp}}^{1/2}}{s} / E^* \quad (9)$$

Bien que dans le régime élastique, l'aire de contact locale d'une aspérité varie de manière non linéaire avec la charge f_n , l'aire réelle moyenne A_r varie quant à elle, linéairement avec la charge F_n . Cette hypothèse est justifiée par le fait que l'aire réelle est en général très petite devant l'aire

apparente. Par ailleurs, le nombre de microcontacts augmente proportionnellement avec la force normale tel que :

$$n \simeq F_n \frac{R_{\text{asp}}^{-1/2} s^{-3/2}}{E^*} \quad (10)$$

Ceci implique que le rayon de contact des aspérités reste constant pendant la charge : $a_{\text{asp}}^2 \simeq R_{\text{asp}} s$. En comparant la rugosité s et l'enfoncement de l'aspérité au seuil de plasticité, le modèle définit l'indice de plasticité Ψ , tel que :

$$\Psi = \frac{E^*}{H} \sqrt{\frac{s}{R_{\text{asp}}}} \quad (11)$$

Ce paramètre permet d'évaluer la proportion d'aspérités déformées élastiquement et la proportion d'aspérités déformées plastiquement. Si $\Psi < 0,5$, la quasi-totalité des contacts est élastique tandis que si $\Psi > 1$, toutes les aspérités sont déformées plastiquement. Enfin, plus la surface est rugueuse, plus s est grande, ce qui implique d'après l'expression 10 que n diminue. Les contraintes subies par les contacts sont alors très grandes : ils se plastifient. Ainsi suivant les cas, le contact macroscopique peut être dominé par un mono-contact plastique (Bowden et Tabor) ou par la statistique d'un ensemble de mono-contacts (Greenwood et Williamson).

Bien que les lois d'Amontou - Coulomb soient robustes pour de nombreux couples de matériaux, on observe expérimentalement, des écarts systématiques à ces lois pour un certain nombre de matériaux très différents (des métaux [14], des roches [15], des élastomères [13], du papier [16] ou encore des polymères vitreux [17]).

Écarts systématiques aux lois d'Amontou - Coulomb

Deux principales déviations aux lois d'Amontou - Coulomb sont observées expérimentalement :

- Le coefficient de friction statique varie avec le temps passé en contact avant glissement t_w . Cette dépendance est expliquée jusqu'à ce jour par le fluage des aspérités et elle est appelée « vieillissement de coefficient de friction statique ». μ_s peut également varier avec les conditions expérimentales comme la température ou l'humidité.
- Le coefficient de friction dynamique varie avec la vitesse de glissement, et plus particulièrement, il diminue avec la vitesse de glissement pour des faibles vitesses. Ce phénomène est appelé « affaiblissement cinétique ».

Vieillissement du coefficient statique - Fluage des contacts

Pour un certain nombre de matériaux très divers [14, 15, 13, 16, 17], on observe que le coefficient statique μ_s augmente avec le temps passé en contact avant glissement t_w de manière quasi-logarithmique :

$$\mu_s \simeq \mu_s^0 + \beta \ln \frac{t_w}{t_0} \quad (12)$$

où, t_0 est un temps de référence arbitraire et μ_s^0 , le coefficient de friction associé. Pour la plupart des matériaux, $\beta \simeq 10^{-2}$ (figure 6). Cette dépendance est expliquée par le fluage des aspérités. En effet, sollicitées à un niveau de contrainte proche du seuil de plasticité, les aspérités fluent, c'est-à-dire qu'elles se déforment lentement de manière irréversible au cours du temps. Ceci entraîne une augmentation de l'aire de contact réelle A_r avec le temps écoulé depuis la formation des microcontacts [18]. Ainsi, en écrivant que la force de friction est égale au produit de la contrainte de cisaillement seuil σ_s et de l'aire réelle A_r , on voit que plus l'âge du contact t_w est grand, plus la force de friction statique est grande : l'interface « vieillit ». Par ailleurs, lorsque le solide commence à glisser, les aspérités qui ont flué à l'arrêt, sont progressivement détruites. Il existe une distance caractéristique D_0 , appelée longueur de mémoire, et au-delà de laquelle, les microcontacts sont

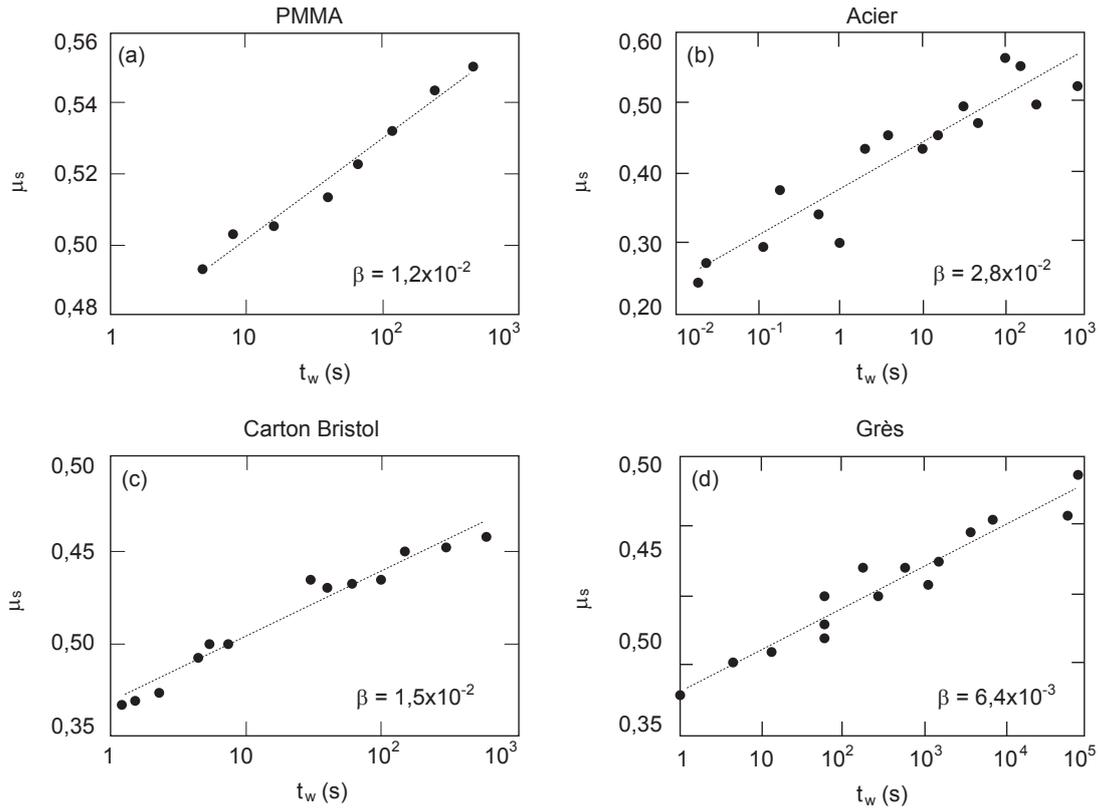


FIGURE 6 – Coefficient de friction statique en fonction du temps passé en contact avant glissement pour différents matériaux ((a) PMMA, (b) acier, (c) carton bristol et (d) grès) [17].

complètement renouvelés : ils sont alors formés avec des aspérités qui n'ont pas encore flué, [19]. Donc, quand $t_w > D_0/V$, l'aire réelle de contact, après avoir glissé de D_0 , est inférieure à $A_r(t_w)$, et la force de friction dynamique est inférieure à la force statique. En résumé, l'interface multicon-tacts vieillit par fluage en statique mais rajeunit avec le glissement dynamique qui renouvelle les aspérités en contact. L'existence du pic statique est la signature expérimentale la plus claire de ce vieillissement/rajeunissement. De plus, les expériences [20, 21] sont en bon accord avec cette description. Enfin, plus récemment, Estrin et Brechet [22, 23] ont développé un modèle pour expliquer ce comportement pour des matériaux ductiles.

Affaiblissement cinétique - Stick-slip, [16, 24]

L'observation expérimentale du coefficient de friction dynamique en fonction de la vitesse instantanée, montre un hystérésis du comportement. Ceci a été expliqué par Rabinowicz [18] à l'aide de la longueur de mémoire introduite dans le paragraphe précédent D_0 . Il a suggéré que le système ne sent la modulation de vitesse qu'après avoir glissé sur une distance comparable à D_0 . Ainsi, la dépendance en vitesse V du coefficient de friction dynamique est équivalente à celle du coefficient statique suivant le temps, avec $t_w \simeq D_0/V$ tel que :

$$\mu_d \simeq \mu_d^0 - \beta \ln \frac{V}{V_*} \quad (13)$$

où $V_* = D_0/t_0$ est la vitesse de coupure en dessous de laquelle le coefficient de friction dynamique diminue avec V et au dessus de laquelle, il sature. Dans le régime d'affaiblissement cinétique que l'on décrit ici, le glissement stationnaire n'est donc pas stable : la diminution de μ_d avec V implique qu'une fluctuation de V autour de sa valeur stationnaire, est amplifiée. Par exemple, une décélération induit une augmentation de la force de friction qui implique une plus forte décélération, et ainsi

de suite. L'affaiblissement cinétique serait donc responsable des oscillations de stick-slip observées expérimentalement à faibles vitesses (alternance de phases statiques (stick) et de phases glissantes (slip)). Cependant, expérimentalement, on montre que l'on peut supprimer ces instabilités en utilisant un système d'entraînement raide (raideur K grande) [25, 16, 24]. Plus particulièrement, ces expériences montrent que la bifurcation entre le régime de glissement stationnaire et le régime d'oscillations de stick-slip dépend de V mais également du rapport $k = K/F_n$. Elles définissent ainsi un diagramme de phases $(K/F_n, V)$ séparant les deux régimes : à faibles vitesses ou à faibles valeurs de K/F_n , on observe du stick-slip tandis qu'à vitesses supérieures à une vitesse critique V_c ou pour des rapports supérieurs à k_c , on observe un glissement stationnaire. Ce phénomène a été modélisé par Rice et Ruina [26] puis revisité par Caroli *et al.* [16]. Ils supposent que la vitesse instantanée n'est pas suffisante pour décrire la friction dynamique et introduisent une variable d'état ϕ_{RR} pour tenir compte de l'âge moyen de la population des microcontacts telle que : si $V = 0$, $\phi_{RR} = t_w$ et sinon $\phi_{RR} = D_0/V$.

On voit ainsi que notre compréhension actuelle des phénomènes complexes de la friction solide met en jeu d'une part, la géométrie des surfaces des objets en contact (des échelles nanométriques aux échelles macroscopiques du contact global), et d'autre part la réponse mécanique parfois complexe des micro-contacts successivement établis puis rompus lors du mouvement.

Or, il est souvent très difficile de connaître, voire de contrôler, la nature physico-chimique exacte de ces micro-contacts. Très souvent en pratique, une surface solide est en effet recouverte d'espèces adsorbées (aérosols organiques présents dans l'atmosphère, couche d'eau de condensation, etc.) dont le comportement sous contact doit profondément affecter la friction (mécanochimie sous contact, modification locales des propriétés mécaniques, car jouant un rôle plastifiant pour les polymères par exemple, etc.). Enfin, dans de très nombreuses situations pratiques, on est amené à lubrifier un contact solide en intercalant entre les deux solides un film fluide, facilement déformable en cisaillement, et qui va donc encaisser les différentiels de vitesse sans entraîner de plastification locale de l'extrême surface des deux solides. La question est alors de savoir par quels mécanismes une interface solide-fluide est susceptible de transmettre des contraintes de cisaillement. Le liquide glisse-t-il sur la surface? Peut-on parler de friction fluide/solide? Il y a-t-il des liens, des similitudes entre la friction solide/solide et la friction fluide/solide? Nous présentons maintenant très brièvement un état des lieux des réponses actuelles et partielles à ces questions.

Friction liquide/solide et hystérèse de l'angle de contact

Lorsque l'on considère l'écoulement d'un liquide sur une paroi solide fixe, en hydrodynamique, on impose classiquement que la vitesse du liquide soit nulle au niveau de la paroi solide pour respecter la continuité de la vitesse, comme on peut le voir sur la figure 7 (a). Bien que cette hypothèse soit vérifiée pour la plupart des écoulements macroscopiques, elle ne repose pas sur des arguments microscopiques forts. En particulier, Navier a introduit depuis longtemps la possibilité d'un glissement à la paroi qui respecterait la continuité de la vitesse [27]. Pour cela, il introduit une longueur d'extrapolation du profil de vitesse à zéro, appelée longueur de glissement b , qui est représentée sur la figure 7 (b). Par définition, la longueur de glissement est liée à la contrainte de cisaillement du liquide à la paroi $\sigma(z = 0)$ par la relation :

$$b = \frac{V_g \eta}{\sigma(z = 0)} \quad (14)$$

où V_g est la vitesse relative du liquide à la paroi solide (vitesse de glissement) et η , la viscosité du liquide. Ce glissement à la paroi induit une friction fluide-solide qui est alors caractérisée par un coefficient de friction β tel que : $\sigma(z = 0) = \beta V_g$. La longueur de glissement est donc inversement

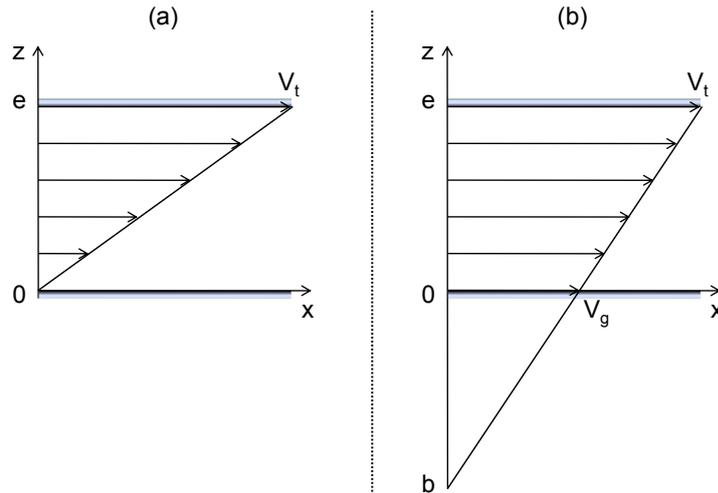


FIGURE 7 – Profil de vitesse d’un fluide cisailé entre deux plaques solides. L’épaisseur de la couche cisailée est e et la plaque du haut est déplacée à vitesse V_t . La plaque du bas est fixe et la vitesse du fluide à cette interface correspond à la vitesse de glissement V_g . Le fluide est soumis à un cisaillement simple $\dot{\gamma} = (V_t - V_g)/e$. La vitesse s’annule en dessous de l’interface, pour une distance d’extrapolation $b = \frac{V_g \eta}{\sigma(z=0)}$.

proportionnelle au coefficient de friction liquide/solide. Plus la friction est faible et plus la longueur de glissement est grande.

Des expériences récentes ont permis de mettre en évidence un glissement à la paroi pour différents contacts solide/liquide. Ces expériences ont montré qu’il existe une forte corrélation entre la rugosité et les propriétés de friction de la surface [28, 29]. En particulier, il a été observé que des surfaces de rugosité très faible induisent une friction très faible et un glissement à la paroi, et que cette friction est très sensible à de très petits changements dans la rugosité à l’échelle nanométrique et aussi à la forme des molécules du liquide par exemple [30, 31]. Ainsi, ces expériences ont montré que la friction liquide/solide dépend de la nature (chimique et géométrique) des interactions entre les molécules de fluide et la paroi solide.

La nature des interactions liquide/solide est généralement caractérisée par le mouillage du liquide, qui définit la capacité du liquide à s’étaler sur la surface solide. La situation la plus classique permettant d’introduire les paramètres importants caractérisant le mouillage d’un liquide, est de considérer une goutte du liquide posée sur une surface solide plane, comme présentée sur la figure 8 (a). Dans cette situation où la goutte est statique, la forme d’équilibre qu’elle adopte et en particulier l’angle de contact que le liquide forme avec la surface solide θ_e , résulte de l’équilibre entre les composantes des forces s’exerçant sur la ligne de contact (ligne triple solide/liquide/vapeur) dans le plan de la surface solide.

Considérons maintenant ce qui se passe lorsque cette goutte est mise en mouvement, par exemple sous l’effet de son propre poids lorsque l’on incline la surface. Cette situation est l’analogue fluide de l’expérience d’Euler (fig. 2) ; Une goutte de liquide est posée sur une surface solide dont on peut faire varier l’angle d’inclinaison, comme présenté schématiquement sur la figure 8 (b). Cette expérience permet de montrer que dans le cas liquide/solide, comme dans le cas solide/solide, il existe également deux régimes différents. Si l’inclinaison du solide est nulle, la goutte adopte la forme d’une calotte sphérique rejoignant le solide avec l’angle de contact d’équilibre θ_e (fig. 8 (a)) et reste immobile sur le solide. Si on incline le plan, la goutte se déforme et devient plus ventrue à l’avant qu’à l’arrière : l’angle de contact à l’amont de la goutte est plus grand que l’angle de contact à l’arrière, cependant la goutte ne se met pas en mouvement tant que les angles de contact

à l'avant et à l'arrière n'ont pas atteint un couple d'angles de contact limites : respectivement appelés l'angle de contact d'avancée θ_a et l'angle de contact de reculée θ_r (fig. 8 (b)). Il existe donc une hystérèse de l'angle de contact (différence entre ces deux angles limites), et cette hystérèse caractérise une plus ou moins grande résistance du couple solide/fluide à la mise en mouvement de la goutte. Quels sont alors les mécanismes responsables de cette résistance ? La ligne de contact

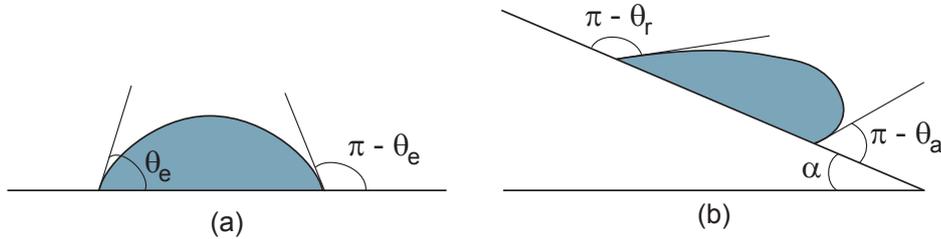


FIGURE 8 – Goutte de liquide à l'équilibre sur une surface solide plane dont on peut faire varier l'angle d'inclinaison α . La goutte ne glisse que lorsque les angles à l'amont et à l'arrière de la goutte atteignent les angles de contact limites respectivement d'avancée θ_a et de reculée θ_r .

glisse-t-elle sur la surface solide ? Des écoulements prennent-ils naissance à l'intérieur de la goutte ? La goutte roule-t-elle sur la surface ? Afin de répondre à ces questions, il devient essentiel d'étudier les paramètres moléculaires qui influent sur l'hystérèse de l'angle de contact.

Comme pour la friction solide, on comprend aisément que la rugosité intrinsèque des surfaces solides doit jouer un rôle déterminant sur l'origine de l'hystérèse de l'angle de contact et donc de la friction liquide. En particulier, les hétérogénéités de la surface peuvent piéger la ligne de contact lors du glissement du liquide sur le solide, ce qui implique une augmentation de la friction liquide/solide qui conduit à un ralentissement de la ligne de contact. Ce mécanisme, qui joue un rôle certain sur la vitesse de démouillage (rétractation du liquide sur le solide), est à l'origine de l'entraînement de liquide par le solide qui peut être observé lors d'une expérience de friction liquide/solide. En effet, lorsqu'un liquide glisse sur un solide en mouvement, si la vitesse de la ligne de contact est inférieure (ou égale) à la vitesse du solide, un film de liquide est entraîné par le solide. Cette transition de mouillage, appelée transition de Landau-Levich, est caractérisée par la vitesse seuil à partir de laquelle le liquide est entraîné, qui dépend fortement des propriétés de mouillage de la surface (hystérèse de l'angle de contact, angle de contact de reculée, *etc.*).

La question est de savoir si ce mouvement est rendu possible par un glissement de la ligne de contact sur la surface solide ou si ceux sont plutôt des écoulements de liquide générés à l'intérieur de la goutte, qui induisent un roulement de la goutte sur la surface.

Les différentes expériences que nous avons rappelées brièvement dans cette introduction ont permis de mettre en évidence la corrélation entre les hétérogénéités de surface (rugosité ou inhomogénéités chimiques) et les propriétés de friction des surfaces. D'une part, dans le cas de la friction fluide/solide, ces hétérogénéités de surface, qui sont par ailleurs difficiles à détecter par les techniques classiques de caractérisation de surfaces, affectent fortement l'hystérèse de l'angle de contact. Afin de caractériser la friction liquide/solide, il apparaît donc très intéressant de développer des techniques de mesure sensibles et précises d'angle de contact et d'hystérèse de l'angle de contact. D'autre part, pour identifier les mécanismes moléculaires de la friction, il apparaît très important de bien contrôler l'état des surfaces à l'échelle moléculaire.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à l'identification des mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces liquide/solide et aux interfaces polymères souples. La première partie de la thèse a été consacrée à rendre quantitatif une nouvelle méthode de caractérisation de

l'hystérèse de l'angle de contact liquide/solide. Ce nouvel outil qui s'est révélé être très sensible aux mécanismes qui tendent à ancrer la ligne triple doit être un outil de choix pour étudier la friction liquide/solide. La deuxième partie de travail a été consacrée à l'identification des mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymères flexibles. Pour cela, nous avons utilisé des systèmes suffisamment modèles pour permettre d'extraire des informations précises à partir des expériences conduites sur ces systèmes. Il s'agit d'une interface entre un élastomère et une couche de chaînes de polymère ancrée sur une surface solide, contrôlée aux échelles moléculaires. Ce système présente un double intérêt : il s'agit d'un monocontact et les propriétés mécaniques des chaînes ancrées et de l'élastomère sont par ailleurs bien connues.

Ainsi le manuscrit est séparé naturellement en deux parties :

1. Friction de liquides sur des surfaces faiblement adhésives. Après un chapitre introductif sur la théorie du mouillage, nous décrivons le test du pont capillaire et ses possibilités de mesures d'angles de contact et d'hystérèse de l'angle de contact en régime quasi-statique, puis sa forte sensibilité aux mécanismes d'ancrage de la ligne triple en régime dynamique.
2. Friction de chaînes ancrées en surface/élastomères modèles. Après une introduction présentant les généralités sur les polymères et les différents modèles élaborés ces quinze dernières années pour relier la friction aux paramètres moléculaires des polymères (longueur des chaînes, densité d'ancrage, *etc.*), nous décrivons les différentes étapes qui nous ont permis de disposer d'échantillons modèles (chimie de synthèse, traitement de surface, *etc.*). Nous décrivons ensuite le dispositif expérimental que nous avons utilisé, avant de présenter les résultats des expériences systématiques que nous avons réalisées pour des interfaces chaînes greffées/élastomères et chaînes adsorbées/élastomères. L'ensemble des résultats expérimentaux sera discuté à la lumière des différents modèles moléculaires existants et permettra de pointer le rôle clé joué par l'étirement des chaînes ancrées en surface sous l'effet des forces de friction, et en particulier sur les temps caractéristiques de relaxation de cet étirement.

Dans le dernier chapitre de cette deuxième partie, nous décrivons les premiers tests de faisabilité d'expériences de mesure de coefficient d'autodiffusion de chaînes d'un fondu plus ou moins enchevêtrées avec les chaînes ancrées en surface, par recouvrement de fluorescence après photolyse en ondes évanescentes, et visant à tester directement le rôle des enchevêtrements chaînes ancrées/chaînes de volume sur la dynamique interfaciale.

Une conclusion générale permettra de dégager les apports de nos travaux aussi bien au niveau du développement de techniques expérimentales qu'au niveau de l'identification des mécanismes moléculaires responsables de la friction aux interfaces polymères souples, et d'ouvrir des perspectives pour avancer dans la compréhension et le contrôle des phénomènes de friction.

Première partie

**Friction de liquides sur des surfaces de
faible énergie**

Introduction

De nombreuses applications pratiques nécessitent une connaissance précise du niveau de friction fluide/solide. On peut citer à titre d'exemple, les écoulements de liquides visqueux dans des filières ou encore les procédés industriels de dépôt de films minces sur des surfaces solides. Ce niveau de friction est néanmoins difficile à caractériser en faisant glisser une goutte sur un plan incliné, pour des surfaces faiblement adhésives pour lesquelles l'hystérèse de l'angle de contact est très faible. Le développement de techniques de mesure précises de l'angle de contact et d'hystérèse de l'angle de contact très faibles s'avère donc particulièrement intéressant.

Il existe différentes techniques de mesure de l'angle de contact. La goutte posée et la balance de Wilhelmy [32] sont les plus utilisées. Dans la méthode de la goutte posée, l'angle de contact est mesuré directement avec un goniomètre, à partir du profil de la goutte de liquide déposée sur une surface plane [33, 34]. Le principal avantage de cette méthode est que le test nécessite une très petite quantité de liquide et une petite zone de la surface. Ce dernier point est aussi responsable du principal défaut de cette méthode. En effet, l'incertitude de mesure est assez grande (plusieurs degrés) car la mesure, qui est très sensible aux hétérogénéités de surface, est également localisée en une petite zone de la surface.

Dans la méthode de la balance de Wilhelmy, l'angle de contact est déduit de la force exercée par le liquide sur une petite plaque plane ou sur un anneau qui est enfoncé et/ou tiré hors du liquide. Le poids apparent de la plaque (ou de l'anneau) est mesuré en présence du ménisque formé au contact solide/liquide. L'incertitude sur l'évaluation de la valeur de l'angle de contact est fortement diminuée puisqu'elle repose directement sur une mesure de force qui est très précise étant donné que le poids du ménisque n'est pas négligeable devant le poids total de l'échantillon (généralement petit).

Par ailleurs, les propriétés de friction et donc de mouillage dépendent de la vitesse de déplacement du solide par rapport au liquide. Plus particulièrement, à vitesses faibles, le mouillage dynamique est bien décrit par les lois statiques. Une transition de mouillage vers un régime dynamique est observée pour des vitesses plus élevées pour lesquelles un film de liquide est entraîné par le solide au cours du mouvement. Un bon exemple de cette transition est la transition de Landau, Levich et Derjaguin (du nom des auteurs qu'ils l'ont modélisée en premiers) qui est observée lorsque l'on tire verticalement une plaque hors d'un bain liquide avec une vitesse suffisamment grande. Dans ce cas, un film de liquide se dépose sur la surface du solide au cours du déplacement de la plaque. Ce procédé est largement utilisé dans les applications industrielles où l'on dépose des couches minces de liquides sur des solides. L'étude des mécanismes d'entraînement de liquide par des solides représente donc un enjeu important.

Nous présentons ici une technique de caractérisation de surfaces très faiblement adhésives qui permet d'accéder à la fois aux propriétés de mouillage statique (angles de contact et hystérèse des angles de contact) et aux mécanismes de démouillage visqueux et d'entraînement de liquide par un solide. Cette technique, initialement développée au laboratoire par Vagharchakian *et al.* [1], repose sur le mouillage de la surface à caractériser. Elle consiste à former un pont liquide, baptisé pont capillaire, entre la surface et un bain liquide et d'étudier l'évolution de la forme de ce

pont capillaire quand on modifie la distance entre le bain et la surface. La forme du pont résulte d'une compétition entre les forces capillaires qui s'exercent sur le pont à l'interface liquide/air et les forces de mouillage qui s'exercent sur la surface à l'interface liquide/solide ce qui implique que la forme du pont dépend des caractéristiques moléculaires de la surface à caractériser. On s'attend donc à ce que la description complète de la forme du pont permette de distinguer des surfaces de caractéristiques moléculaires très proches. Plus particulièrement, lorsque la surface est éloignée du bain liquide, le pont capillaire se rétracte sur la surface solide. Deux régimes vont alors apparaître en fonction de la vitesse à laquelle on tire la surface. Pour des faibles vitesses de tirage, un régime stationnaire (indépendant de la vitesse de tirage) est observé tandis qu'un régime dynamique apparaît quand la vitesse de tirage augmente. Dans ce régime dynamique, un film de liquide est entraîné sur la surface du verre lors de l'éloignement de la surface.

Cette partie se décline en cinq chapitres. Le premier chapitre précise les notions de capillarité utiles pour la compréhension du problème en présentant tout d'abord le mouillage statique puis le mouillage dynamique. Dans le deuxième chapitre, nous présentons la technique du pont capillaire en détaillant le dispositif expérimental, les protocoles, les méthodes et les matériaux utilisés. Nous décrivons dans le troisième chapitre, les résultats typiques observés pour chacun des régimes (statique et dynamique). Dans le chapitre quatre, nous expliquons comment les expériences réalisées dans le régime stationnaire, qui peut être par ailleurs bien décrit par les équations capillaires, permettent de mesurer les angles de contact et l'hystérèse de l'angle de contact avec une grande précision. Pour finir, le chapitre cinq présente les résultats obtenus en régime dynamique, caractérisé par l'entraînement d'un film de liquide sur la surface solide lors de l'éloignement de la surface. En particulier, nous montrons dans un premier temps que la rétractation de ce film de liquide sur la surface est dominée par les mécanismes du démouillage visqueux. Dans un second temps, nous expliquons comment la technique du pont capillaire en régime dynamique permet d'accéder aux mécanismes d'entraînement, et constitue un outil de choix pour caractériser des surfaces.

Chapitre 1

Théorie du mouillage et présentation qualitative du pont capillaire

1.1 Le mouillage statique

1.1.1 Mouillage et hystérèse de l'angle de contact

Tension de surface

A une interface entre deux fluides ou entre un fluide et un solide, il existe une énergie par unité de surface d'interface, que l'on peut considérer comme une force par unité de longueur d'interface, appelée tension interfaciale, qui résulte du fait que les molécules (ou atomes) tendent à fuir la surface car leurs interactions cohésives avec leur voisines sont mieux satisfaites dans le volume de la phase. La tension interfaciale (dite tension de surface pour l'interface fluide/vapeur) tend donc à minimiser la surface de l'interface. La tension de surface est responsable de la forme sphérique des gouttes et des bulles.

Mouillage statique

La capacité du liquide à s'étaler ou non sur un solide dépend de la tension de surface liquide/vapeur γ et des tensions interfaciales solide/liquide et solide/vapeur, respectivement γ_{sl} et γ_{sv} (fig. I.1.1). Lorsque γ_{sv} est importante, la surface est dite de haute énergie et les liquides tendent à s'étaler sur celle-ci. On parle de surface mouillante. Les métaux et les surfaces de verre propres sont des bons exemples de telles surfaces. Inversement, sur des surfaces de faible énergie, comme les matériaux polymères tel que le Téflon, les liquides tendent à former des petites gouttelettes dont les angles de contact sont beaucoup plus grands. En fonction de l'application que l'on souhaite faire de la surface, on est amené à modifier chimiquement ou géométriquement les surfaces, pour les rendre plus ou moins mouillantes. Pour augmenter les propriétés adhésives, on va chercher à augmenter la mouillabilité de la surface, contrairement aux surfaces traitées anti-salissure, dont on va diminuer la tension de surface. Pour évaluer quantitativement la mouillabilité d'une surface, on définit le paramètre d'étalement S qui représente la différence d'énergie par unité de surface entre le solide sec et le solide recouvert d'un film de liquide :

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma) \quad (1.1)$$

Si S est positif, le mouillage est total et le liquide s'étale complètement comme on peut le voir sur la figure I.1.1. Si par contre S est négatif, le mouillage est partiel et l'angle formé entre l'interface liquide/vapeur et l'interface solide/liquide au point où les trois phases se rejoignent (ligne triple solide/liquide/vapeur), est appelé angle de contact (fig. I.1.2). À l'équilibre, c'est-à-dire quand

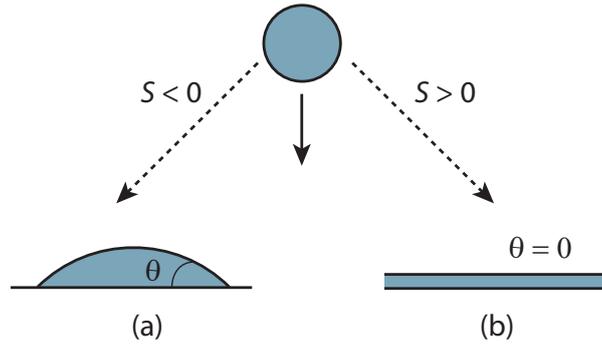


FIGURE I.1.1 – Goutte de liquide posée sur une surface solide en mouillage partiel (a) ou total (b).

cette ligne triple est immobile, la valeur θ_e que prend alors l'angle de contact obéit à l'équation classique de Young-Dupré, 1.2 :

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad (1.2)$$

qui résulte de l'équilibre entre les composantes des forces superficielles s'exerçant sur la ligne triple dans le plan de la surface solide.

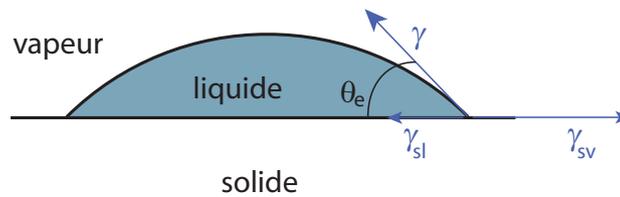


FIGURE I.1.2 – Goutte de liquide posée sur une surface solide. La goutte forme un angle de contact d'équilibre θ_e qui relève d'une compétition entre les énergies interfaciales solide/liquide γ_{sl} , solide/vapeur γ_{sv} , liquide/vapeur γ .

Par ailleurs, il existe un critère empirique pour prévoir la mouillabilité d'une surface par un liquide donné : le critère de Zisman [35]. Il introduit une tension de surface critique du solide γ_C , permettant directement de savoir si le liquide va ou non mouiller la surface, selon la valeur de sa tension de surface :

- si $\gamma > \gamma_C$, le mouillage est partiel car dans ce cas $S < 0$,
- si $\gamma < \gamma_C$, le mouillage est total car dans ce cas $S > 0$.

Cette tension de surface critique est déterminée expérimentalement en mesurant l'angle de contact d'équilibre pour une série de liquides homologues chimiques (par exemple la série des alcanes C_nH_{2n+2} dont on fait varier le nombre de carbones n). On reporte le cosinus de l'angle de contact entre le solide et l'alcane en fonction de la tension de surface de l'alcane. γ_C correspond à la tension de surface pour laquelle $S = 0$ (donc à $\cos \theta_e = 1$), comme on le voit sur la figure I.1.3. Il s'agit de la tension de surface du premier liquide de la série qui mouille totalement la surface solide.

Une mesure précise de l'angle de contact présente en fait un intérêt majeur pour de nombreuses applications industrielles pour lesquelles les propriétés de surface sont déterminantes. À titre d'exemples, on peut citer, les problématiques liées à l'extraction des huiles pétrolières des roches poreuses (pénétration du liquide dans des structures poreuses, déplacement d'un liquide par un autre fluide, etc.) ou encore la caractérisation des traitements de surfaces (anti-buée, anti-adhésifs, anti-pluie, etc.).

Néanmoins, malgré son apparente simplicité, l'équation 1.2 ne permet pas facilement de prévoir la valeur de l'angle de contact d'équilibre pour plusieurs raisons. Premièrement, les tensions interfaciales, γ_{sv} et γ_{sl} sont difficilement mesurables directement. Deuxièmement, les surfaces réelles

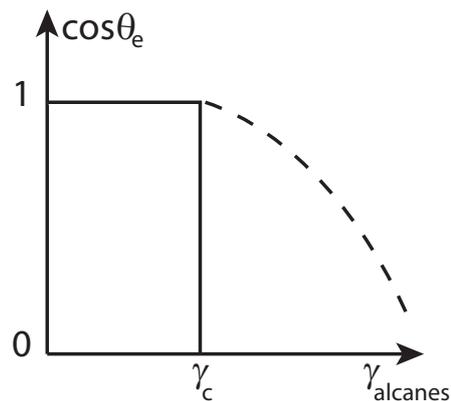


FIGURE I.1.3 – Détermination expérimentale de la tension de surface critique γ_C du solide dont on cherche à évaluer la mouillabilité avec le critère de Zisman. On reporte le cosinus de l'angle de contact d'équilibre entre le solide considéré et une série d'alcanes en fonction de la tension de surface des alcanes. Plus l'alcane possède de carbone et plus sa tension de surface est grande.

présentent de nombreuses hétérogénéités de surface aussi bien de nature chimique que de nature géométrique (rugosités) qui empêchent une mesure correcte de l'angle de contact [36, 37, 38]. En effet, l'angle pour lequel la ligne s'immobilise n'est pas unique pour un couple solide-liquide donné et dépend de la manière dont on a déposé la goutte sur le substrat. Si la goutte est posée dans un mouvement d'augmentation de l'aire de contact (fig. I.1.4) alors l'angle de contact est dit angle d'avancée et il est noté θ_a . Si, au contraire la goutte se contracte alors l'angle est dit : angle de reculée et il est noté θ_r . C'est pour cela que pour un couple solide-liquide donné, on trouve dans la littérature, une plage de données pour l'angle de contact à la place d'une unique valeur d'équilibre bien définie. C'est ce que l'on appelle communément, l'hystérèse de l'angle de contact. Il est lié à la façon dont la ligne de contact peut ou non se déplacer facilement sur la surface (piégeage de la ligne triple par des défauts de surface), et corrélé aux notions de friction liquide/solide [30, 31].

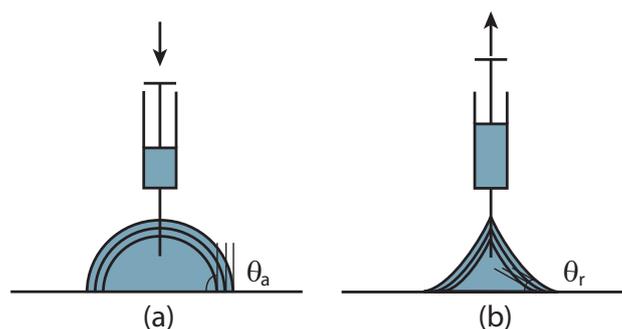


FIGURE I.1.4 – Angle de contact à l'avancée et à la reculée.

Hystérèse de l'angle de contact

Le mécanisme primaire de l'hystérésis est décrit sur la figure I.1.5. Il s'agit de la vue de dessus d'une goutte qui se rétracte sur une surface solide (étape (a)). Lors de sa rétraction, la goutte rencontre un défaut de mouillage isolé et suffisamment fort. Il s'agit d'une partie plus mouillante que le reste de la surface qui est capable de piéger la ligne triple (étape (b)). La ligne de contact se déforme jusqu'à s'arracher du défaut lorsque l'énergie associée à cette déformation devient plus

importante que l'énergie de mouillage du défaut (étape (c)), entraînant une dissipation d'énergie. Nadkarni et Garoff [39] ont observé expérimentalement les déformations de la ligne triple sur un défaut isolé. En fait, il faut atteindre θ_r pour que la ligne puisse être arrachée au défaut. La force

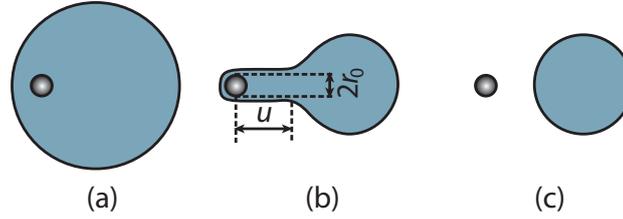


FIGURE I.1.5 – Rétractation d'une goutte sur une surface solide (étape (a)) sur laquelle, elle rencontre un défaut de mouillage fort isolé (partie plus mouillante que le reste de la surface) ce qui entraîne un piégeage de la ligne triple (étape (b)). La ligne triple est ensuite arrachée au défaut, ce qui provoque une dissipation d'énergie (étape (c)).

seuil associée au recul de la ligne est alors définie par l'équation 1.3 :

$$F = \gamma(\cos \theta_r - \cos \theta_e) \quad (1.3)$$

Inversement si cette fois, on regarde l'expansion d'une goutte qui rencontre un défaut isolé très non mouillant. La ligne va rester piégée sur le défaut tant que l'angle de contact n'aura pas atteint la valeur de l'angle d'avancée et la force seuil associée à l'avancée de la ligne de contact est définie comme étant :

$$F = \gamma(\cos \theta_e - \cos \theta_a) \quad (1.4)$$

Joanny et de Gennes [40] ont développé un modèle pour décrire l'hystérèse de l'angle de contact dans le cas d'une distribution de n défauts gaussiens $h(x, y)$ centrés en (x_d, y_d) tous identiques, de petite taille $\Delta x = \Delta y = d$ et isolés les uns des autres tel que : $nd^2 \ll 1$. La figure I.1.6 représente l'ancrage de la ligne de contact sur un tel défaut. Loin du défaut, la ligne retrouve sa position nominale $y = y_L$. On note ϕ , l'angle formé par la ligne déformée avec l'horizontale. La force exercée par le défaut sur la ligne est dominée par la région centrale et vaut donc :

$$f_1 \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} dx h(x, y_m) \quad (1.5)$$

où y_m est la position d'équilibre résultant d'une compétition entre deux forces qui s'opposent : la force exercée par le défaut qui tend à retenir la ligne et la force de rappel liée à l'élasticité de la ligne triple (dont on note k , la raideur) qui tend à ramener la ligne triple à sa position nominale tel que :

$$k(y_m - y_L) = f_1(y_m - y_d) \quad (1.6)$$

L'équation 1.6 conduit à la construction graphique représentée sur la figure I.1.7. On peut alors déterminer la position d'équilibre pour une distance donnée $y_d - y_L$:

- si le défaut est faible (c'est-à-dire si f_1/k est petit), il n'y a qu'une position d'équilibre (pas d'hystérésis).
- si le défaut est suffisamment fort, il existe trois positions d'équilibre possibles : seules y'_m et y''_m qui sont respectivement la plus petite et la plus grande sont stables. La position intermédiaire est métastable. Si $y_L \gg y_d$, le défaut est complètement recouvert. Alors, lorsque y_L décroît, la ligne de contact recule et s'ancree sur le défaut en $y_m = y''_m$ jusqu'à atteindre la position $y_L = Y^+$ où les deux positions possibles de y_m se confondent et disparaissent. La ligne de contact saute alors à son autre position d'équilibre stable $y_m = y'_m$. L'énergie dissipée correspondant à ce saut est notée $E(Y^+)$ et est représentée par l'aire hachurée sur la partie

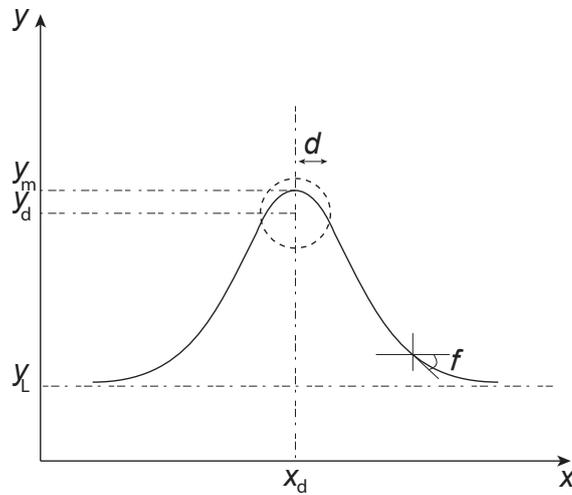


FIGURE I.1.6 – Ancrage de la ligne triple sur un défaut gaussien $h(x, y)$ centré en (x_d, y_d) et isolé. Loin du défaut, la ligne retrouve sa position nominale y_L . y_m est la position d'équilibre résultant d'une compétition entre deux forces qui s'opposent : la force exercée par le défaut qui tend à retenir la ligne et la force de rappel liée à l'élasticité de la ligne triple qui tend à ramener la ligne triple à sa position nominale [40].

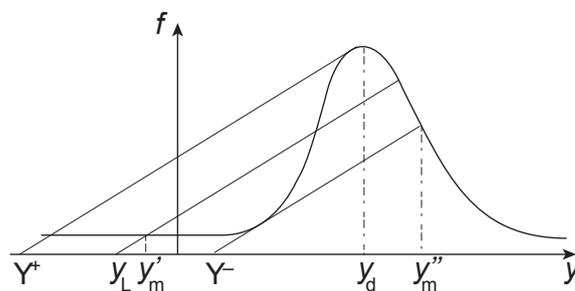


FIGURE I.1.7 – Détermination graphique de la position d'équilibre y_m à partir du bilan des forces s'appliquant sur la ligne ancrée sur le défaut [40].

(a) de la figure I.1.8. Si au contraire la ligne avance sur le défaut (y_L croît), la ligne reste peu déformée en $y_m = y'_m$ jusqu'à atteindre la position $y_L = Y^-$ où elle saute à son autre position d'équilibre $y_m = y''_m$. L'énergie ainsi dissipée est notée $E(Y^-)$ et est représentée par l'aire hachurée sur la partie (b) de la figure I.1.8. En écrivant le bilan des forces capillaires et des

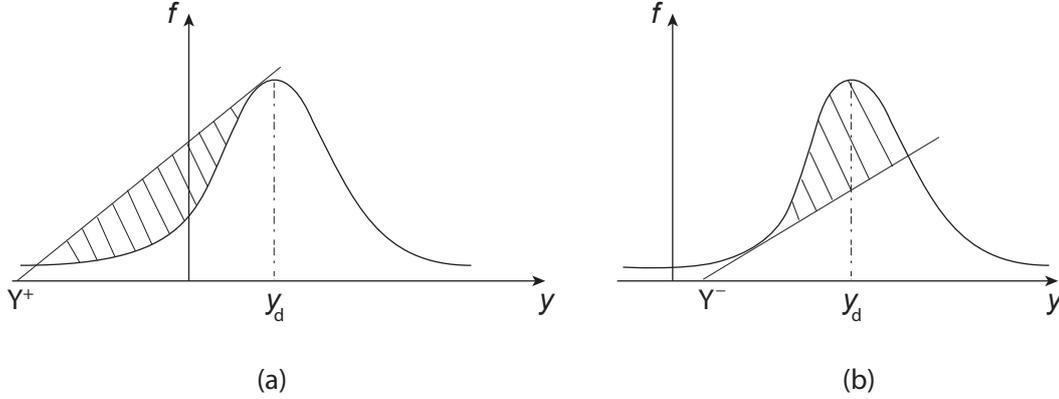


FIGURE I.1.8 – (a) Energie dissipée lors du recule de la ligne triple sur le défaut $E(Y^+)$. (b) Energie dissipée lors de l'avancée de la ligne triple sur le défaut $E(Y^-)$. L'énergie totale dissipée au cours d'un cycle d'hystérèse complet est $W_d = E(Y^-) + E(Y^+)$ [40].

forces appliquées par les n défauts (additives), Joanny et de Gennes ont ainsi pu déterminer une relation générale entre les angles d'avancée et de reculée et l'énergie dissipée W_d par un défaut au cours d'un cycle d'hystérèse :

$$nW_d = \gamma(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (1.7)$$

avec $W_d = E(Y^-) + E(Y^+)$.

1.1.2 Mouillage et gravité

Longueur capillaire

La longueur capillaire est une longueur caractéristique au-dessus de laquelle les effets gravitationnels deviennent importants devant les effets capillaires. Elle est définie par :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (1.8)$$

où ρ est la masse volumique du liquide, γ est la tension de surface liquide/vapeur et g est la constante de gravité. En général, la longueur capillaire est millimétrique. Elle de l'ordre de 1,48 mm pour une huile silicone.

Forme des gouttes

A cause de cette compétition entre gravité et capillarité, la forme des gouttes est contrôlée principalement par leur taille. Plus particulièrement, si le rayon de la goutte est petit devant la longueur capillaire, les forces qui dominent sont les forces capillaires et la goutte a alors la forme d'une calotte sphérique qui se raccorde à la surface avec l'angle de contact d'avancée ou de reculée selon l'histoire de la goutte. Inversement, si le rayon de la goutte est grand devant la longueur capillaire, alors les effets gravitationnels dominent et la goutte est aplatie par la gravité. On observe alors une flaque, d'épaisseur e , qui est représentée sur la figure I.1.9. En écrivant

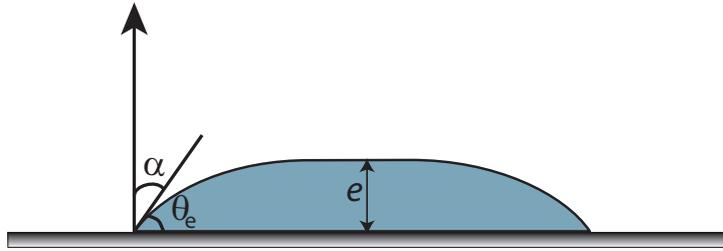


FIGURE I.1.9 – Goutte de liquide posée sur une surface solide. Le rayon de la goutte étant grand devant la longueur capillaire, la goutte est aplatie par la gravité.

l'équilibre entre la pression hydrostatique et les forces capillaires qui s'exercent sur la flaque, on peut écrire l'épaisseur de celle-ci en fonction de la longueur capillaire et de l'angle de contact telle que :

$$e_c = 2\kappa^{-1} \sin\left(\frac{\theta_e}{2}\right) \quad (1.9)$$

En définissant l'angle α comme sur la figure I.1.9, on peut écrire cette épaisseur e sous la forme suivante :

$$e_c = \kappa^{-1} \sqrt{2(1 - \sin \alpha)} \quad (1.10)$$

Ménisque statique d'un liquide sur une plaque verticale

Si l'on regarde maintenant le raccordement d'un liquide sur une surface solide verticale comme sur la figure I.1.10 (ménisque statique), on peut utiliser le même raisonnement que pour la flaque en considérant que l'angle α de la flaque est équivalent à θ_e du ménisque pour écrire la hauteur h à laquelle monte le ménisque à l'équilibre (hauteur du ménisque statique). On obtient l'équation 1.11.

$$h = \kappa^{-1} \sqrt{2(1 - \sin \theta_e)} \quad (1.11)$$

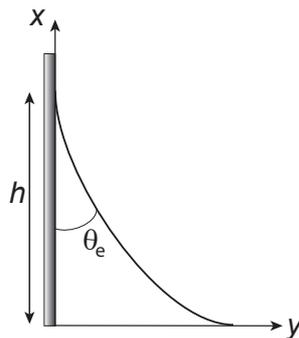


FIGURE I.1.10 – Surface solide verticale, mise en contact avec un bain liquide. Le liquide se raccorde sur la surface en formant un ménisque statique de hauteur h .

Equation de Laplace

L'équation de Laplace relie ΔP le saut de pression observé à la traversée d'une interface courbe entre deux fluides, γ la tension superficielle et C la courbure de cette interface (qui est proportionnelle à l'inverse du rayon de courbure). Elle s'écrit :

$$\Delta P = \gamma C \quad (1.12)$$

La courbure en haut du ménisque statique peut être déterminée en écrivant l'équilibre de la pression de Laplace et de la pression hydrostatique à l'interface courbée : $C = -\sqrt{2}\kappa$.

1.2 Le mouillage dynamique

1.2.1 Dynamique de la ligne triple

Nous avons défini les angles de contact statiques dans la section précédente mais lorsque la ligne triple est en mouvement, les angles de contact sont dynamiques et varient avec la vitesse de la ligne triple V_l . Plus précisément, Ablett a montré que plus la ligne de contact avance vite et plus l'angle d'avancée est grand, et qu'inversement plus la ligne triple recule vite, plus l'angle de recul est petit [41]. Au bord d'une goutte ou d'un ménisque, le mouvement de la ligne de contact peut être décrit par le mouvement d'un coin de liquide en contact avec le solide déplacé à vitesse donnée V , représenté sur la figure I.1.11. Le raccord du liquide sur le solide se fait avec un angle dynamique θ_d inférieur à l'angle statique θ_e et est appelé ménisque dynamique. On note l , sa longueur. La force capillaire nécessaire pour mouvoir la ligne de contact s'écrit alors par unité

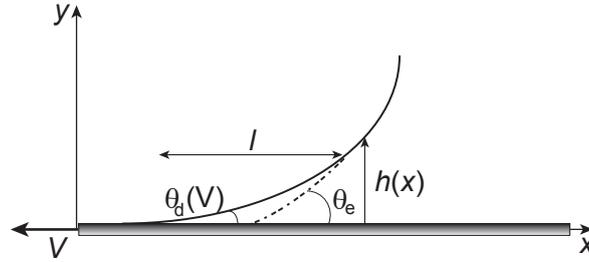


FIGURE I.1.11 – Raccord du liquide sur le solide en mouvement avec un angle dynamique θ_d inférieur à l'angle statique θ_e . L'extension du ménisque dynamique est notée l et son profil d'épaisseur est noté $h(x)$.

de longueur de ligne :

$$F_{\text{cap}} = \gamma(\cos \theta_d - \cos \theta_e) \quad (1.13)$$

Plusieurs modèles théoriques existent pour prédire la variation de l'angle dynamique θ_d avec la vitesse du solide V . On peut distinguer deux principales approches qui se différencient par la façon d'écrire la dissipation de la force capillaire (eq. 1.13) : l'approche hydrodynamique [42, 43, 44] pour laquelle l'origine de la dissipation est la viscosité et l'approche moléculaire [45] pour laquelle l'énergie est dissipée par les mécanismes moléculaires d'adsorption et de désorption de la ligne triple.

L'approche hydrodynamique

Dans le modèle de de Gennes [43] (comme dans les modèles de Cox et Voïnov [44, 42]), le travail des forces capillaires est dissipé par la viscosité η . Dans l'approximation des angles petits, l'équation 1.13 devient :

$$F_{\text{cap}} = \frac{\gamma}{2}(\theta_e^2 - \theta_d^2) \quad (1.14)$$

Par ailleurs, la force de friction visqueuse par unité de longueur de ligne s'écrit :

$$F_v = \int \eta \frac{du}{dy} dx \quad (1.15)$$

Le profil de vitesse du liquide peut être obtenu en résolvant les équations de Navier - Stokes avec l'approximation de lubrification (nombre capillaires $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$ petits), avec les conditions de non glissement à la paroi $u(0) = V$ et $\frac{du}{dy}(h(x)) = 0$ où $h(x)$ est le profil du coin liquide :

$$u(y) = \frac{1}{2}V \left[3 \left(\frac{y - h(x)}{h(x)} \right) - 1 \right] \quad (1.16)$$

En remarquant que près de la ligne $h(x) = \theta_d x$, la force visqueuse s'écrit alors :

$$F_v = \frac{3\eta V}{\theta_d} \int \frac{dx}{x} \quad (1.17)$$

La résolution de cette intégrale divergente au voisinage de la ligne triple avec les conditions de non glissement, nécessite l'introduction de deux conditions (longueurs de coupures) :

- la première impose à l'extension du ménisque dynamique l d'être au plus égale à la longueur du ménisque statique h (fig. I.1.10)
- la deuxième introduit un glissement à la paroi sur une longueur moléculaire a comparable à la taille d'une molécule.

On a donc :

$$F_v = \frac{3\eta V}{\theta_d} \ln \frac{l}{a} \quad (1.18)$$

avec $\ln \frac{l}{a}$ de l'ordre de 10. En écrivant alors l'égalité entre la force capillaire et la force visqueuse, on obtient la relation entre l'angle de contact dynamique et le nombre capillaire Ca , aussi appelée loi de Tanner :

$$\theta_d(\theta_e^2 - \theta_d^2) = 6Ca \quad (1.19)$$

Le facteur 6 est remplacé par un facteur 9 dans le modèle de Cox et Voïnov. La vitesse maximale à partir de laquelle la loi de Tanner n'est plus vérifiée est notée V_m et vaut :

$$V_m = \frac{1}{9\sqrt{3 \ln \frac{l}{a}}} \frac{\gamma \theta_e^3}{\eta} \quad (1.20)$$

Elle représente la vitesse seuil à partir de laquelle le mouillage devient dynamique. Si la vitesse du solide V est inférieure à V_m , alors la vitesse de la ligne est $V_l = -V$ et le liquide se déplace sur le solide sans laisser de traces de liquide tandis que dans le cas contraire, le coin liquide ne peut plus résister à la dissipation visqueuse et un film de liquide est déposé sur le solide.

L'approche moléculaire

Cette approche, due à Blake et Haynes [45], considère que la dissipation des forces capillaires se fait par des processus d'adsorption et de désorption de la ligne de contact, activés par des fluctuations thermiques. Les molécules au voisinage de la ligne triple peuvent passer du liquide à la surface du solide à une fréquence K^+ et du solide au liquide avec une fréquence K^- . En l'absence de mouvement, ces deux fréquences sont égales et valent K_0 . On note n , le nombre de sites par unité de surface où se font ces sauts et λ , la distance moyenne entre ces sites tel que $n \simeq 1/\lambda^2$. Lorsque la ligne avance sous l'effet de F_{cap} , les barrières énergétiques associées aux sauts moléculaires sont modifiées : pour un site, le travail des forces capillaires se partage en $F_{cap}/2n$ utilisé pour abaisser la barrière des sauts dans la direction du mouvement et $F_{cap}/2n$ pour augmenter celles dans la direction antagoniste tel que :

$$K^\pm = K_0 \exp \pm \frac{F_{cap} \lambda^2}{2k_B T} \quad (1.21)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T , la température ambiante du milieu. Finalement, ce modèle prédit une relation entre l'angle de contact dynamique et le nombre capillaire :

$$\theta_d^2 - \theta_e^2 = \left(\frac{Qn k_B T}{K_0 \lambda h_P} \right) \text{Ca} \quad (1.22)$$

où Q est le flux moléculaire et h_P la constante de Planck. L'angle de contact décroît avec la vitesse et s'annule pour une vitesse seuil V_m appelée par Blake *et al.*, la vitesse maximale de démouillage au-dessus de laquelle, l'équation 1.22 n'a plus de solution tel que :

$$V_m = 2K_0 \lambda \sinh \frac{\gamma(1 - \cos \theta_e) \lambda^2}{2k_B T} \quad (1.23)$$

Comme pour l'approche hydrodynamique, quand la vitesse du solide dépasse cette vitesse seuil, un film de liquide est entraîné. Dans une synthèse de ces deux modèles [46], de Gennes a montré qu'au total, la puissance dissipée dans le coin liquide est égale à la somme de deux contributions : un terme moléculaire (eq. 1.22) et un terme visqueux (eq. 1.18) tel que :

$$F_{\text{tot}} V = \frac{3\eta V^2}{\theta_d} \ln \frac{l}{a} + \frac{4k_B T V^2}{\lambda^3 K_0} \quad (1.24)$$

Ainsi, dans le cas d'un liquide visqueux, aux faibles vitesses, c'est-à-dire aux petits angles de contact, on s'attend à ce que le terme visqueux soit dominant à cause du facteur $1/\theta_d$. L'approche hydrodynamique sera alors plus adaptée pour décrire le cas des angles petits quand on regarde l'entraînement d'un liquide par un solide. En revanche, aux fortes vitesses où les angles sont grands, c'est le modèle moléculaire qui sera plus pertinent.

Enfin, les deux modèles mettent en évidence une transition de mouillage d'un régime statique vers un régime dynamique, caractérisée par une vitesse seuil V_m qui est une fonction croissante de l'angle statique et à partir de laquelle un film de liquide est entraîné par le solide. Cette transition a été modélisée par Landau, Levich et Derjaguin dans le cas d'une plaque plane tirée verticalement hors d'un bain liquide [47, 48].

1.2.2 Transition de mouillage de Landau, Levich et Derjaguin

L'expérience classique qui permet de décrire la transition de mouillage dynamique mentionnée dans le paragraphe précédant, que l'on appelle communément transition de Landau-Levich-Derjaguin (LLD) consiste à tirer verticalement une plaque plane préalablement plongée dans un bain de liquide partiellement mouillant [48]. Comme on l'a expliqué précédemment, deux régimes apparaissent quand la vitesse à laquelle on tire la plaque V augmente (fig. I.1.12). Si V est suffisamment petite, la ligne de contact se déplace à une vitesse constante $V_l = -V$. Mais si la vitesse de la plaque dépasse une valeur seuil V_m alors un film de liquide est entraîné par la plaque. Nous nous concentrons dans ce paragraphe sur le régime de vitesses où un film de liquide est entraîné ((b) fig. I.1.12). On peut diviser le liquide entraîné en trois zones : en haut, un film d'épaisseur e constante, en bas, un morceau du ménisque statique non perturbé par l'écoulement qui se raccorderait à la plaque en l'absence de mouvement en suivant les pointillés sur la figure I.1.12 et entre les deux, une zone de raccord, appelée ménisque dynamique où le film se forme. On note l , sa longueur et $h(x)$ son profil d'épaisseur et l est supposé grande devant e . L'interface y est peu courbée et le mouvement de liquide est pratiquement vertical, ce qui implique que les équations de Navier-Stokes se réduisent à :

$$\eta \frac{d^2 u}{dy^2} = -\gamma \frac{d^3 h}{dx^3} + \rho g \quad (1.25)$$

où u est la composante de la vitesse parallèle à la plaque. Avec les conditions aux limites (absence de glissement à la paroi et de contrainte visqueuse sur la surface libre), on peut intégrer l'équation

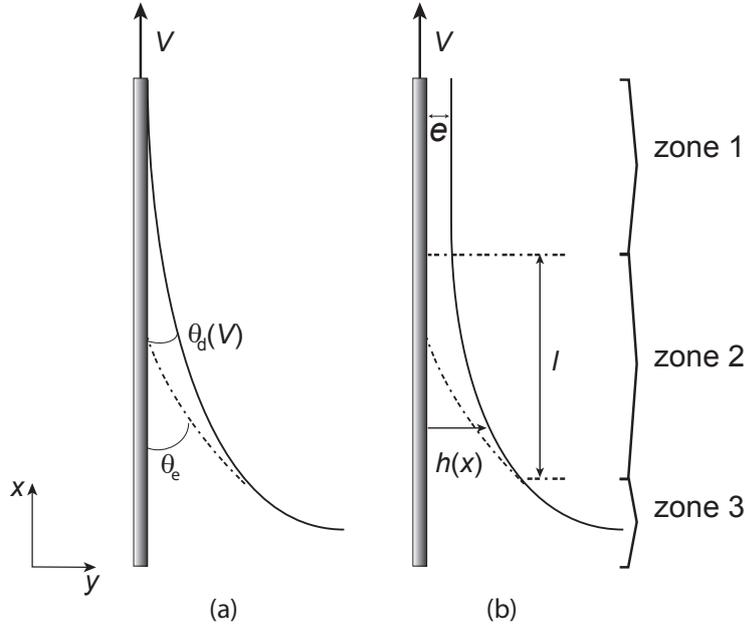


FIGURE I.1.12 – Plaque plane solide tirée verticalement à vitesse V hors un bain de liquide partiellement mouillant. Lorsque la vitesse de tirage est petite, la ligne de contact a une vitesse opposée et égale à celle de la plaque (a). Un film de liquide est entraîné quand la vitesse de tirage de la plaque dépasse une valeur seuil V_m (b). C’est la transition de Landau, Levich et Derjaguin [47].

1.25 pour déterminer le profil de vitesse :

$$u = \frac{-\gamma \frac{d^3 h}{dx^3} + \rho g}{\eta} \left(\frac{y^2}{2} - yh \right) + V \tag{1.26}$$

Le flux de liquide par unité de longueur de plaque Q est donc :

$$Q = \int_0^h u dy = \frac{h^3}{3\eta} \left(\gamma \frac{d^3 h}{dx^3} - \rho g \right) + hV \tag{1.27}$$

En régime stationnaire, quand le film entraîné atteint son épaisseur constante e , le flux est constant et vaut :

$$Q = eV - \frac{\rho g e^3}{3\eta} \tag{1.28}$$

La détermination de Q permet donc de déterminer l’épaisseur du film entraîné e . Pour évaluer Q , il faut déterminer le profil du ménisque dynamique qui obéit à l’équation différentielle de troisième ordre à une inconnue Q 1.27. Le raccord du ménisque dynamique au film fournit trois conditions :

$$\text{pour } x \rightarrow +\infty, \text{ on a : } h \rightarrow e, \frac{dh}{dx} \rightarrow 0, \frac{d^2 h}{dx^2} \rightarrow 0 \tag{1.29}$$

La dernière condition nécessaire pour déterminer Q s’obtient au raccord entre le ménisque statique et le ménisque dynamique : à cet endroit les pressions s’équilibrent et donc les courbures sont égales. Or l’épaisseur h^* où ce raccord se fait est inconnue. Landau, Levich et Derjaguin ont proposé un raccord asymptotique pour contourner cette difficulté :

$$\left(\frac{d^2 h}{dx^2} \right)_{h \rightarrow +\infty}^{\text{dynamique}} = \left(\frac{d^2 h}{dx^2} \right)_{h \rightarrow 0}^{\text{statique}} \tag{1.30}$$

On a vu précédemment que la courbure du ménisque statique vaut $\sqrt{2}\kappa$ (terme de droite). Il ne reste donc plus qu'à déterminer la courbure du ménisque dynamique. Pour cela, on intègre l'équation 1.27 en effectuant le changement de variables :

$$h = eY \text{ et } x = eCa^{-1/3}X \quad (1.31)$$

En combinant ce changement de variables et l'équation 1.28, l'équation 1.27 devient :

$$\frac{d^3Y}{dX^3} = 3\frac{1-Y}{Y^3} + \frac{e^2\kappa^2}{Ca} \frac{Y^3-1}{Y^3} \quad (1.32)$$

Deux régimes sont alors distingués :

- Le régime capillaire : si le film est mince, c'est-à-dire si $e^2\kappa^2 \ll Ca$, on peut négliger le terme de gravité dans l'équation 1.32. Cela conduit à la variation pour l'épaisseur du film entraîné pour des nombres capillaires très petits devant 1 ($Ca < 10^{-3}$) égale à :

$$e = 0,94\kappa^{-1}Ca^{2/3} \quad (1.33)$$

- Le régime de gravité : si le nombre capillaire s'approche de 1 (film plus épais), alors la gravité devient dominante. Dans ce cas, Derjaguin a montré que l'épaisseur du film ne dépend plus de la tension de surface telle que :

$$e = \kappa^{-1}Ca^{1/2} \quad (1.34)$$

Un pur régime de gravité est néanmoins peu plausible car pour les forts nombres capillaires, il faudrait considérer aussi l'inertie du fluide. On montrera par la suite comment la technique du pont capillaire permet d'accéder aux mécanismes d'entraînement de liquide par une surface solide.

1.3 Le pont capillaire

La technique du pont capillaire que nous avons utilisée et rendue quantitative a été préalablement développée au laboratoire par L. Vagharchakian *et al.* [1], en collaboration avec la société Essilor, dans le but de discriminer des traitements de surfaces très faiblement adhésifs. Il s'agissait de verres sphériques transparents (comme un verre de montre utilisé dans les laboratoires de chimie), de grand rayon de courbure ($R = 100$ mm), sur lesquels était déposée une couche de polymères perfluorés afin de conférer aux surfaces des propriétés d'anti-salissure. Pour l'étude expérimentale que nous avons réalisée, nous avons utilisé le même type de surface dont on précisera les paramètres importants plus loin dans le rapport.

Le test du pont capillaire consiste à mettre en contact la surface sphérique à tester et un liquide choisi pour former un pont liquide appelé pont capillaire (fig. I.1.13). On éloigne alors la surface du bain et on observe le comportement du pont pendant l'éloignement. Le liquide est contenu dans un réservoir cylindrique à fond transparent et plat dont le diamètre est choisi grand devant la longueur capillaire du liquide pour que la surface du liquide soit essentiellement plane avant la formation du pont. Qualitativement, on comprend que ce test va permettre de caractériser des propriétés de surfaces très faiblement adhésives, puisqu'il repose sur une compétition entre les forces adhésives solide/liquide, les forces capillaires et les forces gravitationnelles. Une situation proche est la formation d'un pont capillaire par une goutte de liquide écrasée entre deux plaques planes qui a été étudiée par Debrégeas *et al.* [49]. Ils ont montré que dans ce cas, le ménisque n'était pas toujours stable. Nous avons donc fait le choix d'utiliser une surface solide sphérique dont la géométrie axisymétrique permet de stabiliser la position et la forme du pont capillaire. Quand la surface solide touche la surface libre du liquide une aire de contact finie se développe et le liquide se raccorde au solide avec un angle de contact fixé par la nature du revêtement de la

surface solide et la nature du bain liquide. Quelle que soit la valeur de l'angle de contact, le niveau du liquide sur le verre est toujours plus haut que le reste du liquide dans le réservoir. Compte tenu de la géométrie particulière de ce système, seules des surfaces solides sphériques ayant des angles de contact de 180° pourraient garder le liquide horizontal. Ainsi, les caractéristiques du pont capillaire ne dépendent pas du volume de liquide utilisé mais uniquement des caractéristiques de la surface solide utilisée. Comme mentionné plus haut, la formation du pont capillaire relève

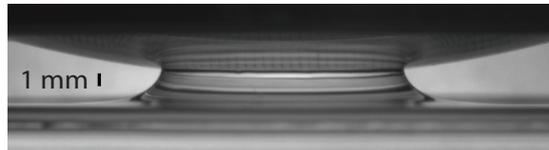


FIGURE I.1.13 – Vue de côté d'un substrat solide courbe, dont on cherche à déterminer les caractéristiques surfaciques, mis en contact avec un réservoir de liquide cylindrique. Un pont capillaire se forme entre les deux interfaces.

d'une compétition entre trois forces :

1. Les forces dues aux énergies de surface solide/liquide, solide/vapeur et liquide/vapeur, qui ont pour conséquences le fait que la surface du solide préfère être « mouillée » par le liquide avec lequel elle est mise en contact. Ces forces tendent donc à « tirer » le liquide sur le verre.
2. Les forces gravitationnelles qui tendent à conserver la surface du fluide horizontale, c'est-à-dire à faire « démouiller » le liquide sur la surface solide.
3. Les forces capillaires liées à l'interface liquide-vapeur qui tendent à en minimiser la surface, et se comportent comme une sorte de rappel élastique.

Les propriétés du liquide utilisé pour l'expérience, telles que la viscosité ou la tension de surface, vont modifier le comportement du pont capillaire. Pratiquement, on observe deux régimes suivant la vitesse de déplacement des surfaces. Un régime stationnaire s'établit pour les vitesses de tirages inférieures à une vitesse de tirage critique V_c qui dépend de la viscosité du liquide utilisé (plus le liquide est visqueux et plus cette vitesse seuil est faible). Nous décrirons précisément ce régime dans le chapitre 4 et on montrera que dans ce cas, le profil du pont capillaire peut être déterminé en résolvant l'équation de Laplace avec une condition aux limites bien définie : le liquide doit se raccorder à l'horizontal loin du pont capillaire. Plus particulièrement on montrera qu'à partir des expériences réalisées en régime quasi-statique, on peut extraire une mesure des angles de contact d'avancée et de reculée très précise.

Le second régime est observé pour des vitesses supérieures à la vitesse de tirage critique à partir de laquelle le comportement du pont devient dépendant de la vitesse de déplacement de la surface. Par ailleurs, pour les liquides visqueux, dans ce régime dynamique, on observe l'entraînement d'un film de liquide sur la surface du verre lorsque l'on éloigne le verre du bain (fig. I.1.14). Ce film que nous avons appelé « crêpe » est dû à une transition de mouillage similaire à la transition de Landau-Levich décrite précédemment [50, 47, 51, 52, 53]. Les résultats obtenus pour l'étude des huiles silicones en régime dynamique sont présentés dans le chapitre 5. On montrera en particulier que le test du pont capillaire en régime dynamique est encore plus sensible aux petits détails de la surface qu'il ne l'était en régime quasi-statique.

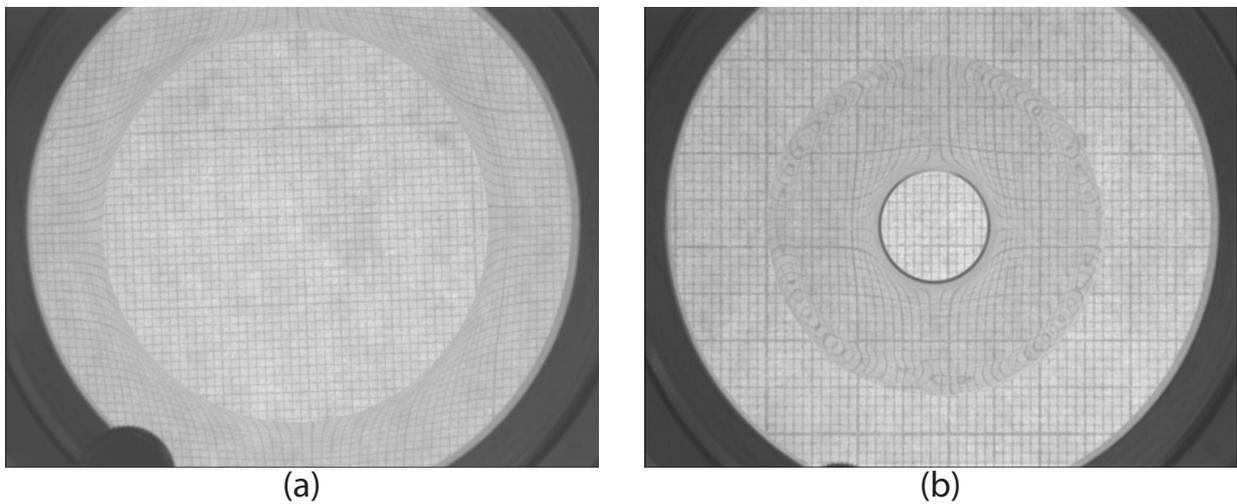


FIGURE I.1.14 – Vue de dessus d'un substrat solide courbe, dont on cherche à déterminer les caractéristiques surfaciques, tiré hors du réservoir de liquide visqueux. Dans ce cas, en plus du pont capillaire central qui s'est formé lors du contact (a) et qui se rétracte lors du tirage de la surface, une crêpe se dépose sur le verre lors du tirage de la surface si la vitesse de tirage est plus grande que la vitesse seuil d'entraînement du liquide V_c (b).

Chapitre 2

Le pont capillaire : dispositif expérimental, méthode et matériaux

Nous décrivons ici la technique du pont capillaire. Elle permet de mesurer des angles de contact d'avancée et de reculée avec une précision très importante. Ainsi, elle permet de caractériser des surfaces présentant une hystérèse d'angle de contact très faible (de l'ordre de 1 degré) comme nous allons le montrer ci-après.

2.1 Dispositif expérimental

La figure I.2.1 décrit le dispositif expérimental :

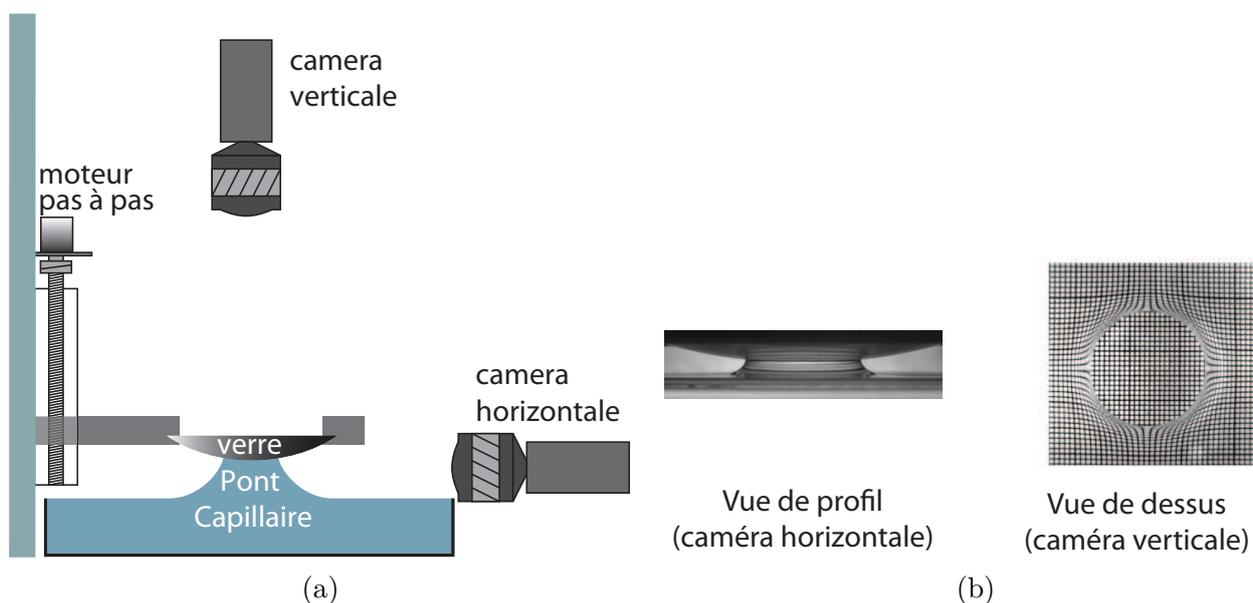


FIGURE I.2.1 – (a) Présentation schématique du montage expérimental. Deux caméras permettent de filmer le pont capillaire formé entre la lentille transparente et le bain de liquide. La lentille est déplacée verticalement grâce à un système motorisé équipé de cales anti-vibrations. (b) Vue de profil et vue de dessus d'un pont capillaire.

La surface sphérique que l'on souhaite étudier est maintenue par un anneau circulaire relié à une table de déplacement vertical. Une attention particulière a été donnée à la pièce de maintien du verre afin d'éviter qu'elle ne déforme le verre en le serrant. La table de déplacement est une table à rattrapage de jeu T&P modèle A1506 K avec accouplement flexible pour permettre un repositionnement à l'identique du verre au cours des expériences. Le constructeur spécifie que la

précision de la table de déplacement sur sa course complète (10 cm) est de $40 \mu\text{m}$. Ainsi, on peut estimer que la précision mécanique de la platine sur des déplacements de quelques millimètres est inférieure au micromètre. Le déplacement de la platine est assuré par un moteur pas-à-pas ($1,8^\circ//\text{Pas}$, Intelligent Motion System, IMS-M-1719-1.5) relié à un contrôleur micropas (IMS-483) permettant jusqu'à $256 \mu\text{pas}/\text{pas}$. L'ensemble mécanique permet ainsi des déplacements verticaux sur une distance de 8 cm avec une précision de $0,1 \mu\text{m}$ avec des vitesses comprises entre 1 et $5000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

La surface solide peut être enfoncée ou tirée hors du bain liquide à une vitesse choisie V . L'évolution du pont capillaire est examinée en fonction de la distance entre le bain et l'apex de la surface solide, notée h . Une interface de programmation LabVIEW développée en collaboration avec D. Brunello (service Elinstru du laboratoire) contrôle l'ensemble de la séquence expérimentale.

Deux caméras monochromes CCD Sony XC-ST70CE à capteurs $2/3''$ présentant une résolution de 752×585 pixels, permettent d'observer le pont capillaire, en vue de dessus et en vue de côté. Ces caméras sont chacune munie de télé-zooms Cosmocar de focales 12,5-75 mm à monture C. La distance minimale de travail de ces objectifs est de 1 m. Pour un capteur CCD de $2/3''$ ceci correspond à des angles de vue minimum de $7,32^\circ$ et $5,5^\circ$ respectivement à l'horizontale et la verticale. Les images des caméras sont digitalisées par une carte d'acquisition vidéo PCI Matrox Meteor II-Multi-Channel. L'utilisation des entrées de synchronisation de la carte permet d'obtenir deux images synchronisées pour une position connue du verre étudié. L'une des caméras est placée verticalement au dessus du verre. Elle donne une image de «l'aire de contact réelle» sur la surface solide, et permet d'en mesurer le rayon, a . Dans la suite du manuscrit, on appellera aire de contact, la projection de l'aire de contact réelle sur les images, πa^2 . L'impact de cette approximation est évalué au paragraphe 4.3.3. La seconde caméra est placée horizontalement sur le côté pour filmer le profil du pont capillaire (fig. I.1.13). Une grille millimétrée est placée sous le bain de liquide transparent. Ceci permet de mieux observer l'aire de contact entre le bain liquide et le verre ((b) fig. I.2.1) grâce aux distorsions des lignes du quadrillage qui sont liées à la courbure de l'interface fluide/air. Loin du pont capillaire, la grille n'est pas déformée, puis en se rapprochant du contact, les déformations de l'interface liquide se traduisent par une distorsion de la grille, et sur toute la zone de contact la grille est à nouveau non déformée avec un léger grossissement dû à un effet loupe de la lentille au contact du liquide. Les distorsions de la grille proches de la ligne de contact pourraient être utilisées pour mesurer directement l'angle de contact comme cela a été fait dans des expériences d'autres équipes [54, 55]. Du point de vue des mesures il faut noter que le papier millimétré ne peut pas être utilisé directement comme calibration des images à cause de cet effet loupe. Afin de calibrer le grossissement de l'optique une mire a été posée directement à la surface du verre. Les images vue de dessus, prises pour chaque altitude du verre, nous permettent de mesurer l'aire de contact mouillée A , en fonction de l'altitude du verre h . Une attention particulière a été portée à l'éclairage pour obtenir des images dont le contraste est suffisant pour faire un traitement automatique des images. Ceci a été obtenu en positionnant deux sources de lumière diffuse. La première étant positionnée sous le réservoir transparent, face à la caméra verticale et la seconde faisant face à la caméra horizontale. Enfin, l'utilisation d'un bain liquide dont le diamètre est grand devant la longueur caractéristique du pont (de l'ordre de 20 cm), permet de rendre le pont capillaire insensible aux effets de bords du réservoir. En effet, si le volume de liquide formant le pont était beaucoup plus petit, ou par exemple, si on formait un pont avec une goutte de liquide posée sur une surface plane, la forme du pont dépendrait des angles de contact du liquide sur les deux surfaces. Tandis que dans notre système, le comportement du pont capillaire est déterminé uniquement par l'angle de contact entre la surface sphérique et le liquide.

2.2 Protocole expérimental

Les étapes successives d'une expérience typique sont présentées schématiquement sur la figure I.2.2. La surface solide sphérique, dont on cherche à déterminer les caractéristiques surfaciques, est approchée verticalement vers le bain de liquide (A). Pour ne pas réaliser le contact brutalement, l'approche se fait lentement ($1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). L'origine des distances bain-verre $h = 0$ est déterminée au moment où la lentille touche le liquide (B). Instantanément, un pont capillaire se forme (C). L'axe vertical, noté z , est arbitrairement choisi négatif dans le liquide et positif dans l'air. L'incertitude sur la détermination de l'origine est de l'ordre de $\Delta h = 1 \mu\text{m}$. Une fois le pont formé, la lentille est éloignée du bain à vitesse contrôlée V (D). En régime quasi-statique, on peut stopper le mouvement avant que le pont capillaire se brise (E) et inverser le sens de déplacement, c'est-à-dire, réenfoncer la surface dans le bain et éventuellement faire des cycles successifs de tirage-enfoncement. Après cassure du pont, une goutte peut rester attachée sur la lentille (E). On ne peut réaliser ces cycles qu'en régime quasi-statique puisque comme nous l'avons dit précédemment, dans le cas des liquides visqueux, un film de liquide est entraîné par la lentille durant l'étape (D). Dans ce dernier cas, après rupture du pont, ce film de liquide est progressivement « drainé » et de nouveau une goutte de liquide peut rester *in fine* attachée sur la lentille.

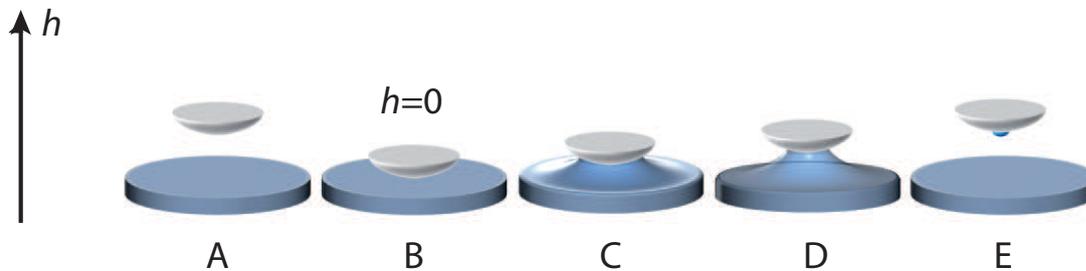


FIGURE I.2.2 – Schéma de principe d'une expérience de tirage simple. Approche micromètre de la lentille vers le bain de liquide (A). L'origine des altitudes est prise lorsque la lentille touche le bain (B). Instantanément, un pont capillaire se forme (C). La surface est éloignée du bain (D) jusqu'à ce que le pont capillaire se casse. Une goutte peut alors rester attachée sur la lentille (E).

