



HAL
open science

Étude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymère fondu - solide

Josselin Vazquez

► **To cite this version:**

Josselin Vazquez. Étude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymère fondu - solide. Polymères. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT : 2003PA066331 . tel-00678448v1

HAL Id: tel-00678448

<https://theses.hal.science/tel-00678448v1>

Submitted on 12 Mar 2012 (v1), last revised 15 Dec 2015 (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 6

Spécialité :
**Constituants Élémentaires
et Systèmes Complexes**

par

Josselin VAZQUEZ

Sujet :

**ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES MÉCANISMES
MOLÉCULAIRES DE LA FRICTION AUX INTERFACES
POLYMÈRE FONDU - SOLIDE**

Soutenue le 17 décembre 2003 devant le jury composé de :

| | | |
|------|--------------------------|---------------------|
| Mmes | Françoise BROCHARD-WYART | |
| | Liliane LÉGER | Directrice de Thèse |
| MM. | Pierre-Gilles DE GENNES | |
| | Jean-Michel FAVROT | |
| | Jean-Pierre MONTFORT | Rapporteur |
| | Günter REITER | Rapporteur |

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1. Cadre théorique | 5 |
| 1.1. Quelques définitions | 5 |
| 1.2. Propriétés des fondus | 5 |
| 1.2.1. Généralités | 5 |
| 1.2.2. Rhéologie..... | 8 |
| 1.2.3. Autres mécanismes de relaxation d'une chaîne | 11 |
| 1.3. Polymère fondu en contact avec une surface | 12 |
| 1.3.1. Ancrage de chaînes de polymère sur une surface solide | 12 |
| 1.3.2. Interaction statique fondu - brosse | 14 |
| 1.4. Glissement d'un fondu sur une surface | 15 |
| 1.4.1. Généralités sur le glissement des fondus | 15 |
| 1.4.2. Modèles Brochard <i>et al.</i> 92 et 96..... | 17 |
| 1.4.3. Modèle Ajdari et al. 1994 | 19 |
| 1.4.4. Autres modélisations | 23 |
| 2. Techniques expérimentales | 27 |
| 2.1. Problématique | 27 |
| 2.2. Techniques de mesures des vitesses | 28 |
| 2.2.1. Vélocimétrie laser par photolyse volumique | 28 |
| 2.2.2. Vélocimétrie laser en champ proche (VLCP) | 34 |
| 2.3. Cellule de mesure | 36 |
| 2.3.1. Introduction | 36 |
| 2.3.2. Cellule porte-échantillon..... | 36 |
| 2.3.3. Système d'appui de la plaque supérieure sur le prisme..... | 38 |
| 2.3.4. Évaluation du frottement lié aux cales | 41 |
| 3. Matériaux, surfaces et brosses | 49 |
| 3.1. Matériaux | 49 |
| 3.1.1. SBR..... | 49 |
| 3.1.2. La sonde fluorescente | 53 |
| 3.1.3. PDMS | 54 |
| 3.2. Les surfaces | 54 |
| 3.2.1. Techniques de caractérisation..... | 54 |
| 3.2.2. Nettoyage des surfaces | 58 |
| 3.2.3. Choix des surfaces et caractérisation..... | 59 |
| 3.3. Confection des couches | 62 |
| 3.3.1. Présentation | 62 |
| 3.3.2. Adsorption de SBR SiOH terminé ou non | 63 |
| 3.3.3. Greffage SBR chloro terminé | 64 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 3.3.4. | Copolymères diblocs SBR-PDMS | 70 |
| 3.3.5. | Adsorption de PDMS | 73 |
| 3.4. | Préparation des échantillons | 74 |
| 3.5. | Échantillons testés en friction..... | 74 |
| 4. | Résultats..... | 79 |
| 4.1. | Introduction | 79 |
| 4.2. | Forme générale des courbes contrainte déformation..... | 79 |
| 4.3. | SBR sur couches adsorbées de SBR..... | 81 |
| 4.3.1. | Effet de M_w des chaînes adsorbées | 81 |
| 4.3.2. | Effet de M_w du fondu..... | 83 |
| 4.4. | SBR sur couches adsorbées de PDMS..... | 84 |
| 4.4.1. | Introduction | 84 |
| 4.4.2. | Effet terminaison des chaînes de volume | 86 |
| 4.4.3. | Effet de M_w du fondu sur la transition de glissement | 87 |
| 4.4.4. | Effet de l'épaisseur de la couche de PDMS | 88 |
| 4.4.5. | Résumé des résultats sur couches de PDMS | 90 |
| 4.5. | SBR sur couches greffées de SBR courts..... | 91 |
| 4.6. | SBR sur couches de copolymères SBR-PDMS..... | 92 |
| 4.6.1. | Copolymères seuls | 92 |
| 4.6.2. | SBR sur brosses copolymères SBR-PDMS / PDMS..... | 95 |
| 4.7. | Résumé..... | 98 |
| 5. | Discussion..... | 102 |
| 5.1. | Forme des courbes contrainte – déformation..... | 102 |
| 5.2. | Transitions de glissement | 105 |
| 5.3. | Perspectives..... | 110 |
| | Conclusion..... | 114 |
| | Bibliographie..... | 118 |
| | Annexe | 124 |
| I. | Fluorescence et photolyse | 126 |
| II. | Ondes évanescentes | 128 |
| III. | Données expérimentales $b(V_g)$ et $V_g(\dot{\gamma})$..... | 130 |

INTRODUCTION

Introduction

Les polymères constituent une classe de matériaux que nous utilisons abondamment au quotidien : plastiques (voitures, coques d'ordinateurs), caoutchoucs, pneumatiques, peintures, vêtements synthétiques (polyesters, nylon, goretex), épaississants crèmes cosmétiques, revêtements anti-adhérents (téflon), protections (kevlar), colles et adhésifs... Souvent ces polymères sont chargés en particules minérales et l'étude de l'interface polymère-solide ou polymère-polymère constitue un enjeu majeur pour l'optimisation de leurs propriétés, en particulier mécaniques.

Nous nous intéressons plus particulièrement à la friction de polymères fondus (i.e. sans solvant) viscoélastiques (élastiques si sollicités mécaniquement rapidement, liquides aux temps longs) et à leur glissement sur des surfaces portant des chaînes du même polymère. Cette situation est rencontrée en pratique dans les procédés de mise en forme par extrusion, où le glissement à la paroi peut entraîner des instabilités en sortie. D'autre part la compréhension de la façon dont les contraintes sont transmises à l'interface permettra d'optimiser les traitements de surface. Par exemple dans les mélangeurs de polymères très visqueux on souhaite limiter le glissement sur les parois afin de mélanger efficacement. Ou bien lorsqu'un pneumatique travaille en se déformant, son comportement peut dépendre de comment les contraintes sont transmises à l'interface charge-polymère, la charge étant de fines particules de noir de carbone ou de silice.

En 1931, Mooney [1] s'intéresse au glissement des polymères. Il montre, en étudiant des écoulements de polymère dans des capillaires de différents diamètres, qu'au-delà d'une certaine contrainte seuil apparaît une vitesse de glissement non nulle. Par la suite, d'autres auteurs ont estimé indirectement les vitesses de glissement à partir de mesures de pertes de charge en fonction du débit dans des filières.

Au début des années 90, Migler *et al.* présentent les premières mesures directes de vitesses de glissement à la paroi [2], en fonction du taux de cisaillement, pour un polymère fluide cisailé. Dans des écoulements Couette-Plan de polydiméthylsiloxane (silicone) sur une surface de silice partiellement traitée à l'octadécyltrichlorosilane, Migler *et al.* ont observé en fonction du taux de cisaillement une transition entre un régime de glissement faible et un régime de glissement fort. Cette transition de glissement se produit pour une valeur critique du taux de cisaillement et a été expliquée par un modèle microscopique par Brochard et de Gennes [3] comme dû au désenchevêtrement progressif de chaînes ancrées à la surface et des chaînes de volume. A faibles taux de cisaillement, les chaînes de surfaces sont enchevêtrées avec celles du volume et le glissement est faible parce que les enchevêtrements contribuent fortement à la force de friction. À fort taux de cisaillement les chaînes de surfaces sont désenchevêtrées, et ne permettent plus de freiner le glissement qui correspond à une friction faible monomère - monomère. Les prédictions du modèle ont été vérifiées par Massey *et al.* [4-6] en ce qui concerne la dépendance des masses moléculaires du fondu

pour des chaînes adsorbées sur la surface à densité surfacique suffisamment faible pour que les chaînes de surface contribuent à la friction indépendamment les unes des autres.

Durliat [7] a ensuite développé des techniques de synthèse de surfaces portant des chaînes greffées en extrémité, avec des densités surfaciques contrôlées et des longueurs variables. Il a étudié de façon systématique la friction de fondu de PDMS de différentes masses sur ces couches, en mesurant simultanément vitesse locale et contraintes transmises à la surface. Le très bon accord avec les prédictions du modèle Brochard-de Gennes et de son extension par Gay *et al.* [8] en ce qui concerne les dépendances avec les paramètres moléculaires (masse du fondu, masse et densité des chaînes en surface), démontre le rôle clé que jouent les enchevêtrements dans l'interaction fondu-surface.

Pour tester la généralité de ces résultats, un autre polymère, le SBR (Styrene Butadiene Rubber) a été étudié [9] par Charitat, puis Koutsos, sur des couches ancrées de SBR obtenues par adsorption. Une particularité du SBR par rapport au PDMS est que la masse molaire entre enchevêtrements est plus petite et la friction monomère - monomère plus grande, si bien que les temps de reptation dans le SBR sont nettement plus longs que dans le PDMS, à masse molaire équivalente. On peut alors, dans la fenêtre des taux de cisaillement accessibles à l'expérience traverser les valeurs $\dot{\gamma}t_{rep}=1$.

Notre travail a visé de poursuivre les travaux préliminaires de Charitat-Koutsos, et d'étudier la friction de ce même SBR dans une géométrie Couette-Plan, sur des surfaces portant des chaînes de SBR ancrées par une extrémité, de taille et densité surfacique contrôlées. Pour comparaison nous avons aussi étudié la friction du SBR sur des couches de PDMS pour lequel on attend un glissement équivalent à celui d'une surface idéale en raison de l'absence d'enchevêtrement entre le SBR et le PDMS. La confection des brosses contrôlées de SBR s'est révélée beaucoup plus difficile que prévu, et l'éventail des couches utilisables en friction n'est pas large, mais les tendances observées permettent des comparaisons qualitatives avec les modèles récents de friction chaînes ancrées/volume de Ajdari *et al.*

Nous avons caractérisé les écoulements par les mesures de vitesses et de taux de cisaillement par les techniques de vélocimétrie laser par photolyse mises au point au laboratoire par Migler, Massey, Hervet et Léger [2, 10], et mesuré les contraintes par le système mis au point par Durliat. Nous avons modifié le montage mécanique, afin de l'adapter au SBR pour lesquels les contraintes mesurées sont grandes, et la technique de vélocimétrie laser par photolyse en raison du caractère viscoélastique du SBR.

Ce mémoire est divisé en cinq parties. Nous présentons d'abord les propriétés des polymères, en volume et en surface, et quelques modèles microscopiques prédisant ces transitions en glissement. Dans le second chapitre nous décrivons les principes et la mise en oeuvre des techniques de mesures, présentons le montage expérimental et enfin discutons du problème de la friction des cales maintenant l'entrefer de notre cellule Couette-plan. Le chapitre trois présente la physico-chimie des polymères et des matériaux utilisés, et les voies explorées afin d'obtenir des brosses contrôlées. Dans la quatrième partie, nous exposons les résultats que nous avons obtenus, et nous les discutons en cinquième partie en les confrontant aux modèles microscopiques.

CHAPITRE 1
CADRE THÉORIQUE

1. Cadre théorique

1.1. Quelques définitions

Un polymère est constitué de l'assemblage, par liaison covalente, d'un grand nombre de motifs chimiques formant ainsi une macromolécule. Sa structure peut être linéaire, branchée ou réticulée.

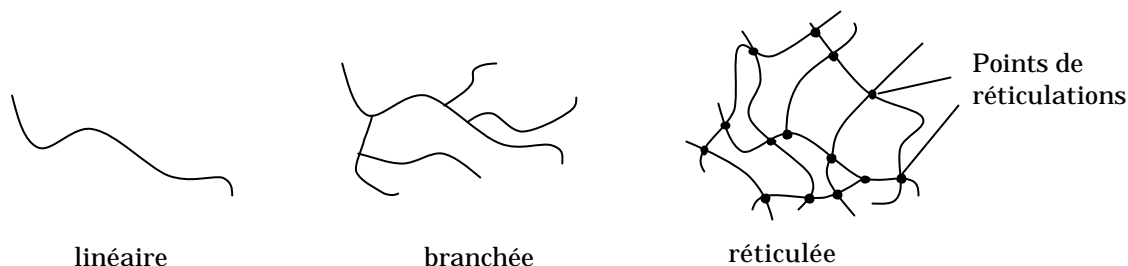


Figure 1.1. Différentes structures de polymères.

Les motifs répétés, aussi appelés monomères, peuvent être identiques (par exemple le polystyrène, le polyéthylène) ou bien multiples (ADN, SBR).

Dans un échantillon réel, les chaînes polymères (naturelles ou synthétiques) présentent généralement une distribution en taille. Pour la caractériser, on définit plusieurs grandeurs. Soit n_i le nombre de chaînes de masse M_i . La masse molaire M_i d'une chaîne constituée d'un même motif s'écrit $M_i = N_i \cdot m$ où N_i est l'indice de polymérisation, c'est-à-dire le nombre de monomères de la chaîne considérée, et m la masse molaire du monomère. La masse molaire moyenne en nombre M_n est définie comme la moyenne des masses molaires M_i des chaînes, pondérée par le pourcentage en nombre des chaînes, soit $M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$. La masse molaire moyenne en poids M_w est la moyenne des masses molaires M_i des chaînes, pondérée par le pourcentage en masse des chaînes, soit $M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$. Le rapport M_w/M_n , appelé indice de polymolécularité I_p , est une indication de la largeur de la distribution de la masse moléculaire. Ces grandeurs sont accessibles en CPG (Chromatographie par Perméation de Gel).

La nature chimique, la structure et le nombre de monomères ont des rôles clés dans les propriétés du polymère.

1.2. Propriétés des fondus

1.2.1. Généralités

À l'état liquide fondu, c'est-à-dire en l'absence de solvant, les chaînes possèdent une statistique gaussienne [11,12]. La distance quadratique moyenne bout à bout d'une chaîne de N monomères est alors $\langle R_N^2 \rangle = Na^2$ où a est la longueur de l'unité statistique, égale à la longueur du monomère dans le cas d'une chaîne infiniment flexible (chaîne idéale). Pour une chaîne réelle, les contraintes liées aux angles des liaisons covalentes du squelette de la chaîne introduisent une rigidité, qui affecte la relation précédente en

introduisant un facteur¹ C_∞ tel que $\langle R_N^2 \rangle = C_\infty N a^2$. Nous raisonnons dans la suite avec une chaîne idéale.

De nombreuses propriétés du système obéissent à des lois bien définies en fonction de N . C'est le cas par exemple de la viscosité. Les mesures de viscosité en fonction de M_w pour un grand nombre de polymères à l'état fondu sont reportées sur la Figure 1.2.

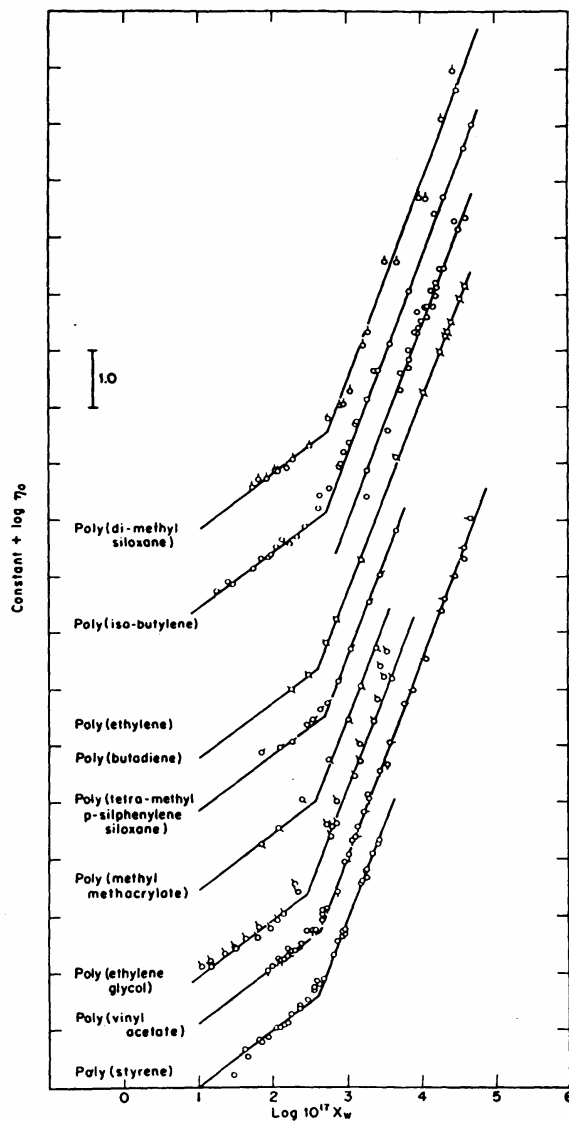


Figure 1.2. Viscosité en fonction de la masse des chaînes (X_w est un paramètre proportionnel à M_w) pour différents polymères (d'après [13]). Les courbes sont décalées verticalement pour ne pas se superposer.

Une taille caractéristique N_c apparaît pour l'indice de polymérisation, dépendant de la nature chimique du polymère, séparant deux régimes de viscosité : pour $N < N_c$, la viscosité varie comme N , tandis que pour $N > N_c$ la dépendance va en $N^{3.4}$. Pour les très grandes valeurs de N , la viscosité varie en N^3 . Ce changement de comportement vers N_c est lié au fait que lorsque les chaînes sont longues, à l'état fondu, elles s'interpénètrent et se comportent mutuellement comme des obstacles au mouvement. En effet, les chaînes ne peuvent se traverser et chacune constitue un ensemble de contraintes topologiques

¹ Ce terme dépend en réalité de N , et tend vers C_∞ pour les longues chaîne.

pour ses voisines, appelées enchevêtrements. Un enchevêtrement peut être défait par coulissement des chaînes obstacles, comme cela est schématisé sur la Figure 1.3 pour un enchevêtrement binaire, c'est-à-dire constitué de deux chaînes seulement. Ces obstacles sont espacés en moyenne tous les N_e monomères [14].

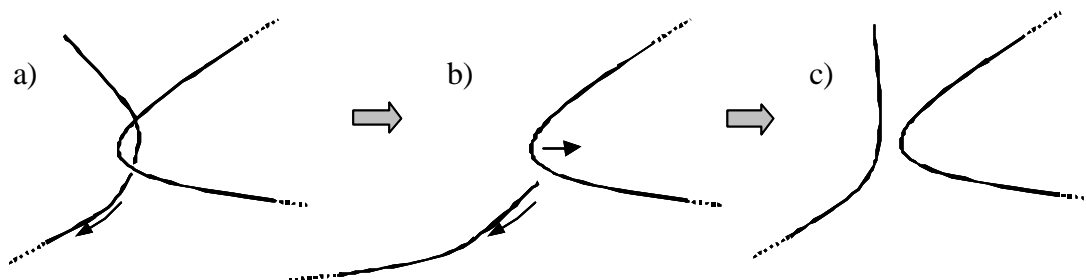


Figure 1.3. Suppression d'un enchevêtrement binaire, i.e. formé par deux chaînes seulement : a) les chaînes ne peuvent se traverser, b) une des chaînes coulisse, permettant à l'autre d'avancer, c) l'enchevêtrement est défait.

La dynamique des chaînes d'un fondu dépend donc de la présence ou non d'enchevêtrements, donc de la valeur de l'indice de polymérisation N par rapport à N_e . Pour un fondu de chaînes non enchevêtrées ($N < N_e$), une chaîne subit des interactions de friction simple avec les chaînes qui l'entourent et la viscosité est à peu près proportionnelle à N . Le modèle de Rouse [15] décompose la chaîne en billes reliées par des ressorts et permet de trouver les modes propres des mouvements de ces segments dont le temps de relaxation le plus long, qui correspond au mode de longueur d'onde la taille de la chaîne, s'écrit :

$$\tau_R = \frac{\mathbf{h}_1 a^3 N^2}{3\pi^2 kT} \sim N^2 \quad (1)$$

où \mathbf{h}_1 est la viscosité d'un liquide de monomères, k la constante de Boltzmann et T la température.

Lorsque $N > N_e$, la chaîne est confinée dans un « tube » du fait de la présence des enchevêtrements (Figure 1.4). Ce tube a un diamètre moyen $D_e \cong aN_e^{1/2}$ et une longueur moyenne $\bar{L} \cong D_e N/N_e$.

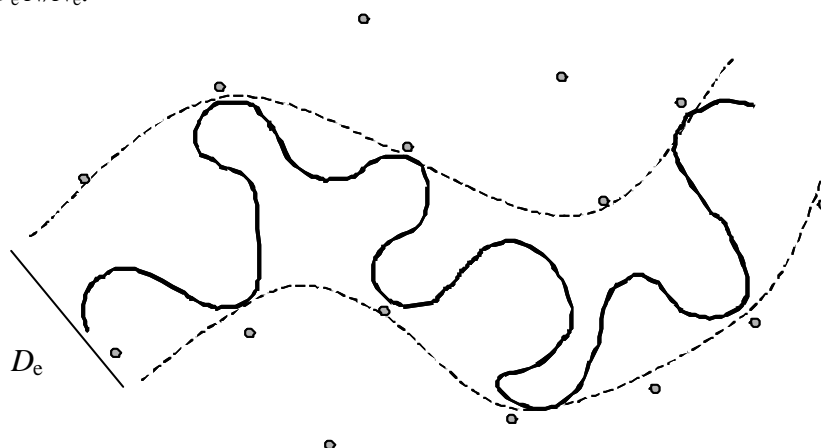


Figure 1.4. Chaîne dans son "tube" délimité par les enchevêtrements symbolisés par \circ .

Aux temps courts, un monomère de la chaîne ne sent pas les obstacles et sa dynamique correspond à un simple mouvement diffusif. Aux temps plus longs les

enchevêtrements limitent les mouvements des monomères normalement à l'axe local du tube. La diffusion reste libre le long de l'axe curvilinéaire du tube. Les explorations des extrémités de la chaîne hors du tube font perdre progressivement la mémoire de la forme du tube initial. Dans le cas d'une chaîne se mouvant dans un réseau d'obstacles fixes, de Gennes [16] montre que ce tube est entièrement renouvelé au bout d'un temps t_{rep} , le temps de reptation, qui vaut :

$$t_{\text{rep}} = h_N \frac{N_e \cdot a^3}{kT} \quad (2)$$

où h_N est la viscosité du fondu :

$$h_N = h_1 \frac{N^3}{N_e^2} \quad (3)$$

1.2.2. Rhéologie

Lorsqu'un polymère enchevêtré est sollicité mécaniquement, sa réponse varie au cours du temps. Aux temps courts $t < t_{\text{rep}}$, les enchevêtrements se comportent comme des points de réticulation (\sim obstacles figés), car les chaînes mettent t_{rep} pour libérer un enchevêtrement. Les enchevêtrements peuvent alors transmettre les contraintes : le polymère se comporte comme un solide élastique mou. Aux temps longs $t > t_{\text{rep}}$, les chaînes ont le temps de contourner les obstacles : le polymère se comporte comme un fluide. Cette différence de comportement aux temps courts et longs caractérise les matériaux dits viscoélastiques.

La déformation g d'un motif par un cisaillement, dans la géométrie Couette-Plan représentée en Figure 1.5, est définie par $g = l/h$ où h est l'épaisseur et l la différence de distance parcourue entre le bas et le haut du motif. De façon plus générale on peut écrire $g = dx/dz$.

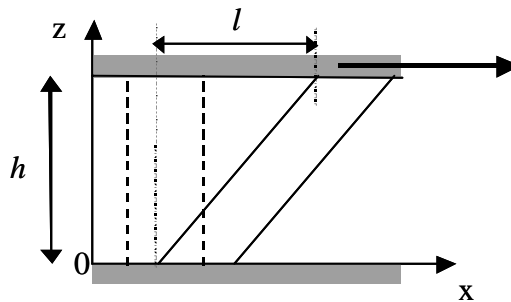


Figure 1.5. Cisaillement simple d'un motif entre une surface inférieure immobile et une surface supérieure mobile. La déformation vaut $\gamma = l/h$.

Le taux de cisaillement est $d\mathbf{g}/dt = \mathbf{g} = dV/dz$. Pour un matériau homogène et en l'absence de gradient de pression dP/dx , ce qui est le cas pour un cisaillement simple (en négligeant les effets de bords), les équations de Navier-Stokes en hydrodynamique des fluides simples montrent que \mathbf{g} est constant et indépendant de z . Ce résultat est aussi valable pour les fondus de polymère, à temps longs.

Si à l'instant $t=0$ une déformation g faible est instantanément appliquée à un fondu, la contrainte $\mathbf{s}(t)$, c'est-à-dire la force transmise à la paroi par unité de surface, peut s'écrire $\mathbf{s}(t) = g \cdot G(t)$ où $G(t)$ est le module de relaxation de cisaillement, représenté sur la Figure 1.6.

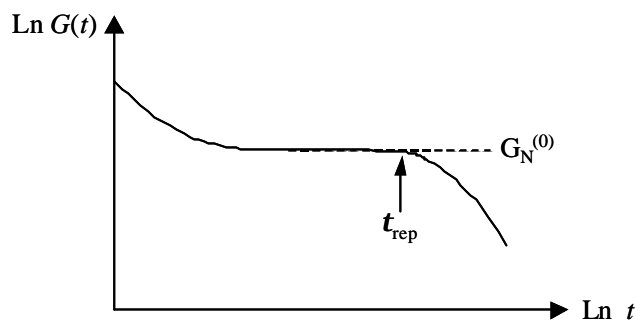


Figure 1.6. Module de relaxation de cisaillement.

Sur une large plage de temps inférieurs à t_{rep} , la réponse du matériau est similaire à celle d'un élastique et le module $G_N(0)$, dit module au plateau, vaut $G_N(0) \approx kT/(N\alpha^3)$ [17] : la mesure de $G_N(0)$ permet d'estimer² N_c .

Cette dépendance en temps entraîne que la réponse d'un polymère à une déformation va dépendre de l'histoire de cette déformation. Pour des taux de cisaillement \dot{g} faibles (régime linéaire), la contrainte à l'instant t peut écrire :

$$s(t) = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') \dot{g}(t') \quad (4)$$

Pour des écoulements en grande déformation de polymères enchevêtrés, on observe que la viscosité apparente en régime permanent, définie par s/\dot{g} , est constante à faibles taux de cisaillement puis diminue à partir d'un certain taux de cisaillement \dot{g}_c , de l'ordre de l'inverse du temps de reptation, en suivant une loi de puissance $h \propto (\dot{g})^{-a}$ où $a \approx 0,85$ [18] (Figure 1.7) : ce phénomène est la rhéofluidification.

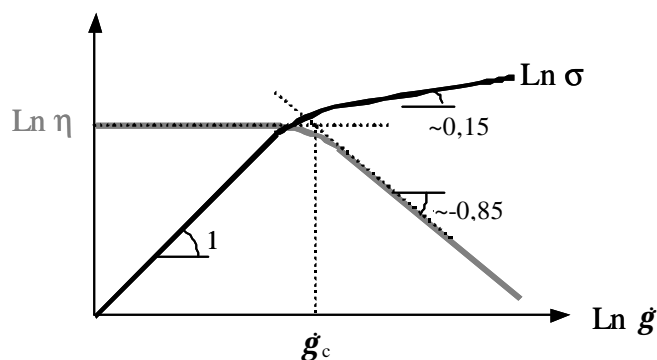


Figure 1.7. Contrainte $s(\dot{g})$ et viscosité apparente $h(\dot{g})=s(\dot{g})/\dot{g}$ d'un polymère enchevêtré. La viscosité apparente diminue au-delà de \dot{g}_c .

Les propriétés viscoélastiques linéaires des polymères sont souvent caractérisées à travers des mesures dynamiques : le polymère est soumis à une déformation sinusoïdale $e=e_0 \cos(\omega t)$ à la pulsation ω , et la contrainte est mesurée $s=s_0 \cos(\omega t + d)$, où d est le déphasage, dépendant de ω . Cette contrainte présente donc une composante en phase et une autre en quadrature de phase avec l'excitation. On définit alors deux modules dynamiques $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$, respectivement les modules de conservation et de perte, par

² Il faut noter que les masses moyennes entre enchevêtrements donnée par les changements sur la viscosité, M_c (Figure 1.2), et par le module au plateau, $M_e=N_e \cdot m$ (m : masse d'un monomère), ne sont pas identiques et on a $M_w/M_c \sim 2$ à 3 [17].

$G'(\omega) = s_0 \sin d(\omega)$ et $G''(\omega) = s_0 \cos d(\omega)$. Les processus dissipatifs sont souvent caractérisés par $\tan d(\omega) = G''(\omega)/G'(\omega)$.

Une propriété remarquable des polymères est la superposition temps-température : effectuer un test à plus haute température revient à faire un test à fréquence plus basse et inversement. En effet en augmentant la température, on accélère tous les temps caractéristiques du système, qui défilent ainsi dans la fenêtre accessible expérimentalement. Cette particularité est très utile en pratique car elle permet, en faisant varier simplement les températures des tests, de sonder une plage très large de fréquences de sollicitation. Expérimentalement G' et G'' sont mesurés à différentes températures sur une plage de pulsation ω de 1 à 500 rad.s^{-1} par exemple (Figure 1.8). Si tous les temps caractéristiques ont la même dépendance en température, les courbes peuvent se superposer en une seule courbe maîtresse. Pour obtenir cette courbe à la température T_0 , température référence choisie parmi les différentes températures explorées, les courbes à la température $T \neq T_0$ sont décalées en multipliant les fréquences par un facteur a_{T/T_0} et en superposant au mieux les courbes (Figure 1.9).

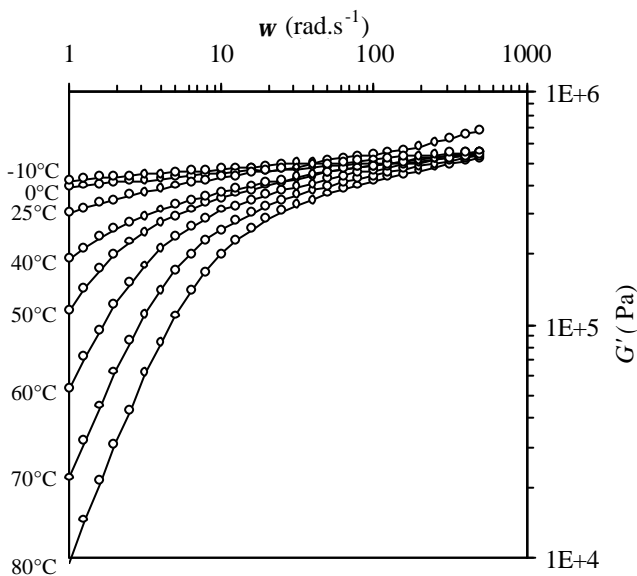


Figure 1.8. Exemple de $G'(\omega)$ à différentes températures pour l'un des polymères SBR de notre étude (135kSiOH, voir Tableau 3.2 p. 50).

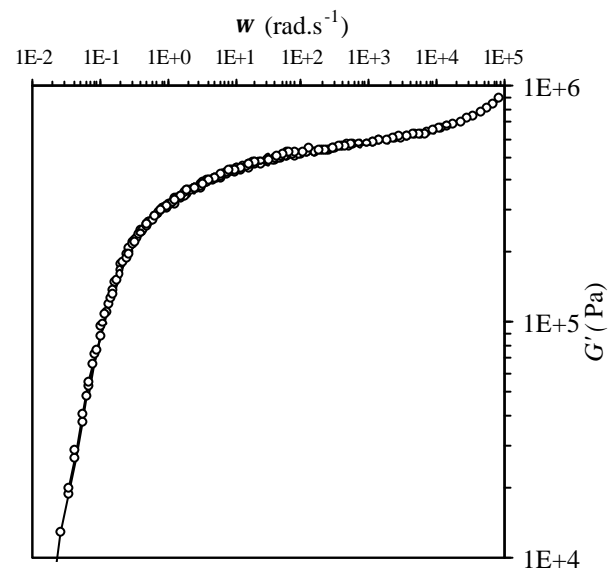


Figure 1.9. Courbe maîtresse $G'(\omega)$ à 25°C obtenue à partir de la Figure 1.8.

On remarque sur la Figure 1.9 que le module G' varie peu sur une large plage en ω , par exemple entre $\omega = 10$ à 1000 rad.s^{-1} . On se trouve sur le plateau caoutchoutique et le polymère se comporte comme un solide élastique mou. On peut estimer de nouveau le nombre entre enchevêtrements N_e à partir de la valeur du module de conservation au plateau $G_0' \approx G_N(0) \approx kT/(N_e a^3)$ [12,17].

Des courbes typiques de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ ainsi que la viscosité dynamique $h(\omega) = G''(\omega)/\omega$ sont reportées sur la Figure 1.10. La viscosité à cisaillement nul vaut $h_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}$. Par analogie avec des modèles rhéologiques simples (Maxwell par exemple), on peut identifier le temps de relaxation le plus long du système avec le temps associé à la fréquence ω_c du point de croisement de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ soit $t_{\text{rep}} = 2\pi/\omega_c$.

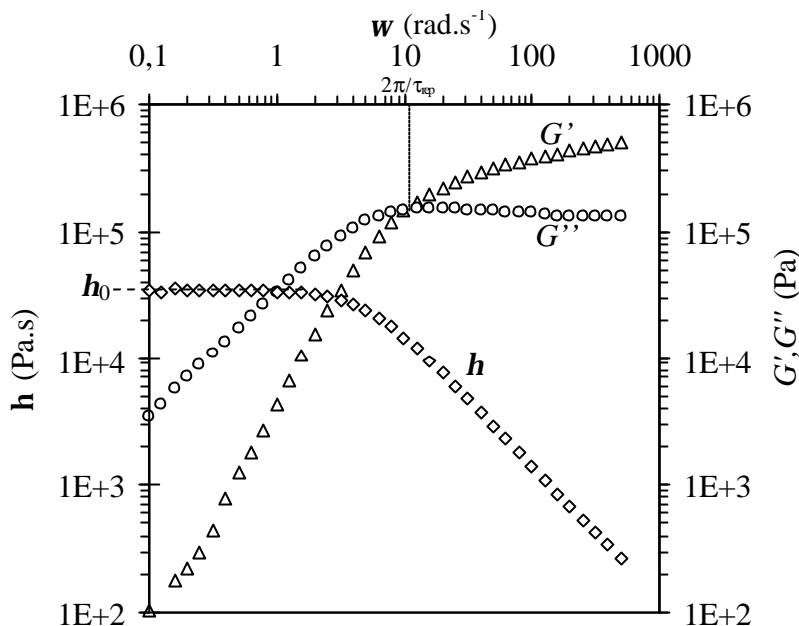


Figure 1.10. Courbes typiques $G'(w)$ (Δ), $G''(w)$ (\circ), et $h(w)$ (\diamond) pour l'un des polymères SBR de notre étude (43k, voir Tableau 3.2 p.50).

On remarque qu'au-dessus d'une certaine fréquence, la viscosité dynamique h se met à décroître. Dans le cas de la Figure 1.10, la décroissance est $h \propto w^{-1.04}$.

1.2.3. Autres mécanismes de relaxation d'une chaîne

On a vu que pour $N > N_c$ la viscosité expérimentale varie comme $N^{3.4}$, alors que la viscosité estimée à partir du modèle de reptation (équation (3)) prévoit une dépendance en N^2 . Cette différence entre la viscosité expérimentale et celle obtenue à partir du modèle de reptation provient du fait que la reptation n'est pas le seul mécanisme de relaxation d'une chaîne dans un fondu : nous présentons brièvement d'autres mécanismes de relaxation possibles³.

Pour un fondu de chaînes de longueur finie, les enchevêtrements délimitant le tube d'une chaîne ne sont pas permanents du fait de la mobilité des chaînes avoisinantes (Figure 1.3). Un enchevêtrement défait permet le déplacement d'un segment de N_c monomères de la chaîne sur une distance D_e . Ce processus peut être comparé au saut élémentaire d'une portion d'une chaîne de Rouse [20,21] et le renouvellement du tube par ce mécanisme nécessite un temps :

$$t_{CR}(N) = t_{mat}(N/N_c)^2 \quad (5)$$

où t_{mat} est le temps pour défaire un enchevêtrement, de l'ordre de t_{rep} en première approximation. Ce renouvellement du tube, que nous nommerons CR (pour *Constraint Release*) dans la suite, accélère la diffusion des chaînes ([6] et références incluses). La reptation et le CR se produisent simultanément : en considérant ces processus indépendants, la fréquence à laquelle le tube perd la mémoire de sa forme initiale vaut

³ En incorporant la reptation et d'autres mécanismes de relaxation présentés plus loin (fluctuations du tube, rétraction de bras), Milner et McLeish [19] calculent, sans paramètres ajustables, la dépendance de la viscosité à taux de cisaillement nulle en $N^{3.4}$.

$f=1/t_{CR}+ 1/t_{rep}$. Pour des chaînes plus grandes que $10N_e$, le renouvellement du tube devient négligeable ($t_{CR}(N) \gg t_{rep}$) dans les expériences de diffusion.

Les contraintes peuvent relaxer par un autre mécanisme, les fluctuations de la longueur L du tube [17]. En effet la chaîne dans son tube conserve une dynamique de Rouse et fluctue : quand la chaîne se contracte puis s'étend, ses extrémités explorent d'autres configurations et oublient plus rapidement leur position initiale que par reptation et CR seuls. Le temps caractéristique de la fluctuation de la longueur du tube est le temps de relaxation de Rouse t_R de la chaîne, et $\frac{DL}{L} \approx \sqrt{\frac{N_e}{N}}$.

Enfin, de récents mécanismes ont été développés pour les écoulements rapides à grandes déformations de fondu de polymères [22] : en particulier pour des taux de cisaillement $1/t_{rep} < \dot{\gamma} < 1/t_R$, la relaxation des contraintes est dominée par un mécanisme appelé Convective Constraint Release (CCR), dans lequel les contraintes du tube d'une chaîne disparaissent (et se renouvellent) plus rapidement en raison de la convection par l'écoulement des chaînes formant ce tube : la relaxation par CCR se produit sur un temps de l'ordre de $1/\dot{\gamma}$.

1.3. Polymère fondu en contact avec une surface

1.3.1. Ancrage de chaînes de polymère sur une surface solide

Il y a plusieurs façons de former des couches de polymères ancrés en surface. La plus simple est par adsorption. En effet un polymère s'adsorbe, en général, fortement sur les surfaces avec lesquelles il est mis en contact, même pour de faibles interactions. Cela est lié au fait que si un des monomères est proche de la surface, la probabilité est forte pour que d'autres monomères soient à proximité et s'adsorbent : le nombre de points d'adsorption est de l'ordre de $N^{1/2}$, et il permet de maintenir la chaîne en surface même lorsque l'interaction monomère – surface est faible. L'autre manière est d'ancrer les chaînes par une extrémité soit par une liaison chimique covalente, soit par adsorption forte d'une extrémité différente du reste de la chaîne. Dans tous les cas, après rinçage de la couche, pour enlever les chaînes non attachées, l'épaisseur à sec h de la couche, c'est-à-dire quand le solvant est éliminé, vérifie la relation

$$h=aSN \quad (6)$$

où S est la densité de chaînes en surface par unité de surface du monomère a^2 (et le nombre de chaînes par unité de surface est $n=S/a^2$).

Afin d'étudier l'organisation interne des chaînes en surface, on considère maintenant des couches gonflées par un bon solvant. Pour des chaînes ancrées, on parle de couches « champignons » quand les chaînes ne se superposent pas (Figure 1.11).

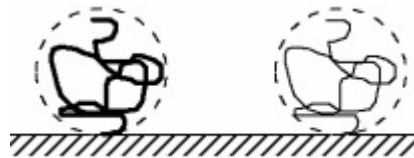


Figure 1.11. Couche « champignon » en bon solvant.

Chaque chaîne occupe une demi-sphère de rayon comparable au rayon de la chaîne libre en solvant, le rayon de Flory $R_F \approx aN^{3/5}$. La densité maximale de ce régime

« champignon » est donc $S \cong a^2/R_F^2 \cong N^{6/5}$. Pour des densités plus grandes, les chaînes se superposent et forment une brosse (Figure 1.12) : le modèle d'Alexander - de Gennes [23,24] décrit la structure de cette brosse en termes de compétition entre la pression osmotique qui tend à étirer les chaînes et la force de rappel élastique d'origine entropique.

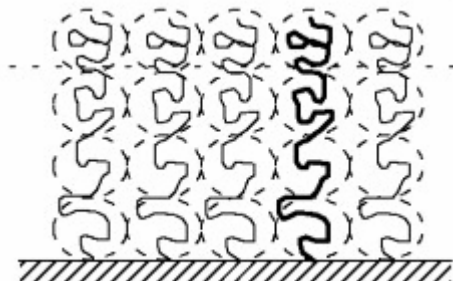


Figure 1.12. Brosse de polymère en bon solvant (modèle Alexander-de Gennes).

Ce modèle impose une marche de concentration en monomères. Des simulations, des modèles théoriques ultérieurs, et les expériences ont plutôt révélés un profil de concentration parabolique ([25]et références incluses).

La structure de la couche obtenue par adsorption est différente de celle des brosses, et différente selon que l'adsorption est réversible ou non. Sa structure est complexe (Figure 1.13) [26] faite de brins (ou queues), de boucles et de trains (i.e. une séquence de monomères adjacents tous attachés à la surface). La couche est obtenue par incubation d'une solution contenant une fraction volumique f_0 de polymère.

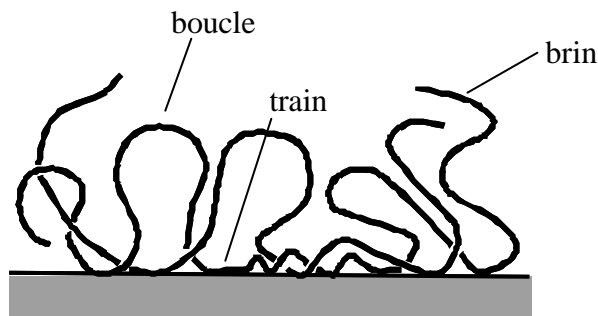


Figure 1.13. Brosse obtenue par adsorption irréversible, ou pseudo-brosse, faite de brins, boucles et trains.