2.3 Détection automatique des aires de contact

On peut mesurer les aires de contact à l'aide d'un logiciel simple comme Image J. Mais pour automatiser ces mesures, un logiciel de détection automatique de l'aire de contact a été développé sous LabVIEW avec l'aide de Christophe Poulard. Il est fondé sur la corrélation entre deux images successives. Comme les différences entre ces images sont localisées aux bords de l'aire mouillée, en la combinant à une analyse du seuil des images, la corrélation de ces deux images permet de repérer le cercle limitant l'aire de contact et ainsi d'en déterminer le rayon a . Un exemple typique d'image traitée est présenté sur la figure I.2.3. Ce traitement d'image fonctionne pour les expériences pour lesquelles on n'observe aucune crêpe. Dans le cas des liquides visqueux pour lesquels, on observe une crêpe en plus du pont central, un autre logiciel de détection automatique a été développé pour déterminer à la fois le rayon de l'aire du pont et le rayon de la crêpe (fig. I.2.4). Ce logiciel est fondé sur le même principe de comparaison d'images mais doit gérer des différences de contraste importantes. En effet, comme on peut le voir sur la figure I.2.4, le pont central présente, dans le cas des liquides visqueux, un anneau noir à la place du cercle. Ceci résulte du fait que les angles de contact sont beaucoup plus petits pour ces liquides visqueux. Cela implique que la courbure du

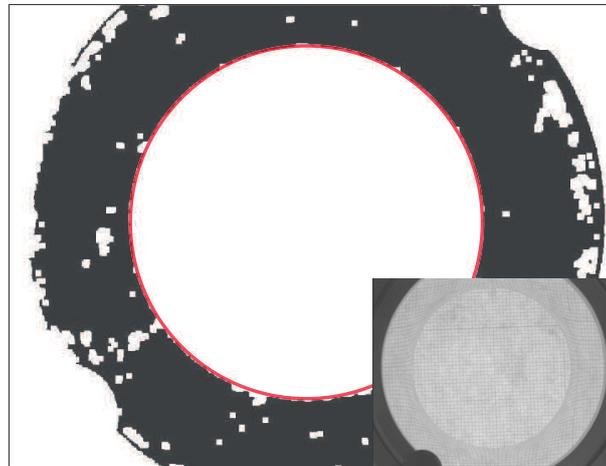


FIGURE I.2.3 – Image vue du dessus, traitée avec le logiciel de détection automatique de l’aire de contact mouillée du pont pour des expériences réalisées avec des liquides newtonien.

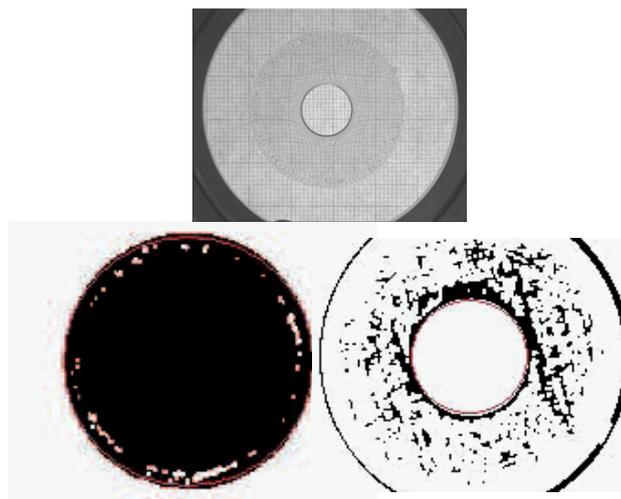


FIGURE I.2.4 – Image vue de dessus, traitée avec le logiciel de détection automatique du pont et de la crêpe dans le cas d’un liquide visqueux.

profil du pont est beaucoup plus importante et distord la propagation de la lumière au niveau du contact liquide/verre. Le rayon de l'aire mouillée est celui du cercle intérieur. Nous expliquerons plus en détails ce choix au paragraphe 4.3.3. L'aire de contact de la crêpe est également un cercle mais de contraste différent et nécessite donc une détection propre. En effet, pour la crêpe, les zones déformées sont celles qui sont à l'intérieur de la crêpe et les non déformées sont à l'extérieur loin de la crêpe. Le logiciel ne peut alors pas détecter automatiquement les premiers instants de vie de la crêpe. En effet, lors de l'apparition de la crêpe, les lignes de la grille millimétrique sont légèrement déformées juste autour de la crêpe et le logiciel détecte une aire plus grande qu'elle ne l'est en réalité. Lorsque les images sont traitées manuellement avec Image J, il n'est également pas possible d'analyser les premiers instants de vie de la crêpe pour les mêmes raisons d'ambiguïté des contrastes (fig. I.2.5).

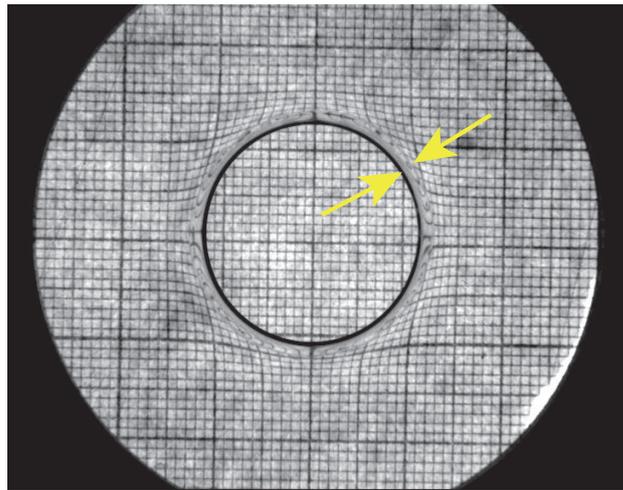


FIGURE I.2.5 – Image vue de dessus de la crêpe naissante.

2.4 Matériaux

Nous avons à disposition trois types de revêtements de surface de paramètres physico chimiques très proches, qui seront notés A, B et C dans la suite du rapport. Il s'agit de couches minces de silanes fluorés qui ont été déposées sur les différents verres. Pour des raisons de confidentialités, nous ne détaillons pas plus avant la nature physico-chimique de ces revêtements. Le tableau 2.1 regroupe les valeurs d'angles de contact d'avancée et de reculée ainsi que l'hystérèse de l'angle de contact pour de l'eau, mesurés avec la méthode de la goutte posée.

système	$\theta_r(^{\circ})$	$\theta_a(^{\circ})$	$\Delta\theta(^{\circ})$
revêtement A - eau	92 ± 2	111 ± 2	19 ± 2
revêtement B - eau	105 ± 2	111 ± 2	6 ± 2
revêtement C - eau	101 ± 2	113 ± 2	12 ± 2

TABLE 2.1 – Caractéristiques physico-chimiques des liquides utilisés à 25 ° C.

Les différents régimes (quasi-statique et dynamique) dépendent de la viscosité du liquide mis au contact des verres. Pour caractériser le régime quasi-statique, nous avons utilisé des liquides peu visqueux, l'eau, le dodécane et l'hexadécane. Pour caractériser le régime dynamique qui est très sensible à la viscosité du liquide, nous avons choisi d'utiliser des huiles silicones qui existent dans le commerce sur une large gamme de viscosités tout en ayant par ailleurs les mêmes caractéristiques

physico-chimiques (masse volumique et tension superficielle). Les propriétés physiques importantes des liquides utilisés sont regroupées dans le tableau suivant 2.2.

Liquide	Viscosité (mPa·s)	Masse volumique (kg·m ⁻³)	Tension de surface (mN·m ⁻¹)	Indice de réfraction
Eau	0,894	0,997	71,99	1,33
Dodécane	1,34	0,75	25,35	1,4216
Hexadécane	3,34	0,773	27,47	1,4325
PDMS 47V100	100	0,965	20,9	1,403
PDMS 47V300	300	0,97	21,1	1,403
PDMS 47V500	500	0,97	21,1	1,403
PDMS 47V5000	5000	0,97	21,1	1,403

TABLE 2.2 – Caractéristiques physico-chimiques des liquides utilisés à 25 ° C.

Chapitre 3

Résultats expérimentaux globaux

Ce chapitre introduit la méthodologie en décrivant une courbe $A(h)$ typique pour une séquence de tirage à faible vitesse avec de l'eau (régime quasi-statique) et pour une séquence de tirage simple réalisée à plus grande vitesse avec une huile silicone (régime dynamique) afin de poser clairement les différences qualitatives qui existent entre les deux régimes. Les deux chapitres suivant présenteront en détails les résultats obtenus pour chacun des régimes de vitesse de tirage.

3.1 Régime quasi-statique

La figure I.3.1 présente une séquence d'images du contact (a) et la courbe $A(h)$ associée (b) pour une expérience de tirage classique telle que décrite dans la section précédente (fig. I.2.2) avec de l'eau à $V < V_c$ (régime quasi-statique). Comme l'ont déjà montré Vagharchakian et al. [56] pour

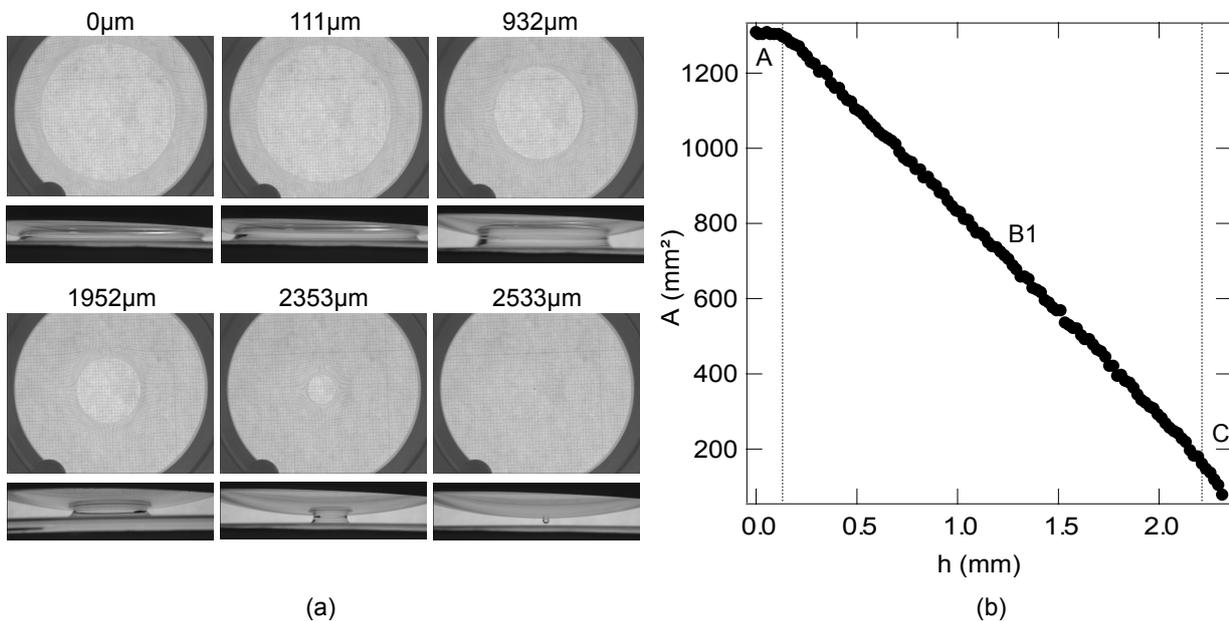


FIGURE I.3.1 – (a) Séquence d'images du pont capillaire en vue de côté et de dessus pour un tirage simple. (b) Aire de contact en fonction de la hauteur du verre au cours du tirage. Expérience réalisée avec de l'eau pour une vitesse de $5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

un tirage simple, les courbes $A(h)$ présentent trois régimes distincts (parties A, B1 et C). Pour les faibles altitudes ($h < 111 \mu\text{m}$, pour l'exemple représenté sur le graphe I.3.1), l'aire de contact reste constante, ce qui signifie que la ligne de contact est piégée sur la surface solide à l'endroit où elle a touché la surface lors de la formation quasi-instantanée du pont capillaire à $h = 0$. Puis, pour

$111 \mu\text{m} < h < 2353 \mu\text{m}$ (partie B1), l'aire mouillée décroît linéairement avec l'altitude h . Enfin, pour des altitudes supérieures à $2353 \mu\text{m}$ (partie C), on observe une légère déviation à la linéarité, associée au processus dynamique de cassure du pont à $h = h_f$. A partir de ces courbes, on peut alors extraire différentes caractéristiques : la longueur du plateau initial, la pente et l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire, pour lesquelles on peut regarder l'influence de la nature de la surface. On montrera au chapitre 4 comment il est possible de relier ces données expérimentales brutes aux angles de contact d'avancée et de reculée et à l'hystérèse de l'angle de contact, et de faire ainsi du pont capillaire, une technique de choix pour caractériser des surfaces.

3.2 Régime dynamique

Dans le cas où le liquide utilisé est visqueux, comme nous l'avons mentionné précédemment, les effets dynamiques deviennent importants et modifient le comportement du pont capillaire. Nous présentons ici les changements qualitatifs qui en découlent. La figure I.3.2 représente une séquence d'images expérimentales d'un tirage simple d'une surface hors d'un bain d'huile silicone 47V5000 à $20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Au départ (a), le pont capillaire a une forme de pont statique analogue à celle décrite dans la partie précédente. Le pont se rétracte tout d'abord d'une manière similaire à ce que l'on a observé pour l'eau jusqu'à une certaine hauteur h_c à partir de laquelle un film de liquide se dépose sur la surface en plus du pont capillaire central pendant le tirage du verre (b). L'apparition de ce film est qualitativement similaire au phénomène d'entraînement de liquide de Landau-Levich-Derjaguin que l'on a décrit dans la partie introductive 1.2.2. Dans toute la suite, on appellera ce film, la crêpe. Elle coexiste avec le pont central jusqu'à cassure de ce dernier (c,d) en $h = h_f$. Dès lors, la crêpe est drainée (e) jusqu'à obtention d'une goutte finale (f). Pour ces séquences de tirage, on mesure comme dans le cas des expériences réalisées avec de l'eau, les aires de contact du pont central πa^2 et les aires de la crêpe πb^2 pour chaque altitude h qui sont représentées sur la figure I.3.3. Chaque symbole correspond à une expérience indépendante réalisée avec le même système expérimental (huile, verre, vitesse). La très bonne superposition des différents essais nous permet d'assurer l'excellente reproductibilité des expériences. Le comportement du pont capillaire central est qualitativement similaire à celui du pont en régime quasi-statique (symboles pleins) : l'aire de contact est quasi constante aux très faibles distances bain-verre puis elle décroît linéairement avec h indépendamment de la formation de la crêpe. Dans le cas des huiles silicones, la longueur du plateau initial est bien plus petite que dans le cas de l'eau. La distance critique h_c d'apparition de la crêpe dépend de la viscosité et de la vitesse de tirage du liquide. Elle est difficile à déterminer avec précision à partir des images expérimentales à cause du mauvais contraste observé pour les premiers instants de vie de la crêpe que nous avons mentionné précédemment (fig. I.2.5). Ce point sera analysé en détail au paragraphe 5.2.2. La première remarque que l'on peut faire sur les courbes $A(h)$ est que l'apparition de la crêpe n'affecte pas la rétractation du pont central dont l'aire continue à décroître suivant exactement la même droite qu'au début. De la même manière la cassure du pont en $h = h_f$ ne semble pas affecter la rétractation de la crêpe. La deuxième chose que l'on peut remarquer est que l'aire de contact de la crêpe ne décroît pas linéairement avec la distance h mais en première approximation, on voit que les premiers points de la courbe suivent une décroissance quasi-linéaire de pente bien plus petite que celle du pont. La vitesse de rétractation du pont est donc différente et est plus grande que celle de la crêpe.

Par ailleurs, la crêpe est plus épaisse sur le bord du contact qu'au centre, comme on peut le voir sur la figure I.3.4. Cette surépaisseur est appelée bourrelet et collecte le liquide au cours de la rétractation de la crêpe. La crêpe qui est caractéristique du régime dynamique est donc bien distincte du pont capillaire central. Elle a une rétractation propre et plus lente que celle du pont. Il convient alors d'analyser la dynamique du pont d'une part et celle de la crêpe d'autre part. Nous

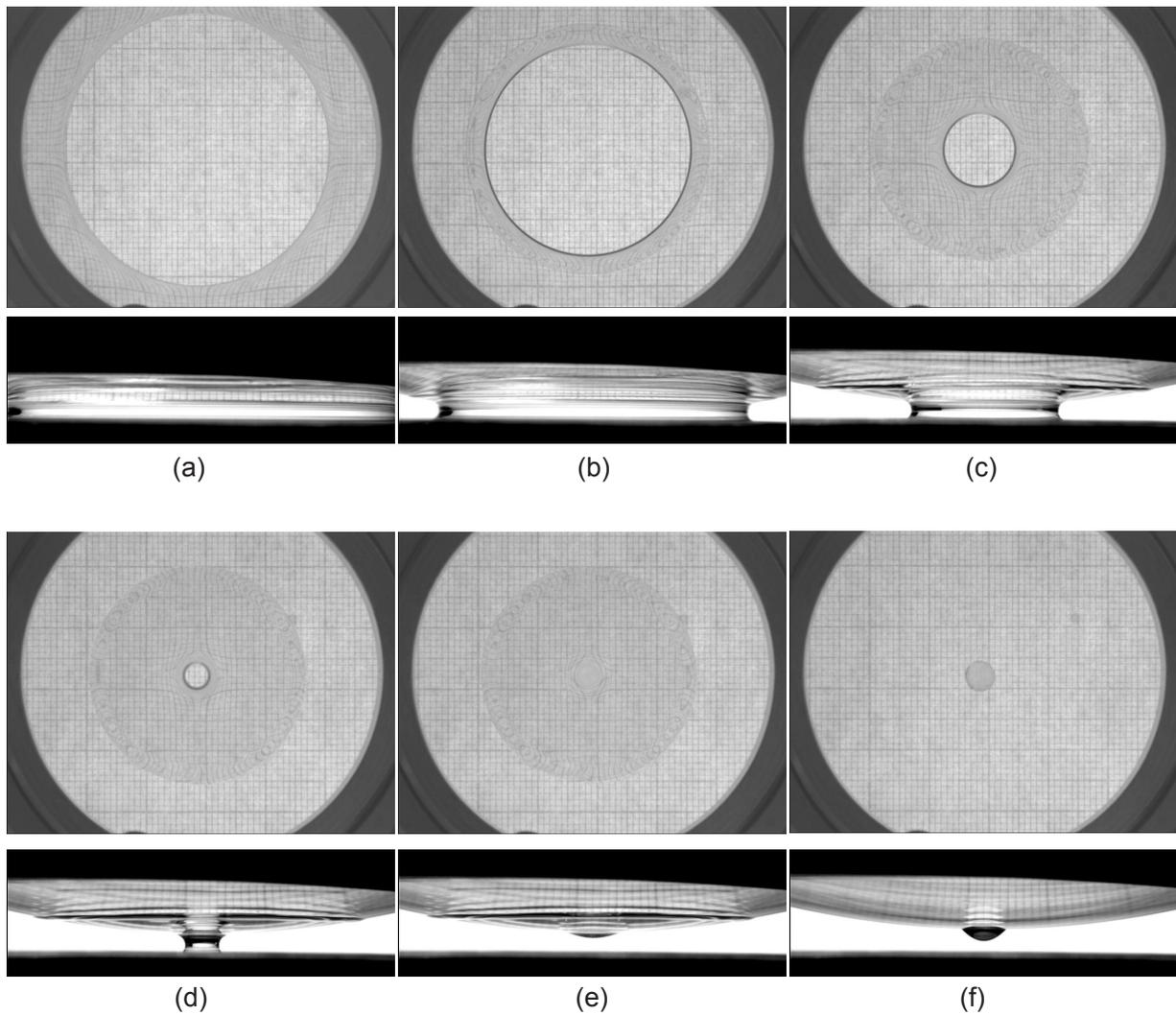


FIGURE I.3.2 – Séquence expérimentale. La surface sphérique (revêtement B) est tirée hors d'un bain d'huile silicone 47V5000 à $20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. (a) $h = 0$. Le pont capillaire a la forme d'un pont statique. (b) $h_c = 2400 \mu\text{m}$ Transition entre un ménisque statique et un film de liquide (crêpe) en plus du pont central. (c,d) $h = 2877 \mu\text{m}$ et $h = 3068 \mu\text{m}$. Coexistence de la rétractation du pont central et du développement du film. (e) $h = 3116 \mu\text{m}$. Crêpe quand le pont central est cassé. (f) $h = 4000 \mu\text{m}$. Goutte finale.

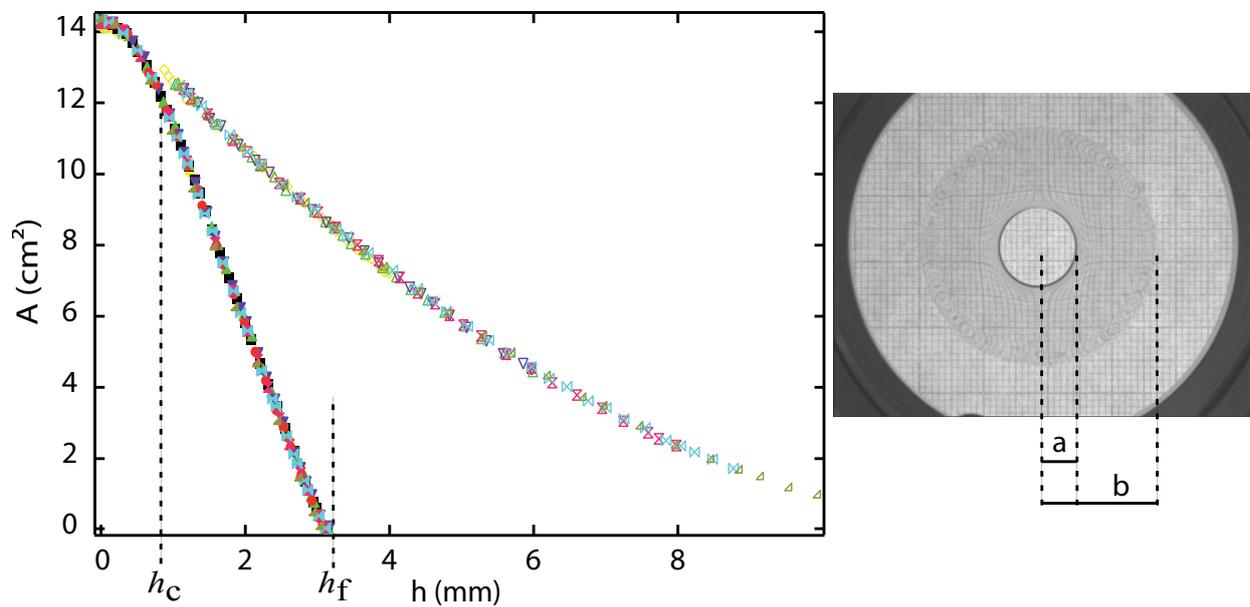


FIGURE I.3.3 – Aire de contact mouillée en fonction de la hauteur de la surface h . Les différents points représentent différents essais successifs réalisés avec le même système expérimental et à la même vitesse de tirage de $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (revêtement A et l'huile silicone 47V500). Les symboles pleins représentent l'aire du pont πa^2 et les symboles ouverts correspondent à l'aire de la crêpe πb^2 . h_c est la hauteur d'apparition de la crêpe et h_f est la hauteur pour laquelle le pont capillaire se casse.

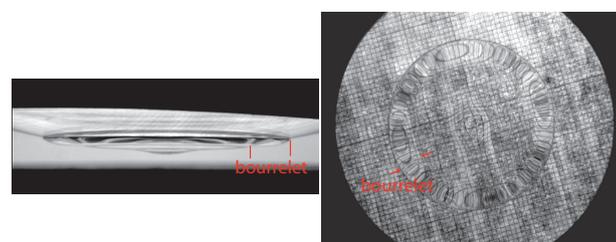


FIGURE I.3.4 – Bourrelet de la crêpe sur une image vue de dessus et une image de profil d'une crêpe bien développée.

présenterons ces études détaillées au chapitre 5.

Chapitre 4

Régime quasi-statique

La forme d'équilibre d'un ménisque de liquide en régime quasi-statique est donnée par la résolution de l'équation de Laplace 1.12 ($\Delta P = \gamma C$ où $C = 1/R$ est la courbure) en choisissant les conditions aux limites correspondantes au problème particulier. Par exemple, Woodrow *et al.* [57] ont résolu l'équation de Laplace pour obtenir le profil d'un ménisque formé entre deux sphères identiques. Orr *et al.* [58] ont résolu cette même équation mais dans le cas d'un pont capillaire formé entre une sphère et une surface plane. Plus récemment, les ponts capillaires ont été étudiés d'un point de vue dynamique. Pitois *et al.* [59] ont calculé l'énergie de rupture d'un pont capillaire, et Cai et Bhushan [60, 61] ont calculé les forces normales et visqueuses pendant la séparation de différentes surfaces connectées par des ponts capillaires. Cependant, toutes ces analyses considèrent des ponts capillaires formés entre deux surfaces solides. Dans notre cas, il faut résoudre l'équation de Laplace pour un ménisque formé entre une surface solide sphérique et un bain liquide horizontal. La situation est axisymétrique et la seule condition à appliquer pour l'interface liquide/air est le raccordement à la surface plane du bain liquide loin du pont capillaire. Il n'y a aucune condition sur le volume même du liquide dans le pont capillaire. La résolution de l'équation de Laplace permet ainsi d'obtenir le profil du pont capillaire en fonction des paramètres physico-chimiques du système et en particulier de modéliser l'aire de contact en fonction de h (mesures directement accessibles expérimentalement) pour un angle de contact donné. Ainsi, à partir des courbes expérimentales $A(h)$, il devient possible de déterminer les angles de contact entre la surface et le liquide utilisés. Nous présentons dans ce chapitre les étapes de cette modélisation, et montrons comment elle permet d'utiliser la méthode du pont capillaire pour mesurer avec précision l'hystérèse de l'angle de contact.

4.1 Analyse et modélisation

4.1.1 Analyse simplifiée

On peut comprendre l'origine de la dépendance linéaire des courbes expérimentales $A(h)$ et leurs dépendances avec l'angle de contact en utilisant des arguments d'échelle. Trois échelles de longueur coexistent dans ce problème : le rayon de courbure R du verre, la longueur capillaire κ^{-1} , et le rayon a de l'aire mouillée.

Dans le cas du pont capillaire, la courbure de l'interface est une combinaison d'une contribution axisymétrique, liée au rayon a , et d'une contribution dans le plan, liée au rayon de courbure du profil du pont capillaire (qui est de l'ordre de κ^{-1}). Si l'on regarde les résultats présentés sur la figure I.3.1, on peut voir que le pont capillaire est stable pour des altitudes allant de 0 à h_f , avec h_f qui est du même ordre de grandeur que κ^{-1} . On a aussi $a \gg \kappa^{-1}$ sauf pour la fin de la courbe, près de la cassure du pont, où l'aire de contact devient très petite. On peut donc négliger

la courbure axisymétrique devant la courbure qui est dans le plan tant que le rayon de l'aire de contact n'est pas trop petit par rapport à κ^{-1} . En faisant l'analogie entre le raccord du liquide

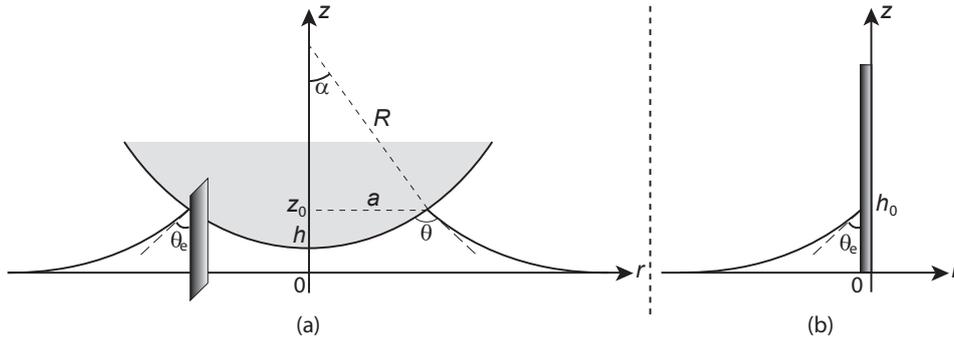


FIGURE I.4.1 – Analogie entre le raccord du liquide sur le verre sphérique en régime stationnaire (a) et le raccord du ménisque statique du liquide sur une surface verticale (b). Sur la surface sphérique la hauteur de montée du liquide est équivalente à la hauteur du ménisque statique sur un plan verticale en prenant l'angle de contact du liquide sur le verre sphérique égale à $\theta = \theta_e - \alpha + \pi/2$, où θ_e est l'angle avec lequel ce liquide se raccorderait sur une surface plane de même nature.

sur le verre sphérique dans le cas du pont capillaire en régime quasi-statique et la montée d'un ménisque statique sur une surface plane comme présenté sur la figure I.4.1, on peut estimer la hauteur de montée du ménisque sur le verre sphérique z_0 , c'est-à-dire, la position de la ligne de contact par rapport à la surface du bain de liquide comme étant équivalent à h_0 , la hauteur du ménisque sur une surface plane verticale que nous avons calculée dans la partie introductive 1.11 :

$$z_0 \equiv h_0 = \kappa^{-1} \sqrt{2(1 - \sin \theta_e)} \quad (4.1)$$

où θ_e est l'angle de contact qu'aurait le liquide sur une plaque verticale de même nature. L'angle θ_e est relié à l'angle de contact θ du liquide sur la surface sphérique par la relation $\theta_e = \theta - \frac{\pi}{2} + \alpha$. Lorsque la surface est tirée à une distance h du bain liquide, a , z_0 , h , et R restent liés par la relation géométrique suivante (surface sphérique) : $R^2 = a^2 + (R - (z_0 - h))^2$. Comme $(z_0 - h) \ll R$, on a :

$$a^2 \simeq 2R(z_0 - h) \quad (4.2)$$

En utilisant les équations 4.1 et 4.2, on peut écrire l'équation qui relie l'aire mouillée $A = \pi a^2$, à la hauteur h de la surface par rapport au bain liquide. On obtient :

$$A \simeq 2\pi R(\kappa^{-1} \sqrt{2(1 + \cos(\alpha + \theta))} - h) \quad (4.3)$$

Comme $\alpha \simeq \frac{a}{R} \ll 1$, on peut négliger α dans l'expression précédente pour obtenir finalement :

$$A \simeq 2\pi R(\kappa^{-1} \sqrt{2(1 + \cos \theta)} - h) \quad (4.4)$$

Cette dernière relation n'est valide que pour des rayons de courbures grands devant la longueur capillaire et pour des angles de contact pas trop petits. La relation linéaire entre l'aire mouillée et la distance entre le liquide et le verre résulte donc de la forme de la surface sphérique et de l'angle de contact qui est imposé sur la surface. La pente des courbes $A(h)$ dépend uniquement du rayon de courbure du verre et est de l'ordre de $2\pi R = 630mm$ (pour un verre typique de rayon de courbure $R = 100$ mm), tandis que la position absolue des courbes dépend également de θ et de κ^{-1} telle que : $A(h = 0) = A_0 = 2\pi R \kappa^{-1} \sqrt{2(1 + \cos \theta)}$. L'analyse des courbes expérimentales $A(h)$ doit donc permettre de déterminer l'angle de contact du liquide sur la surface à partir de l'aire de contact initiale A_0 étant donné que la longueur capillaire est connue pour un liquide

donné. Pour des rayons de courbure trop petits, l'aire de contact est petite et on ne peut plus faire cette simple analyse dimensionnelle pour décrire l'évolution de $A(h)$ et déduire ainsi une éventuelle mesure de l'angle de contact. Il devient alors nécessaire de renforcer cette analyse par une résolution numérique complète de l'équation de Laplace que nous présentons ci-dessous.

4.1.2 Analyse numérique

Pour le pont capillaire entre une surface sphérique solide et un bain liquide, tel que représenté sur la figure I.4.1, l'équation de Laplace en coordonnées cylindriques s'écrit :

$$\frac{r_{zz}}{(1+r_z^2)^{3/2}} - \frac{1}{r(1+r_z^2)^{1/2}} = \frac{z}{\kappa^{-2}} \quad (4.5)$$

où $r_{zz} = d^2r/dz^2$ et $r_z = dr/dz$.

Les conditions aux limites associées à cette équation sont :

- le raccord du pont liquide à l'horizontale, loin du verre,
- la position de la ligne triple sur la surface du verre,
- l'angle de contact du liquide fixé à θ .

Pour une distance z donnée et un angle de contact θ , ces conditions s'écrivent de la manière suivante :

$$r_z(0) = +\infty \quad (4.6)$$

$$r(z_0) = \sqrt{2R(z_0 - h) - (z_0 - h)^2} \quad (4.7)$$

$$r_z(z_0) = \cot(\theta + \alpha) \quad (4.8)$$

Cette équation a été numériquement résolue avec MATLAB R2008a en utilisant un algorithme Runge-Kutta explicite (4,5) dans lequel on fixe l'angle de contact et la longueur capillaire. En choisissant une valeur de l'angle de contact et en le faisant varier par pas, on peut générer des courbes $A(h)$ numériques pour chaque valeur d'angle de contact. La figure I.4.2 représente une telle série de courbes $A(h)$ pour une surface de rayon de courbure $R = 100$ mm et de l'eau comme liquide test, les angles de contact allant de 0° à 180° , par pas de 20° .

Le premier résultat marquant est que la forme générale des courbes $A(h)$ est bien en adéquation avec les courbes observées expérimentalement comme on peut le voir sur la figure I.4.3 pour de l'héxadécane. Premièrement, la décroissance linéaire que l'on retrouve sur les courbes numériques a la même pente que celle des courbes expérimentales (partie B1). Deuxièmement, on retrouve également l'accélération de la décroissance de A pour les grandes distances h d'une manière quasi-identique à celle observée expérimentalement. Afin d'être plus précis avec le modèle numérique pour les grands h , il faudrait tenir compte de l'aspect dynamique de la rupture. La seule différence importante entre les courbes numériques et les courbes expérimentales est donc l'absence du plateau initial sur les courbes $A(h)$ numériques. Ceci s'explique par le fait que la résolution numérique donne la forme du pont capillaire à l'équilibre pour une hauteur h et un angle de contact θ donnés. Or, la formation du pont lors de la mise en contact de la surface avec le liquide est un phénomène dynamique rapide et l'angle de contact du liquide sur le verre, à cet instant n'est pas un angle d'équilibre. Comme on l'a dit précédemment, lors de la formation du pont, le liquide monte au contact du verre et la valeur de l'angle de contact est alors proche de l'angle de contact d'avancée. Or, quand on éloigne le verre du bain liquide, on force la ligne de contact à reculer sur le verre mais la ligne reste piégée sur le verre tant que la valeur de l'angle de contact n'a pas atteint la valeur de l'angle de contact de reculée. C'est la raison pour laquelle, expérimentalement, on observe un plateau pour l'aire mouillée (zone (A) figs. I.3.1 et I.4.3). De la même manière si on arrête le mouvement du verre avant la cassure du pont et que l'on réenfonce le verre vers le bain, on force

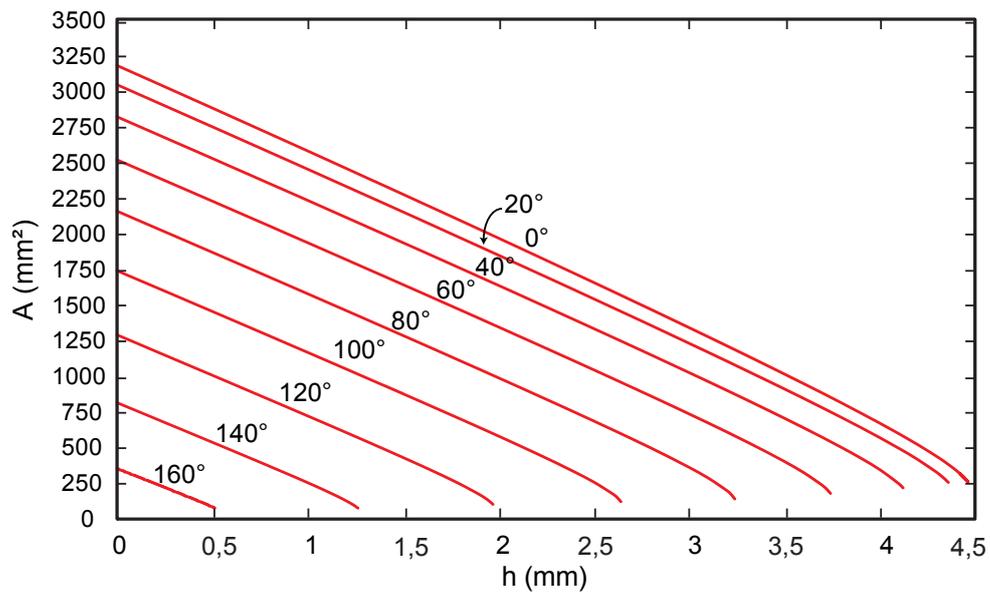


FIGURE I.4.2 – Aire de contact évaluée par résolution numérique de l'équation de Laplace en fonction de la distance entre le verre et le bain pour différentes valeurs de l'angle de contact. Cas traité avec les valeurs $R = 100 \text{ mm}$, $\kappa^{-1} = 2,94 \text{ mm}$ pour l'eau.

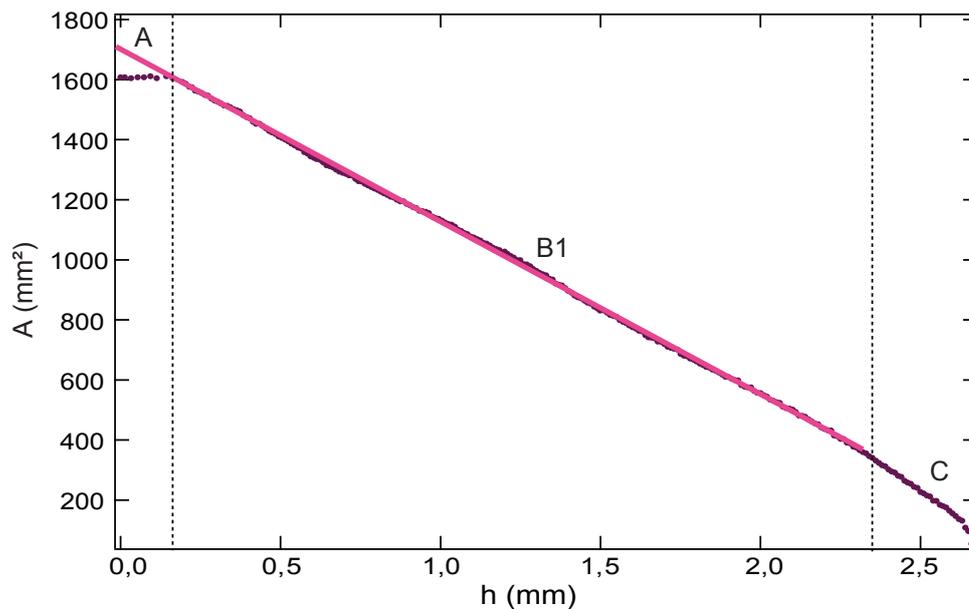


FIGURE I.4.3 – Comparaison d'une courbe expérimentale $A(h)$ avec la courbe numérique associée pour un tirage simple d'un pont capillaire formé entre un bain d'hexadécane ($\kappa^{-1} = \text{mm}$) et le revêtement A d'angle de contact d'avancée avec l'hexadécane égale à 70° .

la ligne à avancer sur le verre. Ainsi, la ligne reste piégée sur le verre tant que l'angle de contact qui était au départ égal à l'angle de reculée n'a pas atteint l'angle de contact d'avancée. L'aire de contact reste constante pendant cette étape et croit ensuite linéairement avec la hauteur h de manière similaire à la décroissance de l'aire de contact observée pour une expérience de tirage simple du verre. En fait, dès que la ligne triple est dépiégée, c'est-à-dire dès que l'angle de contact a atteint la valeur attendue selon le sens de déplacement du verre, l'aire mouillée croit ou décroît avec la distance h avec la même pente. Pendant ces séquences d'enfoncement ou de tirage (voir le paragraphe 4.2.1 pour l'appui expérimental), pour des vitesses de déplacement faibles, l'aire mouillée suit le comportement des courbes $A(h)$ caractéristiques du comportement d'un pont capillaire à l'équilibre pour des angles de contact fixés à la valeur de l'angle de contact d'avancée lors d'une phase d'enfoncement et de reculée, lors d'une phase de tirage.

En outre, comme on peut le voir sur la figure I.4.2, une fois que les paramètres géométriques de la surface et la longueur capillaire sont fixés, la position absolue des courbes $A(h)$ ne dépend que de la valeur de l'angle de contact.

On peut donc déterminer quantitativement les valeurs des angles de contact d'avancée et de reculée à partir des courbes expérimentales $A(h)$ en identifiant les courbes numériques qui peuvent être superposées respectivement sur les courbes expérimentales pour des séquences d'enfoncement et des séquences de tirage.

4.2 Résultats expérimentaux

4.2.1 Cycles tirage - enfoncement

Nous avons présenté dans le chapitre 3.1 le résultat typique pour une expérience de tirage simple. Comme on vient de le mentionner, tant que la vitesse de tirage est suffisamment faible, il est possible d'arrêter le mouvement de tirage du verre avant que le pont capillaire ne casse et d'inverser le mouvement pour rapprocher de nouveau le verre du bain. On peut répéter ces étapes successivement, décrivant ainsi des cycles tirage - enfoncement, représentés sur la figure I.4.4 en terme d'aire de contact en fonction de la distance de tirage h , où différents essais réalisés avec la même surface et le même bain d'eau distillée sont superposés pour illustrer la bonne reproductibilité de l'expérience. Les parties A, B1 et C correspondent à un tirage simple tel qu'il a été décrit dans le chapitre précédant (fig. I.3.1). Si on inverse le mouvement de la surface avant h_f (parties B2 et B3), on voit qu'au départ, comme nous l'avons introduit intuitivement au paragraphe précédent, l'aire de contact reste constante (la ligne triple est piégée sur la surface à l'endroit où elle se trouvait lorsque l'on a inversé le mouvement de la surface (B2)). Puis, l'aire de contact augmente linéairement avec h suivant une courbe B3 parallèle mais clairement distincte de la courbe B1, obtenue pendant une séquence de tirage. Si on inverse de nouveau le mouvement, un autre plateau B4 est observé. Il est de même parallèle à B2 et également de même longueur, et l'évolution de l'aire mouillée se raccorde bien finalement à la courbe B1. En effet, comme précédemment, l'angle de contact qui est égal à l'angle de contact d'avancée suite à une séquence d'enfoncement doit atteindre l'angle de contact de reculée pour que le pont se rétracte lors d'une séquence de tirage. Ces plateaux B2 et B4 sont donc directement liés à l'hystérèse de l'angle de contact. Nous détaillerons dans la partie 4.2.3 comment on peut déduire à partir de ces courbes expérimentales $A(h)$ pour des cycles tirage-enfoncement et de l'analyse numérique, présentée au paragraphe 4.1.2, une mesure précise des angles de contact d'avancée et de reculée.

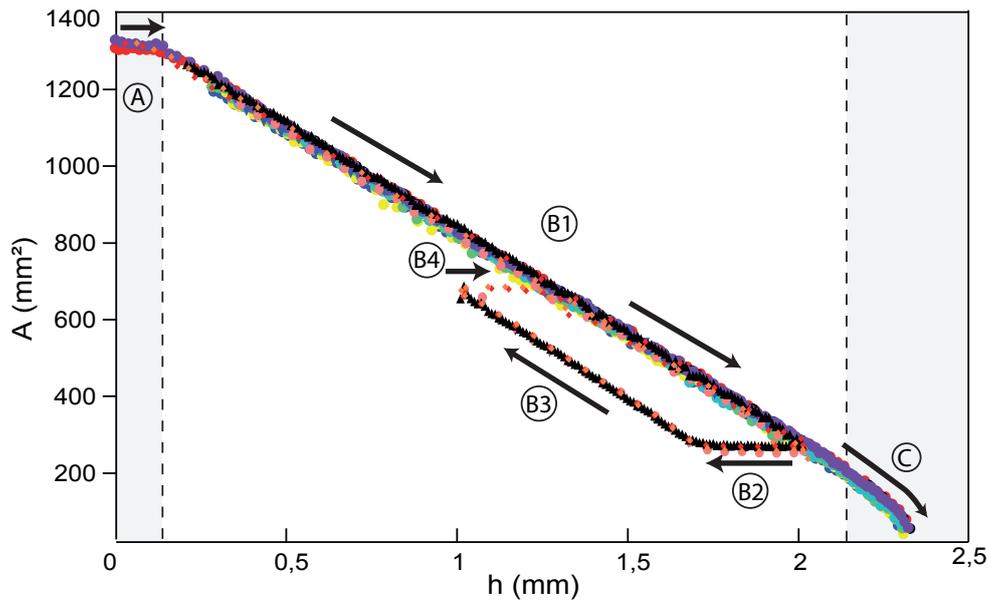


FIGURE I.4.4 – Courbes représentant l'évolution de l'aire mouillée en fonction de la distance h entre un bain d'eau et une surface solide sphérique, recouverte d'une fine couche de polymère perfluoré. Les indications, A, B1, B2, B3, B4, C pour différencier les différentes parties des courbes indiquent le sens de déplacement de la surface par rapport au liquide lors de l'expérience. Les parties A, B1, B4 et C correspondent à une séquence de tirage et les parties B2 et B3, correspondent à des séquences d'enfoncement.

4.2.2 Répétabilité de l'expérience

Dans un premier temps, nous avons étudié la répétabilité de l'expérience en réalisant plusieurs tirages simples successifs d'une même surface en contact avec un bain d'eau. Les courbes $A(h)$ correspondantes sont reportées sur le graphe de la figure I.4.5. Toutes les expériences sont bien superposées les unes sur les autres. Les plateaux initiaux décrits précédemment ((A) fig. I.4.4) ne sont pas visibles sur ces courbes car les images ont été traitées avec le logiciel de détection automatique. En effet, comme on l'a dit dans la section précédente, il est fondé sur la corrélation entre la première image et l'image dont on cherche l'aire de contact. Il ne peut donc détecter le cercle d'aire de contact sur les images associées aux plateaux puisque comme la ligne de contact ne bouge pas, les lignes de la grille millimétrique ne sont pas modifiées entre les deux images. Il est possible d'avoir accès à la longueur de ce plateau en réalisant un cycle tirage-enfoncement (plateaux B2 et B4 sur la figure I.4.4). À partir des courbes de la figure I.4.5, on peut mesurer deux paramètres : la pente et l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire des courbes qui correspond à l'aire mouillée pour $h = 0$ et que l'on appellera aire initiale dans le reste du manuscrit. Afin d'être plus quantitatif sur la répétabilité de l'expérience, on peut tracer ces deux paramètres en fonction de l'essai pour évaluer l'incertitude sur la mesure (fig. I.4.6). Les erreurs relatives faites sur la mesure de l'aire de contact initiale et sur la pente sont inférieures à 2 %, ce qui permet de conclure sur la bonne répétabilité de l'expérience.

4.2.3 Détermination quantitative des angles de contact d'avancée et de reculée

Dans cette partie, nous décrivons de manière plus précise la procédure pour déterminer quantitativement les angles de contact d'avancée et de reculée à partir de la comparaison entre les courbes expérimentales $A(h)$ et les courbes numériques. Comme on l'a vu précédemment, chaque courbe $A(h)$ numérique correspond à un angle de contact donné connaissant les caractéristiques

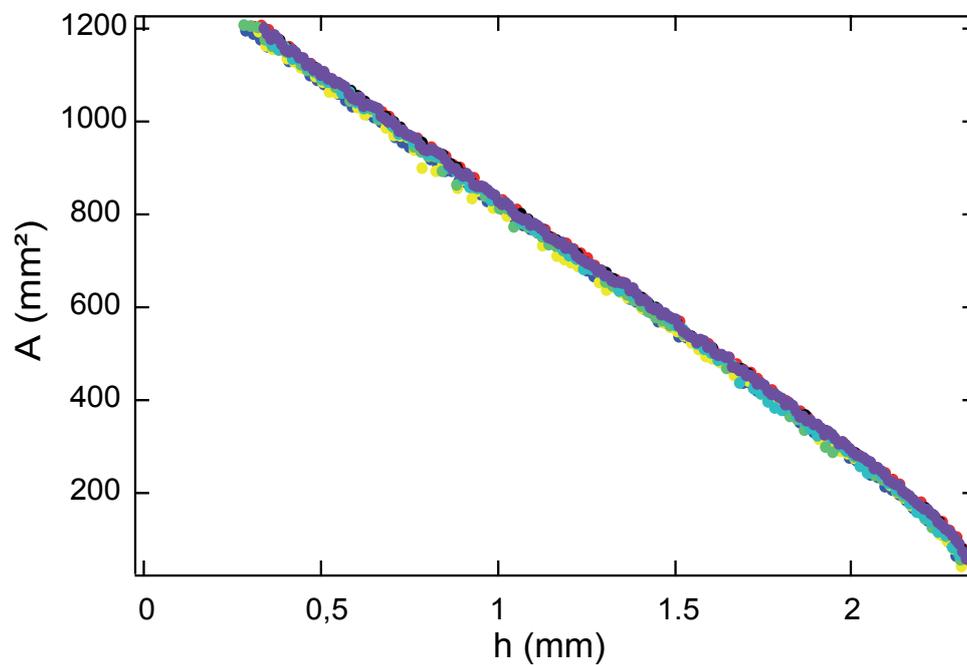


FIGURE I.4.5 – 7 expériences successives avec un bain d'eau distillée pour lesquelles la vitesse de retrait de la lentille vaut $5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

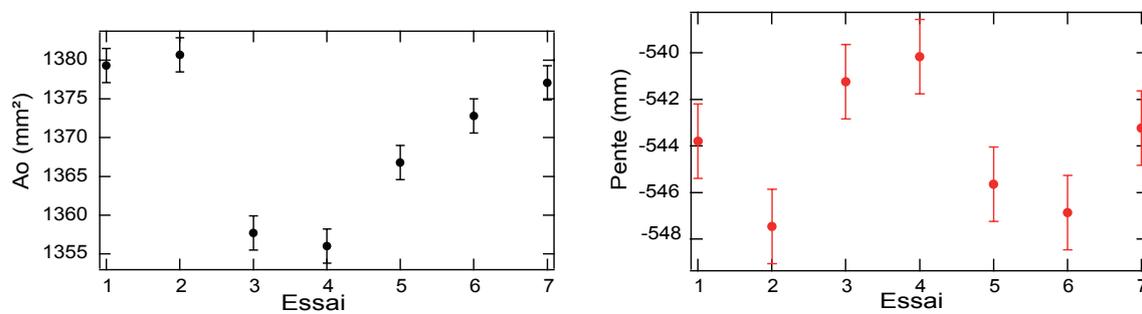


FIGURE I.4.6 – Aire de contact initiale et pente de la droite Aire = $f(z)$ en fonction de l'essai.

du liquide et du verre testés (le rayon de courbure du verre, la longueur capillaire et la densité du liquide). De plus, la partie B1 qui correspond à une phase de tirage du verre est associée à un angle de contact de reculée puisque la ligne de contact recule sur le verre lors de cette séquence de tirage. Ainsi, la courbe numérique qui se superpose le mieux sur la partie B1 de la courbe expérimentale correspond à un angle dont la valeur peut être identifiée à la valeur de l'angle de contact de reculée. De la même manière, la courbe numérique qui se superpose le mieux sur la partie B3 de la courbe expérimentale, est associée à un angle de contact d'avancée.

Comme l'évolution de l'aire de contact en fonction de h est essentiellement une droite dont la pente est fixée par le rayon de courbure du verre, on peut simplifier l'identification des angles de contact de reculée et d'avancée, puisque la position absolue de chaque courbe numérique $A(h)$ est complètement déterminée par son ordonnée à l'origine $A_0 = A(h = 0)$. À partir des courbes numériques $A(h)$ pour différents angles de contact (fig. I.4.2), on peut donc générer une courbe numérique $\theta = f(A_0)$ pour un liquide donné (ici on a choisi l'eau) et pour un rayon de courbure du verre fixé ($R = 100$ mm). Une telle courbe est présentée sur la figure I.4.7.

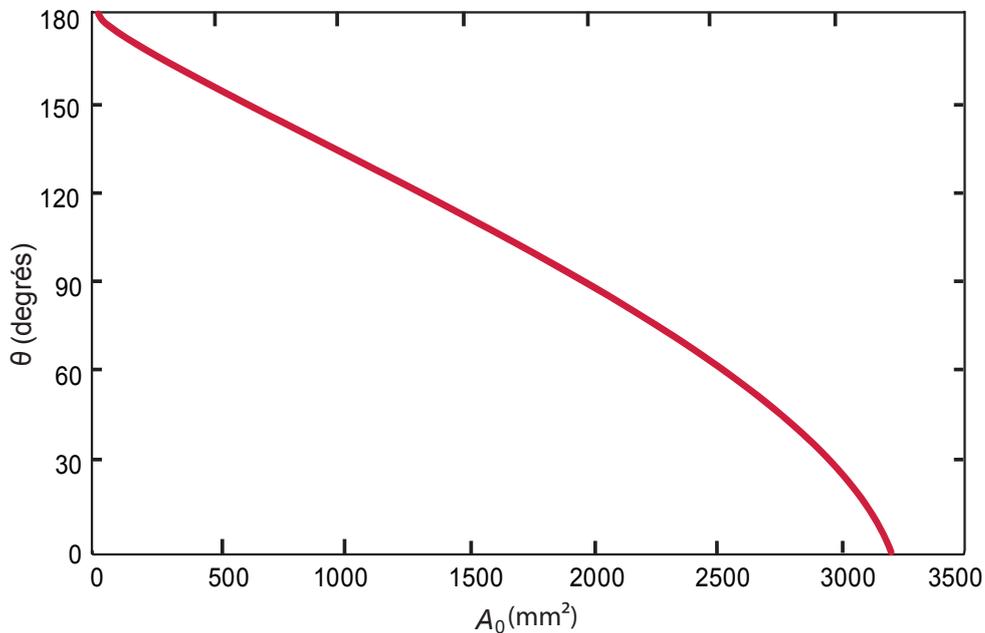


FIGURE I.4.7 – Angle de contact en fonction de l'aire de contact initiale $A(h = 0)$, extraite des courbes numériques de la figure I.4.2. Les autres paramètres sont fixés à leur valeur pour de l'eau : $\rho = 998$ kg.m⁻³ et $\gamma = 72,8$ mN.m⁻¹

À partir des courbes expérimentales, il suffit alors de mesurer les ordonnées à l'origine des parties linéaires B1 et B3 pour déterminer directement à l'aide de la courbe numérique I.4.7, respectivement l'angle de reculée et l'angle d'avancée. Il apparaît que pour une hystérèse d'angle de contact très petite (de l'ordre de 1 °), les courbes $A(h)$ pour des séquences de tirage et d'enfoncement sont bien distinctes. Cette grande sensibilité de la position des courbes $A(h)$ à la valeur de l'angle de contact fait de la technique du pont capillaire un outil unique pour quantifier des petites hystérèses de l'angle de contact.

4.2.4 Sensibilité des mesures

Les deux principales sources d'incertitudes pour l'évaluation de l'aire de contact initiale A_0 sont : i) la mesure du rayon de l'aire de contact a sur les images vues de dessus et ii) l'évaluation de la position absolue de la surface solide par rapport à la surface du bain liquide.

- Pour le point i), on estime la précision sur la mesure de l'aire avec le logiciel de détection automatique à 1 pixel ce qui correspond à une incertitude sur a de 0,2 mm avec le grossissement optique utilisé pour les expériences. Pour une aire de contact typique de 2000 mm², on a donc une incertitude sur l'air de 80 mm². D'après les simulations numériques, on peut déterminer l'incertitude que cela engendre sur l'angle de contact à 0,003 °. Cela serait effectivement cette incertitude si la mesure de l'aire de contact était faite pour une position unique h . En fait, la mesure de l'aire de contact initiale est le résultat d'une régression linéaire faite sur l'ensemble des points des courbes $A(h)$. L'incertitude sur l'angle de contact est donc bien inférieure à 0,003 ° et dépend du nombre de points utilisés pour la régression linéaire. Typiquement, pour les données de la figure I.4.4 (quelques centaines de points) elle est de l'ordre de 3.10^{-5} °.
- Pour le point ii), l'erreur que l'on fait sur la position absolue du verre est principalement due à l'erreur faite sur l'origine $h = 0$ qui est estimée à 1 μm, ce qui donne une erreur sur A_0 telle que : $A_0 \simeq 2\pi R\Delta h \simeq 0,6$ mm². L'erreur sur l'angle de contact correspondante est donc négligeable devant celle qui est due à la mesure du rayon a .

Cependant, l'évaluation de l'erreur que nous venons de décrire ne tient pas compte de l'erreur faite sur la mesure de la densité et de la tension de surface du liquide test. En effet, la technique du pont capillaire nécessite une connaissance précise de ces deux propriétés. On peut alors évaluer la précision de la mesure d'angle avec la technique du pont capillaire inférieure à 0,1 ° du fait du caractère statistique des mesures, ce qui est un ordre de grandeur meilleur que la plupart des techniques de mesures d'angle de contact.

4.3 Discussion

4.3.1 Comparaison entre l'analyse simplifiée et l'analyse numérique

On peut aussi générer une courbe $\theta(A_0)$ issue de l'analyse simplifiée à partir de l'équation 4.4 avec $h = 0$ à partir des propriétés du liquide choisi (pour de l'eau, $\rho = 998$ kg.m⁻³, $\gamma = 72,8$ mN.m⁻¹) et le rayon de courbure de la surface à caractériser ($R = 100$ mm). Cette courbe est comparée à la courbe numérique I.4.7 sur la figure I.4.8. On peut voir que la courbe de l'analyse simplifiée s'écarte de la courbe numérique. L'écart est lié aux hypothèses d'échelle utilisées pour l'analyse simplifiée et en particulier à l'hypothèse faite sur la valeur du rayon de courbure. En effet, pour des rayons de courbure trop petits, l'aire de contact devient trop petite pour pouvoir considérer comme on l'a fait pour l'analyse simplifiée, que le rayon de l'aire de contact a est grand devant la longueur capillaire. Une manière de quantifier cet aspect est de regarder à partir de quel rayon de courbure on peut considérer que l'analyse simplifiée rend bien compte de l'évolution du pont. Pour cela, on peut comparer les courbes numérique et simplifiée $\theta(A_0)$ normalisées par $2[(1 + \cos\theta)]^{1/2}$. C'est ce qui est reporté sur la figure I.4.9.

Il apparaît alors clairement que l'analyse simplifiée marche uniquement pour des rayons de courbure très grands (de l'ordre de 1 m). Pour des rayons de courbure inférieurs à 1 m, l'analyse numérique est nécessaire pour conduire à une mesure précise d'angles de contact. Par exemple, pour $R = 100$ mm (comme pour les surfaces que l'on a utilisées pour les expériences), la différence relative entre l'analyse simplifiée et l'analyse numérique varie entre 10 % et 40 % pour des angles de contact compris entre 0 et 160 °.

4.3.2 Confrontation théorie - expérience

Afin de vérifier l'exactitude des mesures d'angles de contact faites avec le test du pont capillaire, on a utilisé deux liquides différents dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2.2 :

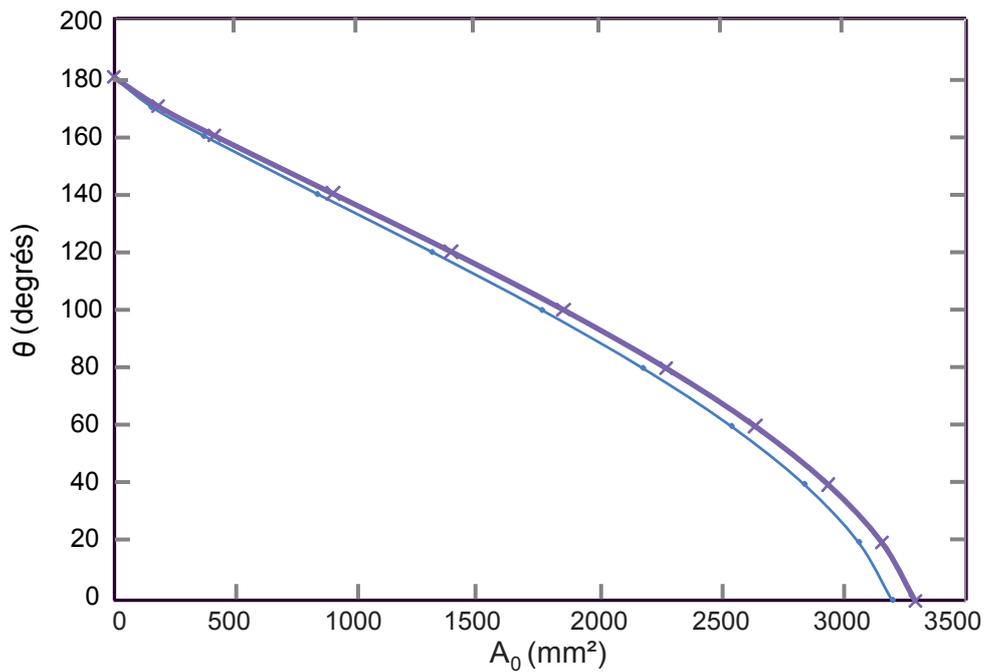


FIGURE I.4.8 – Comparaison entre la courbe $\theta(A_0)$ issue de l'analyse numérique (bleue) et celle issue de l'analyse simplifiée (violette).

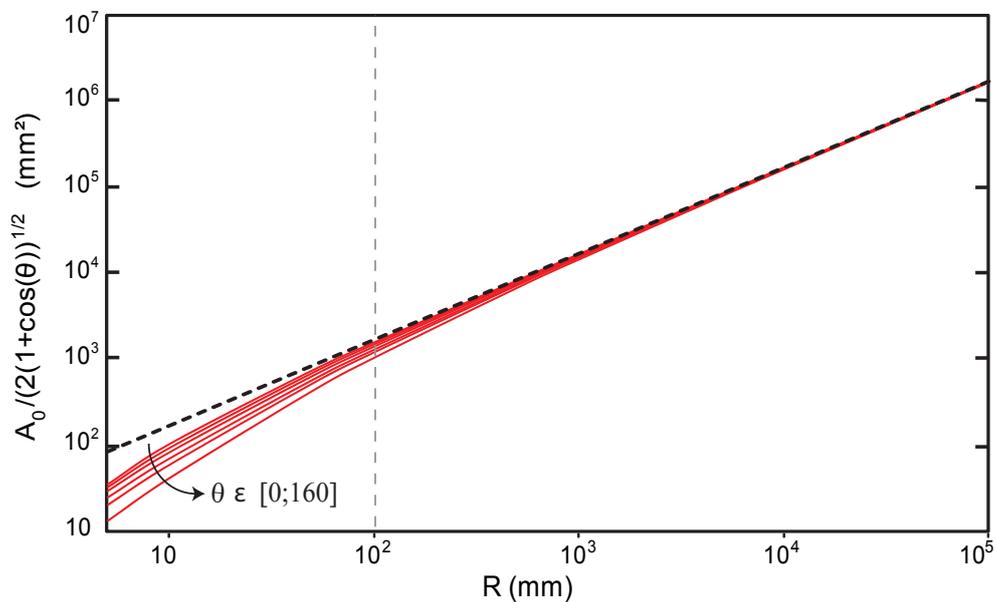


FIGURE I.4.9 – Traits pleins : représentation log-log de l'évolution de l'aire de contact initiale générée numériquement $A(h = 0) = A_0$ normalisée par $2[(1 + \cos \theta)]^{1/2}$, en fonction du rayon de courbure du verre pour différents angles de contact compris entre 0° et 60° . Les autres paramètres sont fixés à leur valeur pour de l'eau : $\rho = 998 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\gamma = 72,8 \text{ mN.m}^{-1}$. Pointillés : représentation log-log de l'évolution de l'aire de contact initiale A_0 extraite de l'analyse simplifiée, également normalisée par $2[(1 + \cos \theta)]^{1/2}$, en fonction du rayon de courbure du verre

de l'eau distillée Millipore (résistivité $> 18M\Omega$, liquide dont l'évaporation à l'ambiante est non négligeable sur le temps caractéristique d'une expérience $\simeq 30$ minutes) et de l'hexadécane (alcane relativement peu volatil). La surface solide sphérique étant comme nous l'avons déjà précisé un verre transparent de rayon de courbure $R = 100$ mm et recouvert d'une couche perfluorée. Le tableau 4.1 regroupe les angles de contact d'avancée et de reculée qui ont été mesurés par la méthode classique de la goutte sessile sur ces surfaces.

Liquide	θ_a	θ_r
Eau	$117 \pm 1,4^\circ$	$113 \pm 1,5^\circ$
Hexadécane	$70 \pm 2^\circ$	$64 \pm 2^\circ$

TABLE 4.1 – Angles de contact d'avancée et de reculée, mesurés avec la méthode classique de la goutte sessile sur la surface perfluorée.

Cas des liquides non volatils

Nous commençons ici par présenter les résultats obtenus pour des cycles tirage - enfoncement réalisés avec l'hexadécane. Les angles de contact d'avancée et de reculée sont déterminés suivant la procédure décrite précédemment : les aires de contact initiales A_{0r} et A_{0a} sont extrapolées à partir des parties linéaires correspondant respectivement aux séquences de tirage et d'enfoncement de la surface ; puis la valeur des angles de contact associés à ces aires est déterminée à partir d'une courbe numérique $\theta(A_0)$, similaire à la courbe I.4.7 mais générée cette fois-ci avec les paramètres de l'hexadécane. Les courbes numériques $A(h)$ associées aux angles ainsi déterminés sont reportées sur la figure I.4.10 qui représente les données expérimentales $A(h)$ pour les cycles faits avec l'hexadécane. On peut ainsi voir que la courbe numérique $A(h)$ générée pour $\theta = 62,1^\circ$ est

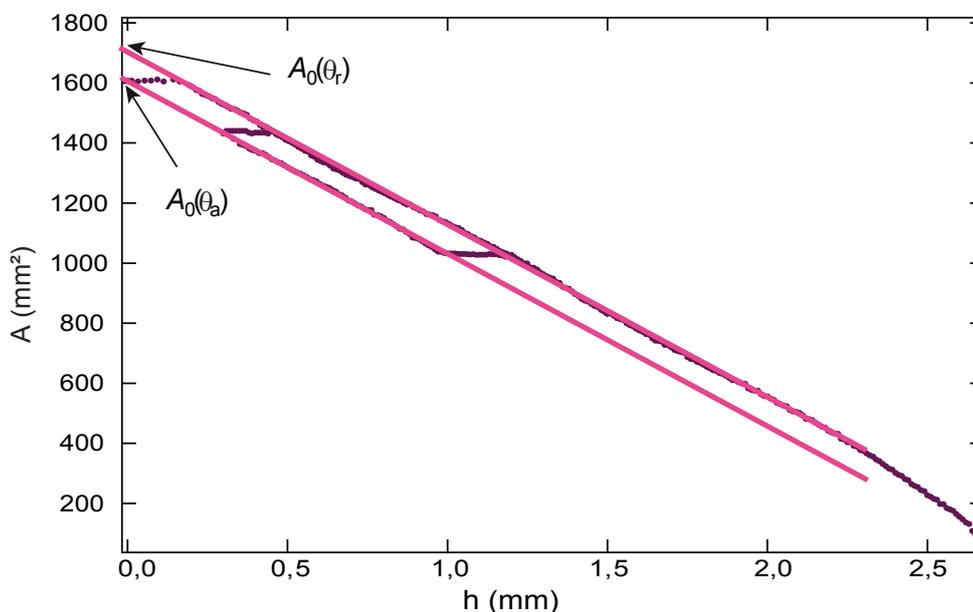


FIGURE I.4.10 – Comparaison entre les courbes expérimentales (marqueurs) et les courbes numériques (ligne continue) pour des expériences de tirage-enfoncement dans un bain d'hexadécane. Les nuances de couleurs des marqueurs correspondent à différentes expériences réalisées avec le même système. Les deux aires de contact initiales, $A_0(\theta_r)$ et $A_0(\theta_a)$ permettent d'identifier les angles de contact de reculée et d'avancée, respectivement $\theta_r = 62,1^\circ$ et $\theta_a = 70^\circ$.

parfaitement superposée sur la partie enfoncement de la courbe expérimentale pour $h < 1,1 \mu\text{m}$

tandis que la courbe $A(h)$ générée pour $\theta = 70^\circ$ correspond bien à la partie tirage. Dans les deux cas, on a vu dans la partie précédente que l'incertitude sur la position de l'aire initiale induisait une incertitude sur la mesure de l'angle de $0,1^\circ$. Les cycles tirage-enfoncement ayant été réalisés cinq fois en présentant une très grande reproductibilité, on peut donc faire confiance aux valeurs d'angles de contact d'avancée et de reculée que l'on a déterminées.

La valeur de l'angle de reculée, déterminée par la méthode du pont capillaire, $62,1^\circ$ est légèrement inférieure à celle mesurée par la goutte sessile 64° . Cette différence s'explique par l'incertitude faite sur la mesure avec la goutte sessile. En effet, lorsque l'on pose une goutte sur une surface, on ne sait pas a priori quel est l'angle de contact qu'elle forme et pour s'assurer qu'il s'agit de l'angle d'avancée ou de reculée, il faut respectivement augmenter ou diminuer continûment le volume de liquide à l'intérieur de la goutte. Pour ce faire, il est nécessaire d'avoir en permanence une aiguille plantée dans la goutte. Ceci rajoute une incertitude non négligeable sur la mesure d'angle puisque l'aiguille déforme la goutte et rend ainsi la mesure d'angle plus compliquée. Ceci est un avantage certain de la méthode du pont capillaire qui donne directement la mesure des angles de contact d'avancée et de reculée si les séquences d'enfoncement et de tirage sont faites à vitesses suffisamment faibles pour garantir un pont capillaire quasi-statique à chaque position h . Le second avantage de cette technique est que la mesure d'angle de contact est faite sur l'ensemble

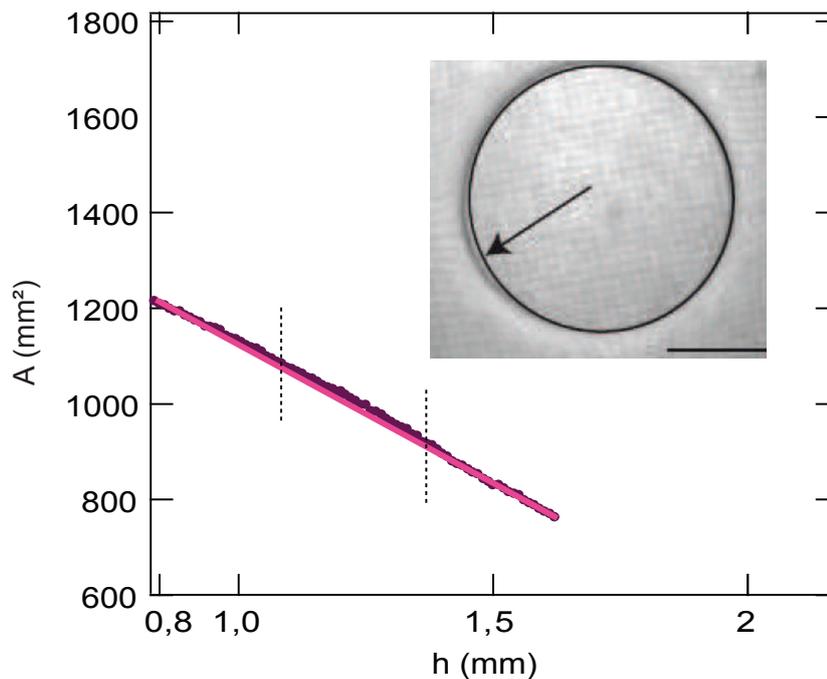


FIGURE I.4.11 – Écart à la droite linéaire lié au piégeage de la ligne de contact par un défaut de surface du verre.

de la périphérie du contact. Un bon exemple de cet avantage est lisible sur la figure I.4.11 pour les distances $h > 1,2 \mu\text{m}$ pour lesquelles, la courbe expérimentale n'est pas parfaitement superposée à la courbe numérique. Cette déviation est corrélée à la distorsion de la ligne de contact que l'on peut observer sur l'insert de la figure I.4.11. Cette distorsion est due au fait que la ligne de contact est légèrement piégée par les inhomogénéités de mouillage de la surface. Il est ainsi possible, avec le méthode du pont capillaire, de sonder des inhomogénéités de la surface qu'il aurait été difficile de retracer avec d'autres méthodes de mesure d'angle comme la goutte sessile, où la mesure est localisée en un point.

Cas des liquides volatils

Lors des expériences que nous avons menées avec l'eau qui est plus volatil que l'hexadécane, nous avons dû faire face à un artefact que nous expliquons maintenant. Regardons les résultats obtenus pour des expériences de tirages simples faites avec de l'eau, reportées sur la figure I.4.12. De nouveau, nous nous sommes assurés de la bonne reproductibilité des résultats en effectuant plusieurs fois la séquence de tirage.

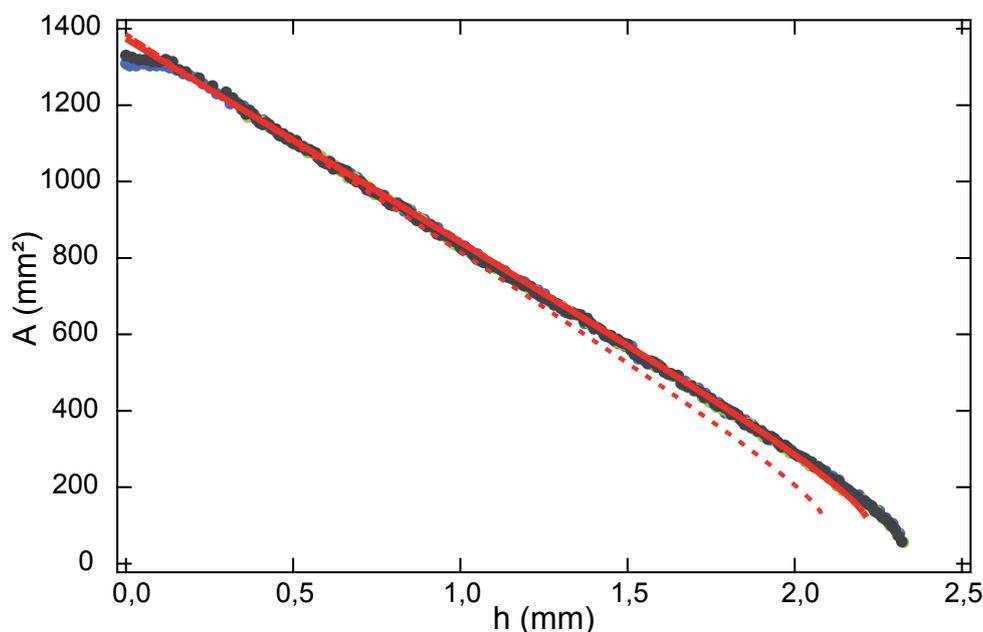


FIGURE I.4.12 – Comparaison entre les courbes expérimentales (marqueurs) et les courbes numériques (ligne continue) pour des expériences réalisées avec de l'eau. Les nuances de couleur des marqueurs correspondent à différentes expériences réalisées avec le même système. La ligne en pointillée correspond à la courbe numérique sans correction de l'évaporation et la ligne en trait plein a été calculée en utilisant une vitesse d'évaporation constante.

Cette fois, la courbe numérique qui est parfaitement superposée aux points expérimentaux pour des petites distances h (pointillés sur la figure I.4.12), présente une déviation non négligeable par rapport à la courbe expérimentale pour les distances supérieures à 1 mm. Nous avons associé cette déviation à l'évaporation de l'eau au cours de l'essai. En effet, sur l'échelle de temps pour un tirage complet (environ 30 minutes pour s'assurer d'être en régime quasi-statique), l'évaporation du liquide testé peut induire un décalage progressif du niveau du bain liquide, impliquant un décalage des valeurs de h . La valeur de l'angle peut être néanmoins déterminée en utilisant seulement les points expérimentaux où la courbe numérique est bien superposée (on trouve $\theta_r = 116,9^\circ$ ce qui est comparable à la valeur reportée dans le tableau 4.1) mais cela réduit la sensibilité de la technique. On peut alors tenir compte de cette évaporation dans le modèle numérique en ajustant les valeurs de h au cours de l'essai, en considérant une vitesse d'évaporation constante. Dans le cas de l'eau nous avons évalué cette vitesse à $\epsilon = 70 \text{ nm.s}^{-1}$ pour laquelle, la courbe numérique corrigée (chaque point est corrigé) se superpose parfaitement aux points expérimentaux pour l'ensemble des distances h , comme on peut le voir sur la figure I.4.12 (trait plein).

4.3.3 Remarque : une erreur possible pour les liquides très mouillants

Comme nous l'avons mentionné précédemment, pour les huiles silicones, on observe un anneau noir au niveau du contact entre la surface et le bain sur les images vue de dessus, que l'on n'observait

pas dans le cas de l'eau (fig. I.4.13). Cet anneau noir est dû à la différence d'angle de contact du

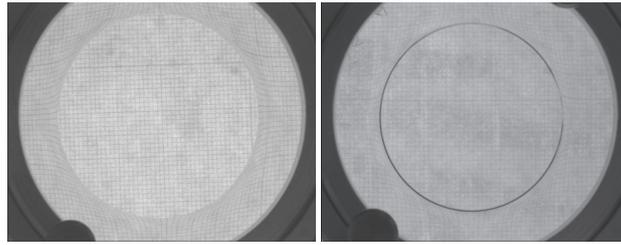


FIGURE I.4.13 – Images du contact vue de dessus typiquement observé pour de l'eau (a) et pour une huile silicone (b). Un anneau noir apparaît dans le cas de l'huile au lieu d'une simple déformation des lignes de la grille millimétrique qui est posée sous le contact.

liquide sur la surface dans le cas de l'huile silicone par rapport à l'angle de contact observé dans le cas de l'eau. En effet, lorsque les angles de contact sont inférieurs à $90^\circ - \beta$ ($\simeq \beta = 20^\circ$ pour l'huile silicone), la forme du pont capillaire est convexe comme on peut le voir sur la figure I.4.14. La

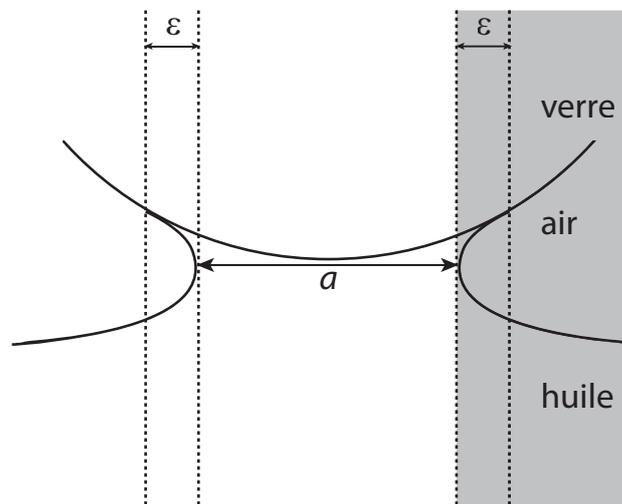


FIGURE I.4.14 – Forme du pont capillaire pour des huiles silicones. La partie grise représente la partie où les rayons lumineux sont fortement déviés du fait de la courbure du pont et de la différence d'indice entre l'huile, le verre et l'air. Ceci entraîne une perte de luminosité à ce niveau sur les images vues de dessus I.2.4 ce qui implique l'anneau noir observé sur ces images. Le cercle intérieur correspond à l'aire projetée $A_i = \pi a^2$ et le cercle extérieur à l'aire projetée $A_c = \pi(a + \epsilon)^2$. On peut évaluer grâce aux simulations numériques la différence entre des deux aires de contact pour un angle de contact donnée.

question est alors de savoir à quelle aire de contact sur les images expérimentales (cercle intérieur ou cercle extérieur de l'anneau), correspond le point de raccordement du pont sur le verre. Plus précisément, on a défini l'aire de contact comme étant égale à πa^2 , qui dans le cas d'un pont convexe devrait être définie par : $\pi(a + \epsilon)^2$, où ϵ est correspond à l'erreur faite sur la mesure de l'aire de contact quand on l'identifie à l'aire du cercle intérieur sur les images. En effet, la partie grisée de la figure I.4.14 représente la zone où les rayons lumineux sont fortement déviés par la courbure du pont, ce qui engendre l'anneau noir que l'on observe sur les images vues de dessus. En fait, les rayons lumineux passent d'un milieu d'indice $n_1 = 1,5$ (le verre) à un milieu de plus faible indice $n_2 = 1$ (l'air) puis dans l'huile qui a un indice plus fort que l'air $n = 1,403$. Le premier rayon qui n'est pas dévié est celui qui passe par le point maximum de la courbure du pont, à l'intérieur du liquide car il ne passera pas par l'air. Ce rayon correspond au début de la zone grisée. La mesure

du cercle intérieur de l'anneau noir sur les images permet alors de déterminer l'aire de contact πa^2 . L'aire de contact définie dans la simulation numérique correspond à l'aire $\pi(a + \epsilon)^2$. On peut alors déterminer l'erreur faite sur la mesure de l'angle de contact lorsque l'on choisit l'aire du cercle intérieur en comparant les courbes aires de contact initiales en fonction de θ pour l'aire du cercle intérieur avec l'aire réelle du point de contact représentées sur la figure I.4.15. On retrouve bien le

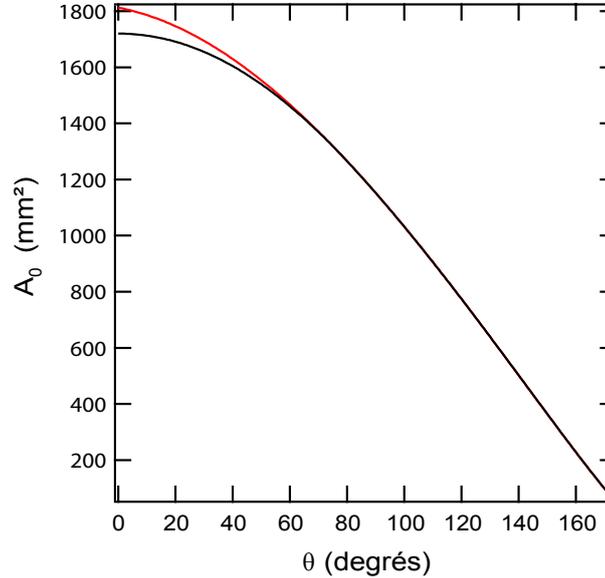


FIGURE I.4.15 – Courbes numériques des aires de contact initiales du cercle intérieur (noir) et du point de contact réel (rouge) en fonction de l'angle de contact θ pour de l'huile silicone 47V500.

fait que pour des angles de contact supérieurs à $90^\circ - \beta$, l'aire de contact du cercle intérieur est égale à l'aire de contact projetée de l'aire réelle sur le verre. De plus, l'erreur faite sur la mesure de l'angle lorsque l'on choisit l'aire du cercle intérieur sur les images est d'autant plus grande que l'angle de contact est petit. Pour un angle de contact typique de 60° (angle des huiles silicones sur nos substrats), on mesure typiquement $A_{i0} = 1461,293 \text{ mm}^2$ au lieu de $A_{c0} = 1467,318 \text{ mm}^2$ ce qui engendre une erreur sur la mesure de l'aire de $6,025 \text{ mm}^2$ et donc un biais typique de $0,4$ degrés sur l'angle de contact. Par contre, si l'angle de contact était de l'ordre 10° , l'aire de contact initiale que l'on mesurerait sur les images serait de $A_{i0} = 1712,680 \text{ mm}^2$ au lieu de $A_{c0} = 1786,161$ ce qui engendrerait une erreur de $73,481 \text{ mm}^2$ sur l'aire de contact et donc un biais de $4,5$ degrés sur l'angle de contact.

4.3.4 Limites du régime statique

Pour conclure cette section, nous parlerons des limites de la technique. Nous avons montré que la technique du pont capillaire était précise à $0,1^\circ$ si on connaît parfaitement les propriétés du liquide utilisé (tension de surface, longueur capillaire) et dans la mesure où les expériences sont bien réalisées en régime quasi-statique. On peut alors évaluer la vitesse de tirage maximale que l'on peut utiliser pour rester dans la limite du régime quasi-statique. Pour cela on peut utiliser la vitesse maximale prévue par la loi de Tanner, 1.20, que nous avons définie dans le chapitre d'introduction 1.19. On rappelle qu'elle prévoit la vitesse V_m à partir de laquelle les effets dynamiques deviennent importants et pour laquelle un film de liquide est entraîné. Pour un angle de contact typique de 115° pour l'eau sur les verres fluorés que nous avons utilisés, on évalue cette vitesse à :

$$V_m = \frac{1}{9\sqrt{3 \ln \frac{l}{a}}} \frac{\gamma}{\eta} \theta_s^3 \simeq 13 \text{ } \mu\text{m.s}^{-1} \quad (4.9)$$

avec $\ln \frac{l}{a} \simeq 10$, $\gamma = 71,99 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $\eta = 0,894 \text{ mPa.s}$. Au-delà de cette vitesse, le régime devient dynamique et l'analyse présentée dans ce chapitre n'est plus validée. Il faut alors tenir compte des effets dynamiques, que nous examinerons en détail au chapitre 5.

Chapitre 5

Régime dynamique

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats du pont capillaire en régime dynamique. Nous avons mentionné les changements qualitatifs qui apparaissent lorsque l'on passe dans ce régime au chapitre 3. En particulier, nous avons décrit qualitativement la crêpe qui est retenue sur le verre lorsque celui-ci est tiré hors du bain avec une vitesse supérieure à une vitesse d'entraînement critique qui dépend de la nature du liquide et du verre. Rappelons les principales caractéristiques de la crêpe : elle se rétracte linéairement avec h , la distance verre/bain, sa dynamique est plus lente et indépendante de celle du pont capillaire et enfin, on voit clairement la présence d'un bourrelet bordant la crêpe qui récolte le liquide au cours de la rétractation. Or, lorsque le pont central est cassé, la rétractation de la crêpe a deux origines : la gravité et le démouillage. Compte tenu des observations expérimentales mentionnées juste au dessus, il est tentant d'analyser la dynamique de rétractation de la crêpe en termes de démouillage visqueux. Nous commençons par rappeler les expériences et la théorie du démouillage visqueux.

5.1 Démouillage visqueux

5.1.1 Expériences et théorie du démouillage visqueux

Le démouillage est le retrait spontané d'un film de liquide. On a défini dans le chapitre introductif de cette partie l'épaisseur d'équilibre d'un film de liquide posé sur une surface solide 1.1.2. En situation de mouillage total ($S > 0$, cf. section 1.1.1), ce film est toujours stable. Par contre si $S < 0$, le film démouille la surface quand il a une épaisseur inférieure à cette épaisseur d'équilibre.

Les premières expériences de démouillage ont été faites par C. Redon *et al.* [62]. Elles consistent à déposer un film d'huile silicone (PDMS) ou d'alcane sur des surfaces modèles, de faire un trou au milieu du film et à filmer l'évolution de ce trou. Les surfaces sont des pastilles de silicium lisses à l'échelle atomique (*wafers*), sur lesquelles un tapis moléculaire compact de silanes fluorés ou hydrogénés a été greffé pour rendre la surface faiblement hystérétique. Un bord mouillant est formé en détruisant au laser le tapis moléculaire à la périphérie des pastilles. Le dépôt des films de liquide se fait par « spin coating ». Comme la surface intérieure est non mouillante, les films sont métastables. Un trou est créé au milieu du film circulaire par aspiration du liquide au centre. Les huiles silicones permettent de faire varier la viscosité du liquide, à angle de contact fixé, tandis que les alcanes permette de changer θ (et la viscosité). Le protocole expérimental est représenté sur la partie (a) de la figure I.5.1.

Le résultat remarquable est que le rayon du trou, noté $R(t)$, varie linéairement avec le temps (fig. I.5.2) : la vitesse de croissance de la zone sèche (vitesse de démouillage $V_1 = \frac{dR(t)}{dt}$) est donc constante en fonction du temps. Le deuxième résultat important de ces expériences est la dépendance de la vitesse de démouillage en fonction de l'angle de contact d'équilibre θ_e et des

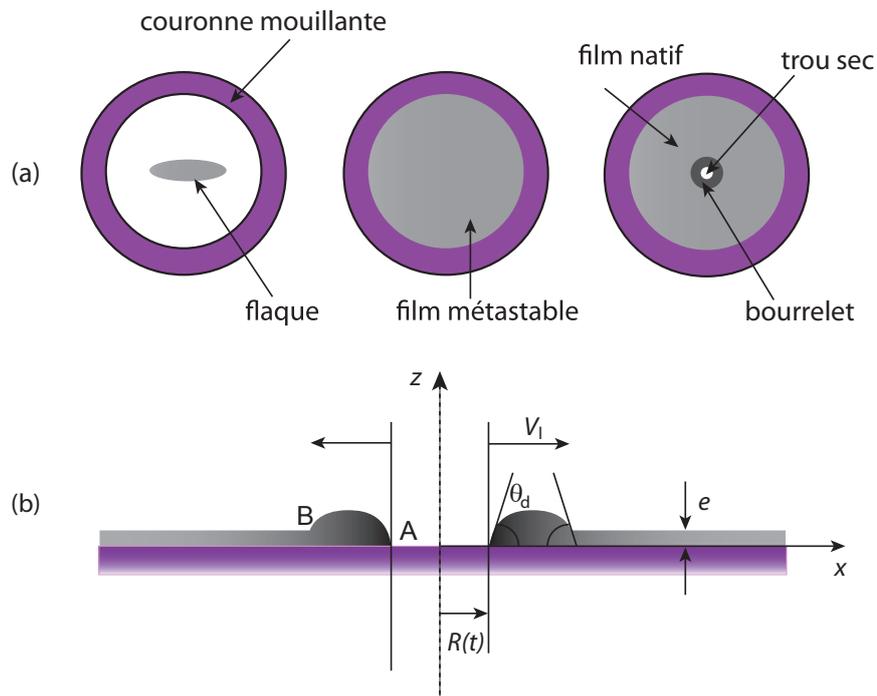


FIGURE I.5.1 – (a) Protocole expérimental des premières expériences de démoillage [62]. Une flaque de liquide est étalée par " spin coating " sur une surface solide dont le contour est une couronne plus mouillante sur laquelle le liquide vient s'accrocher pour former un film métastable. Un peu de liquide est aspiré au centre pour former un trou sec dont on observe la croissance. (b) Vue de profil de la croissance du trou sec. Le bourrelet de forme circulaire est bordé par la ligne de contact en A qui recule sur le solide sec et la ligne de contact en B qui avance sur le solide mouillé.

propriétés du liquide (γ et η) représentée sur la figure I.5.3 qui reporte la vitesse réduite V/V^* en fonction de θ_e^3 avec $V^* = \gamma/\eta$, pour des alcanes (rond), des huiles silicones de bas et hauts poids moléculaires (respectivement croix et triangles). Ces expériences ont conduit à l'établissement des

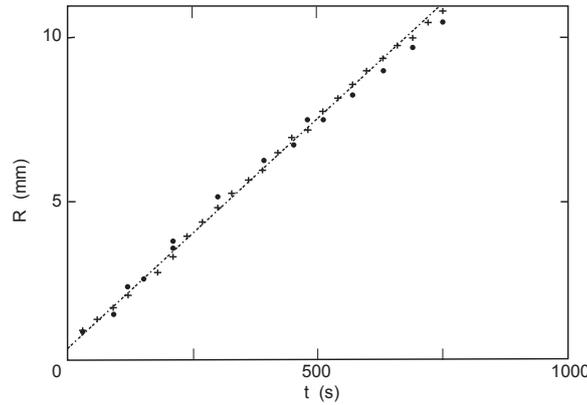


FIGURE I.5.2 – Evolution du rayon du trou en fonction du temps [62] pour une huile silicone PDMS de masse molaire 28 kg.mol^{-1} .

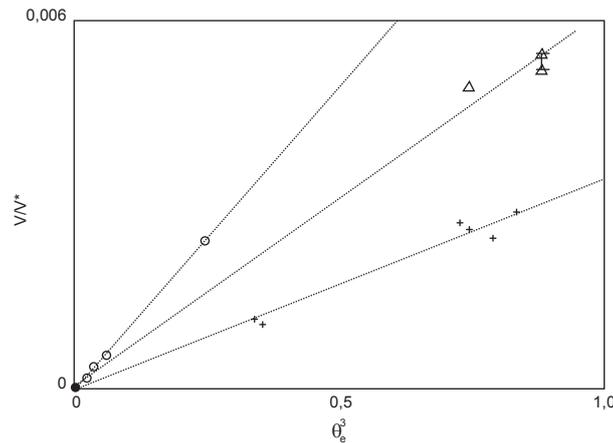


FIGURE I.5.3 – Evolution de la vitesse réduite V/V^* en fonction de θ_e^3 avec $V^* \simeq \gamma/\eta$ pour des alcanes (rond), des huiles silicones de bas et hauts poids moléculaires (respectivement croix et triangles) [62].

lois du démouillage «visqueux » énoncées ci-dessous :

- le trou s'ouvre à vitesse constante dans le temps,
- un bourrelet entoure le trou et collecte le liquide,
- la cinétique de démouillage résulte d'un bilan entre l'énergie de surface gagnée par unité de temps ($2\pi RSV_1$) et la puissance dissipée de façon visqueuse par le bourrelet en mouvement ($\approx 2\pi R\eta V_1/\theta_e$). Ainsi, pour des films d'épaisseur inférieure à l'épaisseur d'équilibre e_c définie par l'équation 1.9, la vitesse de démouillage vérifie :

$$V_1 \simeq V^* \theta_e^3 \quad (5.1)$$

Aux épaisseurs proches de l'épaisseur d'équilibre, on observe un ralentissement et V_1 s'annule pour l'épaisseur d'équilibre.

Pour expliquer ces lois, Redon *et al.* ont décrit le mouvement du bourrelet qui est représenté sur la partie (b) de la figure I.5.1 à partir de la modélisation de la dynamique de la ligne triple développée initialement par de Gennes [43] et revisité par la suite [46]. Le bourrelet est circulaire. Il est bordé

par la ligne de contact en A qui recule sur le solide sec et la ligne de contact en B qui avance sur le solide mouillé. Par ailleurs, il se raccorde au substrat avec un angle dynamique θ_d en A et B car la pression est supposée s'équilibrer rapidement dans le bourrelet. Comme on l'a vu précédemment (section 1.2.1), cet angle dynamique dépend de la vitesse de la ligne triple et en particulier dans le cas du bourrelet, θ_d dépend des vitesses V_A et V_B tel que dans la limite des petits angles de contact (θ_d et $\theta_e \ll 1$), on a :

$$\frac{3\eta V_A l n_A}{\theta_d} \simeq \frac{1}{2} \gamma (\theta_e^2 - \theta_d^2) \quad (5.2)$$

$$\frac{3\eta V_B l n_B}{\theta_d} \simeq \frac{1}{2} \gamma \theta_d^2 \quad (5.3)$$

avec $l n_A$ et $l n_B$ les facteurs associés à la divergence de la dissipation visqueuse dans les coins A et B que nous avons expliquée dans la section 1.2.1 ($l n_A \approx 10$ à 20 car la ligne triple frotte sur le solide sec en A et $l n_B \approx 1$ car la ligne triple glisse sur le solide mouillé en B). De plus, comme la vitesse de croissance de l'extension du bourrelet $dl(t)/dt$ est petite devant la vitesse du bourrelet $dR(t)/dt$ on a : $V_A \simeq V_B = V_1$. Cette égalité fixe l'angle dynamique θ_d tel que :

$$\theta_d \simeq \frac{\theta_e}{\left(1 + \frac{l n_A}{l n_B}\right)^{1/2}} \simeq \frac{\theta_e}{4} \quad (5.4)$$

En substituant cette valeur de θ_d dans l'équation 5.3, on retrouve la dépendance en θ_e^3 pour la vitesse de démouillage 5.1. La vitesse de démouillage est donc indépendante de l'épaisseur du bourrelet e . Cette loi reste vraie tant que $e \ll e_c$. Lorsque l'épaisseur du bourrelet e n'est plus négligeable devant e_c , deux régimes apparaissent :

- aux temps courts, le bourrelet reste circulaire. La force de friction ne change pas par contre la force motrice diminue lorsque l'épaisseur du film augmente. Ainsi, on ne peut plus négliger la gravité et la vitesse de démouillage reste constante dans le temps mais devient dépendante de l'épaisseur du film telle que :

$$V_1 = \frac{\theta_d \rho g (e_c^2 - e^2)}{6\eta (l n_A + l n_B)} \quad (5.5)$$

Le bourrelet ralentit et V_1 s'annule quand $e = e_c$ comme nous l'avons mentionné précédemment.

- Aux temps longs, le bourrelet grossit et s'aplatit. C'est le régime de gravité où la dissipation visqueuse n'est plus dominée par les coins mais par le coeur du bourrelet. Ceci conduit à une croissance du trou sec qui dépend de l'épaisseur du bourrelet telle que : $R^2 = Dt$ avec $D \simeq V^* e_c \kappa^2 (e_c - e)^2$.

5.1.2 Résultats

Nous avons dans un premier temps étudié l'influence de la vitesse de retrait de la surface sur la rétraction du pont capillaire et de la crêpe pour une huile silicone donnée (47V5000). Les différents résultats sont représentés sur le graphe I.5.4.

Deux observations principales et difficiles à comprendre telles quelles peuvent être faites à partir de ces courbes :

1. Il existe une vitesse de tirage V_c pour laquelle une crêpe est entraînée. Sur cette figure, on voit ainsi que pour une vitesse de tirage inférieure à $3 \mu\text{m.s}^{-1}$, aucune crêpe n'a été observée (absence de symboles ouverts rouges) alors que pour une vitesse supérieure il y a toujours une crêpe (symboles ouverts). Cette vitesse critique dépend très probablement du revêtement déposé sur la surface et de la viscosité du liquide.

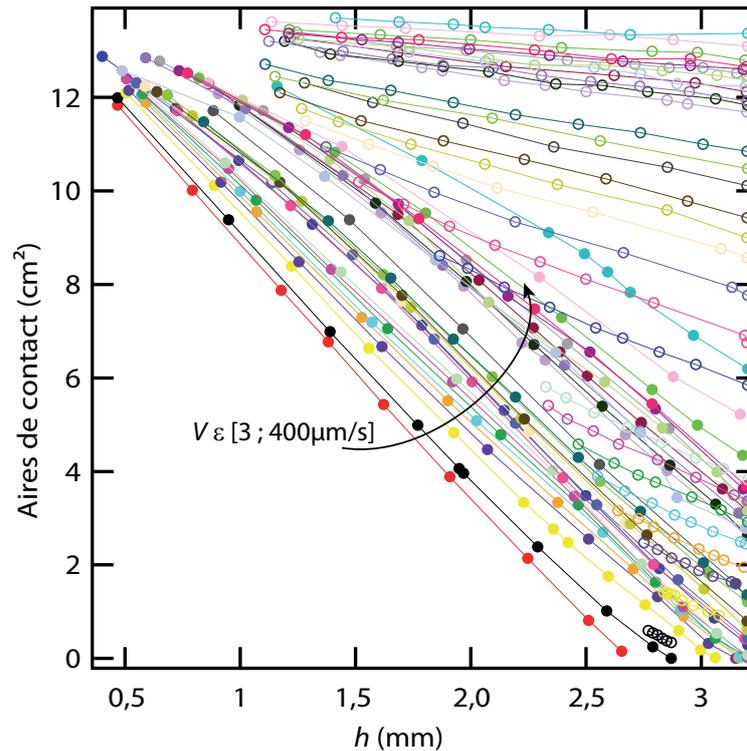


FIGURE I.5.4 – Aire de contact du pont et de la crête en fonction de h . Expériences réalisées pour des vitesses de retrait allant de 3 à $400 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (couleurs différentes) avec la surface revêtue par C et l'huile 47V5000. Les symboles pleins représentent les aires de contact du pont central et les symboles ouverts les aires de la crête.

- Il existe des effets de la vitesse de retrait sur la dynamique du pont central et sur la dynamique de la crête. Néanmoins, les effets sont beaucoup moins remarquables sur le pont que les effets de la vitesse sur la crête.

Deux principaux aspects méritent d'être étudiés : la vitesse critique d'entraînement de liquide et la dynamique de la crête, une fois qu'elle est établie. Nous nous intéressons dans un premier temps à la dynamique de la crête. Dans un second temps, nous étudierons le seuil d'entraînement en termes de hauteur critique d'apparition de la crête. Le comportement de la crête n'étant pas affecté par la cassure du pont capillaire central, il est raisonnable d'analyser le retrait de la crête en termes de démouillage visqueux.

5.1.3 Discussion

Afin de mieux comprendre la dynamique de la crête et pour vérifier qu'elle a bien une dynamique pilotée par le démouillage, il nous a semblé judicieux de tracer le rayon de la crête b en fonction du temps à partir des expériences réalisées avec l'huile 47V5000 et le revêtement C dont les aires de contact en fonction de h sont reportées sur la figure I.5.4. On obtient le graphe I.5.5. Les différentes couleurs de la droite maîtresse correspondent à des vitesses de tirage différentes. Le premier résultat important que l'on peut noter est que le rayon de la crête décroît linéairement avec le temps quelle que soit la vitesse de tirage. La pente de cette droite maîtresse correspond à la vitesse de la ligne triple à l'extrémité de la crête $V_1 = -db/dt$. La vitesse de la crête est donc indépendante de la vitesse de tirage excepté pour les vitesses de tirages faibles pour lesquelles la crête apparaît très peu de temps avant la cassure du pont. La crête n'a alors pas le temps de bien se développer et il est difficile de la séparer clairement du pont. Il a été montré précédemment par Vagharchakian *et al.* [56] que la quantité de liquide entraîné par la surface, dépend de

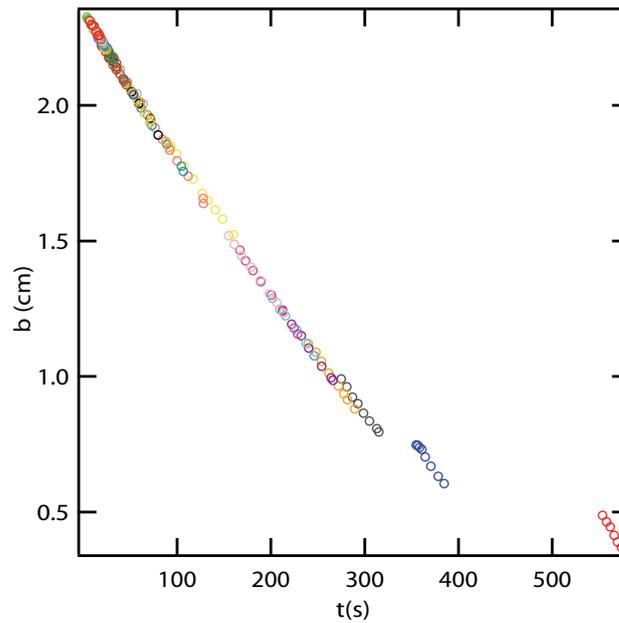


FIGURE I.5.5 – Rayon de la crêpe en fonction du temps. Expériences réalisées pour des vitesses de retrait allant de 3 à $400 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ avec le revêtement C et l'huile 47V5000.

la viscosité du liquide, du revêtement et de la vitesse de tirage. Ce point sera développé en détail dans le paragraphe 5.2.1. Le fait que la vitesse de démouillage soit elle, indépendante de la vitesse de tirage semble donc être contre intuitif. On pourrait penser que la vitesse de la crêpe dépend néanmoins du revêtement et de la viscosité du liquide. Pour tester ce point, nous avons réalisé des expériences similaires pour deux autres revêtements et deux autres viscosités. Le graphe I.5.6 représente les vitesses des crêpes extraites des expériences avec l'huile 47V5000, en fonction de la vitesse de retrait pour les trois différents revêtements A (rouge), B (bleu) et C (noir).

On retrouve bien une vitesse de la crêpe indépendante de la vitesse de tirage pour les deux autres revêtements. De plus le résultat fort que l'on peut déduire de ce graphe est que la vitesse de la crêpe est *clairement dépendante de la nature de la surface*. La vitesse de retrait de la crêpe apparaît donc comme un bon moyen pour discriminer des surfaces par ailleurs très proches, alors que les méthodes de mesure classiques des angles de contact avec des huiles silicones (goutte sessile) ne distinguent pas ces revêtements.

Si les mécanismes de rétractation de la crêpe sont bien dominés par le démouillage visqueux analogue à celui observé par C. Redon *et al.* [62] alors la vitesse de la crêpe devrait être fortement dépendante de la viscosité du liquide 5.1. Le graphe I.5.7 représente la vitesse moyenne de la rétraction de la crêpe (extraite de données similaires à celles représentées sur le graphe I.5.6) en fonction de la viscosité de l'huile silicone. On observe bien une vitesse de démouillage inversement proportionnelle à la viscosité. Afin d'être encore plus quantitatif, on peut estimer numériquement la vitesse de démouillage de la crêpe prévue par l'équation 5.1 avec $\theta_e = 55^\circ$ (environ l'angle de contact de l'huile silicone sur nos surfaces), $\eta = 5000 \text{ mP}\cdot\text{s}$ et $\gamma = 20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. On trouve $V_1 \approx 20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui est bien du même ordre de grandeur que les résultats présentés sur la figure I.5.6.

Nous pouvons conclure sur l'ensemble du retrait dynamique du pont : du fait de la courbure de la surface, une vitesse de tirage donnée n'implique pas une vitesse constante pour la ligne de contact : la vitesse de la ligne augmente quand la taille du pont capillaire diminue. Lorsque cette vitesse atteint une vitesse seuil, une transition de mouillage apparaît et un film de liquide se développe, piégé par la surface. Lorsque cette crêpe est suffisamment développée, sa dynamique devient indépendante du pont central : elle démouille la surface suivant les lois classiques du

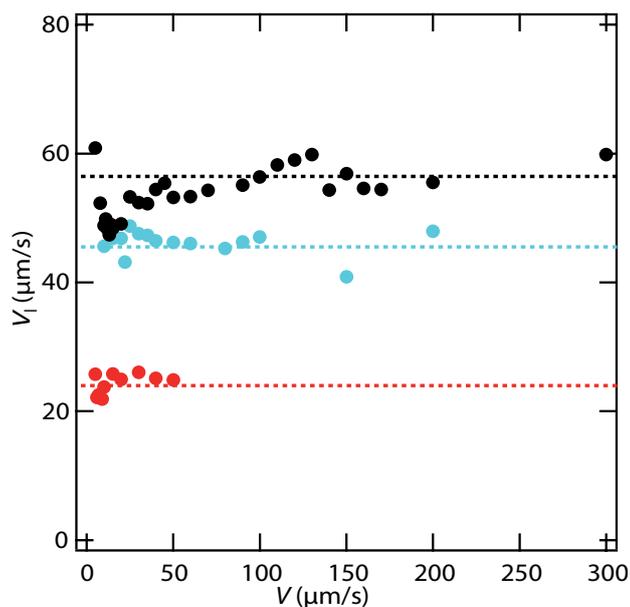


FIGURE I.5.6 – Influence du revêtement sur la vitesse de la crêpe. Expériences de tirage sur une grande plage de vitesse de tirage réalisées sur les trois différents revêtements, A (rouge), B (bleu) et C (noir) avec l'huile silicone 47V5000.

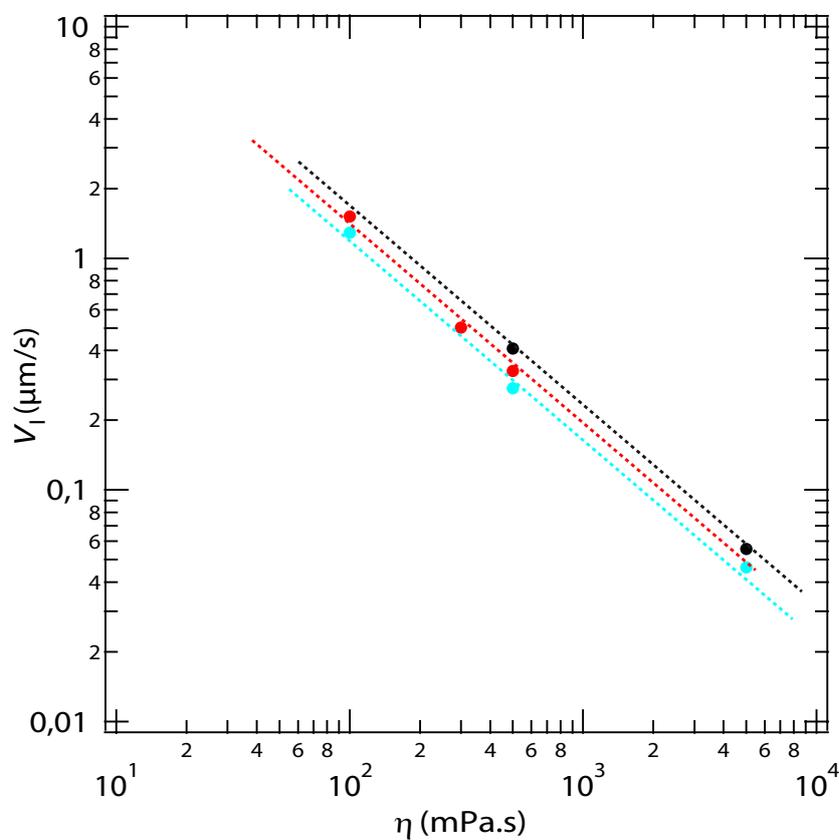


FIGURE I.5.7 – Influence de la viscosité du liquide sur la vitesse de la crêpe pour les trois surfaces A (rouge), B (bleu) et C (noir) en représentation log-log.

démouillage visqueux pour la géométrie particulière de notre système.

Par ailleurs, si on regarde maintenant l'évolution du rayon du pont central a en fonction du temps pour les différents revêtements (I.5.8), on observe clairement des différences mais pas pour tous les revêtements. La dynamique du pont central semble donc être moins sensible pour discriminer les revêtements très proches que l'on a testés ici que la dynamique de retrait de la crête. Une interprétation naïve nous conduirait à penser que l'on n'a pas d'influence du revêtement sur la dynamique du pont central car ce dernier est connecté à la crête et non au solide, dès que la crête est formée.

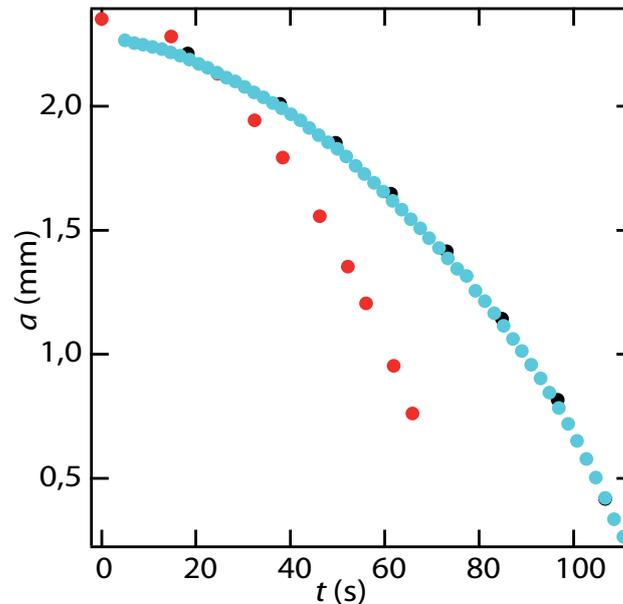


FIGURE I.5.8 – Influence du revêtement sur la dynamique du pont central pour les trois revêtements différents A (rouge), B (bleu) et C (noir). Expériences réalisées pour une vitesse de retrait de $30 \mu\text{m.s}^{-1}$ avec l'huile 47V5000.

Au contraire, la variation de la vitesse de démouillage étant proportionnelle au cube de l'angle de contact, la technique du pont capillaire en régime dynamique apparaît comme une méthode encore plus sensible à de très légères différences physico-chimiques entre différents revêtements que ne l'était le pont capillaire en régime quasi-statique et que ne le sont la plupart des méthodes classiques de caractérisation de traitements de surface qui sont en général sensibles au cosinus de l'angle de contact.

5.2 Analyse en termes de seuil d'entraînement

5.2.1 Résultats de Vagharchakian *et al.* pour de l'eau [1]

Du point de vue de l'application, la quantité de liquide entraîné et en particulier, le volume de la goutte qui reste accrochée sur le verre après cassure du pont, est un paramètre très important. Vagharchakian *et al.* ont étudié la cassure du pont capillaire et le volume de la goutte finale en fonction des propriétés de mouillage des surfaces [1]. Plus particulièrement, ils ont montré que la cassure du pont capillaire est un phénomène dynamique qui dépend de la vitesse de tirage. Ce phénomène ne peut donc plus être caractérisé par la description quasi-statique du pont capillaire présentée au chapitre 4. Ils ont mis en évidence différents modes de cassure du pont capillaire en fonction du revêtements, qui sont représentés sur la figure I.5.9. Pour des revêtements d'hystérèse d'angle de contact suffisamment grande ($\Delta\theta = 30^\circ$ et $\Delta\theta = 18^\circ$ respectivement pour A et B),

la cassure du pont capillaire se fait près de la surface libre du bain liquide (A) ou au milieu du pont (B). Par contre, pour des surfaces peu hystérétiques ($\Delta\theta = 4^\circ$ pour C), la cassure prend naissance directement sur la surface, et aucune goutte (ou une très petite) ne reste accrochée. Ils ont également observé que le temps nécessaire pour casser le pont capillaire est d'autant plus

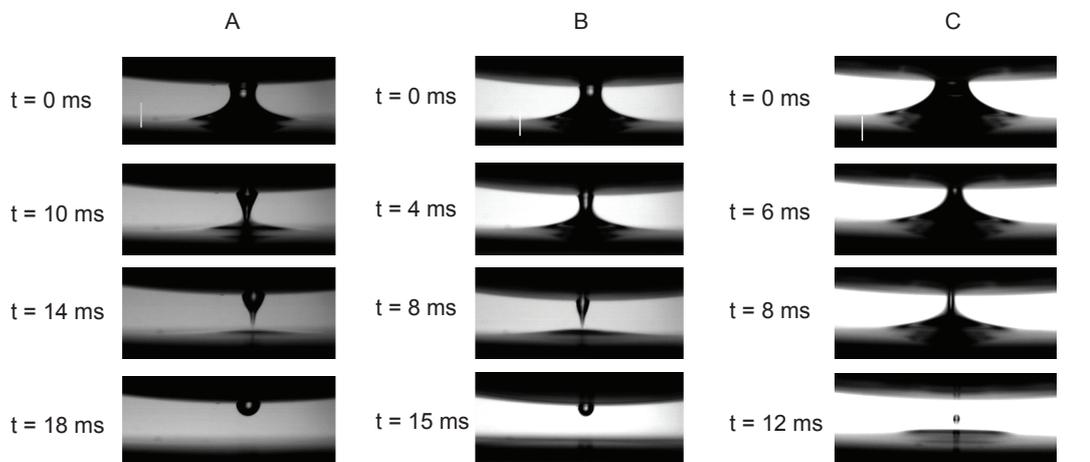


FIGURE I.5.9 – Influence du revêtement sur la cassure du pont capillaire. Pour des revêtements d’hystérèse d’angle de contact suffisamment grande ($\Delta\theta = 30^\circ$ et $\Delta\theta = 18^\circ$ respectivement pour A et B), la cassure du pont capillaire se fait près de la surface libre du bain liquide (A) ou au milieu du pont (B). Par contre, pour des surfaces peu hystérétiques ($\Delta\theta = 4^\circ$ pour C), la cassure prend naissance directement sur la surface, et aucune goutte (ou une très petite) reste accrochée [1].

grand que l’hystérèse est grande. Ceci se comprend par le fait que plus la surface est hystérétique, et plus elle peut piéger la ligne de contact. La vitesse de la ligne est donc plus faible sur des surfaces de plus grande hystérèse. Par ailleurs, ils ont montré que le volume de la goutte finale restant accrochée sur le verre dépend significativement du revêtement et légèrement de la vitesse de tirage. Plus précisément, le volume de la goutte finale est d’autant plus important que l’hystérèse de l’angle de contact est grande et que l’angle de reculée est petit ($\theta_r = 88^\circ$, $\theta_r = 91,5^\circ$ et $\theta_r = 113^\circ$, respectivement pour A, B et C), comme on peut le voir sur le graphe I.5.10. De plus, plus la vitesse de tirage est grande et plus le volume de la goutte finale est important. Enfin, ils ont également reporté que les liquides visqueux conduisent à des volumes de gouttes finales plus importants.

5.2.2 Résultats dans le cas des huiles silicones

Dans le cas des huiles silicones où un film de liquide est entraîné lors du tirage, pour étudier la quantité de liquide entraîné par le verre, il s’avère intéressant de caractériser le seuil d’entraînement. Comme nous l’avons mentionné précédemment, la transition de mouillage qui conduit à l’entraînement d’une crêpe est similaire à la transition de Landau-Levich que nous avons présentée au paragraphe 1.2.2. Pour des raisons pratiques, nous avons étudié cette transition en termes de hauteur critique d’apparition de la crêpe h_c plutôt qu’en termes de vitesse critique qui était bien plus difficile à mesurer expérimentalement dans la géométrie particulière du pont capillaire (surface sphérique). La distance h_c est difficilement mesurable à partir des images car comme nous l’avons mentionné précédemment, lors des premiers instants de formation de la crêpe, les contrastes sont flous et il n’est pas évident de déterminer exactement à quel moment la crêpe commence à se former. h_c est alors déterminée à l’aide des courbes de l’aire de contact en fonction de la hauteur du verre (fig. I.5.4). Plus précisément, on approche les parties linéaires de l’évolution de la crêpe et de l’évolution du pont par des fonctions affines. La hauteur critique d’apparition de la crêpe

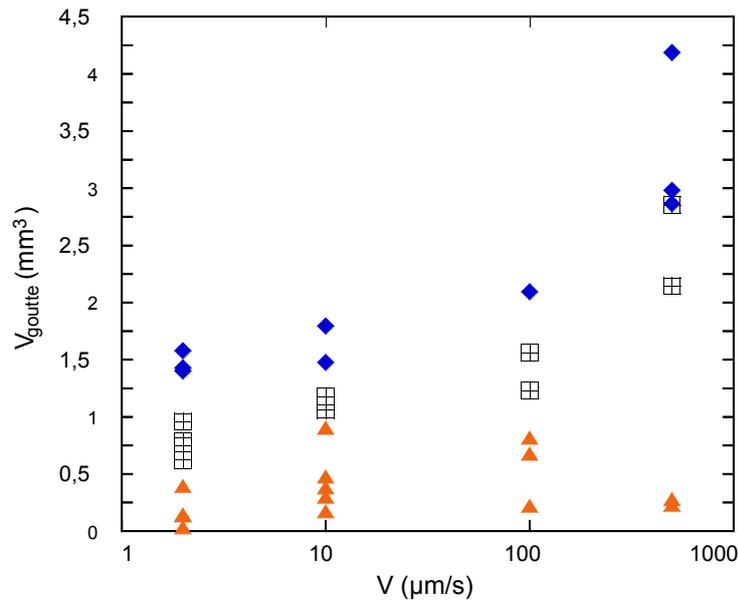


FIGURE I.5.10 – Influence du revêtement (hystérèse et angle de reculée) et de la vitesse de tirage sur le volume de la goutte restant accrochée au verre après cassure du pont [1]. Plus l'hystérèse est grande et plus la goutte finale est grande.

correspond à la hauteur pour laquelle ces deux droites se croisent.

On a alors dans un premier temps étudié l'influence de la vitesse de tirage sur la hauteur critique d'apparition de la crête, représentée sur la figure I.5.11. La première observation que l'on peut

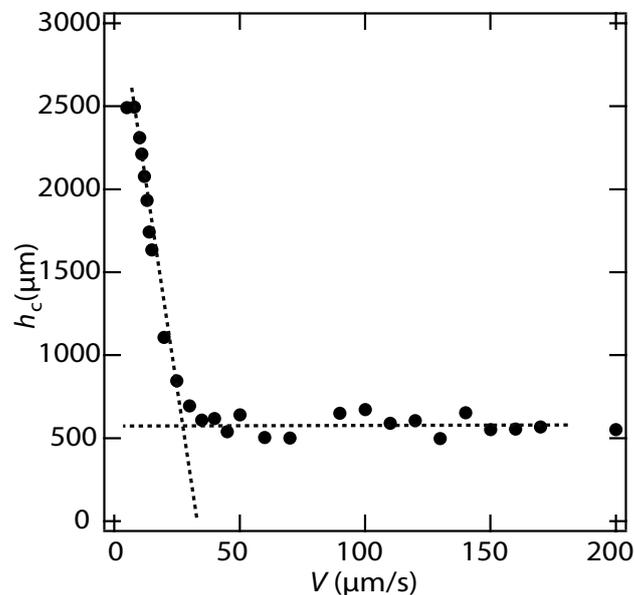


FIGURE I.5.11 – Hauteur critique d'apparition de la crête en fonction de la vitesse de tirage.

faire sur cette figure est que h_c est une fonction décroissante de la vitesse de tirage. C'est-à-dire que plus la vitesse de tirage est importante, et plus la crête apparaît tôt. De plus, on observe deux régimes suivant la vitesse de tirage : pour une vitesse inférieure à une vitesse de tirage critique V_{seuil} (qui est probablement liée à la vitesse d'apparition de la crête V_c), la hauteur d'apparition de la crête décroît linéairement avec la vitesse de tirage, et au-delà de V_{seuil} , la crête apparaît toujours pour la même distance critique.

Dans un second temps, nous avons regardé l'influence de la viscosité et du revêtement sur h_c qui sont représentées sur la figure I.5.12, en termes de hauteur critique fonction de la vitesse de tirage respectivement pour différentes viscosités (a) et différents revêtements (b). On remarque que

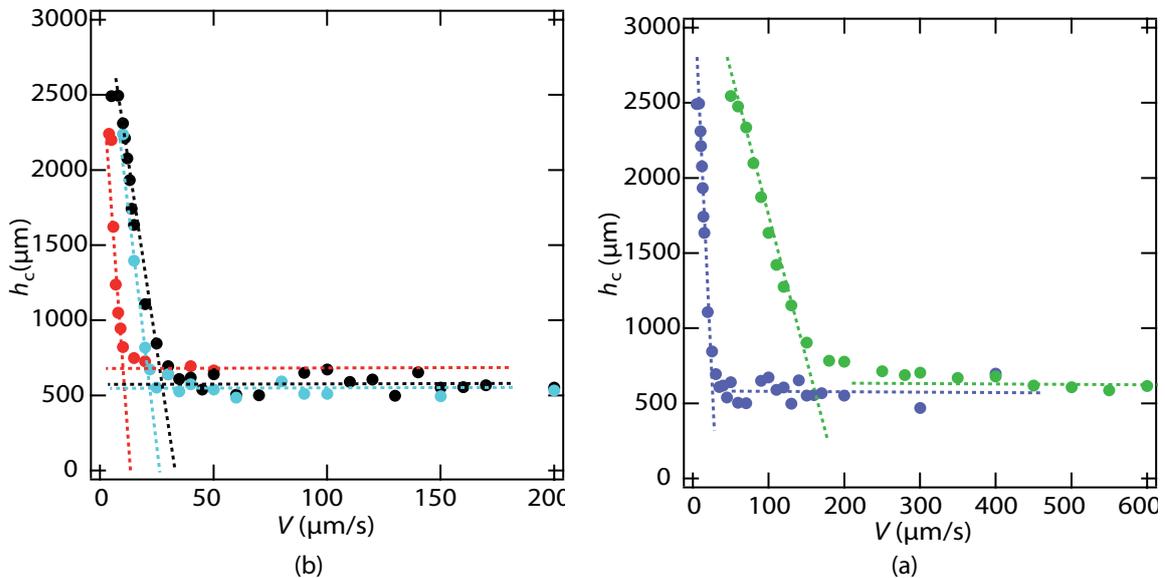


FIGURE I.5.12 – Hauteur critique d'apparition de la crêpe en fonction de la vitesse de tirage pour (a) les huiles silicone 47V500 (vert) et 47V5000 (violet) et pour (b) les trois revêtements A (rouge), B (bleu) et C (noir).

dans le régime linéaire, la hauteur critique d'apparition de crêpe dépend très légèrement du verre (b) et beaucoup de la viscosité de l'huile (a). Enfin, on remarque également que dans le régime de saturation, h_c semble être indépendante de la viscosité et du revêtement.

Pour aller plus loin dans la compréhension de ces résultats, il faudrait avoir accès directement à la vitesse critique d'entraînement de la crêpe. Cette dernière étant difficile à déterminer pour les verres sphériques, nous avons réalisé quelques expériences préliminaires sur des verres plans pour pouvoir mesurer directement la vitesse de la ligne de contact à partir des images expérimentales. Les surfaces sont des disques d'épaisseur $e = 1,45$ mm et de diamètre $d = 64$ mm. Avec la technique du pont capillaire, nous avons réalisé des expériences de tirage vertical de ces verres plans, hors d'huile silicone de différentes viscosités η . Comme pour les verres sphériques, lorsque la vitesse de tirage V_t est suffisamment grande, un film de liquide est entraîné comme on peut le voir sur la figure I.5.13. On peut alors mesurer la hauteur de la ligne de contact h_l en fonction du temps, au cours d'un tirage simple. La figure I.5.14 représente cette hauteur h_l ainsi que la hauteur du verre h_v par rapport au bain en fonction du temps. L'origine des hauteurs est choisie pour le contact avant tirage (verre plongé dans le bain de liquide). Deux remarques principales peuvent être faites :

- Premièrement, on voit que lorsque l'on tire le verre ($V_t > 0$), le film est entraîné par le verre, et la hauteur de la ligne de contact augmente linéairement avec le temps (vitesse positive). Par contre, lorsque l'on arrête le tirage ($V_t = 0$), le film se retire du verre, et la hauteur de la ligne de contact décroît avec le temps (vitesse négative).
- Deuxièmement, lors de la phase d'entraînement, la vitesse de la ligne de contact est inférieure à la vitesse de tirage (pente de la partie linéaire noire plus faible que celle de la droite verte). Ceci indique que l'entraînement du film est freiné par un mécanisme supplémentaire qui tend à faire également démouiller le film pendant le tirage.

Nous avons commencé par caractériser la vitesse de la ligne lorsque le mouvement du verre est stoppé, que l'on note V_d . À partir de la droite décroissante de h_l en fonction du temps, observée pour h_v constante (c'est-à-dire pour $V_t = 0$) sur le graphe I.5.14, on peut extraire V_d , qui correspond

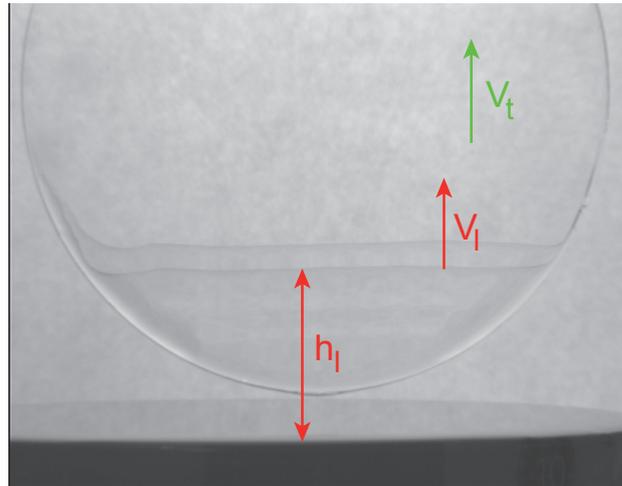


FIGURE I.5.13 – Image d'un verre plan tiré avec la technique du pont capillaire, hors d'un bain d'huile silicone à vitesse de tirage suffisamment grande pour qu'un film de liquide soit entraîné par le verre $V_t > V_t^*$. La hauteur de la ligne de contact h_l et la hauteur du verre sont définies dans le référentiel du bain liquide.

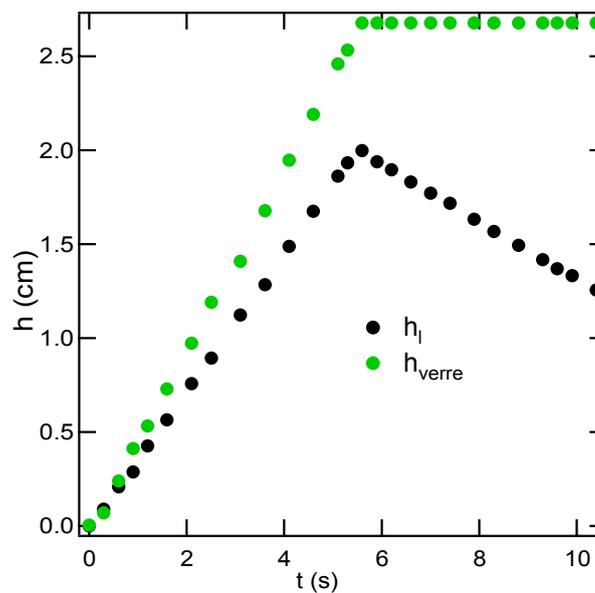


FIGURE I.5.14 – Hauteur de la ligne de contact (noir) et hauteur du verre (vert) en fonction du temps.

à la pente de cette droite. D'après les graphes I.5.15 et I.5.16, représentant respectivement V_d en fonction de la vitesse de tirage et V_d en fonction de l'inverse de la viscosité de l'huile η , on remarque que V_d est indépendante de V_t et qu'elle est proportionnelle à l'inverse de la viscosité. Ceci indique que le retrait du liquide lorsque le mouvement du verre est arrêté, semble être piloté par le démouillage visqueux du film. On pourrait naïvement alors supposer que la vitesse de la

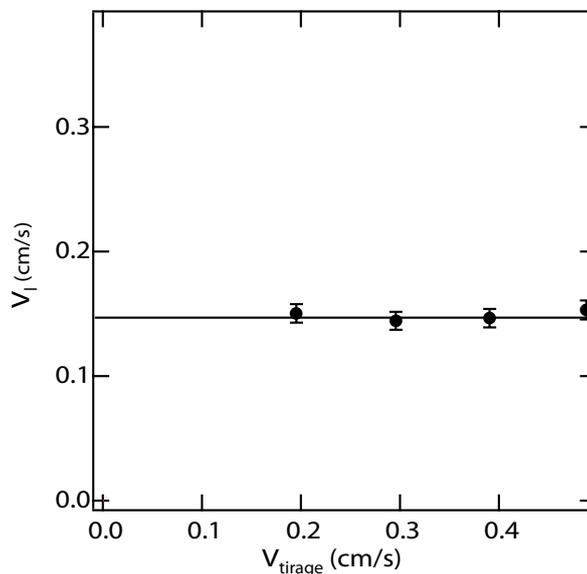


FIGURE I.5.15 – Vitesse de la ligne de contact quand le tirage du verre est arrêté V_d en fonction de la vitesse de tirage V_t .

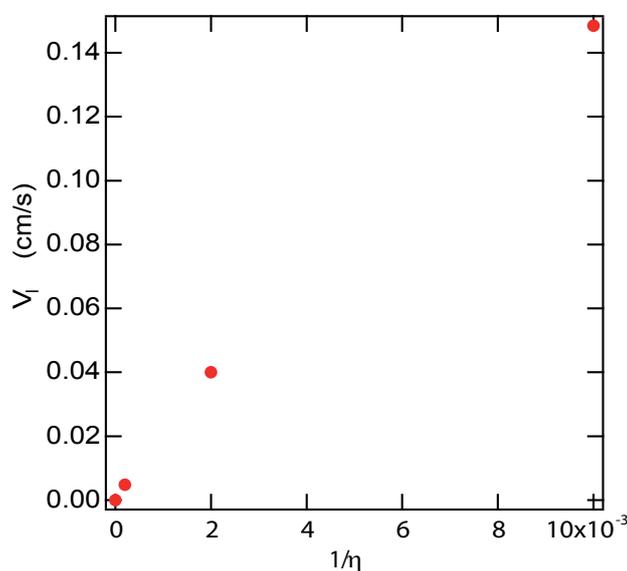


FIGURE I.5.16 – Vitesse de la ligne de contact quand le tirage du verre est arrêté V_d en fonction de l'inverse de la viscosité de l'huile silicone utilisée.

ligne au cours de la phase de tirage est égale à la vitesse de tirage à laquelle on a retranché cette vitesse de démouillage. Cependant, le graphe I.5.14 nous indique que ce n'est pas exact. Pour caractériser la vitesse de la ligne de contact pendant la phase d'entraînement, nous avons regardé sa dépendance avec la vitesse de tirage (fig. I.5.17). La vitesse de la ligne pendant le tirage croît linéairement avec la vitesse de tirage tel que :

$$V_l = aV_t + b \quad (5.6)$$

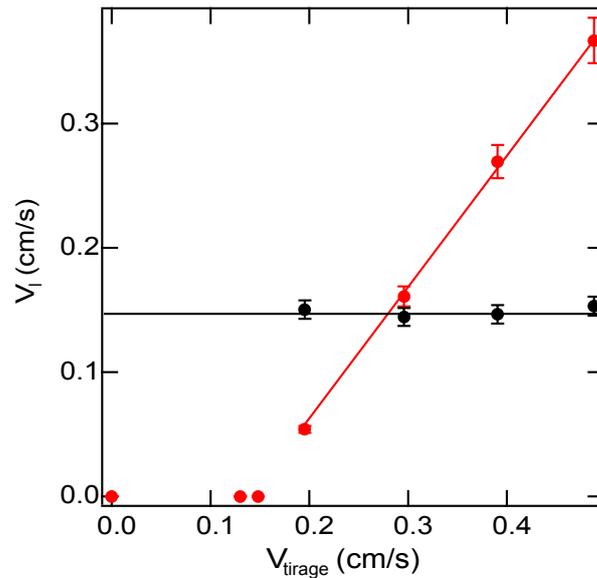


FIGURE I.5.17 – Vitesse de la ligne de contact au cours du tirage du verre en fonction de la vitesse de tirage.

Comme la vitesse de la ligne est égale à la vitesse de démouillage V_d quand $V_t = 0$, on obtient $b = V_d$. On détermine a en faisant la régression linéaire de la droite $V_l = aV_t + V_d$. On peut alors définir la vitesse de tirage seuil V_t^* à partir de laquelle un film est entraîné, comme étant la vitesse de tirage pour laquelle la vitesse de la ligne de contact telle que nous l'avons définie est nulle, ce qui implique que $V_t^* = -V_d/a$. Sur le graphe I.5.18, on montre que comme la vitesse de démouillage V_d , la vitesse seuil de tirage à partir de laquelle un film est entraîné est proportionnelle à l'inverse de la viscosité mais qu'elle est légèrement plus faible que V_d . Par ailleurs, ceci est d'autant plus vrai que la viscosité du liquide est faible. Ce résultat a également été obtenu sur un autre verre.

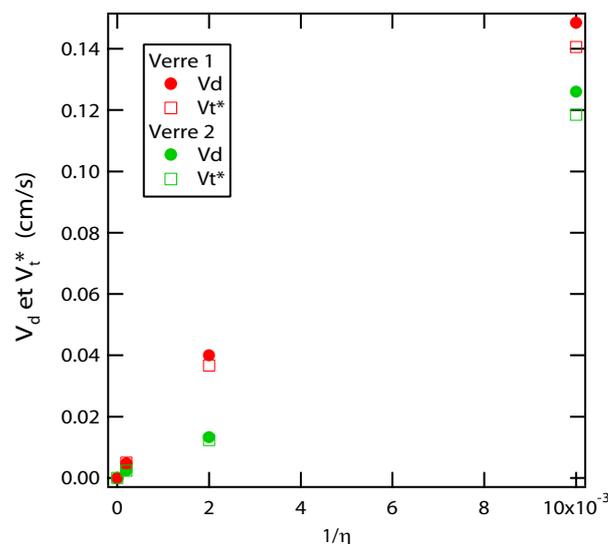


FIGURE I.5.18 – Vitesse de démouillage V_d (ronds pleins) et vitesse de tirage critique V_t^* (carrés ouverts) en fonction de l'inverse de la viscosité de l'huile silicone utilisée pour deux verres différents (rouge et vert).

Finalement, les expériences de tirage de verres plans avec la technique du pont capillaire permettent de mesurer aisément la vitesse de la ligne de contact. Ceci offre donc une voie intéressante

pour caractériser la vitesse seuil d'entraînement de la crêpe sur des verres sphériques en utilisant les mesures sur des verres plans de même nature chimique couplées à une modélisation de la géométrie particulière des verres sphériques. Il serait alors intéressant du point de vue de l'application, de corréler ce seuil d'entraînement à la quantité de liquide restant *in fine* sur le verre.

Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie la technique du pont capillaire. Cette technique de caractérisation de surface faiblement adhésives (faible hystérèse), permet d'accéder à la fois aux propriétés de mouillage statique et aux propriétés de mouillage dynamique. Le test consiste à former un pont capillaire entre un bain de liquide horizontal et la surface à caractériser, puis à éloigner ou à avancer la surface solide (verre) du bain liquide à vitesse donnée.

1. À faible vitesse de déplacement du verre, la forme du pont capillaire est indépendante de la vitesse du verre. Ce régime quasi-statique permet de mesurer les angles de contact d'avancée et de reculée. En effet, lorsque l'on met le verre en contact avec le liquide partiellement mouillant, une aire de contact finie se forme sur le verre. De plus, pour que la ligne de contact puisse glisser sur la paroi solide elle doit former l'angle de contact d'avancée lors de l'enfoncement de la surface dans le bain, et l'angle de contact de reculée lors du tirage du solide hors du bain. Dès lors, l'aire de contact diminue (augmente) linéairement avec la hauteur de la surface solide au cours d'un essai de tirage (enfoncement), et la position absolue de cette droite est fixée par la valeur de l'angle de contact de reculée (avancée). À partir de la résolution numérique de l'équation de Laplace dans la géométrie du pont capillaire, on peut déterminer quantitativement la forme du pont capillaire (et donc l'aire de contact) pour chaque hauteur du solide pour un liquide et un angle de contact donné. On obtient alors une relation entre l'aire de contact initiale ($h = 0$) et l'angle de contact. Ainsi, à partir de cette résolution numérique et des mesures expérimentales des aires de contact initiales (pour l'enfoncement et le tirage), on peut déterminer les angles de contact (d'avancée et de reculée) avec une très grande précision (de l'ordre de $0,1^\circ$). Par ailleurs, l'aire de contact initiale est relativement grande (le liquide mouille une bonne partie de la surface) ce qui confère à la technique du pont capillaire un avantage considérable par rapport aux techniques classiques de mesure d'angles de contact. En effet, la technique de pont capillaire donne une mesure d'angles de contact moyennée sur l'ensemble de la périphérie du contact contrairement aux techniques classiques dont les mesures sont localisées sur une très petite zone de la surface. Ainsi, les inhomogénéités de surface qui sont difficiles à détecter avec ces mesures locales induisent un écart à la droite $A(h)$ dans la technique du pont capillaire.

Enfin, les angles de contact obtenus avec la méthode du pont capillaire pour des liquides peu volatils sont quantitativement compatibles (mais plus précises) avec les mesures faites sur ces mêmes liquides, avec la méthode de la goutte posée. Pour les liquides volatils, nous avons montré qu'il est nécessaire de prendre en compte l'évaporation du liquide dans l'analyse numérique pour conserver une bonne précision sur la détermination de la valeur des angles de contact d'avancée et de reculée.

2. À plus grande vitesse de déplacement du verre, cette technique permet également d'accéder aux propriétés de mouillage dynamique. En effet, nous avons montré dans le cas de liquides visqueux, que lorsque la vitesse de tirage de la surface solide est suffisamment grande, la forme du pont capillaire dévie de sa forme quasi-statique et une transition de mouillage similaire à la transition de Landau-Levich est observée. Cette transition est caractérisée par l'entraînement

d'un film de liquide qui se dépose sur la surface solide lors du tirage. Cette crêpe coexiste avec le pont capillaire central et a une dynamique très différente et indépendante de celle du pont capillaire central. Nous avons analysé en détails la vitesse de rétractation de cette crêpe, et nous avons montré qu'elle se comporte comme celle du démouillage d'un film visqueux. Cette analyse nous a permis de mettre en évidence comment la crêpe est très sensible à de très petits changements des propriétés de surfaces. En outre, la quantité de liquide restant accrochée sur la surface solide après cassure du pont, qui est bien plus importante que celle de la goutte finale dans le régime quasi-statique, dépend de la viscosité et des propriétés de mouillage des surfaces. Par ailleurs, les expériences réalisées sur des verres plans permettent d'accéder plus facilement à la vitesse de la ligne de contact au cours du tirage qui peut être comparée à la vitesse seuil à partir de laquelle est entraîné un film de liquide. En couplant les résultats sur des verres plans à une modélisation particulière liée à la géométrie sphérique des surfaces courbes, on pourrait étudier les paramètres qui contrôlent l'entraînement de la crêpe sur les verres sphériques, résultats importants du point de vue de l'application.

Enfin, des expériences réalisées sur des surfaces dont les propriétés moléculaires (rugosité chimiques et physiques) seraient bien contrôlées, permettraient de comprendre ce qui fixe l'hystérèse de l'angle de contact au niveau moléculaire ou encore les mécanismes qui permettent ou non le piégeage de la ligne de contact et pour quelle vitesse. Ainsi, la méthode du pont capillaire s'avère un outil de choix pour étudier les mécanismes de la friction d'un liquide sur un solide, dont nous avons montré la grande sensibilité aux paramètres moléculaires de la surface solide.

Deuxième partie

Friction moléculaire aux interfaces polymères souples

Introduction

Les polymères sont aujourd'hui très largement utilisés dans l'industrie : plastiques, caoutchoucs, pneumatiques, composites, adhésifs, *etc.* La caractérisation de l'adhésion et de la friction aux interfaces polymères s'avère donc particulièrement intéressante.

La caractérisation des mécanismes moléculaires de la friction à une interface entre un liquide polymère (fondu) et une surface solide sur laquelle sont attachées des chaînes de polymère de même nature chimique que le fondu a été étudiée par de nombreux auteurs [63, 64, 65, 66, 67]. Grâce au développement d'une technique de vélocimétrie en champ proche par Migler *et al.* [68], qui permet de mesurer directement la vitesse locale du liquide près de la paroi solide, les différentes expériences ont mis en évidence l'existence d'une vitesse de glissement du fluide à la paroi. Elles ont aussi montré que différents régimes de friction apparaissent quand le taux de cisaillement augmente et plus particulièrement qu'il existe une transition d'un régime de faibles glissements vers un régime de forts glissements. Cette transition a été expliquée par le changement de conformation adoptée par les chaînes greffées qui passent d'un état repliées à un état étirées sous l'effet du cisaillement. La friction entre les chaînes de surface et les chaînes de volume a pour effet d'étirer les chaînes de surfaces, qui ainsi se désenchevêtrent, et forment une couche lubrifiante de faible friction. Pour des chaînes attachées à la surface par uniquement une extrémité, et à des densités de greffage suffisamment faibles, lorsque l'interdigitation des chaînes de surface et de volume est grande, et que les chaînes de surface agissent indépendamment les unes des autres vis à vis de la friction, ces expériences sont quantitativement bien décrites par les modèles théoriques d'extraction et d'étirement des chaînes, proposés par de Gennes *et al.* [69, 70, 71, 72].

Un autre type d'interfaces polymères est souvent rencontré dans les applications : l'interface entre une matrice caoutchoutique (élastomère) et une surface solide sur laquelle sont attachées des chaînes de polymères. Un bon exemple de ce type d'interfaces est le renforcement d'un pneumatique par l'incorporation de particules solides de noir de carbone dans la matrice caoutchoutique. Intuitivement, on comprend bien que dans le cas de cette interface, les enchevêtrements entre les chaînes jouent également un rôle majeur dans la transmission des contraintes mécaniques. Casoli *et al.* [73] ont été les premiers à observer la friction à ce type d'interface. Bureau *et al.* [7] ont développé une technique de mesure directe des forces de friction à ce type d'interfaces. Il s'agit d'une expérience fondée sur un contact JKR entre une lentille élastomère et une surface solide sur laquelle sont greffées des chaînes de polymère, qui est déplacée tangentiellement au contact. Ces expériences ont mis en évidence deux régimes de friction en termes de densité de greffage. À faibles densités de greffage, la force augmente linéairement avec la densité de greffage, ce qui indique que les chaînes contribuent individuellement à la friction. Dans ce régime, il a donc été possible d'extraire une force par chaîne et de la comparer directement avec les prédictions théoriques [6]. Ainsi, les expériences ont montré que dans ce régime des chaînes indépendantes, la friction est dominée par l'extraction des chaînes de surface hors de l'élastomère. À fortes densités de greffage, la force de friction devient indépendante de la densité de greffage ce qui implique que les chaînes répondent de manière collective à la sollicitation. Elles sont enchevêtrées entre elles et forment ainsi une couche de polymère confinée entre la lentille élastomère et la surface. On s'attend donc à ce que la friction

soit dans ce cas plutôt dominée par le cisaillement de cette couche confinée.

L'étude détaillée du régime de fortes densités de greffage sur le même système expérimental que celui examiné par Bureau *et al.* constitue l'objet de cette partie. Plus précisément, nous présentons ici, une étude expérimentale systématique de la friction à l'interface lentille élastomère en polydiméthylsiloxane (PDMS) et des couches denses de chaînes de PDMS ancrées en surface, en fonction de la masse molaire des chaînes ancrées et de la voie d'ancrage (greffage ou adsorption). Cette partie est divisée en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous rappelons brièvement les principales notions sur les polymères nécessaires à la compréhension de la suite, puis nous présentons l'état de l'art des expériences et modèles développés jusqu'à aujourd'hui, pour décrire les interfaces polymères et plus particulièrement la friction moléculaire à ces interfaces. Le deuxième chapitre détaille le système expérimental que nous avons utilisé et plus précisément, la fabrication des échantillons (synthèses des produits, méthode d'ancrage et fabrication des élastomères), et les différentes techniques de caractérisation de ces derniers (Ellipsométrie, RMN, GPC). Dans le troisième chapitre, nous présentons l'étude expérimentale de la friction aux interfaces élastomère/chaînes ancrées en surface. Enfin, dans le dernier chapitre nous présentons les résultats préliminaires prometteurs de mesure de diffusion de surface par une technique de recouvrement de fluorescence après photolyse, fondée sur le même principe que la technique de vélocimétrie en champ proche, développée par Pit *et al.* pour mesurer les vitesses de glissement près de la paroi [74].

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1 Généralités sur les polymères

1.1.1 Quelques définitions

Dès le début du XX^{ème} siècle, les chimistes remarquent que certains composés «moléculaires» de même formule brute ont des propriétés très différentes. Par exemple, l'isoprène est un liquide volatil alors que le caoutchouc, formé du même motif chimique C_5H_8 , est un solide mou dans certains solvants dans lesquels il gonfle sans se solubiliser ou encore, une suspension colloïdale dans d'autres solvants. En 1925, Staudinger propose qu'il s'agisse de molécules géantes formées de la répétition d'un même motif chimique un grand nombre de fois qui sont liés entre eux par des liaisons covalentes. On parle de macromolécules. À cette époque, c'est une hérésie car on pensait jusque là qu'il n'existait que des petites molécules. Le motif est appelé monomère et le nombre de monomères formant la molécule est appelé indice de polymérisation. Lorsque la macromolécule est composée de la répétition d'un seul monomère, on parle d'homopolymère, quand elle est formée par différents monomères, on parle de copolymère.

Lorsque la molécule est linéaire, c'est-à-dire qu'elle ne porte pas de ramification dans sa structure chimique, on l'appelle chaîne de polymère. Dans la suite de cette thèse, on notera N , l'indice de polymérisation (nombre de monomères de la chaîne) que l'on appellera aussi longueur de la chaîne et on notera M , sa masse molaire. La longueur d'une chaîne est directement liée à sa masse molaire par la relation suivante :

$$M = mN \quad (1.1)$$

où m est la masse molaire du monomère. En pratique, un échantillon de polymère est un mélange d'un grand nombre de macromolécules de tailles différentes. On parle de polymolécularité. Pour bien caractériser l'échantillon, il faut donc connaître la taille moyenne des chaînes mais aussi la largeur de cette distribution. La masse molaire de l'échantillon est donc une masse molaire moyenne. On approche cette moyenne de deux manières différentes. La première est d'établir la masse molaire moyenne sur le nombre total de chaînes de l'échantillon. On définit alors la masse molaire en nombre, M_n , comme étant :

$$M_n = \frac{\int n(M)M dM}{\int n(M) dM} \quad (1.2)$$

avec $n(M)dM$, la probabilité qu'une macromolécule de l'échantillon ait une masse molaire entre M et $M + dM$. La deuxième manière de définir la masse molaire moyenne est de l'établir sur une moyenne pondérée en masse. Elle est alors appelée masse molaire en poids, notée M_w , et est définie comme :

$$M_w = \frac{\int n(M)M^2 dM}{\int n(M)M dM} \quad (1.3)$$

Enfin, en pratique on estime la largeur de la distribution par le rapport $I_p = \frac{M_w}{M_n}$. I_p est appelé indice de polymolécularité. L'indice de polymolécularité est toujours supérieur à 1, le minimum correspondant à un échantillon parfaitement monodisperse, où toutes les chaînes sont de même longueur. L'indice augmente ensuite avec la polymolécularité des échantillons suivant le mode de synthèse. Pour les polymères synthétisés ou fractionnés au laboratoire, il est relativement petit, entre 1,05 et 1,15. Pour les échantillons industriels, il est plutôt de l'ordre de 2 ou plus.

1.1.2 Statistique d'une chaîne unique

Notion de flexibilité

On a vu qu'une chaîne de polymère est composée de la répétition d'un même motif chimique un grand nombre de fois. Les monomères sont accrochés les uns aux autres par des liaisons covalentes, et la position d'un monomère dépend fortement de la position de ses proches voisins à cause des interactions stériques. Ainsi, une chaîne de polymère peut adopter un grand nombre de conformations différentes en fonction de l'énergie interne des molécules. Suivant la hauteur des barrières d'énergie potentielle U_B devant $k_B T$, la chaîne pourra ou ne pourra pas explorer toutes les conformations possibles. Si $U_B > k_B T$, la chaîne est rigide et si au contraire $U_B < k_B T$, la chaîne est flexible. Par ailleurs, si on regarde la chaîne à une échelle comparable à la taille d'un monomère, ces interactions sont importantes puisqu'elles fixent la conformation locale. Par contre, si on regarde la chaîne à une échelle grande devant la taille du monomère, le désordre introduit par la flexibilité de la chaîne devient dominant. Le comportement moyen est alors dominé par l'entropie associée à ce désordre et il est indépendant des interactions locales. À cette échelle, la chaîne de polymère peut être décrite par l'étude statistique des conformations indépendamment de la nature chimique du monomère considéré [2].

Chaîne idéale

La chaîne idéale correspond à une chaîne dont l'orientation des N liaisons covalentes (segments) de longueur a entre les monomères serait parfaitement libre : pas de contraintes angulaires entre les segments et possibilité de recouvrement de deux monomères. On dit que la chaîne est infiniment flexible. La représentation la plus simple de la conformation statistique de cette chaîne est la marche aléatoire à trois dimensions de N pas constants, de longueur a (fig.II.1.1), si N est suffisamment grand.

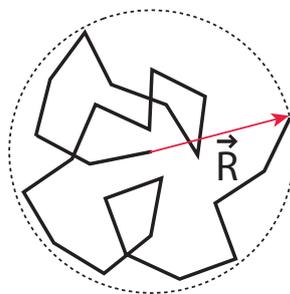


FIGURE II.1.1 – Définition du rayon bout-à-bout de la chaîne

Pour caractériser la chaîne de polymère, on utilise la distance entre ses deux extrémités \vec{R} , appelée rayon bout-à-bout qui est représentée sur la figure II.1.1. Comme la chaîne idéale est isotrope la moyenne de \vec{R} est nulle et la longueur caractéristique pertinente est donc la distance

quadratique moyenne entre les deux extrémités R_0 qui vaut :

$$R_0 = \langle R^2 \rangle^{1/2} = aN^{1/2} \quad (1.4)$$

On remarque que $R_0 = aN^{1/2} \ll Na$, où Na est la longueur de la chaîne parfaitement étirée. La chaîne idéale est donc très repliée sur elle-même et adopte une conformation de pelote statistique, dont R_0 est la dimension typique moyenne.

Par ailleurs, en associant la chaîne idéale à une marche aléatoire [27], on peut écrire que la probabilité $p(N, R)$ de trouver les deux extrémités distantes de R suit en première approximation une loi Gaussienne telle que :

$$p(N, R)dR = \left(\frac{3}{2\pi R_0^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-3R^2}{2R_0^2} \right) 4\pi R^2 dR \quad (1.5)$$

Entropie d'une chaîne. La chaîne idéale peut donc adopter un grand nombre de conformations auxquelles on associe une entropie. L'entropie d'une chaîne est définie par le produit de la constante de Boltzmann k_B et du logarithme du nombre de conformations possibles pour la chaîne $\Gamma_N(\vec{R})$ correspondant à un vecteur bout-à-bout \vec{R} . En combinant la définition de l'entropie à la relation $P(N, \vec{R}) = \frac{\Gamma_N(\vec{R})}{\sum_{\vec{R}} \Gamma_N(\vec{R})}$, l'entropie de la chaîne pour une élongation R donnée s'écrit :

$$S(\vec{R}) = S(0) - \frac{3}{2} k_B \frac{R^2}{R_0^2} \quad (1.6)$$

Energie libre. L'énergie libre de la chaîne s'écrit alors :

$$F(R) = U - TS = F(0) + \frac{3}{2} k_B T \frac{R^2}{R_0^2} \quad (1.7)$$

La chaîne se comporte donc comme un ressort de raideur $K = \frac{3k_B T}{Na^2}$, déformé d'une distance R . L'origine de la tension n'est pas due à un changement de l'énergie interne mais à un changement d'entropie. En fait, lorsque l'on étire une chaîne de polymère, on diminue le nombre de conformations qu'elle peut adopter et donc son entropie. La chaîne développe alors une force de rappel élastique pour retrouver un état de plus haute entropie (où elle peut adopter plus de conformations).

Chaîne réelle

Effet de raideur et chaîne équivalente de Kuhn. Pour la chaîne réelle, il existe des corrélations entre deux monomères voisins de la chaîne. Si on considère un monomère i , la position du monomère suivant $i + 1$ sur la séquence chimique est très liée à celle du monomère i . Cette corrélation se perd à mesure que l'on s'éloigne du monomère i . Après un certain nombre de monomères sur la séquence chimique, noté p , on peut de nouveau considérer que la position du monomère $i + p$ est indépendant de celle de i . Ainsi, une chaîne réelle peut toujours être assimilée à une chaîne idéale de N_k segments de longueur b_k (p dans l'exemple considéré), appelée longueur de Kuhn, comportant plusieurs monomères (fig. II.1.2) telle que :

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = b_k N_k^{1/2} \quad (1.8)$$

Comme la description des conformations de chaînes est fondée sur des lois d'échelle, dans la suite du manuscrit nous omettrons les préfacteurs et nous assimilerons N_k et b_k respectivement à l'indice de polymérisation N et à la taille du monomère a .

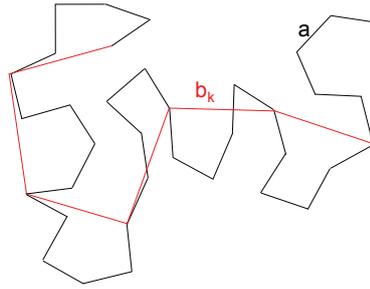


FIGURE II.1.2 – Chaîne équivalente de Kuhn

Notion de volume exclu. Les interactions entre monomères proches voisins ne sont pas les seules interactions que peuvent rencontrer les monomères. En effet, lors d'un repliement de la chaîne (fréquent quand la chaîne adopte une conformation de pelote statistique), deux monomères éloignés sur la séquence chimique peuvent se retrouver proches voisins. Or, ils ne peuvent pas physiquement occuper la même position dans l'espace à cause de l'impossibilité de recouvrement des orbitales électroniques. C'est la notion de volume exclu. À courtes distances, les interactions monomère-monomère sont donc répulsives. Quand les monomères sont suffisamment éloignés les uns des autres, ces interactions disparaissent. Mais à distance intermédiaire, il n'est pas évident de définir le signe de l'interaction. Si on regarde par exemple une chaîne en bon solvant, pour avoir une conformation où deux monomères éloignés sur la séquence chimique sont proches voisins, il faut supprimer 2 interactions monomère-solvant pour fabriquer 1 interaction monomère-monomère. Le bilan énergétique est alors du type $W_{mm} + W_{ss} - 2W_{sm}$. Pour des interactions de type Van der Waals, W_{ij} est proportionnel aux polarisabilités des molécules : $W_{ij} \propto -\alpha_i\alpha_j$. Le bilan énergétique est alors proportionnel à $-(\alpha_m^2 - \alpha_s^2)$. On gagne de l'énergie en rapprochant des molécules de même espèce : les interactions de Van der Waals favorisent la ségrégation. Cependant, à suffisamment haute température, l'entropie de mélange l'emporte. Les chaînes gagnent alors de l'énergie en se mélangeant aux molécules de solvant. Dans ce cas, les interactions de Van der Waals (à moyenne portée) deviennent négligeables et il ne reste plus que des répulsions monomère/monomère. On appelle bon solvant un solvant dans lequel la contribution à l'énergie libre des interactions de paires monomère/monomère est dominée par l'entropie, et est caractérisée par une répulsion vkT (avec v , le paramètre de volume exclu qui est alors positif).

Description d'une chaîne unique mélangée à un solvant. On considère une chaîne de rayon R . Elle occupe un volume R^d , où d est la dimension de l'espace. La densité volumique des monomères s'ils occupaient uniformément ce volume est alors $\phi = \frac{N}{R^d}$. $1/2\phi^2$ représente la probabilité que deux monomères soient premiers voisins. L'énergie moyenne d'interaction de la chaîne peut alors s'écrire sous la forme :

$$F = kT \int_{\text{volume de la chaîne}} \frac{1}{2} v \phi^2 d\Omega \quad (1.9)$$

où v est le paramètre de volume exclu qui mesure la force des interactions répulsives entre les monomères. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, v est positif à haute température car les chaînes gagnent en entropie en se mélangeant au solvant, et il est négatif à faible température, où les interactions sont attractives. On parle alors respectivement de bon solvant, dans lequel les chaînes sont gonflées et de mauvais solvant dans lequel les chaînes sont contractées. Pour chaque couple polymère-solvant, il existe une température, appelée température θ , pour laquelle, les interactions de volume exclu disparaissent ($v = 0$) et la chaîne adopte sa conformation de chaîne idéale. Flory [2] a décrit le comportement moyen d'une chaîne unique en bon solvant par une approche en champ moyen que nous exposons maintenant. L'énergie élastique de la chaîne

limite le gonflement dû aux interactions de volume exclu. L'énergie libre de la chaîne déformée est alors la somme de ces deux contributions :

$$\frac{F}{kT} = \frac{1}{2} \nu \frac{N}{R^d} + \frac{d}{2} \frac{R^2}{R_0^2} \quad (1.10)$$

La conformation d'équilibre de la chaîne est obtenue en minimisant l'énergie 1.10 :

$$R \simeq aN^\nu \quad (1.11)$$

avec $\nu = \frac{3}{d+2}$. Soit pour $d = 3$, bon solvant : $R \simeq aN^{3/5}$. Cet exposant a été retrouvé en dépassant l'approche de champ moyen et en modélisant la chaîne en bon solvant par une marche aléatoire « auto-évitante », par l'approche des lois d'échelle et du groupe de renormalisation [27].

1.1.3 Chaînes en solution

Solutions diluées

Dans le régime de solution diluée, les chaînes sont isolées et indépendantes les unes des autres. Elles adoptent une conformation de pelotes statistiques gonflées 1.11 avec $\nu = 3/5$ en bon solvant et $\nu = 1/2$ en solvant θ .

Solutions semi-diluées

Lorsque la concentration des chaînes augmente, elles se repoussent à cause des interactions de volume exclu, mais à partir d'une fraction volumique critique ϕ^* , les chaînes ne peuvent plus s'éviter et elles s'interpénètrent. Cette concentration critique est comparable à la concentration moyenne en monomères dans la pelote :

$$\phi^* = \frac{Na^3}{R^3} \quad (1.12)$$

Soit en bon solvant :

$$\phi^* = N^{-4/5} \quad (1.13)$$

Lorsque les chaînes peuvent s'interpénétrer, les interactions de volume exclu peuvent alors coupler les monomères de la solution. Les approches de champ moyen ne sont plus correctes. Le traitement statistique adéquat a été proposé par de Gennes [75] et repose sur la notion d'écrantage des interactions de volume exclu qui est illustrée schématiquement sur la figure II.1.3. Dans le régime

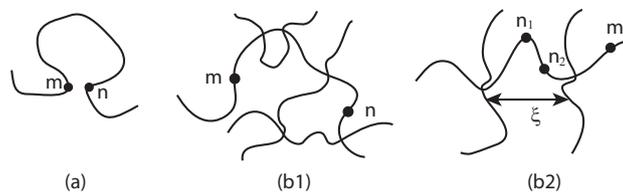


FIGURE II.1.3 – Ecrantage des interactions de volume exclu en solution semi-diluée [75].

dilué, la distance entre deux monomères d'une même chaîne peut être très faible et il y aura alors de fortes interactions de volume exclu (partie (a) sur II.1.3). Par contre, dans une solution semi-diluée, le nombre de configurations où les deux monomères d'une même chaîne sont proches est abaissé à cause des répulsions liées à la présence des autres chaînes (b1). On appelle ξ , la distance moyenne entre les chaînes. En fait, deux monomères espacés d'une distance inférieure à ξ (n_1 et n_2 de la partie (b2)) vont pouvoir interagir comme si les autres chaînes n'étaient pas là

(il n'y a pas d'autres chaînes dans cette zone) tandis que deux monomères éloignés d'une distance supérieure à ξ (n_1 et m de la partie (b2)) ne le peuvent pas. La distance ξ représente ainsi la portée des interactions de volume exclu. Elle dépend donc de la fraction volumique en monomères de la solution ϕ (elle décroît quand ϕ augmente) et doit être indépendante de N . De Gennes a alors montré que $\xi = a\phi^{-3/4}$. Les solutions semi-diluées peuvent être représentées par des solutions idéales de sous-unités de taille ξ indépendantes, à empilement compact que l'on appelle des « blobs » (figure II.1.4). Chaque blob contient g_ξ monomères qui se comportent comme une chaîne idéale gonflée dans un bon solvant tel que : $\xi = g_\xi^{3/5} a$. Tous les monomères d'un blob appartiennent

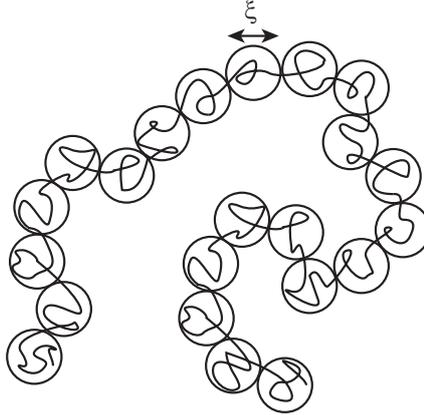


FIGURE II.1.4 – Chaîne de polymère en solution semi-diluée.

en moyenne à une seule chaîne, qui est une chaîne gonflée par le volume exclu. Au delà de ξ , les interactions sont écrantées et la chaîne de blob est idéale : $R^2 = \frac{N}{g_\xi} \xi^2 \simeq Na^2 \phi^{-1/4}$. La taille des chaînes dans le régime de solution semi-diluée est donc définie par [27] :

$$R(\phi) = \frac{N^{1/2}}{g_\xi} \xi \simeq aN^{1/2} \phi^{-1/8} \quad (1.14)$$

1.1.4 Chaînes en fondu

Lorsque l'on n'a plus de solvant, les chaînes sont complètement interpénétrées et une portion de la chaîne ne fait pas la différence entre les monomères des autres chaînes et ceux d'une autre portion de sa propre chaîne. On est alors ramené au cas des chaînes isolées pour lequel les chaînes ont une conformation de chaînes idéales (les interactions de volume exclu sont totalement écrantées). En fondu, la taille des chaînes est donc :

$$R = aN^{1/2} \quad (1.15)$$

Par contre, si l'on considère le cas d'une chaîne d'indice de polymérisation N mise dans un fondu de chaînes courtes d'indice de polymérisation $P \ll N$: les interactions de volume exclu dues au mélange des chaînes N et P ne peuvent plus être négligées et la chaîne N considérée est gonflée par le fondu de chaînes P . On a alors :

$$R = aN^{3/5} P^{-1/5} \quad (1.16)$$

En fait, le fondu de chaînes courtes se comporte comme un solvant, mais sa qualité est moins bonne que celle d'un solvant de monomères, les entropies de mélange étant abaissées d'un facteur P pour

des chaînes P . On reviendra plus loin sur ces différentes conformations pour mieux comprendre les conformations adoptées par une chaîne de polymère greffée sur une surface solide, et mise en contact avec un fondu de polymères (section 1.3).

1.2 Les élastomères

1.2.1 Définition d'un réseau élastomère

Bien que les chaînes de polymère que nous venons de décrire sont contraintes par leur environnement (solvant ou chaînes voisines), elles ne sont pas liées entre elles par les liaisons «fortes» (covalentes). Leurs mouvements sont certes gênés par la présence des autres chaînes mais ils sont permis sur toute la longueur de la chaîne (sauf dans le cas des fondus de très longues chaînes sur lequel on reviendra plus loin). D'un point de vue macroscopique, le polymère est à l'état liquide. Par contre, lorsque les chaînes sont fortement attachées entre elles, par exemple par des liaisons chimiques covalentes (réticulation), les mouvements des chaînes sont beaucoup plus contraints et ne sont permis que sur des portions de chaînes comprises entre les points d'attache. Le polymère est alors un gel élastique. Un élastomère (ou caoutchouc) est un bon exemple de gels de polymère. Il s'agit d'un réseau tridimensionnel géant de chaînes de polymère à l'état fondu, attachées entre elles en plusieurs points. Les connections peuvent être dues soit à des liaisons chimiques covalentes soit à des interactions physiques telles que des ponts hydrogènes, des forces électrostatiques ou encore des petites zones cristallisées. Dans le premier cas, les liaisons chimiques covalentes se forment entre les groupements réactifs présents sur les chaînes et une molécule ajoutée appelée réticulant. Cette réaction est nommée réaction de réticulation et les jonctions sont appelées points de réticulation. Le réseau ainsi obtenu est schématisé sur la partie (a) de la figure II.1.5. Bien qu'à l'échelle macroscopique, l'élastomère soit un solide (mou, déformable), son état moléculaire local est quasiment indissociable de l'état d'un fondu de polymères. Il est caractérisé par le nombre moyen de monomères entre points de réticulation N_c . Si on contrôle cette réaction de réticulation pour attacher les chaînes de tailles N entre elles uniquement par leurs extrémités (en choisissant des chaînes di-fonctionnalisées aux extrémités), on obtient un réseau modèle représenté schématiquement sur la partie (b) de la figure II.1.5 (les chaînes ayant été dépliées pour plus de visibilité) pour lequel, la masse molaire entre points de réticulation N_c est confondue avec la masse molaire des chaînes N . La chaîne comprise entre deux points de réticulation se comporte comme une chaîne idéale ($R_0 \simeq aN_c^{1/2}$).

L'élasticité des élastomères est très différente de celle des solides cristallins. D'une part, le module élastique d'un élastomère E est 10^{-5} fois inférieur au module de l'acier et son allongement avant rupture peut être de plusieurs centaines de %. D'autre part, le module élastique d'un élastomère augmente avec la température (il est quasiment proportionnel à la température absolue T). Ce comportement est bien expliqué (dans le cas des élastomères modèles) par l'élasticité entropique intrinsèque des chaînes de polymères.

1.2.2 Elasticité caoutchoutique d'un élastomère - Modèle du réseau affine [2, 3, 4]

La modélisation la plus simple de l'élasticité caoutchoutique est le modèle de déformation affine proposé par Kuhn. Le modèle repose sur l'hypothèse qu'à l'échelle moléculaire, les points de réticulation suivent la même déformation qu'aux distances macroscopiques. En écrivant l'égalité entre le travail des forces et la variation d'énergie libre, on peut calculer le module de Young du réseau qui caractérise son élasticité. Si la déformation est uniaxiale, on trouve :

$$E \simeq \nu k_B T \quad (1.17)$$

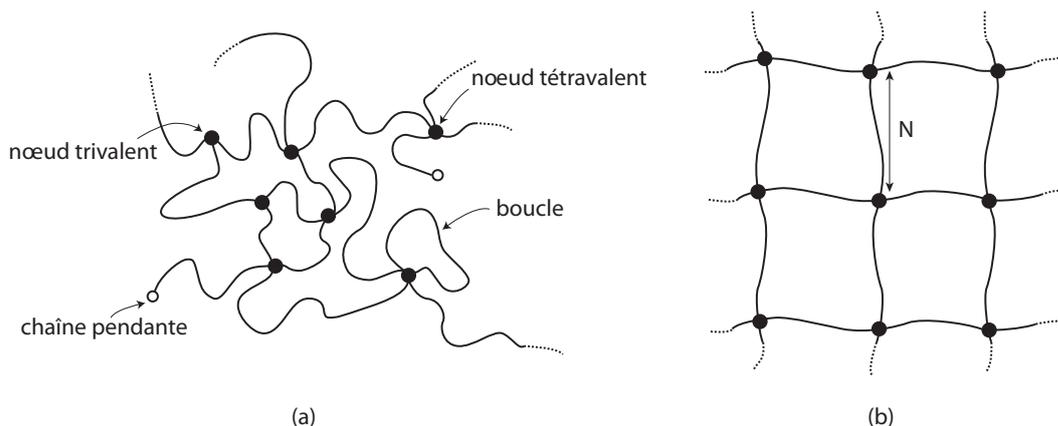


FIGURE II.1.5 – Représentation d'un réseau élastomère obtenue par réticulation.

avec $\nu = \frac{\rho N_A}{N m}$ où, ρ , est la masse volumique, m est la masse molaire du monomère et N_A , le nombre d'Avogadro.