Dans le cas d'une adsorption irréversible à partir d'une solution semi-diluée (i.e. $F_0 > N/(aN^{3/5})^3$) ou d'un fondu, on parle de pseudo-brosse (Figure 1.13), qui peut être décrite comme une brosse de boucles polydisperses [25,27] : les plus longues queues et boucles sont de taille d'ordre N . La configuration des chaînes correspond à la distribution de boucles présente au moment de la mise en contact de la surface avec la solution, en supposant que le temps nécessaire pour saturer tous les sites d'adsorption en surface est petit par rapport au temps de diffusion des chaînes. Dans ce cas, l'épaisseur à sec de la pseudo-brosse suit expérimentalement la loi $h = aN^{1/2}F_0^{7/8}$ où a un facteur numérique de l'ordre de la taille d'un monomère. Cette relation se démontre [28] par des raisonnements de lois d'échelle en considérant que les chaînes qui s'adsorbent sont celles

présentes dans la couche d'épaisseur $R_F(F_0) = aN^{1/2}F_0^{-1/8}$ [12] au-dessus de la surface au moment de la mise en contact de la solution.

La différence de structure des brosses et pseudo-brosses a par exemple été étudiée en réflectivité des neutrons dans [25,29], dans le cas de chaînes de PDMS sur de la silice. Il s'avère indispensable que la surface entre les points d'ancrage des chaînes de la brosse soit « traitée » contre l'adsorption, sans quoi la brosse évolue en s'adsorbant.

Pour une adsorption réversible, la couche se réorganise en permanence et sa structure peut atteindre un équilibre thermodynamique. Elle a été étudiée en termes de profil de concentration auto-similaire [30-35] : la taille des queues est encore d'ordre N .

1.3.2. Interaction statique fondu - brosse

Dans nos expériences, les brosses et pseudo-brosses sont mises en contact avec un fondu de chaînes, chimiquement équivalentes, d'indice de polymérisation P . La structure des chaînes en surface va dépendre de N , de leur densité S , et de P .

Pour des brosses, de Gennes [24] a établi, à l'aide d'arguments de lois d'échelles, un diagramme de phase (Figure 1.14) pour la configuration des chaînes en surface.

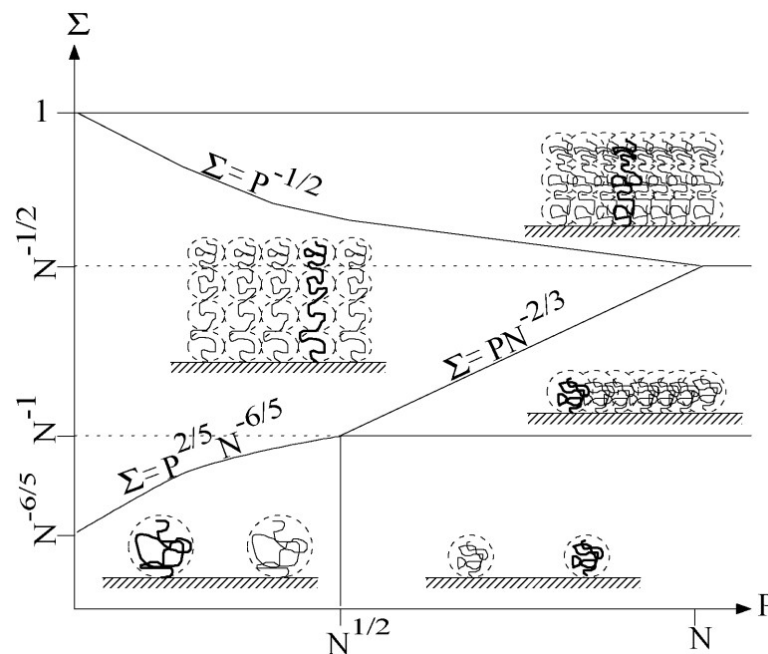


Figure 1.14. Diagramme de phase de la configuration d'une brosse de chaînes de taille N , de densité de greffage S , mise en contact avec un fondu de chaînes de taille P [24].

Nous résumons les conséquences de ce diagramme pour le cas de notre étude : nous avons travaillé avec $P > N$ et $S < N^{1/2}$: pour $S < 1/N$, les chaînes sont en régime champignon et sont gaussiennes ($L \sim aN^{1/2}$, les chaînes P ne gonflent pas les chaînes N), et pour $S > 1/N$ les chaînes se recouvrent mais les interactions sont insuffisantes pour gonfler la couche, et les chaînes restent gaussiennes ($L \sim aN^{1/2}$).

Pour une pseudo-brosse, obtenue par incubation d'une solution de chaînes N de fraction volumique F_0 en monomères, Aubouy [36] obtient un diagramme de phase pour la description de la structure de la brosse en fonction de F_0 , mais pour la situation $P < N$. À la limite $P=N$, le fondu ne pénètre pas la couche : ceci devrait rester vrai pour $P > N$.

Cependant le modèle en lois d'échelle ne prend pas en compte les fluctuations, et des bouts de chaînes en surface s'enchevêtrent avec celles de volume.

Enfin, il est intéressant, dans le cadre de notre étude, d'étudier la situation où les chaînes N et P sont chimiquement différentes. Dans une approche de Flory-Huggins [37], l'énergie libre de mélange F de deux fondus⁴ de chaînes N et P chimiquement différents, s'écrit :

$$a^2 \frac{F}{kT} = \underbrace{\frac{f_N}{N} \cdot \text{Ln}(f_N) + \frac{f_P}{P} \cdot \text{Ln}(f_P)}_{\text{Terme entropique}} + \underbrace{c f_N \cdot f_P}_{\text{Terme enthalpique}}$$

où f_i est la fraction volumique de l'espèce i , et χ est le paramètre d'interaction de Flory⁵ entre les monomères de N et de P . On montre alors que si $\chi > \chi_c \approx 1/\min(N,P)$, il y a séparation de phase. Pour des chaînes longues, χ_c est donc très petit et une faible dissemblance chimique conduit à une séparation en deux phases constituées des fondus quasiment purs N et P . La largeur de l'interface [38,39] est alors $I_{NP} \approx a\chi^{-1/2}$. Donc pour $\chi N_e \gg 1$, il n'y a pas d'enchevêtrement car $I_{NP} \ll D_e$.

1.4. Glissement d'un fondu sur une surface

1.4.1. Généralités sur le glissement des fondus

Une condition aux limites communément admise en hydrodynamique des liquides simples est le non-glissement⁶ à la paroi. En 1979, de Gennes prévoit [41] qu'un glissement important doit se produire lorsqu'un polymère enchevêtré de chaînes $P > N_e$ est cisailé sur une surface idéale (pas d'adsorption réversible ou irréversible des chaînes), en raison de la viscosité importante η_p du fluide. Pour quantifier ce glissement, de Gennes utilise la longueur d'extrapolation b (introduite par Brillouin [42]) qui est la distance à la surface où le profil de vitesses s'annule (Figure 1.15), $b = V_g / (dV/dz)_{z=0}$, où V_g est la vitesse de glissement à la paroi.

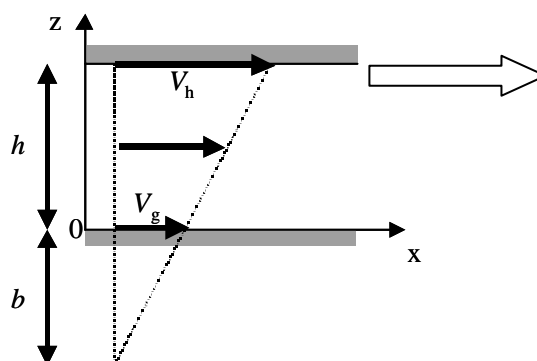


Figure 1.15. Définition géométrique de la longueur d'extrapolation b dans un écoulement de type Couette-plan.

⁴ La relation est applicable au mélange d'un polymère et d'un solvant, en prenant $N = 1$. Avec $\chi = 0$ le solvant est un très bon solvant et on a $R = aN^{3/5}$, jusqu'à $\chi = 0,5$ le solvant est un bon solvant $R \approx aN^{3/5}(1-2\chi)^{1/5}$, à $\chi = 0,5$ le solvant est dit « solvant q » et la chaîne adopte une conformation de chaîne idéale $R = aN^{1/2}$, et pour $\chi > 0,5$ le solvant est un mauvais solvant et $R \approx aN^{1/3}(2\chi-1)^{-1/3}$.

⁵ $\chi = \chi_{NP} - 1/2(\chi_{NN} + \chi_{PP})$ où l'interaction enthalpique entre les monomères i et j est modélisée par une énergie $\chi_{ij}kT$.

⁶ Des liquides simples peuvent en réalité glisser dans certaines conditions [40].

Cette longueur b est d'autant plus grande que le glissement est important. Elle peut être déduite des expressions donnant la contrainte visqueuse transmise par le fluide au solide en fonction de V_g . La contrainte \mathbf{s} peut s'écrire $\mathbf{h}_p \cdot (dV/dz)_{z=0}$ (critère hydrodynamique), mais aussi $k \cdot V_g$, où k est un coefficient de friction des monomères sur la surface. En combinant ces relations on trouve

$$b = \mathbf{h}_p / k \quad (7)$$

En comparant le comportement d'un fluide simple de monomères ($P=1$) et d'un polymère sur une surface idéale, on attend que k soit le même (ce sont toujours des monomères qui frottent à la paroi), de l'ordre de \mathbf{h}_1/a où \mathbf{h}_1 et a sont la viscosité et la taille des monomères. Pour le fluide simple on trouve $b \sim a$, soit un glissement négligeable, et pour le polymère $b_{\text{idéal}} = a \cdot (\mathbf{h}_p/\mathbf{h}_1)$ de l'ordre de la centaine de μm (avec $P=1000$, $N_c=100$, $a=0,5 \text{ nm}$, alors $\mathbf{h}_p/\mathbf{h}_1 \sim 10^5$ et $b=50 \mu\text{m}$).

En 1992, Brochard *et al.* [43] prédisent une réduction significative du glissement lorsque des chaînes sont présentes à la surface. Brochard et de Gennes [3] propose le premier modèle microscopique expliquant la transition, en fonction du taux de cisaillement, d'un régime de faible glissement vers un régime de fort glissement observée dans les expériences de Migler *et al.* [2], où un fondu de PDMS est cisailé sur une surface portant quelques chaînes de PDMS ancrées. Un exemple de transition de glissement de PDMS sur une brosse de PDMS, extrait de [7], est reporté sur la Figure 1.16.

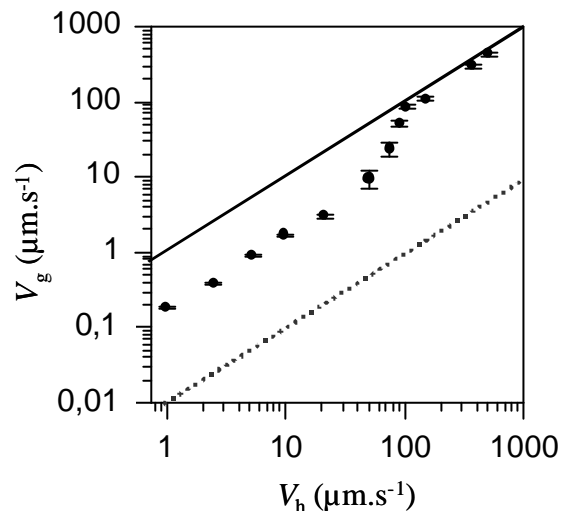


Figure 1.16. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h pour un fondu de PDMS ($M_w = 970 \text{ kg.mol}^{-1}$) sur une brosse de PDMS contrôlée ($M_w = 96 \text{ kg.mol}^{-1}$, $S=0,0055$) (d'après [7]). Le trait plein correspond à l'écoulement bouchon, c'est à dire $V_g = V_h$. Le trait en pointillés représente ce que donneraient les mesures expérimentales dans une situation sans glissement. Transition entre un régime de faible glissement ($V_g \ll V_h$) vers un régime de fort glissement ($V_g \sim V_h$).

Nous présentons dans la suite quelques modèles microscopiques qui pourront alimenter la discussion de notre travail, en les restreignant au cas des faibles densités de greffage. Nous commençons par le premier modèle de Brochard – de Gennes [3], qui présente la transition de glissement en termes de désenchevêtrement progressif des chaînes de surfaces et des chaînes de volume. Nous poursuivons avec le modèle d' Ajdari *et al.* [21] qui traite la friction d'une chaîne tirée dans un fondu de façon plus raffinée et

étend la discussion au cas où le fondu se comporte comme un réseau permanent vis-à-vis des chaînes de surface. Enfin nous présentons succinctement quelques modélisations plus récentes.

1.4.2. Modèles Brochard *et al.* 92 et 96

On considère une brosse de chaînes de N monomères et de densité surfacique S , sur laquelle est cisailé un fondu de chaînes de P monomères. On suppose b très supérieure à la taille de la chaîne N qui voit par conséquent un champ de vitesse uniforme V_g . Le cisaillement impose aux chaînes P de contourner les chaînes N qui constituent, en moyenne, des obstacles à l'écoulement. En effet pour dépasser une chaîne N de surface avec laquelle elle forme un enchevêtrement, une chaîne P doit entièrement coulisser dans son tube pour défaire l'enchevêtrement et avancer. Ce processus dissipe de l'énergie en raison des frottements monomères-monomères. La force qu'exerce la chaîne P sur la chaîne N , par l'intermédiaire de cet enchevêtrement, est $a h_p V_g$. En dénombrant le nombre X de chaînes P qui s'enchevêtrent avec une chaîne N , la force totale qui s'exerce sur la chaîne N peut être estimée et vaut :

$$F = X a h_p V_g \quad (8)$$

Ce dénombrement a fait l'objet de plusieurs études [3,8] : pour $N < N_c^2$ (ce qui est notre cas) et pour des enchevêtrements binaires, on a $X = N/N_c$ (ce qui correspond au nombre d'enchevêtrements d'une chaîne N). Les chaînes N transmettent à la surface la contrainte $s = (S/a^2) X a h_p V_g$. La contrainte totale à la surface comprend aussi une contribution $s^{(f)}$ de la friction du fondu sur la surface, supposée idéale, portant les chaînes N : on ignore cette friction dans la suite.

A faible V_g , les chaînes de surface sont peu déformées et conservent une configuration de pelote gaussienne. X ne varie donc pas et la friction est linéaire ($k = (S/a^2) X a h_p$) et $b_0 = h_p/k$ est constante et « petite » (de l'ordre du μm , ce qui a posteriori justifie le fait que la chaîne en surface voit un champ de vitesse uniforme V_g). Quand V_g augmente, la force de friction commence à étirer la chaîne N : une force de rappel élastique, d'origine entropique, se développe et résiste à cet allongement. La chaîne peut se décomposer en sous unités appelées blobs (Figure 1.17) : la force de rappel d'un blob de taille D vaut kT/D (loi de Pincus [44]). La force est supposée constante le long de la chaîne N . La Figure 1.17 est schématique et les blobs ne sont pas nécessairement alignés : pour une présentation des fluctuations latérales de la position des blobs, se reporter à [45].

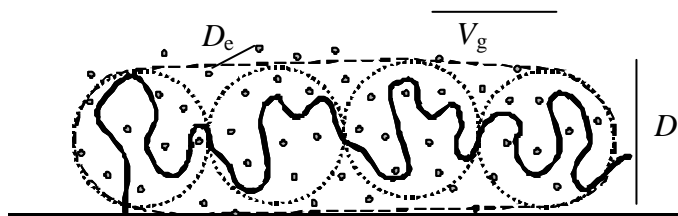


Figure 1.17. Représentation schématique d'une chaîne ancrée étirée en une séquence de blobs de taille D par la force de friction liée aux enchevêtrements (symbolisés par \circ). Les enchevêtrements sont espacés de D_c en moyenne.

Dans ce régime, X est encore constant et la friction reste inchangée. La force $Xa\mathbf{h}_pV_g$ sur une chaîne N vaut aussi kT/D , donc quand V_g augmente D diminue. Ce régime de friction linéaire cesse pour $V_g = V^*$ telle que $D = D_c$, i.e. pour

$$V^* = kT/(Xa\mathbf{h}_pD_c) \quad (9)$$

On entre alors dans un régime, dit « marginal » où D reste bloquée à D_c quand V_g augmente. En effet si D diminue et devient inférieure à D_c , la chaîne N n'est plus enchevêtrée avec les chaînes P , et la friction est alors de type Rouse. Tant que cette friction est plus petite que la force de rappel élastique, la chaîne se rétracte et D augmente : D reste donc bloquée à D_c . Dans ce régime la chaîne étirée reste à la limite du désenchevêtrement avec les chaînes P . La force sur une chaîne N est donc constante et vaut kT/D_c . De même comme $\mathbf{s} = \mathbf{h}_p.dV/dz = (S/a^2)kT/D_c = \text{constante}$, le taux de cisaillement dV/dz est constant. La friction n'est plus linéaire car la force ne dépend plus de V_g : $k \propto 1/V_g$ et $b \propto V_g$. Pour que l'expression (8) reste valable, le nombre de chaînes P enchevêtrées avec N diminue quand V_g augmente et $X(V_g) = X(V^*) \cdot V^*/V_g$.

La sortie du régime marginal peut être évaluée de diverses façons. Un premier critère [3] est que le régime marginal dure tant que la force de rappel kT/D_c est plus grande que la force de friction de Rouse $a\mathbf{h}_1NV_g$ de la chaîne désenchevêtrée. La sortie de ce régime se produit donc pour :

$$V^{**} = kT/(a\mathbf{h}_1ND_c) \quad (10)$$

Un autre critère proposé par Gay *et al.* [8] énonce que la sortie de ce régime se produit quand une chaîne N avance d'un enchevêtrement en un temps ne permettant pas à ce dernier de se défaire, ce qui donne

$$V_{\text{GAY}}^{**} = D_c/t_{\text{rep}} \quad (11)$$

Mais les ordres de grandeurs avec cette estimation de V^{**} sont très inférieurs à ce qui est observé expérimentalement [7] où V^{**} obéirait mieux à l'équation (10). Pour corriger cette limite inférieure (11) légitime, Hervet et Durliat [7] proposent que le régime marginal se maintient tant qu'une chaîne P a le temps de s'enchevêtrer sur une distance D_c , soit un temps $t_{\text{rep}}(N_e/P)^2$, avec la chaîne greffée avant de l'avoir dépassée, soit un temps $(N/N_e)D_c/V_g$. La nouvelle limite V^{**} est alors $kTN/(a\mathbf{h}_1D_ePN_e)$ qui dans le cas $N^2 > PN_e$ est plus grande que (10).

Enfin pour $V_g > V^{**}$, la chaîne N est désenchevêtrée des chaînes P , la friction redevient linéaire (Rouse) et $b = b_\infty \sim b_{\text{id}}/(1+SN)$ est constante (le 1 correspond à la contribution de la friction de surface).

Pour résumer le modèle présenté, en le comparant avec les données expérimentales de la Figure 1.18 :

- $V_g < V^*$ la friction est forte et linéaire, $b = b_0$ est faible.
- $V^* < V_g < V^{**}$ la friction est non linéaire et $b \propto V_g$. La force est constante dans ce régime dit marginal (et donc \mathbf{g} aussi). La contrainte se bloque à une valeur indépendante de V_g , mais dépendante de S , N et P .
- $V^{**} < V_g$ la friction est faible et linéaire, $b = b_\infty$ est grande.

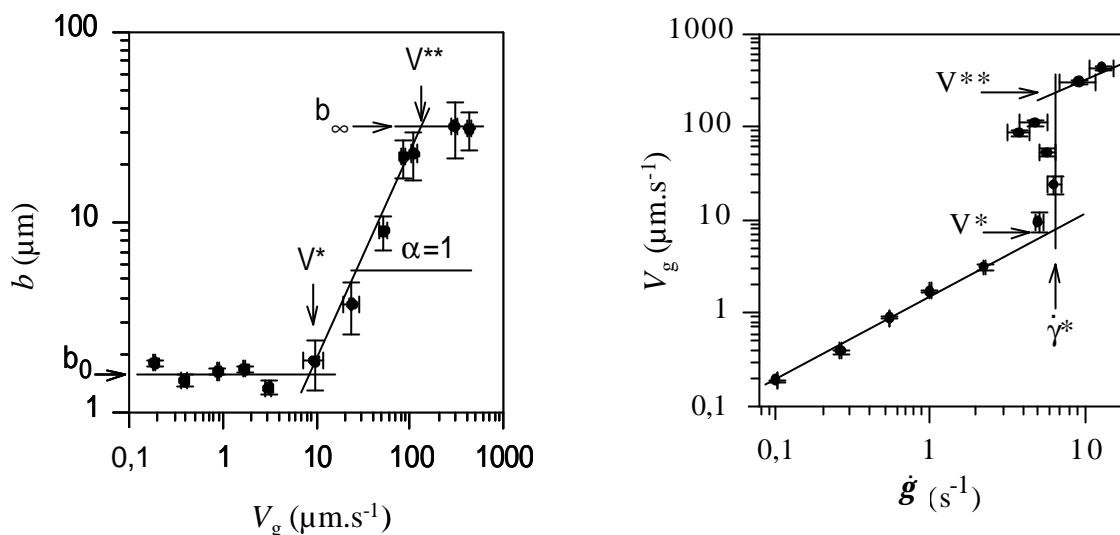


Figure 1.18. Autre représentation des mesures de la Figure 1.16, en termes de $b(V_g)$ (à gauche) et de $V_g(\dot{\gamma})$ (à droite). La transition entre un régime de forte friction linéaire vers un régime de faible friction linéaire.