Le modèle de déformation affine dont nous venons d'énoncer les résultats, ne tient pas compte du fait que les points de réticulation sont liés à plus d'une chaîne. Ils ne sont donc pas fixes : ils peuvent se déplacer autour de leur position moyenne. Ces fluctuations conduisent à une diminution de l'énergie libre du système et réduisent donc l'étirement possible des chaînes. En tenant compte de ces fluctuations, le modèle du réseau fantôme [76, 77] prévoit une autre expression pour le module élastique : $E \simeq \nu k_B T (1 - 2\psi)$ avec ψ , la fonctionnalité de la jonction. Enfin, ces modèles sont bien vérifiés aux petites déformations mais pour les grandes déformations, ils ne sont plus suffisants. Mooney et Rivlin [78] ont proposé une alternative à ces deux modèles qui étend la description des réseaux aux grandes déformations.

1.2.3 Gonflement en bon solvant [5]

Lorsque l'on met un élastomère sec dans du solvant, il absorbe le solvant et son volume v_{gel} augmente et peut parfois même être plusieurs centaines de fois supérieur à sa taille initiale. On dit que l'élastomère gonfle. L'origine du gonflement s'explique par le fait que comme nous l'avons introduit au paragraphe 1.1.3, les chaînes de polymère préfèrent être entourées de molécules du solvant. Dans un élastomère, les chaînes sont attachées entre elles, ce qui implique que le gonflement est limité par l'élasticité du réseau. La taille finale de l'élastomère résulte donc de la compétition entre le gain d'entropie dû au mélange des chaînes et des molécules du solvant, et le coût élastique de déformation de l'élastomère. L'équilibre de gonflement est décrit par le fait que les chaînes entre points de réticulation atteignent leur rayon de Flory $N_c^{3/5} a$, ce qui correspond à une fraction volumique à l'équilibre $\phi^* = N_c^{-3/5}$. Il s'agit du théorème ϕ^* introduit par de Gennes [27]. À partir de ce théorème, on peut utiliser le taux de gonflement de l'élastomère pour caractériser le nombre de monomères entre points de réticulation N_c .

1.3 Les polymères aux interfaces

On a vu que la conformation des chaînes de volume à une échelle grande devant la taille du monomère est dominée par le nombre de conformations que peuvent adopter les chaînes. Si elles sont attachées sur une surface solide, le nombre de conformations possibles est diminué et de

nouveaux comportements apparaissent suivant le nombre de chaînes ancrées et la manière dont elles sont ancrées (adsorbées ou greffées). Nous décrivons maintenant les conformations adoptées par ces chaînes ancrées en surface en fonction des paramètres moléculaires (densité de greffage, longueur de chaînes, *etc.*).

1.3.1 Définition d'une brosse

Lorsque les chaînes de polymère sont attachées chimiquement sur une surface solide par uniquement l'une de leurs extrémités, et que les points d'ancrage sont suffisamment proches les uns des autres pour que les chaînes interagissent entre elles, on parle de brosses de polymère greffées. Alexander et de Gennes [79, 80] ont été les premiers à modéliser les conformations de ces chaînes gonflées par un bon solvant. Ils notent N l'indice de polymérisation et D la distance entre deux sites de greffage telle que :

$$D = a\Sigma^{-1/2} \quad (1.18)$$

où a est la taille du monomère et Σ la densité de greffage adimensionnée par le carré de la taille effective du monomère. À faibles densités de greffage, les chaînes ne se touchent pas et leur conformation d'équilibre est comparable à celle de chaînes libres en solution diluée. Elles occupent une demi-sphère de rayon égal au rayon de Flory ($R \simeq aN^{3/5}$). Ce régime, appelé régime champignon, est représenté de façon schématique sur la figure II.1.6 (a). Lorsque Σ devient plus grande que $N^{-6/5}$, les chaînes commencent à se chevaucher. Pour minimiser les répulsions de volume exclu, elles s'étirent perpendiculairement à la surface, et forment alors une brosse de longueur L qui est représentée sur la figure II.1.6 (b). Comme nous l'avons introduit pour les chaînes de volume, cette conformation résulte d'une compétition entre deux termes : l'entropie de mélange des chaînes et du solvant, responsable des interactions répulsives de volume exclu, qui tend à étirer les chaînes, et l'énergie élastique des chaînes qui tend à limiter cette extension. La brosse peut alors être représentée par un empilement compact de blobs, de taille $\xi = D$ contenant chacun g_D monomères comme ce qui a été fait pour les chaînes en solution semi-diluée (figure II.1.4). Chaque blob se comporte comme une chaîne libre ($D \simeq ag_D^{3/5}$) et les différents blobs se repoussent. Le modèle fait l'hypothèse que toutes les chaînes sont totalement étirées le long de la normale à la paroi sur une même longueur L . Chaque chaîne occupe alors un volume LD^2 . Avec cette approximation, la fraction volumique en monomère des chaînes greffées est définie par $\phi = Na^3/LD^2 = aN\Sigma/L \simeq g_D(a/D)^3$ et en remplaçant D par 1.18, on obtient l'extension de la brosse gonflée en bon solvant :

$$L = Na\Sigma^{1/3} \quad (1.19)$$

Le modèle d'Alexander - de Gennes que l'on vient de présenter restreint trop fortement les conformations possibles en imposant à toutes les extrémités des chaînes d'être situées à la même distance $z = L$ de la surface. Milner et al [81] et Zhulina et al [82] ont modélisé les couches de chaînes greffées gonflées en bon solvant, en laissant la possibilité aux extrémités d'être situées n'importe où dans la couche greffée. Par une approche en champ moyen, ils prédisent un profil parabolique pour la fraction volumique en monomères le long de la normale à la paroi (z) :

$$\phi(z) = \left[3^{2/3}/2 - \frac{1}{2}(z/Na)^2 \right] \quad (1.20)$$

Par ailleurs, ils retrouvent la même expression pour l'extension L que celle issue du modèle d'Alexander - de Gennes 1.19. Les expériences de réflectivité des neutrons de Marzolin *et al.* [83] pour des couches greffées de PDMS (analogues à celles que nous avons utilisées), que nous rappellerons au paragraphe 1.3.3 sont compatibles avec les descriptions de Milner, Cates et Zhulina.

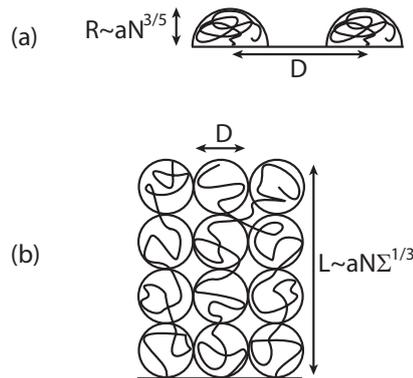


FIGURE II.1.6 – Chaînes greffées sur une surface solide, gonflées par un bon solvant. (a) chaînes isolées - régime champignon. (b) chaînes étirées - brosse d'Alexander-de Gennes.

1.3.2 Définition d'une pseudo-brosse

Lorsque l'on met une surface solide en contact avec un liquide polymère, les chaînes de polymères vont en général spontanément s'accrocher sur la surface. C'est le processus d'adsorption. Dans ce cas, les chaînes s'ancrent sur la surface par n'importe quel monomère de la chaîne et en plusieurs monomères, de manière aléatoire. On parle de boucles, trains et queues qui sont représentés schématiquement sur la partie (a) de la figure II.1.7. Lorsque cette adsorption est irréversible, on parle de pseudo-brosses (fig. II.1.7 (b)). Guiselin [84] a modélisé les conformations des chaînes adsorbées irréversiblement à partir d'un fondu en considérant que le temps qu'il faut pour saturer les sites d'ancrage sur la surface solide est court devant le temps de diffusion des chaînes dans le fondu. Les conformations ne sont donc pas modifiées pendant la phase d'ancrage et la distribution de boucles et queues est décrite par la statistique d'une chaîne en fondu. Chaque boucle composée

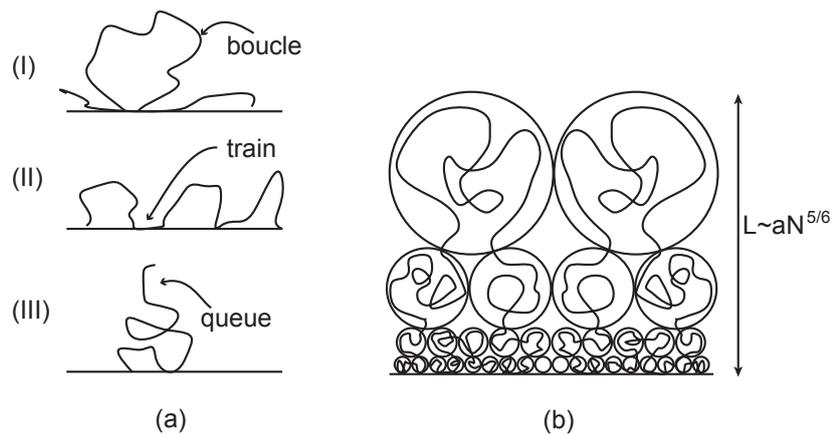


FIGURE II.1.7 – (a) Représentation d'une boucle (I), d'un train (II) et d'une queue (III). (b) Pseudo-brosse de Guiselin : chaînes adsorbées sur une surface solide à partir d'un fondu de polymère, gonflées en bon solvant [84].

de $2n$ monomères est équivalente à deux pseudo-queues contenant n monomères (figure II.1.8). Le nombre de pseudo-queues par unité de surface, contenant plus de n monomères $S(n)$ est tel que :

$$S(n) \simeq a^{-2}n^{-1/2} \quad \text{avec} \quad (1 < n < N) \quad (1.21)$$

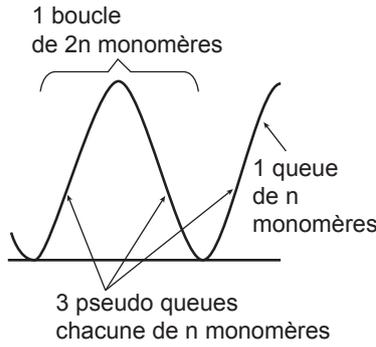


FIGURE II.1.8 – Définitions d'une boucle, d'une queue et d'une pseudo-queue [84].

Comme pour les chaînes greffées, lorsque l'on gonfle les chaînes adsorbées dans un bon solvant, les pseudo-queues s'étirent le long de la normale à la paroi pour minimiser les interactions de volume exclu II.1.7. Par analogie avec la brosse d'Alexander - de Gennes, Guiselin suppose que le n ème monomère de chaque pseudo-queue plus grande que n , est situé à une même distance z de la surface. n est donc une fonction de z et on définit la distance moyenne entre deux pseudo-queues à une distance z par :

$$D(z) \simeq [S(n(z))]^{-1/2} \quad (1.22)$$

En couplant cette expression avec l'équation 1.21, on obtient $D(z) \simeq an^{1/4}(z)$. Localement, à une distance z de la surface, la pseudo-brosse peut être représentée par un empilement compact de sous unités de taille $D(z)$ contenant $g(z)$ monomères de manière analogue à ce qui a été pour la brosse par Alexander et de Gennes. Guiselin a alors montré que la fraction volumique des monomères le long de la normale à la surface (z) est alors donnée par :

$$\phi(z) \simeq (D(z)/a)^{-4/3} \simeq (a/z)^{-2/5} \quad (1.23)$$

et que l'extension totale de la couche est :

$$L \simeq aN^{5/6} \quad (1.24)$$

Les expériences de réflectivités des neutrons de Marzolin *et al.* [83] que nous présentons au paragraphe qui suit sont en bon accord avec ces prédictions théoriques.

1.3.3 Profils des densités par réflectivité des neutrons

Marzolin *et al.* [83] ont étudié par réflectivité des neutrons, les profils de concentration en monomères, pour des chaînes ancrées en fonction de la distance à la paroi pour des brosses (fig. II.1.9 (a)) et pseudo-brosses (fig. II.1.9 (b)) de polydiméthylsiloxane (PMDS) gonflées dans un bon solvant, le toluène. Ces expériences ont montré que les conformations locales de chaînes greffées et de chaînes adsorbées qui ont par ailleurs les mêmes caractéristiques moléculaires (N , Σ) sont très différentes comme le prédisent les théories mentionnées précédemment. Le profil de densité pour les chaînes greffées (a) suit bien la prédiction théorique du profil parabolique de Milner, Cates et Zhulina (courbe pleine sur la figure II.1.9 (a)). Les chaînes greffées forment bien une brosse étirée dont la fraction volumique en monomère de chaînes greffées est relativement homogène sur toute la longueur de la couche, et les épaisseurs des couches greffées suivent bien les prédictions théoriques quant aux dépendances en N et Σ .

Le profil de densités pour les couches adsorbées (b) est quant à lui bien décrit par le modèle de Guiselin (courbe pleine sur la figure II.1.9 (b) à comparer au profil expérimental en pointillé). La

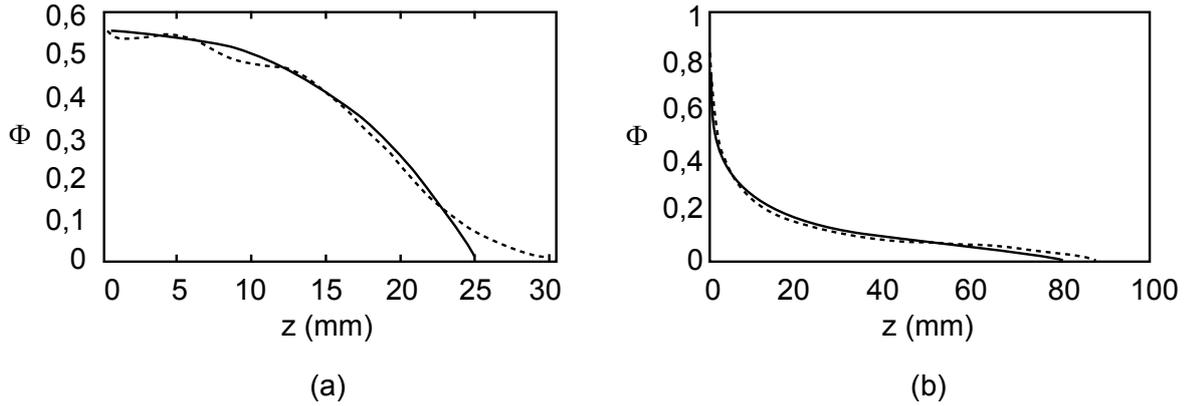


FIGURE II.1.9 – Profils des densités de greffage suivant le type d’ancrage : (a) pour les couches greffées et (b) pour les couches adsorbées pour des PDMS de masses molaires $M_w = 17 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ [83].

couche est plutôt sèche en surface mais s’étend à faible concentration sur une grande distance par rapport à la paroi. Cette structure est bien en adéquation avec l’image d’une brosse polydisperse de boucles et queues.

1.4 Interdigitation chaînes ancrées aux interfaces polymères

Si on met de telles surfaces solides, décorées de chaînes de polymère N (adsorbées ou greffées), en contact avec un fondu de polymère, les chaînes du fondu P et les chaînes des couches ancrées vont s’interpénétrer ou non, suivant les paramètres moléculaires N , P et Σ , la densité d’ancrage. Ces conditions d’interdigitation des chaînes ancrées aux interfaces polymères (fondu ou élastomère) sont décrites dans cette section.

1.4.1 Interdigitation brosses/fondu

Le cas d’une brosse de polymère en contact avec un fondu de polymère de même nature chimique (fondu compatible) a été étudié théoriquement par de Gennes [79]. Il a proposé un diagramme de phase des conformations adoptées par les chaînes greffées en fonction de la densité de greffage Σ et des indices de polymérisation des chaînes greffées N et des chaînes du fondu P pour des couches greffées dont la fraction volumique en monomère est supposée constante dans toute l’épaisseur de la couche $\phi = aN\Sigma/L$ (profil carré). Ce modèle a été revisité par la suite par Leibler [85], Raphaël [86] et Aubouy [87]. Le diagramme des états de pénétration est représenté sur la figure II.1.10. Il a été obtenu par des considérations en loi d’échelle en supposant comme on l’a dit précédemment que la conformation des chaînes est issue d’une compétition entre les interactions de volume exclu qui tendent à étirer les chaînes et l’énergie élastique des chaînes qui tend à limiter cette extension. Rappelons que l’énergie libre par chaîne dans une approche de type Flory est donnée par :

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{L^2}{a^2 N} + \frac{a^3}{P} \frac{N^2}{V_{\text{chaîne}}} \quad (1.25)$$

où, le premier terme correspond à l’énergie élastique et le second aux interactions de volume exclu (où L est l’étirement moyen de la chaîne et $V_{\text{chaîne}}$, le volume occupé par une chaîne). Pour des densités de greffage suffisamment faibles (région 1 et 2), comme on l’a dit précédemment, les chaînes greffées n’interagissent pas entre elles (régime champignon) et occupent en moyenne un volume $V_{\text{chaîne}} \simeq L^3$. Les chaînes occupent en moyenne une demi sphère de rayon L qui dépend

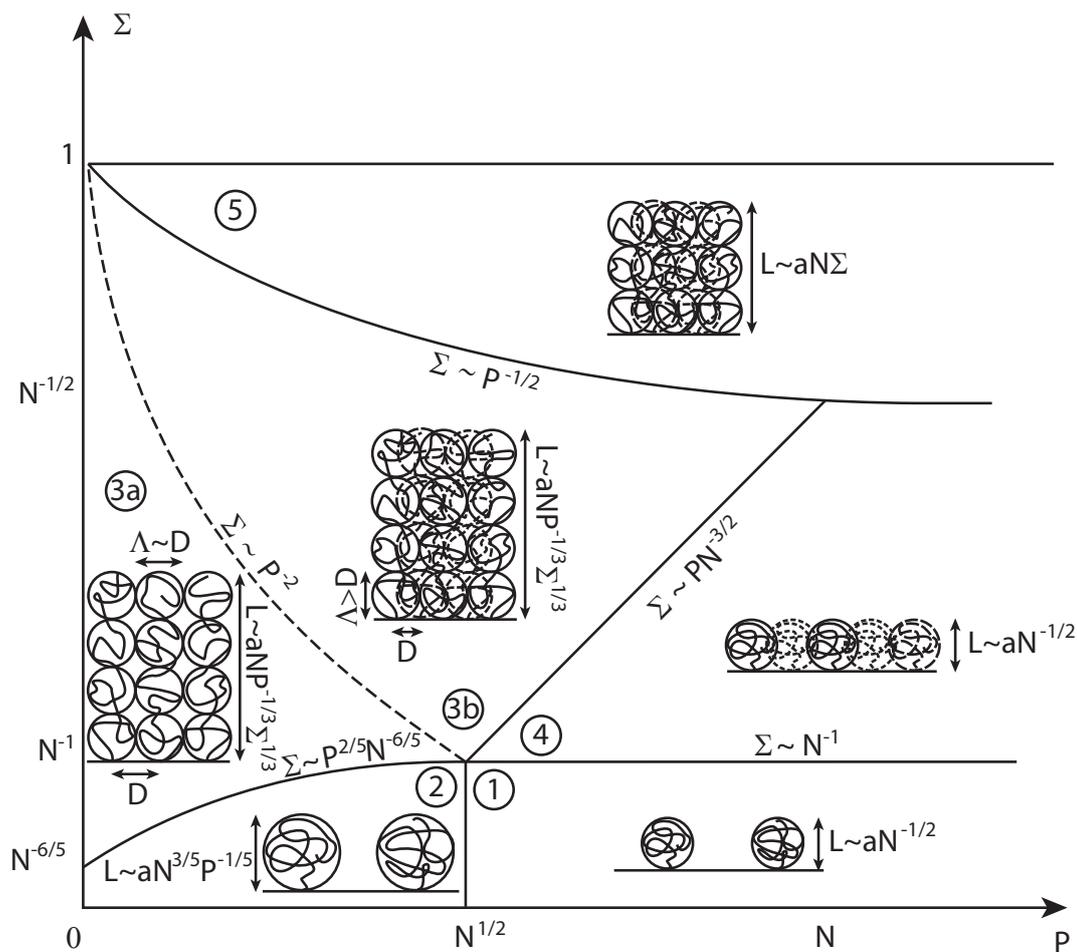


FIGURE II.1.10 – Diagramme de phase des conformations des chaînes à une interface entre des chaînes greffées d'indice de polymérisation N et un fondu d'indice de polymérisation P en fonction de la densité de greffage Σ [87].

de la longueur des chaînes du fondu P car comme on l'a montré précédemment pour les chaînes de volume en solution, la perturbation liée aux interactions de volume exclu dépend de P . Cette perturbation est évaluée en faisant le rapport entre le terme de répulsion et le terme élastique de l'équation 1.25. Ceci conduit à une longueur critique $P_c = N^{1/2}$ en deçà de laquelle, les interactions de volume exclu ne sont pas négligeables et au dessus de laquelle elles le sont. L'épaisseur totale de la couche de chaînes greffées pour le régime champignon est donc :

$$L \simeq aN^{3/5}P^{-1/5} \quad \text{pour } P < N^{1/2} \quad (1.26)$$

$$L \simeq aN^{1/2} \quad \text{pour } P > N^{1/2} \quad (1.27)$$

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 1.3.1, lorsque la densité augmente les chaînes se recouvrent et s'étirent mutuellement à cause des interactions de volume exclu. Suivant la modélisation d'Alexander - de Gennes, on suppose que les chaînes sont toutes étirées d'une même longueur L et que la densité en monomères de chaînes greffées est constante dans toute l'épaisseur de la couche greffée. On note Σ_{ov} la densité de greffage à partir de laquelle les chaînes se recouvrent. Dans ce cas, les chaînes occupent un volume $V_{\text{chaîne}} \simeq LD^2$ et l'énergie libre par chaîne est donc :

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{L^2}{a^2 N} + \frac{a^3}{P} \frac{N^2}{LD^2} \quad (1.28)$$

Cette équation n'est valable que si les couches sont dans le régime de brosses étirées, c'est-à-dire pour une extension L supérieure à leur taille en régime champignon (1.27). Partant de cette condition, on peut calculer la valeur de Σ_{ov} suivant P :

$$\Sigma_{\text{ov}} \simeq N^{-6/5} P^{2/5} \quad \text{si } P < N^{1/2} \quad (1.29)$$

$$\Sigma_{\text{ov}} \simeq N^{-3/2} P \quad \text{si } P > N^{1/2} \quad (1.30)$$

En minimisant l'équation 1.25, on obtient l'extension totale de la couche en régime de brosse étirée :

$$L \simeq aNP^{-1/3}\Sigma^{1/3} \quad (1.31)$$

On en déduit la fraction volumique en monomères telle que :

$$\phi = aN\Sigma/L = P^{1/3}\Sigma^{2/3} \quad (1.32)$$

La région 3 est divisée en deux sous régions. En effet il existe deux échelles de longueur dans cette région : D , la distance moyenne entre deux sites de greffage et l_C , la longueur à partir de laquelle la chaîne cesse d'être gaussienne dans un fondu de chaînes plus courtes. Comme on l'a mentionné précédemment, ceci devient vrai pour $P \simeq N^{1/2}$ et donc pour $l_C = aP$. Dans la zone (3a), les chaînes greffées peuvent être subdivisées en blobs de taille D contenant chacun g_D monomères. À une échelle inférieure à D , les sous-chaînes g_D ne se sentent pas les unes les autres et leur statistique est similaire à celle des chaînes isolées 1.27 :

$$D \simeq aP^{-1/5}g^{3/5} \quad (1.33)$$

Comme pour les solutions semi-diluées, les blobs se repoussent et la couche est essentiellement un empilement compact de blobs (type brosse Alexander- de Gennes II.1.6). Dans ce cas, la fraction volumique en monomères de chaînes greffées peut être écrite comme $\phi = g_D a^3 / D^3$ et à partir de 1.32 et 1.33, on retrouve bien 1.31. Lorsque la densité de greffage augmente, la taille des blobs diminue jusqu'à être du même ordre de grandeur que l_C . La densité de greffage critique correspondante peut être obtenue à partir de l'équation 1.28 avec 1.31 et $D \simeq aP$. On obtient alors $\Sigma \simeq P^{-2}$ (ligne en pointillés sur le diagramme II.1.10). Au-delà de cette limite (région

3b), D est inférieure à l_C . Or, d'après la définition même de l_C , à une échelle inférieure à l_C , les chaînes sont gaussiennes $D \simeq ag_D^{1/2}$ ce qui conduirait à $L \simeq aN\Sigma^{1/2}$ pour l'épaisseur de la couche. Ce qui n'est pas en accord avec la prédiction de Flory 1.31. L'image d'un empilement compact de blobs de taille D ainsi que l'expression 1.28 pour l'énergie libre par chaîne ne sont donc plus vraies dans la région (3b). Aubouy et al [87] ont proposé de continuer à modéliser les chaînes greffées par un alignement de sous-unités sphériques et gaussiennes mais dont la taille Λ n'est plus proportionnelle à D . De plus ils supposent également que deux blobs appartenant à des chaînes greffées différentes peuvent s'interpénétrer. Chaque blob contient g_Λ monomères. À une échelle inférieure à Λ , on a $g_\Lambda = (\Lambda/a)^2$. Le paramètre de perturbation est défini ici par $\zeta \simeq a^3 P^{-1} g_\Lambda C$ où $G_\Lambda/\Lambda^3 \simeq \Lambda/(aD)^2$ est la concentration moyenne en monomères appartenant aux chaînes greffées. Par ailleurs, à une échelle supérieure à Λ , les chaînes ne sont plus idéales et la taille Λ est obtenue pour la condition $\zeta = 1$. Dans ce cas, en se rappelant que $\Sigma = a^2 D^{-2}$, on a $\Lambda \simeq aP^{1/3}\Sigma^{-1/3}$ et $g_\Lambda \simeq (\Lambda/a)^2 \simeq P^{2/3}\Sigma^{-2/3}$. Pour les mêmes raisons de minimisation des interactions de volume exclu que pour la région 3a, les chaînes s'organisent en un alignement de blobs et on a $L \simeq (N/g_\Lambda)\Lambda \simeq aNP^{-1/3}\Sigma^{1/3}$ ce qui est en bon accord avec le résultat de Flory 1.31.

Il existe également une région pour laquelle les chaînes se recouvrent mais ne sont pas étirées. Tant que $\Sigma < PN^{-3/2}$, les interactions de volume exclu restent négligeables et les chaînes ne sont pas étirées même si elles se recouvrent. Les champignons commencent quant à eux à se chevaucher quand $\Sigma > N^{-1}$. C'est la région 4 du diagramme II.1.10.

Dans la région 4, les interactions de volume exclu sont écrantées et les chaînes restent dans leur conformation de chaînes gaussiennes $L \simeq aN^{1/2}$. Lorsque la densité de greffage augmente les chaînes du fondu dont la fraction volumique est $1 - \phi$ sont progressivement expulsées de la brosse. Or, l'approximation de type Alexander - de Gennes suppose que ϕ soit constante dans toute l'épaisseur de la couche. La condition à partir de laquelle toutes les chaînes du fondu sont exclues de la brosse est donc $\phi = 1$. Ceci conduit à la condition pour la densité de greffage $\Sigma > P^{-1/2}$ à partir de laquelle les chaînes du fondu sont complètement exclues de la brosse quelle que soit leur longueur (région 5). La brosse est dite sèche et son épaisseur totale est :

$$L \simeq aN\Sigma \quad (1.34)$$

1.4.2 Interdigitation des pseudo-brosses de polymères avec une solution de polymère compatible

L'interdigitation entre une couche de chaînes adsorbées irréversiblement d'indice de polymérisation N et une solution de chaînes de polymères $P < N$ de même nature chimique a été modélisée par Aubouy *et al.* [88]. Ce modèle repose sur le postulat que localement, le comportement de la couche de chaînes adsorbées est similaire à celui d'une brosse polydisperse de demi-boucles caractérisée par la distribution $S(n)$ introduite par Guiselin 1.21 et que la conformation locale de cette brosse polydisperse est similaire à la structure interne d'une brosse monodisperse de même densité de greffage. Ils ont ainsi construit un diagramme de phases analogue à celui des brosses II.1.10. Comme pour les brosses, ils ont montré que les chaînes adsorbées denses expulsent les chaînes mobiles d'autant plus quand elles sont longues. Néanmoins, ils ont mis en évidence que l'interdigitation était facilitée dans le cas des pseudo-brosses, à cause de la polydispersité, ce qui a également été montré indépendamment par Laub et Koberstein [89]. Auroy [90] a montré que l'épaisseur des pseudo-brosses sèches est la même que dans le cas des brosses, définie par l'équation 1.34 introduite précédemment.

1.4.3 Interdigitation des brosses de polymères avec un élastomère

Analogie fondu-élastomère

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'interdigitation d'une brosse dans un réseau élastomère. De Gennes [91] a montré que le comportement d'une brosse en fondu reste inchangé si on remplace le fondu de chaînes P par un élastomère de même nature chimique réticulé en fondu et dont la distance entre points de réticulation est P . Plus particulièrement, il a montré que dans les deux cas, l'environnement de la chaîne écrante dans une même mesure les interactions de volume exclu. Dans le cas de l'interface fondu - chaînes greffées, l'écrantage des interactions de volume exclu est dû au coût énergétique induit par le mélange des chaînes du fondu et des chaînes de la brosse. Dans le cas des élastomères, l'écrantage est lié à la pénalité élastique due au gonflement de l'élastomère lorsqu'il est pénétré par une chaîne de la brosse. Ainsi de Gennes a montré que lorsque la densité devient trop grande, les chaînes greffées ne pénètrent plus dans le réseau car le coût énergétique de gonflement serait trop important. D'autre part, comme le fondu tendait à étirer les chaînes pour minimiser ces interactions de volume exclu, l'élastomère tend à étirer les chaînes greffées pour minimiser cette énergie de gonflement. Dans la première version du modèle, de Gennes prévoit qu'il y a interdigitation totale pour $\Sigma < PN^{-3/2}$ et qu'au delà de cette valeur les chaînes sont étirées par l'élastomère. Cette limite est la même pour l'interface chaînes greffées - fondu sur le diagramme II.1.10. La question est de savoir si cette analogie est toujours vraie pour des densités de greffage supérieures. F. Brochard-Wyart [92] a été la première à proposer une description pour des densités plus grandes en introduisant un régime d'interdigitation partielle où les chaînes greffées ne pénètrent que de n monomères dans l'élastomère. Cette proposition initiale a ensuite été revisitée en considérant que toutes les chaînes ne pénètrent pas forcément dans l'élastomère mais que seule une portion f de chaînes greffées le font. De plus, chaque chaîne greffée qui pénètre ne le fait que sur n monomères. Dans le paragraphe suivant, nous résumons les grandes lignes de ces modélisations.

Premières modélisations [91, 92, 93]

En faisant une analyse similaire à celle faite pour l'interdigitation fondu-élastomère, de Gennes *et al.* ont montré que les limites des régions (1), (2) et (4) mises en évidence dans le diagramme II.1.10 ainsi que les conformations des chaînes greffées dans ces régions restent les mêmes dans le cas de l'interdigitation entre les chaînes greffées et l'élastomère. De la même manière, comme on l'a mentionné précédemment, ils ont également montré que pour des densités supérieures à $PN^{-3/2}$, les chaînes sont étirées par l'élastomère sur une distance caractéristique équivalente à celle des brosses étirées par un fondu (région (3) du diagramme II.1.10). Le modèle que nous décrivons ici cherche la limite supérieure de cette région dans le cas de l'interface élastomère - chaînes greffées. Deux possibilités ont été envisagées. La première est que chacune des chaînes greffées fasse pénétrer dans l'élastomère n monomères de la chaîne. Cette hypothèse est très restrictive et conduit à des prédictions en termes d'énergie d'adhésion en contradiction avec les expériences [94]. Le deuxième type d'interdigitation partielle envisagé est que seule une portion de chaînes greffées f pénètre dans l'élastomère alors qu'une portion $1 - f$ ne pénètre pas et forme une couche passive entre l'élastomère et la surface. Dans cette représentation les extrémités des chaînes greffées sont forcément situées dans la partie pénétrée. Cette hypothèse est également relativement forte et peut expliquer les contradictions persistantes entre les prédictions et les expériences. Ligoure [93] a relaxé cette dernière hypothèse, en permettant aux extrémités d'être soit dans la partie pénétrée, soit dans la partie passive. Tous ces modèles s'accordent une limite $\Sigma \simeq P^{-1/2}$ pour le régime des brosses étirées où l'interdigitation est partielle et au delà de laquelle les chaînes greffées sont complètement expulsées de l'élastomère. Cependant, ces modèles ne tiennent pas compte du coût

conformationnel dû à la présence d'une interface entre la portion de chaînes pénétrées et la couche de chaînes passives. T. Vilmin [95] a raffiné cette modélisation en étudiant plus particulièrement le cas des fortes densités de greffage en prenant en compte la présence de cette interface.

Modèle de Vilmin *et al.* [95]

Dans le cas des fortes densités de greffage, Vilmin *et al.* ont montré que l'énergie libre du mélange du fondu n'est plus comparable à l'énergie de gonflement de l'élastomère. L'interdigitation

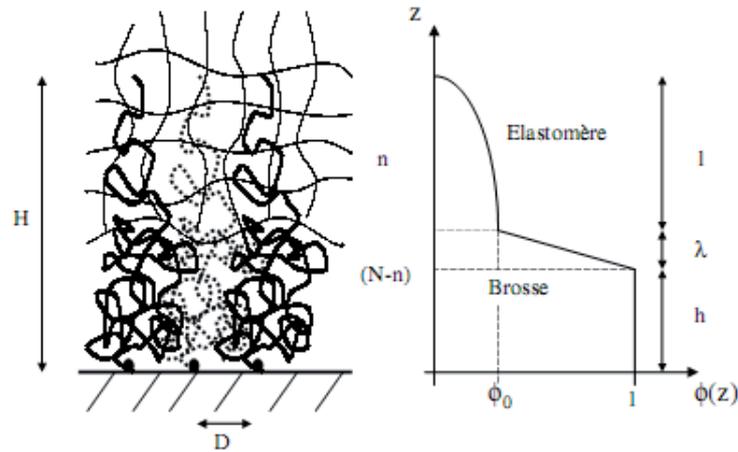


FIGURE II.1.11 – Pénétration partielle d'une brosse d'indice de polymérisation N dans un élastomère de distance entre points de réticulation P . Une portion f des chaînes pénètrent dans l'élastomère sur une distance $l + \lambda$. La portion $1 - f$ des chaînes qui ne pénètrent pas forme une couche passive d'épaisseur h . Il apparaît alors une interface élastomère - couche passive d'épaisseur λ [95].

partielle considérée par ce modèle, est représentée schématiquement sur la figure II.1.11. Le profil de pénétration des chaînes greffées est alors à « deux marches » contrairement aux autres modèles (marche, [92] ou profil parabolique, [93]). L'épaisseur de l'interface couche passive - élastomère est notée λ . T. Vilmin a montré plus particulièrement que le régime de pénétration partielle n'est jamais le plus stable énergétiquement mais qu'il est rendu possible à cause des fluctuations de conformations locales dues aux fluctuations thermiques. Il déduit une densité de greffage limite pour la transition interdigitation partielle - brosse sèche différente de celle prévue par les autres modèles : $\Sigma \simeq P^{1/10} N^{3/5}$, en considérant que cette densité limite est égale à la densité pour laquelle l'énergie libre des chaînes en pénétration totale est égale à celle des chaînes d'une brosse sèche. Ces modifications conduisent au diagramme de phase représenté sur la figure II.1.12. Enfin, il introduit deux régimes différents pour les brosses sèches suivant le nombre de monomères entre points de réticulation P où l'épaisseur de l'interface λ vaut :

$$\lambda \simeq aP^{1/2} \quad \text{dans la région 5a} \quad (1.35)$$

$$\lambda \simeq aN^{1/3}\Sigma^{-1/3} \quad \text{dans la région 5b} \quad (1.36)$$

Avec cette nouvelle modélisation de l'interdigitation partielle, Vilmin *et al.* [96] ont réévalué la promotion d'adhésion due aux chaînes greffées, et ont montré qu'il existe une transition entre un régime où la couche greffée participe à l'énergie d'adhésion entre la surface et l'élastomère vers un régime où les chaînes ne promeuvent plus d'adhésion pour une certaine densité de greffage limite Σ_1 . La perte d'adhésion est expliquée par un changement de conformation des chaînes pour $\Sigma = \Sigma_1$

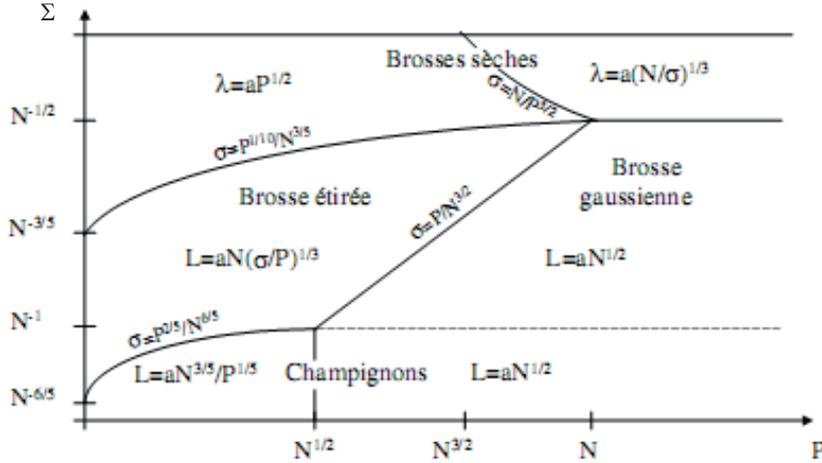


FIGURE II.1.12 – Diagramme de phase des conformations des chaînes à une interface entre des chaînes greffées d'indice de polymérisation N et un élastomère de distance entre points de réticulation P en fonction de la densité de greffage Σ [95].

entre le régime où les chaînes sont totalement pénétrées vers un régime où elles ne pénètrent plus que de λ_0 dans l'élastomère. Cette prédiction est quantitativement compatible avec les expériences d'adhésion [97, 98]. Ces expériences ont été réalisées avec un test JKR [99] (voir paragraphe 2.3.3) avec des lentilles élastomères en PDMS au contact de brosse de chaînes de PDMS. Elles consistent à former un contact entre la lentille sphérique et la brosse, et à mesurer la force nécessaire à la rupture de ce contact. La figure II.1.13 compare les courbes théoriques de Vilmin *et al.* avec les expériences de Tardivat *et al.* [97] pour la promotion d'adhésion en fonction de la densité de greffage pour différentes valeur de N . La forme des courbes prévue par le modèle suit bien celle des expériences et la densité de greffage limite Σ_1 prédite par le modèle est bien du même ordre de grandeur que celle des expériences ($\Sigma_1 \simeq 0,012$ pour une couche de chaînes greffées de masse molaire $170 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). En effet, le modèle prévoit une énergie d'adhésion qui augmente en loi de puissance avec la densité de greffage jusqu'à un maximum pour $\Sigma = \Sigma_1$, densité de greffage à partir de laquelle, on observe une perte d'adhésion.

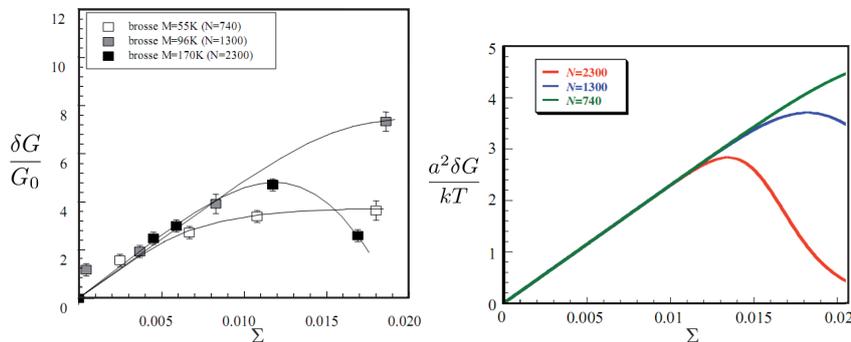


FIGURE II.1.13 – Promotion d'adhésion par la couche greffée en fonction de la densité de greffage pour différentes longueurs de chaînes greffées N . (a) Résultats expérimentaux reportés par Tardivat *et al.* [97]. (b) Prédictions théoriques calculées par Vilmin *et al.* [96].

À partir de leur modèle d'interdigitation partielle, Vilmin *et al.* ont également pu modéliser la friction élastomère/brosse que l'on détaillera au paragraphe 1.8.3 [100]. Nous devons pour cela établir d'abord les grandes lignes des descriptions des propriétés dynamiques des polymères

enchevêtrés.

1.5 Dynamique des fondus de polymères enchevêtrés

Si la définition de la rhéologie est très simple : science de la matière en écoulement, son contenu mérite quelques explications. En effet, elle recouvre des activités scientifiques et industrielles majeures, pour lesquelles il est essentiel de caractériser l'écoulement des matériaux utilisés. On peut citer à titre d'exemple, les peintures, le sang ou encore le ciment. Pour étudier ces comportements, on applique généralement un cisaillement sur le liquide étudié et on observe la réponse du liquide à cette contrainte de cisaillement. On définit alors le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ comme étant le rapport entre la vitesse de sollicitation, V et e , l'épaisseur du liquide cisailé. La viscosité est alors le rapport entre la contrainte apparente de cisaillement σ et le taux de cisaillement. Pour les liquides ordinaires, (comme l'eau), la viscosité, ainsi définie suffit à caractériser l'écoulement du liquide car la contrainte est proportionnelle au taux de cisaillement et la viscosité ne dépend pas du cisaillement. Par contre, dans le cas des liquides complexes, comme les liquides polymères, on observe une dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement (fig. II.1.17). Cette dépendance est due à la capacité des chaînes de polymères à former des enchevêtrements (fig. II.1.14). Ceci entraîne également une dépendance de la viscosité des fondus à cisaillement nul avec

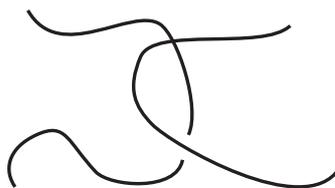


FIGURE II.1.14 – Représentation schématique d'un enchevêtrement.

la masse molaire des chaînes du fondu, comme on peut le voir sur la figure II.1.15 qui représente la viscosité en fonction de la masse molaire pour des fondus de PDMS [101, 102, 103]. Pour expliquer ce comportement, il faut introduire la masse molaire entre enchevêtrements M_e qui représente la masse molaire minimale à partir de laquelle les chaînes peuvent former des enchevêtrements entre elles. Si on comprend bien intuitivement que la dynamique des chaînes non enchevêtrée diffère de celle des chaînes enchevêtrées entre elles, les modèles décrivant ces différences n'ont été établies que pas à pas au cours du XX^{ème} siècle. Nous décrivons maintenant l'essentiel de ces approches.

1.5.1 Dynamique des chaînes de polymère non enchevêtrées : modèle de Rouse

Le premier modèle de la dynamique d'une chaîne de polymère est dû à Rouse [104]. Il décrit la chaîne par une chaîne linéaire de N billes accrochées entre elles par des ressorts identiques de longueur a . Rouse suppose que les billes interagissent entre elles uniquement par l'intermédiaire des ressorts qui les connectent (interactions hydrodynamiques entre les billes négligées). Le coefficient de friction de la chaîne de Rouse est alors la somme des contributions de toutes les billes tel que :

$$\zeta_{\text{Rouse}} = N\zeta \quad (1.37)$$

où ζ est le coefficient de friction indépendant de chaque bille. Le coefficient de diffusion de cette chaîne est défini à partir de la relation d'Einstein (sans les préfacteurs) :

$$D_{\text{Rouse}} = \frac{k_B T}{\zeta_{\text{Rouse}}} \simeq \frac{k_B T}{N\zeta} \quad (1.38)$$

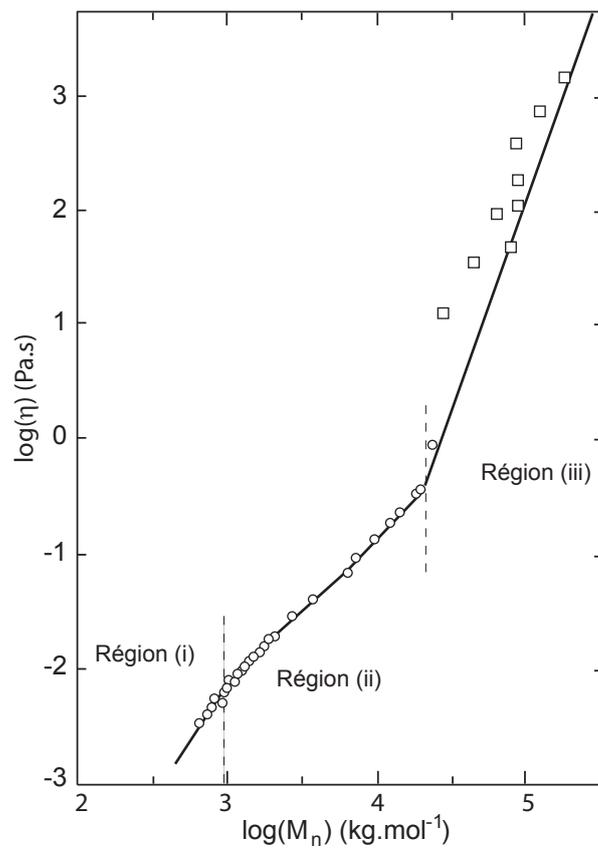


FIGURE II.1.15 – Représentation log-log de la viscosité d'un fondu de polymère en fonction de la masse molaire des chaînes, M_n pour des fondus de PDMS (carrés [101], ronds [102, 103]).

Le temps caractéristique que met la chaîne à diffuser sur une distance comparable à sa taille R est appelé temps de Rouse τ_{Rouse} et est alors défini par $\tau_{\text{Rouse}} = \frac{R^2}{D_{\text{Rouse}}}$. Soit pour une chaîne idéale ($R = aN^{1/2}$) :

$$\tau_{\text{Rouse}} \simeq \frac{\zeta a^2 N^2}{k_{\text{B}}T} = \tau_0 N^2 \quad (1.39)$$

où $\tau_0 \simeq \frac{\zeta a^2}{k_{\text{B}}T}$ représente le temps caractéristique de diffusion d'une bille sur sa longueur. Si on considère le mouvement d'une telle chaîne dans un liquide de monomère de viscosité η_1 , on peut aussi écrire :

$$\zeta = a\eta_1 \quad (1.40)$$

La viscosité η_1 se réécrit alors en fonction des temps de diffusion de Rouse d'une bille seule et de la chaîne idéale respectivement par 1.41 et 1.42.

$$\eta_1 \simeq \frac{\tau_0 k_{\text{B}}T}{a^3} \quad (1.41)$$

$$\eta_1 \simeq \frac{k_{\text{B}}T \tau_{\text{Rouse}}}{a^3 N^2} \quad (1.42)$$

Par ailleurs, de Gennes [27] a montré que dans un fondu de polymère les interactions hydrodynamiques entre les monomères sont écrantées par la présence des autres chaînes qui atténuent fortement les écoulements locaux produits par le déplacement des monomères. Le modèle de Rouse décrit alors correctement le mouvement d'une chaîne unique dans un fondu de chaînes non enchevêtrées. Par contre, la dynamique des fondus de chaînes enchevêtrées est plus complexe car les mouvements d'ensemble des chaînes dépendent des autres chaînes. Pour décrire la dynamique de ce système multi-chaînes, de Gennes a introduit le modèle de reptation [105, 27] dont nous donnons les grandes lignes au paragraphe 1.5.2.

1.5.2 Dynamique multi-chaînes enchevêtrées : modèle de reptation

Notion de tube d'Edwards [103]. Dans un fondu de polymères enchevêtrés, les mouvements d'ensemble d'une chaîne donnée sont fortement gênés par la présence des autres chaînes avec lesquelles la chaîne considérée forme des enchevêtrements. Pour décrire le comportement multi-chaînes, de Gennes introduit le modèle de reptation qui consiste à considérer les autres chaînes comme des obstacles que la chaîne modélisée ne peut pas traverser. Elle se faufile entre les obstacles qu'Edwards prend en compte en introduisant la notion de tube. Il suppose que la chaîne est piégée dans un tube de diamètre d_{tube} , enveloppe des contraintes topologiques qui s'exercent sur la chaîne à un instant donné à cause de la présence des autres chaînes. Aux échelles inférieures ou comparables à d_{tube} , les mouvements d'un monomère de la chaîne test sont permis dans toutes les directions mais au delà de d_{tube} , la chaîne peut glisser librement le long du tube mais ne peut pas s'en échapper latéralement (mouvements perpendiculaires à l'axe du tube bloqués). Ainsi, dans un fondu, le diamètre du tube est fixé par la distance entre enchevêtrements tel que :

$$d_{\text{tube}} = aN_e^2 \quad (1.43)$$

où N_e est le nombre de monomères moyen que doivent contenir les chaînes pour être enchevêtrées entre elles (donc pour bloquer leurs mouvements latéraux mutuels), chaque portion de N_e monomères se comportant comme une chaîne idéale. Le tube de la chaîne $N > N_e$ peut alors être découpé en $\frac{N}{N_e}$ sections de taille d_{tube} de manière analogue à la chaîne N qui est découpée en N monomères de taille a . La chaîne peut alors être représentée par une marche aléatoire tel que le rayon de la chaîne contenu dans ce tube vaut :

$$R_{\text{tube}} \simeq d_{\text{tube}} \left(\frac{N}{N_e} \right)^{1/2} \approx N^{1/2} a \quad (1.44)$$

et que la longueur moyenne étirée du tube vaut :

$$L_{\text{tube}} \simeq d_{\text{tube}} \frac{N}{N_e} \simeq \frac{aN}{N_e^{1/2}} \quad (1.45)$$

À l'intérieur du tube les mouvements sont libres, et la diffusion de la chaîne est alors simplement la diffusion de Rouse :

$$D_{\text{tube}} = \frac{k_B T}{N \zeta} \quad (1.46)$$

La chaîne s'extrait de son tube par mouvements élémentaires de ses extrémités. Le temps que met la chaîne à renouveler complètement son tube (temps de diffusion sur la longueur du tube) c'est-à-dire à perdre la mémoire du tube initial, définit le temps de reptation τ_{Rep} tel que :

$$\tau_{\text{Rep}} = \frac{L_{\text{tube}}^2}{D_{\text{tube}}} \simeq \frac{\zeta a^2}{k_B T} N_e^2 \left(\frac{N}{N_e} \right)^3 = \tau_e \left(\frac{N}{N_e} \right)^3 \quad (1.47)$$

où $\tau_e = \tau_0 N_e^2$ est le temps de diffusion de Rouse de la portion de N_e monomères. Le centre de masse de la chaîne diffuse beaucoup plus lentement que les extrémités à cause de l'anisotropie du tube qui implique que pendant le temps de reptation, les chaînes avancent d'une longueur L_{tube} le long de tube mais n'avance que de R_{tube} dans une direction quelconque de l'espace. Le coefficient du centre de masse est appelé coefficient d'auto-diffusion D_{self} et est alors défini par :

$$D_{\text{self}} \simeq \frac{R_{\text{tube}}^2}{\tau_{\text{Rep}}} \simeq \frac{k_B T}{\zeta} \frac{N_e}{N^2} = D_0 \frac{N_e}{N^2} \quad (1.48)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion par reptation d'un monomère sur sa propre taille.

À partir des équations 1.41 et 1.40, on peut relier τ_{Rep} et D_{self} à la viscosité d'un liquide de monomère η_1 :

$$\tau_{\text{Rep}} \simeq \frac{\eta_1 a^3}{k_B T} \frac{N^3}{N_e} \quad (1.49)$$

$$D_{\text{self}} \simeq \frac{k_B T}{a \eta_1} \frac{N_e}{N^2} \quad (1.50)$$

Enfin, la viscosité du fondu à cisaillement nul η_0 est donnée (Modèle de Maxwell) par le produit du module élastique du fondu par le temps de reptation. Par analogie avec un élastomère, le module élastique du fondu de polymères enchevêtrés est $\frac{k_B T}{a^3 N_e}$, où N_e correspond à la distance entre points de réticulation. La viscosité du fondu à cisaillement nul est alors définie par :

$$\eta_0 = \eta_1 \frac{N^3}{N_e^2} \quad (1.51)$$

On retrouve le fait que si N est inférieure à N_e , les chaînes ne s'enchevêtrent pas et le liquide se comporte comme un liquide ordinaire à toutes échelles de temps. La figure II.1.16 représente η_0 en fonction de N en échelle log-log.

La partie rouge représente l'évolution prédite par l'équation 1.51 et la courbe verte représente les résultats expérimentaux généralement observés. La pente que l'on observe expérimentalement est légèrement plus grande que celle prédite par le modèle de reptation ($\simeq 3, 4$). Et le changement de pente apparaît pour un nombre de monomère critique $N_c \simeq 3N_e$. Ces déviations sont dues au fait que le modèle de reptation considère des obstacles fixes ce qui n'est pas le cas en réalité sauf pour les fondus de très longues chaînes où les enchevêtrements sont essentiellement fixés [106], le fondu se comporte alors comme un élastomère. Il a été montré par Marmonier *et al.* [107] et Léger *et al.* [106] qu'il fallait au moins dix enchevêtrements par chaîne pour être dans un régime de reptation pure.

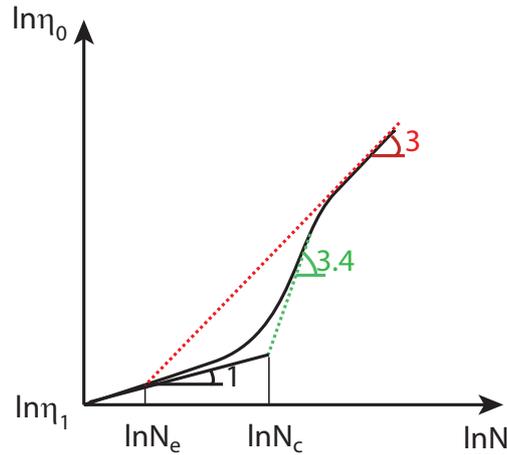


FIGURE II.1.16 – Représentation log-log de la viscosité d'un fondu de polymère en fonction de la longueur des chaînes, N . Les pointillés rouges donnent la pente que l'on obtient avec le modèle de reptation qui ne considère pas les mouvements locaux des obstacles. Les pointillés verts donnent la pente que l'on observe expérimentalement où on ne peut pas négliger les mouvements des obstacles.

1.5.3 Rhéofluidification

La viscoélasticité dans les fondus et dans les solutions de polymères est une conséquence naturelle de leur structure macromoléculaire particulière. En effet, la distribution des conformations des chaînes est facilement déplacée de son équilibre mais à cause des interactions entre les différentes chaînes, elles relaxent les contraintes beaucoup plus doucement dans les fondus enchevêtrés que dans des solutions de monomères. Doi et Edwards [103] ont développé un modèle pour expliquer le comportement viscoélastique des fondus enchevêtrés. Avant le cisaillement, les chaînes isotropes sont contenues dans un tube isotrope. Lorsque l'on soumet cette solution ou fondu à une marche brusque de cisaillement, les chaînes sont étirées. Aux temps courts (forts taux de cisaillement), les chaînes n'ont pas le temps de glisser les unes par rapport aux autres ce qui implique que le tube se déforme. La chaîne commence ensuite à se rétracter dans son tube déformé par petites fluctuations locales de ses extrémités puis s'échappe du tube au bout du temps de reptation. À partir de τ_{Rep} , la chaîne a complètement perdu la mémoire de son tube initial, et la contrainte est alors totalement relaxée. Ceci permet d'expliquer l'ensemble des réponses mécaniques dynamiques complexes des polymères enchevêtrés. En particulier, c'est le cas du comportement rhéofluidifiant des fondus enchevêtrés dont on peut observer un exemple sur le graphe II.1.17 qui reporte la viscosité du fondu en fonction du taux de cisaillement pour des PDMS de masses molaires différentes (mesures de viscosités effectuées par R. Muller, Strasbourg et citées par G. Massey [64]). Aux faibles taux de cisaillement (aux temps supérieurs à τ_{Rep}), les chaînes ont le temps de relaxer les contraintes, et la viscosité est constante et est égale à η_0 que nous avons défini au paragraphe précédent (eq. 1.51, plateau Newtonien). Pour des taux de cisaillement supérieurs au taux critique $\dot{\gamma}_c = \tau_{rept}^{-1}$, les chaînes n'ont plus le temps de relaxer les contraintes : elles restent étirées sous l'effet du cisaillement. Leur degré d'enchevêtrements décroît et la viscosité du fondu diminue avec le taux de cisaillement. Graessley [108] a montré que cette diminution suit une loi de puissance universelle (indépendante du polymère) :

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{\dot{\gamma}_c}{\dot{\gamma}} \right)^{\approx 0,82} \quad (1.52)$$

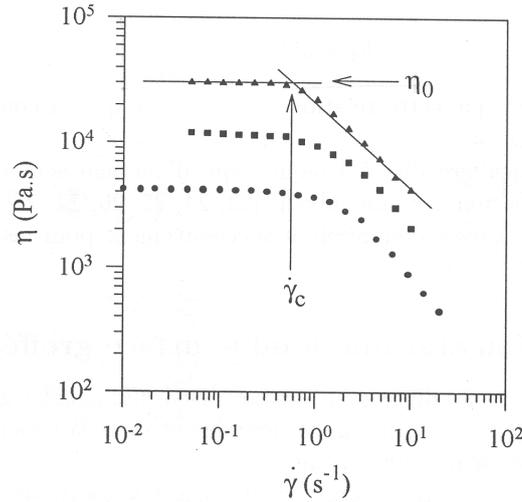


FIGURE II.1.17 – Viscosité de fondus de PDMS de différentes masses molaires : ronds (321 kg.mol^{-1}), carrés (483 kg.mol^{-1}) et triangles (595 kg.mol^{-1}) [64]. Le plateau newtonien dépend de la masse molaire mais le régime rhéofluidifiant n'en dépend plus.

1.6 Dynamique d'une chaîne dans un réseau

La conformation d'équilibre d'une chaîne greffée en surface et mise en contact avec un élastomère réticulé a été décrite dans la section 1.4.3. On a vu qu'elle dépend des paramètres moléculaires de la couche greffée (masse molaire et densité de greffage) et de ceux de l'élastomère. On considère des chaînes greffées contenant N monomères de taille a , mises en contact avec un élastomère dont la taille entre points de réticulation est D_c . On rappelle que pour les faibles densités de greffage, la conformation d'équilibre d'une chaîne greffée dans l'élastomère est un champignon complètement pénétré dans l'élastomère au dessus de son site d'ancrage. O'Connors et Mc Leish [109] ont montré que cette conformation n'est pas obtenue instantanément lorsque l'élastomère est mis au contact de la chaîne greffée mais qu'elle résulte d'un processus dynamique que nous décrivons dans ce paragraphe. Le modèle se place dans l'approximation des faibles densités de greffage. Ils considèrent qu'une chaîne greffée ne pénètre efficacement dans l'élastomère que par son extrémité libre (le coût entropique d'une pénétration profonde par un segment interne de la chaîne est trop élevé car il suppose que les deux brins de part et d'autre du segment suivent le même chemin entre les points de réticulation). La pénétration se fait à une distance R du site d'ancrage comme schématisé sur la figure II.1.18. À un instant t , seuls N_t monomères pénètrent dans l'élastomère, les $N_s = N - N_t$ monomères restant sont confinés dans une couche d'épaisseur d entre l'élastomère et la surface solide. Les N_t monomères qui ont pénétré sont contenus dans un tube de longueur $L(t)$ et de diamètre D_c , dans lequel ils peuvent fluctuer. L'énergie libre de gonflement de l'élastomère est négligée à cause de l'approximation des faibles densités de greffage. L'énergie libre totale d'une chaîne greffée résulte donc de l'équilibre entre deux contributions : la contribution de la partie pénétrée et celle de la partie confinée. Ainsi, elle est définie par la somme de plusieurs termes : un terme de confinement, une contribution élastique, un terme lié à la multiplicité des conformations possibles du tube L dans l'élastomère et enfin une contribution liée aux interactions chimiques entre la surface et l'élastomère et entre les chaînes greffées et l'élastomère. Nous ne rentrerons pas dans le détail des calculs mais en minimisant cette énergie libre, on peut déterminer le nombre

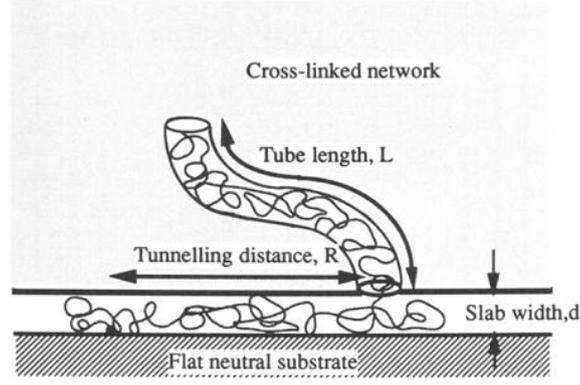


FIGURE II.1.18 – Schéma d'une chaîne greffée partiellement pénétrée dans un élastomère. Etat métastable avant d'atteindre sa conformation d'équilibre de champignon [109].

minimum de monomères qui pénètrent N_t^{\min} ainsi que la longueur du tube correspondante L^{\min} :

$$N_t^{\min} = N - \frac{3}{\pi a^2} \frac{R}{\gamma} \quad (1.53)$$

et

$$L^{\min} = \frac{\alpha a^2 N_t^{\min}}{3D_c} \quad (1.54)$$

avec

$$\gamma = \left[\frac{1}{d^2} - \frac{(2 - \alpha^2/\pi^2)}{D_c^2} + \frac{6}{\pi^2 a^2} (\Delta\bar{\Phi}\chi - \Delta\bar{\Sigma}\mu) \right]^{1/2} \quad (1.55)$$

où, α est une constante sans dimension ($\simeq 1$ [103]), $\Delta\bar{\Phi}$ et $\Delta\bar{\Sigma}$ sont respectivement les différences de fraction volumique et surfacique moyennes de monomères pénétrés et de monomères confinés, χ est le paramètre introduit par Flory pour prendre en compte les affinités chimiques entre la chaîne et son environnement dans le paramètre de volume exclu et μ est la différence entre l'énergie interfaciale chaîne greffée/surface et l'énergie élastomère/surface. Cette conformation est représentée sur la figure II.1.18. Il s'agit d'un équilibre métastable puisque, comme nous l'avons expliqué précédemment, la conformation d'équilibre de la chaîne pénétrée est une chaîne totalement pénétrée au dessus de son site d'ancrage ($R = 0$). La partie confinée est étirée telle que $R \approx N - N_t$. Par ailleurs, à partir de l'équation 1.55, il est intéressant de noter que si d est supérieur à d^* tel que :

$$d^* = \left[\frac{2}{D_c^2} - \frac{6}{\pi^2 a^2} (\Delta\bar{\Phi}\chi - \Delta\bar{\Sigma}\mu) \right]^{-1/2} \quad (1.56)$$

l'invasion des chaînes dans l'élastomère est exponentiellement supprimée. Il existe une inégalité correspondante pour R telle que si :

$$R > R^* = \frac{\pi a^2 \gamma N}{3} \quad (1.57)$$

les chaînes restent dans la couche confinée à la surface et ne pénètrent pas dans l'élastomère. O'Connor et Mc Leish introduisent trois étapes pour atteindre l'état d'équilibre de champignon qui sont associées à trois temps caractéristiques.

1.6.1 Pénétration rapide dans le réseau

La relaxation d'une chaîne gaussienne est bien décrite par le modèle de Rouse [104] que l'on a présenté dans la section 1.5.2 : le temps caractéristique de relaxation d'une chaîne contenant N monomères est égale à $\tau_N \simeq \tau_1 N^2$ avec τ_1 , le temps de relaxation d'une unité de Kuhn. Cette diffusion est le premier processus dynamique de la chaîne greffée. Ainsi, en modélisant la chaîne greffée par une chaîne de N_d blobs gaussiens de taille comparable à d tel que : $N_d = (d/a)^2$, O'Connor et Mc Leich définissent le temps de relaxation de cette chaîne par : $\tau_d \simeq \tau_1 (d/a)^4$. Une fois piégés dans le réseau, les bouts de chaînes ont deux solutions suivant la valeur de R . Si R est grande, ils pénètrent dans l'élastomère pour atteindre l'équilibre métastable décrit précédemment II.1.18. Si par contre $R < R^*$, les bouts de chaînes diffusent dans la couche de surface jusqu'à atteindre le site d'ancrage puis pénètrent dans l'élastomère à ce niveau. Dans ce cas, la conformation d'équilibre est atteinte beaucoup plus vite que lorsque les chaînes passent d'abord par l'état métastable. Dans les deux cas, le processus dynamique mis en jeu pour la relaxation des chaînes N , est la diffusion des extrémités, ce qui implique que le bon temps caractéristique est bien le temps de Rouse $\tau_N \simeq \tau_1 N^2$.

1.6.2 Relaxation de la chaîne greffée dans son tube

Lorsque la chaîne est dans son état métastable, elle peut renouveler sa conformation en ressortant de son tube initial et en entrant dans un nouveau tube pour rapprocher son extrémité libre de son site d'ancrage (fig. II.1.18).

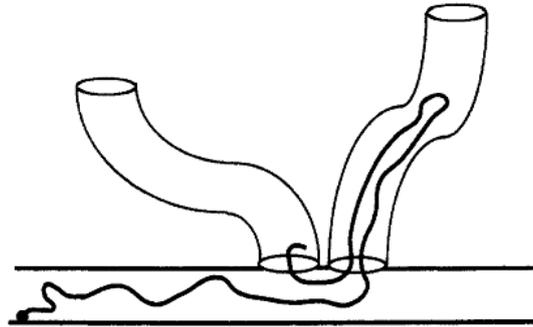


FIGURE II.1.19 – Renouvellement du tube d'une chaîne greffée partiellement pénétrée dans un élastomère.

Ce mécanisme est similaire au mécanisme de « respiration » impliqué pour les polymères en étoile [110]. Le temps caractéristique d'occupation d'un tube τ_T peut donc être évalué comme $\tau_T \simeq \exp\left(\frac{\alpha a^2 N}{6D_c^2} - \pi(\gamma - \gamma_0)R\right)$ avec $\gamma_0 = \left(\gamma^2 - \frac{\alpha}{\pi^2 D_c^2}\right)^{1/2}$. Le temps le plus long est obtenu pour $R = 0$. Il a été montré expérimentalement que ces temps peuvent être très longs (plusieurs jours).

1.6.3 Conformation d'équilibre atteinte par entrées et sorties successive des bouts de chaîne

La conformation d'équilibre est donc atteinte par sauts successifs suivant la distance R . Les chaînes renouvellent leur tube un certain nombre de fois à partir de leur position initiale R_0 en sortant puis entrant de nouveau dans l'élastomère à une distance plus proche du site d'ancrage, répétant ces cycles sortie-entrée jusqu'à atteindre le site d'ancrage $R = 0$. Le temps caractéristique

que met l'extrémité d'une chaîne pour passer de R_0 à $R = 0$, peut donc être calculé en intégrant les temps d'occupation de chacun des tubes tel que : $\tau_R \simeq \exp\left(\frac{\alpha a^2 N}{6D_c^2}\right) [1 - \exp(-\pi(\gamma - \gamma_0)R_0)]$.

1.6.4 Ténacité de l'interface

La ténacité de l'interface G résulte de différentes contributions : l'énergie de surface, la déformation du réseau et la dissipation visqueuse due aux mouvements des chaînes dans le réseau. Expérimentalement, on montre qu'elle dépend aussi de la méthode utilisée pour rompre l'interface et plus particulièrement, qu'elle apparaît très sensible à la vitesse de déformation [111, 97]. Pour des chaînes bien enchevêtrées avec l'élastomère, le mécanisme de rupture de l'interface est le mécanisme d'extraction des chaînes greffées hors de l'élastomère (*pull-out*) [112, 113, 114]. Il existe plusieurs modèles pour décrire le *pull-out* mais ils s'accordent tous sur le fait que la ténacité de l'interface augmente avec la longueur des chaînes pénétrées N_t . Ils prédisent une augmentation en loi de puissance telle que : $G \simeq N_t^{j>0}$. Aux plus grandes densités de greffage pour lesquelles les chaînes greffées ne sont pas totalement pénétrées dans l'élastomère, le modèle de O'Connor et McLeish ne décrit pas la ténacité. La modélisation adéquate est alors celle de Vilmin *et al.* [96], que nous avons mentionné au paragraphe 1.4.3.

1.7 La friction d'un fondu sur une couche de chaînes greffées (PDMS sur PDMS) en régime basse densité

On a vu dans la section 1.4.1 que les chaînes d'un fondu mis en contact avec des chaînes de polymères ancrées en surface dans le cas des faibles densités de greffage, étaient interpénétrées entre elles ou avec les chaînes greffées. Il est donc naturel de penser que ces chaînes de surface vont jouer un rôle important sur l'écoulement du fondu et plus particulièrement sur la condition aux limites pour la vitesse à la paroi. Une des manifestations de ces interactions est l'apparition d'un glissement à la paroi que nous avons introduit au paragraphe . L'écoulement d'un fondu de polymère sur une surface solide décorée de chaînes de polymère ancrées est donc caractérisé par une condition aux limites à la paroi où la vitesse de glissement V_g est non nulle. Comme nous l'avons mentionné dans notre introduction générale, pour caractériser le glissement, Navier [27] a introduit la longueur d'extrapolation à zéro du profil de vitesse (longueur de glissement) $b = \frac{V_g}{(\partial V/\partial z)_{z=0}}$. La contrainte de cisaillement à la paroi est notée σ et peut être évaluée dans le fluide par :

$$\sigma = \eta_0 \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (1.58)$$

où η_0 est la viscosité du fondu en écoulement et $\dot{\gamma} = \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_{z=0}$ est la vitesse de cisaillement à la paroi. A partir de ces deux définitions (14 et 1.58), on a donc :

$$b = \frac{V_g \eta_0}{\sigma} \quad (1.59)$$

Par ailleurs, on peut écrire la contrainte de cisaillement $\sigma = \beta V_g$, où β est le coefficient de friction entre le fondu en contact avec la couche de chaînes ancrées et la surface solide. D'après la définition de la longueur de glissement, on a donc :

$$\beta = \frac{\eta_0}{b} \quad (1.60)$$

On voit que la mesure de b permet de déterminer le coefficient de friction si on connaît la viscosité du fondu. Ce coefficient est un paramètre essentiel pour la caractérisation de l'interface car il est directement lié aux mécanismes moléculaires de la friction entre la surface et le fondu. Il définit la condition aux limites nécessaire pour décrire les propriétés rhéologiques du système. La mesure expérimentale de b apparaît donc très essentielle pour caractériser l'interface.

1.7.1 Les trois régimes de friction, faibles Σ

Observations expérimentales [64, 115]

Migler et al [68] ont mis au point une technique expérimentale pour mesurer directement la vitesse du fluide très localement sur des épaisseurs typiques de 70 nm (même ordre de grandeur que l'épaisseur de pénétration de chaînes ancrées en surface dans le fondu) au voisinage de la paroi. Les expériences réalisées sur un système fondu de PDMS contenant quelques chaînes fluorescentes sur chaînes de PDMS ancrées à la surface d'un prisme de saphir (pour des faibles densités de greffage) ont mis en évidence trois régimes de friction en fonction de $\dot{\gamma}$. Le fondu est confiné entre la paroi fixe et une paroi mobile déplacée à vitesse choisie V_t pour réaliser un cisaillement simple de la couche de fondu. La technique consiste à «imprimer» un motif dans le fondu localement près de la paroi en photolysant le fondu avec des franges d'interférences formées par deux ondes évanescentes. On observe alors le déplacement de ce motif de concentration en sondes fluorescentes sous l'effet du cisaillement du fondu, en éclairant avec une onde évanescente à l'interface fondu/brosse pour localiser la mesure au voisinage de la surface. La mesure de la vitesse est une mesure moyenne de la vitesse du fondu sur la longueur de pénétration de l'onde évanescente dans l'échantillon $\Lambda \simeq 70$ nm, ce qui implique que même si la vitesse est nulle à la paroi fixe, on mesure toujours une vitesse moyenne. Cette vitesse que l'on mesurerait si la vitesse à la paroi était nulle est alors définie par :

$$V_g = \frac{V_t \Lambda}{2d} \quad (1.61)$$

où d est l'épaisseur totale de l'échantillon et V_t , la vitesse de cisaillement. Les résultats principaux

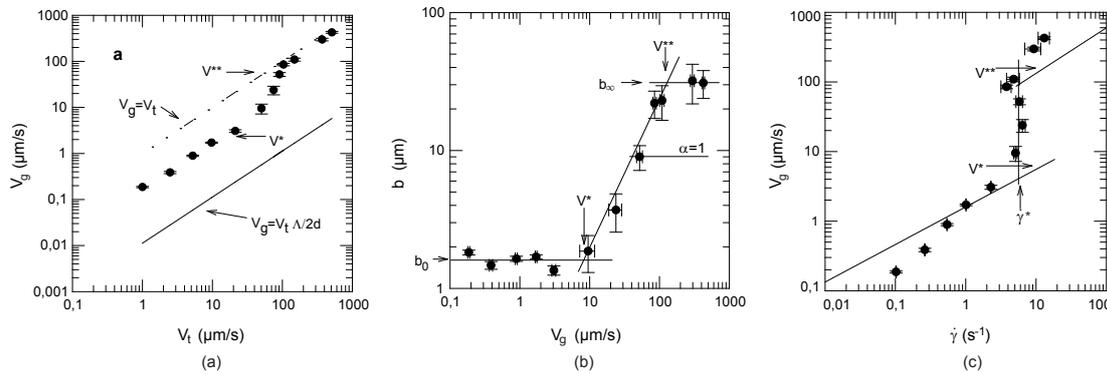


FIGURE II.1.20 – Résultats obtenus pour une interface fondu de PDMS sur brosse de PDMS de masses molaires respectives $M_{\text{fondu}} = 970 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_{\text{brosse}} = 96 \text{ kg.mol}^{-1}$ et de densité de greffage pour la brosse $\Sigma = 0,0055$. (a) Vitesse de glissement à la paroi V_g en fonction de la vitesse appliquée au fluide V_t (cisaillement simple). Le trait plein représente la vitesse de glissement en prenant la condition de non glissement à la paroi. (b) Longueur d'extrapolation b en fonction de la vitesse de glissement. (c) Vitesse de glissement à la paroi V_g en fonction du taux de cisaillement près de la paroi $\dot{\gamma}$. [64, 115]

des expériences de mesures de vitesses locale d'un fondu de PDMS ($M_{\text{fondu}} = 970 \text{ kg.mol}^{-1}$) au voisinage de brosse de PDMS ($M_{\text{brosse}} = 96 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\Sigma = 0,0055$) réalisées par Durliat *et al.* sont représentés sur la figure II.1.20. Le graphe (a) reporte la vitesse de glissement à la paroi V_g en fonction de la vitesse appliquée au fluide V_t , le graphe (b) trace la longueur d'extrapolation b en fonction de la vitesse de glissement et enfin le graphe (c) représente les mêmes données en termes de vitesse de glissement en fonction du taux de cisaillement près de la surface $\dot{\gamma}$.

Concernant la vitesse de glissement à la paroi (a), le premier résultat intéressant est qu'il existe bien toujours une vitesse de glissement à la paroi quelle que soit la vitesse appliquée V_t . En effet,

même à faible taux de cisaillement, V_g est toujours dix fois plus grande que la vitesse qui serait mesurée avec la même couche de fluide en considérant la condition de vitesse nulle à la paroi (trait plein sur le graphe).

Le deuxième résultat important est l'existence d'une transition de faible glissement vers un fort glissement lorsqu'en augmentant le taux de cisaillement, la vitesse de glissement devient plus grande qu'une vitesse critique notée V^* .

Le graphe (b) met également en évidence les trois régimes de friction :

- Pour $V_g < V^*$, la longueur d'extrapolation est constante et vaut b_0 . Il s'agit donc d'un régime de friction linéaire caractérisé par un coefficient de friction indépendant de la vitesse de glissement.
- Pour $V^* < V_g < V^{**}$, la longueur de glissement devient proportionnelle à la vitesse de glissement, ce qui implique un coefficient de friction inversement proportionnel à V_g . Ce régime de friction non linéaire est appelé « régime marginal ».
- $V_g > V^{**}$, b est de nouveau constante et vaut $b_\infty \gg b_0$. Dans ce régime de fort glissement, le coefficient de friction est donc très fortement diminué et le fondu et la surface sont quasiment dynamiquement découplés.

Enfin, sur le graphe (c), on observe toujours les trois mêmes régimes de friction. La caractéristique frappante est que dans tout le régime marginal, le taux de cisaillement est constant et vaut $\dot{\gamma}^*$.

Modélisation des différents régimes de friction

Ce comportement a été modélisé initialement par Brochard-Wyart et de Gennes [69] puis revisité plusieurs fois par la suite [71, 72, 70]. On considère une surface solide portant quelques chaînes greffées d'indice de polymérisation N . Dans la première version de ces modèles, la densité de greffage Σ est supposée inférieure à la densité limite de recouvrement des chaînes greffées $\Sigma < N^{-1}$ (régime champignon 1.27). Les prédictions ont ensuite été étendues pour des densités de greffage supérieures mais toujours dans la limite où le fondu n'est pas complètement exclu de la brosse [116, 72]. L'indice de polymérisation des chaînes du fondu est tel que : $P > N$ et P et N sont tous les deux supposés grand devant le nombre moyen de monomères entre enchevêtrements N_e . Les chaînes greffées répondent indépendamment les unes des autres, et elles sont enchevêtrées avec les chaînes du fondu qui a complètement pénétré dans la brosse, II.1.10.

Le principe de cette modélisation est le suivant : lors de l'écoulement, comme les chaînes du fondu sont enchevêtrées avec les chaînes de la brosse, elles exercent une force de friction sur les chaînes ancrées à la surface, et si la force exercée est suffisamment forte, les chaînes de surfaces sont déformées. En réponse à cette déformation, elles restituent une force élastique que l'on note F_e . La conformation d'équilibre des chaînes greffées déformées dépend de la vitesse de glissement, puisqu'elle résulte de l'équilibre entre les forces élastiques et les forces de friction qui dépendent de la vitesse de glissement. La force de friction appliquée par une chaîne du fondu sur une chaîne greffée, peut être évaluée par $f_f \simeq a\eta_0 V_g$, où $a\eta_0$ est le coefficient de friction d'une chaîne greffée enchevêtrée avec une chaîne du fondu de viscosité η_0 . La force de friction totale alors appliquée par le fondu sur la chaîne greffée est donc $F_f \simeq X f_f$ avec X , le nombre de chaînes du fondu enchevêtrées avec la chaîne greffée. Comme les chaînes greffées sont indépendantes, F_f est liée à la contrainte de friction sur la couche greffée par la densité de greffage telle que :

$$\sigma = \frac{\Sigma}{a^2} F_f = \Sigma X \frac{\eta_0}{a} V_g \quad (1.62)$$

Dans la première version du modèle [69], la conformation d'équilibre des chaînes déformées est décrite par un cylindre étiré de longueur l et de diamètre d . La contrainte élastique est alors définie

par :

$$\sigma_e = \frac{\Sigma}{a^2} F_e = \frac{\Sigma}{a^2} \frac{k_B T}{d} \quad (1.63)$$

L'évaluation du paramètre X constitue un élément clé pour la modélisation. Dans la première version du modèle, Brochard-Wyart et de Gennes postulent que toutes les chaînes du fondu qui sont présentes dans le volume occupée par une chaîne greffée, sont enchevêtrées une fois avec la chaîne greffée. Le nombre de chaînes du fondu enchevêtrées avec la brosse X est dans ce cas défini par $X = L/a$, où L est la longueur de la chaîne étirée. En substituant X dans l'expression 1.62, la contrainte de friction s'écrit sous la forme :

$$\sigma = \frac{\Sigma}{a^2} F_f = \Sigma \frac{L \eta_0}{a^2} V_g \quad (1.64)$$

La figure II.1.21 schématise la conformation adoptées par les chaînes greffées en fonction de la vitesse de glissement. Quatre régimes sont alors définis quand V_g croit :

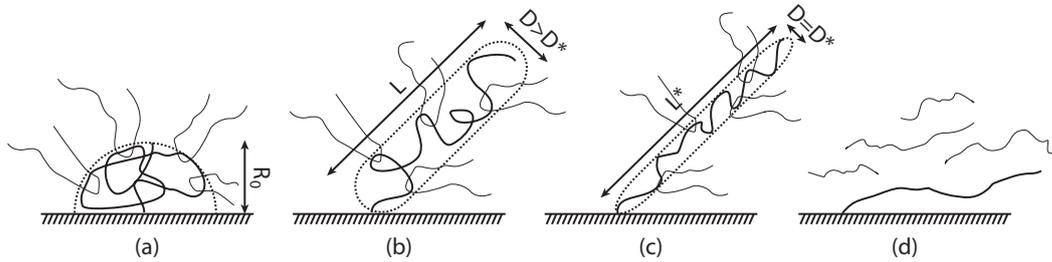


FIGURE II.1.21 – Déformation d'une chaîne greffée N , enchevêtrée avec X chaînes du fondu P sous l'effet du cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement V_g [71, 72]. Quatre régimes en vitesse sont alors définis. (a) $V_g < V_0$: très faibles déformations, les chaînes greffées gardent leur conformation de pelotes gaussiennes de rayon $R_0 = aN^{1/2}$. (b) $V_0 < V_g < V^*$: régime d'étirement progressif - friction linéaire (d reste supérieur à d^*). (c) $V^* < V_g < V^{**}$: régime marginal - friction non linéaire (d devient égale à d^*). (d) $V^{**} < V_g$: régime désenchevêtré - friction linéaire de type Rouse.

- $V_g < V_0$. À très faibles vitesses de glissement, les chaînes greffées sont très peu déformées et elles gardent leur conformation de pelotes gaussiennes de rayon $R_0 = aN^{1/2} \equiv L$. Ce régime se poursuit jusqu'à ce que $\sigma(V_g = V_0) = \sigma_e(d = R_0)$. Ce qui conduit à partir des équations 1.62 et 1.63 à une vitesse limite V_0 telle que :

$$V_0 = \frac{k_B T}{a^2 N \eta_0} \quad (1.65)$$

et une longueur d'extrapolation b telle que :

$$b_0 = \frac{V_g \eta_0}{\sigma} = \frac{a}{N^{1/2} \Sigma} \quad (1.66)$$

Le taux de cisaillement vaut alors :

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta_0} = \frac{\Sigma N^{1/2} V_g}{a} \quad (1.67)$$

La friction est donc linéaire et b est une constante indépendante de V_g .