Ce modèle rend bien compte des caractéristiques des résultats expérimentaux [5,7,10,25], même si des problèmes d'ordres de grandeur persistent. Les résultats expérimentaux amènent quelques remarques intéressantes. Durliat *et al.* montrent que lorsqu'il n'y a pas d'enchevêtrements entre les chaînes de surface et les chaînes de volume, ce qui est réalisée en greffant une couche dense de chaînes de taille $N < D_e$, il n'y a plus de transition et seul le régime de faible friction est observé dans la fenêtre expérimentale accessible. Durliat *et al.* constatent ensuite que b_0 ne dépend pas de S . L'explication, due à Gay [8], est que les densités surfaciques de chaînes sont expérimentalement supérieures à la densité critique au-delà de laquelle toutes les chaînes du fondu avec lesquelles les chaînes de surface peuvent s'enchevêtrer sont capturées. Augmenter la densité S des chaînes de surface n'augmente pas le nombre de chaînes du fondu capturées : en revanche le taux de cisaillement dépend encore théoriquement de S et est indépendant de N , ce qu'observent Durliat *et al.*, confortant l'interprétation théorique. Enfin pour des pseudo-brosses dans le régime permanent, Durliat *et al.* observent que $b \propto V_g^a$ avec a est différent de 1, et par conséquent le taux de cisaillement $\dot{\gamma} = b/V_g = V_g^{1-a}$ n'est plus bloqué dans le régime marginal.

1.4.3. Modèle Ajdari *et al.* 1994

Ajdari *et al.* [21] ont proposé une version améliorée du modèle Brochard-de Gennes, en prenant en compte le fait que la chaîne de surface n'est pas déformée uniformément par la friction liée à l'écoulement du fondu, et que l'extrémité libre de la chaîne peut plus facilement relaxer ses contraintes d'étirement que la partie proche du point d'ancrage. Le paradigme adopté est celui d'une chaîne N tirée à travers un fondu ou un réseau. Nous résumons à présent ce modèle.

Dans le modèle Brochard *et al.* les blobs ont tous une même taille D car la force est supposée constante le long de la chaîne. En réalité la force est faible vers l'extrémité libre, où quelques monomères frottent, puis en se rapprochant du point d'attache elle

grandit en accumulant la friction des enchevêtrements⁷. La forme de la chaîne est donc plutôt celle d'un « plumet » avec des blobs dont la taille D augmente, puisque la force diminue, en s'éloignant du point d'ancrage.

Ensuite la chaîne N est ancrée et ne peut pas se mouvoir par reptation : elle peut néanmoins relaxer des contraintes par d'autres mécanismes. Discutons d'abord du cas de la chaîne N ancrée par une de ses extrémités et plongée dans un réseau réticulé de maille N_e (les nœuds sont permanents). Le seul mouvement autorisé pour la chaîne N est la rétraction de bras (AR) : en rebroussant une partie de son chemin dans son tube, l'extrémité libre de la chaîne peut aller explorer d'autres trajectoires et progressivement renouveler le tube initial. Cette exploration a un coût entropique d'autant plus important que le bras à renouveler est grand. Le temps pour qu'un bras de longueur p d'une chaîne N renouvelle son tube vaut [46] :

$$t_{AR}(p) @ t_1 N^2 \exp(\mu p^2 / N_e N) \quad (12)$$

où t_1 est un temps représentant un saut moléculaire, et μ un coefficient numérique, valant 15/8 dans le modèle. Les préfacteurs $t_1 N^2$ et μ restent des sujets de discussion, et l'expression même de $t_{AR}(p)$ doit être modifiée pour mieux rendre compte de la relaxation observée dans les fondus de polymères étoilés [47]. Nous conservons l'expression (12) dans la suite.

La dépendance en N dans l'exponentielle de (12) provient du fait que toute la chaîne participe dans la rétraction du bras p .

Le temps de renouvellement du tube de la chaîne entière par ce mécanisme est alors exponentiellement long :

$$t_{AR}(N) @ t_1 N^2 \exp(\mu N / N_e) \quad (13)$$

Le réseau est maintenant mis en mouvement à la vitesse V_g . Ajdari *et al.* trouvent différents régimes de friction en fonction de V_g que nous résumons :

- Pour $V_g < V_1(N) = D_e / t_{AR}(N)$, la chaîne a le temps de relaxer toutes les contraintes, la friction est linéaire et forte avec $F = (F_c / V_1(N)) V_g$ où $F_c = kT / D_e$.
- Pour $V_g > V_1(N)$, seule une partie de $N^*(V_g)$ monomères en extrémité libre de la chaîne a le temps de relaxer par AR et, de façon similaire à la condition de relaxation de la chaîne entière, N^* vérifie $V_1(N^*) = D_e / t_{AR}(N^*) = V_g$. La force vaut F_c (comme précédemment, on peut voir cette portion N^* relaxée à $V_1(N^*)$ comme la chaîne N à $V_1(N)$). La partie de la chaîne non relaxée forme une brochette de blobs désenchevêtrés (Figure 1.19), dont le frottement est de type Rouse. La force totale s'écrit $F_c + a h_1(N - N^*) V_g \approx F_c$.

⁷ Comme dans le cas du jeu où deux équipes tirent sur une corde, la tension sur la corde est plus faible aux extrémités, et à mesure que l'on se rapproche de son milieu, la tension augmente du fait du plus grand nombre de personne tirant dessus. Idem pour une locomotive et ses wagons.

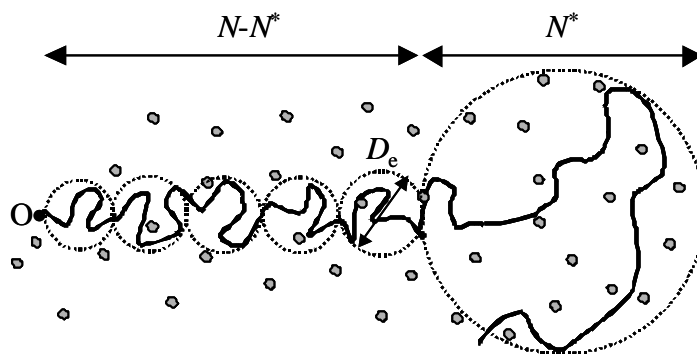


Figure 1.19. Une Chaîne N , ancrée en 0 , étirée par un réseau se mouvant à V_g .

- La sortie du régime précédent se produit quand les forces sur le tronçon $N-N^*(V_g)$ et sur la partie relaxée $N^*(V_g)$ sont équivalentes, i.e. pour $V_3 \approx F_e / (a h_1 N)$. Au-delà de V_3 , la force sur la chaîne est principalement⁸ de type Rouse $F \approx a h_1 N V_g$, et la force augmente avec V_g .

Nous résumons ces différents régimes sur la Figure 1.20.

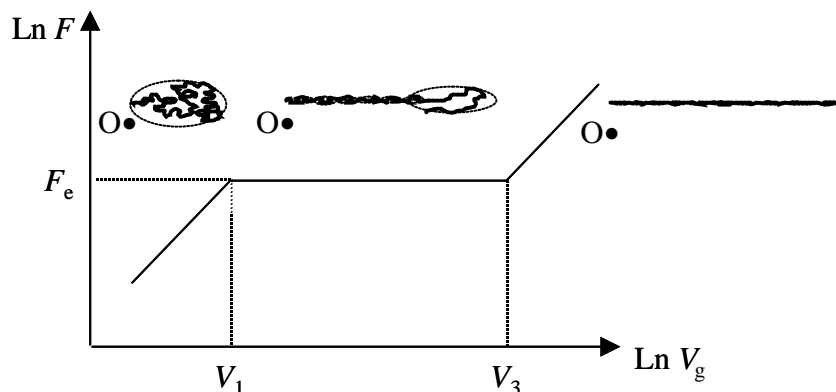


Figure 1.20. Force sur une chaîne tirée dans un réseau à la vitesse V_g .

Lorsque le réseau est remplacé par un fondu de chaînes de P monomères, la rétraction de bras n'est plus le seul mécanisme pour relâcher les contraintes : la chaîne N peut désormais aussi relaxer par CR. Pour une chaîne « au repos », les deux mécanismes sont comparables pour le K ème monomère (en comptant à partir de l'extrémité libre) tel que le (K/N_e) ème enchevêtrement est relaxé aussi rapidement par AR, soit $t_{AR}(K)$, que par la reptation de la chaîne P créant le nœud, soit $t_{rep}(P)$. L'image est alors que les K derniers monomères relaxent principalement par AR, tandis que les $N-K$ premiers relaxent préférentiellement par CR. Ajdari et al. obtiennent :

$$K \propto ((N N_e / \mu) \text{Ln}(P^3 / (N^2 N_e)))^{1/2} \quad (14)$$

Si $K > N$, réalisé pour $P > P_{sup}$, la chaîne N voit le fondu comme le réseau vu précédemment car le mécanisme prépondérant est l'AR.

⁸ La chaîne N est désenchevêtrée des chaînes P , i.e. quand $N^* = N_e$, à partir de $V_4 = V_3 P / N_e$.

Pour $P < P_{\text{sup}}$, Ajdari *et al.* trouvent les régimes de friction suivants, représentés sur la Figure 1.21, que nous allons décrire par V_g décroissants :

- Pour $V_g > V_{\text{res}} = D_e/t_{\text{rep}}(P)$, on retrouve la situation d'une chaîne N dans un réseau (Figure 1.19) et on a $F \approx F_e$ pour $V_g < V_3$ et une friction de Rouse pour $V_g > V_3$.

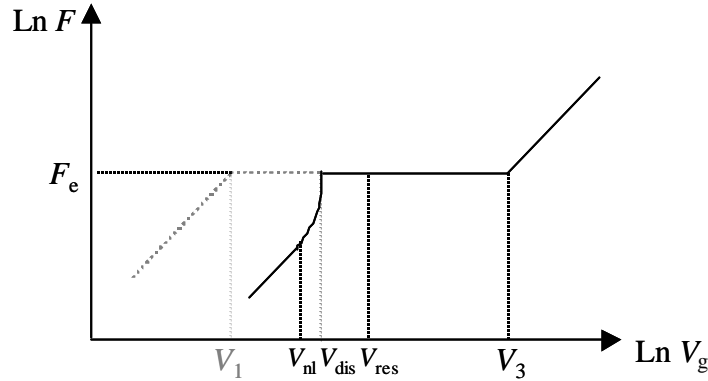


Figure 1.21. Régimes de friction pour une chaîne étirée par un fondu de polymère se mouvant à V_g .

- Pour $V_g < V_{\text{res}}$, la CR commence à participer à la relaxation des contraintes. La chaîne N présente alors la configuration schématisée sur la Figure 1.22. La force a suffisamment diminué pour une partie des blobs du tronçon pour leur permettre d'augmenter de taille (pour un blob donné, $F(\text{blob}) = kT/D$). En revanche la force augmentant en allant vers O, il persiste un nombre de blobs de taille $\sim D_e$, et la force en O est encore $F \approx F_e$.

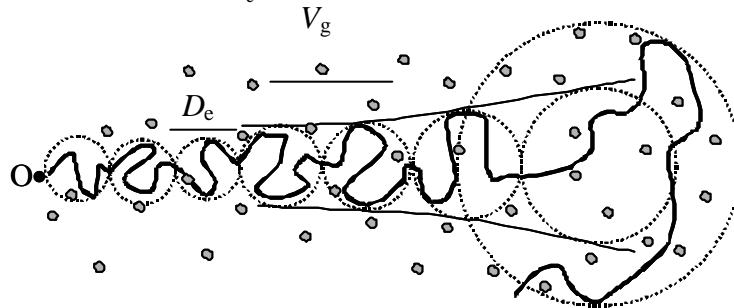


Figure 1.22. Chaîne étirée par un fondu se déplaçant à la vitesse V_g pour $V_{\text{dis}} < V_g < V_{\text{res}}$.

- Le régime précédent s'arrête quand il n'y a plus de blobs de taille D_e , soit pour $V_g = V_{\text{dis}}$. Pour $V_g < V_{\text{dis}}$, la force en O diminue.
- Pour $V_g < V_{\text{nl}}$, la chaîne n'est pas perturbée par l'écoulement et on a K monomères relaxant par AR et $N-K$ par CR. La friction est principalement liée au $N-K$ monomères et $F = (kT/R(N-K))(V/V_{\text{nl}})$ où $R(N-K) = a(N-K)^{1/2}$, et

$$V_{\text{nl}} @ (D_e/t_{\text{rep}}(P)).(N_e/(N-K)) \quad (15)$$

V_{dis} , vitesse d'entrée dans le régime à contrainte bloquée, est déterminé à partir d'une équation transcendante de la variable $V_{\text{dis}}/V_{\text{nl}}$ [21]. V_{nl} et V_{dis} sont du même ordre de grandeur.

Par rapport au modèle Brochard *et al.*, le modèle Ajdari *et al.* change la forme des lois contraintes/vitesse, mais peu la description globale des différents régimes de friction et les dépendances des vitesse seuil en fonction des paramètres moléculaires du système. On peut remarquer que :

$$\begin{aligned} V^*/V_{nl} &= (N-K)/N \\ V_{res} &= V_{GAY}^{**} \\ V_3 &= V^{**} \text{ (équation (10)).} \end{aligned}$$

1.4.4. Autres modélisations

Methar et Archer [48] élaborent un modèle différent d'Ajdari *et al.*, avec des raisonnements types lois d'échelle. Nous résumons très brièvement leurs résultats ci-dessous.

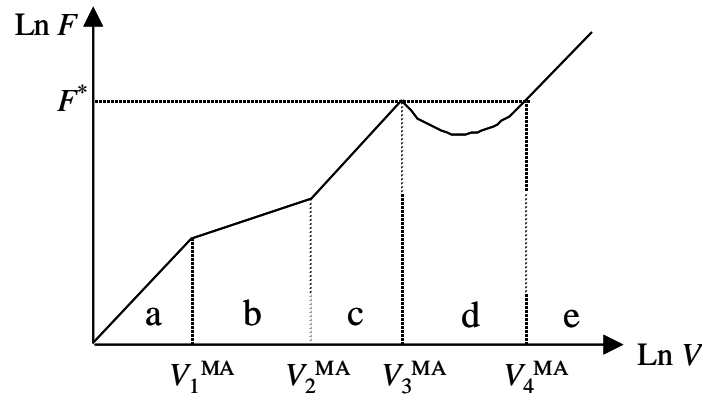


Figure 1.23. Régimes de friction d'après Methar et Archer [48]

$$F^* = F_e N / N_e = k T N / (D_e N_e)$$

$$V_1^{MA} = a N_e^2 / (t_1 N^{3/2} P^2) = a N_e P / (t_{rep} N^{3/2})$$

$$V_2^{MA} = D_e / t_{rep}$$

$$V_3^{MA} = a^2 / (N D_e t_1)$$

$$V_4^{MA} = V_3^{MA} \cdot N / N_e$$

$$F(a) = h_p a V_g N / P$$

$$F(b) = (k T / a \cdot P / N_e)^{2/3} (a h_1 V_g)^{1/3}$$

$$F(c) = a h_1 V_g N^2 / N_e$$

$$F(e) = a h_1 V_g$$

On a $V_2^{MA} = V_{res} = V_{GAY}^{**}$, et $F^* = F_e N / N_e$, donc ce modèle prédit une force seuil pour le désenchevêtrement qui vaut N / N_e celle des modèles Brochard-de Gennes et Ajdari *et al.* Pour une densité de chaînes à la limite du régime champignon $S = 1/N$, cette valeur de F^* conduit à une contrainte seuil $s^* \sim G_N(0)$.

On remarque que ce modèle fait apparaître une zone génératrice d'instabilités (zone d : $V_3^{MA} < V_g < V_4^{MA}$), comme peut-être du « stick-slip », puisqu'une même force est obtenue pour deux vitesses différentes. L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne prédit pas de régime de blocage de contrainte comme cela est observé expérimentalement.

Joshi *et al.* [49] établissent un modèle moléculaire en incorporant tous les mécanismes connus de relaxation dont le « contour variable model » [22] qui inclut le CCR. Joshi *et al.* supposent que le taux de cisaillement vu par les chaînes de surface \dot{g}_s est supérieur à celui des chaînes de volume \dot{g} . Comme une chaîne de surface relaxe par CCR à un taux \dot{g} (car lié à la convection des chaînes de volume qui voient \dot{g}) mais

qu'elles sont déformées à $\dot{\mathbf{g}}_s > \dot{\mathbf{g}}$, elles sont fortement orientées par l'écoulement. Les comparaisons faites par Joshi *et al.* entre leur modèle et les données expérimentales pour le PDMS [5,6,25,50] les obligent à appliquer un décalage d'une décade en V_g et en b dans un diagramme $b(V_g)$ pour rapprocher leurs données des valeurs expérimentales. Ce modèle n'étant pas assez prédictif, nous conserverons dans la suite l'approche d'Ajdari *et al.* pour effectuer la discussion de nos résultats.

Citons enfin une simulation à deux dimensions (x,z) de Dubbeldam et Molenaar [51] prenant en compte l'AR et le CCR, et négligeant le CR. Les résultats montrent effectivement une transition de glissement dans un diagramme $V_g(V_h)$ qui, en prenant les valeurs des paramètres moléculaires choisies par les auteurs, est très semblable aux expériences. Cependant la valeur N_c choisie pour le PDMS est irréaliste (5 et 10, alors qu'expérimentalement $N_c \sim 100$).

CHAPITRE 2
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

2. Techniques expérimentales

2.1. Problématique

Pour avoir accès directement à la friction d'un fluide sur une surface, il faut mesurer simultanément la contrainte transmise au substrat et la vitesse de glissement à l'interface. On peut alors remonter au coefficient de friction k défini par $s = kV_g$ sans avoir besoin d'hypothèses sur un modèle rhéologique. Si de plus on a accès au taux de cisaillement effectif, on a une mesure de la longueur d'extrapolation b , permettant ainsi de vérifier la relation $b = h_p/k$, obtenue avec l'hypothèse que le polymère se comporte comme un fluide.

Dans cette partie nous présentons d'abord les techniques de mesures de vitesses, et ensuite nous décrivons le montage mécanique qui permet de mesurer les contraintes transmises au substrat par le polymère.

Les tailles des chaînes de polymère étant de l'ordre de 50 nm, l'utilisation de marqueurs macroscopiques (particules diffusantes, billes fluorescentes) pour mesurer des vitesses peut perturber l'écoulement. Nous avons choisi de mesurer la vitesse de glissement et le taux de cisaillement effectif au moyen de techniques optiques, récemment développées au laboratoire [2,10], basées sur le recouvrement de fluorescence⁹ après photolyse, et d'utiliser une cellule instrumentée de capteurs de force et de déplacement, afin d'avoir accès à la contrainte. Ces techniques optiques, non perturbatrices de l'écoulement, utilisent de sondes fluorescentes pouvant être photolysées, c'est-à-dire qu'après une illumination intense elles n'émettent plus de fluorescence.

Nous avons largement bénéficié des mises au point expérimentales antérieures de K. Migler, G. Massey, E. Durliat et H. Hervet. Il a cependant été nécessaire de modifier le montage expérimental pour le rigidifier, car les contraintes mises en jeu lors du cisaillement du SBR étaient beaucoup plus grandes que pour les PDMS étudiés antérieurement.

La géométrie d'écoulement choisie est de type couette-plan pour assurer un taux de cisaillement nominal constant et uniforme dans l'échantillon. Afin que des déformations importantes puissent être réalisées sans cisailer sur de trop grandes distances, « l'entrefer » est fixé à dix μm : ce confinement (surface/épaisseur) permet en outre de s'affranchir d'écoulements secondaires [52]. Cela rend délicat le maintien du parallélisme entre les deux surfaces limitant l'échantillon, sur une surface de plusieurs cm^2 . Il est nécessaire d'utiliser des cales pour fixer « l'entrefer » : en toute rigueur, la friction qui leur est associée doit être quantifiée et retranchée à la contrainte totale pour extraire la contribution du polymère. Nous verrons en pratique que cette soustraction est délicate à réaliser pour les expériences présentant des niveaux de contrainte faibles, compte tenu du comportement complexe de la friction sur les cales et des difficultés à la contrôler d'une expérience à l'autre.

⁹ La fluorescence est la propriété que certaines molécules ont d'émettre un rayonnement à une longueur d'onde I_e après avoir absorbé un rayonnement de longueur d'onde I_0 de plus grande énergie ($I_0 < I_e$). Pour une présentation plus détaillée, voir en annexe p. 126.

2.2. Techniques de mesures des vitesses

2.2.1. Vélocimétrie laser par photolyse volumique

2.2.1.1. Principe de la mesure

Le principe de la vélocimétrie laser par photolyse volumique est simple : il consiste à analyser comment un motif, créé par photolyse de sondes fluorescentes dans toute l'épaisseur de l'échantillon, évolue au cours de sa déformation par un cisaillement. Un exemple de motif est schématisé sur la Figure 2.1, avec sa déformation sous l'effet du cisaillement.