- $V_0 < V_g < V^*$. L'étirement des chaînes greffées commence et se poursuit progressivement jusqu'au seuil de désenchevêtrement, c'est-à-dire, quand le diamètre du cylindre d des chaînes déformées, devient comparable à la distance entre enchevêtrements $d^* = aN^{1/2}$, en dessous de laquelle, les chaînes sont désenchevêtrées. Dans ce cas, les chaînes greffées sont fortement

déformées et la longueur de glissement $b = \frac{a^2}{\Sigma L}$, dépend alors de V_g . Ceci est en contradiction avec les observations expérimentales décrites précédemment pour lesquelles en dessous de V^* , la longueur de glissement est constante II.1.20. Pour rendre compte de ce régime Gay a proposé d'évaluer le nombre de chaînes de fondu enchevêtrées X différemment [117]. Il suppose que les chaînes du fondu peuvent former plusieurs enchevêtrements avec une même chaîne greffée. X est alors défini par le nombre d'enchevêtrements disponibles dans le tube d'Edwards de chaque chaînes greffées : $X = N/N_e$. Dans ce cas, la longueur de glissement $b = \frac{aN_e}{\Sigma N}$ reste donc bien une constante indépendante de V_g . La force de friction associée est linéaire en vitesse : $\dot{\gamma} = \frac{\Sigma NV_g}{aN_e}$. La vitesse limite associée au seuil de désenchevêtrement est notée V^* et elle est définie par la condition $\sigma(V_g = V^*) = \sigma_e(d = d^*) = \sigma^*$ telle que :

$$V^* = \frac{k_B T}{a^2 N \eta_0} \quad \text{si } X = L/a \quad (1.68)$$

$$V^* = \frac{k_B T N_e^{1/2}}{\eta_0 N a^2} \quad \text{si } X = N/N_e \quad (1.69)$$

Enfin, le taux de cisaillement critique associé à cette vitesse est :

$$\dot{\gamma}^* = \frac{\sigma^*}{\eta_0} = \frac{\Sigma k_B T}{a^3 N_e^{1/2} \eta_0} \quad (1.70)$$

- $V^* < V_g < V^{**}$. L'élongation des chaînes greffées est bloquée au seuil de désenchevêtrement sur une large gamme de vitesse. En effet, si les chaînes greffées étaient étirées d'avantage, leur diamètre deviendrait inférieur à d^* et les chaînes du fondu seraient alors désenchevêtrées. La friction exercée par le fondu devrait alors diminuer et la force de rappel élastique ramènerait la chaîne vers une conformation moins étirée. Ce rappel élastique impliquerait une réaugmentation de d et donc un réenchevêtrement immédiat des chaînes. Ainsi, la force de friction réaugmenterait et les chaînes seraient alors de nouveau étirées, ce qui entrainerait à nouveau une diminution de d . Ce régime est baptisé régime marginal et reste stable tant que la contrainte de friction exercée par le fondu dans le régime désenchevêtré est inférieure à la contrainte de friction dans le régime marginal. Gay [118] a proposé un autre critère de fin pour le régime marginal : ce régime reste stable tant que le désenchevêtrement est fait avec une vitesse plus grande que la vitesse de sollicitation des chaînes P , sur une distance comparable à la distance moyenne entre enchevêtrements d^* . Le processus de désenchevêtrement étant la reptation des chaînes du fondu (1.5.2), ceci conduit à une vitesse limite $V^{**} = d^*/\tau_{\text{rept}}$ à partir de laquelle, les chaînes du fondu ne sont plus enchevêtrées avec la brosse. Il est remarquable que tout au long du régime marginal $\dot{\gamma}^*$ est indépendant de la vitesse de glissement, la conformation des chaînes greffées étant figée, 1.70. Dans le régime marginal, la longueur de glissement croît alors linéairement avec V_g telle que :

$$b = \frac{V_g \eta_0}{\sigma^*} = \frac{\eta_0 V_g N_e^{1/2} a^3}{\Sigma k_B T} \quad (1.71)$$

- $V^{**} < V_g$. Les chaînes sont complètement désenchevêtrées et la friction de type Rouse devient dominante [119]. La contrainte de friction est alors définie par : $\sigma = \sigma_{\text{Rouse}} = \frac{\Sigma}{a^2} N \eta_1 a V_g$, où η_1 est la viscosité d'un liquide de monomères. La limite V^{**} résulte alors du bilan entre la contrainte de Rouse et la contrainte exercée par le fondu dans l'état enchevêtré $\sigma^* = \sigma_{\text{Rouse}}(V_g = V^{**})$ tel que :

$$V^{**} = \frac{\sigma^*}{\Sigma N / (\eta_1 / a)} \quad (1.72)$$

On retrouve bien un régime de friction linéaire, associé à une longueur de glissement constante b_∞ bien supérieure à b_0 telle que :

$$b_\infty = \frac{\eta_0}{\Sigma N(\eta_1/a)} \quad (1.73)$$

La valeur de b_∞ est comparable à la longueur de glissement observée sur une surface idéale sans chaîne ancrée (lisse et non adsorbante) [120].

Les expériences faites en régime des faibles densités de greffage sont bien compatibles avec ces prédictions théoriques. D'une part, ces expériences suivent quantitativement l'évolution de la vitesse de glissement avec le taux de cisaillement et l'évolution de la longueur de glissement avec la vitesse de glissement, et d'autre part, les dépendances de la vitesse critique V^* en masses molaires suivent également bien les prédictions du modèle 1.69 : $V^* \simeq P^{-3,3} N^{-1}$ [121, 63, 64].

1.7.2 Extension aux plus grandes densités de greffage

Durliat *et al.* [64] ont observé expérimentalement la variation du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^*$ et de la longueur de glissement en fonction de la densité de greffage Σ , pour des densités de greffage bien supérieures à la densité de recouvrement des chaînes ($\Sigma_{ov} = N^{-1}$; $P > N$). En particulier, ils ont montré que le taux de cisaillement critique augmente linéairement avec la densité de greffage, comme le prédisait l'équation 1.70, alors que cette prédiction a été établie en considérant des densités de greffage inférieures à Σ_{ov} . Cela est dû au fait que comme la densité de greffage reste suffisamment faible pour permettre au fondu de pénétrer totalement dans la brosse, les interactions de volume exclu sont écartées, et les chaînes greffées répondent donc toujours de manière indépendante les unes des autres, ce qui implique que la friction augmente linéairement avec Σ . Par ailleurs, ils ont également montré que la longueur de glissement b_0 dans le régime d'étirement progressif, était indépendante de Σ , ce qui est en contradiction avec les prédictions faites par les modèles. L'explication a été apportée par Gay [72] : la friction entre la surface et le fondu est fixée par le nombre de chaînes du fondu qui sont enchevêtrées avec la brosse. Lorsque l'on part des très petites densités de greffage, il est naturel de penser que le nombre par unité de surface de chaînes du fondu enchevêtrées avec la brosse va dans un premier temps augmenter avec Σ , mais qu'il ne peut pas être plus grand que le nombre total par unité de surface, de chaînes du fondu en contact avec les chaînes greffées $\Sigma_b = P^{1/2}$. Cela signifie que lorsque Σ devient supérieure ou égale à une densité critique $\Sigma_c = \Sigma_b/X$, la brosse ne peut pas capturer, via les enchevêtrements, d'avantage de chaînes de volume : X n'augmente plus avec Σ . On a donc bien une longueur de glissement $b_0 = \frac{a}{\Sigma X} \simeq aP^{1/2}$, indépendante de Σ , ce qui implique que le taux de cisaillement critique reste bien une fonction linéaire de Σ (1.70 reste inchangée). Ceci reste valide tant que les chaînes greffées répondent indépendamment les unes des autres, c'est-à-dire pour des densités de greffage inférieures à la densité seuil d'expulsion du fondu hors de la brosse. En particulier, les expériences de Durliat [122] ont montré que $\dot{\gamma}^*$ décroît lorsque la densité de greffage dépasse ce seuil. Ceci indique que la réponse des chaînes greffées devient collective. Il n'y a pas encore à ce jour de modélisation bien établie de cette réponse collective mais une première explication de ces effets coopératifs a été proposée récemment par Vilmin *et al.* [8] dans le cas de la friction élastomère - chaînes greffées que nous présenterons au paragraphe 1.8.3.

Enfin, des mesures similaires de la friction entre un fondu de PDMS et des couches de chaînes de PDMS adsorbées irréversiblement ont également été conduites [123, 64]. De nouveau, trois régimes de friction sont observés, mais dans le cas des adsorbées, la longueur de glissement est une fonction puissance (exposant proche de 1) de la vitesse de glissement V_g , et le taux de cisaillement critique n'est plus constant dans le régime marginal, mais suit une courbe en forme de « S » en fonction de V_g . Cet adoucissement des transitions a été attribué à la distribution polydispense de queues et boucles à la surface des pseudo-brosses.

Ces expériences ont également été réalisées à une interface couches greffées de chaînes courtes $N < N_e$ /fondu de chaîne longues $P \gg N_e$. Durliat [64] a plus particulièrement mis en évidence, qu'il existe toujours un fort glissement à la paroi pour un tel système, même pour les plus petites vitesses de glissement atteignables expérimentalement. Dans ce cas, la surface se comporte comme une surface idéale (lisse et non adsorbante), et la longueur de glissement vaut b_∞ . En effet, on a vu précédemment que dans ce cas, les chaînes du fondu sont complètement exclues de la couche ancrée, et ne forment donc pas d'enchevêtrement avec les chaînes de la brosse. La modélisation que nous venons de présenter ne peut donc plus décrire cette situation puisque le modèle suppose que ce sont ces enchevêtrements qui contrôlent la friction fondu/brosse.

Les expériences et les modèles décrits dans la section précédente ont bien mis en évidence le rôle important que jouent des chaînes ancrées sur une surface solide sur la friction d'un fondu sur cette surface. En particulier, une transition faibles glissements - forts glissements est observée. Elle est associée au passage d'une conformation repliée à une conformation étirée pour les chaînes greffées sous l'effet du cisaillement. Cette friction est donc gouvernée à la fois par les paramètres moléculaires du système (Σ , N , P) et par le niveau de cisaillement. Cependant, tous ces modèles considèrent que la déformation des chaînes greffées est homogène sur toute la longueur de la chaîne. Ajdari *et al.* [124] ont raffiné cette modélisation, en introduisant une déformation non homogène pour l'ensemble de la chaîne greffée. Ils ont en outre étendu cette modélisation au cas des élastomères en assimilant l'élastomère à un fondu dont le temps de reptation est infini. En particulier, ils ont mis en évidence une longueur de chaîne du fondu minimale P_{up} à partir de laquelle le comportement du fondu est comparable à celui d'un élastomère. En dessous de cette valeur limite, la reptation des chaînes du fondu est permise et lorsque les chaînes greffées se déplacent dans le fondu, les chaînes du fondu s'écartent devant elles. La relaxation des chaînes greffées est alors due à deux processus : le désenchevêtrement des chaînes greffées par reptation des chaînes du fondu et un processus de rétraction analogue à la rétraction des bras d'une molécule en étoile comme introduit dans la section 1.6.

1.8 La friction élastomère sur chaînes greffées (PDMS sur PDMS) en régime basse densité

Dans le cas des élastomères, la reptation n'est plus permise et le seul mécanisme qui permette à la chaîne greffée de renouveler sa conformation est la rétraction. Le temps de relaxation de chaque chaîne greffée est donc de la forme :

$$\tau_N \simeq \tau_1 N^2 \exp(\mu N/N_e) \quad (1.74)$$

avec μ un coefficient numérique ($\mu = 15/8$ [6]). Dans la section qui suit, nous décrivons plus précisément la modélisation de la friction à l'interface élastomère-brosse en régime basses densités (régime champignon).

1.8.1 Modèle de Rubinstein *et al.* [6]

Une situation modèle est représentée fig. II.1.22 : une chaîne greffée N est immergée dans un réseau $D_e = aN_e^{1/2}$, et bien enchevêtrée dans ce réseau ($N \gg N_e$). La surface est déplacée à vitesse V , et l'extrémité de la chaîne greffée est donc tirée à vitesse V . La force de tirage que subit la tête de la chaîne greffée est notée F . Le coefficient de friction est donc défini par : $\zeta = F/V$. Quatre régimes de friction sont identifiés par le modèle quand la vitesse V augmente.

- $V < V_1$. Si le temps que met la chaîne à avancer d'une maille élémentaire D_e dans l'élastomère reste supérieur au temps de relaxation de la chaîne 1.74, tous les monomères de la chaîne N

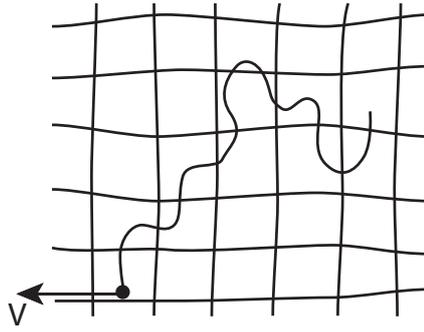


FIGURE II.1.22 – Chaîne greffée N tirée par sa "tête" à vitesse constante V , dans un réseau élastomère de maille élémentaire D_e [6].

ont le temps de relaxer : la chaîne n'est pas déformée. Dans ce cas, dans le régime stationnaire, la force de friction appliquée sur l'extrémité ancrée est définie par :

$$F = \frac{f^*}{V_1} V \quad (1.75)$$

où $f^* = k_B T / D_e$. Ce régime reste valable tant que F reste petite devant f^* c'est-à-dire pour $V < V_1$ tel que : $V_1 = D_e / \tau_N$.

- $V_1 < V \ll V_2$. Lorsque la vitesse augmente au delà de V_1 , la chaîne commence à être déformée. La déformation est non homogène sur toute la longueur de la chaîne (figure II.1.23) : les $N - k$ premiers monomères ("tête") sont fortement étirés tandis que les k monomères restant à l'extrémité non greffée (appelé le "plumet") sont relaxés.

Seuls les k monomères du plumet ont le temps de relaxer avec un temps de relaxation $\tau(k)$ de la forme :

$$\tau(k) \simeq \tau_1 N^2 \exp \mu \frac{k^2}{N_e N} \quad (1.76)$$

Le nombre de monomères k de cette partie relaxée est fixé par la vitesse de tirage et diminue quand cette vitesse augmente. De ce fait, la tension exercée sur la chaîne augmente continuellement le long de la chaîne, de la queue à la tête. Dans ce régime, la force de friction appliquée sur la chaîne greffée est donc la somme de deux contributions :

$$F = f^* + (N - k(V)) \zeta_1 V \quad (1.77)$$

Le premier terme de l'équation 1.77 est la force subie par le plumet, et le deuxième terme correspond à la friction de type Rouse subie par le tronçon de tête. ζ_1 est le coefficient de friction d'un monomère. Le nombre de monomères $k(V)$ est obtenu par la condition $\tau(k) = D_e / V$. Plus la vitesse augmente, et plus la portion de chaîne étirée grandit. Le nombre $k(V)$ diminue jusqu'à devenir comparable à $(N_e N)^{1/2}$, c'est-à-dire quand $V = V_2 = D_e / N^2 \tau_1$.

- $V_2 < V < V_3$. Au delà de cette vitesse seuil, la barrière entropique présente dans l'équation 1.76 disparaît et le temps de relaxation du plumet n'est plus donné par l'expression 1.76 mais vaut :

$$\tau(k) = k^4 N^{-2} \tau_1 \quad (1.78)$$

On remarque alors que lorsqu'il ne reste plus qu'une seule sous-unité dans le plumet tel que : $k(V) = N_e$, le temps de relaxation de cette sous-unité est $\tau(k) = \tau_1 N_e^2$. Pour $(N_e N)^{1/2} < k(V) < N_e$, la taille du plumet est toujours définie par $D_e = V \tau(k)$. Dans ce régime, la force de friction par chaîne reste donc définie par l'équation 1.77 et ce, jusqu'à ce que $k(V) = N_e$,

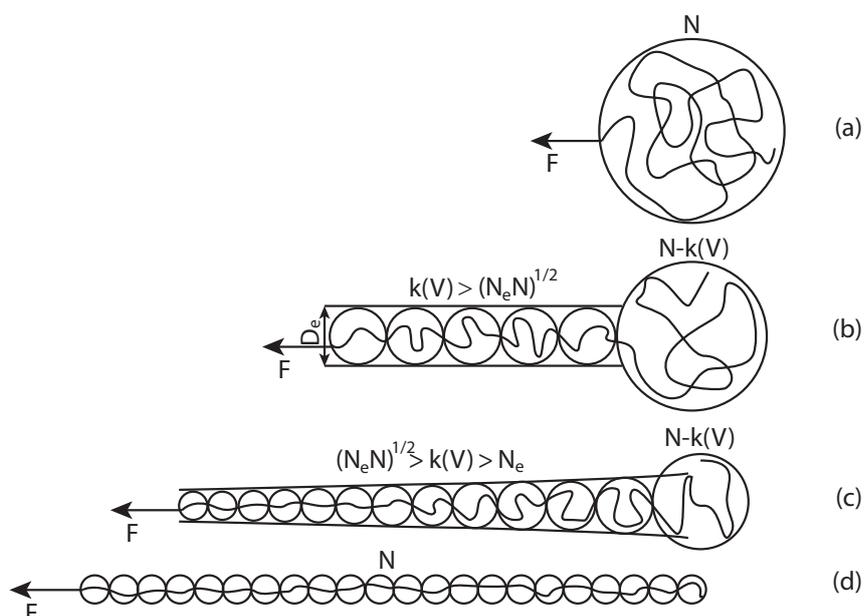


FIGURE II.1.23 – Chaîne greffée N tirée par sa "tête" dans un réseau élastomère de taille D_e en fonction de la vitesse appliquée à l'extrémité fixée. (a) $V < V_1$: la chaîne est en permanence relaxée à sa configuration d'équilibre statique. (b) $V_1 < V < V_2$: les $N - k$ premiers monomères de la chaîne ("tête") sont fortement étirés et subissent une friction de type Rouse. Les k restant forme un bras relaxé appelé "le plumet". (c) $V_2 < V < V_3$: $k(V)$ devient inférieur à $(NN_e)^{1/2}$. La taille du plumet a fortement diminuée et la relaxation du bras k n'est plus la même. Ce régime reste valable jusqu'à ce que $k(V) \simeq N_e$, c'est-à-dire au delà d'une vitesse limite V_3 , à partir de laquelle le plumet disparaît (c). (d) La chaîne est complètement étirée : la friction est de type Rouse sur l'ensemble de la chaîne. [6]

c'est-à-dire tant que $V = V_3 \simeq \frac{D_e}{\tau_1 N_e^2} = V_2 \left(\frac{N}{N_e}\right)^2$. L'équation 1.77 donne donc la loi de variation de la force de friction en fonction de V entre V_1 et V_3 .

- $V_3 < V$. Pour des vitesses supérieures à V_3 , le plumet disparaît : la chaîne est complètement étirée, et on retrouve un régime de friction linéaire dominée par la friction de Rouse (mais beaucoup plus faible que pour $V < V_1$, car il n'y a plus d'enchevêtrement). La force par chaîne est alors :

$$F = N\zeta_1 V \tag{1.79}$$

La figure II.1.24 représente la force de friction prédite par le modèle en fonction de la vitesse V calculée pour une chaîne connectrice en PDMS de longueur $N = 1350$ dans un réseau de PDMS ($a \simeq 0,5$ nm, $\zeta_1 \simeq 10^{-11}$ N.s.m⁻¹ et $N_e \simeq 120$). Dans ce cas, les vitesses limites des différents domaines valent $V_1 \simeq 3,5 \cdot 10^{-9}$ μm.s⁻¹, $V_2 \simeq 5$ μm.s⁻¹ et $V_3 \simeq 630$ μm.s⁻¹. La ligne continue est un guide pour les yeux.

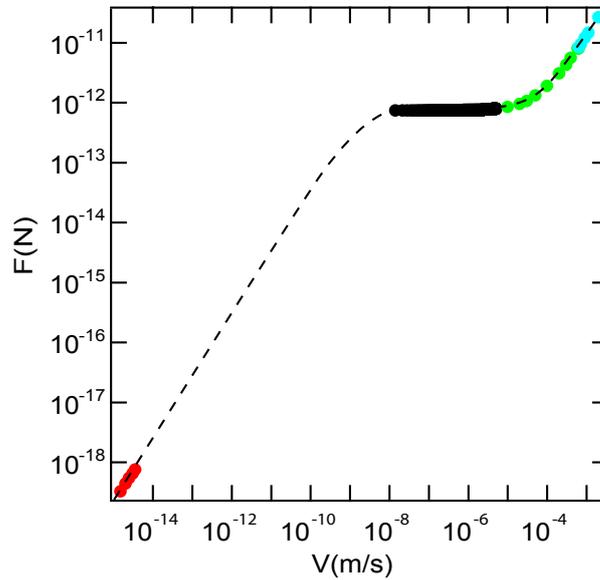


FIGURE II.1.24 – Force de friction en fonction de la vitesse de tirage de la chaîne dans le réseau suivant les prédictions du modèles de Rubinstein *et al.* [6] pour une chaîne connectrice de longueur $N = 1350$.

Les vitesses accessibles expérimentalement sont au minimum supérieures à la vitesse géologique (10.10⁻¹⁰ m.s⁻¹). Le régime des très faibles vitesses du modèle n'est donc jamais observé expérimentalement. Brown *et al.* [125] ont été les premiers à mettre en évidence que la présence de chaînes greffées en surface, pouvait augmenter ou diminuer la friction entre un élastomère et une brosse de même nature chimique, suivant la densité de greffage de la brosse. Casoli *et al.* [73] ont étudié la dépendance en vitesse de la force de friction pour de fortes vitesses de glissement (entre 10⁻⁵ et 10⁻¹ m.s⁻¹). Leurs données expérimentales se situent donc principalement dans le domaine des chaînes complètement étirées ($V > V_3$) du modèle de Rubinstein *et al.*. Ces expériences ont été réalisées entre une lentille élastomère en PDMS mise au contact de brosses et pseudobrosses de PDMS avec un tribomètre. Deux types de couches greffées ont été analysés : des brosses monomodales (1 longueur de chaînes) denses de chaînes très courtes ($N_{courtes} \ll N_e$), et des brosses bimodales (2 longueurs de chaînes) contenant une couche dense de chaînes courtes ($N_{courtes} \ll N_e$) et quelques chaînes longues $N_{longues} \gg N_e$. Les densités respectives en chaînes courtes et en chaînes longues sont notées $\Sigma_{courtes}$ et Σ . Ils ont mis en évidence pour des fortes vitesses de glissement, un important écart à la dépendance linéaire prévue par la modélisation (equation 1.79). En particulier, ils montrent qu'à très fortes vitesses, la contrainte de friction devient constante et indépendante

de la vitesse, et que cette transition apparaît à une vitesse d'autant plus grande que la longueur des chaînes connectrices est grande. Ils associent ce changement de comportement au fait que la dissipation d'énergie n'est plus réalisée par la déformation des chaînes de la brosse mais se fait par déformation de l'élastomère.

Par ailleurs, pour leurs plus faibles vitesses de glissement, ils ont mis en évidence une densité de greffage limite en deçà de laquelle, la contrainte augmente linéairement avec la densité de greffage et au delà de laquelle, la contrainte de friction devient indépendante de la densité de greffage. Ce constat a également été fait par la suite par Bureau *et al.* [7] qui ont exploré plus particulièrement le cas des plus faibles vitesses de glissement pour un système expérimental analogue (élastomère en PDMS sur brosse de PDMS). Ils ont réalisé une étude systématique de la dépendance en vitesse de la force de friction, en fonction des paramètres moléculaires du système (Σ , M_{longues}), pour des vitesses suffisamment faibles afin de permettre aux chaînes longues de pénétrer dans le réseau (entre 0,3 et 300 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour caractériser plus précisément le régime non linéaire prévu par le modèle de Rubinstein *et al.* [6]). Ces dernières expériences ont été réalisées par L. Bureau lors de son post doctorat au laboratoire sur un dispositif expérimental mis au point à cette fin. C'est ce dispositif expérimental que j'ai moi-même utilisé.

1.8.2 Observations expérimentales de Bureau *et al.* [7]

Nous rappelons ici les résultats principaux des expériences de friction réalisées par L. Bureau afin de pouvoir mieux spécifier comment nos propres expériences en découlent et s'en distinguent.

La figure II.1.25 représente la contrainte de friction dans le régime de glissement stationnaire, en fonction de la vitesse de glissement pour des couches bi-modales ($M_{\text{courtes}} = 5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{longues}} = 114 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour différentes densités de longues chaînes. A très faibles vitesses de

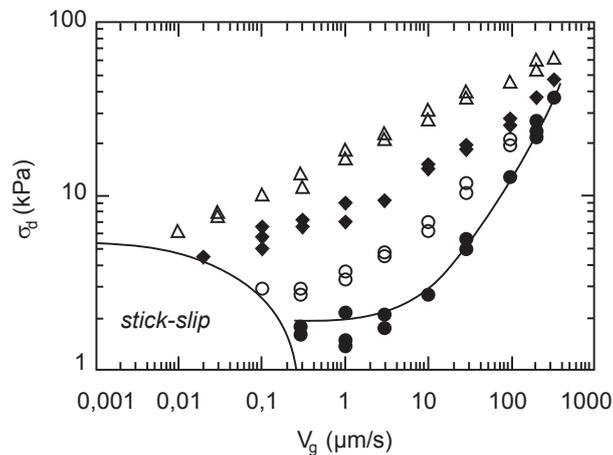


FIGURE II.1.25 – Contrainte de friction dynamique en fonction de la vitesse de glissement pour des couches bi-modales en PDMS ($M_{\text{courtes}} = 5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{longues}} = 114 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour différentes densités de longues chaînes [7]. Les ronds pleins représentent le résultat pour une couche dense de chaînes courtes en l'absence de chaînes longues ($\Sigma = 0$) dont le trait continu est le fit. Les autres symboles représentent les résultats quand on ajoute des longues chaînes au tapis dense de chaînes courtes : $\Sigma = 0,0016$ (ronds ouverts) ; $0,0076$ (losanges pleins) ; $0,021$ (triangles ouverts) nm^2 .

glissement, des oscillations de type stick - slip sont observées, et ont été attribuées à des défauts présents dans la couche dense de chaînes courtes : en effet, la vitesse minimale à partir de laquelle le stick - slip n'est plus observé, est plus faible en présence de longues chaînes ainsi qu'avec l'augmentation de Σ , et diminue avec la longueur des chaînes longues. En effet, la valeur de cette vitesse limite dépend des détails des conditions de fabrication des couches greffées, à caractéristiques mo-

léculaires fixées. Quand il y a des chaînes longues, elles sont susceptibles de couvrir les défauts du tapis de chaînes courtes, et ceci est d'autant plus vrai qu'elles sont nombreuses. Ces expériences mettent clairement en évidence que la présence de chaînes longues modifie la dépendance en vitesse de la contrainte de friction (figure II.1.25) :

- Pour les couches denses de chaînes courtes, la contrainte de friction augmente linéairement avec la vitesse selon une loi :

$$\sigma_{\text{courtes}} = \sigma_0 + kV \quad (1.80)$$

avec $k = 10^8 \text{ Pa.s.m}^{-1}$ et $\sigma_0 \simeq 2$ à 10 kPa . D'après le diagramme de phase II.1.12, on s'attend à ce que les chaînes courtes ne pénètrent pas dans l'élastomère ou très peu : elles ne forment pas d'enchevêtrements avec le réseau car leur taille est nettement inférieure à N_e . En interprétant la friction comme une friction monomère - monomère : $\sigma_{\text{mono}} = \zeta_1 V/a^2$, avec a la taille du monomère ($a \simeq 0,5 \text{ nm}$ pour ces expériences), les auteurs ont évalué le coefficient de friction correspondant $\zeta_1 = ka^2 = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ N.s.m}^{-1}$ et ont montré que ce coefficient est bien du même ordre de grandeur que la friction monomère-monomère déduite des expériences de self-diffusion de PDMS fondus $\zeta_1 = \frac{D_{\text{self}} N^2}{N_e k_B T} \simeq 10^{-11} \text{ N.s.m}^{-1}$ de même nature (PDMS), avec D_{self} le coefficient de self diffusion issu des expériences et $M = 5000 \text{ kg.mol}^{-1}$ [106].

- Pour les couches bimodales, la friction observée n'est plus linéaire avec la vitesse de glissement. Dans ce cas, pour des faibles densités de chaînes longues, seules les chaînes longues (connecteurs) pénètrent dans l'élastomère et s'enchevêtrent avec les chaînes du réseau. Les auteurs ont alors montré que la friction, dans ce régime est contrôlée par l'extraction des connecteurs hors de l'élastomère introduite par Rubinstein *et al.* [6]. Plus particulièrement, ils ont montré que le régime de faibles vitesses de ce modèle n'était jamais observé expérimentalement. En effet, typiquement, pour des chaînes greffées de PDMS de masse molaire 75 kg.mol^{-1} , la vitesse $V_1 = D_e/\tau_N$ prédite par le modèle est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-6} \mu\text{m.s}^{-1}$ (hors du domaine des vitesses accessibles expérimentalement). De plus, les vitesses V_2 et V_3 sont respectivement de l'ordre de $9 \mu\text{m.s}^{-1}$ et $625 \mu\text{m.s}^{-1}$, pour l'exemple considéré. La friction est alors principalement gouvernée par l'équation 1.77 dans la gamme de vitesses analysées par Bureau *et al.*. En admettant que la contrainte de friction totale mesurée est $\sigma = \sigma_{\text{courtes}} + \Sigma F_c$, les auteurs ont déduit la force de friction par connecteur F_c à partir des données de la figure II.1.25. La comparaison aux prédictions théoriques de Rubinstein *et al.* [6] a montré que pour les faibles densités de greffage de chaînes longues, la friction est bien dominée par le mécanisme d'extraction des chaînes connectrices comme on peut le voir sur la figure II.1.26 qui représente la force de friction par chaîne en fonction de la longueur des chaînes connectrices, pour trois vitesses de glissement.

Par ailleurs, ces expériences ont également mis en évidence une densité de greffage limite au-delà de laquelle la friction ne dépend plus de la densité de greffage (figure. II.1.27). Au dessus de cette valeur limite, les chaînes ne peuvent plus être considérées indépendantes les unes des autres. Elles sont enchevêtrées entre elles et on s'attend à ce qu'elles pénètrent peu dans le réseau. Le mécanisme d'extraction des chaînes ne peut donc plus être dominant dans la détermination de la friction, et une réponse collective des chaînes semblerait être plus appropriée.

1.8.3 Modèle de Vilmin *et al.* [8]

Une première modélisation d'une telle réponse collective a été proposée par Vilmin *et al.* [8]. Ce modèle prévoit en particulier une densité de greffage limite à partir de laquelle ces effets apparaissent compatibles avec les expériences que nous venons de décrire. Le régime des fortes densités de greffage n'a cependant pas encore été caractérisé ni modélisé de façon détaillé. C'est ce régime que nous avons investi expérimentalement.

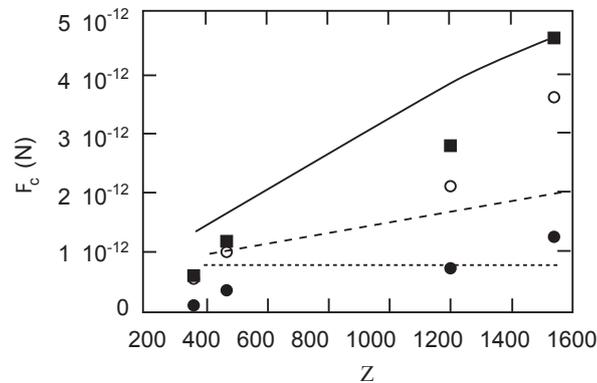


FIGURE II.1.26 – Force de friction dynamique par chaîne en fonction de la longueur des chaînes connectrices pour trois différentes vitesses de glissement (1(ronds pleins); 60(ronds ouverts); 200(carrés pleins) $\mu\text{m.s}^{-1}$) [7]. Les lignes représentent les prédictions théoriques pour ces différentes vitesses de glissement [6], et sont compatibles avec les données expérimentales, sans paramètre ajustable.

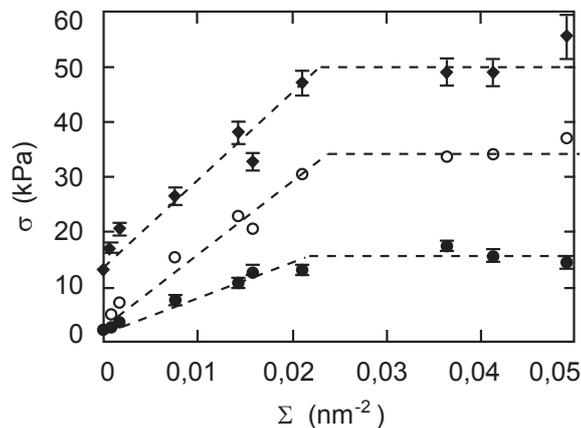


FIGURE II.1.27 – Contrainte de friction dynamique en fonction de la densité de greffage pour des couches bi-modales en PDMS ($M_{\text{courtes}} = 5 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_{\text{longues}} = 114 \text{ kg.mol}^{-1}$) pour trois différentes vitesses de glissement (0,3(ronds pleins); 10(ronds ouverts); 100(losanges pleins) $\mu\text{m.s}^{-1}$) [7]. Deux régimes apparaissent : un régime de faibles densités de greffage où la friction augmente linéairement avec la densité de greffage et un régime de fortes densités de greffage, au-delà d'une densité de greffage limite qui ne dépend pas de la vitesse de glissement ($\Sigma_1 = 0,02 \text{ nm}^2$ (pour la masse M_{longues} considérée), où la contrainte de friction ne dépend plus de la densité de greffage. Les pointillés sont des guides pour l'oeil.

Faibles densités de greffage

Un élastomère glisse à vitesse V sur une couche de chaînes greffées d'indice de polymérisation $N > P$ de même nature chimique que l'élastomère, avec P l'indice de polymérisation entre points de réticulation (taille de la maille du réseau $\lambda_0 = aP^{1/2}$). Le point de départ de cette modélisation repose sur la prise en compte de la pénétration partielle d'une chaîne greffée dans l'élastomère immobile telle que proposée par O'Connor et McLeish [109], et que nous avons décrite dans la section 1.6. Lors de ses fluctuations pour atteindre sa conformation d'équilibre, une chaîne greffée pénètre partiellement dans l'élastomère à une distance R de son site de greffage. N_t monomères ont pénétré tandis que les $N_s = N - N_t$ sont simplement confinés dans une couche d'épaisseur d . En minimisant l'énergie libre d'une chaîne unique dans le réseau, Vilmin *et al.* ont déterminé le nombre de monomères restant hors de l'élastomère à l'équilibre. Ils ont montré que ces monomères forment une chaîne étirée de blobs de taille d , qui exerce une force horizontale sur l'élastomère $f_0 = 3k_B T/d$ quand $R > d$. Si $R < d$, la force n'est plus horizontale et sa projection sur l'axe horizontal est $f \simeq 3k_B T R/d^2$. Comme on l'a vu dans la section 1.6, cette pénétration partielle est métastable tant que $R \geq 0$ mais son temps de vie peut être très long car la chaîne doit passer par des états de haute énergie libre pour atteindre une nouvelle conformation à une distance R plus petite. En effet, pour changer de conformation, la chaîne doit s'extraire entièrement de l'élastomère pour y rentrer de nouveau à une distance plus proche de son point d'ancrage. Dans cet état de plus haute énergie, la chaîne entière est confinée dans l'interstice d'épaisseur d . Vilmin *et al.* modélisent cette chaîne par une chaîne de blobs de taille $l = a^2 N/R$ quand $R > aN^{1/2}$ et de taille $l = aN^{1/2}$ dans l'autre cas. Ils montrent en particulier que lorsque l'élastomère glisse sur la surface, la chaîne ne peut pas relaxer vers son état d'équilibre $R = 0$. La compétition entre la relaxation de la chaîne et l'extraction due au glissement est donc l'élément clé pour décrire le comportement d'une telle chaîne greffée en friction.

Vilmin *et al.* ont alors réévalué les temps de vie des états successifs de pénétration - extraction, initialement calculés par [109] puis complétés par [6] (respectivement τ_{in} et τ_{out}). À partir de ces temps, ils ont déterminé de nouvelles vitesses limites pour la dépendance de la force de friction en fonction de la vitesse de glissement de l'élastomère V . Le temps de relaxation de la chaîne partiellement pénétrée dépend de R puisqu'il correspond au temps moyen mis par la chaîne pour passer d'une conformation où la chaîne pénètre dans l'élastomère sur une maille du réseau $N_s = N - P$ (position $l = R_{max} - \lambda_0$, avec $R_{max} = a^2 N/d$), à un état où la chaîne est complètement extraite du réseau $N_s = N$ (position $l = R_{max}$). Le temps de vie de la chaîne complètement extraite τ_{out} est bien plus court car il correspond au temps de diffusion de l'extrémité libre dans la première maille de l'élastomère : $\tau_{out} = \tau_1 P^2$, avec τ_1 le temps de diffusion de monomères. Le temps $\tau_{in}(R)$ ainsi déterminé par Vilmin *et al.* diffère notablement de celui introduit par Rubinstein *et al.* [6]. Plus particulièrement, ils montrent que [6] ont surestimé ce temps pour les petites distances R et l'ont sous-estimé pour les plus grandes distances R .

Quand l'élastomère glisse sur la surface, une chaîne qui a complètement pénétré dans le réseau est extraite du réseau, et elle est étirée dans la direction du glissement. Mais si la vitesse de glissement est inférieure à la vitesse que met la chaîne à parcourir une distance R_{max} pendant un temps τ_{in} , la chaîne relaxe spontanément et sort du réseau avant d'être complètement étirée, et un régime permanent s'établit. Ce régime correspond aux cycles de pénétration-extraction et fixe ainsi la valeur moyenne de R . Quand la chaîne est extraite, son extrémité libre diffuse dans l'interstice sur une distance λ_0 tandis que lorsqu'elle pénètre, elle est déplacée d'une distance $V\tau_{in}$ dans la direction de glissement. Alors, la plus petite valeur possible pour R est donnée par la relation $V\tau_{in}(R_{min}) = \lambda_0$. Comme $\tau_{in}(R)$ est une fonction fortement décroissante de R , on peut montrer que la valeur moyenne de R peut être assimilée à R_{min} , ce qui conduit à : $V\tau_{in}(R) = \lambda_0$ (équation qui avait déjà été proposée par [6] mais avec une autre prédiction de $\tau_{in}(R)$). Vilmin *et al.* ont ainsi

obtenu la dépendance de R avec la vitesse de glissement V à partir de laquelle ils ont réévalué les vitesses limites des quatre différents régimes de friction :

- $V < V_1 \simeq \lambda_0 \exp \frac{3}{2} \frac{a^2 N}{d^2} / \tau_1 NP$. L'extrémité libre est près du point d'ancrage $R < d$ ce qui implique que la chaîne est essentiellement relaxée et la friction exercée par la chaîne sur l'élastomère vaut $f \simeq f_0 V / V_1$ avec $f_0 = 3k_B T / d$ la force de friction quand $R > d$ (extrémité libre loin du point d'ancrage).
- $V_1 < V < V_2 \simeq a / \tau_1 N^{3/2}$. La chaîne est partiellement étirée et comme $d < R < R_{\max}$, $f \simeq f_0$. De plus, la friction de Rouse de l'élastomère sur l'ensemble de la chaîne qui vaut approximativement $k_B T \tau_1 N V / a^2$ est alors négligeable devant f_0 .
- $V_2 < V < V_3 = a / \tau_1 P^{3/2}$. La chaîne est étirée plus vite qu'elle ne peut relaxer. La force totale devient $f_0 + k_B T \tau_1 N V / a^2$, puisque la friction de Rouse n'est plus négligeable devant f_0 .
- $V_3 < V$. La friction de Rouse domine et $R > R_{\max}$.

Ces prédictions montrent que l'évaluation de τ_{in} par Rubinstein *et al.* [6], les a conduit à sous-estimer V_1 et surestimer V_2 dans le régime de faible densité de greffage où les chaînes agissent indépendamment les unes des autres sur la friction. Lorsque la densité de greffage augmente, les chaînes greffées peuvent s'enchevêtrer entre elles. Ce couplage entre les chaînes implique un changement notable du comportement de ces chaînes vis à vis de la friction.

Effets coopératifs quand la chaîne greffée n'est plus isolée

Si deux chaînes sont greffées à une distance mutuelle D inférieure à R , elles peuvent se croiser et s'enchevêtrer l'une avec l'autre. Deux situations peuvent alors être distinguées :

- Si la distance D_{\perp} entre deux points de greffage perpendiculairement à V est plus grande que la taille des blobs l , l'enchevêtrement ne peut se former qu'à l'extrémité d'une des chaînes en un temps plus long que le temps que met une chaîne à diffuser sur une distance l . Ces enchevêtrements ont une durée de vie très courte.
- Par contre, si $D_{\perp} < l$, l'enchevêtrement se forme rapidement et laisse les chaînes s'orienter le long de V . Les forces d'étirement de ces deux chaînes s'équilibrent et l'enchevêtrement glisse vers le milieu des chaînes. Cet enchevêtrement ne peut se défaire que si l'extrémité libre d'une des chaînes l'atteint. Comme R ne peut pas être inférieure à R_{\min} , si la distance $D_{//}$ entre les deux sites de greffage parallèlement à V est inférieure à R_{\min} , ces enchevêtrements ont donc une durée de vie quasi-infinie, ce qui aura des conséquences sur la force de friction.

Vilmin *et al.* définissent dans ces conditions la contrainte de friction σ en fonction de la densité de greffage Σ telle que :

$$\sigma \simeq \begin{cases} f_0 \frac{\Sigma}{a^2} & \text{si } \Sigma < \left(\frac{R^2}{aN} \right)^2, \\ f_0 \frac{R^2}{a^4 N^2} & \text{si } \Sigma > \left(\frac{R^2}{aN} \right)^2. \end{cases}$$

Ce modèle prédit ainsi une densité de greffage $\Sigma_1 \simeq \left(\frac{R^2}{aN} \right)^2$, en deçà de laquelle, la contrainte augmente linéairement avec la densité de greffage, et au-dessus de laquelle elle sature à $\sigma = f_0 \frac{R^2}{a^4 N^2}$. En dessous de cette valeur limite, les chaînes greffées sont isolées du point de vue de la friction et contribuent à la friction indépendamment les unes des autres. Le modèle ne permet pas de calculer précisément Σ_1 car cela nécessite une étude détaillée des durées de vie des enchevêtrements. Cependant, Σ_1 étant la densité de greffage au delà de laquelle la distance moyenne entre chaînes voisines est plus petite que le rayon l des blobs formés par les chaînes extraites de l'élastomère, on peut comprendre qu'au delà de cette limite, les enchevêtrements induisent un fort désordre dans l'orientation des chaînes. L'évolution de Σ_1 avec la vitesse de glissement correspond aux différents régimes de friction introduits précédemment. La valeur maximale que peut prendre Σ_1 est atteinte

pour $V = V_2$ et vaut $\Sigma_{\max} \simeq 4/P$. La valeur minimale vaut $\Sigma_{\min} \simeq N^{-1}$. Le rapport N/P fixe donc la gamme de densités de saturations ainsi que la plage de vitesse sur laquelle se fait cette évolution. En outre il est important de noter que Σ_{\max} et σ_{\max} ne dépendent pas de l'indice de polymérisation des chaînes greffées bien que σ_{\max} soit la contrainte maximale que peut apporter une couche de chaînes greffées N à la friction et que Σ_{\max} est la densité de greffage minimale qui permet d'atteindre ce maximum de contrainte. Par ailleurs, pour des couches de densités supérieures à Σ_1 , le modèle prévoit une dépendance logarithmique compliquée pour la contrainte de friction en fonction de la vitesse de glissement. Les densités de greffage limites, déterminées expérimentalement par Bureau *et al.* [7] pour des couches greffées de différentes masses molaires semblent compatibles avec les valeurs prédites par ce modèle. Par contre, les expériences préliminaires réalisées par Bureau *et al.* avec des couches de densités de greffage supérieures à Σ_1 , montrent des dépendances en vitesse plutôt en loi de puissance ($\alpha \simeq 0,2$) qui ne sont donc pas compatibles avec les prédictions du modèle.

Le comportement en friction des brosses denses reste donc encore incompris et peu de données expérimentales existent. Afin de mieux comprendre les mécanismes moléculaires mis en jeu dans le cas de la friction des brosses sèches, nous avons réalisé une étude expérimentale systématique de la friction d'un élastomère en PDMS sur des couches de chaînes de PDMS ancrées en surface, dans le régime des fortes densités de greffage, en fonction de la longueur des chaînes ancrées et du mode d'ancrage (greffées ou adsorbées).

Chapitre 2

Préparation et caractérisation des interfaces modèles

Ce chapitre présente les systèmes expérimentaux que nous avons utilisés pour les expériences de friction. Afin d'inscrire nos travaux en continuité de ceux de Lionel Bureau, nous avons choisi de travailler avec le polydiméthylsiloxane (PDMS) comme polymère constituant l'élastomère et les couches de surface.

Pour étudier l'influence de l'organisation moléculaire interne de la couche de surface sur la friction élastomère/chaînes de surface, nous avons utilisé deux types de couches de chaînes ancrées : des chaînes greffées et des chaînes adsorbées. Pour réaliser des couches greffées, il est nécessaire d'utiliser des chaînes de polymères fonctionnalisées à une extrémité. Il faut également protéger la surface contre l'adsorption. Pour ce faire, on la recouvre d'un tapis dense d'un oligomère fonctionnel capable de réagir avec l'extrémité fonctionnelle des chaînes de polymère. Cet oligomère ainsi que les PDMS fonctionnels ne sont pas disponibles commercialement. Nous avons dû les synthétiser au laboratoire.

Par ailleurs, la dernière partie de notre étude expérimentale a consisté à observer la diffusion des chaînes d'un fondu confiné à la surface d'une couche ancrée par une technique de recouvrement de fluorescence après photolyse. Nous avons dû pour ces expériences marquer des PDMS avec une sonde fluorescente NBD.

Enfin, pour faciliter l'interprétation de nos résultats, nous avons utilisé des élastomères optimisés (modèles) dont l'interdigitation avec une couche greffée a été modélisée. Après une brève présentation des propriétés principales du PDMS, ce chapitre décrit les modes de synthèse et de caractérisation des différents éléments nécessaires à l'étude expérimentale (les couches de chaînes sur une surface, les fondus de PDMS marqués et les élastomères).

2.1 Le polydiméthylsiloxane

Commençons par présenter brièvement les propriétés principales du PDMS. Il s'agit d'un polymère transparent. Comme on peut le voir sur sa formule chimique, représentée sur la figure II.2.1, les liaisons siloxane sont relativement longues (1,64 Å) par rapport aux liaisons carbone-carbone (1,53 Å) et l'angle de valence SiOSi est important (143° contre 109° pour les liaisons tétraédriques usuelles). De plus, l'encombrement des méthyles latéraux est faible (il n'y en a aucun sur les oxygènes).

Tous ces facteurs contribuent à faciliter les rotations des groupements les uns par rapport aux autres et confère ainsi au PDMS une très grande flexibilité.

Par ailleurs, le PDMS est liquide dans une grande gamme de températures. Sa température de transition vitreuse ($T_g = -123^\circ\text{C}$) est une des plus basses températures de transition vitreuses

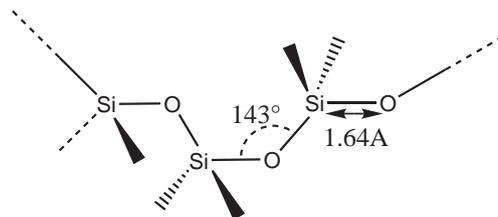


FIGURE II.2.1 – Formule chimique du polydiméthylsiloxane

Masse molaire du monomère,	$m = 74 \text{ g/mol}$
Taille apparente du monomère en fonction de la masse molaire déterminée par des mesures de l'épaisseur de couches adsorbées [121],	$a = 0,5 \text{ nm}$
Densité du polymère,	$d = 0,97$
Indice optique [126],	$n = 1,403 \text{ à } \lambda = 632,8 \text{ nm}$
Tension superficielle (pour une masse molaire typique de 100 kg.mol^{-1}) [127],	$\gamma = 21,6 \text{ mN/m}$
Masse moyenne entre enchevêtrements [106],	$M_e = 7400 \text{ g/mol}$

TABLE 2.1 – Caractéristiques principales du polydiméthylsiloxane.

connues pour un polymère et sa température de fusion est également bien inférieure à la température ambiante ($T_f = -50^\circ\text{C}$). Il est aussi très stable thermiquement et chimiquement. Le tableau 2.1 regroupe les principales caractéristiques du PDMS à $T = 25^\circ\text{C}$.

Enfin, le PDMS présente également plusieurs avantages directement utiles pour nos besoins expérimentaux :

- la liaison Si-O et les doublets non liants des oxygènes du squelette peuvent former des liaisons hydrogène, avec des surfaces comme la silice, dont les sites silanols peuvent participer à de telles interactions. Ce sont ces liaisons qui sont utilisées pour l'adsorption des chaînes de PDMS sur des surfaces de silicium que l'on détaillera dans la partie 2.2.3.
- Les extrémités des chaînes peuvent avoir des fonctionnalités chimiques très diverses : hydroxyle, vinyle, méthyle, *etc.* Pour greffer le PDMS sur le silicium, on utilisera des PDMS mono-vinyle terminés. Ces polymères fonctionnels ne sont pas disponibles commercialement. Nous avons synthétisé au laboratoire, par polymérisation anionique, les différentes masses molaires utilisées dans notre étude. Ces synthèses sont décrites au paragraphe 2.1.1. Pour adsorber le PDMS, on utilisera plutôt des chaînes di-hydroxyle terminées. Afin de contrôler les masses molaires, nous avons fractionné des échantillons commerciaux. Le mode de fractionnement est décrit au paragraphe 2.1.3.
- Le PDMS muni des bonnes terminaisons fonctionnelles (dans notre cas, les chaînes sont α - ω -vinyl terminées) peut être facilement réticulé et constitue une bonne base pour fabriquer les lentilles élastomères.

2.1.1 Synthèse anionique des PDMS mono-vinyls terminés

Pour réaliser les couches de chaînes greffées de PDMS, les chaînes mono-vinyle terminées sont attachées sur la surface modifiée d'une pastille de silicium (*wafers*) par leur extrémité vinyle. Pour cela, il faut préalablement tapisser la surface de silicium avec une fonction capable de réagir avec la terminaison vinyle des chaînes. Cette première étape consiste à greffer sur le *wafers* de silicium un

tapis dense d'un tétramère Si-H terminé (le chloro-octaméthyl-tétrasiloxane) sur lequel peuvent réagir les extrémités vinyles des chaînes de PDMS. Le principe du greffage sera détaillé plus précisément au paragraphe 2.2.2.

Ces PDMS fonctionnels mono-vinyle ainsi que l'oligomère ne sont pas disponibles commercialement et une partie importante de notre travail a consisté à les synthétiser. Ces synthèses nous ont permis de disposer de polymères fonctionnels de différentes masses molaires, dont la distribution en masse est relativement étroite ($I_p \approx 1,1$). Nous présentons ci-dessous les protocoles de synthèse que nous avons utilisés [128].

Principe de la synthèse

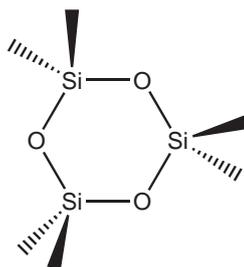


FIGURE II.2.2 – Formule chimique de l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

Cette synthèse est une polymérisation anionique de l'hexaméthylcyclotrisiloxane dont la formule chimique est présentée sur le figure II.2.2. Il s'agit d'un cycle formé de trois monomères qui est également connu sous l'abréviation D3. Ce type de polymérisation se déroule en trois étapes :

- l'initiation, I
- la propagation, II
- la terminaison, III, schématiquement présentées fig. II.2.3

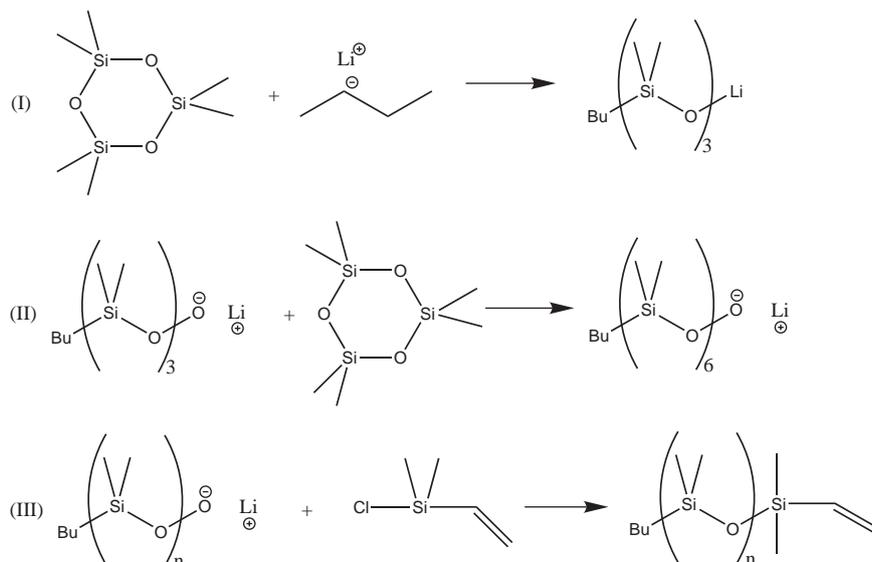


FIGURE II.2.3 – Schéma des trois étapes de la polymérisation anionique du PDMS : (I)=initiation, (II)=propagation, (III)=terminaison.

Les deux premières étapes ont des cinétiques de réaction du même ordre de grandeur. Il faut donc bien les séparer pour obtenir des polymères de faibles polydispersités. On utilise un solvant apolaire (toluène) pour réaliser l'initiation, car il bloque la réaction de propagation. Cette dernière

est déclenchée ensuite par l'ajout d'un solvant polaire (THF). L'initiation consiste à ouvrir les cycles D3 par l'ajout d'une molécule qui peut se dissocier en un anion et un contre-ion. On dit que l'on amorce la réaction. Nous avons choisi d'utiliser le *sec*-buthyllithium (*sec*-BuLi) dont, l'anion *sec*-Bu⁻ est capable d'attaquer la liaison entre le Si et l'oxygène, pour ouvrir le cycle et donner un nouvel anion comme on le voit sur la figure II.2.3 (I). Dans le toluène, chaque cycle ouvert forme avec le contre ion Li⁺, une paire d'ions non dissociés qui ne peut pas réagir avec d'autres cycles. Il faut ajouter un solvant polaire (THF) pour permettre à ces deux ions de se dissocier et de réagir avec les autres cycles D3. Il s'agit de la phase de propagation, durant laquelle le nouvel anion formé par le cycle ouvert, réagit avec un autre cycle D3, en l'ouvrant comme l'avait fait l'anion *sec*-Bu⁻. De la même manière, ce nouvel anion composé alors de deux cycles D3, va ouvrir un autre cycle D3 pour former un anion composé de trois cycles D3. Ces attaches vont se répéter successivement de cette façon, jusqu'à l'ajout d'un chlorodiméthylvinylsilane qui arrête la phase de propagation en terminant les chaînes par une fonction vinyle. La longueur des chaînes est contrôlée par deux paramètres : la quantité d'amorceur ajouté au départ et la durée de la propagation. Il faut trouver le bon compromis entre ces deux paramètres pour limiter la polymolécularité, liée aux réactions parasites.

Protocole expérimental

Ces synthèses sont délicates car elles sont très sensibles à la présence d'eau qui peut inhiber l'initiation. Elles doivent donc être réalisées en atmosphère parfaitement anhydre. On choisit de travailler sous flux d'argon (Alpha gaz 1, Air liquide) avec des réactifs et des solvants purs parfaitement séchés. En effet, l'argon a une masse molaire plus grande que celle de l'air ce qui implique qu'il reste bien emprisonné dans les ballons de réactions, lors des rares manipulations où les produits sont mis en contact avec l'atmosphère ambiante. Le gaz protège ainsi la verrerie et les produits de l'air humide. Évidemment, l'ensemble de la verrerie doit être parfaitement nettoyé et séché avant chaque synthèse. La réalisation de chaque synthèse dure trois jours :

1. Premier jour : préparation de la synthèse.
 - Nettoyage de la verrerie. La synthèse nécessite l'utilisation de 2 bicols de 500 ml (B1 et B2), d'un tricol d'1 L, d'un coude en forme de T, d'une colonne à distiller, et d'un condenseur. Toutes la verrerie est nettoyée dans un mélange d'acide sulfurique (98%, ALDRICH) et d'eau oxygénée (concentrée à 30%, ALDRICH). Ce mélange est appelé Pyraña (50% d'acide pour 50% d'eau oxygénée). Pour former ce mélange, l'acide est ajouté lentement car la réaction est très exothermique et peut facilement s'emballer. Après avoir trempée dans ce mélange pendant 1 heure, la verrerie est rincée avec de l'eau distillée puis séchée et conservée dans une étuve à 250°C pendant la nuit.
 - Séchage des réactifs et des solvants. Les solvants (toluène et tétrahydrofuran (THF) anhydre, pur 99,8 %, ALDRICH) sont séchés avec des copeaux de sodium, en présence de benzophénone qui sert d'indicateur de la qualité du séchage car elle change de couleur en fonction de la quantité d'eau présente dans le milieu. Elle est jaune en présence de traces d'eau et bleu dans le cas contraire. Une fois séchés, les solvants sont distillés, puis conservés sous flux permanent d'argon. On peut noter que la qualité des solvants dits secs est largement insuffisante. Ils sont jaunes en présence de benzophénone, même immédiatement à l'ouverture des flacons sous argon.
 - Les autres produits nécessaires à la réalisation de la synthèse sont les suivants : l'héxaméthylcyclotrisiloxane (98%, ALDRICH), le *sec*-buthyllithium (solution 1,4 M in cyclohexane, ALDRICH) et le Chlorodiméthylvinylsilane (98%, ALDRICH).
2. Deuxième jour : réalisation de la synthèse (les quantités des réactifs sont reportées en annexe pour des synthèses typiques 1.1).

- Distillation du toluène. Le toluène séché est distillé sous flux d'argon, dans le bicol B1 fermé par un bouchon à jupe en silicone de type septum. Le septum permettra de canuler le toluène sans ouvrir les ballons pour l'utiliser bien sec. Le montage de la distillation est représenté sur la figure II.2.4 (I).
- Séchage et sublimation du D3. L'héxaméthylcyclotrisiloxane contient aussi de l'eau. Etant solide à température ambiante, pour le sécher, on le fait fondre dans le bicol B2 en présence de copeaux de sodium pour éliminer les traces d'eau. Les copeaux de sodium qui sont conservés dans de l'huile, sont rincés au toluène avant d'être utilisés pour sécher le D3. On agite environ 40 minutes le D3 fondu avec les copeaux de sodium avant de recristalliser le D3 sur les parois du ballon. Lors de la recristallisation, on essaye d'obtenir un film fin homogène sur les parois du ballon afin de faciliter la sublimation sous vide du D3. Le montage de sublimation est représenté sur la figure II.2.4 (II). On relie le ballon B2 et le tricol de réaction B3 avec le coude en forme de T. On fait le vide dans les deux ballons par la tétine du tricol pendant quelques secondes pour éliminer le toluène utilisé pour rincer les copeaux de sodium. En effet, les vapeurs de toluène sont gênantes pour obtenir un bon vide pour la sublimation. Il faut cependant faire attention à ne pas faire trop durer cette phase de pompage préliminaire pour ne pas perdre trop de D3 dans le piège à vide. La sublimation consiste à faire passer dans le tricol de réaction B3, le D3 sec qui est initialement mélangé aux copeaux de sodium. Pour cela, on refroidit le ballon B2 avec de l'Azote liquide. On peut alors pousser le vide dans les deux ballons sans perdre d'avantage de D3. Lorsque la pression est suffisamment faible ($\approx 0,05$ mbar), on refroidit cette fois, le ballon de réaction B3 et on chauffe légèrement B2 avec un pistolet à air chaud : le D3 se sublime et vient se condenser sur les parois froides du tricol de réaction.
- Amorçage de la synthèse. Lorsque la sublimation est terminée, on canule le toluène dans le ballon de réaction et on ajoute le *sec*-BuLi par l'intermédiaire du bouchon à jupe avec une seringue HAMILTON (fig. II.2.4 (III)). On laisse l'initiation se faire pendant une heure et demie à température ambiante.
- Phase de propagation. Pendant l'initiation, on distille le THF sous argon de la même manière que pour le toluène. Le THF est canulé dans le ballon de réaction pour démarrer la phase de propagation à la fin de l'initiation. La phase de propagation a des durées qui varient suivant la longueur des chaînes que l'on souhaite obtenir. Elle peut durer jusqu'à plus de 12 heures pour les plus grandes masses molaires. Le temps de propagation est également légèrement sensible à la température de la pièce et il est alors parfois nécessaire de maintenir la température du ballon de réaction fixe à l'aide d'un bain thermostaté.
- Fin de la synthèse. Pour terminer la polymérisation et former la terminaison vinyloxy, on ajoute le chlorodiméthylvinylsilane à travers le bouchon à jupe avec seringue HAMILTON, et on laisse agiter l'ensemble durant la nuit.

3. Troisième jour : récupération du polymère.

- Une fois la synthèse terminée, il faut récupérer le polymère (fig. II.2.4 (III)). Pour cela, on dilue le brut réactionnel dans 300 ml de toluène et on lave l'ensemble avec 300 ml d'eau distillée saturée en sel. L'eau et le mélange réactionnel sont très peu solubles, et on récupère alors deux phases : un surnageant riche en solvant contenant le polymère et un culot riche en eau qui contient les réactifs restant dans le brut réactionnel. On réalise ce lavage à trois reprises pour être certains d'avoir éliminé tous les réactifs. Enfin, on précipite le polymère en ajoutant un excès de méthanol. Pour les chaînes courtes, il est nécessaire d'évaporer une bonne partie du solvant à l'évaporateur rotatif avant la précipitation, pour ne pas utiliser des quantités démesurées de méthanol.
- Le polymère est finalement séché dans un dessiccateur sous vide pour éliminer les dernières

traces de solvant.

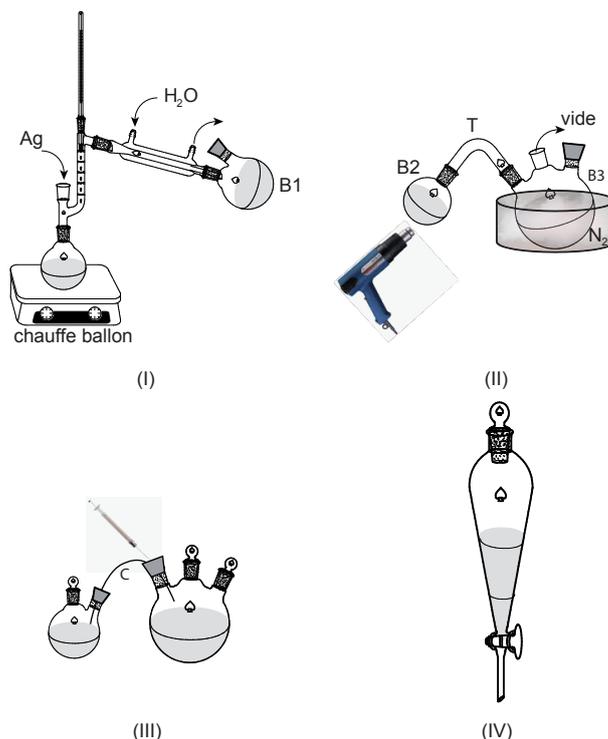


FIGURE II.2.4 – Schéma du montage des principales étapes de la synthèse : (I) Montage à distillation. Les solvants nécessaires à la synthèse sont distillés à chaque étape dans un bicol fermé par un bouchon à jupe (B1). Ils sont ensuite canulés (C) dans le tricol de réaction (B3) au moment opportun (toluène pour l'initiation puis THF pour la propagation) (IV). (II) Transfert du monomère D3 sec dans le tricol de réaction. Les deux ballons (B2 et B3) sont reliés par un coude (T). Le transfert du monomère se fait par sublimation sous vide du monomère séché avec du sodium dans le ballon (B2), vers le tricol de réaction (B3) : le ballon (B2) est chauffé légèrement avec un pistolet à air chaud, le D3 se sublime et vient se condenser sur les parois du tricol de réaction refroidies par un bain d'azote liquide. (III) Récupération du polymère pur. Le polymère est précipité avec un excès de méthanol dans une ampoule à décanter après avoir été lavé plusieurs fois à l'eau distillée saturée en sel.

Les masses molaires des polymères ainsi synthétisés sont alors caractérisées par chromatographie de perméation de gel (GPC, en anglais). Cette technique est détaillée au paragraphe 2.1.5 et les masses molaires des PDMS que nous avons synthétisés sont reportées au paragraphe 2.4.

2.1.2 Synthèse du tétramère Si-H terminé

Pour la synthèse du tétramère Si-H terminé, les contraintes en termes d'hygrométrie sont les mêmes que pour la synthèse du PDMS décrite au paragraphe précédent. La préparation des produits (séchage des solvants et des produits) est donc identique. Pour le tétramère, on ouvre le cycle de D3 dans du THF avec un chlorodiméthylsilane (ALDRICH, 98%), en présence de diméthylformamide (anhydrous, 99,8 %, ALDRICH) qui catalyse la réaction, comme le montre la figure II.2.5. Ainsi, on obtient un oligomère formé de quatre groupements siloxane et terminé par un chlore d'un côté de la chaîne et par un groupement Si-H de l'autre côté.

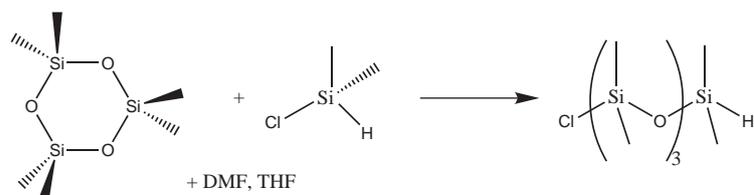


FIGURE II.2.5 – Schéma de la synthèse de l'oligomère Si-H terminé

Protocole

Le D3 est séché et sublimé dans le tricol de réaction comme nous l'avons décrit pour la synthèse de PDMS. Il est dissout dans du THF séché et distillé, que l'on canule dans le tricol. Puis, on ajoute le chlorodiméthylsilane et la diméthylformamide (DMF) avec des seringues HAMILTON par l'intermédiaire du bouchon à jupe en silicone. L'ensemble est laissé sous flux d'argon, sous agitation magnétique durant la nuit.

Récupération de l'oligomère pur.

En ce qui concerne la récupération du produit pur, les choses sont plus compliquées dans le cas de l'oligomère que dans le cas du PDMS. Il faut en effet réaliser plusieurs distillations dont la dernière se fait sous vide car le tétramère n'est pas volatil à pression atmosphérique, même à une température supérieure à 200°C [129]. Pratiquement, on transfère le contenu du tricol dans un monocol propre et sec pour réaliser ces différentes distillations. On commence par chauffer le monocol avec un chauffe ballon (thermostat 6). On récupère une fraction à une température en haut de colonne de $T \simeq 66^\circ$ qui correspond à la température d'ébullition du THF. À ce moment là, le chlorodiméthylsilane restant passe également (température d'ébullition $T = 34,7^\circ$). Puis, on pompe sous vide dynamique sur le monocol pour éliminer le reste de THF et la DMF qui passe à une température en haut de colonne de $T \simeq 28^\circ$ (pour une pression de l'ordre de $p \simeq 1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar). Puis on chauffe plus fortement le ballon avec un bain thermostaté à $\simeq 150^\circ$. On récupère alors une dernière fraction pour une température en haut de colonne de $T \simeq 80^\circ$ qui correspond à l'oligomère Si-H terminé pur. Lorsque toute cette fraction est passée, on repasse sous argon et on remplit bien le ballon d'argon avant de le refermer. Le Si-H est alors conservé dans un gros dessiccateur rempli d'argon, car il est extrêmement sensible à l'humidité qui hydrolyse la terminaison Si-H, affectant profondément l'étape ultérieure de greffage.

La caractérisation physico-chimique de l'oligomère se fait par RMN du proton dans du chloroforme deutéré (figure II.2.9). Cette technique sera expliquée au paragraphe 2.1.5.

2.1.3 Le fractionnement

On a vu précédemment (1.1.3) que la solubilité de chaînes de polymère dépend de la qualité du solvant. Par ailleurs, la qualité du solvant dépend de la température ainsi que de la masse molaire des chaînes de la solution ce qui permet une application très utile qui a été développée par Champetier *et al.* [130] : le fractionnement des polymères. Cette opération consiste à réduire la dispersion de masses molaires qui est souvent large à l'issue des synthèses classiques. Le principe est le suivant : on utilise un mélange bon solvant - mauvais solvant (précipitant) dont on fait évoluer progressivement les proportions afin de séparer les chaînes en fonction de leur longueur par fractions de polymère successives ayant un faible indice de polymolécularité (I_p typiquement inférieur ou égale à 1,1). Partant d'un échantillon de polymère de masse fixée, la quantité de bon solvant reste fixée quelle que soit la fraction à isoler, et c'est la quantité de précipitant ajoutée à la solution de polymère qui est ajustée en fonction de la fraction désirée. On isole d'abord les masses

les plus petites en ajoutant une grande quantité de précipitant. Puis, on réduit progressivement la quantité de précipitant, de façon à isoler des fractions de masses croissantes. Plus on approche des grandes masses, plus la réduction de la quantité de précipitant diminue.

Le protocole expérimental est le suivant :

- Premièrement, on dilue le polymère avec le solvant (toluène pour le PDMS), dans une ampoule à décanter dont le robinet a été supprimé pour la rendre étanche. On ajoute alors la bonne quantité de précipitant (méthanol dans le cas du PDMS) pour isoler la fraction choisie et on mélange vigoureusement l'ampoule.
- Le mélange est ensuite porté à une température supérieure à la température θ mentionnée au paragraphe 1.1.2 ($\approx 40^\circ\text{C}$ pour le PDMS) par immersion totale dans un bain thermostaté, puis ramené tout doucement à une température inférieure à θ (l'ambiante pour le PDMS) en laissant l'ampoule refroidir dans le bain thermostaté que l'on éteint. Le bain revient alors à température ambiante au bout de quelques heures (Attention aux trop grandes variations de températures dans la pièce). Cette opération d'élévation de la température puis baisse très lente de cette dernière permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique en douceur. En effet, lors de l'introduction du précipitant, on avait créé trop d'inhomogénéités de compositions chimiques faisant précipiter les petites masses alors qu'elles n'auraient pas dû. On laisse décanter le polymère dans l'ampoule pendant au moins 24 heures (48 heures si on travaille avec des très grandes masses ou des grosses quantités de polymère).
- Si la densité du polymère est plus faible que celle de la solution, la fraction isolée est contenu dans le surnageant que l'on prélève et place dans une autre ampoule à décanter. On y ajoute un excès de précipitant afin de récupérer la totalité du polymère sans avoir à évaporer de grosses quantités de solvant. La fraction ainsi récupérée est alors séchée à l'évaporateur rotatif puis dans un dessiccateur sous vide afin d'éliminer tout le solvant restant.
- Le culot contient quant à lui les autres fractions qui composaient initialement le polymère. Il est de nouveau dissout avec la même quantité de bon solvant que précédemment. On ajoute cette fois ci un peu moins de précipitant que pour la fraction qui précédait pour isoler la fraction des chaînes de masses molaires juste supérieures à celles de la fraction précédente. On renouvelle ce protocole jusqu'à épuisement du polymère.

Typiquement, pour fractionner 40 g de PDMS ayant une masse molaire centrée en $130 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, on utilise 700 ml de toluène et 370 ml de méthanol pour la première fraction. La quantité de méthanol est alors diminuée progressivement pour les fractions suivantes jusqu'à 242,5 ml pour la dernière fraction. Les proportions détaillées des différents fractionnements réalisés sont reportées en annexe 1.2.

2.1.4 Marquage des PDMS di-vinyl terminés avec une sonde fluorescente

Principe du marquage

Les expériences de recouvrement de fluorescence après photolyse (FRAP) nécessitent l'utilisation de PDMS fluorescents. Pour ne pas perturber la mesure du coefficient de diffusion, les molécules fluorescentes doivent être petites devant la taille des chaînes de polymères. Ainsi, nous avons choisi d'accrocher une sonde fluorescente sur les extrémités de quelques chaînes du fondu. Ces PDMS marqués ne sont pas disponibles commercialement et nous avons dû réaliser ces marquages. P. Auroy a développé une technique pour marquer des PDMS di-hydroxyle terminés par une sonde fluorescente (7-nitrobenzo, 2-oxa, 1,3-diazole, ou NBD) [90]. Ce marquage est réalisé en deux étapes : la première consiste à accrocher sur les extrémités hydroxyles des chaînes de PDMS, un silane aminé (le 4-amonobuthyldiméthylmétoxysilane) puis d'attacher sur l'extrémité amine un marqueur NBD-Cl. Cette réaction est sensible à l'humidité et est très sujette à des réactions

parasites qui peuvent couper les chaînes à cause du dégagement d'acide chloridrique et coupler les chaînes entre elles, augmentant ainsi la polydispersité. Ce protocole de marquage nécessite donc des conditions expérimentales très strictes (atmosphère anhydre).

Nous avons développé une nouvelle voie de marquage en collaboration avec D. Damiron et E. Drockenmüller pour réaliser des PDMS marqués à partir d'échantillons commerciaux qui ne nécessite pas autant de contraintes expérimentales. L'avantage de ce nouveau mode de marquage est d'utiliser une réaction d'estérification pour accrocher la sonde sur les extrémités du PDMS, qui est une réaction plus facile à réaliser. Le marquage se décompose en deux étapes principales :

- Couplage thiol-ène entre les extrémités vinyloxy des chaînes de PDMS α - ω -vinyloxy terminées et un alcool pour former des chaînes di-hydroxyle terminées.
- Estérification entre les groupes hydroxyles et l'acide carboxylique de la sonde NBD-COOH pour obtenir des chaînes de PDMS di-NBD terminées.

Le schéma de principe du marquage est représenté sur la figure II.2.6

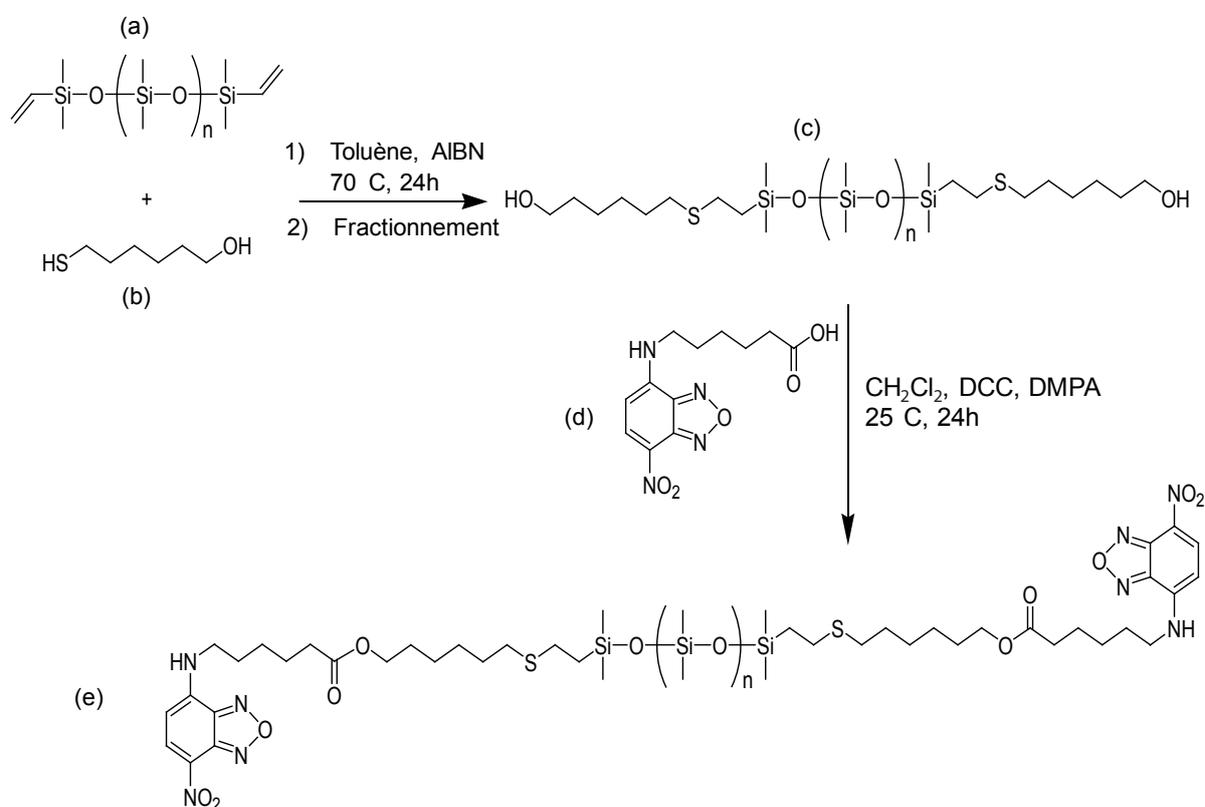


FIGURE II.2.6 – Schéma de principe du marquage des PDMS α - ω -vinyloxy terminés avec une sonde NBD-COOH. Deux étapes sont nécessaires. La première est un couplage thiol-ène entre les extrémités vinyloxy des chaînes de PDMS et du 6-mercapto-1-hexanol en présence de AIBN dans du toluène pour obtenir des chaînes di-hydroxyle terminées. Ce produit est ensuite fractionné pour obtenir des fractions de masses molaires contrôlées et de faibles indices de polymolécularité. La deuxième réaction est une estérification des extrémités hydroxyles par l'acide carboxylique de la sonde NBD-COOH en présence de DCC (N,N'- et de DMAP (4-(diméthylamino)pyridine) dans du CH_2Cl_2 pour obtenir des chaînes de PDMS di-NBD terminées.

Protocole

Les polymères utilisés sont des PDMS α - ω -vinyloxy terminés commerciaux (ABCRCR) sur lesquels on accroche par liaison covalente la sonde fluorescente acide 6-(7-nitrobenzofurazan-4-ylamino)hexanoïque

(NBD-COOH, 99% ALDRICH) qui est représentée sur la figure II.2.6 (d).

Comme nous venons de le mentionner, le marquage se décompose en deux principales étapes :

1. Le PDMS α - ω -vinyl terminé commercial est dissout dans du toluène. On ajoute du 6-mercapto-1-hexanol (99%, ALDRICH) et du 2,2'-Azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN, 98% ALDRICH) à la solution et on agite pendant 24 heures à 70°C. L'AIBN permet de générer des radicaux à partir des fonction vinyle sur lesquels on peut attacher l'alcool. Après refroidissement à température ambiante, on ajoute un excès de méthanol pour précipiter le polymère. On récupère le culot que l'on dissout dans du toluène pour éliminer les réactifs restants qui restent en solution dans le solvant quand on précipite de nouveau le polymère avec un excès de méthanol. Ce lavage est répété trois fois de suite pour être certain d'avoir bien purifié le produit. Cette huile est alors caractérisée par GPC ($M_n = 53200 \text{ g.mol}^{-1}$, $I = 2,86$) avant d'être fractionnée suivant la méthode décrite précédemment 2.1.3. Les masses molaires des différentes fractions obtenues sont également caractérisées par GPC (les résultats sont reportés au paragraphe 2.4).
2. Les fractions sont ensuite marquées individuellement. On dissout la fraction dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2) (typiquement pour 4, 5 g de PDMS de masse molaire $M_n = 95900 \text{ g.mol}^{-1}$, on ajoute 70 ml de dichlorométhane.) puis, on ajoute la sonde NBD-COOH dans les proportions stoechiométriques (41 mg, dans l'exemple considéré), du DCC (N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, 99% ALDRICH) (49 mg) pour catalyser la réaction, et du DMAP (4-(diméthylamino)pyridine (1,2 mg), 99% ALDRICH) pour capter l'acide chloridrique qui est dégagé pendant l'estérification. On met l'ensemble à l'abri de la lumière pour ne pas photolyser les sondes fluorescentes, et on l'agite à température ambiante pendant 24 heures. Le polymère est ensuite récupéré par un excès de méthanol (40 ml). Cette fois, le polymère est contenu dans le surnageant (car le dichlorométhane est plus dense que le méthanol). On récupère le surnageant et on le lave plusieurs fois avec du dichlorométhane pour éliminer les réactifs résiduels. On continue ces lavages successifs jusqu'à ce que seul le surnageant soit de couleur jaune (caractéristique de la sonde) et que le culot riche en méthanol soit transparent. On peut alors récupérer le surnageant contenant le PDMS marqué et le sécher sous vide. Les fractions ainsi marquées sont ensuite caractérisées par GPC. Les résultats sont reportés au paragraphe 2.4. Par ailleurs, l'absorption et la fluorescence de ces fractions ont été analysées par spectroscopie de fluorescence. Cette technique est expliquée au paragraphe 2.1.5.

Enfin, l'efficacité du marquage à été vérifiée par l'analyse d'un échantillon marqué de PDMS de faible masse molaire ($M_n = 13100 \text{ g.mol}^{-1}$, $I = 1,38$.) par RMN à chaque étape du marquage. Le résultat de cette analyse est reporté au paragraphe 2.1.5.

2.1.5 Caractérisation des polymères

Caractérisation des masses molaires par GPC

Expérimentalement, on mesure directement M_n et M_w par GPC. Le principe de cette technique est de séparer les différentes masses de l'échantillon, en faisant passer une solution très diluée du polymère à caractériser dans une colonne remplie de grains poreux. Les grandes chaînes sont exclues des petits pores, tandis que les petites chaînes peuvent explorer toute la tortuosité des pores de la colonne. Ainsi, si on pousse la solution de polymère à débit constant, les chaînes sortent de la colonne dans l'ordre des masses décroissantes. Il faut choisir un solvant dont l'indice optique est différent de celui du polymère pour pouvoir détecter ces polymères (on utilise du toluène dans le cas du PDMS). En effet, la concentration en polymère dans le volume élué est mesurée par un réfractomètre différentiel qui évalue la différence d'indice optique entre le solvant pur et le petit volume de solution de polymère élué. Cette différence est proportionnelle au nombre

de monomères, $n(M)$ contenus dans la cellule de mesure. La figure II.2.7 représente la tension mesurée par le réfractomètre en fonction du temps d'éluion $S(t_e)$. On calibre la colonne avec des échantillons modèles dont on connaît la masse molaire, pour associer à chaque instant t_e la masse molaire correspondante. La figure II.2.8 représente une telle courbe d'étalonnage en termes de logarithme de la masse molaire étalon en fonction du temps de sortie associé. Une régression linéaire permet d'avoir une équation qui associe le temps de sortie des chaînes à la masse molaire de ces dernières, et de traduire les courbes tension/temps d'éluion II.2.7 en courbe de tension en fonction de la masse molaire. La tension de sortie du réfractomètre étant proportionnelle au nombre de monomères présents dans la cellule de mesure, on peut écrire :

$$S_i \propto n_i M_i \quad (2.1)$$

À partir des courbes du signal en fonction de la masse molaire et des équations 2.1, 1.2 et 1.3, on calcule directement les masses molaires en nombre et en poids par des sommes discrètes :

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i S_i}{\sum_i \frac{S_i}{M_i}} \quad (2.2)$$

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i S_i M_i}{\sum_i S_i} \quad (2.3)$$

L'indice de polymolécularité I_p est alors calculé en faisant le rapport de M_w sur M_n . L'ensemble

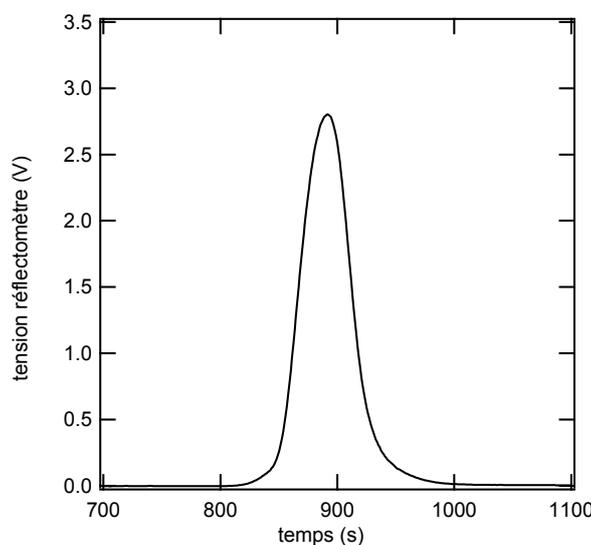


FIGURE II.2.7 – Courbe typique d'une mesure faite avec la GPC. Représentation de la tension du réfractomètre en fonction du temps. La tension du réfractomètre étant proportionnelle au nombre de monomères présents dans la cellule de mesure à l'instant t

des données pour les échantillons caractérisés par GPC sont reportées au paragraphe 2.4.

Caractérisation de la structure moléculaire par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Principe de la technique La pureté de l'oligomère Si-H terminé est caractérisée par RMN du proton ^1H dans du chloroforme deutéré (Chloroforme-d, 99,8 atome % D, ALDRICH). Si le principe de la RMN est relativement simple, la théorie est quant à elle assez complexe. Dans ce paragraphe, nous présentons le principe général sans entrer réellement dans la théorie. Commençons cependant par un bref rappel théorique.

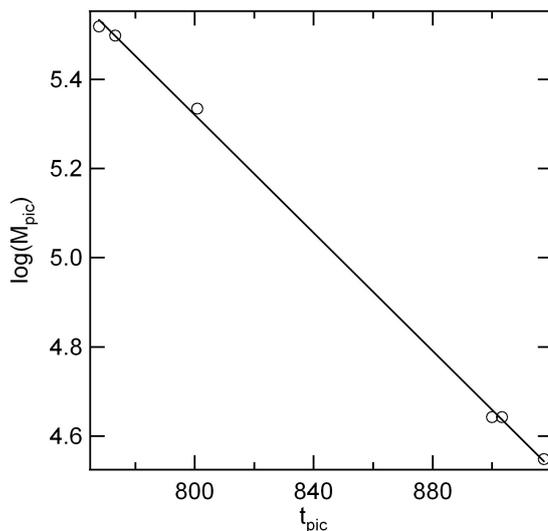


FIGURE II.2.8 – Courbe de calibration de la colonne de GPC. Graphe représentant le logarithme de la masse molaire en fonction du temps.