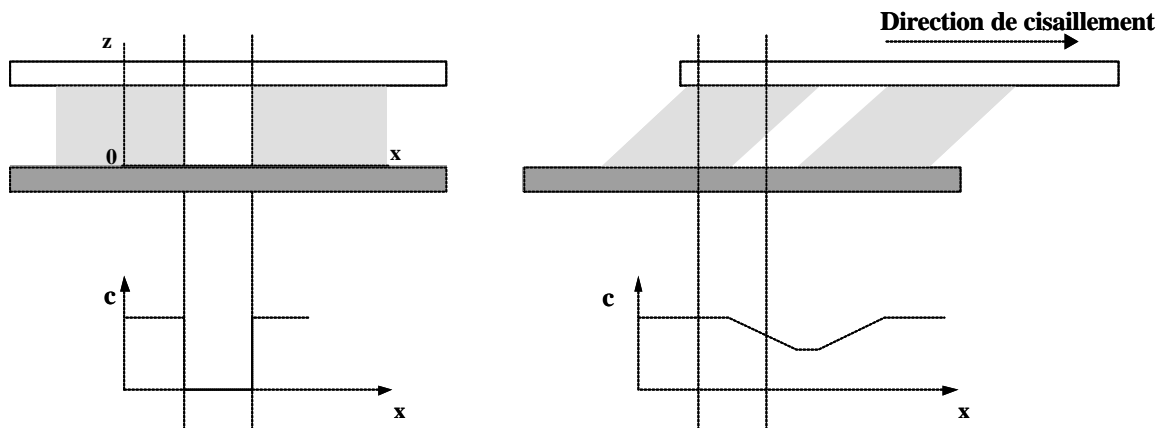


Figure 2.1. En haut est représenté l'échantillon, avec le motif imprimé, placé entre une partie supérieure mobile et une partie inférieure immobile (zone hachurée), avant (à gauche) et après cisaillement (à droite). En bas, profil de concentration en sondes fluorescentes correspondant, avant (à gauche) et après (à droite) cisaillement.

Le cisaillement fait basculer le motif, à cause du gradient de vitesse dV/dz , et sa base se translate s'il y a du glissement au niveau de la paroi immobile. La caractérisation de la forme du motif au cours du temps, c'est-à-dire du profil de la concentration en sondes fluorescentes, donne accès au taux de cisaillement et à la vitesse de glissement en analysant la déformation subie par le motif.

La technique de mesure se décompose en quatre étapes : 1) écriture du motif, 2) lecture de sa forme, 3) cisaillement du matériau et 4) lecture de la forme du motif après cisaillement :

- L'écriture s'effectue en envoyant le faisceau laser focalisé à travers l'échantillon qui crée donc une « ligne » de faible fluorescence.
- L'échantillon est déplacé devant le faisceau laser atténué pour obtenir la forme de la ligne blanche.
- L'échantillon est cisailé pendant un temps T_c .
- L'échantillon est de nouveau déplacé devant le faisceau laser atténué pour obtenir la forme de la ligne blanche après cisaillement.

2.2.1.2. Mise en œuvre expérimentale

Le dispositif optique est schématisé sur la Figure 2.2. La sonde fluorescente utilisée (NBD, voir p.53) absorbe vers 480 nm et émet la fluorescence vers 510 nm. On utilise un faisceau laser de longueur d'onde $I_0 = 476,5$ nm ($P \cong 200$ mW, Laser Argon). Lors des phases de lecture, son intensité est atténuée d'un facteur 1000, en intercalant sur le trajet un atténuateur recouvert d'une couche d'aluminium, pour ne pas photolyser davantage.

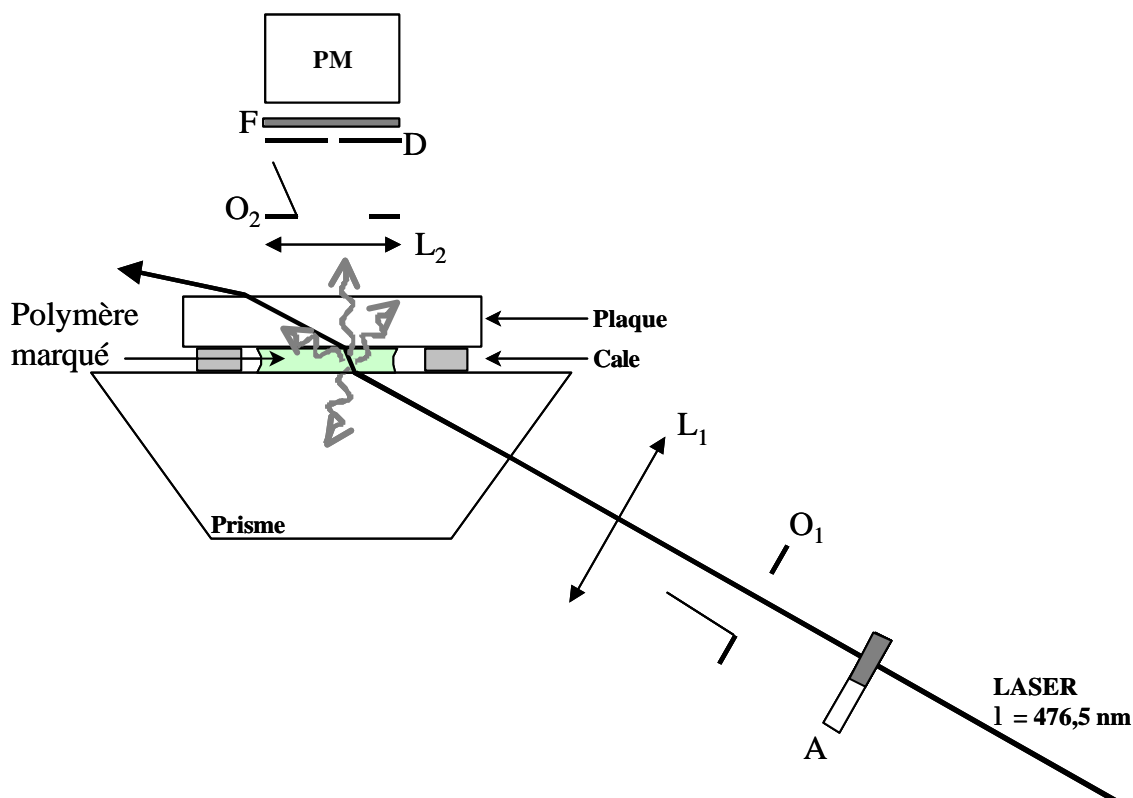


Figure 2.2. Schéma du montage optique de la vélocimétrie laser par photolyse volumique, au moment d'une lecture du profil de fluorescence. A: Atténuateur (ici en position où le laser traverse la partie recouverte d'un film d'aluminium atténuant son intensité d'un facteur 1000). O_1 et O_2 : obturateurs. A, Q et O_2 sont des dispositifs électro-mécaniques pilotés par ordinateur. L_1 et L_2 : lentilles convergentes. D: diaphragme. F: Filtre interférentiel. PM: Photomultiplicateur.

L'écriture est réalisée en ouvrant l'obturateur O_1 pendant 50 ms, O_2 étant fermé, pour laisser passer le faisceau laser non atténué. Ce faisceau est focalisé à l'aide d'une lentille L_1 vers l'interface prisme-polymère : la focale (~ 30 cm) est choisie de façon à ce que le faisceau fasse environ $60 \mu\text{m}$ de large à l'interface.

Pour la caractérisation du motif imprimé, l'ensemble prisme-polymère-plaque est déplacé devant le faisceau laser atténué, perpendiculairement au plan de la Figure 2.2. L'intensité de fluorescence émise par les sondes à $I_e \approx 510$ nm est récoltée par une lentille L_2 qui, après traversée de l'obturateur O_2 (ouvert), d'un diaphragme et d'un filtre interférentiel, la fait converger sur un photomultiplicateur (Hamamatsu R1635, Gain 10^6 e-/photon). Le filtre interférentiel¹⁰ a pour but d'éliminer la longueur d'onde d'excitation

¹⁰ Les longueurs d'onde de coupure à mi-hauteur sont de 510 et 560 nm. Il n'existe pas de filtre standard bon marché adapté au spectre d'émission de la sonde NBD.

I_0 . Le courant du photomultiplicateur est amplifié et transformé en tension qui est envoyée dans une carte d'acquisition après être passée par un filtre bande-passante (900-7000 Hz).

L'intensité de fluorescence émise diminue quand le motif, contenant moins de sondes, passe devant le laser.

Le cisaillement est réalisé par le déplacement de la plaque, perpendiculairement au plan de la Figure 2.2, le prisme restant fixe.

Après cisaillement, le profil de fluorescence est relu en procédant de la même façon que pour la première lecture. On enregistre ainsi les profils de fluorescence du motif avant et après cisaillement. En analysant la déformation du profil, on peut remonter à la vitesse de glissement et au taux de cisaillement.

2.2.1.3. Détermination des vitesses : traitement des données expérimentales

Dans les calculs qui suivent la diffusion est négligée. Pour un milieu uniforme ayant une concentration c en sondes fluorescentes et un faisceau éclairant d'intensité I_0 , l'intensité de fluorescence émise I_e est¹¹ $I_e \propto c \cdot I_0$. Pour une intensité du faisceau $I_0(x)$ et une concentration $c(x)$ en sondes, l'intensité de fluorescence émise est reliée au produit de convolution du faisceau de lecture et du motif :

$$I_e(x) \propto c * I_0(x) = \int c(x') I_0(x-x') dx'$$

Le laser est utilisé dans son mode TEM00 et son faisceau a donc un profil gaussien en intensité. Le motif imprimé par la photolyse des sondes a donc aussi un profil gaussien de même écart-type s , moyennant l'hypothèse que le taux de photolyse est proportionnel à l'intensité (énergie) locale du faisceau laser. Le profil de fluorescence lors de la lecture du motif avant cisaillement aura aussi une forme gaussienne, puisqu'il est le résultat de la convolution de deux gaussiennes, i.e. du profil de concentration en sonde et du profil d'intensité du faisceau de lecture. Il s'exprime, en prenant le sommet X_0 de la gaussienne comme l'origine des abscisses, par :

$$I_e(x,0) = a - b \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2s_0^2}\right) \quad (16)$$

où $s_0 = \sqrt{2}s$. En pratique un terme $c \cdot x$ est ajouté pour ajuster une légère pente éventuelle de la ligne de base. Un exemple de profil est reporté sur la Figure 2.3, avec un ajustement sur l'expression de l'équation (16) (avec le terme $c \cdot x$) : les incertitudes (rms) reportées sont celles de l'ajustement numérique.

¹¹ On considère c suffisamment faible pour négliger l'atténuation du laser en raison de l'absorption.

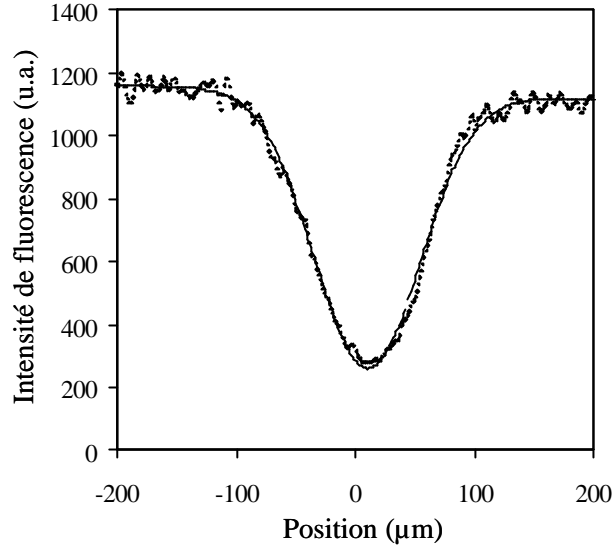


Figure 2.3. Profil de fluorescence $I_e(x,0)$ expérimental d'un motif avant cisaillement (pointillés) et son ajustement numérique (trait continu). Dans le repère du sommet $X_0=10,3\pm 0,1\mu\text{m}$: $s_0=44,3\pm 0,1\mu\text{m}$, $a=1138\pm 1$, $b=879\pm 2$, $c=0,124\pm 0,006$.

Lors du cisaillement de l'échantillon, le motif est déformé : on peut considérer l'échantillon d'épaisseur h comme la superposition de couches d'épaisseur dz , identiques à la couche totale initiale en terme de profil de fluorescence à un facteur dz/h près, qui coulissent les unes sur les autres avec une vitesse locale $v(z)$, supposée stationnaire, par rapport à la surface inférieure ($z = 0$) immobile. On obtient alors pour le profil déformé au bout d'un temps de cisaillement t' :

$$I_e(x, t') = \frac{1}{h} \int_0^h I_e(x - v(z)t', 0) dz \quad (17)$$

En faisant l'hypothèse que le taux de cisaillement \dot{g} est constant dans l'épaisseur de l'échantillon, on a $v(z) = V_g + \dot{g}z$, où V_g est la vitesse glissement au niveau de la paroi $z=0$. L'expression (17) devient :

$$I_e(x, t') = A - \frac{B}{h} \int_0^h \exp\left(-\frac{(x - (V_g + \dot{g}z)t')^2}{2s_0^2}\right) dz \quad (18)$$

Les paramètres à ajuster sont donc au nombre de quatre (A, B, V_g, \dot{g}) les autres étant connus (s_0 est mesuré sur le motif initial, et t' est le temps de cisaillement). Comme précédemment, un cinquième paramètre est ajouté en pratique pour mieux ajuster la ligne de base. Avec un simple changement de variable, (18) devient :

$$I_e(x, t') = A - \frac{Bs_0}{(V_h - V_g)t'} \sqrt{\frac{p}{2}} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x - V_g t'}{\sqrt{2}s_0}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x - V_h t'}{\sqrt{2}s_0}\right) \right] \quad (19)$$

avec $V_h = V_g + \dot{g}h$ la vitesse en haut de l'échantillon, et $\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{p}} \int_0^u \exp(-t^2) dt$.

La fonction erf est bien approchée par des polynômes, ce qui permet de diminuer le temps de calcul de l'ajustement numérique. Sur la Figure 2.4 sont présentés des exemples de profils avant et après cisaillement, avec leur ajustement numérique.

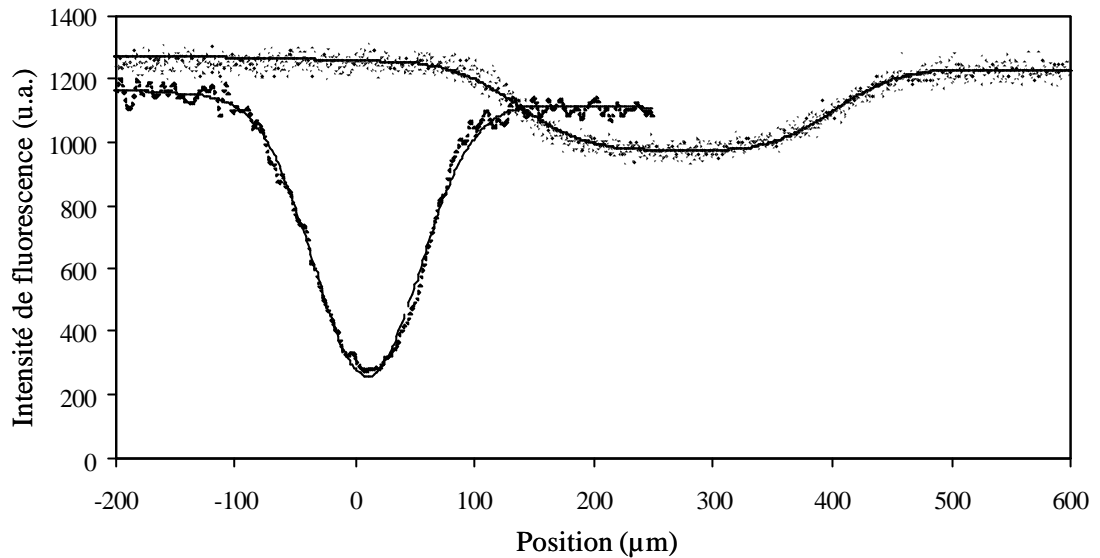


Figure 2.4. Profils de fluorescence avant (idem Figure 2.3) et après cisaillement, et les ajustements numériques par les équations (16) et (19) : $V_g=(1,6\pm 0,005).10^2 \mu\text{m}.s^{-1}$, $\dot{g}=(3,28\pm 0,01).10^{-3} s^{-1}$, $V_h=(4,87\pm 0,01).10^{-2} \mu\text{m}.s^{-1}$. (incertitudes de l'ajustement numérique).

2.2.1.4. Adaptation des séquences de mesures de vitesse au cas du SBR

Du fait du comportement viscoélastique des SBR, les courbes $s = f(\dot{g})$ présentent une partie transitoire comme on peut le voir sur la courbe typique contrainte-déformation de la Figure 2.5.

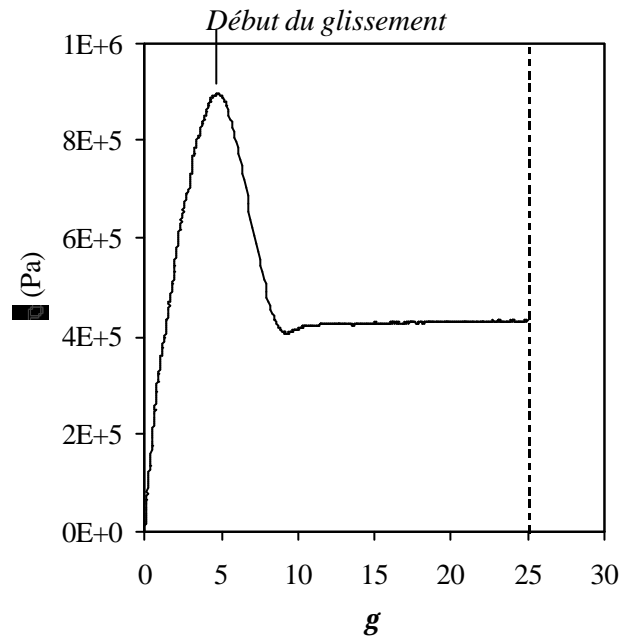


Figure 2.5. Courbe typique de contrainte-déformation ($\dot{g}_{\text{nom}}= 3 s^{-1}$, déformation finale $\dot{g} = 25$) d'un SBR de notre étude (35kSiOH, voir Tableau 3.2 p.50), cisailé à grande vitesse sur une couche de SBR adsorbé (50kSiOH, id.).

À grand taux de cisaillement par exemple, il a été observé que le glissement à l'interface ne se produit pas instantanément mais débute aux alentours du maximum de la courbe $s = f(\dot{g})$, la diminution de la contrainte étant un signe de glissement à la paroi. Pour un motif imprimé avant cisaillement, la déformation finale du motif après cisaillement comprend alors une composante qui a été déformée sans glissement à

l'interface. On peut tenir compte de ce fait et corriger simplement la vitesse de glissement V_g obtenue par l'ajustement numérique en faisant l'hypothèse que le glissement ne commence qu'à partir du maximum : le cisaillement durant un temps T , et le glissement ayant débuté à t_0 , la vitesse corrigée $V_{g|corr}$ vaut $V_g \cdot T / (T - t_0)$. Le taux de cisaillement corrigé est alors déterminé par $(V_h - V_{g|corr}) / h$ (pour une bonne estimation de V_h , le glissement éventuel sur la plaque supérieure est corrigé de la même manière que V_g). Dans le cas de la Figure 2.5, $V_h = 30 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $V_g \sim 22,1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $V_{g|corr} \sim 27,4 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, c'est à dire que la correction est de 25 % : en refaisant la même expérience et en l'arrêtant après une déformation $g = 12$, on trouve $V_{g|corr} \sim 28,3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, valeur proche de l'expérience précédente, ce qui valide la correction.

La correction à apporter est d'autant plus petite que les distances cisillées sont grandes. Mais la course du montage est limitée, et le motif peut être très étiré en fin de cisaillement. Enfin l'hypothèse de glissement à partir du maximum n'est peut être pas légitime pour toutes les surfaces et tous les taux de cisaillement, et le glissement n'est pas a priori stationnaire instantanément.

Nous avons donc apporté une modification simple dans la séquence d'acquisition pour s'affranchir de ce problème : la photolyse est faite en cours de cisaillement, quand le régime permanent est atteint pour la contrainte. Cela permet de ne pas prendre en compte le régime transitoire et donc de ne plus devoir corriger les vitesses et le taux de cisaillement. Pour les V_h faibles, le profil de fluorescence est lu juste après l'impression du motif. En revanche pour les grandes vitesses V_h , on ne peut procéder ainsi car la lecture du profil de fluorescence requiert une demi-seconde, temps pendant lequel le motif est translaté et déformé. Les caractéristiques du motif initial sont alors déterminées indirectement. Un autre motif, identique, est imprimé après cisaillement à la position exacte (ou décalée d'une longueur connue pour ne pas se superposer avec le premier motif) où le premier motif a été imprimé. La lecture du profil de fluorescence de ce second motif permet de déterminer les caractéristiques initiales du premier motif.

2.2.1.5. Avantages et limitations de la méthode de photolyse en volume

L'avantage de la méthode en volume est qu'elle donne accès simultanément aux vitesses de glissement aux interfaces et au taux de cisaillement. Il est alors possible de détecter un glissement éventuel au niveau de la plaque d'entraînement, ce qui se traduit par une vitesse V_h inférieure à la vitesse d'entraînement.