Les noyaux sont caractérisés par un spin nucléaire S et un moment magnétique nucléaire μ_n qui sont tous les deux quantifiés : ils sont équivalents à de petits aimants. Ces deux paramètres sont liés par la relation :

$$\mu_n = \gamma_n S \quad (2.4)$$

où, γ_n est le rapport gyromagnétique qui dépend du noyau. Les valeurs que peut prendre le spin S (orientations possibles du noyau), peuvent être prévues empiriquement à partir du nombre p de protons et du nombre o de neutrons qui constituent le noyau :

- si p et o sont pairs alors $S = 0$
- si p et o sont impairs alors $S = 1$
- si $p + o$ est impair alors $S = 1/2$

Un noyau est observable par RMN si son nombre de spin est non nul. Cependant, les noyaux qui possèdent un nombre de spin $S = 1/2$ sont les plus intéressants et les plus utilisés en RMN. C'est le cas de la RMN du proton ^1H que nous allons décrire dans la suite de ce paragraphe.

Quand $S = 1/2$, il existe deux états de spin possibles ($m_S = -1/2$ et $m_S = +1/2$) et donc deux moments magnétiques possibles. En l'absence de champ magnétique extérieur, il n'y a pas d'orientation privilégiée et tous les noyaux ont la même énergie indépendamment de leur moment magnétique. Par contre, lorsque l'on applique un champ magnétique B_0 uniforme, les spins prennent $2S + 1$ orientations définies et n'ont pas la même énergie en fonction de l'état de spin m_S dans lequel ils se trouvent. On définit alors deux états d'énergie différents suivant la valeur de m_S :

$$E_1 = -1/2 \frac{h\gamma_n B_0}{2\pi} \quad \text{si } m_S = -1/2 \quad (2.5)$$

$$E_2 = +1/2 \frac{h\gamma_n B_0}{2\pi} \quad \text{si } m_S = +1/2 \quad (2.6)$$

La différence entre ces deux énergies $E_2 - E_1$ est proportionnelle à B_0 et dépend de la nature chimique du noyau. Plus γ_n est important, plus le noyau est sensible ($\gamma_n = 26,75 \times 10^7 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$, dans le cas de ^1H). Les spins tournent tous autour de l'axe du champ magnétique à la même vitesse $\omega_0 = \gamma_n B_0$ mais dans des sens opposés suivant la valeur de m_S . On peut définir à partir de cette vitesse, la fréquence de résonance $\nu_0 = \frac{\gamma_n B_0}{2\pi}$. Par ailleurs, les noyaux sont toujours dans un environnement qui leur constitue un écran magnétique par rapport au champ B_0 . Or, cet effet d'écran dépend de la place du noyau dans la molécule dont ils font partie et du milieu dans lequel la

molécule se trouve (solution, produit pur, *etc.*). Les photons susceptibles d'être absorbés pour faire passer les noyaux du niveau d'énergie 1 au niveau 2 ont donc une fréquence légèrement inférieure à ν_0 . Bien que cet écart soit très faible, il permet de caractériser l'environnement des noyaux étudiés. Le déplacement chimique est défini par le rapport entre la fréquence des spins et la fréquence de résonance si bien que le déplacement chimique est indépendant de B_0 (et donc de l'appareil utilisé).

En pratique, une bobine, placée à proximité de l'échantillon à caractériser, émet une onde électromagnétique à une fréquence égale à ν_0 . On obtient un signal périodique amorti de période $1/\nu_0$ pour l'intensité en fonction du temps que l'on transforme en intensité en fonction d'une fréquence en faisant la transformée de Fourier du premier graphe. Puis, les déplacements chimiques sont déduits des fréquences mesurées pour obtenir finalement un graphe représentant l'intensité en fonction du déplacement chimique (en ppm).

Caractérisation de l'oligomère Si-H terminé La figure II.2.9 représente le spectre obtenu pour l'oligomère Si-H terminé, synthétisé pour nos expériences. Chaque pic correspond à l'un des protons de la molécule, également représentée sur cette figure. La position des pics est donc contrôlée par la position des protons correspondants dans la formule chimique de l'oligomère, identifiés sur la figure II.2.9.

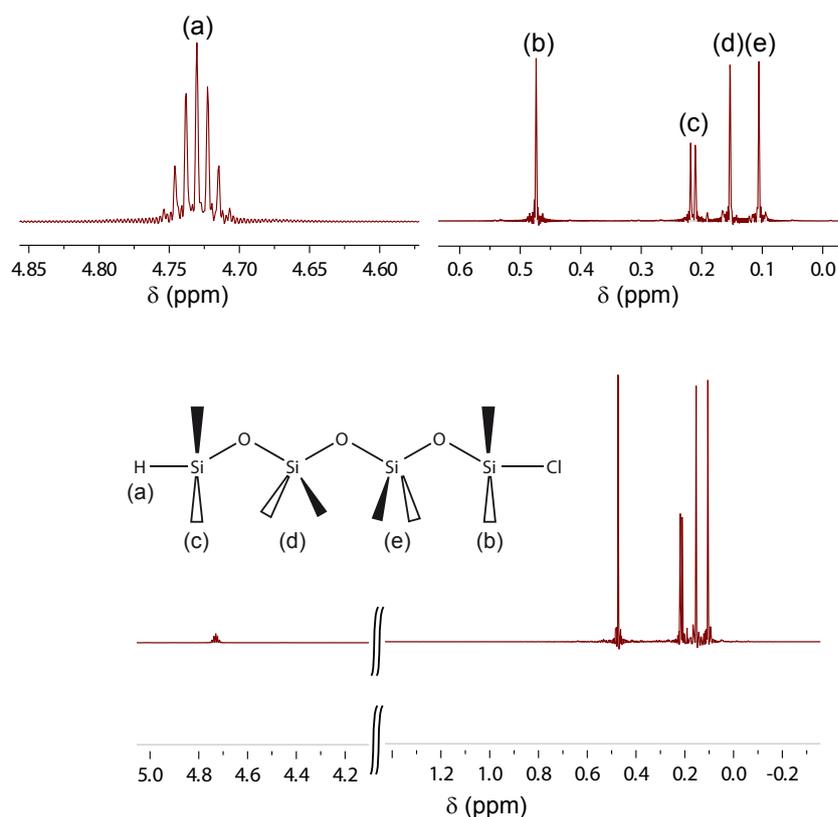


FIGURE II.2.9 – Spectre RMN de l'oligomère Si-H terminé. Le septuplet présent à 4,7 ppm correspond au H de la fonction hydrogénosilane tandis que les pics présents près du 0 ppm correspondent aux H des groupements méthyles de chaque silicium

Le septuplet obtenu à 4,7 ppm correspond au proton de la fonction hydrogénosilane (fig. II.2.9 (a)) et les pics situés autour de 0 ppm correspondent quant à eux, aux 18 protons des groupements méthyle de l'oligomère ((b) 0,44 ppm, (c) 0,18 ppm, (d) 0,11 ppm et (e) 0,07 ppm). La présence du septuplet et l'absence des pics caractéristiques des produits qui peuvent polluer le produit de la réaction (1,5496 ppm pour le D3, 3,727 ppm et 1,841 ppm pour le THF, et 8,019 ppm, 2,97 ppm

et 2,88 ppm pour la DMF), ainsi que l'intégration des aires sous les pics permettent d'estimer la pureté du produit, qui garantit la terminaison Si-H réactive.

Efficacité du marquage des PDMS di-vinyl terminés Les spectres RMN (dans du CDCl_3 à 25°C) d'un échantillon de PDMS marqué à chaque étape du marquage a permis de mettre en évidence l'efficacité de la méthode de marquage. La comparaison entre les spectres du PDMS α - ω -vinyl terminé de départ (fig. II.2.10 (A)) et du PDMS di-hydroxyle terminé après la réaction de couplage thiol-ène (fig. II.2.10 (B)) permet en effet de montrer la disparition totale du signal caractéristique des extrémités vinyles (à 5,6-6,2 ppm) du PDMS de départ qui est corrélée à l'apparition des pics caractéristiques des extrémités hydroxyles du PDMS obtenu après couplage thiol-ène (à 3,65 ppm (-CH₂OH), 2,46-2,77 ppm (-CH₂S-) et 0,91 ppm (-SiCH₂-)). De la même manière, la comparaison entre les spectres du PDMS di-hydroxyle terminé (fig. II.2.10 (B)) et du PDMS di-NBD terminé obtenu *in fine* (fig. II.2.10 (C)) permet de mettre en avant la disparition total du pic caractéristique des extrémités (-CH₂OH) à 3,65 ppm, couplée à l'apparition du signal caractéristique de la sonde à 8,8 ppm, des aromatiques à 6,18 ppm, de l'amine secondaire à 6,25 ppm et des groupes esters à 4,08 ppm (-OCH₂-) et 2,36 ppm (-COCH₂-).

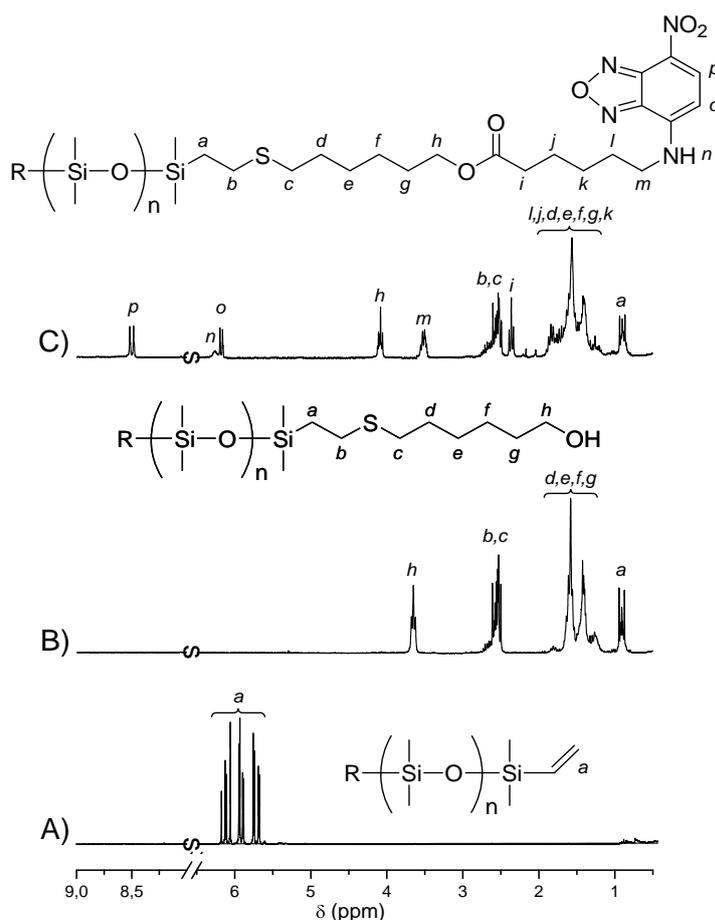


FIGURE II.2.10 – Spectre RMN du proton (CDCl_3 , 25°C) du PDMS α - ω -vinyl terminé de départ (A), du PDMS di-hydroxyle terminé après la réaction de couplage thiol-ène (B) et du PDMS di-NBD terminé obtenu *in fine* après l'estérification.

Caractérisation des PDMS di-NBD terminés par spectroscopie de fluorescence.

La sonde fluorescente NBD émet à 510 nm. Pour caractériser les PDMS marqués par cette sonde, nous avons utilisé un spectromètre de fluorescence (Jobin Yvon, modèle JY3 D). Il nous a permis dans un premier temps d'obtenir le spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission à 510 nm. Un exemple typique est représenté sur la figure II.2.11 pour la fraction de masse molaire $99 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. À partir de ce graphe, on peut déterminer la longueur d'onde d'excitation qui fournit l'intensité d'émission maximale (453 nm).

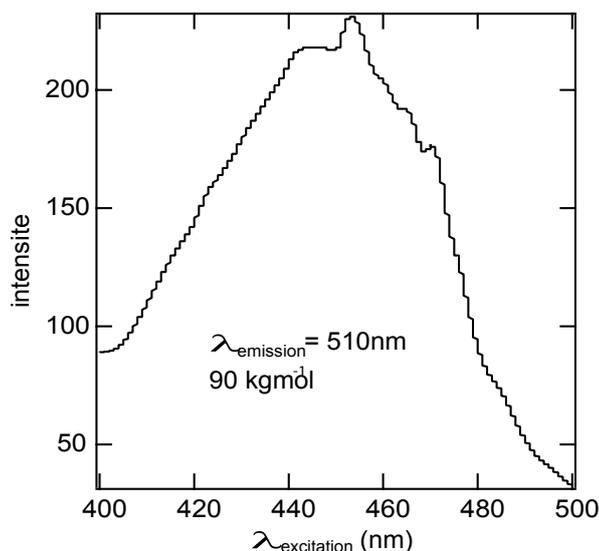


FIGURE II.2.11 – Spectre d'excitation du PMDS di-NBD terminé de masse molaire $99 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour une longueur d'onde d'émission de 510nm. La longueur d'onde d'excitation qui donne le maximum de signal est égal à 453 nm.

On a alors réalisé les spectres d'émission de chaque produit marqué en fixant la longueur d'onde d'excitation à 453 nm ainsi que la concentration en marqueur NBD dans les différentes solutions de mesure. Les solutions sont composées de PDMS marqués dans de l'huile silicone de petit poids moléculaire (47V20). La masse de polymère marqué à ajouter est calculée pour obtenir une concentration de $0,33 \mu\text{mol}$ de NBD par gramme de V20. Les résultats sont regroupés sur le graphe II.2.12 qui représente l'intensité de la fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'émission. Les produits sont donc marqués de manière significative. Notons cependant que le marquage a été plus efficace pour les échantillons de masses $99 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $103 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ qui sont deux fractions issues du même marquage. Ceci peut peut-être signifier que les fractions de plus hautes masses du produit de départ n'avaient pas toutes leurs chaînes terminées par une fonction vinyle ou encore à des effets de cinétique de réaction qui serait lente pour des chaînes de polymère plus longues.

2.2 Ancrage de chaînes de PDMS sur des pastilles de silicium

Il existe deux manières d'ancrer des chaînes de polymère sur une surface solide, l'adsorption et le greffage chimique. Dans le cas de l'adsorption, le polymère peut s'accrocher sur la surface par n'importe quel monomère de la chaîne tandis que dans le cas du greffage chimique, on contrôle le site unique d'ancrage. Ces deux méthodes conduisent à des structures moléculaires très différentes qui ont été discutées précédemment au paragraphe 1.3. On parle respectivement de pseudo-brosses et de brosses. Les couches greffées, qui sont par ailleurs plus difficiles à fabriquer, sont moins complexes

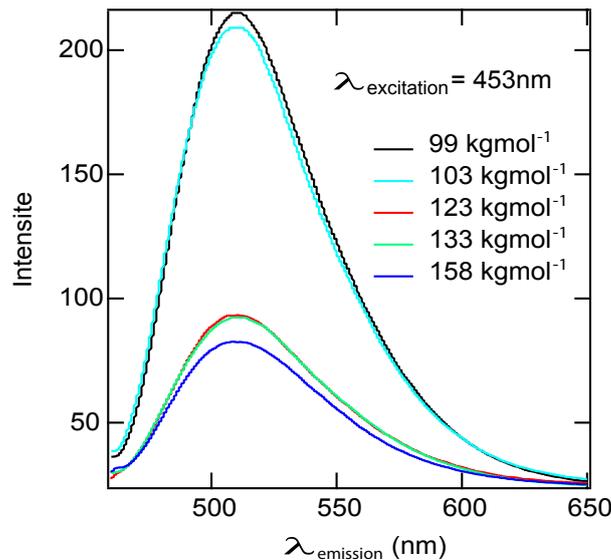


FIGURE II.2.12 – Spectre d'excitation des fractions de PDMS di-NBD terminés issues des marquages pour une longueur d'onde d'excitation de 453 nm. La concentration en NBD est gardée constante dans les différentes solutions de mesure ($0,33 \mu\text{mol.g}^{-1}$).

à interpréter que les couches adsorbées. Il est donc plus facile de décrire les brosses par des modèles théoriques, pour dégager les paramètres importants et comprendre les mécanismes microscopiques mis en jeu lors des expériences. L'étude des couches adsorbées reste néanmoins très intéressante car l'adsorption est un phénomène qui intervient naturellement lorsque l'on met en contact un polymère liquide et une surface solide. Ces couches adsorbées sont de fait rencontrées dans de nombreux procédés industriels dans lesquels, elles peuvent être soit gênantes soit intéressantes (ex : renforcement des matrices caoutchoutiques par des particules solides). La surface solide sur laquelle nous avons choisi d'ancrer les chaînes de PDMS est la surface de silicium. Après une brève description des propriétés de cette surface, on détaillera les protocoles des deux différentes voies d'ancrage du PDMS sur la silice. Nous discuterons ensuite la caractérisation des couches ancrées par ellipsométrie.

2.2.1 La surface de silicium

Le choix de travailler avec ce type de surfaces repose sur deux principales raisons :

- La qualité de l'état de surface : les pastilles de silicium (*wafers*) sont polies et ont une rugosité très faible (des mesures par réflectivité des rayons X montrent que la rugosité est inférieure à 5 \AA rms). La taille du monomère étant du même ordre de grandeur, cette importante planéité est essentielle pour avoir des couches de polymère bien homogènes mais également pour la caractérisation des couches par ellipsométrie.
- La couche de silice amorphe qui se forme par oxydation naturelle de la surface des *wafers* est bien reproductible au niveau de sa structure chimique, et permet donc l'obtention de surfaces de caractéristiques reproductibles.

On utilise pour nos échantillons des *wafers* taillés sur les faces (111), plus lisses que celles taillées sur les faces (100).

La surface de silice est très facilement polluée par les impuretés de l'environnement ambiant (poussières, composés organiques, *etc.*). Afin de régénérer les silanols de la surface, il faut éliminer ces pollutions. On réalise alors avant l'ancrage du polymère, un traitement classique UV-Ozone sur la surface pendant 30 minutes [131]. Le principe du traitement est d'oxyder les impuretés

organiques. Pratiquement, on met le *wafers* à nettoyer dans un réacteur que l'on éclaire avec des lampes UV et dans lequel on fait circuler un flux d'oxygène. Deux longueurs d'ondes sont nécessaires au processus : $\lambda = 184,9$ nm et $\lambda = 253,7$ nm. La première est absorbée par l'oxygène et le transforme en ozone. La deuxième longueur d'onde transforme l'ozone en oxygène radicalaire. Les O^- et les O^{2-} ainsi créés oxydent la surface. Ils brûlent la majorité des pollutions organiques en cassant les liaisons chimiques : les groupes silanols naturellement présents sur la surface sont ainsi dégagés. La surface est alors active et on peut procéder à l'ancrage du polymère. Les surfaces doivent être situées à moins de 3 cm des lampes pour que l'intensité du rayonnement ultra-violet soit la plus grande possible. Ces surfaces propres doivent être utilisées immédiatement après être sorties du réacteur.

2.2.2 Le greffage du PDMS, fabrication de brosses

Dans le cas des couches greffées, comme on l'a dit précédemment, les chaînes de PDMS sont accrochées chimiquement à la surface de silice par une extrémité uniquement (fig. II.2.13). Pour obtenir une brosse, le protocole est donc complexe car il faut protéger la surface de silice de l'adsorption du PDMS. Pour cela, on la recouvre dans un premier temps par un tapis dense de chaînes courtes qui sont terminées par une fonction capable de réagir avec l'extrémité active des chaînes de polymère utilisées. Dans notre cas, la réaction de greffage utilisée est une réaction d'hydrosilylation

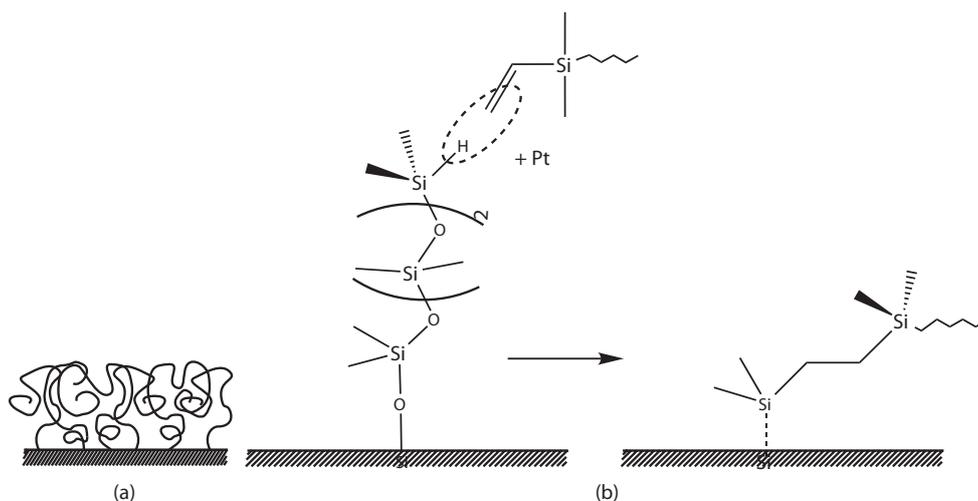


FIGURE II.2.13 – (a) Couche de polymère greffée sur une surface solide en l'absence de solvant. (b) Greffage du PDMS sur une surface de silicium : surface fonctionnalisée par greffage d'une couche auto-assemblée d'un oligomère Si-H terminé sur les silanols de la surface de silicium, puis réaction d'hydrosilylation 2.7 entre les terminaisons vinyles des chaînes de PDMS et les hydrogènes du tapis d'oligomère [129].

suivant le protocole développé par Folkers *et al.* [129]. Cette réaction consiste en la formation d'une liaison carbonée entre deux atomes de silicium et plus particulièrement en l'ajout des fonctions hydrogénosilanes (Si-H) du tapis d'oligomère sur les doubles liaisons carbone des fonctions vinyles des chaînes de PDMS. L'hydrosilylation nécessite l'ajout d'un catalyseur à base de Platine : nous avons utilisé du Platine de Karsted (Platinum (0) – 1, 3 – divinyl – 1, 1, 3, 3 – tetramethyldidiloxane complex, solution in xylenes, ($\approx 2\%$ de Pt), ALDRICH). Deux isomères sont généralement obtenus à l'issue de la réaction :



où l'abréviation R3 correspond au cycle de réticulant contenant trois monomères siloxane et R'3 correspond à une chaîne de PDMS contenant un certain nombre de fois trois monomères siloxane (suivant le degré de polymérisation des chaînes).

Fabrication d'une monocouche de tétramère

Pour réaliser une couche greffée, la première étape consiste donc à greffer une couche dense auto-assemblée du tétramère Si-H terminé sur la surface de silice. Ceci se fait par voie gazeuse. La surface de silice active (passée à l'UV Ozone) est placée dans un dessiccateur propre et sec, rempli d'argon (le tétramère étant sensible à la présence d'eau). On ajoute quelques gouttes de tétramère pur sous flux d'argon puis on referme le dessiccateur et on réalise le vide. Le tétramère est peu volatil à température ambiante, même à des pressions très basses. Après avoir mis le dessiccateur sous vide, on chauffe le tétramère à travers les parois du dessiccateur avec un pistolet à air chaud (200°C), jusqu'à son évaporation totale. On laisse le greffage se faire en phase vapeur pendant quelques heures. On ajuste le temps de réaction afin d'obtenir une monocouche de l'ordre de 1,5 nm. Ce temps dépend de la pureté du produit, aussi il est allongé lorsque le produit est en partie hydrolysé par de l'humidité ambiante (les sites Si-Cl ayant réagi avec l'eau). Il s'étale typiquement de 2 à 7 heures. L'épaisseur obtenue est de l'ordre de 1,5 nm, ce qui correspond à 75% d'une monocouche complète et permet d'obtenir un bon greffage pour le PDMS comme l'a montré [64]. Cette épaisseur est mesurée par ellipsométrie (il est important d'avoir pris soin de mesurer antérieurement la couche de silice recouvrant le silicium).

Fabrication d'une couche de chaînes greffées

Une fois ce premier greffage terminé, la surface est nettoyée dans un bain d'octane anhydre pour éliminer les oligomères non accrochés sur la surface, puis séchée sous flux d'argon afin de garder tous les sites Si-H actifs à l'abri de l'humidité. Le greffage du PDMS est alors réalisé immédiatement sur la monocouche sèche de tétramère, sous flux d'argon. Pour cela, on recouvre la surface avec une solution concentrée de PDMS dans de l'octane (anhydre 99,8 %, Aldrich) contenant 20 ppm de platine de Karstedt pour 10^{-4} mole/g de vinyle. La surface est ensuite placée dans une étuve à 100° C pendant 12 heures. Le réacteur est laissé ouvert afin de permettre au solvant de s'évaporer rapidement et de travailler avec une fraction volumique en polymère constante $\phi_0 = 1$ pour obtenir des couches de chaînes greffées avec une densité de greffage maximale (greffage en fondu). On choisit d'utiliser de l'octane car sa tension de surface ($\gamma \simeq 21,62$ mN/m à 20° C) permet à la solution de greffage ne pas trop démoillir la surface pendant le greffage. À la fin du greffage, l'excès de polymère est rincé dans des bains de toluène successifs : pratiquement, on trempe les *wafers* dans une vingtaine de millilitres de toluène pendant une heure, puis on les sèche avec de l'argon avant de les tremper une heure dans un nouveau bain de toluène. Quelques gouttes de dodécane-thiol sont ajoutées dans le dernier bain de rinçage pour neutraliser les restes de catalyseur et rendre inactifs les sites Si-H qui n'ont pas réagi avec une chaîne de polymère. Enfin, la surface est séchée à l'argon puis mise dans une étuve à 80° C pendant quelques heures pour éliminer les restes de solvant. L'épaisseur à sec h_0 de la couche obtenue est mesurée par ellipsométrie (voir paragraphe 2.2.4) et la densité adimensionnée des chaînes greffées Σ est déduite de la relation 1.34 établie pour une brosse sèche.

$$\Sigma = h_0/a(M_n/m) \quad (2.8)$$

où, on rappelle que $a \simeq 0,5$ nm est la taille effective du monomère [121], M_n est la masse molaire du PDMS utilisé et $m = 74$ g/mol est la masse molaire du monomère. Cette densité adimensionnée Σ est liée à la densité surfacique ν des chaînes greffées par la relation :

$$\Sigma = a^2\nu \quad (2.9)$$

2.2.3 L'adsorption du PDMS, fabrication de pseudo-brosses

Pour réaliser les couches de chaînes adsorbées de PDMS, on utilise les fractions peu polydisperses de PDMS di-OH terminés issues des fractionnements détaillés dans la partie 2.1.3. En effet, l'adsorption du PDMS a été étudiée en détail par Duruelle *et al.* [98] qui ont montré que le PDMS di-hydroxyle terminé s'adsorbe mieux que le PDMS tri-méthyle terminés. L'adsorption du PDMS sur la surface de silice se fait par l'établissement de liaisons hydrogène entre les doublets des oxygènes du squelette des chaînes de PDMS et les groupements silanols de la surface de silice. La figure II.2.14 représente une pseudo-brosse (a) ainsi que le processus d'adsorption (b).

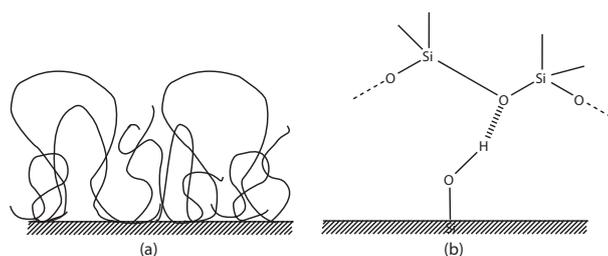


FIGURE II.2.14 – (a) Couche adsorbée de polymère sur une surface solide en l'absence de solvant. (b) Adsorption des chaînes de PDMS sur la silice : formation de ponts hydrogènes entre les doublets de n'importe quel oxygène du squelette et les silanols de la surface de silice.

Ce mécanisme conduit à une adsorption qui est quasi-irréversible [98]. Les couches adsorbées sont fabriquées en fondu ($\phi_0 = 1$). De plus, les terminaisons OH des chaînes peuvent former des liaisons covalentes avec la silice lors d'un recuit à suffisamment haute température, ce qui augmente le caractère irréversible de ce processus. Pratiquement, on recouvre la surface fraîchement nettoyée à l'UV-Ozone, avec un fondu ou une solution diluée à 20% de polymère dans du toluène (pour les grandes masses). On laisse le solvant s'évaporer rapidement de manière analogue à ce qui a été fait pour les couches greffées. La surface est alors placée dans une étuve à 110°C durant une nuit pour consolider l'adsorption. Le protocole d'élimination de l'excès de polymère et le séchage final de la couche est le même que celui utilisé pour les couches greffées à l'exception de l'ajout de dodécane-thiol qui est inutile dans le cas de l'adsorption. L'épaisseur à sec h_0 des pseudo-brosses suit la même loi 1.34 que les brosses. Elle est également mesurée par ellipsométrie et les densités de greffage adimensionnée et surfacique sont déduites des mêmes équations, respectivement 2.8 et 2.9.

2.2.4 Caractérisation des couches ancrées par ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation et d'analyse de surface, fondée sur le changement d'état de polarisation de la lumière, par réflexion de la lumière sur la surface plane d'un échantillon. Nous rappelons le principe de cette technique dans ce paragraphe.

Réflexion d'une onde polarisée

La figure II.2.15 représente une onde polarisée à l'interface entre deux milieux d'indices optiques réels n_1 et n_2 . L'indice du substrat est défini par $N_2 = n_2 + jk_2$ où k_2 est le coefficient d'extinction du milieu 2. Lorsqu'elle arrive à l'interface, une partie de l'onde est réfléchiée et l'autre partie est réfractée. Les angles d'incidence et de réfraction sont notés respectivement i_1 et i_2 . Le champ électrique de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes : l'un parallèle au plan

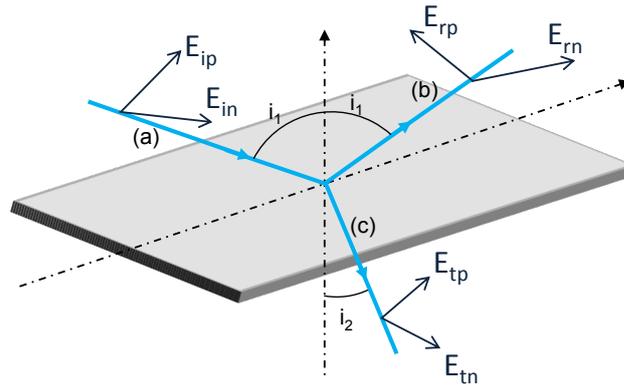


FIGURE II.2.15 – Onde polarisée arrivant avec un angle d'incidence i_1 (a) à une interface entre deux milieux d'indices optiques réels n_1 et n_2 . Une partie de l'onde est réfléchie (b) et l'autre partie est réfractée (c) avec un angle i_2 . Le champ électrique de l'onde peut être décomposé suivant deux axes : l'axe parallèle à l'axe d'incidence E_{ip} et l'axe normal à l'axe d'incidence E_{in} . Il en est de même pour le champ électrique de l'onde réfléchie et l'onde réfractée dont les composantes sont respectivement E_{rp} , E_{rn} et E_{tp} , E_{tn} .

d'incidence E_{ip} et l'autre perpendiculaire au plan d'incidence E_{in} . La modification du champ électrique après réflexion (devenu E_{rp} et E_{rn}) peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

- le coefficient de réflexion pour une onde polarisée parallèlement au plan d'incidence :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad (2.10)$$

- le coefficient de réflexion pour une onde polarisée perpendiculairement au plan d'incidence :

$$r_n = \frac{E_{rn}}{E_{in}} = |r_n| \exp(j\delta_n) \quad (2.11)$$

Les deux coefficients r_p et r_n sont en général complexes. Leur module respectif $|r_p|$ et $|r_n|$ représente la modification de l'amplitude du champ électrique après réflexion et leur phase δ_p et δ_n représente le retard induit par la réflexion. Les coefficients de réflexion (r_p et r_n) et de transmission (t_p et t_n) peuvent se déduire facilement en écrivant les relations de continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique à l'interface entre les deux milieux (lois de Fresnel) :

$$r_p = \frac{N_2 \cos(i_1) - n_1 \cos(i_2)}{N_2 \cos(i_1) + n_1 \cos(i_2)} \quad t_p = \frac{2n_1 \cos(i_1)}{N_2 \cos(i_1) + n_1 \cos(i_2)} \quad (2.12)$$

$$r_n = \frac{n_1 \cos(i_1) - N_2 \cos(i_2)}{n_1 \cos(i_1) + N_2 \cos(i_2)} \quad t_n = \frac{2n_1 \cos(i_1)}{n_1 \cos(i_1) + N_2 \cos(i_2)} \quad (2.13)$$

L'angle de réfraction i_2 peut être déterminé avec la loi de Descartes $n_1 \sin(i_1) = N_2 \sin(i_2)$. Les coefficients 2.12 et 2.13 ne dépendent donc que de l'angle d'incidence et des indices optiques des milieux, qui dépendent de la longueur d'onde. En pratique, la quantité mesurée est le rapport des deux coefficients de réflexion, qui s'exprime sous la forme :

$$\frac{r_p}{r_n} = \tan \psi \exp(j\Delta) \quad (2.14)$$

et qui permet d'identifier le rapport des modules $\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_n|}$ et la différence de phases $\Delta = \delta_p - \delta_n$. Lorsque la réflexion s'effectue sur un substrat recouvert d'une couche mince, des interférences à

ondes multiples apparaissent à cause des réflexions sur les deux dioptres successifs ce qui entraîne une modification de la polarisation sortante (2.13 et 2.13). Le rapport de modules et la différence de phases sont alors modifiés. Cette modification dépend de l'épaisseur et de l'indice de la couche. C'est ce qui permet de mesurer les épaisseurs des couches connaissant les indices optiques [132].

Mesure de l'épaisseur

Comme les paramètres $\tan \psi$ et Δ ne dépendent que de l'angle d'incidence et des indices optiques (donc de la longueur d'onde), une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permet de calculer deux paramètres de l'échantillon qui peuvent être : soit les indices n et k du substrat ou de la couche d'épaisseur connue, soit l'indice n et l'épaisseur e d'une couche connaissant son coefficient d'extinction k . La connaissance des indices optiques des couches facilite la mesure de leurs épaisseurs respectives (mesure à un seul angle d'incidence). L'angle d'incidence est choisi très proche de l'angle de Brewster ($\simeq 70^\circ$ dans le cas du silicium) pour avoir une meilleure sensibilité.

La procédure de caractérisation des broches de PDMS par ellipsométrie est la suivante :

- Mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde après le traitement UV-O₃. Il faut alors entrer les caractéristiques du *wafers* de silicium ($n_{\text{Si}} = 3,853$ et $k_{\text{Si}} = 0,018$) ainsi que les indices de la couche d'oxyde ($n_{\text{oxyde}} = 1,46$ et $k_{\text{oxyde}} = 0$). L'épaisseur de cette couche est de l'ordre 2 nm pour des *wafers* neufs.
- Mesure de l'épaisseur du tapis dense d'oligomère Si-H terminé. En ajoutant les paramètres de la couche d'oxyde déterminés juste avant ainsi que les indices de l'oligomère ($n_{\text{SiH}} = 1,43$ et $k_{\text{SiH}} = 0$), on peut mesurer l'épaisseur de la couche de tétramère. Son optimum est de l'ordre 1,5 nm comme nous l'avons déjà mentionné précédemment.
- Mesure de l'épaisseur de la couche greffée de PDMS. On ajoute aux informations précédentes, les indices du PDMS ($n_{\text{PDMS}} = 1,403$ et $k_{\text{PDMS}} = 0$) qui ont été mesurés par ailleurs par P. Silberzan [126] pour la longueur d'onde utilisée (laser HeNe, avec $\lambda_{\text{ellipso}} = 632,8$ nm).

Dans le cas des couches adsorbées, il suffit de mesurer les épaisseurs des couches d'oxyde et de PDMS suivant la même procédure. Les épaisseurs de l'ensemble des couches ancrées caractérisées pour nos expériences sont reportées au paragraphe 2.4.

2.3 Fabrication des lentilles élastomères en PDMS

Nous présentons dans cette section, le protocole de fabrication des lentilles élastomères en PDMS que nous avons utilisées pour les expériences de friction. Les réseaux que nous avons fabriqués sont dits modèles car la réaction de réticulation a été optimisée pour minimiser les défauts (par exemples, des chaînes pendantes, ou des chaînes qui n'ont pas réagi). En effet, la qualité du réseau dépend de la stoechiométrie de la réaction et en particulier du rapport de concentrations $r = \frac{[\text{SiH}]}{[\text{C}=\text{C}]}$. Le rapport optimal est celui pour lequel :

- le taux d'extractibles (non liés au réseau) est minimale,
- le taux de gonflement en bon solvant est minimale,
- le module élastique est maximal.

M. Deruelle [98, 133] a étudié précisément l'influence du rapport r sur les propriétés du réseau, et il a montré que le rapport optimal vaut $r = 1,2$. Par ailleurs, suivant le protocole développé par M. Deruelle puis par N. Amouroux [98, 133], on utilise des chaînes de PDMS fonctionnalisées aux extrémités pour attacher les chaînes entre elles uniquement par leur extrémités (chaînes de PDMS α,ω vinyle terminées fig II.2.16 (b)). Le réticulant est le 2,4,6,8 - tetramethylcyclo-tétrasiloxane (99,5 + %, ALDRICH). Il s'agit d'un cycle de quatre fonctions siloxane sur chacune desquelles sont accrochés un groupement méthyle et une fonction hydrogénosilane (Si-H) (fig. II.2.16 (a)). Cette

molécule est couramment appelée D'4. La réaction de réticulation est la réaction d'hydrosilylation

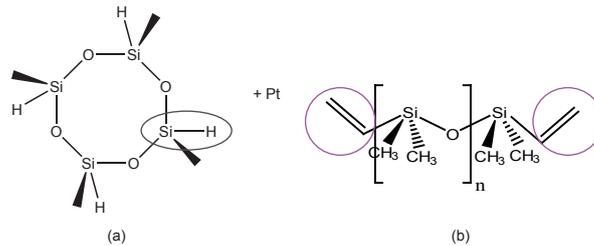


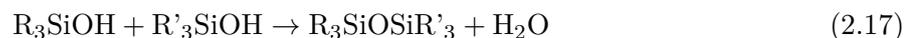
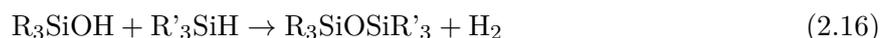
FIGURE II.2.16 – Schéma de principe de la synthèse des élastomères optimisés : on attache les chaînes de PDMS α,ω vinyle terminées (b) entre elles par leur extrémité par l'intermédiaire d'un cycle D'4 (a) capable de réagir avec les fonctions vinyles des chaînes en présence de platine.

déjà décrite précédemment dans le cas de brosses de PDMS au paragraphe 2.2.2 (schéma de réaction 2.7). On rappelle qu'elle consiste en l'ajout des fonctions hydrogénosilanes (Si-H) du réticulant sur les doubles liaisons carbone des fonctions vinyles des chaînes de PDMS en présence de Platine. On optimise alors la proportion de réticulant par rapport à la proportion en fonctions vinyle pour obtenir l'optimum de réaction. Nous détaillons ci-dessous les étapes de ces synthèses optimisées, ainsi que le protocole utilisé pour obtenir des lentilles millimétriques dont la surface est de très faible rugosité. Enfin, nous détaillons les méthodes de caractérisations des lentilles élastomères ainsi obtenues, en termes de qualité du réseau et de propriétés mécaniques.

2.3.1 Réticulation contrôlée et optimisée

Les PDMS α, ω vinyle terminés sont issus d'huiles silicones commerciales (Rodhia, 621V200) d'indices de polymolécularité $I_p \simeq 2$. Il est nécessaire de les laver plusieurs fois avec de l'acétone afin de réduire la polydispersité. Le lavage consiste à mélanger vigoureusement 30 grammes de PDMS avec 300 millilitres d'acétone dans une ampoule à décanter. L'acétone est un mauvais solvant du PDMS, ce qui implique que la quasi-totalité des chaînes de PDMS est précipitée par l'acétone et tombe au fond de l'ampoule. Seules les petites chaînes sont solubilisées dans l'acétone et restent dans le surnageant. Ce lavage est réalisé trois fois de suite, ce qui permet d'obtenir des PDMS d'indices de polymolécularité bien plus faibles (de l'ordre de 1, 2). Le culot est récupéré puis séché, dans un premier temps à l'évaporateur rotatif à 50°C , et dans un deuxième temps, dans un dessiccateur sous vide, afin d'éliminer toute trace d'acétone. Les masses molaires des PDMS ainsi obtenus sont caractérisées par GPC ($M_n = 18 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $I_p \simeq 1, 17$).

La réaction d'hydrosilylation 2.7 est très sensible à la présence d'eau qui peut réagir avec les silanes en présence de platine. Ces derniers peuvent ensuite se condenser entre eux :



La réticulation doit donc être réalisée sous atmosphère anhydre pour bloquer ces réactions parasites : on réalise les lentilles sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants (moins de 5 % d'humidité). Enfin, cette réaction est également quasi-instantanée à température ambiante. Il est donc nécessaire de refroidir le mélange réactionnel à $T \simeq -20^\circ\text{C}$ jusqu'à ce que toutes les lentilles soient formées. Les lames de verres sur lesquelles on fabrique les lentilles, sont également refroidies à $T \simeq 0^\circ\text{C}$ afin de laisser le temps à la surface des lentilles de se lisser par capillarité avant réticulation.

2.3.2 Protocole expérimental

Pour obtenir des élastomères en forme de lentilles millimétriques (demi-sphères), on utilise la méthode proposée par Chaudhury *et al.* [134] qui consiste à déposer des petites gouttes du mélange réactionnel sur des lames de verres que l'on a préalablement rendues peu mouillables au PDMS en y greffant une mono couche de silane perfluoré. Cette méthode a deux principaux avantages : premièrement, elle fournit une surface plane, de laquelle les lentilles pourront facilement être décollées après réticulation et deuxièmement, les gouttes de mélange forment un angle fini ($\theta_e \simeq 66^\circ$) avec la surface, ce qui permet de contrôler le rayon de courbure des lentilles en contrôlant le volume de mélange déposé. La surface des lentilles est lissée par la tension de surface du liquide avant réticulation, ce qui permet enfin d'obtenir des lentilles de faible rugosité de surface. Des mesures AFM montrent que cette rugosité n'excède pas 0,3 nm [133].

Silanisation des lames de verre

Les lames sont nettoyées avec du toluène puis subissent un traitement UV-Ozone, que nous avons décrit précédemment pour éliminer toutes les impuretés organiques de la surface des lames. Elles sont ensuite immergées, pendant 45 minutes, dans une solution diluée de quelques gouttes de trichlorosilane perfluoré (1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilane, ALDRICH) dans une centaine de millilitres d'octane anhydre. L'excès de silane est alors rincé avec du chloroforme. Si des traces blanches persistent, on peut poursuivre le rinçage avec du toluène. Les lames de verres silanisées sont ensuite séchées et conservées dans une étuve à 110°C pendant une nuit avant d'être utilisées pour former les lentilles, afin d'éliminer toutes traces d'eau.

Fabrication des lentilles millimétriques

La fabrication des lentilles est divisée en trois étapes :

- Mélange du polymère et du catalyseur. Le catalyseur est complexé dans une solution à 2% dans du xylène et est utilisé en très faible quantité (6 ppm pour 10^{-4} moles/g de fonctions vinyloxy). La quantité de catalyseur que l'on ajoute est bien inférieure à celle qui a été utilisée par nos prédécesseurs. En effet, les conditions en termes d'hygrométrie dans lesquelles nous avons réalisé nos lentilles sont bien meilleures que celles de nos prédécesseurs [133, 98] et la cinétique de réticulation est ralentie par l'humidité. En pratique, on réalise une solution diluée de platine dans du toluène. Il faut donc éliminer ce solvant avant d'ajouter le réticulant. Pour cela, le mélange du catalyseur et du polymère est effectué préalablement, puis placé sous agitation magnétique dans un dessiccateur sous vide pendant une nuit.
- Mélange réactionnel sous boîte à gants. Une fois que le pré-mélange polymère/platine est bien sec, il est introduit, ainsi que les lames silanisées sèches, dans la boîte à gants sous flux d'argon via un sas. Le mélange est alors refroidi à $T \simeq -20^\circ\text{C}$ pendant une demi heure, dans un bain de dodécane grâce à un montage à effet Peltier (deux Peltier en série), comme on le voit sur le schéma II.2.17. Une plaque en cuivre dans laquelle du dodécane, refroidi à $\simeq 0^\circ\text{C}$ avec un bain thermostaté, circule en continu pour récupérer la chaleur produite par les Peltier. Une deuxième circulation en série avec la première permet de refroidir les lames de verres à $\simeq 0^\circ\text{C}$. Un thermomètre permet de vérifier la température. Lorsque le pré-mélange est bien froid, le réticulant est ajouté à la solution avec une micropipette. Le pré-mélange et le réticulant sont mélangés délicatement avec une tige coudée, pour éviter la formation de bulles qui seraient difficiles à éliminer à cause de la viscosité du liquide.
- Fabrication des lentilles. Après quelques minutes de mélange, on prélève une faible quantité du liquide réactionnel avec une micropipette et on dépose des petites gouttes sur les lames de verres froides. Cette étape est répétée jusqu'à épuisement du mélange. Il est nécessaire

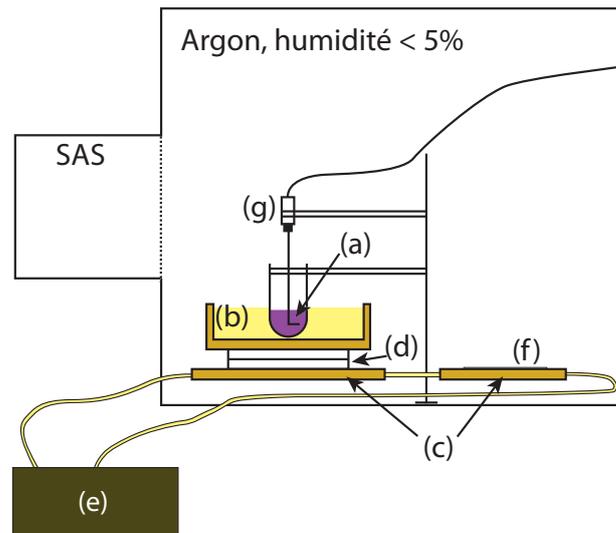


FIGURE II.2.17 – La réaction de réticulation est réalisée dans une boîte à gants, sous atmosphère contrôlée d’argon (humidité inférieure à 5%). Le mélange réactionnel (a) est maintenue à $T \simeq -20^{\circ}\text{C}$ dans un bain de dodécane (b) refroidit avec deux éléments Peltier en série (c). La chaleur produite par les Peltier est évacuée grâce à une première circulation de dodécane (d) refroidi par un bain thermostaté à $\simeq 0^{\circ}\text{C}$ (e). Une deuxième circulation en série avec la première (d) est utilisée pour refroidir les lames de verres silanisés à $\simeq 0^{\circ}\text{C}$ (f). Le mélange entre le réticulant et le polymère est réalisé délicatement avec une tige coudée liée à un petit moteur (g).

de changer régulièrement le tube de la micropipette car le mélange commence à réticuler lorsqu’il n’est plus refroidi. C’est également pour cette raison que l’on prélève le liquide par petites quantités. Les lames sont ensuite progressivement ramenées à température ambiante (le bain thermostaté est éteint). On laisse la réaction se faire à température ambiante, pendant 24 heures dans la boîte à gants, pour éviter les réactions parasites que l’on a évoquée précédemment. Il a en effet été montré qu’elles sont plus fréquentes à hautes températures. La réticulation est ensuite terminée dans une étuve à 80°C pendant encore quelques heures. Les lentilles sont alors immergées dans du toluène pendant 10 jours (le bain de rinçage est régulièrement changé pendant cette période) pour extraire la fraction soluble. Par ailleurs, quelques gouttes de dodécane-thiol (1-dodécane-thiol, $\geq 98\%$ ALDRICH) sont ajoutées à l’un des bains de rinçage afin de neutraliser le catalyseur. La surface des lentilles n’est pas endommagées lors de cette phase d’extraction car le taux d’extractibles reste faible (inférieure à 3% de la masse totale des échantillons). Enfin, les lentilles sont séchées dans une étuve à 100°C pendant une nuit pour éliminer le solvant. Elles peuvent alors être caractérisées.

2.3.3 Caractérisation des élastomères

Les lentilles élastomères sont caractérisées par trois paramètres : le module d’Young, qui est mesuré par le test de JKR [99], le taux d’extractibles et le taux de gonflement en bon solvant.

Mesure du module élastique par test JKR

Le test de Johnson, Kendall et Roberts (JKR) repose sur un contact adhésif entre une demi-sphère élastique déformable de rayon de courbure R_1 et de module d’Young E_1 et un plan semi-infini de module élastique E_p . Les modules élastiques réduits sont alors respectivement pour la lentille

et le substrat : $E_1^* = \frac{4E_1}{3(1-\nu_1^2)}$ et $E_p^* = \frac{4E_p}{3(1-\nu_p^2)}$ où ν_1 et ν_p sont les coefficients de Poisson de la lentille sphérique et du substrat. Le module élastique réduit total est défini par $E^* = \frac{E_1^* E_p^*}{E_1^* + E_p^*}$. Les deux objets sont soumis à une force normale P . Ce contact est décrit par JKR qui ont ajouté l'énergie d'adhésion à la description de Hertz détaillée dans l'introduction générale. Ceci conduit à l'expression de JKR pour le rayon de contact a_{contact} en fonction de la charge P :

$$a_{\text{contact}}^3 = \frac{R_l}{E^*} \left(P + 3\pi W R_l + \sqrt{6\pi W R_l P + (3\pi W R_l)^2} \right) \quad (2.18)$$

Cette équation peut également se mettre sous la forme linéarisée :

$$\frac{P}{\sqrt{6\pi a_{\text{contact}}^3}} = E^* \frac{a_{\text{contact}}^{3/2}}{R_l \sqrt{6\pi}} - \sqrt{W E^*} \quad (2.19)$$

L'expérience JKR que nous utilisons consiste à mettre en contact la lentille élastomère à caractériser avec une couche adsorbée de PDMS et à appliquer une force P sur le contact en rapprochant la lentille de la surface par pallier de petits déplacements. À chaque déplacement, on mesure la force appliquée avec un capteur de force (gamme 10 grammes) sur lequel est attachée la surface. Une caméra et un microscope permettent de mesurer également le rayon de contact a_{contact} pour chaque pallier. Le contact est réalisé avec une couche adsorbée de PDMS car l'énergie d'adhésion d'un système de PDMS sur PDMS est connue et vaut $W = 2\gamma = 43 \text{ mN/m}$. De plus, comme la couche adsorbée est d'épaisseur très faible (de l'ordre d'une dizaine de nanomètres), le module élastique du substrat est celui de la pastille de silicium, infiniment grand devant celui de la lentille ce qui implique que $E^* = E_1^*$. D'après l'équation 2.19, si W est constante, la représentation de $\frac{P}{\sqrt{6\pi a_{\text{contact}}^3}}$ en fonction de $\frac{a_{\text{contact}}^{3/2}}{R_l \sqrt{6\pi}}$ est une droite dont la pente est le module élastique réduit E_1^* et l'ordonnée à l'origine est $-\sqrt{W E_1^*}$. La figure II.2.18 montre un résultat typique obtenu pour des essais successifs, réalisés sur une de nos lentilles élastomères. Une régression linéaire de ces droites donne donc le

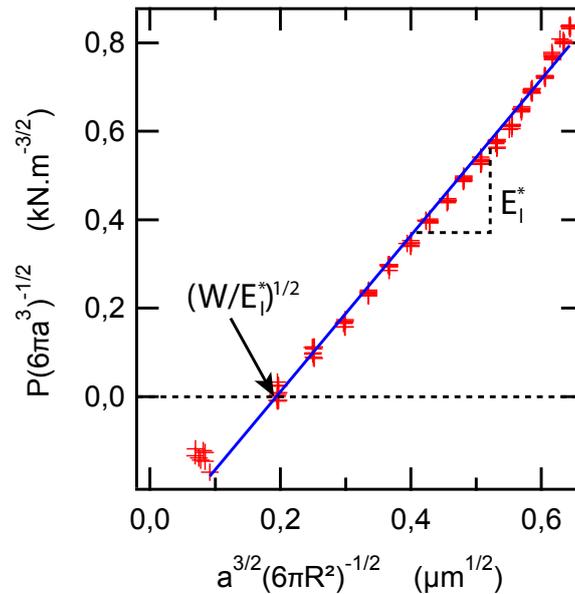


FIGURE II.2.18 – Représentation de $\frac{P}{\sqrt{6\pi a_{\text{contact}}^3}}$ en fonction de $\frac{a_{\text{contact}}^{3/2}}{R_l \sqrt{6\pi}}$ pour un contact entre une lentille élastomère à caractériser et une couche de PDMS adsorbée. La pente de la droite est égale au module élastique réduit de la lentille E_1^* .

module élastique réduit E_1^* et le module d'Young de la lentille est finalement déduit de l'équation :

$E_1 = \frac{3(1-\nu_1^2)E_1^*}{4}$ avec $\nu_1 = 0,5$ pour le PDMS. Cette mesure a été réalisée sur l'ensemble de nos lentilles élastomères et donne en moyenne un module d'Young équivalent pour toutes les lentilles : $E \simeq 1,0 \pm 0,1$ MPa.

Détermination du taux de gonflement et du taux d'extractibles

La variation de masse des réseaux entre les lentilles non extraites de masse initiale m_0 et les lentilles séchées après avoir séjournées dans du toluène pendant 10 jours correspond à la masse d'extractibles (de chaînes libres) des lentilles m_{extrait} . Le taux d'extractible est défini par le rapport entre la masse d'extractible et la masse initiale. Les masses sont déterminées directement avec une balance de précision.

Le taux de gonflement est défini par le rapport entre le volume gonflé $V_{\text{gonflé}}$ et le volume extrait V_{extrait} tel que :

$$q_{\text{gonflement}} = \frac{V_{\text{gonflé}}}{V_{\text{extrait}}} = \frac{m_{\text{PDMS}}\rho_{\text{PDMS}} + m_{\text{solvant}}\rho_{\text{solvant}}}{m_{\text{extrait}}\rho_{\text{PDMS}}} \quad (2.20)$$

où $\rho_{\text{PDMS}} = 970 \text{ kg.m}^{-3}$ est la masse volumique du PDMS et $\rho_{\text{solvant}} = 867 \text{ kg.m}^{-3}$ est celle du toluène.

Ces taux sont de l'ordre de quelques pourcents pour les lentilles que nous avons utilisées, respectivement $\simeq 2\%$ et $\simeq 4\%$ pour les extractibles et le gonflement, ce qui est bien comparable aux caractéristiques des élastomères PMDS optimisés identifiées par M. Deruelle [98].

2.4 Caractéristiques des échantillons utilisés pour l'étude expérimentale

2.4.1 Masses molaires et indices de polymolécularité

Les masses molaires et indices de polymolécularité des échantillons des différents PDMS que nous avons utilisés pour les expériences ont été caractérisés par GPC. Le tableau 2.2 reporte les données pour les PDMS mono-vinyle terminés que nous avons synthétisés et utilisés pour les greffages.

M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	I_p
5300	5800	1,09
3700	3900	1,08
50300	56600	1,12
74000	79000	1,07
97000	112000	1,15
107500	115000	1,07
145000	166000	1,15
187000	210000	1,12

TABLE 2.2 – Masses molaires des fractions de PDMS mono-vinyle terminés que nous avons synthétisés et utilisées pour les couches greffées.

Le tableau 2.3 rassemble les masses molaires pour des fractions de PDMS di-OH terminés que nous avons utilisés pour les couches adsorbées (qui été disponibles au laboratoire). Les données pour les fractions issues des deux fractionnements que nous avons réalisés sont reportées en annexe dans les tableaux 1.4 et 1.5.

Les PMDS marqués par la sonde fluorescente NBD-COOH ont également été caractérisés par GPC à chaque étape du marquage. Le tableau 2.4 récapitule les masses molaires et indices de

M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	I_p
43000	46600	1,06
105000	117600	1,12
163000	181000	1,11
181000	200000	1,1
330000	387000	1,17

TABLE 2.3 – Masses molaires des fractions de PDMS di-OH terminés utilisées pour les couches adsorbées.

polydispersité pour les fractions di-NBD terminés que nous avons utilisées pour les expériences de FRAP. Les données pour les fractions di-OH terminées issues du fractionnement du PDMS après le couplage thiol-ène sont reportées dans les tableaux 1.6 et 1.7 en annexe.

M_n (g.mol ⁻¹)	I_p
99000	1,15
123000	1,17
133000	1,19
158000	1,11

TABLE 2.4 – Masses molaires et indices de polydispersité des fractions de PDMS di-NBD terminés. Ce sont les échantillons que nous avons utilisés pour les expériences de FRAP.

2.4.2 Épaisseur des couches de surfaces

Les tableaux 2.5 et 2.6 récapitulent les épaisseurs mesurées par ellipsométrie respectivement pour les couches greffées et les couches adsorbées que nous avons utilisées.

M_n (g.mol ⁻¹)	h_0 (nm)
5300	4
50400	14
74000	16
107500	17
187000	21

TABLE 2.5 – Épaisseurs greffées.

M_n (g.mol ⁻¹)	h_0 (nm)
43000	12
105000	14
163000	19
181000	22
330000	28

TABLE 2.6 – Épaisseurs adsorbées.

Chapitre 3

Friction élastomère - chaînes ancrées en surface

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus pour les expériences de friction à une interface entre une lentille élastomère en PDMS et une surface solide décorée de chaînes de PDMS fortement ancrées à la surface, dans le régime des fortes densités de greffage. Plus particulièrement, nous avons étudié l'influence des paramètres moléculaires comme la masse molaire des chaînes ancrées ou encore l'organisation moléculaire (conformation des chaînes) au sein de la couche ancrée. Pour cela, deux types d'ancrage ont été utilisés : l'adsorption et le greffage dont les méthodes de fabrication ont été détaillées au paragraphe 2.2. Revenons tout d'abord sur le dispositif expérimental permettant de mesurer la force de friction.

3.1 Dispositif et protocole expérimental

3.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour mesurer la force de friction a été développé initialement par L. Bureau. La figure II.3.2 en présente un schéma détaillé.

La lentille élastomère (L) est maintenue par une lame de verre grâce à l'adhésion PDMS/verre propre sur la base plane de la lentille. La lame de verre est insérée dans une pièce métallique (H), qui peut être déplacée verticalement par une platine de déplacement (CDF-PMC N°2289), contrôlée par une butée différentielle (12,5 mm) de course et de résolution 1 μm . On peut alors amener délicatement la lentille en contact avec la surface étudiée. L'aire de contact nous renseigne sur la force normale appliquée que l'on ne peut pas mesurer directement avec ce dispositif. L'horizontalité du substrat portant la surface à étudier est réglée grâce à un support de miroir (microcontrôle PO46BL-50) qui permet d'ajuster l'orientation de la surface dans les trois directions de l'espace. Une caméra analogique (Cohu 6310, de résolution 768×576 Px, 25 images/s) filmant le contact à travers un microscope, permet de mesurer optiquement cette aire de contact à chaque instant. L'aire de contact reste fixée au cours d'une expérience de glissement pour les interfaces et les gammes de vitesses explorées. On utilise un microscope à longue distance frontale Questar N°QM100. Il s'agit d'un télescope catadioptrique de type Makustov-Cassegrain, de résolution 1,1 μm à 15 cm, qui permet de travailler sur des distances frontales comprises entre 15 et 30 cm, sur lesquelles on peut agrandir le contact jusqu'à 34 fois sur le plan image. Pour calibrer le grandissement, une mire optique Nikon de 0,01 mm (1 Px = 0.84 μm) a été posée directement sur le support à la place de la surface à étudier. La surface à caractériser est fixée sur l'extrémité libre d'un ressort bilame en cuivre ($L = 45,68$ mm, $l = 14,96$ mm et $e = 0,2$ mm (K)) de raideur K . La raideur d'un tel

bilame peut être calculée à partir de l'équation 3.1 résultant de la théorie de l'élasticité [135].

$$K = \frac{E l e^3}{L^3} \simeq 156 \text{ N.m}^{-1} \quad (3.1)$$

où, $E = 124 \text{ GPa}$, le module de Young du cuivre. Nous avons préféré déterminer cette raideur expérimentalement en mesurant directement le déplacement d'une mire optique en fonction d'une force tangentielle appliquée (fig. II.3.1). La régression linéaire de la droite alors obtenue donne la raideur du bilame, $K = 248 \text{ N.m}^{-1}$.

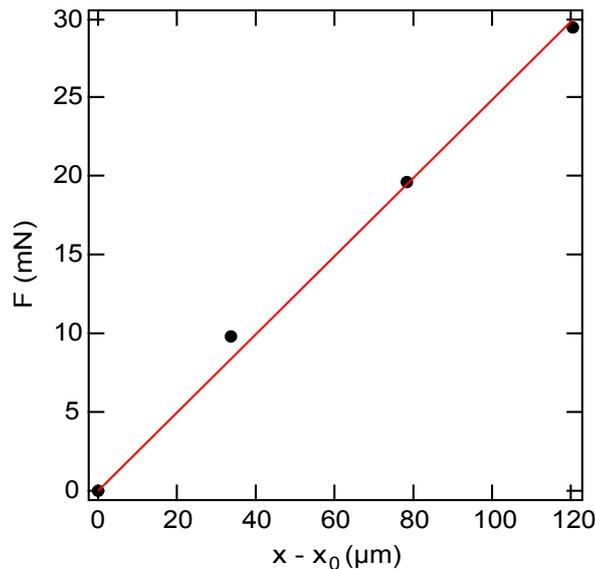


FIGURE II.3.1 – Détermination de la raideur du bilame. On mesure le déplacement d'une mire en fonction de la force appliquée. La pente de cette droite représente la raideur du bilame $K = 248 \text{ N.m}^{-1}$.

L'ensemble substrat, lames ressorts, support peut être translaté dans le plan horizontal à vitesse V choisie, à l'aide d'un moteur pas à pas (Intelligent motion system bu, M.1719.1.5S, N° série : P49020955, 200 pas/tour) actionnant la platine micro contrôle (micro controller UMR) fixée sur l'autre extrémité du bilame (P). La gamme de vitesses accessibles est $3 \text{ nm.s}^{-1} < V < 330 \text{ } \mu\text{m.s}^{-1}$. Lors du glissement, la force de friction entre le substrat et la lentille entraîne une déformation du bilame. Un capteur capacitif (Fogale nanotech CS200, de résolution de 10 V sur 200 μm , précision de 0,1 μm à 0,1 nm (C)) permet de mesurer la flexion du bilame qui est directement reliée à la force de friction mise en jeu. Ce capteur capacitif donne une tension qui peut être convertie aisément en Newton par une calibration simple du capteur avec des masses connues. Nous avons ainsi un moyen de mesurer directement la force de friction sur une gamme allant de 50 μN à 50 mN avec une incertitude inférieure à 1 μN . Un capteur numérique SHT11 permet également de mesurer l'humidité et la température. L'ensemble du dispositif repose sur une table anti-vibration Halcyonics Micro 40.

Le dispositif expérimental est piloté par l'intermédiaire d'un boîtier microcontrôleur, développé en collaboration avec D. Brunello (service Elinstru du laboratoire), dont le principe est représenté schématiquement sur la figure II.3.3. Un microcontrôleur (b) choisit la voie à mesurer par l'intermédiaire d'un multiplexeur (c). Nous n'utilisons actuellement qu'une voie d'entrée (le capteur capacitif) mais sept autres voies d'entrées sont disponibles et plus particulièrement, une mesure de la force normale peut être envisagée dans une perspective d'évolution du dispositif. Le multiplexeur transmet la valeur mesurée au convertisseur analogique numérique (CAN), et le microcontrôleur

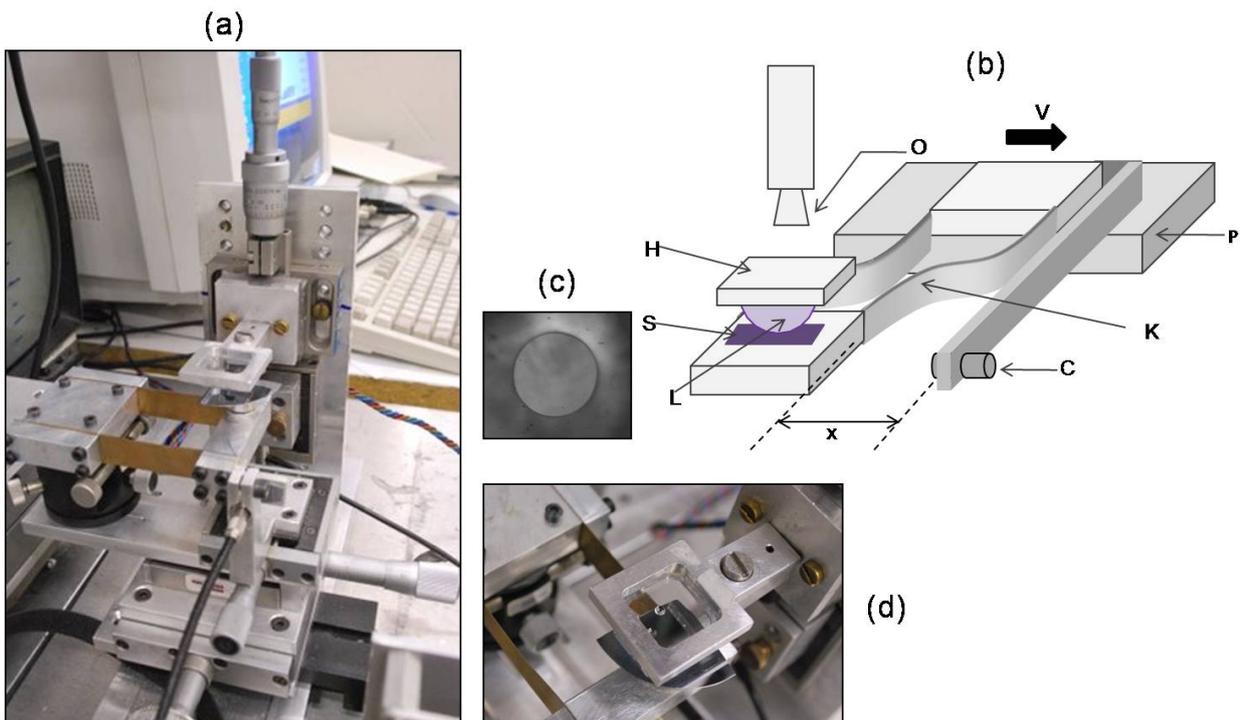


FIGURE II.3.2 – Dispositif expérimental de friction. (a) Vue d'ensemble. (b) Schéma de principe. Une lentille élastomère (L), posée sur une lame, insérée dans une pièce métallique (H) que l'on peut déplacer verticalement avec une vis micrométrique pour la mettre en contact avec la surface étudiée (S). Une caméra et un microscope Questar (O) nous permettent de visualiser le contact ainsi formé et donc de mesurer l'aire de contact à chaque instant. La surface est reliée par un bilame de raideur $K = 240 \text{ N.m}^{-1}$ (K) à une platine de déplacements horizontaux motorisée (P). Celle-ci nous permet de déplacer l'ensemble substrat/bilame. Lorsque la surface est retenue par les frottements sur la lentille, un capteur capacitif mesure la flexion du bilame qui est directement reliée à la force de friction. (c) Vue du contact. (d) Vue de dessus de la lame portant la lentille (L), insérée dans le support métallique (H).

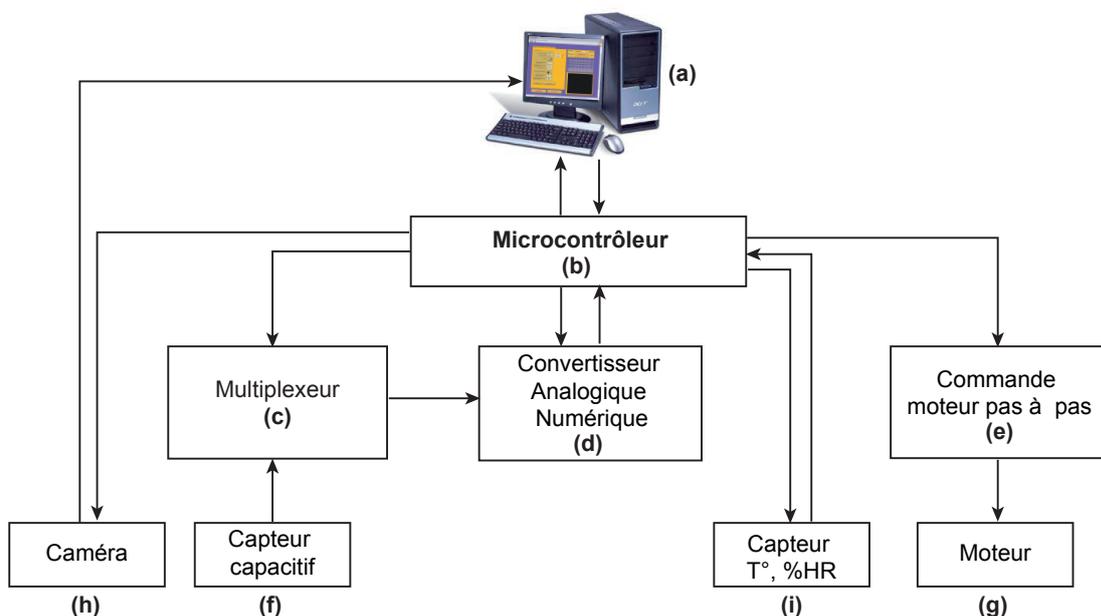


FIGURE II.3.3 – Schéma de principe du fonctionnement de l'électronique du microcontrôleur.

demande alors au CAN de convertir cette valeur analogique en une valeur numérique. Le moteur pas à pas est piloté en mode micropas par une carte IMS483 et peut atteindre jusqu'à 256 micropas par pas. La résolution théorique du moteur est alors de 51200 micropas par tour. La synchronisation de la prise d'image et de la mesure du capteur capacitif est réalisée par le microcontrôleur. L'image issue de la caméra est lue sur l'ordinateur par une carte d'acquisition vidéo analogique Matrox Cronos.

Enfin, une interface utilisateur, développée sous LabVIEW, en collaboration avec D. Brunello, permet de contrôler l'ensemble de la séquence expérimentale (fig. II.3.4). Elle permet de piloter le microcontrôleur et de récupérer les informations fournies par ce dernier (mesures des différents capteurs).

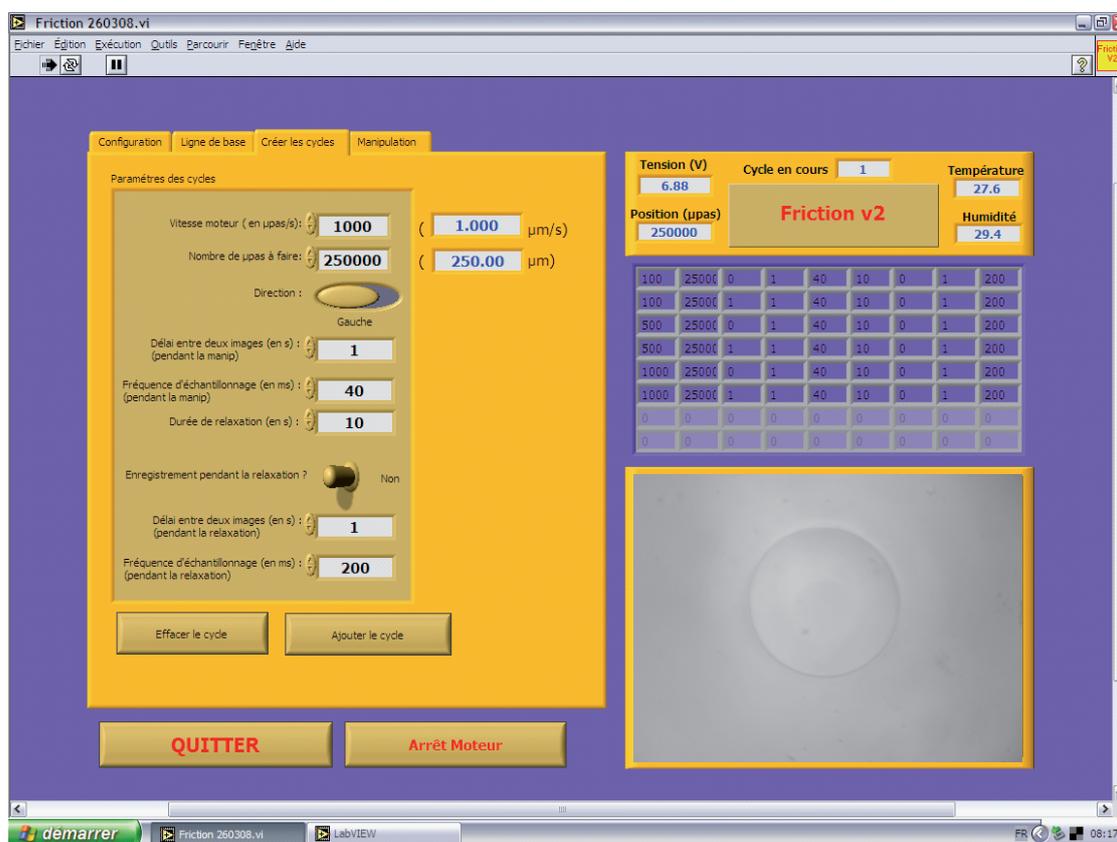


FIGURE II.3.4 – Interface LabVIEW permettant de contrôler l'ensemble de la séquence expérimentale mise au point en collaboration avec D. Brunello.

3.1.2 Étude du contact glissant

Une expérience typique de glissement consiste à mettre en contact la lentille élastomère avec la surface et à déplacer la surface à vitesse constante choisie sur une distance donnée (quelques centaines de micromètres, soit quelques diamètres de contact). On mesure la force de friction et l'aire de contact en fonction du temps. La figure II.3.5 reporte le résultat obtenu pour une telle expérience en termes de force de friction en fonction du temps pour une vitesse de glissement de $V = 3,05 \mu\text{ms}^{-1}$. On distingue deux régimes. Tout d'abord, un régime transitoire est observé où la force de friction augmente avec le temps jusqu'à un maximum puis la force décroît légèrement et un régime de glissement stationnaire apparaît. La réponse transitoire initiale indique un pic de friction statique (stiction) dont l'amplitude maximale dépend à la fois des caractéristiques moléculaires de la couche de chaînes ancrées et à la fois du temps passé en contact statique avant le début du glissement. Le glissement stationnaire est quant à lui caractéristique de la friction dynamique

F_d . Dans un premier lieu, nous nous concentrerons sur le régime de glissement stationnaire. Les résultats préliminaires de l'étude du pic statique qui contient des informations sur la cinétique d'interdigitation entre les chaînes ancrées en surface et l'élastomère seront présentés en annexe 1.3.

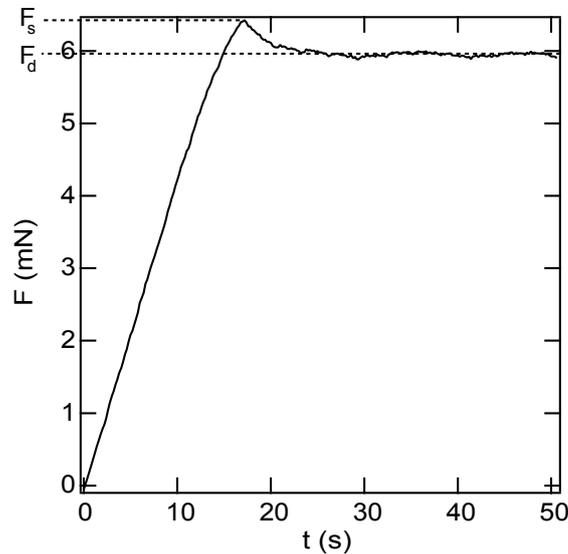


FIGURE II.3.5 – Force de friction F en fonction du temps de glissement t pour un contact entre une lentille élastomère et une couche de chaînes adsorbées de $163 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une vitesse de glissement $V = 3,05 \mu\text{ms}^{-1}$.

Par ailleurs, l'aire de contact nous renseigne sur la force normale que l'on ne peut pas mesurer directement avec ce dispositif (non équipé d'un capteur de force normale). En effet, le contact formé entre la lentille et la surface obéit à la description JKR de la mécanique du contact que nous avons décrite dans la partie précédente 2.3.3, quand aucun glissement n'est appliqué. Cette aire reste fixée au cours d'une expérience de glissement.

La figure II.3.6 représente la force de friction dynamique en fonction de l'aire de contact pour des expériences de glissement réalisées à une même vitesse sur une même surface. La relation linéaire observée indique que la force de friction augmente de façon non linéaire (à cause de la mécanique d'un contact JKR) avec la force normale, ce qui est très différent de ce qui est généralement observé dans un contact solide obéissant aux lois d'Amontou que nous avons décrites dans l'introduction générale. Rappelons que dans le cas du frottement solide classique, la force de friction est indépendante de l'aire de contact apparente à cause de la rugosité intrinsèque des surfaces solides en contact, et qu'il existe alors une relation linéaire entre la force tangentielle et la force normale.

Dans le cas du contact élastomère/couche de chaînes ancrées, quand il y a glissement, la force de friction est donc caractéristique d'un monocontact.

En friction solide classique, quand les lois d'Amontou-Coulomb sont vérifiées, on étudie généralement les expériences de glissement en termes de coefficients de friction statique et dynamique, représentant les coefficients de proportionnalité entre la force tangentielle et la force normale respectivement dans le régime statique et dans le régime dynamique. Dans notre cas, cette relation n'étant pas linéaire, on ne peut plus définir ainsi ces coefficients de friction : le bon paramètre d'étude devient alors la contrainte de friction (force de friction mesurée divisée par l'aire de contact). Les résultats présentés dans la suite du manuscrit seront donc étudiés en termes de contrainte de friction.

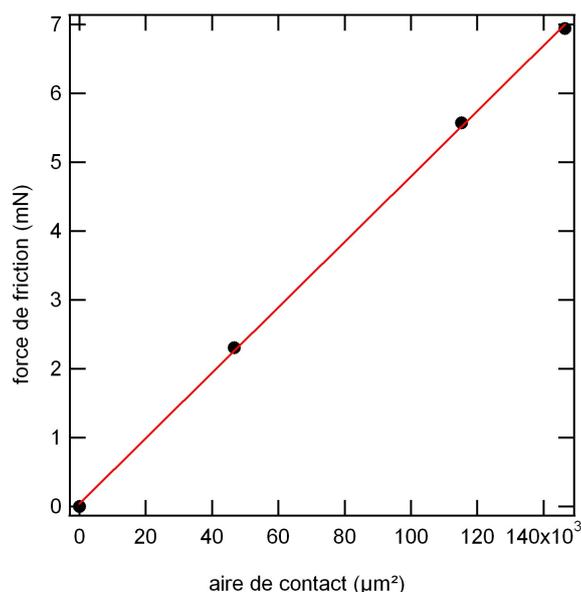


FIGURE II.3.6 – Force de friction dynamique en fonction de l'aire de contact pour un contact entre une lentille élastomère et une couche de chaînes adsorbées de 330 kg.mol^{-1} et une vitesse de glissement $V = 8,72 \mu\text{ms}^{-1}$. La relation linéaire observée indique une friction monocontact.

3.1.3 Reproductibilité et validité de la technique

Afin de nous assurer de la bonne reproductibilité des expériences, et en particulier pour vérifier que les couches ancrées ne sont pas endommagées au cours du glissement, nous avons réalisé différents essais successifs pour un contact entre une couche de chaînes irréversiblement adsorbées ($M_w = 105 \text{ kg/mol}$, $\Sigma = 0,02$) et une lentille élastomère typique, avec la même vitesse de glissement sur la même zone de la surface. La figure II.3.7 reporte la contrainte de friction en fonction de la distance de glissement ($x = V * t$) pour trois essais différents. La bonne reproductibilité des données de friction indique que le glissement ne cause pas de dommages significatifs aux couches. En particulier les chaînes adsorbées de PDMS ne sont pas arrachées lors du glissement. Ceci a également été vérifié pour les chaînes greffées.

Enfin, pour assurer la validité des mesures, nous avons comparé les résultats que nous avons obtenus pour une couche greffée dense de chaînes courtes à ceux obtenus par L. Bureau [7] pour des couches identiques. Les expériences de L. Bureau [7] que nous avons décrites au paragraphe 1.8.2, ont montré que pour ce type de couches, où les chaînes sont trop courtes pour former des enchevêtrements (de masse molaire inférieure à la masse molaire entre enchevêtrement), la contrainte de friction augmente alors linéairement avec la vitesse de glissement : $\sigma = kV + \sigma_0$. La pente de cette droite est la même pour toutes les couches testées par L. Bureau $k = 1,0.10^8 \text{ Pa.m.s}^{-1}$. Nous retrouvons cette même pente à partir de nos résultats sur des couches identiques, qui sont reportés sur la figure II.3.8. Par ailleurs, Bureau *et al* ont montré que la position absolue de cette droite dépend de l'état de surface de la couche. En effet, ils ont corrélé la dispersion des ordonnées à l'origine avec la qualité de la couche greffée (plus la couche est imparfaite, et plus σ_0 est grande). L'épaisseur réelle de nos couches est légèrement inférieure à l'épaisseur théorique prévue par l'équation 2.8 pour des chaînes de masse molaires 5 kg.mol^{-1} greffées à densité maximale (4 nm mesurés au lieu de 4,25 nm prévus théoriquement). Ceci peut indiquer que nos couches ne sont pas tout à fait denses. Cependant, leur densité de greffage ($\Sigma = 0,112$) reste proche de la densité maximale ($\Sigma = 0,126$), et on s'attend bien à ce que ces couches ne pénètrent pas dans l'élastomère, et que par ailleurs elles n'y construisent pas d'enchevêtrement, car trop courtes. Les

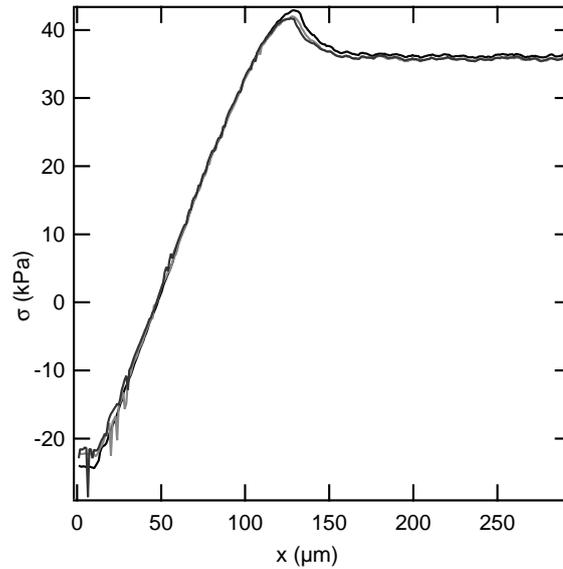


FIGURE II.3.7 – Comparaison de trois essais successifs de mesure de la contrainte de friction en fonction de la distance de glissement x pour un contact entre une lentille élastomère et une couche de chaînes adsorbées de 105 kg.mol^{-1} et une vitesse de glissement $V = 3,05 \mu\text{ms}^{-1}$ sur la même zone de contact. La bonne superposition des courbes indique que les couches ne sont pas dégradées.