De plus il peut arriver dans certaines expériences qu'une fracture naisse dans le volume de l'échantillon. Ceci a une signature claire dans le profil de fluorescence, provoquant un fractionnement du motif en deux motifs correspondant à chacune des deux couches en mouvement relatif. Ce dédoublement, s'il se produit, peut être pris en compte et autorise la mesure des vitesses de glissement et des taux de cisaillement dans chacune des couches, ainsi que la détermination de la hauteur à laquelle se produit le plan de fracture (à 5% près).

Mais les vitesses mesurées avec la méthode en volume sont des moyennes entre les deux instants auxquels on mesure la forme du motif.

La diffusion des chaînes de polymère de cette étude est faible, de l'ordre de $10^{-5} \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, mais elle peut limiter les V_g accessibles en élargissant le motif et en diminuant le contraste. L'estimation de la vitesse minimale est un peu délicate. Pour en obtenir un

ordre de grandeur, on peut comparer la vitesse de glissement mesurée à « la vitesse de diffusion ». La « vitesse de diffusion » est de l'ordre de $(D_{\text{auto}}/T_c)^{1/2}$ où T_c est le temps de cisaillement du motif imprimé. En exprimant T_c comme L_c/V_h , où L_c est la distance cisailée effective, on trouve que $V_{g|\text{diff}} = (D_{\text{auto}}V_h/L_c)^{1/2}$. Les estimations de cette vitesse montre que la diffusion ne nous gêne pas : la limite inférieure pour V_g est imposée par une autre limitation qui est la précision du montage. En effet on fixe la distance glissée minimale détectable à $2 \mu\text{m}$. La vitesse de glissement limite sera donc $2/T_c$ (en $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), dépendante du T_c de chaque mesure.

A faible vitesse, le profil du motif initial est lu après son impression en moins d'une demi-seconde. Pour un motif de taille caractéristique $50 \mu\text{m}$, nous considérons que le profil obtenu n'est pas trop modifié par le cisaillement en cours si la distance cisailée pendant la lecture est inférieure à $1 \mu\text{m}$. La lecture du profil « au vol » sera donc valable pour des vitesses V_h inférieures à $2 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour des vitesses plus grandes, on détermine les caractéristiques du motif initial sur le motif imprimé après le cisaillement. La nouvelle limite supérieure pour V_h est déterminée par le temps que dure la photolyse, soit au mieux 50ms : pour que le motif imprimé en cours de cisaillement ne soit pas déformé de plus d'un μm par rapport au motif imprimé après cisaillement, la vitesse V_h doit être inférieure à $20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pour les vitesses supérieures, quand le glissement n'est pas négligeable, l'imprécision se ressent moins sur V_g (grande valeur) que sur le taux de cisaillement (différence de grandes valeurs) : la précision sur le taux de cisaillement subi par l'échantillon chute lorsque l'écoulement est proche de l'écoulement bouchon.

2.2.2. Vélocimétrie laser en champ proche (VLCP)

2.2.2.1. Principe de la mesure

La vélocimétrie laser en champ proche combine les ondes évanescentes et la photolyse de sondes fluorescentes par des franges d'interférences [53]. Pour être en condition de réflexion totale, et donc ne faire pénétrer l'énergie excitatrice que sur la profondeur de pénétration de l'onde évanescente, il faut que l'indice de réfraction du substrat soit supérieure à celui de la couche polymère sondée. Les vitesses de l'écoulement sont ainsi mesurées localement sur une distance depuis l'interface comparable à la profondeur de pénétration Λ (voir en annexe p.128 pour le détail du calcul de Λ) de l'onde évanescente dans le milieu sondé [2], de l'ordre de la taille d'une chaîne polymère. On suppose dans la suite qu'on se trouve en condition de réflexion totale. La technique de mesure se décompose alors en trois étapes :

- Une phase d'écriture où des franges d'interférence, perpendiculaires à la direction de cisaillement (Figure 2.6), photolysent les sondes sur une profondeur Λ et créent des franges de concentration en sondes de même interfrange i .
- Une phase de lecture pour déterminer l'interfrange i : l'échantillon est déplacé, perpendiculairement aux franges imprimées, devant les franges d'interférences (laser atténué). La période spatiale des oscillations du signal de fluorescence permettent de déterminer i .

- L'échantillon est cisailé pendant un temps T_c , en éclairant le motif par les franges d'interférence. S'il y a du glissement à la paroi, les franges de concentration défilent devant les franges d'interférences : il en résulte une oscillation dans la fluorescence émise à une fréquence $f=V_g/i$.

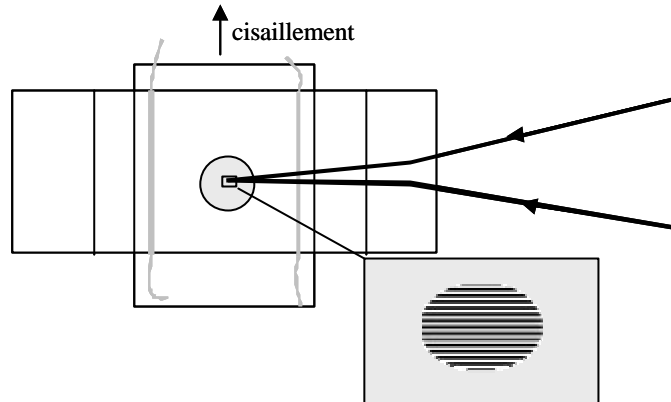


Figure 2.6. Franges d'interférences à l'intersection de deux faisceaux cohérents, focalisés à l'interface prisme-polymère.

2.2.2.2. Mise en œuvre expérimentale

Le dispositif optique reprend celui qui est décrit sur la Figure 2.2, en intercalant entre O_1 et L_1 un interféromètre à deux ondes, fondé sur la séparation de polarisation, mis au point par D.Ausséré et décrit dans [7,10,54]. Les deux faisceaux laser en sortie de l'interféromètre sont focalisés à l'interface prisme-polymère où des franges d'interférences naissent à leur intersection, perpendiculairement à la direction de cisaillement.

Le contraste des franges imprimées n'est pas élevé : pour améliorer la sensibilité des mesures de i ou de V_g , la position des franges de lecture est modulée spatialement à une fréquence¹² w , dans la direction du cisaillement, grâce à un dispositif électro-optique décrit dans [7,10]. Lors du défilement des franges du motif devant les franges de lecture (détermination de i , mesure de V_g) il existe dans la fluorescence émise un signal modulé à la fréquence w et à la fréquence $2w$. Le signal du PM est envoyé dans une détection synchrone qui peut mesurer l'amplitude du signal à w et $2w$: cette amplitude oscille à la fréquence V_g/i , ce qui permet de déterminer V_g . Pour plus de précisions se reporter par exemple à [7].

2.2.2.3. Avantages et limitations de la méthode

La VLCP donne des mesures de vitesses à proximité de l'interface et en « temps réel » mais ne donne pas d'information sur le taux de cisaillement ou sur la présence de fractures éventuelles (on peut combiner les mesures avec celles de la technique en

¹² Cette fréquence est très élevée, d'un facteur 1000, par rapport à la fréquence de défilement des franges imprimées devant le faisceau.

volume, mais en ne mesurant pas strictement au même endroit, compte tenu de contraintes du montage expérimental).

Un autre avantage de cette technique est qu'elle donne directement les V_g , et il n'est pas nécessaire de les corriger, ou de photolyser en cours de cisaillement.

Une limite inférieure des V_g mesurables est liée à la diffusion des chaînes marquées et réalisée quand V_g est égal à la vitesse de diffusion sur un interfrange, soit $V_g = D_{\text{auto}}/l$, de l'ordre de $10^{-6} \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. En pratique, la limitation inférieure est plutôt dictée par la constante maximum d'intégration de la détection synchrone, de l'ordre de 30s.

La constante minimum d'intégration de la détection synchrone, de 100 ms, impose des V_g accessibles inférieures à quelques $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La borne supérieure pour V_h dépend alors du taux de cisaillement ($V_h = V_g + \dot{g}h$), donc de la friction.

2.3. Cellule de mesure

2.3.1. Introduction

Des études précédentes menées par T.Charitat puis par V.Koutsos ont montrées que les contraintes développées lors du cisaillement du SBR sont très supérieures à celles obtenues avec le PDMS pour lequel le montage expérimental initial avait été conçu. Les forces transmises avec le SBR peuvent dépasser 150 N, contre 5 N pour le PDMS. Il a donc été nécessaire de modifier le montage mis au point par E. Durliat [7] afin de diminuer sa complaisance, tout en conservant les degrés de liberté permettant de régler le parallélisme plaque/prisme. Nous présentons d'abord la cellule porte-échantillon. Ensuite nous décrivons les deux systèmes conçus pour maintenir la plaque supérieure parallèle au prisme. Enfin nous discuterons de la mesure de la friction et plus particulièrement des corrections à introduire du fait de la friction des cales qui servent à maintenir l'écart entre la plaque et le prisme.

2.3.2. Cellule porte-échantillon

Le montage mécanique est représenté sur la Figure 2.7. Le polymère est maintenu entre la surface du prisme (1) et la plaque de silice (4) : l'interface prisme/polymère est l'interface d'étude. La plaque (4) est traitée pour limiter le glissement (voir paragraphe 3.3.2 p.63). L'écartement prisme/plaque est maintenu constant grâce à des cales de 10 μm d'épaisseur en argent ou en nickel. Le système d'appui de la plaque sur le prisme ne figure pas sur la Figure 2.7 mais est présenté en paragraphe 2.3.3.

Le cisaillement du polymère est effectué en translatant la plaque (4) à vitesse constante, le prisme (1) restant immobile et fixé sur le porte-prisme (2) à l'aide d'une vis téflon (3). La platine de translation (5) déplace deux billes d'acier (6), tenues par des aimants, qui entraînent la plaque (4) (Figure 2.8). Ces billes peuvent encaisser toute variation relative de hauteur entre la plaque et la platine de translation.

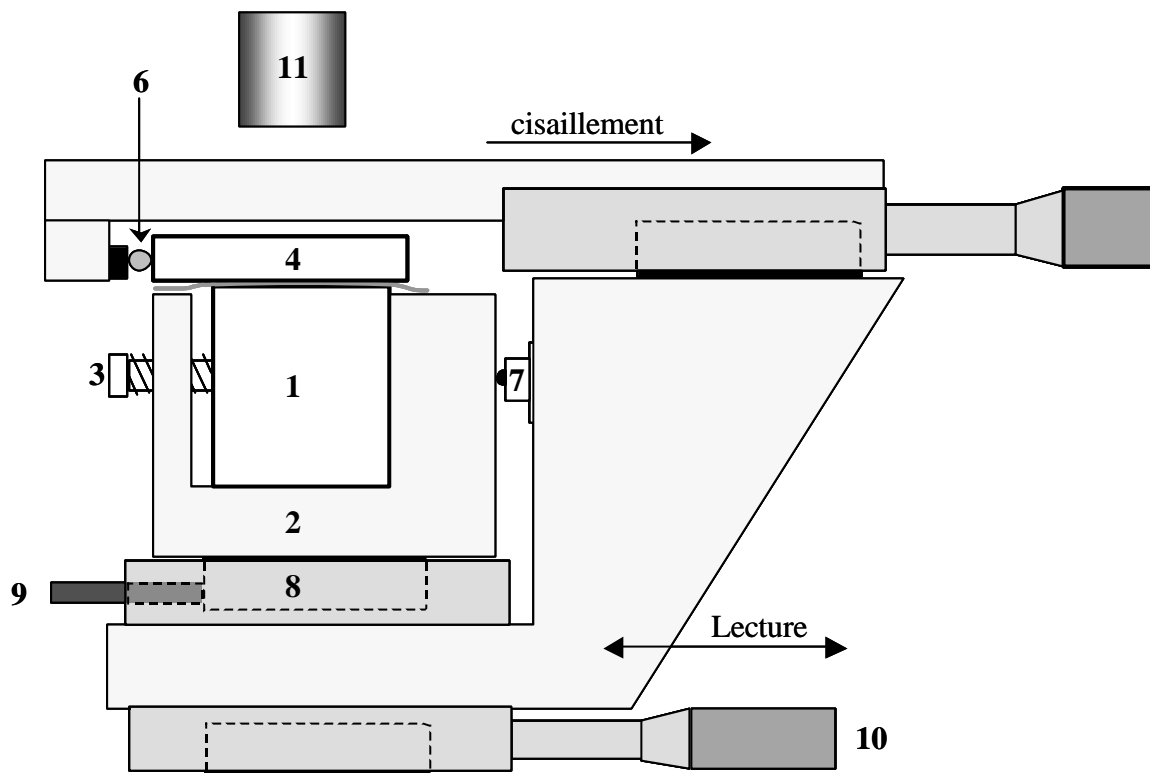


Figure 2.7. Schéma du montage mécanique, vue de profil.

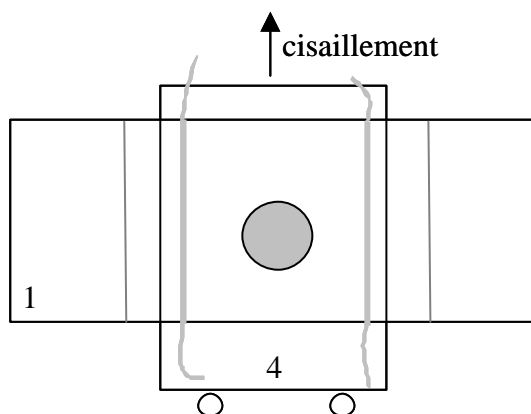


Figure 2.8. Vue de dessus de la plaque (4) sur le prisme (1), avec les cales d'épaisseur, une goutte de polymère entre les deux, et les billes qui entraînent la plaque.

La contrainte transmise au prisme par le polymère cisailé est mesurée à l'aide du capteur de force¹³ (7): le porte-prisme est monté sur une platine de translation (8) libre (les ressorts de rappel sont enlevés) dont le mouvement vers la droite n'est bloqué que par la présence du capteur de force. Une précontrainte est imposée sur le capteur de force en serrant la vis (9).

¹³ Capteur de force ENTRAN, ELFS-B3, 250 N, technologie jauges semi-conductrices, sensibilité 300 mV / 250 N. Flèche < 13 μm / 250 N.

Le déplacement de la plaque par rapport au prisme est mesuré par un capteur de position¹⁴ (représenté sur la Figure 2.9) fixé sur la platine de translation cisaillement (5) et appuyant sur le porte prisme (2).

Le profil de fluorescence est lu en déplaçant l'ensemble du montage, à l'aide de la platine de translation de volume (10), devant le faisceau laser et le photomultiplicateur (11) qui restent fixes. La position du prisme est repérée par un capteur de position¹⁴ « volume » (Figure 2.9) fixé sur la table et s'appuyant sur le porte prisme.

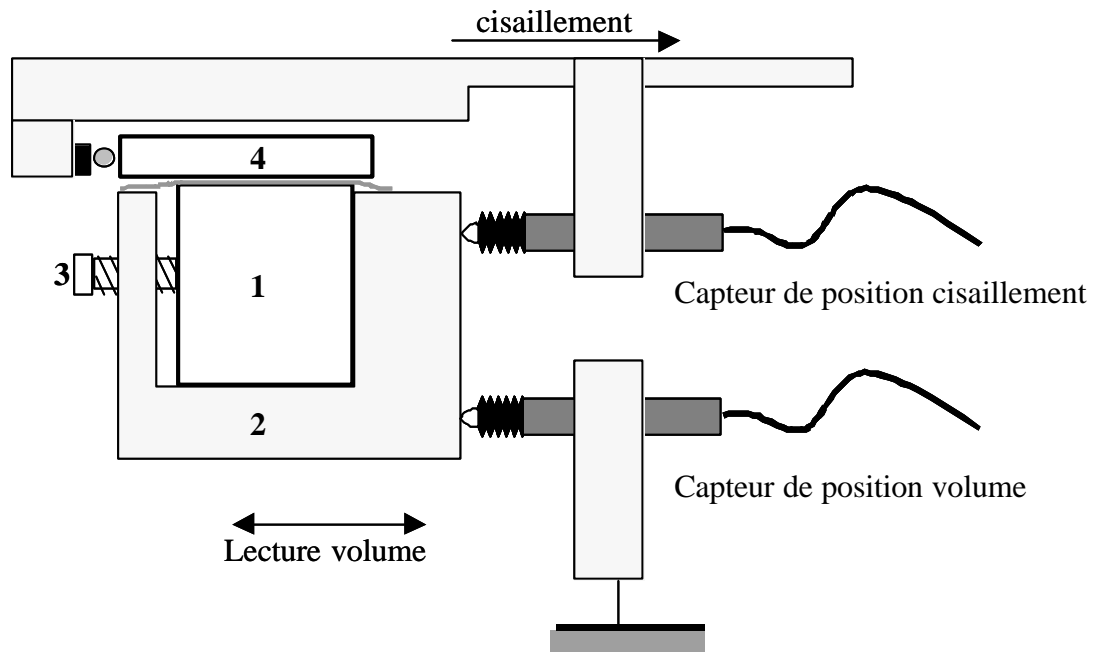


Figure 2.9. Emplacement des capteurs de position repérant position de la plaque par rapport au prisme et la position du prisme.

La liaison entre le moteur de cisaillement et la platine de translation de cisaillement est réalisée par un axe télescopique à double cardans (BÜCO) afin de permettre une transmission linéaire, sans jeu, et qui permet le déplacement du montage lors de la lecture du profil de fluorescence.

L'enregistrement de la position de la plaque par rapport au prisme donne la distance cisailée. On enregistre aussi la position du prisme, l'intensité de la fluorescence et la force transmise.

2.3.3. Système d'appui de la plaque supérieure sur le prisme

2.3.3.1. Introduction

Le système d'appui de la plaque supérieure sur le prisme a pour rôle de les maintenir parallèles pendant le cisaillement, en appliquant une force normale contrôlée pour ajuster de façon reproductible la friction sur les cales. Ce système doit répondre à plusieurs exigences : permettre le réglage du parallélisme plaque/prisme, maintenir la plaque en appui sur les cales, et encaisser les variations éventuelles de hauteur dues au

¹⁴ Capteurs de type LVDT (Linear Variable Differential Transformer) de chez RDP. Amplitude ± 2 mm, sensibilité 150mV/V/mm (avec alimentation 5V, 5kHz), linéarité 0.1%.

défaut de parallélisme entre la surface de la plaque, ou du prisme, et le système d'entraînement de la plaque.

Le réglage du parallélisme prisme/plaque se fait simplement en observant les franges d'interférences créées en lumière blanche par les réflexions sur les deux surfaces en regard prisme-plaque. Le parallélisme est obtenu en jouant sur des points d'appui sur la plaque pour diminuer le nombre de franges jusqu'à une teinte plate (cas idéal), signe que la différence de marche est constante entre les surfaces en regard. Ce réglage est plus délicat avec le SBR qu'avec le PDMS, moins viscoélastique et qui répond rapidement aux changements infimes de position de la plaque supérieure. Pour le SBR il est nécessaire de procéder à des réglages progressifs par étapes, en laissant le temps au polymère de relaxer, pour atteindre un équilibre satisfaisant.

Mais le problème le plus important réside dans le fait que même lorsque ce réglage délicat est obtenu en statique, il peut changer en dynamique et des franges peuvent apparaître du fait d'une modification de la répartition des contraintes liée à l'apparition des forces normales développées par le polymère cisailé. Il faut alors réajuster le réglage. On peut minimiser cet effet en travaillant avec des surfaces moins grandes de polymère, de l'ordre du cm^2 , donc des contraintes moins grandes.

Il faut pouvoir appliquer une force normale de plusieurs dizaines de newtons, supérieure à la contrainte normale développée lors du cisaillement du polymère. Un appui rigide de type solide, impliquant un contact tout ou rien, n'apparaît pas adapté car très sensible aux variations de hauteur. Nous avons d'abord utilisé à un système d'appui élastique, que nous nommerons système d'appui A. Dans un second temps nous avons cherché à davantage contrôler la force normale appliquée dans le but d'améliorer la précision des mesures (paragraphe 2.3.4 p.41), et de supprimer l'augmentation parasite observée sur la force transmise en régime permanent (paragraphe 2.3.4.1 p.42) avec le système d'appui A. Ce second système sera nommé système d'appui B.

2.3.3.2. Système d'appui A

Ce système d'appui, représenté schématiquement sur la Figure 2.10, utilise des cales d'élastomère silicone.

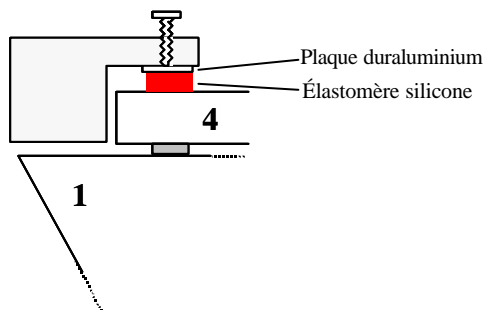


Figure 2.10. Vue de face du système d'appui A, avec les blocs de caoutchouc silicone.

La plaque (4) appuie sur le prisme (1) à travers les cales d'épaisseur. La force d'appui est réglée en serrant plus ou moins une vis qui vient écraser un bloc de caoutchouc silicone (~3mm d'épaisseur) par l'intermédiaire d'une petite plaque en duraluminium.

Ces points d'appui sont au nombre de quatre et sont situés au dessus des cales d'épaisseur afin de limiter les effets de levier. La relation contrainte-déformation des blocs de caoutchoucs a été caractérisée directement, car le module élastique idéal seul ne tient pas compte de leurs déformations latérales qui abaisse le module élastique théorique. L'ordre de grandeur du module élastique effectif est de 4 MPa pour une éprouvette de 3mm d'épaisseur et 1x1cm² d'aire. La vis est montée sur le support entraînant la plaque : il n'y a donc pas de mouvement relatif entre la vis et la plaque, et par conséquent la cale de caoutchouc est simplement comprimée et non pas cisailée.

Cependant le support des vis n'est pas rigoureusement parallèle à la plaque. Si le caoutchouc remplit sa fonction d'absorber les variations infimes de hauteur, nous avons considéré que les variations de force d'appui associées (force proportionnelle à la déformation en première approximation) auraient peu d'influence sur les mesures de contraintes transmises au prisme.

En pratique nous avons observé une augmentation¹⁵ faible de la force transmise, de l'ordre de 1,5 N pour 500 µm, distance typique des cisaillements appliqués dans les expériences. De plus ce système d'appui ne permet pas de mesurer la force normale appliquée¹⁶ sur la plaque, qui peut être involontairement très élevée. Comme la force de frottement des cales augmente avec la charge normale appliquée (paragraphe 2.3.4 p.41), nous avons été conduits à modifier ce système d'appui pour tenter d'améliorer les mesures de contraintes.

2.3.3.3. Système d'appui B

Afin d'appuyer sur la plaque supérieure de manière reproductible et contrôlée, et de supprimer le problème du non-parallélisme de la plaque supérieure et du support du système d'appui A, nous avons mis au point le système d'appui B. Pour cela, nous avons découplé le système d'appui du mouvement de translation, et ajouté un système permettant d'ajuster la force normale sur la plaque supérieure. Ce système est représenté sur la Figure 2.11.

Les vis appuyant sur la plaque se trouvent sur une potence montée sur une platine Microcontrôle fixée sur le bâti¹⁷ du porte-échantillon. Les ressorts de la platine sont comprimés par une petite plaque en duraluminium, coulissant sur les tiges de la platine qui guident les ressorts, sur laquelle appuie une vis qui permet d'ajuster la force normale sur la plaque supérieure. Dans cette configuration, les points d'appui sont invariants par translation du plan de la plaque, et lorsque le réglage des vis d'appui est effectué, il ne devrait plus changer lorsque la plaque se déplace.

Lorsque les ressorts sont complètement comprimés dans leur gorge, la force normale appliquée est de 22 N. Une force supplémentaire peut être appliquée en serrant la vis davantage, et mesurée en insérant un capteur de force de type FSR¹⁸ (Résistance à

¹⁵ L'augmentation ou la diminution de la contrainte est conditionnée par l'angle entre la plaque et le support des vis qui fixe si le caoutchouc est comprimé ou soulagé au cours du cisaillement.

¹⁶ Il n'est pas aisé d'accéder à la déformation des blocs de caoutchouc pour remonter à la force appliquée. De plus les prismes et les plaques n'ont pas tous la même hauteur, rendant difficile une calibration pour le réglage de la force normale.

¹⁷ Le système d'appui doit être solidaire de ce bâti qui se translate pour la lecture en volume (2.2.1 p.28): on ne peut donc pas placer ce système sur la table expérimentale.

¹⁸ Ces capteurs, minces et peu onéreux, ont une résistance qui diminue avec la contrainte appliquée. Mais la sensibilité n'est pas excellente dans la gamme de force utilisée et la relation résistance-force n'est pas linéaire. L'imprécision sur la force supplémentaire est d'environ 0,3 N.

détection de force) entre la partie mobile de la platine et la plaque sur laquelle appuie la vis.

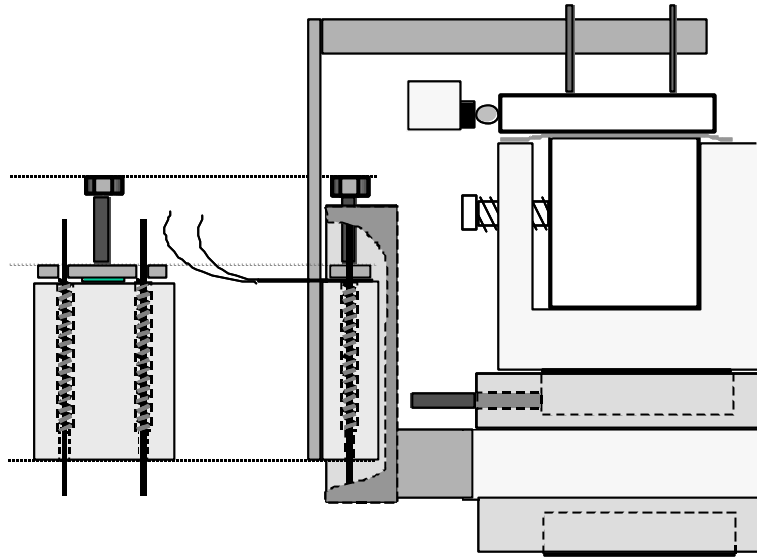


Figure 2.11. Système d'appui B, à force normale contrôlée.

En pratique le réglage des vis sur la plaque de translation reste assez délicat car le serrage de l'une d'entre elle soulève les autres en raison de la complaisance de l'ensemble du système. Le système pourra être amélioré. Dans sa version actuelle il permet d'appliquer une force normale reproductible d'une expérience à l'autre. L'étude de la friction des cales (paragraphe 2.3.4) avec ce système B montre la suppression de l'augmentation progressive de la contrainte qui était visible avec le système d'appui A. Avec la force normale ajustable, la force de friction des cales est très inférieures aux forces enregistrées dans les expériences de SBR cisailé sur les couches de SBR. Néanmoins il n'est pas possible, en gardant une force normale suffisante pour maintenir la plaque sur les cales, de diminuer le niveau de force de friction des cales jusqu'à le rendre inférieur aux forces de friction liées au polymère dans les expériences SBR sur PDMS.

2.3.4. Évaluation du frottement lié aux cales

Nous avons étudié deux types de cales métalliques : argent et nickel. Pour la caractérisation de leur contribution à la friction, elles ont été utilisées telles quelles, après un simple nettoyage à l'acétone. Les cales sont découpées au scalpel. Le nickel est beaucoup plus dur que l'argent et la découpe est plus difficile. Le prisme et la plaque de cisaillement ne portent pas de couches de polymères et sont nettoyés au traitement UV-Ozone.

Nous avons procédé comme pour les expériences de friction de polymère, mais sans fondu de polymère : la plaque est tradatée à une vitesse V_h , la force transmise est enregistrée, ainsi que la force pendant la relaxation qui suit l'arrêt du cisaillement. On présente sur la Figure 2.12 une courbe typique de force de frottement des cales d'argent, obtenue avec le système d'appui B: on définit par F_{ini} , F_{fin} et F_{relax} respectivement les valeurs de la force avant cisaillement, à la fin du cisaillement, et à la fin de la relaxation.

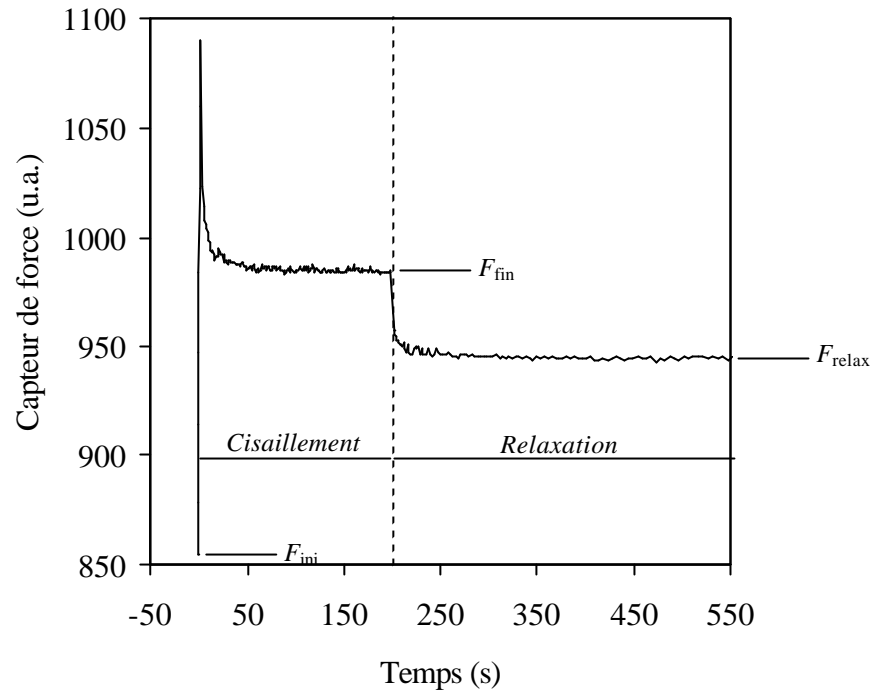


Figure 2.12. Courbe typique de force (u.a.) de frottement des cales d'argent, au cours du cisaillement puis de la relaxation, en fonction du temps ($V_h = 1 \mu\text{m.s}^{-1}$), obtenue avec le système d'appui B.

2.3.4.1. Argent

La friction des cales en argent a d'abord été caractérisée en utilisant le système d'appui A (2.3.3.2). Ne disposant pas alors de capteur pour déterminer la force normale appliquée sur la plaque, nous avons étudié deux serrages des vis de réglages (un « classique » et un « fort ») afin de voir comment la friction dépendait de la force normale appliquée. En prenant comme valeur de la force transmise $F_{\text{fin}} - F_{\text{ini}}$, une grande dispersion est observée dans les valeurs mesurées (Figure 2.13, gauche).

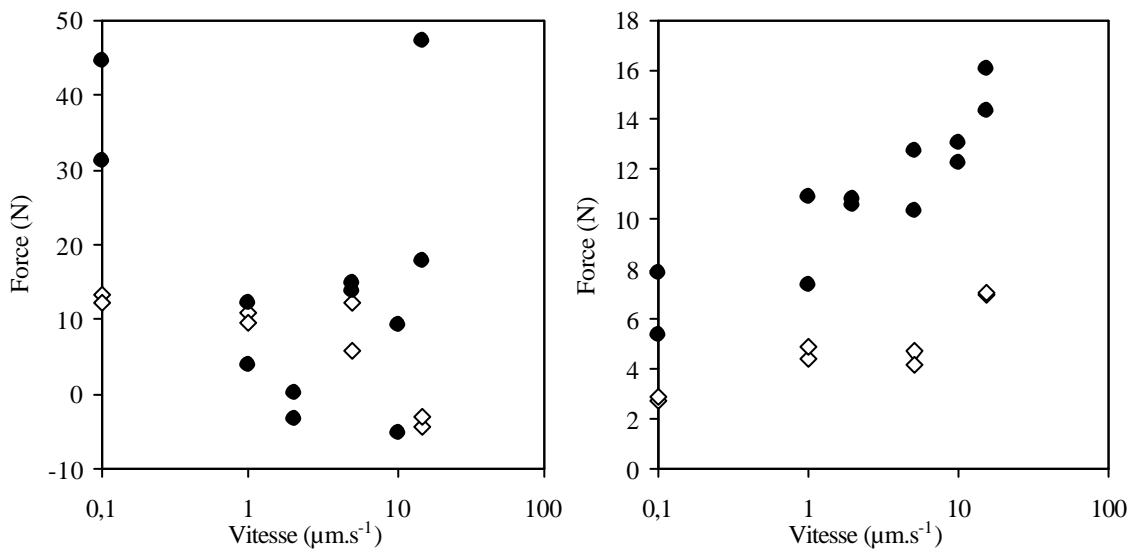


Figure 2.13. Force de frottement des cales d'argent, avec le système d'appui A, en fonction de la vitesse de la plaque, pour un serrage classique (◇) et pour un serrage fort (●), en considérant $F_{\text{fin}} - F_{\text{ini}}$, à gauche, et $F_{\text{fin}} - F_{\text{relax}}$ à droite.

En revanche si on considère $F_{\text{fin}} - F_{\text{relax}}$, les mesures sont moins dispersées et montrent une tendance plus nette (Figure 2.13, droite). La valeur F_{ini} semble être mal définie comme on peut le voir sur l'exemple de la Figure 2.14 où $F_{\text{fin}} < F_{\text{ini}}$.

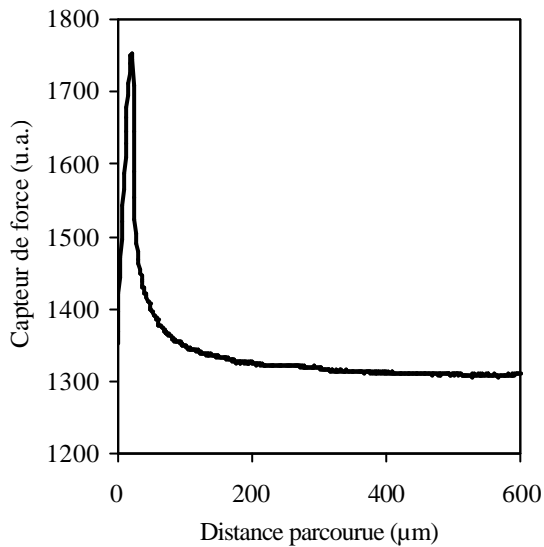


Figure 2.14. Force transmise en fonction de la distance cisailée à $V_h = 2 \mu\text{m.s}^{-1}$ (serrage fort).

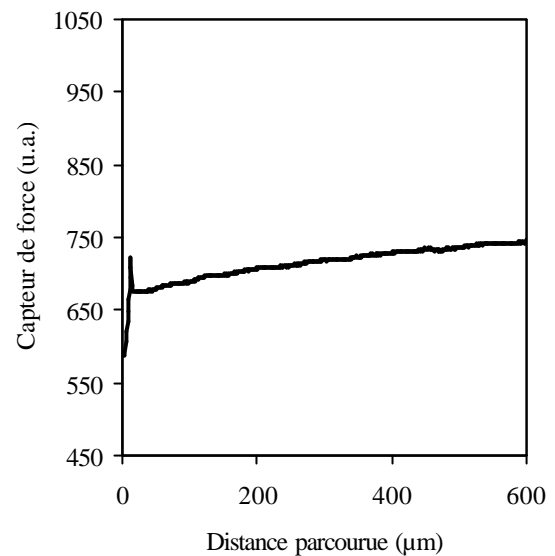


Figure 2.15. Force transmise en fonction de la distance cisailée à $V_h = 0.1 \mu\text{m.s}^{-1}$ (serrage classique).

Un autre inconvénient du système d'appui A est qu'en régime permanent, la force augmente régulièrement d'environ 1.5 N pour 500 μm parcourus (voir par exemple la Figure 2.15), quelle que soit la vitesse. De plus, au fur et à mesure des essais, une augmentation de F_{ini} (Figure 2.16) est observée de façon systématique. De même la pente initiale de la montée en contrainte augmente avec le nombre d'essais (Figure 2.17).

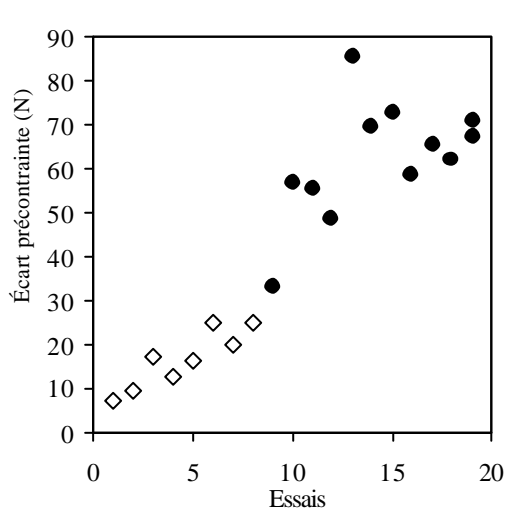


Figure 2.16. Évolution de l'écart à la valeur de la précontrainte initiale au cours des essais avec le serrage classique (?) suivi du serrage fort (•).

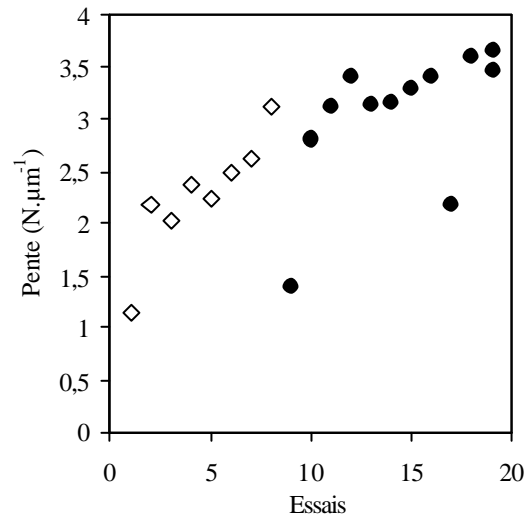


Figure 2.17. Évolution de la pente initiale de la force lors de la mise sous contrainte au cours des essais : serrage classique (◇) suivi du serrage fort (●). Le saut au 9^{ème} essai est lié au resserrement.

On peut expliquer ces manifestations (Figure 2.15 et Figure 2.16) par le non-parallélisme entre l'ensemble plaque-prisme et le support sur lequel est fixé le système

d'appui. En effet, un défaut de parallélisme peut entraîner qu'au cours du cisaillement, le bloc de caoutchouc du système d'appui A (Figure 2.10 p.39) soit de plus en plus comprimé (resp. soulagé), augmentant (resp. diminuant) ainsi la charge normale et la force liée à la friction des cales. Nous avons vérifié que ce défaut n'était pas dû aux caoutchoucs seuls, ou aux billes d'entraînement : en enlevant les billes (contact direct) et les blocs de caoutchouc (remplacés par du papier) les mêmes différences que sur les Figure 2.13 et Figure 2.16 ont été observées.

Il est clair que la friction des cales dans cette configuration n'est pas une friction simple. La force transmise au prisme par les cales $F_{\text{fin}} - F_{\text{relax}}$ augmente avec la vitesse (Figure 2.13) et avec la force normale appliquée sur la plaque. De plus la force liée à la friction des cales n'est pas négligeable par rapport aux forces liées au polymère les plus faibles rencontrées dans notre étude.

Le système d'appui B (2.3.3.3 p.40) visait à pallier ces difficultés. La force de friction des cales d'argent $F_{\text{fin}} - F_{\text{relax}}$ avec le système d'appui B est reportée Figure 2.18 en fonction de la vitesse, pour différentes forces normales (22 à 29 N) et différentes aires des cales (30 à 75 mm²).

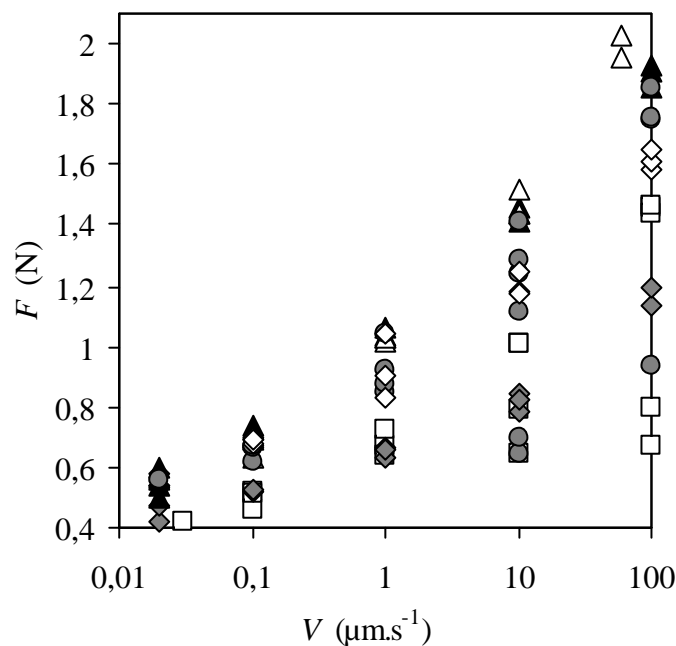


Figure 2.18. Force de frottement $F_{\text{fin}} - F_{\text{relax}}$ des cales d'argent avec le système d'appui B, en fonction de la vitesse de la plaque supérieure, pour différentes aires des cales et forces normales appliquées (mm², N) : ? (30, 25), ? (30, 27), ? (75, 29), Δ (75, 24), ? (45, 22), \bullet (30, 22).

La force de frottement $F_{\text{fin}} - F_{\text{relax}}$ augmente lentement avec la vitesse de la plaque supérieure (Figure 2.18) : la force double sur deux décades en vitesse environ. Le niveau de la force maximale est de l'ordre de 2 N à $V_h = 100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, inférieur à ce que nous avons avec le système d'appui A (Figure 2.13).

En découplant le système d'appui du système de translation, la force normale ne dépend plus de la position de la plaque supérieure (Figure 2.19).

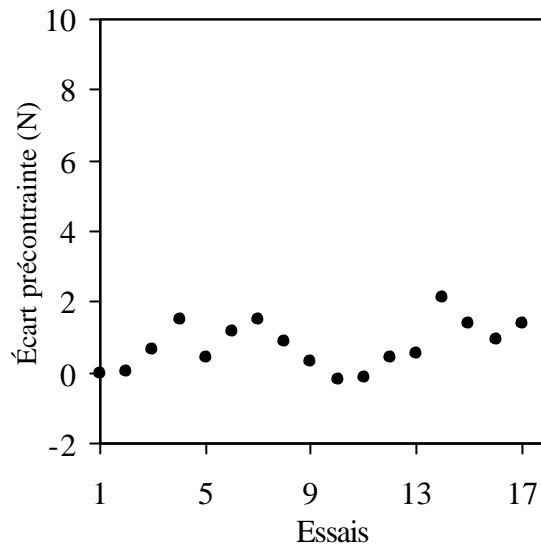


Figure 2.19. Évolution de l'écart à la valeur de la précontrainte initiale avec le système d'appui B, au cours des essais à différentes vitesses de plaque.