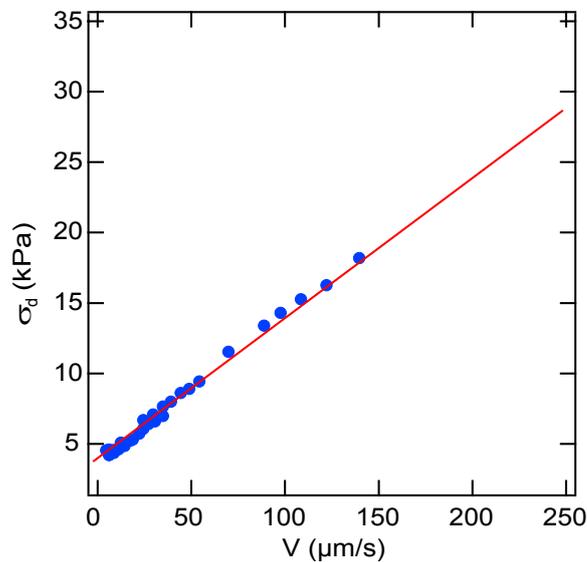


FIGURE II.3.8 – Contrainte de friction dynamique σ_d en fonction de la vitesse de glissement pour un contact entre une lentille élastomère et une couche dense de chaînes greffées de 5 kg.mol^{-1} . La contrainte de friction est linéaire en vitesse : $\sigma = kV + \sigma_0$. Les symboles bleus représentent les résultats de nos expériences et le trait plein rouge est la régression linéaire de ces résultats : $k = 1,0 \cdot 10^8 \text{ Pa.m.s}^{-1}$ et $\sigma_0 = 3,91 \text{ kPa}$. On retrouve bien la pente déterminée par L. Bureau pour des couches identiques [7]. Notre valeur de σ_0 est comparable à celles déterminées par L. Bureau (2 et 10 kPa).

imperfections de ces couches greffées sont sans doute liées à la présence de nanoparticules de platine, associées à la destabilisation du catalyseur lors du greffage, au voisinage de la surface riche en Si-H. Ces nanoparticules ont été mises en évidence par M. Lamblet qui a montré qu'elles affectent la friction [136]. Nous n'avons pas eu le temps dans ce travail d'essayer d'autres modes de greffage ne présentant pas cet inconvénient.

3.2 Résultats

Après s'être assurés de la bonne reproductibilité des mesures et de la compatibilité de nos résultats avec ceux reportés par L. Bureau pour des expériences similaires, nous avons réalisé une étude systématique de la contrainte de friction dynamique en fonction de la vitesse de glissement pour des couches ancrées (greffées et adsorbées), de différentes masses molaires.

3.2.1 Friction à une interface lentille élastomère en PDMS- chaînes de PDMS greffées sur une pastille de silicium

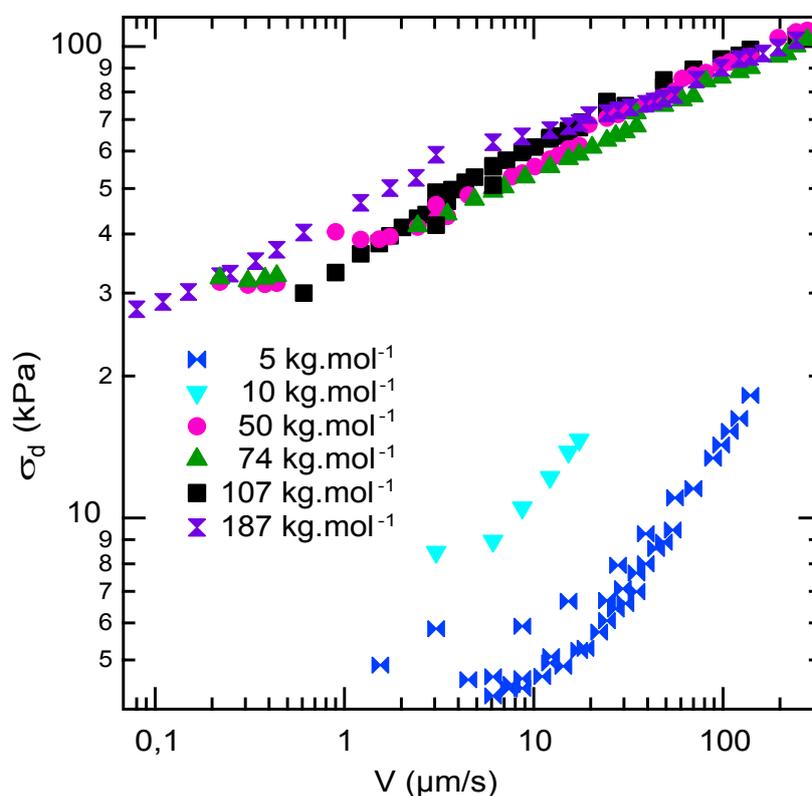


FIGURE II.3.9 – Contrainte de friction dynamique en fonction de la vitesse de glissement pour des couches de chaînes greffées de PDMS de masses molaires croissant la masse molaire entre enchevêtrement (9 kg.mol^{-1}).

La courbe II.3.9 présente la contrainte de friction dynamique σ_d en fonction de la vitesse de glissement pour des couches de chaînes greffées de masses molaires comprises entre 5 et 187 kg.mol^{-1} . Le premier élément remarquable sur ce graphe est que quelle que soit la masse molaire, la contrainte de friction dynamique augmente avec la vitesse de glissement. Le deuxième fait marquant est la grande différence entre les données obtenues pour des couches denses de chaînes courtes de masses molaires inférieures ou très proches de la masse molaire entre enchevêtrements ($M_e = 9 \text{ kg.mol}^{-1}$) et celles obtenues pour des couches denses de chaînes bien plus longues. D'une

part, l'ordre de grandeur de la contrainte de friction est plus important pour les longues chaînes et d'autre part, les dépendances en vitesse sont très différentes. Pour les couches de chaînes de masses molaires $5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ bien inférieure à M_e , on rappelle que la contrainte de friction est linéaire en vitesse et qu'elle est caractéristique d'une friction monomère-monomère (cf paragraphe 3.1.3).

Lorsque la masse molaire des chaînes est proche de la masse molaire entre enchevêtrements (pour la couche dense de $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), on observe une augmentation de la contrainte de friction. La dépendance en vitesse reste linéaire comme on le voit sur la figure II.3.10, mais se décale vers les fortes contraintes. Le coefficient de friction associé est plus grand que celui des chaînes plus courtes ($k = 4,61^8 \text{ Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$). Ceci indique sans doute une évolution des mécanismes de friction avec des effets coopératifs des chaînes de surface commençant à intervenir.

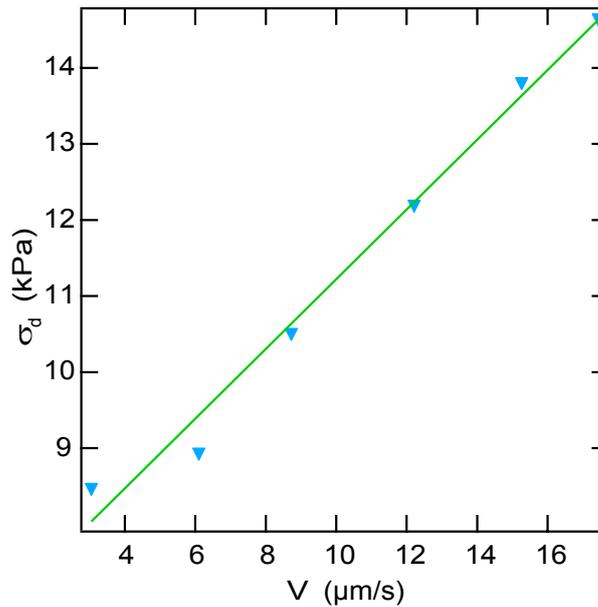


FIGURE II.3.10 – Contrainte de friction dynamique en fonction de la vitesse de glissement pour une couche de chaînes greffées de PDMS de masse molaire ($10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) comparable à la masse molaire entre enchevêtrement ($9 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Lorsque l'on augmente encore la masse molaire des chaînes greffées ($M_n \gg M_e$), tout en restant dans le régime de fortes densités de greffage, la contrainte de friction pour une vitesse de glissement donnée augmente de manière très significative. Si on regarde plus particulièrement les résultats pour les chaînes longues (de 50 kg/mol à 187 kg/mol bien supérieures à M_e) (fig. II.3.11, il apparait clairement que la dépendance en vitesse devient non linéaire et suit une loi de puissance dont l'exposant est beaucoup plus petit que 1, de l'ordre de 0,2 sur deux décades en vitesse.

Le tableau 3.1 reporte plus précisément les exposants obtenus à partir de chacune des courbes de la figure II.3.11.

M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Exposant de la loi de puissance $\sigma(V) \approx V^\alpha$
50000	$0,21 \pm 0,005$
74000	$0,20 \pm 0,004$
107000	$0,19 \pm 0,002$
187000	$1,16 \pm 0,003$

TABLE 3.1 – Exposant de la loi de puissance des courbes $\sigma(V)$ obtenues pour les couches greffées de chaînes longues.

De plus, de manière remarquable, la contrainte de friction dynamique devient indépendante de

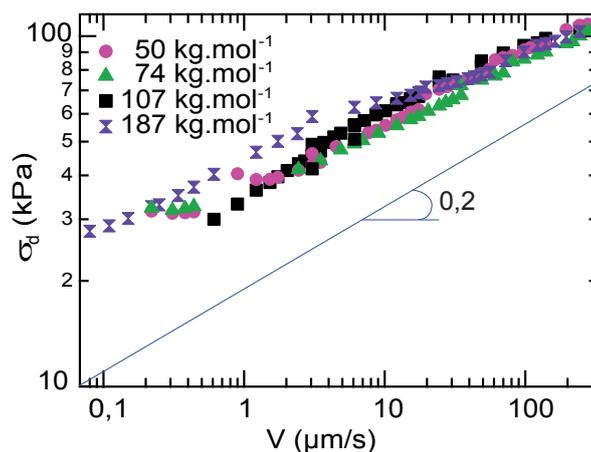


FIGURE II.3.11 – Contrainte de friction dynamique en fonction de la vitesse de glissement pour les couches denses de chaînes longues. La friction n'est plus linéaire, elle suit une loi de puissance dont l'exposant est proche de 0,2 (pente de la droite bleue).

la masse molaire des chaînes greffées (toutes les courbes sont superposées) contrairement à ce qui est observé pour la même gamme de masses molaires pour le régime de faible densité de greffage. Ceci est visible sur la figure II.3.12 où l'on a superposé nos résultats avec ceux obtenus par L. Bureau [7] pour des masses molaires de même ordre de grandeur, mais dans le régime des faibles densités de greffage. Dans le régime des faibles densités de greffage, la contrainte de friction dépend de la masse molaire (elle augmente avec la masse molaire) et la loi de puissance de la dépendance en vitesse dépend elle aussi de la masse molaire : l'exposant diminue avec la masse molaire.

On voit également clairement sur la figure II.3.12 que la contrainte de friction à vitesse de glissement donnée, pour une masse molaire donnée, est plus importante dans le régime de fortes densités de greffage que dans le régime des chaînes indépendantes (par exemple d'un facteur de l'ordre de 4 à $100 \mu\text{m.s}^{-1}$).

Enfin, la contrainte de saturation mesurée par Bureau *et al.* (fig. II.1.27) ($\simeq 50 \pm 10 \text{ kPa}$ pour $V = 100 \mu\text{m.s}^{-1}$), pour des chaînes longues (114 kg.mol^{-1}) pour des densités de greffage supérieures à Σ_1 , est bien du même ordre de grandeur que celle que nous mesurons pour nos couches de chaînes denses ($\simeq 85 \pm 15 \text{ kPa}$ pour $V = 100 \mu\text{m.s}^{-1}$).

3.2.2 Friction à une interface lentille élastomère en PDMS- chaînes de PDMS adsorbées sur une pastille de silicium

Pour étudier l'influence de l'organisation moléculaire interne de la couche ancrée sur la friction dans le régime des fortes densités de greffage, nous avons réalisé des mesures similaires de contrainte de friction sur des couches de chaînes de PDMS adsorbées. Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus pour les couches greffées et adsorbées ayant par ailleurs la même masse molaire et donc la même épaisseur à sec (cf. paragraphe 2.2.4).

La figure II.3.13 représente la contrainte de friction dans le régime stationnaire en fonction de la vitesse de glissement pour des couches denses de chaînes adsorbées de masses molaires allant de 43 à 330 kg.mol^{-1} .

Premièrement, on observe que comme dans le cas des chaînes greffées, la contrainte de friction dynamique augmente avec la vitesse quelle que soit la masse molaire. Deuxièmement, deux régimes de vitesse apparaissent : pour les faibles vitesses, la contrainte augmente avec la masse molaire et pour les grandes vitesses, la contrainte devient indépendante de la masse molaire (toutes les courbes se rejoignent) comme ce qui a été observé pour les chaînes greffées. Cependant, ce régime

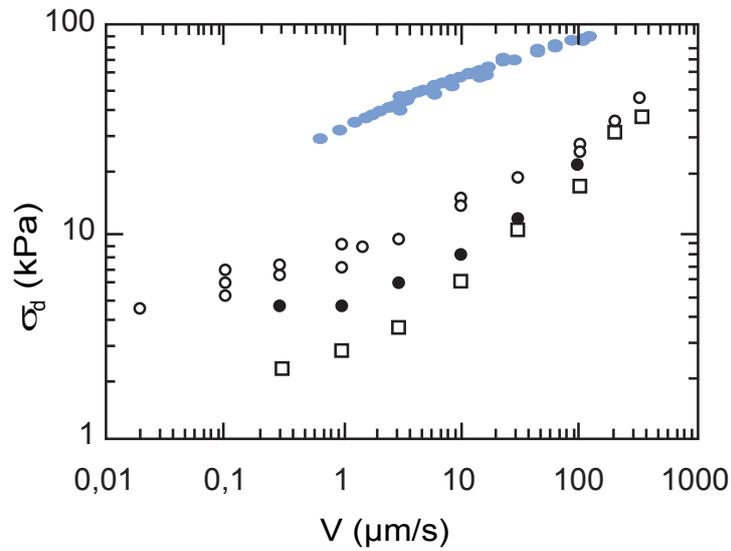


FIGURE II.3.12 – Contrainte de friction dynamique en fonction de la vitesse de glissement. Les points bleus correspondent aux résultats que l’on a obtenus pour nos couches denses de longues chaînes. Les points en noir et blanc correspondent aux résultats de L. Bureau [7] pour des couches peu denses en longues chaînes ($\Sigma \simeq 0,0025$) de différentes masses molaires : carrés ouverts (27 kg.mol^{-1}), ronds pleins (35 kg.mol^{-1}), et ronds ouverts (114 kg.mol^{-1}).

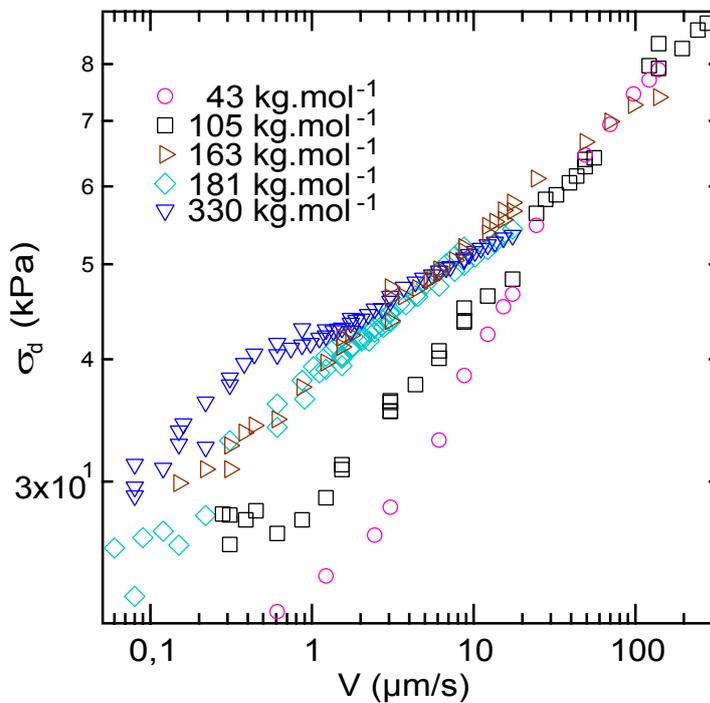


FIGURE II.3.13 – Contrainte de friction dans le régime stationnaire en fonction de la vitesse de glissement pour des couches de chaînes adsorbées irréversiblement de PDMS pour une large gamme de masses molaires (de 43 à 330 kg.mol^{-1}).

d'indépendance de la masse molaire est atteint pour des vitesses beaucoup plus grandes que dans le cas des chaînes greffées (typiquement $V \simeq 20 \mu\text{m.s}^{-1}$), avec une vitesse de transition qui décroît lorsque M_n croît.

Une comparaison plus précise entre les chaînes greffées et les chaînes adsorbées est présentée sur la figure II.3.14, qui représente la contrainte de friction dans le régime stationnaire en fonction de la vitesse pour des couches de chaînes greffées et adsorbées de même masse molaire ($\simeq 50 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $\simeq 100 \text{ kg.mol}^{-1}$) et donc de même épaisseur (respectivement pour adsorbée et greffée 100 kg.mol^{-1} : 12 nm et 14 nm, et pour 50 kg.mol^{-1} : 14 nm et 17 nm).

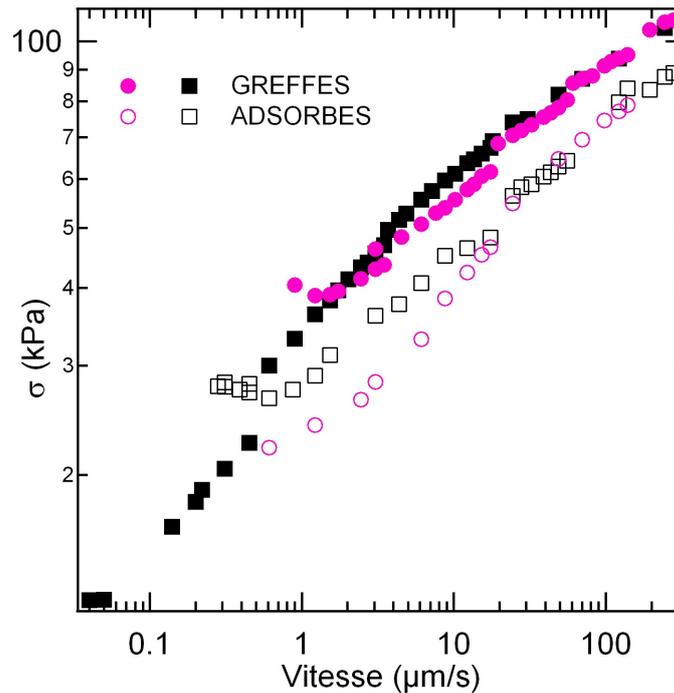


FIGURE II.3.14 – Contrainte de friction dans le régime stationnaire en fonction de la vitesse de glissement pour des couches de chaînes adsorbées et greffées de PDMS de même masse molaire pour deux masses molaires différentes (de $\simeq 50 \text{ kg.mol}^{-1}$ (rose) et $\simeq 100 \text{ kg.mol}^{-1}$ (noir)).

On observe une dépendance de la contrainte de friction dynamique avec la vitesse en loi de puissance dont l'exposant est analogue pour les deux types de couches. Par contre, la valeur absolue de la contrainte de friction est systématiquement 20 % inférieure pour les couches adsorbées comparées aux couches greffées. Il apparaît également clairement sur la figure II.3.14 que la convergence vers le régime des hautes vitesses où la contrainte devient indépendante de la masse molaire, est plus lente pour les couches adsorbées que pour les couches greffées comme nous l'avons mentionné juste au-dessus. Ces expériences démontrent donc clairement que le niveau de friction à une interface entre chaînes ancrées en surface et un élastomère réticulé est très sensible aux détails de l'organisation moléculaire des chaînes à l'intérieur de la couche ancrée, même si dans ce régime haute densité de surface, il est indépendant de la masse molaire des chaînes.

3.3 Discussion

3.3.1 Comparaison à l'analyse de Vilmin *et al.* [8]

L'étude expérimentale du régime des fortes densités de greffage a montré que la contrainte de friction dynamique entre un élastomère et des chaînes ancrées en surface (greffées ou adsorbées)

de masses molaires suffisamment grandes devant la masse molaire entre enchevêtrements, est indépendante de la masse molaire. Ceci est une signature du caractère collectif de la réponse de ces chaînes de surfaces (enchevêtrées entre elles et essentiellement éjectées de l'élastomère). Comme on l'a mentionné précédemment, de tels effets collectifs ont été décrits par Vilmin *et al.* [8]. Leur modèle prévoit en particulier, un régime de fortes densités de greffage dans lequel la contrainte de friction ne dépend plus de la masse molaire des chaînes, à cause des enchevêtrements entre les chaînes étirées, qui impose une charge égale sur les chaînes, indépendamment de leur longueur. Il est donc intéressant de comparer cette prédiction avec nos résultats expérimentaux. On peut évaluer la valeur de la contrainte maximale prédite par l'équation 1.8.3 du modèle de T. Vilmin que l'on rappelle ici :

$$\sigma \simeq f_0 \frac{R^2}{a^4 N^2} \quad (3.2)$$

avec les caractéristiques de notre système expérimental (typiquement $N = 1000$, $a = 0.5$ nm et $N_e = 100$ pour le PDMS). On trouve une contrainte maximum de l'ordre de 40 kPa, ce qui est comparable à l'ordre de grandeur des valeurs de contraintes déterminées expérimentalement. L'estimation faite dans ce modèle est donc quantitativement compatible avec les données expérimentales présentées ici, tant pour l'existence du régime où la contrainte de friction est indépendante de la masse molaire que pour l'ordre de grandeur de cette contrainte maximum. Cependant, ce modèle ne prévoit pas précisément la dépendance en vitesse de la contrainte de friction dans ce régime haute densité.

Vilmin [137] a poussé plus loin l'analyse de ce régime de chaînes enchevêtrées (présenté au chapitre 1) pour proposer un premier essai de modélisation de la dépendance de la friction avec la vitesse de glissement. Rappelons que dans ce régime, les chaînes greffées ne peuvent pénétrer dans l'élastomère que sur une longueur d'interdigitation d comparable à la taille du réseau λ_0 et que cette faible interdigitation entraîne néanmoins un étirement des chaînes de surface qui permet la transmission de la contrainte $\sigma(V)$ entre l'élastomère en mouvement et la couche greffée par l'intermédiaire de la friction de Rouse sur la portion de chaîne ayant pénétrée. Vilmin propose d'écrire alors la contrainte de friction de la façon suivante :

$$\sigma(V) = (V - V_{\text{top}}) \frac{\tau_1 dkT}{a^5} \quad (3.3)$$

où $V - V_{\text{top}}$ est la différence entre la vitesse de l'élastomère V et la vitesse en haut de la couche greffée V_{top} .

V_{top} dépend de la rhéologie de la brosse sèche :

- À des fréquences de cisaillement plus grandes que la fréquence de relaxation des chaînes greffées, la brosse présente un comportement élastique. Les chaînes n'ont pas le temps de relaxer les contraintes.
- Par contre, à des fréquences de sollicitations inférieures à la fréquence de relaxation, elles ont le temps de relaxer leur étirement, et la couche greffée se comporte comme une couche de liquide visqueuse.

Cette analyse est bien entendue très simplifiée car les chaînes présentent un spectre de temps de relaxation associés aux différents mécanismes de relaxation existants. Cependant, les propriétés viscoélastiques de base des polymères peuvent être obtenues en considérant le temps de relaxation le plus long. Comme on l'a vu dans la section 1.5.2, dans le cas des fondus ce temps est le temps de reptation. Dans le cas des brosses, où la reptation est bloquée puisque les chaînes sont ancrées à une de leur extrémité, le temps de relaxation le plus long est le temps de rétraction d'un bras τ_N défini par l'équation 1.74. La « viscosité » d'une couche greffée, estimée par une description de type Maxwell, $\eta = E\tau$ (E , le module élastique et τ , le temps caractéristique) est donc très grande

et la contrainte de cisaillement de cette couche est donnée par la relation :

$$\sigma(V_{\text{top}}) = \frac{V_{\text{top}}}{h_0} \frac{kT}{a^3 N_e} \tau_1 N^2 \exp(-15/8 \frac{N}{N_e}) \quad (3.4)$$

A partir des équations 3.4 et 3.3, on peut montrer que le rapport :

$$\frac{V_{\text{top}}}{V} = \frac{\Sigma N_e P^{1/2}}{N^2} \exp(-15/8 \frac{N}{N_e}) \quad (3.5)$$

est très petit par rapport à 1. La contrainte que l'élastomère exerce sur la brosse est donc simplement $\sigma(V) = V d \tau_1 k t / a^5$.

Par ailleurs, si la longueur d'interdigitation d diminue, la contrainte de friction diminue aussi, ce qui implique que $\sigma(V)$ s'écarte de la dépendance linéaire si d dépend de V . T. Vilmin montre par minimisation de l'énergie libre par chaîne que d diminue avec V tel que :

$$d(V) \simeq a \left(\frac{\Sigma a}{N \tau_1^2 V^2} \right)^{1/3} \quad (3.6)$$

On en déduit un écart à la dépendance linéaire de la friction :

$$\sigma(V) = \left(\frac{V}{V_{\text{sec}}} \right)^{1/3} \left(\frac{\Sigma}{N P^{1/2}} \right)^{1/2} \frac{kT}{a^2} \quad (3.7)$$

avec V_{sec} , la vitesse de glissement à partir de laquelle l'étirement dû à la friction domine sur le gonflement de l'élastomère.

Cette dépendance $\sigma \simeq V^{1/3}$ ne décrit pas correctement les observations expérimentales que nous avons faites $\sigma \simeq V^{0,2}$ pour les couches denses (cf. tableau 3.1). D'une part la puissance de la loi n'est pas la même et d'autre part, la vitesse V_{sec} pour laquelle commence la loi $\sigma \simeq V^{1/3}$ est bien plus grande que la vitesse expérimentale à partir de laquelle la loi $\sigma \simeq V^{0,2}$ est observée.

Le comportement des brosses denses en friction ne peut donc pas s'expliquer par l'approche de T. Vilmin. Nous présentons ci-dessous une analyse plus phénoménologique de nos résultats en vitesse, susceptible néanmoins d'aider à dégager des pistes pour identifier l'origine des non linéarités de friction observées.

3.3.2 Analyse en termes de viscosité effective de la couche

Dans le régime forte densité de greffage, les chaînes de surface (enchevêtrées et extraites de l'élastomère) forment une couche de polymère confiné entre la surface et l'élastomère. Le glissement de l'élastomère au sommet de ces chaînes produit alors un cisaillement de la couche de polymère confinée. On peut estimer la viscosité effective de cette couche confinée cisailée η_{eff} à partir des contraintes de friction que nous avons mesurées :

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (3.8)$$

où $\dot{\gamma} = V/h_0$ est le taux de cisaillement appliqué à la couche avec V , la vitesse de glissement et h_0 , l'épaisseur à sec des brosses (évaluée par ellipsométrie). La figure II.3.15 représente cette viscosité effective en fonction du taux de cisaillement pour les couches de chaînes greffées des quatre plus grandes masses molaires analysées. Sur ce graphe, nous avons également tracé les résultats de mesures de viscosités, effectuées par Lee *et al.* [138] sur des fondus de PDMS de masses molaires comparables à celles de nos couches greffées (46 kg.mol^{-1} et 74 kg.mol^{-1} , traits continus). De plus, à partir de leurs mesures de viscosités à cisaillement nul η_0 pour différentes masses molaires, nous avons pu extraire une relation empirique liant η_0 à la masse molaire M_n :

$$\log \eta_0 = 2,8367 \times \log M_n - 9,4443 \quad (3.9)$$

Comme nous l'avons mentionné précédemment au paragraphe 1.5.3, Graessley a montré que le comportement rhéofluidifiant des polymères suit une loi d'échelle universelle. Nous avons alors déterminé les viscosités à cisaillement nul des fondus de PDMS pour les deux autres masses molaires (100 et 187 kg.mol⁻¹, trait en pointillés) à partir de l'équation 3.9, et nous avons évalué la viscosité du fondu en fonction du taux de cisaillement pour la masse M_n à partir des données de Lee *et al.* [138] pour la masse 46 kg.mol⁻¹ telle que :

$$\eta_{M_n} \simeq \frac{\eta_0^{M_n}}{\eta_0^{46000}} \times \eta^{46000} \quad (3.10)$$

$$\dot{\gamma}_{M_n} \simeq \dot{\gamma}_{46000} \frac{46000 \times \eta_0^{46000}}{330000 \times \eta_0^{330000}} \quad (3.11)$$

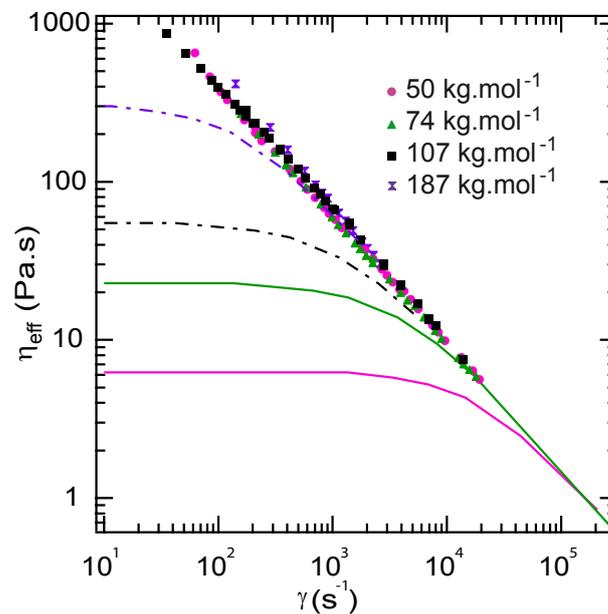


FIGURE II.3.15 – Viscosité effective en fonction du taux de cisaillement des couches de chaînes greffées pour les quatre plus grandes masses molaires (de $\simeq 50$ kg.mol⁻¹ et $\simeq 187$ kg.mol⁻¹). Les lignes en pointillés représentent la viscosité théorique et les lignes en traits pleins les mesures expérimentales en fonction du taux de cisaillement pour des fondus de masses molaires équivalentes aux brosses [138].

De façon remarquable, la viscosité effective associée à la friction entre l'élastomère et les chaînes greffées en surface, suit exactement le comportement rhéofluidifiant d'un fondu de polymère à forts taux de cisaillement. Ceci est vrai aussi bien pour l'exposant du comportement rhéofluidifiant $\simeq 0,8$, que pour la valeur absolue de la viscosité effective des couches greffées, qui rejoint parfaitement les courbes de viscosité des fondus.

Une différence essentielle entre les couches greffées en surface et le fondu apparaît cependant au niveau du temps de relaxation de l'étirement des chaînes (caractérisé par l'inverse du taux de cisaillement seuil d'entrée dans le régime rhéofluidisant). Ce temps est relié à un temps de reptation dans le cas des fondus comme nous l'avons décrit dans la partie 1.5.2. Dans le cas des couches greffées où la reptation est bloquée, il est plus probablement lié au processus de rétraction d'un bras décrit dans la partie 1.6. On s'attend donc à ce qu'il soit beaucoup plus long pour les chaînes greffées en surface que le temps de reptation des chaînes libres en volume. Rappelons en effet, que le temps de reptation varie comme le cube de la masse molaire des chaînes tandis que

le temps de rétraction d'un bras varie exponentiellement avec la masse molaire. Typiquement, pour des chaînes $N = 675$ (masse molaire de 50 kg.mol^{-1}) en volume, le temps de reptation $\tau_{\text{Rep}} \simeq \frac{\eta_1 a^3 N^3}{k_B T N_e}$ est de l'ordre de 1,55 ms alors que le temps de rétraction pour ces mêmes chaînes ancrées en surface est beaucoup plus grand ($\tau_N \simeq \tau_1 N^2 \exp \frac{15}{8} \frac{N}{N_e} \simeq 10,5 \text{ s}$). C'est pourquoi, le plateau newtonien n'apparaît pas sur la courbe II.3.15, puisqu'il reste hors de la gamme des vitesses explorées expérimentalement.

Par ailleurs, si on revient sur les valeurs exactes des exposants de la dépendance en vitesse de la contrainte, reportées dans le tableau 3.1, on remarque que l'exposant diminue légèrement avec la masse molaire des chaînes greffées. Ceci peut indiquer l'apparition du début du *crossover* du régime rhéofluidisant vers le régime newtonien pour les très bas taux de cisaillement. Ces taux de cisaillement n'étant pas accessibles avec notre dispositif, nous n'avons pas pu pousser plus loin cette analyse.

Nous avons également analysé nos résultats pour les couches adsorbées en termes de viscosités effective des couches confinées cisillées, comme présenté sur la figure II.3.16 sur laquelle on a aussi reporté les viscosités pour les fondus de masses molaires comparables, à partir des données de Lee *et al.* [138] de manière analogue à ce que nous avons fait pour les couches greffées.

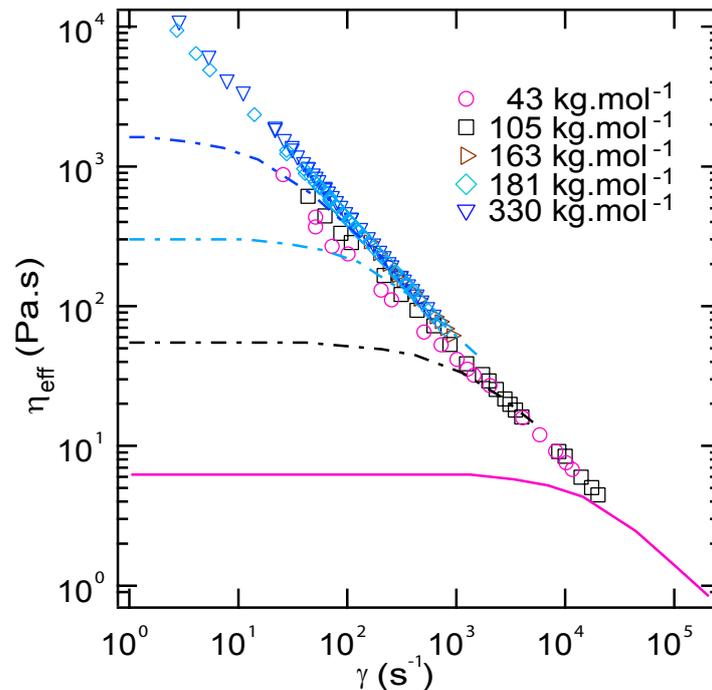


FIGURE II.3.16 – Viscosité effective en fonction du taux de cisaillement pour les couches de chaînes adsorbées de différentes masses molaires (symboles). Les traits pleins et les traits en pointillés correspondent respectivement aux viscosités mesurées expérimentalement et prédites théoriquement pour des fondus de PDMS de masses molaires équivalente à celles des couches adsorbées [138].

On voit clairement sur cette figure que les chaînes adsorbées en surface suivent également le même comportement rhéofluidifiant que celui des chaînes en volume pour les forts taux de cisaillement. On remarque toutefois que l'exposant des lois pour les chaînes adsorbées semble légèrement plus faible que celui des chaînes de volume (en particulier pour les chaînes adsorbées des deux plus faibles masses molaires), contrairement à ce que nous avons observé pour les chaînes greffées. Ceci est sans doute une signature de l'organisation moléculaire particulière au sein des couches adsorbées. En effet, il a été montré que des fondus présentant un fort indice de polydispersité, amolissent la transition entre le régime newtonien et le régime rhéofluidifiant [138] à cause de

la dispersion des temps de relaxation introduite par la large distribution de masses molaires. La dépendance plus lente que nous observons pour les chaînes adsorbées est probablement liée à une plus large distribution des temps de réponse des chaînes de surface qui présentent une distribution polydispense de boucles et de queues, et donc une tendance à faire apparaître un *cross over* vers le régime newtonnien très large.

Des expériences de cisaillement ont été récemment réalisées pour du PDMS très fortement confiné par Yamada *et al.* [139] avec une machine à force de surface (SFA). Les couches analysées dans ces expériences sont beaucoup plus confinées que les couches que nous avons étudiées. Elles sont formées de quelques couches de monomères ($\simeq 1$ nm) et les pressions de contact (5 MPa) sont beaucoup plus grandes que celles utilisées pour nos expériences. Yamada *et al.* ont mesurée la contrainte de friction en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes pressions de contact, c'est-à-dire, différentes épaisseurs de confinement. Ils ont montré que le passage d'une couche formée de plusieurs couches de monomères à une couche formée par seulement deux couches de monomères entraîne un changement dans la réponse au cisaillement de la couche, comme on le voit sur la figure II.3.17 qui représente les viscosités effectives de ces couches en fonction du taux de cisaillement. Ces expériences mettent en évidence un comportement rhéofluidifiant avec un

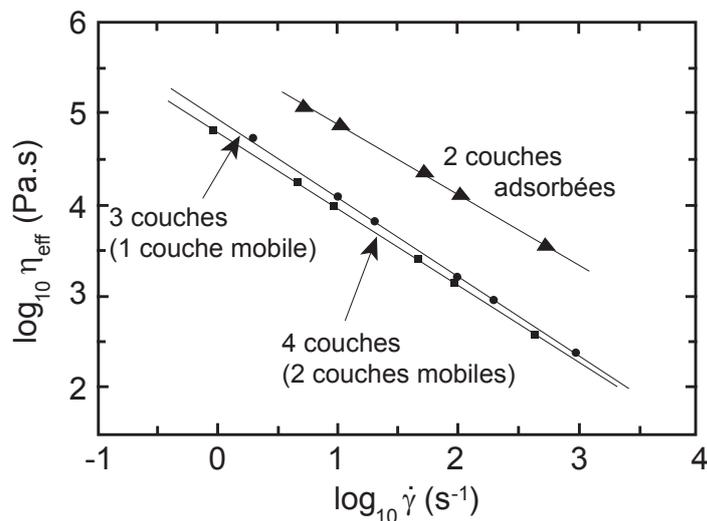


FIGURE II.3.17 – Viscosité effective en fonction du taux de cisaillement des couches de fondu de PDMS (80 kg.mol^{-1}) issues des expériences de SFA réalisées par Yamada *et al.* [139]. Les différentes droites correspondent à différentes pressions de contact et donc différentes épaisseurs de couche (plus la pression est grande et plus l'épaisseur est faible).

exposant $\simeq 0,8$ du même ordre de grandeur que celui que nous avons obtenu avec nos expériences. Par ailleurs, ils ne notent pas non plus d'indication sur le régime newtonien à très bas taux de cisaillement. Par contre, les valeurs absolues des viscosités effectives obtenues par Yamada *et al.* sont nettement plus fortes que celles que nous obtenons dans nos expériences. Ceci est sans doute dû au fait que les pressions de contact atteintes dans un SFA sont bien plus importantes que les pressions de contact avec lesquelles nos expériences ont été réalisées.

D'autres mesures de friction réalisées entre des gels de gélatine et des surfaces en verre [140] mettent également en évidence un comportement rhéofluidifiant. Ces expériences ont montré que la friction du gel sur la surface en verre pour une vitesse suffisamment grande, induit un cisaillement de la couche de polymères confinée entre le gel et le verre (formée par les chaînes pendantes du gel), qui suit à fortes vitesse de glissement, un comportement rhéofluidifiant ($0,6 \pm 0,07$) comparable à celui observé pour les fondus de polymère en volume.

Pour résumer nos résultats : la modélisation du comportement en friction des brosses sèches reste encore une question ouverte. Cependant, les expériences que nous avons présentées mettent en évidence que la réponse mécanique des chaînes de surface suit le même comportement rhéofluidifiant que les chaînes de volume pour les forts taux de cisaillement, avec un temps de relaxation de l'étirement bien plus grand que pour les chaînes de volume. De plus, de manière remarquable ces expériences ont permis de montrer que bien que la contrainte de friction soit indépendante de la masse molaire des chaînes ancrées, elle reste néanmoins très sensible aux détails de l'organisation moléculaire de ces chaînes au sein de la couche de surface.

Chapitre 4

Diffusion de surface à une interface fondu de PDMS/brosses de PDMS

On a vu dans le chapitre précédent que les temps caractéristiques de la réponse mécanique des chaînes ancrées en surface diffèrent de ceux des chaînes libres en volumes. Pour mieux comprendre ces effets de surfaces sur la dynamique et sur les temps caractérisant l'interdigitation des chaînes de surface avec les chaînes de volume à ce type d'interface, on s'est intéressé au rôle joué par les chaînes de surface sur la diffusion des chaînes d'un fondu au voisinage des chaînes greffées. En effet, il a été montré par Massey *et al.* [106] que le coefficient de diffusion D d'une chaîne de longueur $N > N_e$ dans un fondu de chaînes $P \gg N$, suit bien les prédictions théoriques du modèle de reptation ($D \approx N^{-2}$), comme on le voit sur la figure II.4.1. Ceci est dû au fait que la

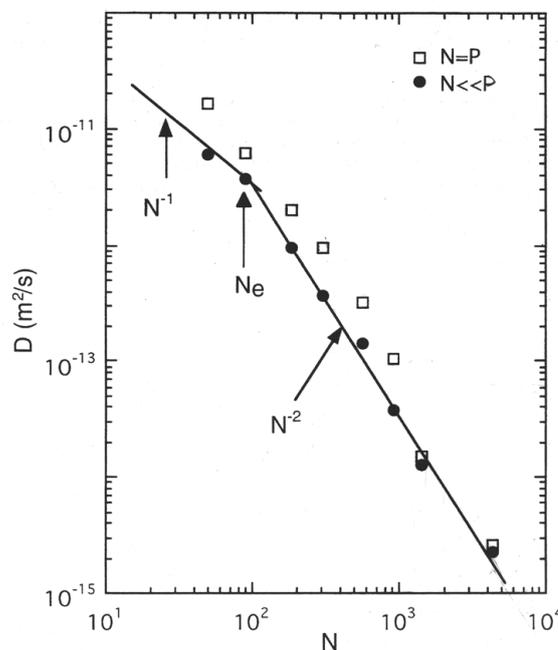


FIGURE II.4.1 – Coefficient de diffusion d'une chaîne N dans un fondu de chaînes P en fonction de N [106]. Si $N \ll P$ et que $N > N_e$, le coefficient de diffusion suit bien les prédictions du modèle de reptation (trait plein). Par contre, si $N = P$, la diffusion est accélérée pour $100 < N < 1000$ car les tubes de toutes les chaînes environnantes sont mobiles. Pour $N = 1000$, il y a un typiquement un facteur 3,3 entre le coefficient d'auto-diffusion et le coefficient de diffusion de la chaîne N dans un fondu de chaînes $P \gg N$.

chaîne N considérée diffuse par reptation dans un fondu où les tubes de toutes les chaînes sont immobiles. Par contre, si on regarde le régime des chaînes enchevêtrées ($N > N_e$), le coefficient d'auto-diffusion (pour une chaîne N diffusant dans un fondu de chaînes $P = N$) est plus grand que celui prédit par la reptation tant que N reste inférieure à 1000. En effet, dans ce cas, les chaînes diffusent par reptation dans un fondu où le tube de chaque chaîne est mobile. Quand N devient supérieure à 1000, les mouvements des tubes sont de nouveau bloqués, et le coefficient de diffusion rejoint le régime de reptation pur.

On peut alors s'attendre à ce que des chaînes ancrées en surface, capables de s'enchevêtrer avec les chaînes d'un fondu avec lesquelles elles sont mises en contact ($N > N_e$ et Σ pas trop grandes), ralentissent dans une même mesure la diffusion des chaînes du fondu au niveau de l'interface brosse/fondu. Par ailleurs, si ceci est vrai, il devrait également y avoir un effet de la densité de greffage sur ce ralentissement. Une autre hypothèse que l'on peut aussi faire est que puisque des brosses denses de chaînes courtes $N < N_e$ ne forment pas d'enchevêtrement avec le fondu, elles devraient au contraire accélérer la diffusion au niveau de l'interface car elles donnent une mobilité supplémentaire aux chaînes du fondu situées au voisinage de la brosse.

Des techniques de recouvrement de fluorescence après photolyse (FRAP) doivent permettre de vérifier ces hypothèses. Des contraintes de temps et des impondérables expérimentaux ne nous ont pas permis de mener à bien un tel programme expérimental. Cependant, nous avons synthétisé les polymères marqués et les surfaces contrôlées (brosses de PDMS greffées sur des lames de saphir) nécessaires. Nous avons ensuite développé un montage expérimental fonctionnel. Une première étude par simulation numérique nous a permis de déterminer des conditions expérimentales raisonnables qui permettront une mesure du coefficient de diffusion de surface avec notre dispositif. Nous présentons dans cette section, le principe de la mesure et détaillons plus précisément le dispositif expérimental et les résultats de la simulation numérique.

4.1 Principe de la FRAP de surface

4.1.1 Bref historique et principe de la mesure

La FRAP est une technique optique introduite par Axelrod [141] pour mesurer la mobilité de molécules fluorescentes dans des systèmes biologiques. La mesure consiste à supprimer la fluorescence des molécules d'une zone restreinte de l'échantillon à l'aide d'un flash lumineux de forte intensité (I_0) (phase de photolyse). Deux populations sont alors créées : une population de molécules non fluorescentes dans la zone photolysée, entourée d'une population de molécules encore fluorescentes. La concentration de molécules non photolysées est mesurée en enregistrant leur fluorescence excitée par un faisceau de faible intensité ($I_0/100$) qui ne photolyse pas les molécules. Au départ, l'intensité de fluorescence est minimale, mais progressivement, la diffusion latérale permet aux molécules des deux populations de se mélanger, ce qui conduit à une augmentation de l'intensité de fluorescence dans la zone éclairée jusqu'à atteindre une intensité proche de l'intensité initiale, lorsque toute la population de la zone photolysée a été renouvelée. Le temps de renouvellement total de la population correspond au temps caractéristique de diffusion des molécules dans le milieu considéré sur une distance de l'ordre des dimensions du faisceau de photolyse. Davoust *et al.* ont amélioré cette technique en proposant d'utiliser des franges d'interférences pour la photolyse et pour la lecture, afin de s'affranchir de la connaissance parfaite de l'efficacité de photolyse [142] et du détail de la géométrie des faisceaux. Par la suite, Migler *et al.* ont adapté cette méthode pour mesurer la vitesse d'un fluide localement très près de la paroi solide sur laquelle le liquide est cisailé [68]. Plus précisément, ils ont proposé d'utiliser un faisceau de lecture en réflexion totale sur la paroi afin de lire la remontée de fluorescence uniquement dans le volume confiné dans l'onde évanescente ainsi créée (profondeur de pénétration Λ de l'ordre d'une centaine

de nanomètres). Cette technique, baptisée vélocimétrie en champ proche, est la méthode qui a été utilisée par Durliat *et al.* pour étudier le glissement de fondus de polymères à l'interface brosse de polymères/fondus (1.7.1) [64]. Enfin, Pit *et al.* [74], puis Schmatko *et al.* [66] ont modifié la vélocimétrie en champ proche pour caractériser le glissement de liquides simples, dont la diffusion est beaucoup plus rapide que dans le cas des fondus de polymères étudiés par Durliat. Ils ont pour cela dû utiliser des faisceaux directs plutôt que des franges d'interférences pour la photolyse et la lecture de la fluorescence.

La technique que nous présentons ici est directement inspirée de cette dernière version de la vélocimétrie mais dans laquelle nous avons supprimé l'écoulement pour ne mesurer que la diffusion de surface. Plus précisément, cette nouvelle adaptation consiste à photolyser une zone restreinte de l'échantillon avec un faisceau laser de forte intensité, fortement focalisé afin de réduire ses dimensions latérales, traversant verticalement l'échantillon sur toute son épaisseur, pour s'affranchir de la diffusion verticale. On vient ensuite lire la remontée de fluorescence due à la diffusion latérale, au moyen d'une onde évanescente formée à l'interface brosse/fondu, comme schématisé sur la figure II.4.2.

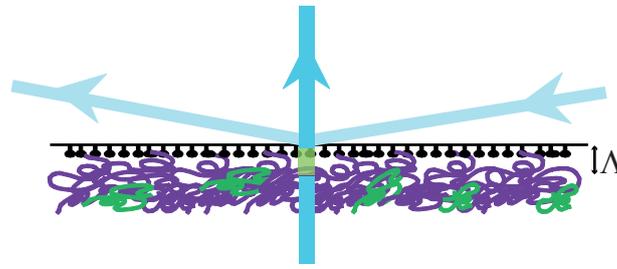


FIGURE II.4.2 – Schéma de principe de la mesure du coefficient de diffusion à l'interface brosse/fondu. Un faisceau de forte intensité traverse verticalement l'échantillon pour photolyser les molécules fluorescentes dans l'épaisseur de l'échantillon. Un faisceau de plus faible intensité arrivant en réflexion totale à l'interface brosse/fondu permet de mesurer le recouvrement de fluorescence après photolyse dans le volume confiné dans une onde évanescente de profondeur de pénétration Λ .

4.1.2 Quelques ordres de grandeur

D'après la figure II.4.1, le coefficient d'auto-diffusion d'un fondu de chaînes $N = 1000$ est de l'ordre de $D \simeq 3.10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [106]. Le temps caractéristique de la diffusion τ (et donc de la remontée de fluorescence) dépend du coefficient de diffusion et de la longueur caractéristique sur laquelle les chaînes diffusent L par la relation :

$$D \simeq \frac{L^2}{2\tau} \quad (4.1)$$

Ainsi, pour le fondu $N = 1000$, le temps caractéristique de diffusion sur une taille comparable au rayon des faisceaux ($30 \mu\text{m}$), est de l'ordre de 4 h tandis que le temps de diffusion sur une taille comparable à la profondeur de pénétration de l'onde évanescente (100 nm), est de l'ordre de 200 ms. C'est la raison pour laquelle on choisit de photolyser l'échantillon sur toute son épaisseur afin que le recouvrement de fluorescence ne soit pas gouverné par la diffusion verticale sur la profondeur de pénétration de l'onde évanescente. Il faut également prendre soin de focaliser les faisceaux pour réduire au maximum leur taille pour que les expériences ne durent pas trop longtemps.

4.1.3 Fluorescence et photolyse

La fluorescence est la capacité que certaines substances ont d'émettre un rayonnement de longueur d'onde λ_e en réponse à une excitation par un rayonnement incident de longueur d'onde λ_0 (intensité I_0). L'intensité de la fluorescence pour une solution suffisamment diluée est directement proportionnelle à la concentration en sondes fluorescentes c , telle que :

$$I = QY.I_0\epsilon.b.c \quad (4.2)$$

où QY est le rendement quantique (nombre de photons émis/nombre de photons absorbés), ϵ le coefficient d'absorption molaire et b la longueur de la cellule.

Lorsque certaines molécules fluorescentes sont soumises à une excitation de forte intensité, une réaction photochimique irréversible entraîne une perte de fluorescence que l'on appelle photolyse (*bleaching*). La cinétique de cette réaction photochimique est en première approximation considérée constante et proportionnelle à l'intensité du rayonnement $k_{\text{bleach}} = \alpha I_{\text{bleach}}$ [141]. La concentration en sondes fluorescentes non photolysées, à l'instant t en l'absence de diffusion, peut alors être calculée par :

$$\frac{\partial c(t)}{\partial t} = -k_{\text{bleach}}.c(t) \quad (4.3)$$

Ainsi, pour un temps de photolyse petit devant le temps caractéristique de diffusion, la concentration initiale avant le recouvrement de fluorescence par diffusion est donné par :

$$c(t = 0) = C_0 \exp(-k_{\text{bleach}}t_{\text{bleach}}) \quad (4.4)$$

où, C_0 est la concentration initiale avant photolyse.

Si on utilise un profil d'intensité de photolyse dépendant des coordonnées radiales dans le plan normal au faisceau de photolyse, ce profil fixera le profil de concentration en sondes fluorescentes immédiatement après la photolyse.

4.1.4 Onde évanescente

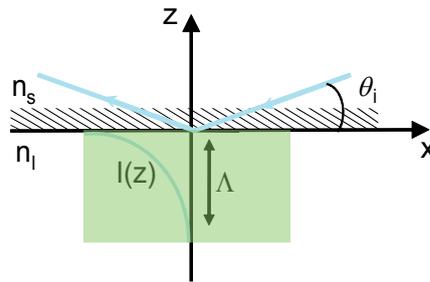


FIGURE II.4.3 – Rayon lumineux en réflexion totale : une onde évanescente non propagative pénètre sous la surface sur une distance caractéristique Λ qui dépend de la longueur d'onde du faisceau, des indices des milieux et de l'angle d'incidence.

Lorsqu'un faisceau lumineux arrive à une interface entre deux milieux d'indices optiques différents avec un angle d'incidence θ_i , une partie du rayon est réfléchi par la surface avec un angle équivalent à l'angle d'incidence, et une partie du rayon est réfractée par la surface avec un angle θ_r . Ces deux angles sont reliés par la loi de Descartes :

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_r \quad (4.5)$$

Lorsque $n_1 > n_2$, il existe un angle incident critique au-delà duquel le faisceau est totalement réfléchi à l'interface θ_c tel que :

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (4.6)$$

Pour le dioptre saphir ($n_1 = 1,7785$)/ PDMS ($n_2 = 1,406$) à $\lambda_0 = 457,9$ nm, cet angle vaut $\theta_c = 52^\circ$. Au-delà de cet angle d'incidence critique, le faisceau est en réflexion totale. Une onde évanescente non propagative pénètre alors sous l'interface sur une profondeur Λ . L'intensité de cette onde décroît exponentiellement suivant la direction perpendiculaire à l'interface (fig. II.4.3). La profondeur de pénétration Λ dépend de la longueur d'onde du faisceau, des indices des milieux et de l'angle d'incidence par la relation :

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{4\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_i - n_2^2}} \quad (4.7)$$

Elle est de l'ordre de 50 nm pour l'interface saphir/PDMS pour un angle d'incidence typique de 65° .

4.1.5 Déroulement d'une expérience

Une expérience typique se déroule en trois étapes, représentées schématiquement sur la figure II.4.4 :

- Tout d'abord, on mesure l'intensité de fluorescence initiale dans le volume étudié avec un faisceau évanescent de faible intensité. Cette intensité est choisie juste suffisante pour exciter la fluorescence sans la photolyser (I).
- Puis on photolyse verticalement le fond avec un faisceau fort de mêmes dimensions que le faisceau faible avec lequel il a été préalablement superposé au niveau de la surface à étudier. Ainsi, on photolyse l'échantillon sur toute son épaisseur ce qui rend la mesure insensible à la diffusion verticale. Le temps d'exposition au faisceau fort, appelé temps de *bleach*, est court (de l'ordre de 100 ms) (II).
- Enfin, on mesure l'intensité de fluorescence au cours du temps, après la photolyse. Au départ, l'intensité est faible puis elle augmente avec le temps sous l'effet de la diffusion latérale des chaînes, qui entraîne un mélange des chaînes photolysées avec les chaînes non photolysées voisines. Cette remontée de fluorescence se poursuit jusqu'à atteindre une valeur proche de la valeur de référence lorsque l'ensemble de la population photolysée a été complètement renouvelée (III). Le temps de renouvellement total de la zone d'étude correspond au temps caractéristique de diffusion des chaînes sur les dimensions latérales du faisceau de photolyse (τ_x et τ_x).

Pour en déduire de façon quantitative le coefficient de diffusion, il faut résoudre l'équation de la diffusion, en injectant comme conditions initiales les caractéristiques du profil de concentration en sonde fluorescente à l'issue de l'étape de photolyse. Ce profil de concentration initial dépend donc des dimensions du faisceau de photolyse, de son intensité et des caractéristiques de la réaction de photolyse, ainsi que de la durée de l'impulsion de photolyse. Par ailleurs, une analyse numérique de l'équation de transport de la concentration en sondes fluorescentes nous permet d'étudier l'influence des différents paramètres expérimentaux sur le temps de diffusion de surface.

4.2 Dispositif expérimental

La figure II.4.5 représente schématiquement l'ensemble du dispositif expérimental de mesure de la diffusion de surface. Le montage optique permet de générer les faisceaux de lecture et d'écriture à partir du faisceau de sortie d'un laser Argon ionisé. Les différents composants optiques (lentilles,

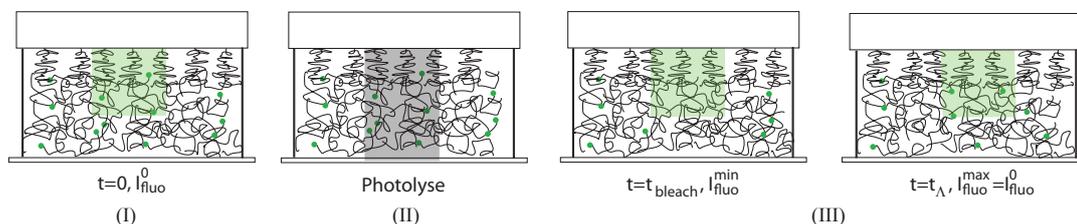


FIGURE II.4.4 – Représentation schématique d’une expérience de recouvrement de fluorescence après photolyse. (I) Lecture de l’intensité de fluorescence de référence avant photolyse (excitation par une onde fluorescente). (II) Photolyse de l’échantillon pendant un temps t_{bleach} par un faisceau de photolyse traversant verticalement toute l’épaisseur de l’échantillon. (III) Lecture de l’intensité de fluorescence après photolyse par une onde évanescente. Au départ, l’intensité est très faible, puis elle remonte sous l’effet de la diffusion, jusqu’à atteindre pratiquement la valeur de référence.

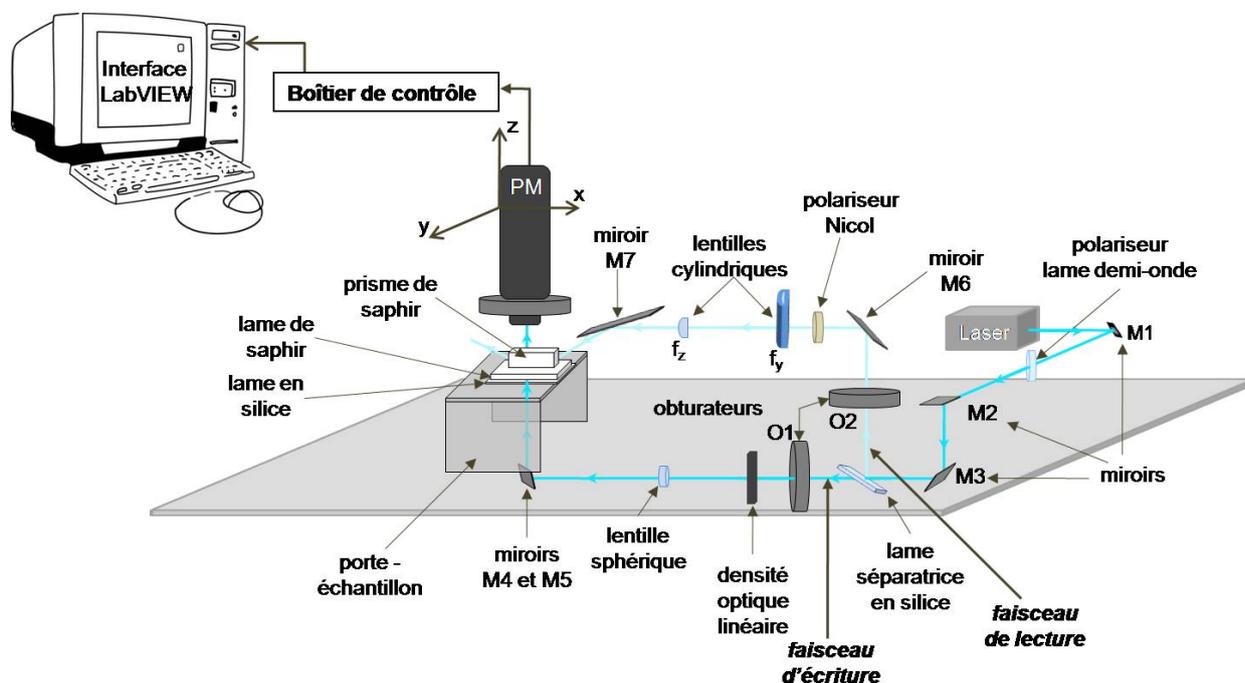


FIGURE II.4.5 – Vue d’ensemble du dispositif expérimental de mesure de la diffusion de surface par recouvrement de fluorescence après photolyse.

lames de verre, miroirs, etc.) permettent de régler l'incidence et la position des faisceaux pour obtenir des faisceaux de mêmes dimensions, dont les positions dans l'échantillon peuvent être superposées au niveau de la surface d'étude. Nous détaillons plus précisément ce montage optique au paragraphe 4.2.2. L'acquisition du signal de fluorescence est réalisée grâce à un photomultiplicateur qui peut être déplacé dans les trois directions de l'espace avec trois platines de déplacements (dont deux sont motorisées). L'acquisition des mesures et le pilotage des différents composants électroniques (moteurs, obturateurs, etc.) sont réalisés avec un ordinateur grâce à une interface LabVIEW et à un boîtier de contrôle développés en collaboration avec D. Brunello et S. Saranga (service Elinstru, LPS), que nous décrivons au paragraphe 4.2.3. Le montage optique que nous utilisons est quasiment identique à celui mis en place par Pit *et al.* [74] et utilisé par la suite par Schmatko *et al.* [66] pour mesurer les vitesses de liquide à la paroi. Les principales différences entre ce dispositif et celui que nous utilisons, concerne le système expérimental. En effet, dans notre cas, on cherche à mesurer uniquement la diffusion de surface. Nous avons pour cela adapté le système en supprimant la partie cisaillement de la vélocimétrie en champ proche, et en la remplaçant par un porte-échantillon fixe que nous décrivons maintenant.

4.2.1 Système expérimental

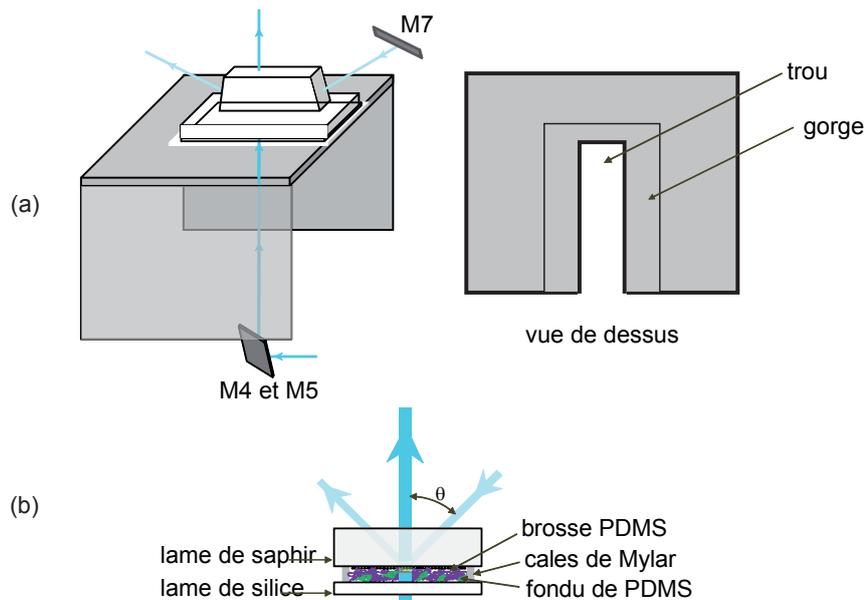


FIGURE II.4.6 – Système expérimental à caractériser par les expériences de FRAP de surface.

Nous cherchons à caractériser la diffusion d'un fondu de PDMS en contact avec une couche greffée de chaînes de PDMS similaires à celles que nous avons utilisées pour les expériences de friction. Cependant, bien que le protocole de greffage reste inchangé, pour les besoins des expériences de diffusion, les brosses n'ont pas été greffées sur des pastilles de silicium mais sur des lames de saphir (épaisseur 3 mm). En effet, d'une part le saphir est une surface transparente qui laisse passer les faisceaux lumineux, et d'autre part son indice optique fort devant celui du PDMS permet de réaliser facilement la réflexion totale à l'interface brosse/fondu. De plus, une partie des chaînes du fondu ont été marquées par une sonde fluorescente suivant le protocole décrit au paragraphe 2.1.4. Pratiquement, on mélange le fondu non marqué avec une très petite quantité du fondu marqué de même masse molaire (typiquement, pour 1 g de PDMS non marqué, on ajoute 1 mg de PDMS marqué). Une goutte de ce mélange est déposée entre la couche greffée et une lame de verre. Deux cales de Mylar (d'épaisseur $100 \mu\text{m}$), placées autour de la goutte entre les deux lames, permettent

de piéger la goutte, et d'obtenir ainsi une couche de fondu d'épaisseur homogène ($\simeq 100 \mu\text{m}$), confinée entre les deux lames (fig. II.4.6 (b)).

Cet échantillon est placé, lame de saphir en haut, sur le porte-échantillon métallique, représenté schématiquement sur la figure II.4.6 (a). Comme on peut le voir sur la vue de dessus, un trou a été creusé pour permettre au faisceau de photolyse qui arrive par le dessous de passer dans l'échantillon. De plus, une gorge a également été créée pour pouvoir déplacer latéralement l'échantillon dans son plan pour faire varier la zone d'étude.

4.2.2 Montage optique

Le faisceau de sortie d'un laser Argon (Spectra Physics, modèle 2025) est scindé en deux faisceaux par une lame séparatrice en silice formant un angle de 45° avec la direction incidente du laser : une partie du rayon est transmise par la lame (entre 90 et 99 % de l'intensité incidente), et une partie est réfléchie par la lame (quelques % de l'intensité incidente). Le faisceau fort est utilisé pour la photolyse (faisceau d'écriture) tandis que le faisceau faible est utilisé pour exciter la fluorescence sans la photolyser (faisceau de lecture). L'intensité de chaque faisceau peut être modulée grâce à une lame demi-onde et à un polariseur, placés en amont de la lame séparatrice. En effet, le coefficient de réflectivité de la lame séparatrice dépend de l'orientation de la polarisation de la lumière par rapport au plan d'incidence sur cette lame. De plus, une densité optique peut également être placée sur le chemin du faisceau d'écriture pour diminuer encore plus son intensité.

Le faisceau d'écriture (faisceau direct).

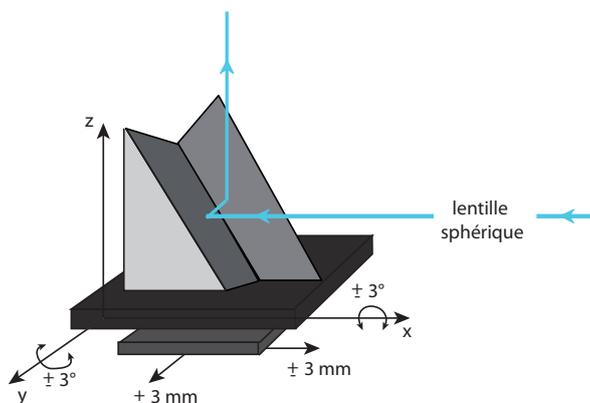


FIGURE II.4.7 – Le faisceau d'écriture arrive perpendiculairement à l'échantillon.

Le faisceau direct est focalisé grâce à une lentille sphérique de distance focale $f = 30 \text{ cm}$. La taille d'un faisceau gaussien au point focal d'une lentille (*waist*) est donnée par la relation :

$$w = \frac{\lambda f}{\pi w_0} \quad (4.8)$$

où w_0 et λ , sont respectivement la taille (*waist*) et la longueur d'onde du faisceau incident et f , est la focale de la lentille. Pour un faisceau en sortie de laser de *waist* typique $w_0 = 1,5 \text{ mm}$, on trouve un faisceau gaussien focalisé par la lentille de focale $f = 30 \text{ cm}$, de rayon $w = \sigma = 30 \mu\text{m}$. Le faisceau de lecture doit arriver perpendiculairement à l'échantillon pour que la tâche d'écriture reste gaussienne sur l'échantillon. Pour régler l'angle d'incidence de ce faisceau, on utilise un système de deux miroirs, placés à 90° l'un par rapport à l'autre et à 45° par rapport à l'horizontale. Ce système est posé sur un support de miroir qui permet un ajustement d'amplitude 3° en x et y et une double platine de translation dans les directions x et y (Melles Griot, modèle 07TMC511, courses 6 mm,

précision $< 3 \mu\text{m}$), comme on peut le voir sur la figure II.4.7. Enfin, un obturateur électronique (Uniblitz electronics, Vincent Associates, modèle LS2ZM2), piloté par le boîtier de contrôle décrit au paragraphe 4.2.3, permet de choisir le moment et temps d'exposition de l'échantillon au faisceau d'écriture.

Le faisceau de lecture (faisceau évanescent).

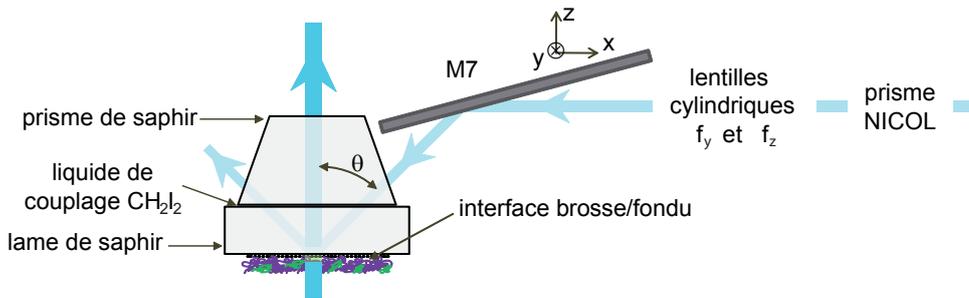


FIGURE II.4.8 – Le faisceau de lecture en réflexion totale sur la lame de saphir à l'interface brosse/fondu.

Ce faisceau doit être en réflexion totale sur la lame de saphir à l'interface brosse/fondu (fig. II.4.8). Il doit alors arriver sur l'interface saphir/PDMS avec un angle d'au moins 52° . Pour cela, nous utilisons un prisme de couplage en verre de fort indice ($e \times l \times L = 1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$), taillé à 80° , placé sur la lame de saphir. Le contact optique entre le prisme en saphir et la lame de saphir est assuré par un film de diodométhane, qui est un liquide dont l'indice optique est proche de celui du saphir. Après réflexion sur un miroir, le faisceau est dévié sur le prisme. Le miroir M7 est fixé sur un goniomètre et un support de miroir qui permettent des rotations dans les deux autres directions (Melles Griot). La rotation du miroir M7 permet d'ajuster l'angle d'incidence du faisceau à l'interface brosse/fondu, et sa translation permet de régler la position du point d'impact sur l'interface brosse/fondu dans le plan d'incidence. La projection du faisceau de lecture sur la surface solide est une ellipse. Pour ajuster indépendamment les deux axes de cette ellipse, nous utilisons deux lentilles cylindriques de distances focales différentes. Une première lentille de distance focale $f_y = 30 \text{ cm}$, dont l'axe du cylindre est parallèle à l'axe z permet de diminuer le rayon du faisceau suivant l'axe y . D'après la relation 4.8, le rayon du faisceau évanescent dans la direction y est donc de $\sigma_y = 30 \mu\text{m}$ (même dimension que le faisceau direct). Une deuxième lentille de distance focale plus petite $f_z = 7 \text{ cm}$, dont l'axe du cylindre est parallèle à l'axe y , permet de diminuer le rayon du faisceau dans la direction z . D'après l'équation 4.8, le rayon du faisceau évanescent dans la direction z est alors de $\sigma_z = 7 \mu\text{m}$. Le rayon du faisceau dans la direction x dépend de l'angle d'incidence du faisceau sur la surface après ces deux focalisation θ_i tel que : $\sigma_x = \frac{\sigma_z}{\cos \theta_i}$. Pour être en réflexion total, l'angle d'incidence doit être supérieur à 52° , ce qui implique que le rayon du faisceau évanescent vaut au minimum $11 \mu\text{m}$. Pour un angle d'incidence de 80° , on a $\sigma_x = \sigma_y = 30 \mu\text{m}$.

Par ailleurs, le saphir étant un cristal biréfringent, il est important de contrôler la direction de polarisation d'entrée dans le solide par rapport au plan d'incidence et aux lignes du cristal. Pour cela, un polariseur Nicol, placé sur le chemin du faisceau de lecture, en amont des lentilles, polarise le faisceau incident perpendiculairement à l'axe optique du saphir (vertical), de sorte que seul le faisceau ordinaire traverse le cristal. Dans cette configuration, le polariseur ne transmet rien si le faisceau incident sur la lame séparatrice est polarisé verticalement, alors que le faisceau est complètement transmis si le faisceau incident est polarisé horizontalement.

Enfin, un obturateur électronique (Uniblitz electronics, Vincent Associates, modèle LS2ZM2) permet de choisir le temps et le moment d'exposition de l'échantillon au faisceau de lecture.

4.2.3 Acquisition du signal et pilotage des composants électroniques

Détection de la fluorescence.

L'intensité de fluorescence est récoltée par un photomultiplicateur (PM) (Hamamatsu, R1104), utilisé en mode courant. Il transforme les photons émis par la fluorescence en courant électrique, qui est converti en tension électrique par un convertisseur courant-tension (EGNG). Ce PM est alimenté par une haute tension (1500V en régime de détection du signal de lecture). La valeur de cette haute tension fixe le gain du PM. La tension de sortie du convertisseur courant-tension est enregistrée grâce à un convertisseur analogique numérique situé dans le boîtier de contrôle.

La hauteur du PM est ajustée grâce à une platine de déplacement contrôlée par une butée micrométrique (platine Melles Griot, modèle 07SSC224A, course 25 mm, précision $< 3 \mu\text{m}$). Un diaphragme de $100 \mu\text{m}$ (ou moins) est placé devant le PM pour filtrer spatialement l'image. Pour conjuguer l'image de la tâche évanescence avec le diaphragme, on utilise un système imageur. Il s'agit d'un condenseur (2 lentilles de diamètre de 1,5 cm, focale de $f = 1,5 \text{ cm}$) qui est placé entre le PM et l'échantillon de manière à avoir le diaphragme situé dans le plan focal image du condenseur (à $2f = 3 \text{ cm}$). Le maximum d'intensité correspond à la hauteur pour laquelle, la tâche fluorescente est bien imagée dans le plan focal image du condenseur, comme on peut le voir sur la figure II.4.9. Le condenseur doit alors être placé à une distance légèrement inférieure de l'interface brosse/fondu car les rayons se propagent plus rapidement dans le saphir que dans l'air. Or, l'épaisseur totale de saphir traversée par les faisceaux est de 1,3 cm (prisme + lame), ce qui correspond à 1,65 cm dans l'air. Le condenseur doit alors être placé à 1,45 cm au dessus de l'échantillon pour être situé à une distance égale à $2f = 3 \text{ cm}$ de l'interface brosse/fondu.

La position du PM peut aussi être précisément ajustée dans les directions x et y grâce à deux platines de déplacements motorisées (platines Melles Griot, modèle 07TLC224, course 13 mm, précision $< 3 \mu\text{m}$ et moteur pas à pas Intelligent motion system bu, M171915). Ceci nous permettra de déterminer précisément la position des faisceaux de lecture et d'écriture pour pouvoir les superposer, en les conjuguant avec le diaphragme.

En outre, un filtre passe-bande (coupant les longueurs d'onde comprises entre 446 et 500 nm) permet de bloquer l'essentiel de la lumière bleue provenant du faisceau laser et de ne garder que la fluorescence des sondes moléculaires (dont la longueur d'onde d'émission est comprise entre 500 et 578 nm).

Enfin, un obturateur électronique (Uniblitz Electronics, Vincent Associates, modèle VS25S2ZM1) est placé devant le PM, dont l'ouverture est également contrôlée par le boîtier de contrôle. Il permet d'obturer le PM pendant l'impulsion de photolyse.

Contrôle de la séquence expérimentale.

L'ensemble du dispositif expérimental est piloté par l'intermédiaire d'un boîtier microcontrôleur, développé en collaboration avec D. Brunello et S. Saranga (service Elinstru, LPS), dont le principe est représenté schématiquement sur la figure II.4.10. Comme nous venons de le mentionner la tension de sortie du convertisseur courant-tension est enregistrée grâce à un convertisseur analogique numérique qui converti la valeur analogique en une valeur numérique sous demande du microcontrôleur. Les deux moteurs pas à pas sont pilotés en mode micropas par deux cartes IMT901 (Nanotec). Les obturateurs sont contrôlés par des relais statiques. Le principe du relais consiste à envoyer une tension forte (48 V) pendant un court instant (10 millisecondes) à l'obturateur pour

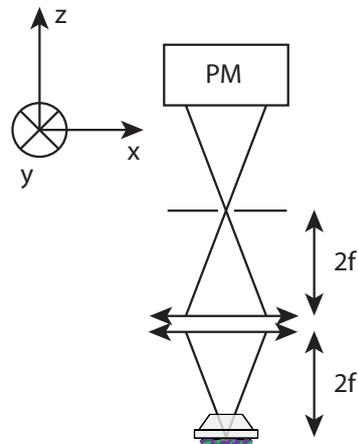


FIGURE II.4.9 – Acquisition de l'intensité de fluorescence. La position verticale du PM est choisie pour imager la tâche fluorescence dans le plan focal du PM. Deux platines de déplacements motorisées permettent de déplacer le PM dans les directions x et y .

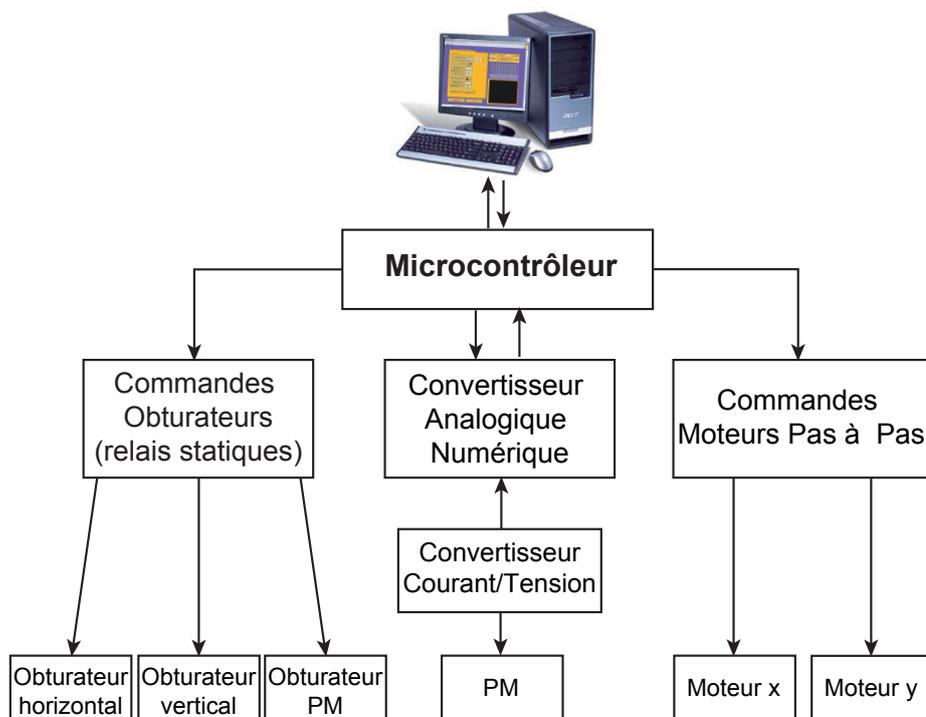


FIGURE II.4.10 – Schéma de principe du fonctionnement de l'électronique du microcontrôleur.

l'ouvrir, et d'envoyer ensuite continuellement une tension plus faible (12V) pour maintenir l'obturateur ouvert. On a ainsi un moyen de choisir précisément l'instant d'ouverture des obturateurs ainsi que le temps d'ouverture.

Enfin, une interface utilisateur, développée sous LabVIEW, en collaboration avec D. Brunello, permet de contrôler l'ensemble de la séquence expérimentale.

4.3 Protocole et simulations numériques

4.3.1 Protocole expérimental

Superposition des faisceaux d'écriture et de lecture.

Pour mesurer la diffusion de surface, il faut tout d'abord régler les faisceaux d'écriture et de lecture afin de superposer leurs positions au niveau de la surface d'étude comme on peut le voir sur la figure II.4.11.

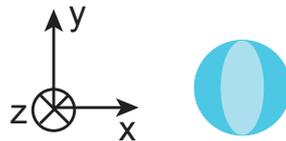


FIGURE II.4.11 – Vue de dessus des tâches de fluorescence des faisceaux de lecture (ellipse allongée) et d'écriture (cercle).

La première étape consiste à déterminer la position verticale du PM. Comme on l'a mentionné au paragraphe 4.2.3, la hauteur à laquelle on place le PM correspond à la hauteur pour laquelle l'image de la tâche de fluorescence est bien conjuguée avec le diaphragme situé devant le PM. En pratique, on commence par placer grossièrement le PM à 1,5 cm au dessus de l'échantillon, et on affine le réglage en cherchant la hauteur pour laquelle l'intensité de fluorescence recueillie est la plus grande.

La deuxième étape consiste à superposer le faisceau d'écriture avec le faisceau de lecture. On commence par amener les deux faisceaux l'un sur l'autre à l'oeil, grâce aux différents réglages permis par les supports des miroirs (M7 et M4, M5). Puis on place le PM grossièrement au dessus de cette position. On ne garde ensuite que le faisceau d'écriture que l'on a très fortement atténué avec une densité optique pour éviter de photolyser l'échantillon pendant la phase de réglage. La position de la tâche d'écriture servira de position de référence. Pour déterminer cette position, on effectue des balayages successifs du PM en x et en y pour déterminer la position pour laquelle le signal obtenu présente une intensité maximale et une largeur de pic minimale. Plus précisément, un premier balayage en x (ou y) permet de déterminer où se situe globalement la tâche fluorescente. On se place sur le maximum d'intensité et on balaye alors cette fois en y (ou x) pour retrouver l'intensité maximale. On détermine ainsi une position plus fine du maximum d'intensité. On répète ces raffinements jusqu'à obtenir la position exacte de l'intensité maximale. La position de la tâche fluorescente est alors bien alignée avec le centre du diaphragme situé dans le plan focal image du PM. Cette position est enregistrée et correspond à l'origine de position du PM. Le faisceau d'écriture est alors coupé. On amène alors le faisceau de lecture sur cette position. Pour cela, on déplace la tâche évanescence à l'aide des réglages du miroir M7 afin d'obtenir le maximum d'intensité de fluorescence au niveau de l'origine des positions du PM déterminée précédemment. Le faisceau de lecture étant beaucoup plus faible que le faisceau d'écriture, il faut augmenter la haute tension du PM pour obtenir un signal suffisant. Une fois que les deux tâches sont bien

superposées, on peut démarrer l'expérience de recouvrement de fluorescence après photolyse dont nous décrivons le protocole maintenant.

Acquisition du signal de fluorescence.

Au début de l'expérience, les trois obturateurs sont fermés. La procédure de mesure se décompose alors en trois étapes :

1. L'obturateur PM est ouvert pendant un instant t_0 . Puis il est refermé.
2. L'obturateur du faisceau d'écriture est ouvert pendant un temps t_{bleach} . Puis il est refermé.
3. L'obturateur du PM est ouvert pendant un temps de lecture t_{lecture} . Puis il est refermé.

Afin d'estimer la sensibilité de la technique, nous avons réalisé des simulations numériques du recouvrement de fluorescence après photolyse que nous présentons maintenant.

4.3.2 Simulations numériques

Principe de la simulation.

Nous avons adaptée une analyse numérique à partir de celle qui a été développée par H. Hervet et R. Pit pour étudier la vélocimétrie en champ proche [74]. Cette simulation permet de générer la courbe d'intensité de fluorescence en fonction du temps en fonction des différents paramètres expérimentaux. Comme on l'a mentionné au paragraphe 4.1.3, l'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration en sonde fluorescentes, au rendement quantique QY , et à l'intensité incidente. Le rendement quantique est supposé constant, et l'intensité de fluorescence s'écrit alors (on les suppose ici de mêmes dimensions) :

$$I = QY \iiint I_{\text{incidente}} dV.c \quad (4.9)$$

où $I_{\text{incidente}}$, correspond à l'intensité du faisceau de lecture pour la fluorescence associée au faisceau de lecture, et à l'intensité du faisceau d'écriture pour la fluorescence associée au faisceau d'écriture. Ces faisceaux étant gaussiens (de largeurs σ_x dans la direction x , et σ_y dans la direction y , ils s'écrivent respectivement :

$$I_{\text{incidente}} = I_1 e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2}} e^{-\frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_y^2}} e^{-\frac{z}{\lambda}} \quad (4.10)$$

et

$$I_{\text{incidente}} = I_0 e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2}} e^{-\frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_y^2}} \quad (4.11)$$

où $(x_0; y_0)$ sont les coordonnées du centre des faisceaux. Ainsi, l'évaluation de l'intensité de fluorescence consiste à déterminer la concentration en sondes fluorescentes à chaque instant t . Pour cela, il faut résoudre l'équation de bilan de concentration en sondes fluorescentes c . Dans le cas où il n'y a pas de convection (cisaillement), ce bilan de matière est la somme de deux contributions : le taux de production de sondes photolysées par unité de volume R (qui est égal au taux de disparition des sondes fluorescentes) et la diffusion des sondes ($D\Delta c$) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = R + D\Delta c \quad (4.12)$$

Cette équation ne peut pas être résolue de manière analytique. La simulation numérique résout cette équation en utilisant la méthode des éléments finis à partir d'un profil de concentration en sondes fluorescentes initiale $c(x, y, z, t = 0) = c_0(x, y, z)$. Comme on photolyse l'échantillon sur toute son épaisseur, la diffusion verticale (suivant z) peut être négligée. Une hypothèse forte de cette simulation est de considérer un coefficient de diffusion constant.

On peut ainsi calculer l'intensité de fluorescence après photolyse en fonction des différents paramètres expérimentaux tels que l'efficacité de la photolyse, les dimensions des faisceaux, la puissance du laser ou encore le coefficient de diffusion des chaînes du fondu.

Exploitation de la simulation numérique.

À partir d'une expérience typique, on obtient une courbe de l'intensité de fluorescence après photolyse en fonction du temps qui devraient nous permettre de mesurer les coefficients de diffusion au voisinage de la surface. En pratique, on peut générer des courbes numériques qui simulent la remontée de fluorescence après photolyse à partir des paramètres expérimentaux utilisés, pour différents coefficients de diffusion. Connaissant par ailleurs les paramètres expérimentaux, la courbe numérique qui se superpose le mieux sur la courbe expérimentale nous donne le coefficient de diffusion associé à l'expérience.

Ceci suppose de connaître les paramètres expérimentaux pour pouvoir déterminer correctement le coefficient de diffusion. Néanmoins, les courbes expérimentales, comme les paramètres de l'expérience (diamètre des faisceaux en particulier) peuvent être mal connus : les courbes $I(t)$ présentent en général un rapport signal sur bruit non infini et on pourrait ne pas distinguer les courbes associées à des coefficients de diffusion différents mais néanmoins proches. De la même manière, si on estime mal la taille des faisceaux, on ne pourra pas savoir si la courbe numérique qui se superpose le mieux sur la courbe expérimentale correspond bien à la courbe associée au coefficient de diffusion de l'expérience, ou à celle associée à une taille de faisceau différente.

Par ailleurs, comme nous l'avons expliqué au paragraphe introductif de ce chapitre, la diffusion en volume d'une chaîne $N > N_e$ dans un fondu de chaînes P est due à la reptation. Typiquement d'après la figure II.4.1, pour $N = P = 1000$, le coefficient de diffusion est de l'ordre de $D \simeq 3.10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ tandis qu'il est plus grand dans un fondu de chaînes $P \gg N$ où $D \simeq 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (facteur de l'ordre de 3,3) [106]. La question est alors de savoir si des chaînes ancrées en surface, capables de s'enchevêtrer avec les chaînes du fondu, auraient un effet similaire sur la diffusion des chaînes de volume à l'interface brosse/fondu. Pour répondre à cette question, la technique de mesure du coefficient de diffusion que nous avons développée doit être capable de discriminer des coefficients de diffusions différents de moins d'un facteur 4. Quel est alors le rapport signal sur bruit maximum que l'on peut accepter, et avec quelle précision devons-nous connaître la taille des faisceaux pour pouvoir discriminer les coefficients de diffusions à un facteur inférieur à 4 près ?

La figure II.4.12 représente l'intensité de fluorescence en fonction du temps pour des faisceaux de largeurs $\sigma_x = \sigma_y = 30 \text{ } \mu\text{m}$, pour un fondu de PDMS ($N = 1000$) pour différents coefficients de diffusion [106].

À partir de ce graphe, on remarque que pour discriminer deux coefficients différents d'un facteur d'ordre 3,3, il faut avoir un rapport signal sur bruit n'excédant pas 10 %, tandis que pour discriminer deux coefficients de diffusion distincts d'un facteur inférieur à 2, le rapport signal sur bruit ne doit pas excéder 5 %.

La figure II.4.13 représente l'intensité de fluorescence en fonction du temps, d'un fondu de coefficient de diffusion $D = 10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour différentes tailles de faisceaux ($\sigma_x = \sigma_y$). Sur ce graphe, on ajoute aussi la courbe $I(t)$ associée à un coefficient de diffusion $D = 3.10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour déterminer l'erreur maximum que l'on peut faire sur l'estimation de la taille des faisceaux pour pouvoir encore distinguer les deux coefficients de diffusion. On considère un rapport signal sur bruit de 10 %. On voit clairement sur la figure II.4.13 que si on fait une erreur inférieure à 10 % sur l'estimation de la taille des faisceaux, alors on distingue bien les deux coefficients. Par contre, quand l'erreur devient plus grande, on ne les distinguera plus.

Ces simulations nous ont ainsi permis de vérifier la faisabilité de l'expérience ainsi que d'étudier la sensibilité de la mesure aux paramètres expérimentaux. Pour résumer, la technique permet de

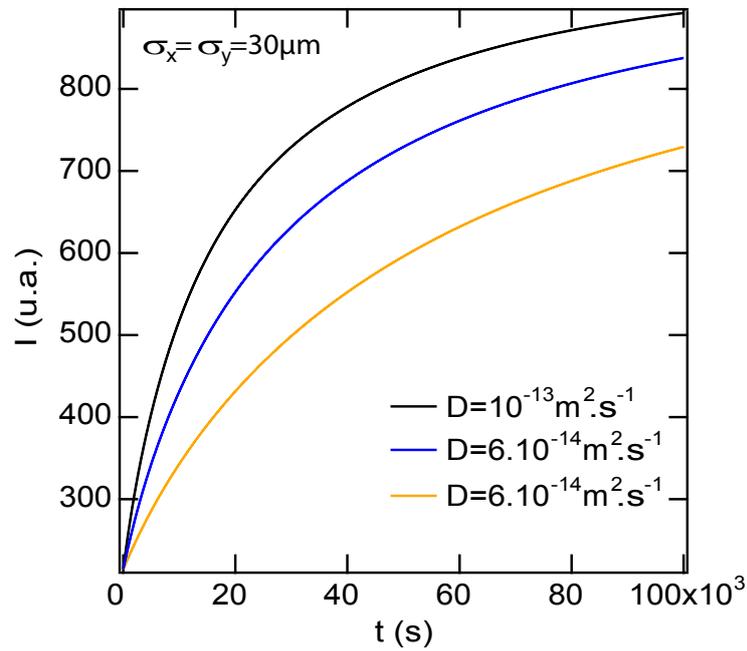


FIGURE II.4.12 – Intensité de fluorescence en fonction du temps issue de la simulation numérique pour différents coefficients de diffusion.

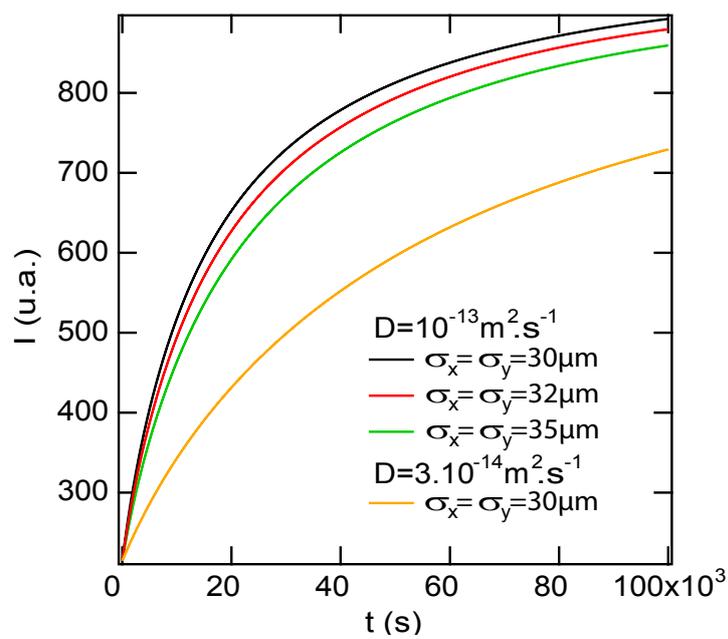


FIGURE II.4.13 – Intensité de fluorescence en fonction du temps issue de la simulation numérique pour différents coefficients de diffusion.

distinguer des coefficients de diffusion distincts d'un facteur inférieur à 4, si le rapport signal sur bruit n'excède pas 10 % sur la mesure de l'intensité de fluorescence, et si l'erreur faite sur l'estimation de la taille des faisceaux ne dépasse pas 10 % pour un tel rapport signal sur bruit. Forts de ces estimations et en possession d'échantillons contrôlés, nous espérons obtenir un résultat expérimental préliminaire très prochainement.

Conclusion

Nous avons présenté une étude systématique de la friction à une interface entre des chaînes de PDMS ancrées en surface et une lentille élastomère en PDMS dans le régime des fortes densités de chaînes ancrées. Dans ce régime, les chaînes ancrées forment des enchevêtrements entre elles et répondent alors de manière collective au cisaillement. Les expériences ont été réalisées sur deux types de couches ancrées : des couches greffées et des couches adsorbées afin d'étudier l'influence de l'organisation moléculaire des chaînes au sein de la couche sur la friction. Ces expériences ont montré que pour des chaînes ancrées (adsorbées ou greffées) de masses molaires suffisamment grandes, et des vitesses de glissement suffisamment grandes, la contrainte de friction devient indépendante de la masse molaire des chaînes de surface.

Pour les couches greffées, dans ce régime où la contrainte de friction est indépendante de la masse molaire des chaînes greffées, comme les chaînes sont enchevêtrées entre elle et supposées essentiellement rejetées de l'élastomère, elles forment une couche confinée de polymère, cisailée entre la surface solide et la lentille élastomère. Les expériences présentées ici ont montré que cette couche de chaînes greffées présente le même comportement rhéofluidifiant que celui observé pour une couche de fondu de même masse molaire, le temps de relaxation mis à part. En effet, dans le cas de la couche greffée, le temps de relaxation des chaînes n'est pas associé à la reptation qui n'est alors pas permise pour les chaînes contrairement au cas des fondus. Le temps de relaxation des contraintes est alors probablement plutôt comparable à un temps de rétractation d'un bras qui est bien plus long que le temps de reptation. Ceci implique que le plateau newtonien n'est pas observé dans le cas des couches ancrées puisqu'il serait atteint pour des taux de cisaillement très faibles qui ne sont pas accessibles expérimentalement.

Par ailleurs, en comparant les résultats obtenus pour les brosses avec ceux des pseudo-brosses, on a pu mettre en évidence que dans ce régime de réponse collective, la friction reste néanmoins sensible à l'organisation moléculaire des chaînes au sein de la couche ancrée. Pour les chaînes adsorbées, la contrainte de friction est systématiquement 20 % inférieure à celle des chaînes greffées de même masse molaire. De plus, le régime d'indépendance de la masse molaire des chaînes de surface est atteint pour des vitesses de glissement plus grandes pour les couches adsorbées que pour les couches greffées. Il est donc remarquable que bien que la contrainte de friction soit indépendante de la masse molaire des chaînes ancrées, elle reste néanmoins sensible à l'organisation des chaînes au sein de la couche. Une question se pose alors : quel est le rôle de la distribution polydisperse de boucles et queues qui forme la couche adsorbée sur la friction entre la couche et l'élastomère ?

Enfin, nous avons pu comparer qualitativement nos résultats pour les chaînes greffées avec le modèle établi par Vilmin *et al.* pour la friction à ce type d'interface qui tient compte des effets coopératifs sur la friction. L'ordre de grandeur des contraintes de friction mesurées par nos expériences, ainsi que l'existence d'un régime où la contrainte ne dépend plus de la masse molaire, sont compatibles avec les prédictions de ce modèle. Néanmoins, ce modèle ne prédit pas la dépendance en vitesse de la contrainte de friction maximale. La modélisation du comportement en friction des chaînes de surface dans le régime des fortes densités de greffage reste donc encore une question ouverte.

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'identification des mécanismes moléculaires de la friction à différents types d'interfaces fluide - solide. Une première partie du travail a consisté à analyser et comprendre le mouvement d'un front liquide (ligne triple liquide - solide - gaz) lorsqu'il est forcé à se déplacer sur une surface solide, sous l'effet de forces de gravité et capillaires. Nous avons pour cela développé une analyse quantitative du test du pont capillaire proposé récemment par L. Vagharchakian *et al.* pour caractériser les propriétés anti-salissures de surfaces très faiblement adhésives. Ce test consiste à former un pont capillaire en amenant la surface à étudier au contact d'un bain de liquide, puis à forcer le déplacement de la ligne triple de contact liquide - solide - gaz en éloignant ou en rapprochant la surface du niveau non perturbé du liquide dans le bain loin du pont capillaire. Nous avons montré qu'il existe deux régimes très différents de vitesse pour ce test.

Lorsque la vitesse de déplacement vertical de la surface hors ou vers le bain liquide est plus petite qu'une vitesse seuil (qui dépend de la viscosité du fluide), la forme du pont capillaire est quasi indépendante de la vitesse, et bien décrite par les équations de Laplace du problème. Dans ce régime quasi-statique, nous avons montré comment il était possible de décrire quantitativement l'ensemble des données en avancée et en reculée de la surface par rapport au bain liquide, en termes d'aire de contact liquide - solide en fonction de la distance surface - bain, et comment il était possible d'en déduire une détermination particulièrement précise des angles d'avancée et de reculée du liquide sur le solide. Cette hystérèse de l'angle de contact représente un moyen de quantifier la plus ou moins grande résistance au mouvement du front de liquide imposée par la surface solide. Le test du pont capillaire en fournit une méthode de mesure aisée et sensible.

À plus grande vitesse de déplacement de la surface par rapport au bain liquide, nous avons montré que le comportement du pont capillaire s'écarte du comportement quasi-statique, et qu'un film de liquide reste entraîné par la surface, de façon très analogue à ce qui se passe lorsqu'une plaque solide est tirée verticalement d'un bain liquide (transition de Landau - Levich). Nous avons étudié en détail le comportement de ce film liquide entraîné par la surface, et montré qu'il se rétractait sur le solide selon les lois du démouillage dynamique et que cette vitesse de rétractation était indépendante de la vitesse avec laquelle la surface est tirée hors du bain. On comprend alors pourquoi ce film est encore plus sensible aux détails de la physico-chimie de la surface que le pont capillaire quasi-statique : c'est le cube de l'angle de contact de reculée qui en régit la dynamique, amplifiant ainsi la sensibilité à l'hystérèse de l'angle de contact.

Les travaux que nous avons effectués font désormais du test du pont capillaire un outil quantitatif de caractérisation de surface. Il devient alors possible d'utiliser ce test pour avancer dans la compréhension des mécanismes locaux qui fixent la mobilité d'une ligne triple. On sait que de très petits détails de l'organisation moléculaire de l'extrême surface du solide sont importants (les revêtements testés dans notre travail ne différaient que par quelques paramètres moléculaires, comme par exemple quelques atomes d'oxygène en plus ou moins dans le squelette des molécules fluorées constituant le film solide revêtant la surface). Le test du pont capillaire doit donc pouvoir être utilisé de façon systématique pour comprendre de façon fine ce qui induit l'hystérèse de l'angle

de contact, et apporter des réponses à un problème qui n'est que partiellement résolu : quelles sont les relations entre la rugosité de surface et l'hystérèse de l'angle de contact. La possibilité de créer des surfaces micro et nano patternées de façon contrôlée, en conservant une même chimie de surface, combinée avec l'utilisation du pont capillaire devrait permettre d'avancer sur ce point. On devrait aussi pouvoir tester de façon fine comment différentes échelles de structuration de surface influencent la dynamique du front liquide. Une autre direction de développement ultérieurs serait de comprendre comment les propriétés du fluide lui-même affectent le comportement dynamique du front de fluide : que se passe-t-il si le fluide devient visco-élastique (si il s'agit d'un liquide polymère fondu par exemple), et si en jouant sur les paramètres moléculaires de ce fluide, sans changer les énergies interfaciales (séries de masses molaires variables par exemple pour un polymère fondu) on passe progressivement d'un comportement liquide à un comportement élastique dans le film de démouillage dynamique. De telles expériences permettraient sans doute d'avancer vers une meilleure compréhension de similitudes et des différences entre la friction solide - solide et la friction fluide - solide et de comprendre comment se fait la transition entre démouillage et décollement.

Dans la seconde partie de ce travail, nous nous sommes attachés à caractériser et à tenter de comprendre comment la présence de chaînes de polymère flexibles, donc mobiles, mais ancrées sur une surface solide affectaient la friction entre ce solide et un élastomère réticulé de même nature chimique que ces chaînes ancrées en surface. Il s'agissait en fait de poursuivre un travail initié par Lionel Bureau quelques années auparavant, en allant vers des situations proches des situations pratiques où des couches de polymère ancrées en surface épaisses se construisent dès qu'une surface est mise en contact avec un polymère à l'état liquide fondu, par adsorption. Le rôle sur les phénomènes de friction de telles chaînes ancrées en surface est actuellement bien identifié et compris lorsque la densité de surface de ces chaînes ancrées est faible, et cela aussi bien pour ce qui concerne la friction fluide - solide (on sait que l'écoulement d'un fondu sur de telles surfaces se fait avec glissement à la paroi et on comprend comment les paramètres moléculaires et la déformabilité des chaînes ancrées sous l'effet des forces de friction fixent le niveau de glissement, donc la friction) que pour des interfaces solide élastique - couches ancrées (travaux de L. Bureau et modèle moléculaires de la friction de Ajdari et al.). Par contre, au début de nos travaux de thèse, on ne disposait pas de données systématiques sur les situations où les chaînes étaient ancrées sur la surface solide à forte densité. Nos efforts ont donc été centrés sur ces situations de forte densité de chaînes en surface.

Nous avons repris le système polydiméthylsiloxane (PDMS) ancré sur silice / élastomère réticulé de PDMS déjà étudié par L. Bureau. Nous avons synthétisé des polymères monofonctionnels permettant de créer des couches de chaînes greffées en extrémité sur la surface solide, afin de disposer de couches modèles, plus faciles à analyser théoriquement, et nous avons comparé de façon systématique les comportements en friction de ces couches modèles avec celui de couches adsorbées de façon irréversible depuis un fondu de PDMS. Le dispositif de mesure directe des efforts de friction que nous avons utilisé est celui développé par L. Bureau. Nous avons ainsi pu mettre en évidence plusieurs caractéristiques importantes des phénomènes de friction à de telles interfaces élastomère - couches ancrées de forte densité.

Tout d'abord, pour des masses molaires suffisamment importantes devant la masse molaire entre enchevêtrements, la friction apparaît essentiellement indépendante de la masse molaire des chaînes ancrées en surface, au moins à vitesse de glissement de l'élastomère sur la couche assez grande. Ceci est vrai que les chaînes de surface soient greffées en extrémité ou adsorbées sur la surface solide. Dans ce régime où la friction devient indépendante de la masse molaire des chaînes ancrées en surface, la contrainte de friction dépend de la vitesse de cisaillement, selon une loi de puissance, avec un exposant faible, de l'ordre de 0,2. Nous avons montré que ce comportement

n'était pas compatible avec les modélisations actuellement disponibles, mais qu'il était possible de l'interpréter en termes de viscosité effective de la couche de polymère confinée entre le solide et l'élastomère et cisailée. En effet, pour les fortes densités de chaînes ancrées en surface, on s'attend à ce que les chaînes de la couche de surface ne puissent pas pénétrer de façon appréciable à l'intérieur de l'élastomère, à cause de la pénalité d'énergie élastique de gonflement de l'élastomère associée à ce processus d'interpénétration. Les chaînes de la couche de surface constituent alors une sorte de tapis de chaînes enchevêtrées entre elles et confinées entre élastomère et solide. Sous l'effet du cisaillement, ces chaînes s'étirent, et lorsque la vitesse de cisaillement est supérieure à l'inverse de leur temps de relaxation le plus long, elles restent en permanence étirées. Nous avons montré que la viscosité effective de cette couche confinée est quantitativement identique à la viscosité du polymère liquide fondu, dans le régime rhéofluidifiant. La seule différence est en fait dans la valeur du temps de relaxation le plus long, qui est de l'ordre d'un temps de reptation dans le liquide fondu et de l'ordre du temps de rétraction d'un bras de polymère en étoile pour une chaîne greffée en surface. La transition vers le régime newtonien à basse vitesse de cisaillement est alors hors de la gamme des vitesses accessibles expérimentalement.

De façon assez étonnante, et encore non totalement expliquée en détail, nous avons observé que bien que globalement indépendante de la masse molaire des chaînes ancrées, la friction gardait trace de l'organisation interne des chaînes constituant la couche de surface et qu'elle était systématiquement environ 20% plus faible pour les couches adsorbées que pour les couches greffées. Il s'agit sans doute d'un effet de la polymolécularité des queues et des boucles d'une couche adsorbée, non présente pour les couches greffées que nous avons étudiées. Il serait intéressant de contrôler le degré de polymolécularité des chaînes de la couche de surface (par greffage de mélanges bimodaux par exemple) pour mieux cerner le rôle de la polymolécularité sur la friction de ces systèmes.

La description de la friction à ces interfaces en termes de viscosité effective d'une couche relativement fluide, et confinée entre l'élastomère et la surface solide permet en tous les cas de poser des guides simples dans la construction d'interfaces à friction ajustée : la connaissance de la viscosité du liquide fondu, dans son régime rhéofluidifiant ainsi que les caractéristiques géométriques de la couche ancrée en surface (épaisseur) permettent d'estimer le niveau de friction pour une vitesse de sollicitation donnée.

Comme nous ne disposons pas de cadre théorique précis pour aller plus avant dans l'interprétation de nos données de friction, et comme les effets fins différencient couches greffées et couches adsorbées pourraient peut être liés à des effets fins d'incidence des enchevêtrement entre les chaînes de l'élastomère et de la couche greffée, nous avons décidé de chercher à mettre en évidence directement le rôle de tels enchevêtrements sur la dynamique locale de chaînes de polymère, regardée cette fois-ci du côté des chaînes de volume, mais en focalisant l'information sur l'extrême interface, c'est-à-dire sur les chaînes libres d'un fondu, enchevêtrées avec des chaînes ancrées en surface. Nous avons pour cela commencé à développer un dispositif expérimental de recouvrement de fluorescence après photolyse, afin de caractériser l'influence de tels enchevêtrements sur le coefficient de diffusion des chaînes libres. Les délais de mise en place de cette technique ne nous ont pas permis de réaliser encore les premières expériences sur un échantillon réel, mais le dispositif est opérationnel.

Pour faire un pas de plus dans la compréhension des phénomènes de friction, aux échelles moléculaires, il nous semble intéressant de coupler les informations issues des deux approches développées dans ce travail de thèse : des couches ancrées de polymère peuvent-elles affecter l'hystérèse de l'angle de contact, et comment ? Quel est l'effet des paramètres moléculaires (densité de greffage, longueur des chaînes greffées, *etc.*) dans des régimes de greffage où l'on n'attend pas de pénétration du fluide dans la couche greffée ? Quel est l'effet d'une rugosité aux échelles nanométriques (comparables aux dimensions de la couche greffée) sur la friction couche greffée-élastomère ?

La rugosité favorise-t-elle ou non la pénétration chaînes de la couche dans l'élastomère ? Induit-elle un changement de nature du contact de mono-contact vers multicontact, et dans ce cas, quels rôles jouent les paramètres de la couche ancrée en surface sur ce changement de nature du contact ? Nous espérons que nos travaux pourront servir de base à de tels programmes expérimentaux.

Annexe

1.1 Quantités réactifs typiques pour les synthèses des PDMS α - ω -vinyl terminés et de l'oligomère Si-H terminé

1.1.1 Polymérisation anionique du PDMS

Les tableaux 1.1 et 1.2 présentent les quantités de réactifs et de solvants utilisées pour les synthèses de PDMS de masses respectives 5, 3 et 74 kg.mol⁻¹.

D3 (g)	Toluène (ml)	THF (ml)	ButhylLithium (μ L)	Chlorodiméthylvinylsilane (μ L)
15	125	125	1200	240

TABLE 1.1 – Quantités de réactifs et de solvants utilisées pour une synthèse de 5, 3 kg.mol⁻¹. Le temps de propagation est de 30 minutes.

D3 (g)	Toluène (ml)	THF (ml)	ButhylLithium (μ L)	Chlorodiméthylvinylsilane (μ L)
50	150	150	200	50

TABLE 1.2 – Quantités de réactifs et de solvants utilisées pour une synthèse de 74 kg.mol⁻¹. Le temps de propagation est de 4h30.

1.1.2 Synthèse de l'oligomère Si-H terminé

Le tableau 1.3 présente les quantités de réactifs et de solvants utilisées pour les synthèses de l'oligomère Si-H terminé.

D3 (g)	THF (ml)	DMF (ml)	Chlorodiméthylsilane (ml)
14	100	0, 8	10, 4

TABLE 1.3 – Quantités de réactifs et de solvants utilisées pour une synthèse typique de l'oligomère Si-H terminé.

1.2 Proportions solvant/précipitant utilisées pour les fractionnements des PDMS

Dans ce paragraphe, nous rappelons les proportions solvant/précipitant (toluène/méthanol) que nous avons utilisées pour fractionner les PDMS. Le premier fractionnement a été réalisé à partir d'une huile silicone 48V175000 Rhône-Poulenc dont la masse molaire est centrée autour de 130 kg.mol⁻¹. Nous avons fractionné 40 g de cette huile. La quantité de toluène est fixée à 700 ml pour chaque fraction et la quantité de méthanol est progressivement diminuée au fur et à mesure

du fractionnement. Le tableau 1.4 regroupe la quantité de méthanol ainsi que la masse molaire et l'indice de polydispersité de chaque fraction.

Fractions	Quantité de méthanol (ml)	M_n (g.mol ⁻¹)	I_p
1	370	39044	1,06
2	330	53713	1,07
3	310	54938	1,04
4	290	59895	1,07
5	275	84798	1,08
6	265	non caractérisée	non caractérisé
7	255	non caractérisée	non caractérisé
8	250	non caractérisée	non caractérisé
9	245	155564	1,14
10	242.5	252092	1,12
11	-	222939	1,23

TABLE 1.4 – Fractionnement de 40 g de PDMS 48V175000 Rhône-Poulenc dans 700 ml de toluène.

Le deuxième fractionnement a également été réalisé à partir de 40 g de 48V175000 Rhône-Poulenc dans 700 ml de toluène à la différence que cette fois-ci, on a cherché à atteindre plus rapidement les grandes masses molaires. On a donc commencé avec une quantité de méthanol plus étroite dès la première fraction (celle qui correspondait à la fraction 4 du fractionnement précédent). La quantité de méthanol a ensuite été diminuée de manière similaire à ce qui a été fait pour le fractionnement précédent. Le tableau 1.5 regroupe les résultats de ce deuxième fractionnement.

Fractions	Quantité de méthanol (ml)	M_n (g.mol ⁻¹)	I_p
1	290	57521	1,13
2	275	79296	1,14
3	270	96578	1,11
4	265	121707	1,12
5	260	120611	1,11
6	255	155495	1,10
7	250	163103	1,11
8	247.5	196409	1,12
9	245	285352	1,09
10	241.25	286256	1,06
11	240	443898	1,09
12	-	341092	1,07

TABLE 1.5 – Fractionnement de 40 g de PDMS 48V175000 Rhône-Poulenc dans 700 ml de toluène.

Nous avons également fractionné les PDMS di-OH terminés issus de la première réaction du processus de marquage des PDMS avec la sonde NBD-COOH. La masse molaire de l'huile de départ est également centrée autour de 130 kg.mol⁻¹. Nous avons donc repris les proportions des autres fractionnements, recalculées pour 35 g de PDMS. La quantité de toluène est alors de 612,5ml et la quantité de méthanol est ajustée à chaque fraction. Dans un premier fractionnement de 35 g de ce produit, on a cherché à extraire en premier toutes les masses molaires inférieures à 100 kg.mol⁻¹ et dans un deuxième fractionnement de 35 g de ce PDMS, nous avons cherché à extraire en premier les masses inférieures et égales à 100 kg.mol⁻¹. Les tableaux 1.6 et 1.6 regroupent les données de ces fractionnements.

Fractions	Quantité de méthanol (ml)	M_n (g.mol ⁻¹)	I_p
1	253,5	non caractérisée	non caractérisé
2	236,2	96000	1,16
3	232	124000	1,17
4	227,5	152000	1,12

TABLE 1.6 – Fractionnement des PDMS di-OH terminés issus de la réaction de couplage thiol-ène du marquage des PDMS.

Fractions	Quantité de méthanol (ml)	M_n (g.mol ⁻¹)	I_p
1	236,2	non caractérisée	non caractérisé
2	232	103000	1,16
3	227,5	137000	1,19
4	223	151000	1,3

TABLE 1.7 – Fractionnement des PDMS di-OH terminés issus de la réaction de couplage thiol-ène du marquage des PDMS.

Les résultats de ces fractionnements sont un peu moins bons en termes d'indices de polymolécularité en raison de fluctuations importantes de températures de la pièce lors de leur réalisation.

1.3 Cinétique de pénétrations des chaînes greffées dans l'élastomère, basses densités

Nous avons essentiellement fabriqué des couches denses monomodales (formées d'une seule longueur de chaîne). Néanmoins, pour étudier la cinétique de pénétration des chaînes, on a réalisé quelques couches de plus faibles densités de greffage de longues chaînes. Pour cela, on a utilisé des couches bi-modales, c'est-à-dire formées de deux longueurs de chaînes différentes : un tapis de chaînes courtes de masse molaire M_1 dont on connaît la contribution en friction (friction monomère-monomère [143]), et quelques longues chaînes de masse molaire M_2 (qui contribuent indépendamment à la friction [143]). Pour faire varier la densité de greffage, on joue sur les proportions en polymère de masses M_1 et en polymère de masse M_2 contenues dans la solution de greffage. En effet, Marzolin *et al.* [144] ont montré que les chaînes courtes se greffent plus rapidement sur la surface et que la densité surfacique adimensionnée de grandes chaînes est alors définie par :

$$\Sigma = (h_0 - h_1)/a(M_2/m) \quad (1.13)$$

avec $h_1 = a(M_1/m)^{1/2}$, le rayon de giration des petites chaînes ($h_1 \simeq 4$ nm pour des chaînes de 5 kg.mol⁻¹). Le tableau 1.8 regroupe les caractéristiques des couches bi-modales que nous avons fabriquées. La figure III.1.14 présente le résultat typique obtenu pour une expérience de

M_1 (kg.mol ⁻¹)	M_2 (kg.mol ⁻¹)	h_0 (nm)	Σ
5	144	6,7	0,0026
5	96	8,3	0,0065

TABLE 1.8 – Epaisseurs des couches greffées bi-modales.

friction sur la couche bi-modale 5/100 kg.mol⁻¹ ($\Sigma \simeq 0,0065$) après un temps de contact au repos $t_w = 3000s$. Comme nous l'avons remarqué pour les couches denses au paragraphe 3.1.2, la contrainte de friction présente un maximum, noté σ_m , qui correspond à un pic de stiction, et un plateau de contraintes, noté σ_d qui correspond à la contrainte dynamique stationnaire. L'étude

détaillée de σ_d pour les couches bi-modales similaires a été réalisée par L. Bureau [7] *et al.* et est présentée au paragraphe 1.8.2. Nous avons réalisé des expériences préliminaires sur les couches

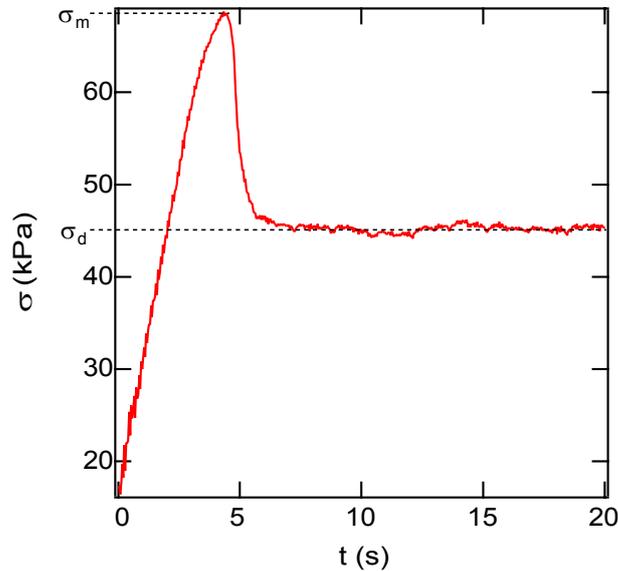


FIGURE III.1.14 – Contrainte de friction en fonction du temps de glissement sur une couche bi-modale de chaînes greffées de masses molaires 5 et 100 kg.mol^{-1} ($\Sigma \simeq 0,0065$) après un temps d'attend au repos $t_w = 3000$ s. La contrainte maximale est notée σ_m et la contrainte dynamique stationnaire est notée σ_d .

bi-modales pour caractériser le pic de friction statique σ_m . En particulier, nous avons regardé l'évolution du pic en fonction du temps de contact t_w dont un exemple est représenté sur la figure III.1.15. On remarque que le pic statique augmente avec le temps de contact avant glissement. Tardivat *et al.* [97] ont remarqué pour un système expérimental similaire, une augmentation de la force d'adhésion en fonction du temps de contact entre la lentille et la couche greffées qu'ils ont corrélée à l'augmentation du degré d'interdigitation entre la couche et l'élastomère. On peut donc penser que l'augmentation de la force de friction que nous observons est également liée à la pénétration des longues chaînes dans l'élastomère. Nous avons alors réalisé ces expériences pour une couche bi-modale de densité et masse molaire de longues chaînes différentes ainsi que sur des couches denses de chaînes courtes qui sont supposées pénétrées peu dans l'élastomère. Les résultats sont regroupés sur les graphes III.1.16 en termes de contrainte maximale en fonction du temps au repos. On remarque de nouveau une augmentation du pic statique en fonction de t_w pour toutes les couches étudiées. La contrainte semble être plus importante pour les couches bi-modales que pour les couches denses de chaînes courtes. Néanmoins aucune tendance claire ne peut être dégagée en termes de dépendance en densité de chaînes longues. La grande dispersion des résultats pour les couches denses de chaînes courtes nous indique que le pic statique est très sensible à l'état de surface des couches. Il est alors important de rappeler l'excellente reproductibilité observée par contre pour le plateau dynamique.

1.4 Relaxations des chaînes greffées dans l'élastomère, hautes densités

Pour mieux comprendre les résultats obtenus pour les expériences de friction élastomère/chaînes ancrées en surface, nous avons regardé l'influence de la masse molaire et de la voie d'ancrage sur la relaxation des contraintes de friction lorsque l'on arrête le glissement de la surface solide. Une courbe typique est représentée sur la figure III.1.17. Ces courbes ont la même forme générale pour

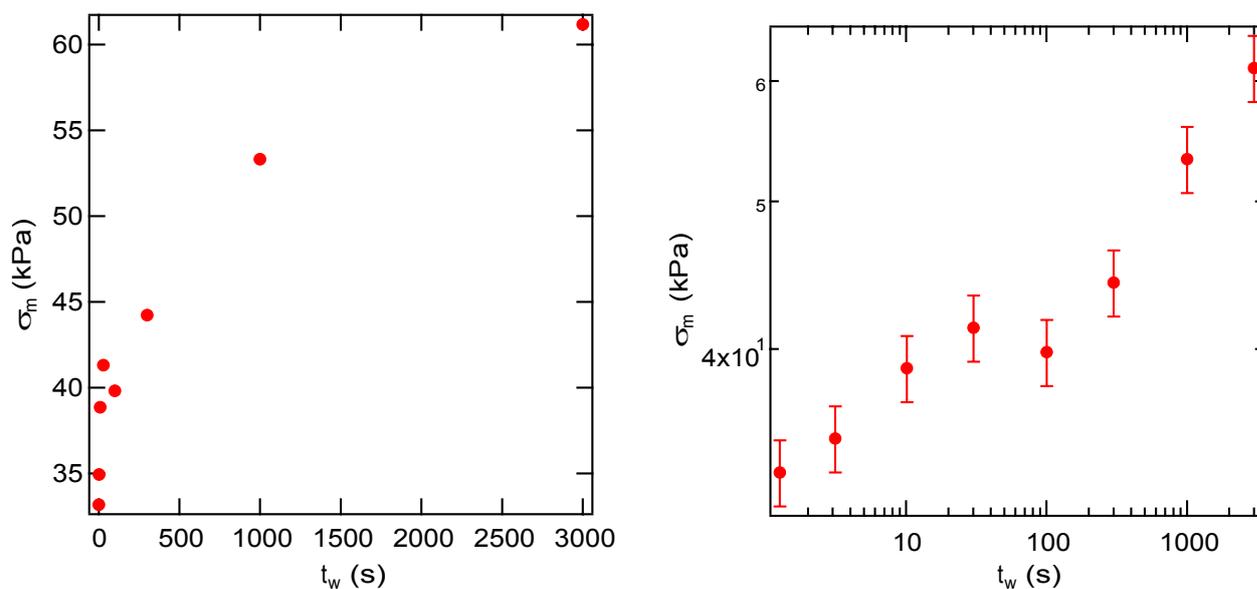


FIGURE III.1.15 – Contrainte de friction maximale σ_m en fonction du temps d'attente au repos avant glissement t_w sur une couche greffée bi-modale ($5/150 \text{ kg.mol}^{-1}$ à $\Sigma \simeq 0,0026$). (a) Représentation linéaire. (b) Représentation log-log.

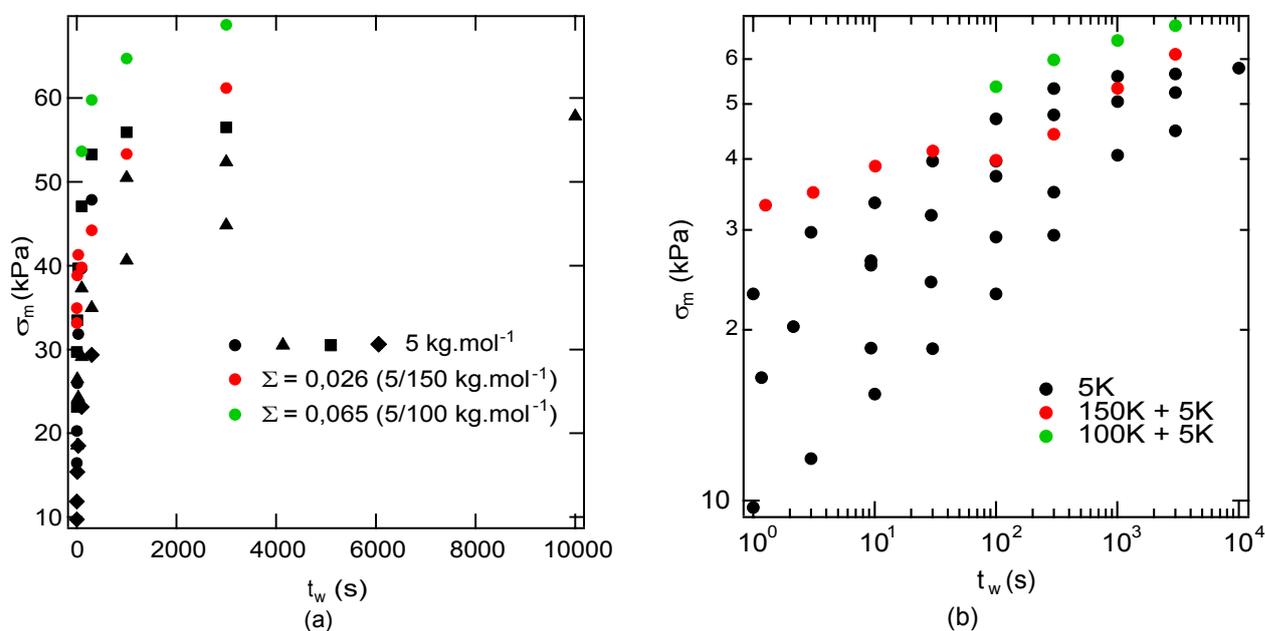


FIGURE III.1.16 – Contrainte de friction maximale σ_m en fonction du temps d'attente au repos avant glissement t_w sur différentes couches denses de chaînes greffées courtes 5 kg.mol^{-1} (différents symboles noirs) et des couches bi-modales : un tapis dense de 5 kg.mol^{-1} et quelques chaînes longues. L'une faite avec des chaînes de 100 kg.mol^{-1} à $\Sigma \simeq 0,0065$ (vert) et l'autre avec des chaînes de 150 kg.mol^{-1} à $\Sigma \simeq 0,0026$ (rouge). (a) Représentation linéaire. (b) Représentation log-log.

les couches greffées et les couches adsorbées. Nous pouvons approcher les données par une double exponentielle (courbe rouge). On voit ainsi que deux temps de relaxation distincts apparaissent : un temps long τ_1 et un temps court τ_2 . Nous avons dans un premier temps observé la variation de

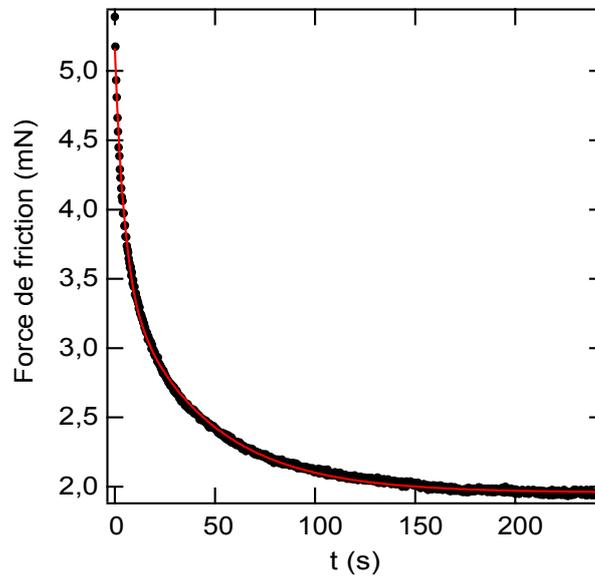


FIGURE III.1.17 – Force de friction en fonction du temps de relaxation après glissement sur une couche de chaînes greffées ($100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les ronds noirs représentent les données expérimentales et la courbe en trait plein rouge représente le fit de ces données par une double exponentielle. Deux temps de relaxation apparaissent : un temps long τ_1 et un temps court τ_2 .

ces deux temps caractéristiques avec la vitesse de glissement pour différentes masses molaires. Les figures III.1.18 et III.1.19 présentent les résultats obtenus respectivement pour les couches greffées denses ($M_n \gg M_e$) et pour les couches adsorbées denses ($M_n \gg M_e$). Un comportement similaire est observé pour les deux types d'ancrage. De plus, la dépendance des temps de relaxation en fonction de la vitesse de glissement est la même pour les deux temps τ_1 et τ_2 . Deux régimes peuvent être distingués selon la vitesse de glissement : τ_1 et τ_2 diminuent avec la vitesse de glissement jusqu'à atteindre une valeur minimale à laquelle ils saturent quand on augmente encore la vitesse. Dans le régime indépendant de la vitesse, les temps de relaxation varient légèrement avec la masse molaire des chaînes greffées. Pour mieux observer cette variation, nous avons tracé la valeur des temps de relaxation de saturation (plateaux sur les courbes de la figure III.1.18) en fonction de la masse molaire des chaînes ancrées. Les figures III.1.20 et III.1.21 présentent les résultats obtenus respectivement pour les couches greffées et pour les couches adsorbées. Quelle que soit la voie d'ancrage, les deux temps de relaxation augmentent avec la masse molaire des chaînes de surface. Le temps long semble cependant augmenter avec la masse molaire plus rapidement que le temps court. Par ailleurs, l'augmentation des temps de relaxation est plus rapide pour les couches greffées que pour les couches adsorbées. D'autres expériences sont nécessaires pour pouvoir conclure sur la nature de la relaxation de la contrainte de friction entre la couche ancrée et l'élastomère. Il serait intéressant de différencier le rôle joué par la déformation de l'élastomère et d'isoler la contribution apportée par la relaxation des chaînes ancrées. On peut pour cela envisager de faire varier d'une part, le module élastique de la lentille et d'autre part, d'étudier la relaxation en régime de faibles densités de greffage, où les chaînes répondent indépendamment les unes des autres.

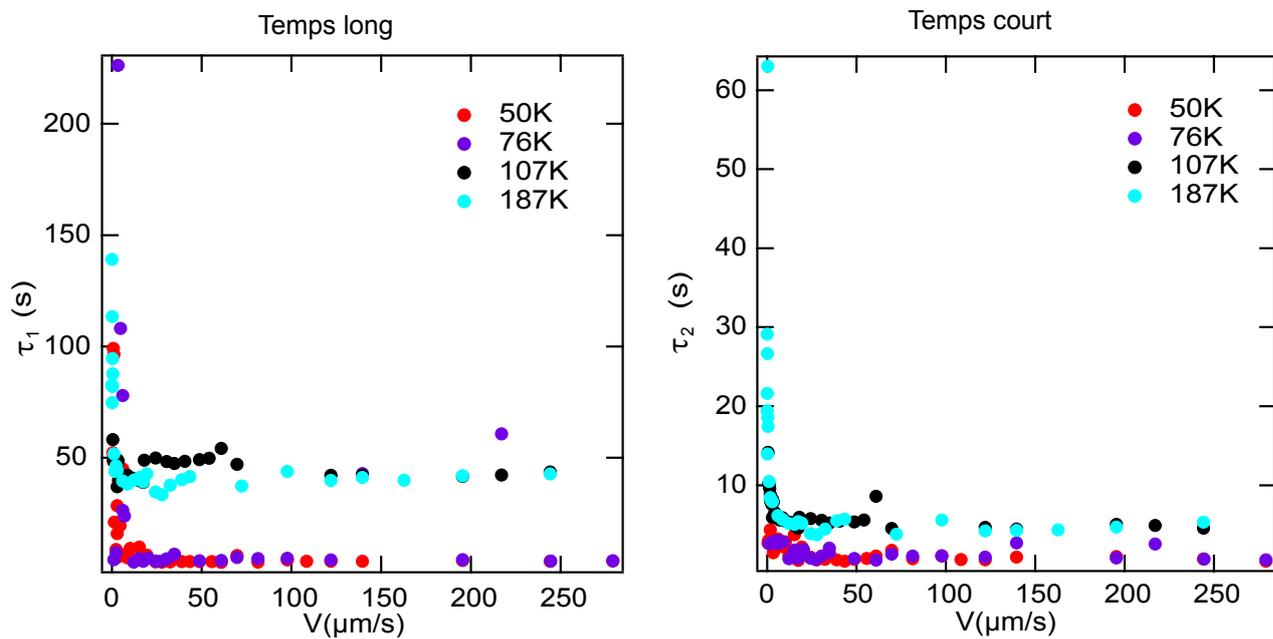


FIGURE III.1.18 – Temps de relaxation (τ_1 (gauche) et τ_2 (droite)) en fonction de la vitesse de glissement pour des couches de chaînes greffées pour différentes masses molaires.

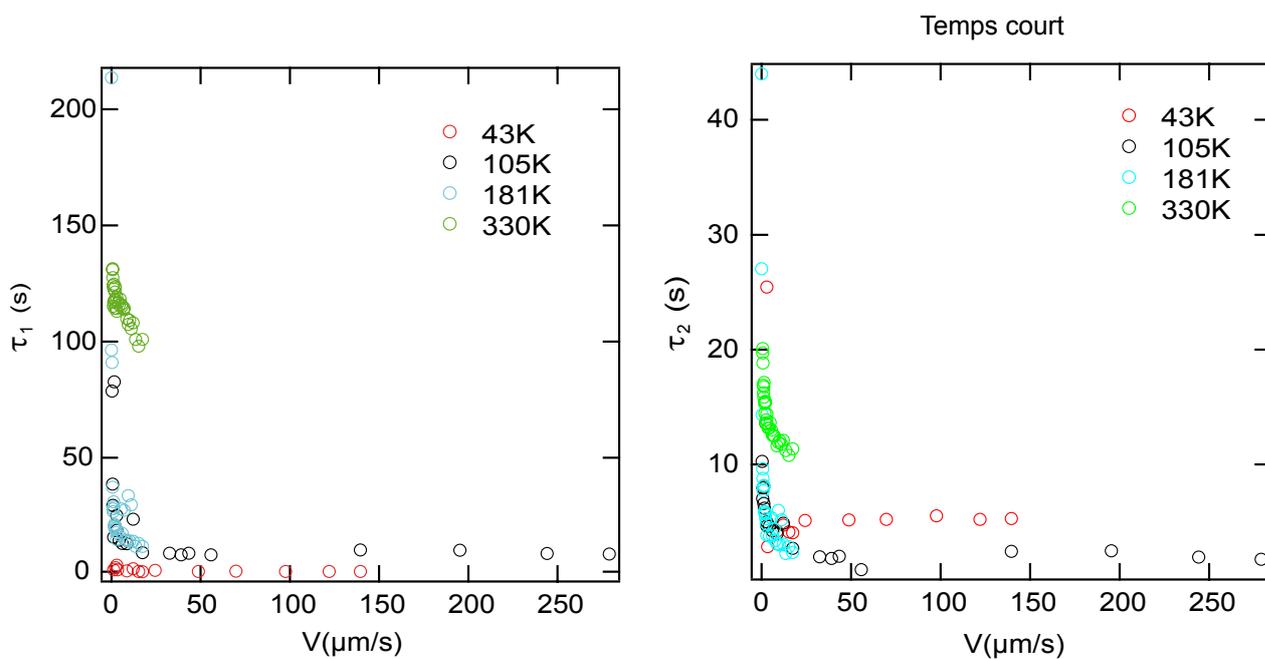


FIGURE III.1.19 – Temps de relaxation (τ_1 (gauche) et τ_2 (droite)) en fonction de la vitesse de glissement pour des couches de chaînes adsorbées pour différentes masses molaires.

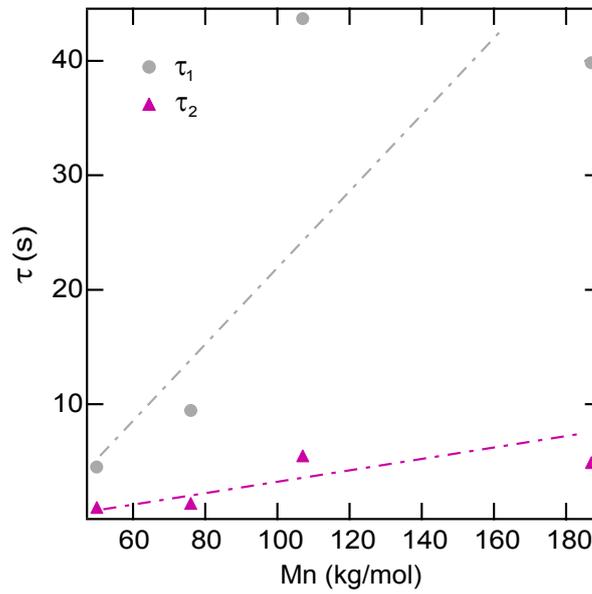


FIGURE III.1.20 – Temps de relaxation (τ_1 et τ_2) en fonction de la masse molaire des chaînes greffées. Les pointillés sont des guides pour les yeux.

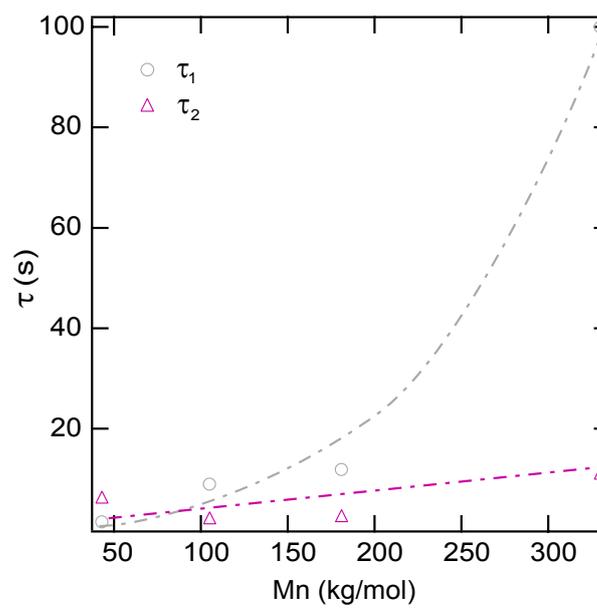


FIGURE III.1.21 – Temps de relaxation (τ_1 et τ_2) en fonction de la masse molaire des chaînes adsorbées. Les pointillés sont des guides pour les yeux.

1.5 Friction lentille élastomère en PDMS sur film élastomère en PDMS

Nous avons également étudié la friction entre une lentille élastomère en PDMS et un film élastomère en PDMS. Les lentilles sont toujours fabriquées à partir des PDMS di-vinyle terminés suivant le protocole décrit au paragraphe 2.3. Par contre, pour des raisons pratiques, les films élastomère ont été fabriqués avec du PMDS Sylgard 184. En effet, il n'est pas facile de fabriquer des films d'épaisseur homogène et contrôlée en PDMS modèle (réaction d'hydrosilylation utilisée pour les lentilles) à cause des conditions expérimentales trop strictes (moins de 5 % d'humidité relative et réaction à $T = -20^\circ$). Nous avons utilisé deux techniques pour fabriquer nos films élastomères : le dépôt d'un film de PDMS sur un *wafer* par *spin coating* et par entraînement du film sur le *wafer* avec un dispositif similaire à celui de l'expérience de Landau-Levich-Derjaguin en collaboration avec E. Martinot. Le *spin coating* consiste à déposer une goutte de mélange réactionnel (réticulant/base) dégazé sur un *wafer* de silicium et de le faire tourner à une vitesse choisie pour contrôler l'épaisseur du film. Plus la vitesse est grande et plus le film est fin. Le *wafer* est ensuite déposé sur une plaque chauffante à 150°C pendant 15 minutes pour ne pas laisser le temps au film de relaxer les contraintes de cisaillement subies par les chaînes pendant le dépôt du film. Puis, la réticulation est terminée dans une étuve à 80° pendant 1 heures. La technique de Landau - Levich consiste à déposer le film sur le *wafer* de silicium en tirant le *wafer* verticalement à très faible vitesse (de l'ordre $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) hors d'un bain de mélange réactionnel (réticulant/base) dégazé dans lequel il a préalablement été plongé. Une fois le film déposé, il est placé dans une étuve à 150°C pendant 15 minutes, puis à 80° pendant 1 heures. Les tableaux 1.9 et 1.10 regroupent les épaisseurs des films ainsi obtenus respectivement par *spin coating* et par tirage de films. Elles ont été mesurées par un réflectomètre. Les résultats obtenus en termes de contrainte de friction

Vitesse (rpm)	h (μm)
200	200
1000	100
3000	20
6000	10
1000	100
3000	22,5
6000	11,2

TABLE 1.9 – Épaisseurs des films déposés par *spin coating*.

Vitesse ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	h (μm)
3	8
6,4	18
35	46
1	5
6,4	18
35	46

TABLE 1.10 – Épaisseurs des films de Landau-Levich (E. Martinot).

en fonction de la vitesse de glissement pour les films déposés par *spin coating* sont reportés sur la figure III.1.22. Les résultats obtenus en termes de contrainte de friction en fonction de la vitesse de glissement pour les films déposés par tirage de films sont reportés sur la figure III.1.23.

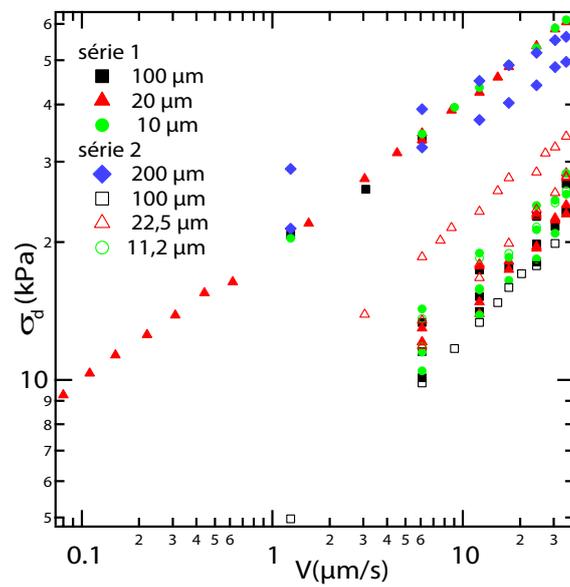


FIGURE III.1.22 – Contrainte dynamique en fonction de la vitesse de glissement pour des films de PDMS de différentes épaisseurs (déposés par *spin coating*).

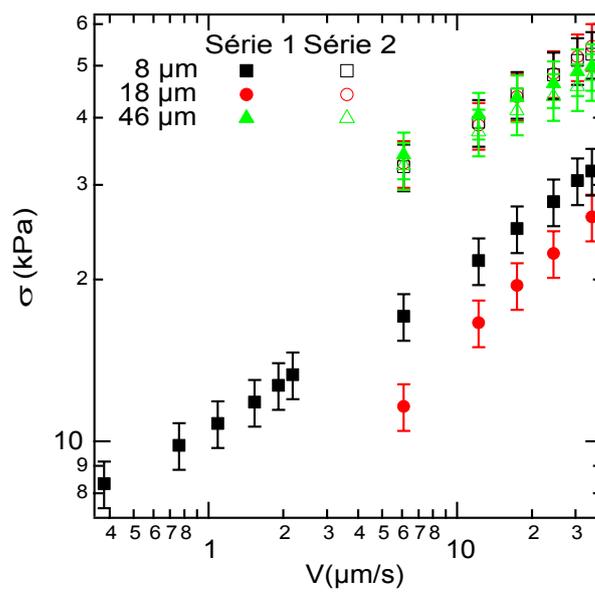


FIGURE III.1.23 – Contrainte dynamique en fonction de la vitesse de glissement pour des films de PDMS de différentes épaisseurs (films de Landau-Levich).

Bibliographie

- [1] L. VAGHARCHAKIAN, F. RESTAGNO et L. LÉGER : Capillary bridge formation and breakage : A test to characterize antiadhesive surfaces. *Journal Of Physical Chemistry B*, 113(12):3769–3775–, 2009.
- [2] P.J. FLORY : *Principles of polymer chemistry*. Cornell university press, Ithaca, 1971.
- [3] J. E. MARK : Rubber elasticity. *Journal of Chemical Education*, 58:898, 1981.
- [4] J. E. MARK et E. GUTH : *Elastomers and rubber elasticity*. A.C.S., 1982.
- [5] M. DOI : *Introduction to polymer physics*. Oxford. Clarendon Press, 1996.
- [6] M. RUBINSTEIN, A. AJDARI, L. LEIBLER, F BROCHARD-WYART et P.-G. de GENNES : Glissement d'un caoutchouc sur un solide greffée. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Série II*, 316:317–320, 1993.
- [7] L. BUREAU et L. LÉGER : Sliding friction at a rubber/brush interface. *Langmuir*, 20(11): 4523–4529, 2004.
- [8] T. VILMIN et E. RAPHAEL : Sliding friction between an elastomer network and a grafted polymer layer : The role of cooperative effects. *Europhysics Letters*, 69(6):971–977, 2005.
- [9] F.P. BOWDEN et D. TABOR : *The Friction and Lubrification of Solids*. Clarendon Press, Oxford, 1950.
- [10] J. A. GREENWOOD et J.B.P. WILLIAMSON : Contact of nominally flat surfaces. *Proc. Roy. Soc.*, A243:300–319, 1966.
- [11] K.L. JOHNSON : *Contact mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [12] J.H. DIETERICH et B.D. KILGORE : Imaging surface contacts : Power law contact distributions and contact stresses in quartz, calcite, glass and acrylic plastic. *Pageoph*, 256:219–239, 1996.
- [13] O. RONSIN et K. LABASTIE-COEYREHOURCQ : State, rate and temperature-dependent sliding friction of elastomers. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 457:1277, 2001.
- [14] S.J. DOKOS : Sliding friction under extreme pressures. *J. Appl. Mech.*, 13:148, 1946.
- [15] C. H. SCHOLTZ : *The Mechanics of Earthquakes and Faultings*. Cambridge University Press, 1990.
- [16] F. HESLOT, T. BAUMBERGER, B. PERRIN, B. CAROLI et C. CAROLI : Creep, stick-slip, and dry-friction dynamics : experiments and a heuristic model. *Phys. Rev. E*, 49(6):4973–88, 1994.
- [17] T. BAUMBERGER : Contact dynamics and friction at solid-solid interface : Material versus statistical aspects. *Solid State Comm.*, 102(2-3):175–85, 1997.
- [18] E. RABINOWICZ : *The Friction and Lubrification of Solids*. John Wiley and Sons, New-York, 1965.
- [19] H. DIETERICH : Modeling of rock friction. i. experimental results and constitutive equations. *J. Geophys. Res.*, 84:2161, 1974.

- [20] C.H. SCHOLTZ : *The Mechanism of Earthquakes and Faulting*. Cambridge university press, Cambridge, 1990.
- [21] J. H. DIETERICH et B. D. KILGORE : Direct observation of frictional contacts : New insights for state-dependent properties. *Pageoph.*, 143(1/2/3):283–302, 1994.
- [22] Y. BRECHET et Y. ESTRIN : The effect of strain rate sensitivity on dynamics friction of metals. *Scripta Metallurgica et Materiala*, 30:1449, 1994.
- [23] Y. ESTRIN et Y. BRECHET : On a model of frictional sliding. *Pageoph*, 149, 1997.
- [24] T. BAUMBERGER, P. BERTHOUD et C. CAROLI : Physical analysis of the state - and rate-dependent friction law. ii. dynamic friction. *Phys Rev B*, 60 (6):3928, 1999.
- [25] P. BERTHOUD : Propriétés tribophysiques d'une interface multicontacts. Mémoire de D.E.A., Université Paris VII, 1998.
- [26] A. RUINA : Slip instability and state variable laws. *J. Geophys. Res.*, 88(10):359–370, 1983.
- [27] P.-G. de GENNES : *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, 1979.
- [28] C. COTTIN-BIZONNE, A. STEINBERGER, B. CROSS, O. RACCURT et E. CHARLAIX : Nanohydrodynamics : the intrinsic boundary flow condition on smooth surfaces. *Langmuir*, 24:1165–1172, 2008.
- [29] C. COTTIN-BIZONNE, B. CROSS, A. STEINBERGER et E. CHARLAIX : Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces : intrinsic effects and possible artefacts. *Phys. Rev. Lett.*, 94:056102–, 2005.
- [30] T. SCHMATKO, H. HERVET et L. LÉGER : Effect of nanometric-scale roughness on slip at the wall of simple fluids. *Langmuir*, 22(16):6843–6850, 2006.
- [31] R. PIT, H. HERVET et L. LÉGER : Direct experimental evidence of slip in hexadecane : Solid interfaces. *Physical Review Letters*, 85(5):980–983, 2000.
- [32] A. W. ADAMSON : *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley, New-York, 1990.
- [33] D. Y. KWOK, T. GIETZELT, K. GRUNDKE, H. J. JACOBASCH et A. W. NEUMANN : Contact angle measurements and contact angle interpretation .1. contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and a goniometer sessile drop technique. *Langmuir*, 13(10): 2880–2894, 1997.
- [34] M. G. CABEZAS, A. BATENI, J. M. MONTANERO et A. W. NEUMANN : Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces without use of apex coordinates. *Langmuir*, 22(24):10053 –10060, 2006.
- [35] W.A. ZISMAN : Contact angle, wettability and adhesion. *Adv.Chem.Ser.*, 43:1–, 1964.
- [36] C. W. EXTRAND : A thermodynamic model for contact angle hysteresis. *Journal of Colloids and Interface Science*, 207:11–19, 1998.
- [37] L. LÉGER et J. F. JOANNY : Liquid spreading. *Reports On Progress In Physics*, 55(4):431–486, 1992.
- [38] H. TAVANA et A. W. NEUMANN : Recent progress in the determination of solid surface tensions from contact angles. *Advances In Colloid And Interface Science*, 132(1):1–32, 2007.
- [39] G. D. NADKARNI et S. GAROFF : An investigation of microscopic aspects of contact angle hysteresis : Pinning of the contact line on a single defect. *Europhysics Letters*, 20:Number 6, 1992.
- [40] J. F. JOANNY et P. G. de GENNES : A model for contact-angle hysteresis. *Journal Of Chemical Physics*, 81(1):552–562–, 1984.

- [41] R. ABLETT : An investigation of angle of contact between parafin wax and water. *Reviews of Modern Physics*, 46:244–256, 1973.
- [42] O-V. VOINOV : Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dyn*, 11:714 – 721, 1976.
- [43] P.-G. de GENNES : Wetting : statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57:827–, 1985.
- [44] R.G. COX : The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. part 1. viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 168:169–194, 1986.
- [45] T-D. BLAKE et J-M. HAYNES : Kinetic of liquid/liquid displacement. *J. Coll. Int. Sci*, 30:421–423, 1969.
- [46] F. BROCHARD-WYART et P. G. de GENNES : Dynamics of partial wetting. *Advances In Colloid And Interface Science*, 39:1–11–, 1992.
- [47] L. LANDAU et B. LEVICH : Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochimica USSR*, 17:42–54, 1942.
- [48] G. DELON : *Nature de la transition Landau-Levich*. Thèse de doctorat, Université Paris 7 - Denis Diderot, 2007.
- [49] G. DEBREGEAS et F. BROCHARD-WYART : Nucleation radius and growth of a liquid meniscus. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 190(1):134–141, 1997.
- [50] R. GOLESTANIAN et E. RAPHAEL : Relaxation of a moving contact line and the landau-levich effect. *Europhysics Letters*, 55(2):228–234, 2001.
- [51] R. GOLESTANIAN, M. MALEKI, E. REYSSAT et D. QUÉRÉ : On the landau-levich transition. *Langmuir*, 23:10116 – 10122, 2007.
- [52] J. H. SNOEIJER, B. ANDREOTTI, G. DELON et M. FERMIGIER : Relaxation of a dewetting contact line. part 1. a full-scale hydrodynamic calculation. *Journal Of Fluid Mechanics*, 579:63–83, 2007.
- [53] K. STOEV, E. RAME, T. LEONHARDT et S. GAROFF : The effects of thin films on the hydrodynamics near moving contact lines. *Physics Of Fluids*, 10(8):1793–1803, 1998.
- [54] C. ALLAIN, D. AUSSERÉ et F. RONDELEZ : A new method for contact-angle measurements of sessile drops. *Journal of Colloids and Interface Science*, 107(1):5–13, 1985.
- [55] C. ANDRIEU, D. CHATENAY et F. RONDELEZ : Mesure des angles de contact dynamiques. *CRAS*, 320(7):351–357, 1995.
- [56] L. VAGHARCHAKIAN, F. RESTAGNO et L. LÉGER : Capillary bridge formation and breakage : A test to characterize antiadhesive surfaces. *Journal Of Physical Chemistry B*, 113(12):3769–3775, 2009.
- [57] J. WOODROW, H. CHILTON et R. HAWES : Forces between slurry particles due to surface tension. *J. Nucl. Energy B*, 2:229–37, 1961.
- [58] F.M. ORR, L.E. SCRIVEN et A.P. RIVAS : Pendular rings between solids : Meniscus properties and capillary force. *J. Fluid. Mech.*, 67:723–742, 1975.
- [59] O. PITOIS : *Assemblée de Grains Lubrifiés : Élaboration D'un Modèle Expérimental et Étude de la Loi de Contact*. Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 1999.
- [60] S. CAI et B. BHUSHAN : Meniscus and viscous forces during normal separation of liquid-mediated contacts. *Nanotechnology*, 18(46):465704–465718, 2007.
- [61] B. BHUSHAN et S. CAI : Dry and wet contact modeling of multilayered rough solid surfaces. *Applied Mechanics reviews*, 61(5):050803 –0508037, 2008.
- [62] C. REDON, F. BROCHARD-WYART et F. RONDELEZ : Dynamics of dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 66(6):715–718, 1991.

- [63] G. MASSEY : *Étude expérimentale du glissement d'un polymère fondu sous cisaillement d'une interface solide*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1995.
- [64] E. DURLIAT : *Étude expérimentale du glissement d'un polymère fondu sur une surface solide décorée de polymère*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, Paris, 1997.
- [65] R. PIT, H. HERVET et L. LÉGER : Friction and slip of a simple liquid at a solid surface. *Tribology Letters*, 7(2-3):147–152, 1999.
- [66] T. SCHMATKO : *Étude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction liquides simples/solide : rôle des interactions et de la rugosité à l'échelle nanométrique*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, Paris, 2003.
- [67] J. VAZQUEZ : *étude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymère fondu solide*. Mémoire de D.E.A., Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2003.
- [68] K.B. MIGLER, H. HERVET et L. LÉGER : Slip transition of a polymer melt under shear stress. *Physical Review Letters*, 70(3):287, 1993.
- [69] P.-G. de GENNES : *Mechanical properties of polymer interfaces*. Butterworth, 1992.
- [70] A. AJDARI, F. BROCHARD-WYART, P.-G. de GENNES, L. LEIBLER, J.L. VIOVY et M. RUBINSTEIN : Slippage of an entangled polymer melt on a grafted surface. *Physica A*, 204:17, 1994.
- [71] F. BROCHARD-WYART, C. GAY et P. G. de GENNES : Slippage of polymer melts on grafted surfaces. *Macromolecules*, 29(1):377–382–, 1996.
- [72] C. GAY : *Nanorheologie et autres problèmes de polymères aux interfaces*. Thèse de doctorat, Université Paris 6, Paris, 1997.
- [73] A. CASOLI, M. BRENDLE, J. SCHULTZ, P. AUROY et G. REITER : Friction induced by grafted polymeric chains. *Langmuir*, 17(2):388–398–, 2001.
- [74] R. PIT : *Mesure locale de la vitesse à l'interface solide-liquide simple : glissement et rôle des interactions*. Thèse de doctorat, Université Paris IX, Paris, 1999.
- [75] P.-G. de GENNES : *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- [76] H. M. JAMES et E. GUTH : Theory of the increase in rigidity of rubber during cure. *J. Chem. Phys.*, 15:669–684, 1947.
- [77] W.W. GRAESSLEY : Statistical mechanics of random coil networks. *Macromolecules*, 8:186–190, 1975.
- [78] M. MOONEY : A theory of large elastic deformation. *Journal of Applied Physics*, 11(9):582–592, 1940.
- [79] P.-G. de GENNES : Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules*, 13(5):1069–1075, 1980.
- [80] S. ALEXANDER : Polymer adsorption on small spheres. a scaling approach. *J. Physique*, 38:977–981, 1977.
- [81] S. T. MILNER, T. A. WITTEN et M. E. CATES : A parabolic density profile for grafted polymers. *Europhysics Letters*, 5(5):413–418, 1988.
- [82] E.B. ZHULINA et O.V. BORISOV : Structure and stabilizing properties of grafted polymer layers in a polymer medium. *Journal of Colloids and Interface Science*, 144(2):507–520, 1991.
- [83] C. MARZOLIN, P. AUROY, M. DERUELLE, J. P. FOLKERS, L. LÉGER et A. MENELLE : Neutron reflectometry study of the segment-density profiles in end-grafted and irreversibly adsorbed layers of polymer in good solvents. *Macromolecules*, 34(25):8694–8700, 2001.

- [84] O. GUISELIN : Irreversible adsorption of a concentrated polymer solution. *Europhysics Letters*, 17:225–230, 1992.
- [85] L. LEIBLER : Emulsifying effects of block copolymers in incompatible polymer blends. *Makromol.Chem., Macromol.Symp.*, 16:1–17, 1988.
- [86] E. RAPHAEL, P. PINCUS et G. H. FREDRICKSON : Conformation of star polymers in high-molecular-weight solvents. *Macromolecules*, 26:1996–2006, 1993.
- [87] M. AUBOUY, G.H. FREDRICKSON, P. PINCUS et E. RAPHAEL : End-tethered chains in polymeric matrices (notes). *Macromolecules*, 28(8):2979–2981, 1995.
- [88] M. AUBOUY et E. RAPHAEL : Structure of an irreversibly adsorbed polymer layer immersed in a solution of mobile chains. *Macromolecules*, 27(18):5182–5186, 1994.
- [89] C. F. LAUB et J. T. KOBERSTEIN : Effect of brush polydispersity on the interphase between end-grafted brushes and polymeric matrixes. *Macromolecules*, 27 (18):5016–5023, 1994.
- [90] P. AUROY : *Polymères greffés à l'interface solide-liquide*. Thèse de doctorat, Université Paris XI, Paris, 1990.
- [91] P.-G. de GENNES : Interdigitation entre une brosse et un caoutchouc. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Paris , Serie II*, 318:165–170, 1994.
- [92] F. BROCHARD-WYART, P. G. de GENNES, H. HERVET et C. REDON : Wetting and slippage of polymer melts on semi-ideal surfaces. *Langmuir*, 10(5):1566–1572, 1994.
- [93] C. LIGOURE : Adhesion between a polymer brush and an elastomer : A self-consistent mean field model. *Macromolecules*, 29(16):5459–5468, 1996.
- [94] M. AUBOUY, L. LÉGER, Y. MARCIANO, E. RAPHAEL et Hugh R. BROWN : Adhesion between a polydisperse polymer brush and an elastomer. *Organic Coatings P-C Lacaze ed.*, pages 3–12, 1996.
- [95] T. VILMIN, C. TARDIVAT, L. LÉGER, H. BROWN et E. RAPHAEL : Interdigitation between surface-anchored polymer chains and an elastomer : Consequences for adhesion promotion. *Europhysics Letters*, 68(4):543–549–, 2004.
- [96] T. VILMIN et E. RAPHAEL : Role of surface-anchored polymer chains on the adhesion of an elastomer. *Journal Of Adhesion*, 82(5):517–526, 2006.
- [97] C. TARDIVAT : *Étude des mécanismes d'adhésion entre un élastomère et du verre. Renforcement de l'interface par une couche d'adhésif, ou par des chaînes connectrices*. Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, 1998.
- [98] M. DERUELLE : *Les polymères aux interfaces, application à l'adhésion solide-élastomère*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1995.
- [99] K.L. JOHNSON, K. KENDALL et A. D. ROBERTS : Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical and Physical Sciences*, 324:301–313, 1971.
- [100] T. VILMIN et E. RAPHAEL : Dewetting of thin viscoelastic polymer films on slippery substrates. *Europhysics Letters*, 72(5):781–787, 2005.
- [101] R. R. RAHALKAR, J. LAMB, G. HARRISON et A. J. BARLOW : Viscoelastic studies of reptational motion of linear polydimethylsiloxanes. *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 18:103–114, 1983.
- [102] K. DODGSON et J.A. SEMLYEN : Studies of cyclic and linear poly(dimethyl siloxanes) : 1. limiting viscosity number-molecular weight relationships. *Polymer*, 18:1265–1268, 1977.
- [103] M. DOI et S. F. EDWARDS : *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, 1986.

- [104] M. RUBINSTEIN et R. H. COLBY : *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2004.
- [105] P.-G. de GENNES : Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *Journal of Chemical Physics*, 55(2):149–156, 1971.
- [106] L. LÉGER, H. HERVET, P. AUROY, E. BOUCHER et G. MASSEY : *Rheology for Polymer Melt Processing*, chapitre The reptation model : tests through diffusion measurements in linear polymer melts, pages 1–16. Elsevier Science, Amsterdam, 1996.
- [107] M. F. MARMONIER et L. LÉGER : Reptation and tube renewal in entangled polymer-solutions. *Physical Review Letters*, 55(10):1078–1081, 1985.
- [108] W. W. GRAESSLEY. : The entanglement concept in polymer rheology. *Advances in polymer science*, 16:1–179, 1974.
- [109] K. P. O'CONNOR et T. C. B. MCLEISH : Molecular velcro-dynamics of constrained chain into an elastomer network. *Macromolecules*, 26(26):7322–7325, 1993.
- [110] F BROCHARD-WYART, A. AJDARI, Ludwik LEIBLER, Michael RUBINSTEIN et J.L. VIOVY : Dynamics of stars and linear chains dissolved in a polymer melt. *Macromolecules*, 27(3):803–808, 1994.
- [111] M. DERUELLE, M. TIRRELL, Y. MARCIANO, H. HERVET et L. LÉGER : Adhesion energy between polymer networks and solid-surfaces modified by polymer attachment. *Faraday Discussions*, 98:55–65, 1994.
- [112] K.E. EVANS : A scaling analysis of the fracture mechanisms in glassy polymers. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, 25:353–368–, 1987.
- [113] E. RAPHAEL et P. G. de GENNES : Rubber rubber adhesion with connector molecules. *Journal Of Physical Chemistry*, 96(10):4002–4007, 1992.
- [114] D.B. XU, C.Y. HUI, E. J. KRAMER et C. CRETON : A micromechanical model of crack growth along polymer interfaces. *Mechanics of Materials*, 11:257–268, 1991.
- [115] L. LÉGER, E. RAPHAEL et H. HERVET : Surface-anchored polymer chains : Their role in adhesion and friction. *Polymers In Confined Environments*, 138:185–225–, 1999.
- [116] F BROCHARD-WYART, C. GAY et P.-G. DE GENNES : Slippage of polymer melts on grafted surfaces. *Macromolecules*, 29(1):377–382, 1996.
- [117] A. AJDARI, F BROCHARD-WYART, C. GAY, P.-G. DE GENNES et J.L. VIOVY : Drag on a tethered chain moving in a polymer melt. *Journal de Physique II*, 5:491–495–, 1995.
- [118] C. GAY : Grafted surface sheared by short polymers and the total entanglement threshold. *Journal De Physique Ii*, 6(3):335–353, 1996.
- [119] P. E. ROUSE : A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *J. Chem. Phys.*, 21:1272, 1953.
- [120] P.-G. de GENNES : Écoulements viscométriques de polymères enchevêtrés. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris , Série B*, 288:219–220, 1979.
- [121] L. LÉGER, H. HERVET, Y. MARCIANO, M. DERUELLE et G. MASSEY : Role of surface-anchored polymer-chains in adhesion and slippage. *Israel Journal Of Chemistry*, 35(1):65–74, 1995.
- [122] E. DURLIAT, H HERVET et L LÉGER : Influence of grafting density on wall slip of a polymer melt on a polymer brush. *Europhysics Letters*, 38(5):383–388, 1997.
- [123] L. LÉGER, H. HERVET, G. MASSEY et E. DURLIAT : Wall slip in polymer melts. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 9(37):7719–7740–, 1997.

- [124] A. AJDARI, F. BROCHARD-WYART, P. G. de GENNES, L. LEIBLER, J. L. VIOVY et M. RUBINSTEIN : Slippage of an entangled polymer melt on a grafted surface. *Physica A*, 204(1-4):17–39, 1994.
- [125] H. R. BROWN : Chain pullout and mobility effects in friction and lubrication. *Science*, 263(5152):1411–1413, 1994.
- [126] P. SILBERZAN : *Étalement de polymères liquides : Une Étude expérimentale sur surfaces solides de haute énergie et sur surfaces chimiquement modifiées*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Paris, 1990.
- [127] P. SILBERZAN et L. LÉGER : Spreading of high-molecular-weight polymer melts on high-energy surfaces. *Macromolecules*, 25(4):1267–1271, 1992.
- [128] S. O. HAMMOUCH, G.J. BEINERT, J.G. ZILLIOX et J.E. HERZ : Synthesis and characterization of monofunctional polydimethylsiloxanes with a narrow molecular weight distribution. *Polymer*, 36(2):421–426, 1995.
- [129] J. P. FOLKERS, M. DERUELLE, E. DURLIAT, H. HERVET et L. LÉGER : Pdms grafting. 2000.
- [130] G. CHAMPETIER et L. MONNERIE : *Introduction à la chimie macromoléculaire*. Hermann, Paris, 1969.
- [131] J.R. VIG : cleaning of surface with uv+oxygen (ozone). *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3(3):1027, 1985.
- [132] R.M.A. AZZAM et N.M. BASHARA : *Ellipsometry and Polarized Light*. Elsevier, 1987.
- [133] N. AMOUROUX : *Étude des mécanismes de modulation de l'adhérence entre un élastomère silicone et un adhésif acrylique*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Paris, 1998.
- [134] M. K. CHAUDHURY et G. M. WHITESIDES : Direct measurement of interfacial interactions between semispherical lenses and flat sheets of poly(dimethylsiloxane) and their chemical derivatives. *Langmuir*, 7(5):1013–1025, 1991.
- [135] L. LANDAU et E. LIFCHITZ : *Elasticite*. Mir, Moscou, 1982.
- [136] M. LAMBLET : Modulation d'adhésion aux interfaces polydiméthylsiloxane-adhésif acrylique. Mémoire de D.E.A., Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2005.
- [137] T. VILMIN : Quelques propriétés des polymères en couches minces. Mémoire de D.E.A., Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2006.
- [138] C.L. LEE, Polmantier K.E. et E.G. E KING : Flow behaviour of narrow-distribution polydimethylsiloxane. *Journal of polymer science*, 18:1909–1916, 1970.
- [139] S. YAMADA : Layering transitions and tribology of molecularly thin films of poly(dimethylsiloxane). *Langmuir*, 19(18):7399–7405, 2003.
- [140] O. Ronsin. T. BAUMBERGER, C. Caroli : Self-healing slip pulses and the friction of gelatin gels. *Eur. Phys. J. E*, 11:85–93, 2003.
- [141] D. AXELROD, E. KOPPEL, J. SCHLESSINGER, E. ELSON et W. W. WEBB : Mobility measurement by analysis of fluorescence photobleaching recovery kinetics. *Biophysical Journal*, 16:1055–1069, 1976.
- [142] J. DAVOUST, J. DEVAUX et L. LÉGER. : Fringe pattern photobleaching, a new method for the measurement of transport coefficients of biological macromolucules. *The EMBO Journal*, 1(10):1233–1238, 1982.
- [143] L. BUREAU : Probing the surface properties of a polymer glass with macroscopic friction. *International Conference On Science Of Friction*, 89:12010–12010, 2007.

-
- [144] C. MARZOLIN : *Structure et pénétrabilité de couches de polymère ancrées sur une surface.*
Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Paris, 1995.

Résumé . En dépit de leur importance pratique considérable, et bien que de nombreuses expériences établissent une corrélation certaine entre les hétérogénéités d'interaction de surface (rugosité ou inhomogénéités chimiques) et les propriétés de friction des surfaces, le rôle de ces interactions sur la friction n'est encore pas bien décrit par les modèles et les expériences existants. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'identification des mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymères souples. Dans ce contexte, nous avons réalisé deux études complémentaires.

La première partie du travail concerne le mouvement d'une ligne triple solide-liquide-vapeur qui se déplace sur une surface solide sous l'effet de différentes forces (gravité, forces capillaires et tensions interfaciales), et en particulier le lien entre le piégeage et le dépiégeage de la ligne triple et l'hystérèse de l'angle de contact. Cette méthode permet de mesurer des angles de contact d'avancée et de reculée avec une précision sans précédent ($0,1^\circ$) et s'avère être particulièrement sensible aux mécanismes qui tendent à ancrer la ligne triple. Ceci en fait un outil de choix pour étudier la friction liquide/solide.

Dans la seconde partie du travail, nous avons cherché à comprendre comment des chaînes de polymère flexibles, fortement ancrées sur une surface solide, dans le régime des fortes densités de greffage affectent la friction entre une telle surface et un élastomère réticulé constitué du même polymère. Nous avons montré que le comportement en friction de cette couche confinée suit exactement le comportement rhéofluidifiant observé pour des couches de fondu de masses molaires équivalentes mais avec un temps de relaxation beaucoup plus long que celui des chaînes en fondu, la reptation n'étant pas permise pour les chaînes ancrées. Enfin, en comparant les résultats obtenus pour des couches greffées chimiquement à une extrémité et des couches fortement adsorbées, ayant par ailleurs les mêmes caractéristiques moléculaires (masse molaire des chaînes et épaisseur de la couche ancrée), nous avons mis en évidence que la friction est remarquablement sensible à l'organisation moléculaire au sein de la couche ancrée.

Mots clés : friction, mouillage, hystérèse, angles de contact, interface, polymère, élastomère, enchevêtrements, greffage, adsorption.

Abstract . Different experiments show a correlation between interaction heterogeneities (roughness or chemical inhomogeneities) and friction properties of surfaces but the exact role of these interactions is still not clearly established. In this thesis, we try to identify molecular mechanism of friction at soft polymer interfaces. In this context, we have performed two complementary studies.

The first one concerns the movement of a triple line solid-liquid-gas which moves on a solid substrate and more particularly the link between trapping and entrapping of the triple line and contact angle hysteresis. This method allows measurement of dynamic contact angles with a very good precision ($0,1^\circ$), and is particularly sensitive to mechanisms which tend to anchor a triple line. This technique is then a very efficient tool to study solid/liquid friction.

In the second part of this thesis, we try to understand how flexible polymer chains strongly anchored on a solid substrate affect friction at the interface between such surface and crosslinked elastomer made of the same polymer. We show that the friction is dominated by the shear thinning of the grafted layer confined between the elastomer and the substrate, and responding to the shear solicitation like a melt, with very long relaxation times. We also show that the friction stress appears highly sensitive to the molecular organization inside the surface anchored polymer layer, comparing end grafted and strongly adsorbed layers having otherwise the same molecular characteristics (molecular weight of the chains, and thickness of the surface anchored layer).

Keywords : friction, wetting, hysteresis, contact angle, interface, polymer, elastomer, entanglements, grafting, adsorption.