2.3.4.2. Nickel

Afin de voir si la dépendance de la force en fonction de la vitesse de plaque est le fait des cales ou du système d'appui et d'entraînement, nous avons étudié la friction de cales en nickel de 10 μm d'épaisseur. Les mesures $F_{\text{fin}} - F_{\text{ini}}$ de la force transmise conduisent à une dispersion comparable à ce qui observée avec les cales d'argent. En prenant $F_{\text{fin}} - F_{\text{relax}}$, les mesures sont mieux regroupées (Figure 2.20).

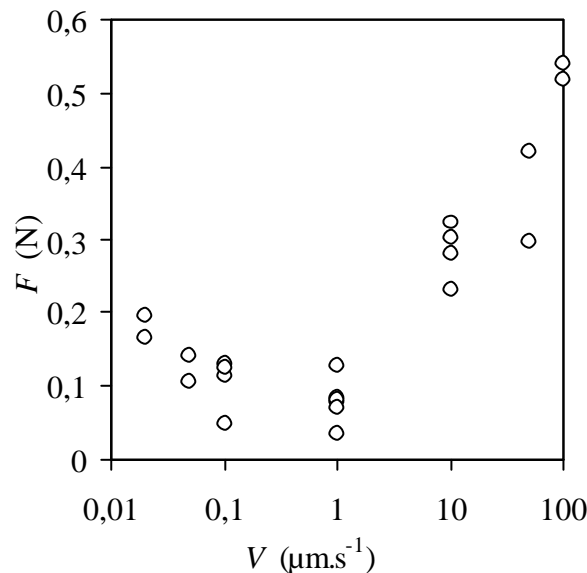


Figure 2.20. Force de frottement $F_{\text{fin}} - F_{\text{relax}}$ des cales de nickel avec le système d'appui B, en fonction de la vitesse de la plaque supérieure, pour une force normale de 22N et une aire de cales de 115 mm^2 .

On remarque que cette courbe présente un minimum. Le niveau général des forces transmises est plus faible d'un facteur trois par rapport aux cales d'argent. Enfin la force est multipliée par un facteur 2 à 5 sur deux décades en vitesse de plaque.

2.3.4.3. Discussion

Les interprétations des comportements observés en termes de friction solide restent délicates. Le système d'appui B ne travaille pas à force normale vraiment constante, comme ce devrait être le cas dans les études sur la friction solide. De plus la surface inférieure (le prisme) n'est pas réellement fixe, puisqu'elle s'appuie sur le capteur de force qui s'enfonce (flèche $< 13 \mu\text{m}/250\text{N}$) : pendant la relaxation le système se déplace. Enfin le glissement au niveau des cales peut se produire côté prisme ou/et côté plaque.

Le niveau de force rencontré avec les cales d'argent est du même ordre de grandeur que celui obtenu dans les expériences de friction SBR sur PDMS. Ceci empêche d'exploiter totalement les mesures de contrainte dans ce cas (paragraphe 4.4.1 p.84). On peut gagner un peu en précision en utilisant les cales de nickel qui donnent une force de friction est plus faible, mais le comportement n'étant pas simple, la correction à apporter sur les forces mesurées est délicate sans une caractérisation plus approfondie. Enfin, en pratique des couches de polymères sont présentes à la surface du prisme et en modifient la friction.

Nous avons préféré travailler avec les cales d'argent, plus faciles à mettre en œuvre. Pour l'ensemble des expériences, nous avons choisi de considérer les valeurs $F_{\text{fin}} - F_{\text{relax}}$ pour les forces transmises, et de ne pas corriger de la friction des cales. Sur les courbes $s = f(V_g)$ présentées dans la suite, la contrainte s est le rapport entre la force totale (polymère et cales) divisée par l'aire A du polymère : nous faisons alors figurer le niveau maximal de la contraintes liée aux cales, indépendamment de la vitesse, qui correspond à une force de 2 N, soit une contrainte de $2/A$ (dépend donc de chaque expérience) en négligeant l'aire des cales.

CHAPITRE 3
MATÉRIAUX, SURFACES ET BROSSES

3. Matériaux, surfaces et brosses

Dans ce chapitre nous présentons d'abord les matériaux utilisés : le SBR (Styrene Butadiene Rubber), la sonde fluorescente, et le PDMS qui devait rendre les surfaces passives vis-à-vis de la friction et qui a été utilisé dans la confection de certaines brosses. Ensuite les différentes surfaces sont décrites avec les techniques pour les caractériser, les méthodes pour les nettoyer et enfin leurs avantages et inconvénients. Nous abordons ensuite la réalisation des couches de polymères ancrés. Nous commençons par une présentation de l'adsorption de chaînes conduisant aux pseudo-brosses : nous les avons utilisées pour reproduire les expériences antérieures afin de valider le nouveau montage expérimental, et pour limiter le glissement sur la plaque supérieure. Nous poursuivons par les essais de fabrication de brosses bien définies en passant par les SBR fonctionnalisés devant conduire à un greffage covalent en extrémité de chaîne. Nous terminons par la dernière voie explorée qui nous a conduit à l'utilisation de copolymères blocs dont l'un des blocs s'ancre fortement à la surface tandis que l'autre interagit moins fortement.

3.1. Matériaux

3.1.1. SBR

3.1.1.1. Caractéristiques physico-chimiques

Le SBR¹⁹ (Styrene Butadiene Rubber) est un copolymère statistique de styrène et de butadiène, ce dernier pouvant présenter les configurations 1-2, cis ou trans (Tableau 3.1).

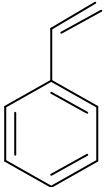
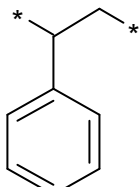
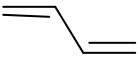
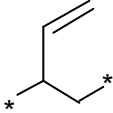
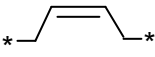
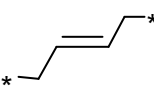
| | Formule | Dans la chaîne SBR |
|-----------|---|---|
| Styrène |  |  |
| Butadiène |  |  1-2  Cis  Trans |

Tableau 3.1. Monomères des chaînes de SBR.

Les différents échantillons de SBR, qui nous ont été fournis par MICHELIN, sont composés d'environ 25% de styrène et de 75% de butadiène. Leurs caractéristiques sont reportées dans le Tableau 3.2.

¹⁹ Le SBR entre notamment dans la composition des gommages des pneumatiques.

| Nom | 43k | 100k | 43kSiOH | 135kSiOH | 50kSiOH |
|--------------------|-----------------|-----------------|---------|----------|---------|
| Styrène (%/total) | 25 | 26,7 | 27 | 25 | 25 |
| PB 1-2 (%/PB) | 41 | 41 | 41 | 25 | 24 |
| PB trans (%/PB) | 37 | 37 | 38 | 46 | 47 |
| PB cis (%/PB) | 23 | 22 | 21 | 29 | 29 |
| M_w (par CPG) | 43700 | 99000 | 43000 | 135000 | 50000 |
| I_p | 1,04 | 1,07 | 1,05 | 1,1 | 1,07 |
| T_g (°C) | -39 | -38 | -40 | -51 | -53 |
| Fonction terminale | CH ₃ | CH ₃ | SiOH | SiOH | SiOH |

Tableau 3.2. Microstructure et caractéristiques moléculaires des SBR utilisés dans notre étude.

Les échantillons n'ont pas tous la même microstructure : nous supposons dans la suite que la taille apparente du monomère est la même et prise à 0,5 nm. Cette valeur est issue de la loi de variation de l'épaisseur des couches adsorbées en fonction de f_0 et N (voir paragraphe 1.3.1) qui est analogue à ce qui avait été observé pour le PDMS (Charitat).

Ces échantillons ont été synthétisés par polymérisation anionique et leur indice de polymolécularité I_p est inférieur à 1,1. Leur tension de surface est d'environ 48 mJ.m⁻² [55]. Les chaînes sont CH₃ ou SiOH terminées (à une seule extrémité), cette dernière favorisant éventuellement un ancrage en surface grâce aux liaisons hydrogènes avec les silanols de la silice. La température de transition vitreuse T_g est voisine de -40°C à -50°C et varie selon la microstructure (et la masse). Nos expériences ayant lieu à température ambiante, tous les SBR sont bien au dessus de leur T_g .

Du fait du grand nombre de vinyls dans la chaînes, les SBR réticulent à la lumière et à la chaleur. Les produits livrés contiennent des anti-oxydants afin d'éviter ces réticulations. Les SBR sont conservés au congélateur (~-16°C). Leur « fragilité » chimique limite les réactions chimiques envisageables pour l'ancrage en surface de ces chaînes par une extrémité (3.3.1 p.62).

3.1.1.2. Rhéologie

Nous avons caractérisé le comportement rhéologique de ces échantillons purs, et de mélanges contenant une fraction massique de 5 et 10% de 135kSiOH afin de connaître les modifications apportées lors du mélange des fondus étudiés en friction avec les chaînes marquées de masse 135 kg.mol⁻¹, nommées 135k*. Les données sont extraites de mesures de viscoélasticité linéaire en cisaillement en géométrie plan-plan (Dynamic analyzer RDA II Rheometrics) et ont été effectuées au laboratoire PCSM, à l'ESPCI, avec l'aide d'Alexandra Roos et d'Hélène Montes. Les courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$, obtenues après application du principe de superposition temps-température et ramenées à la température de référence $T=25^\circ\text{C}$, sont reportées en Figure 3.1 et Figure 3.2 pour les SBR purs, et en Figure 3.3 et Figure 3.4 pour les SBR 100k et 43k contenant une fraction (5 et 10%) de SBR 135kSiOH.

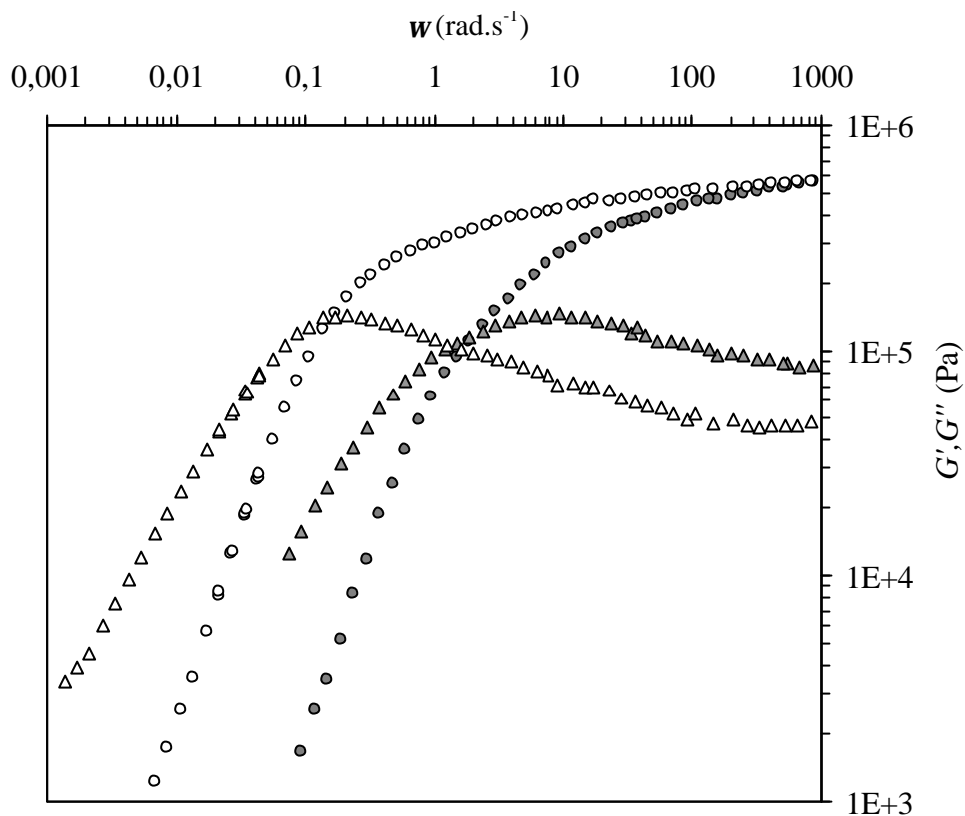


Figure 3.1. Courbes $(G'(\omega), G''(\omega))$ à $T=25^\circ\text{C}$ pour le 50kSiOH (\circ, \bullet) et le 135kSiOH ($\triangle, \blacktriangle$).

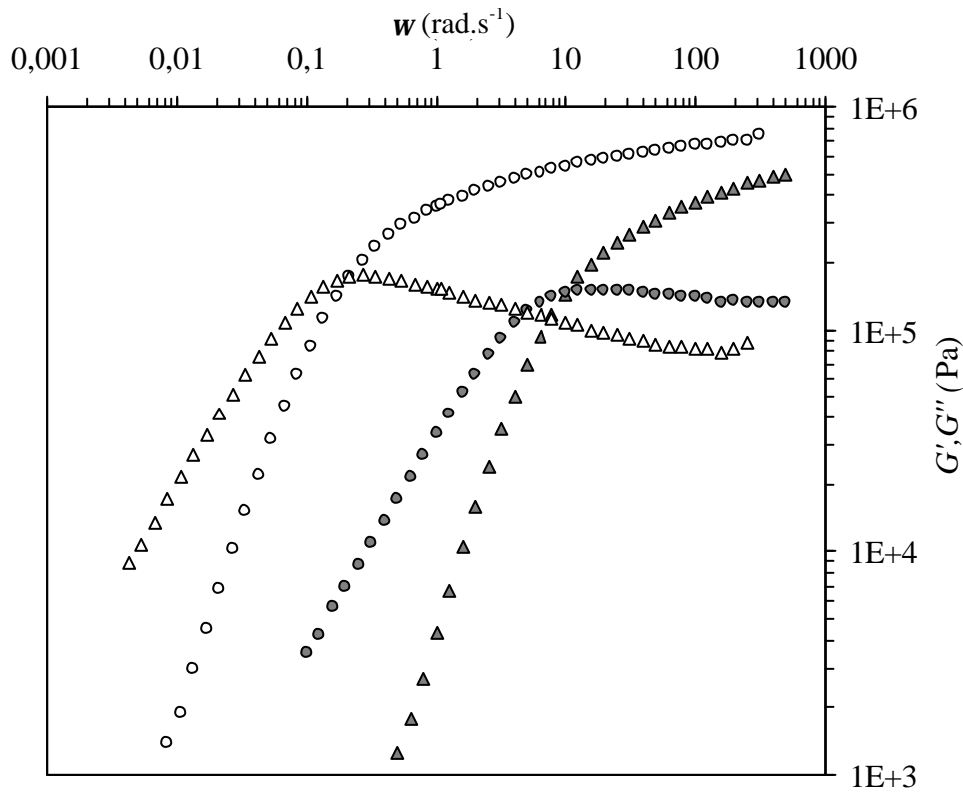


Figure 3.2. Courbes $(G'(\omega), G''(\omega))$ à $T=25^\circ\text{C}$ pour le 43k (\circ, \bullet) et le 100k ($\triangle, \blacktriangle$).

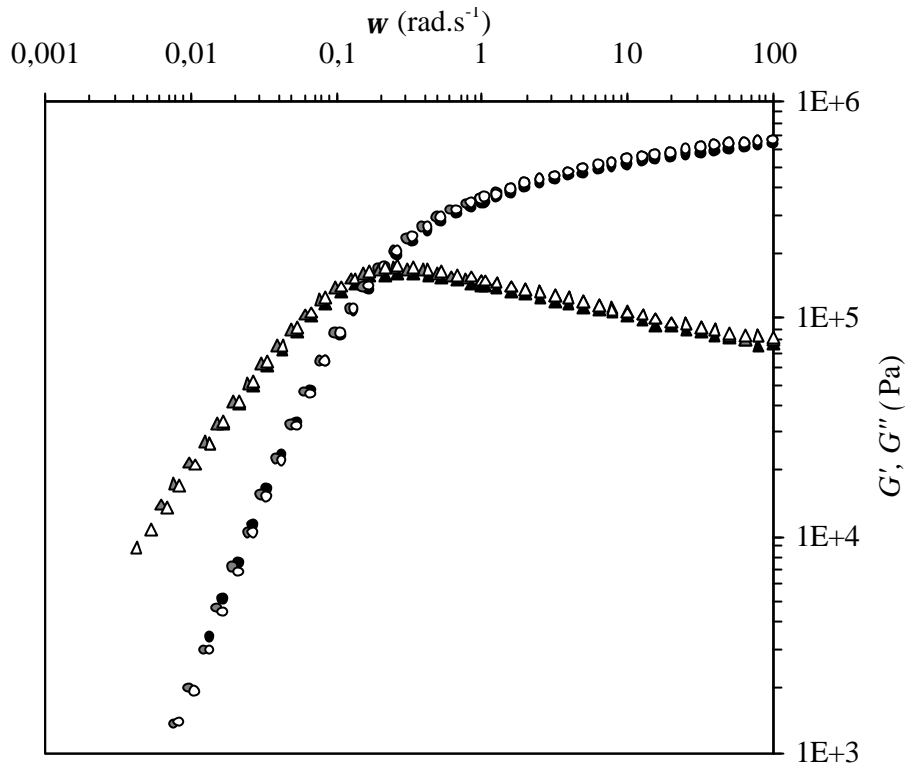


Figure 3.3. Courbes ($G'(\omega), G''(\omega)$) à $T=25^{\circ}\text{C}$ pour le 100k pur (\circ, Δ), le 100k + 5% 135kSiOH ($\bullet, \blacktriangleright$), et le 100k + 10% 135kSiOH ($\bullet, \blacktriangleright$).

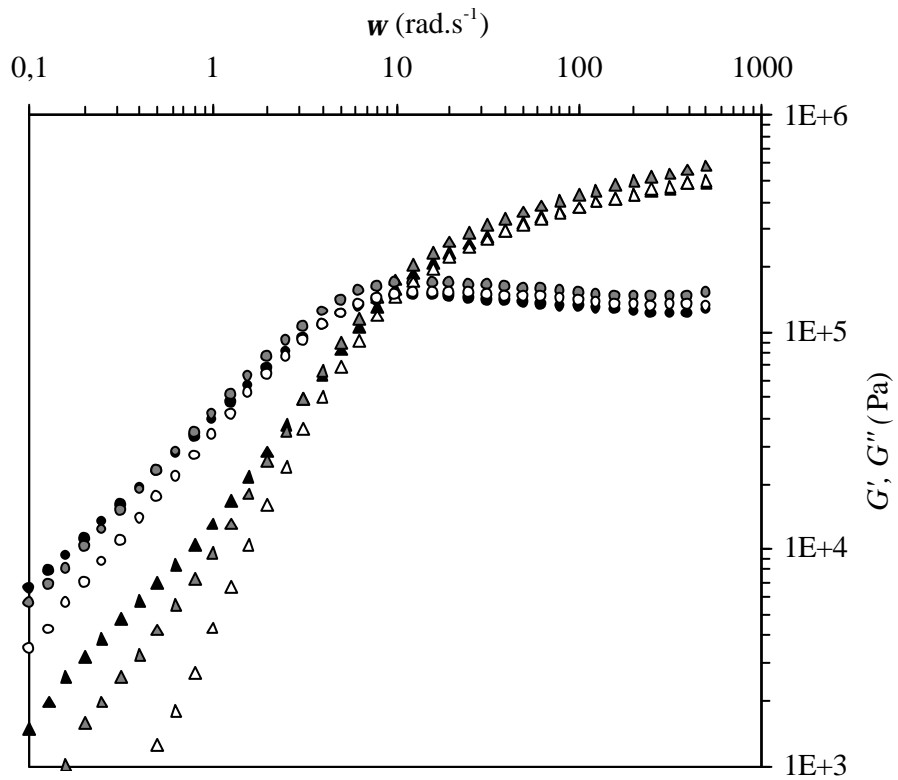


Figure 3.4. Courbes ($G'(\omega), G''(\omega)$) à $T=25^{\circ}\text{C}$ pour le 43k pur (\circ, Δ), le 43k + 5% 135kSiOH ($\bullet, \blacktriangleright$), et le 43k + 10% 135kSiOH ($\bullet, \blacktriangleright$).

Nous reportons dans le Tableau 3.3 les temps de reptation, déterminés à partir de la fréquence au point de croisement des courbes G' et G'' , soit $t_{\text{rep}}=2p/\omega_c$, ainsi que la viscosité à cisaillement nul $h_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} G''(\omega)/\omega$.

| Polymère | t_{rep} (s) | h_0 (Pa.s) |
|---------------------|----------------------|------------------|
| 43k | 0,60 | $3,5 \cdot 10^4$ |
| 43k + 5% 135kSiOH | 0,67 | $5,4 \cdot 10^4$ |
| 43k + 10% 135kSiOH | 0,71 | $6,5 \cdot 10^4$ |
| 100k | 30 | $2,0 \cdot 10^6$ |
| 100k + 5% 135kSiOH | 32 | $2,3 \cdot 10^6$ |
| 100k + 10% 135kSiOH | 31 | $2,0 \cdot 10^6$ |
| 50kSiOH | 3 | $1,7 \cdot 10^5$ |
| 135kSiOH | 38 | $2,2 \cdot 10^6$ |

Tableau 3.3. Temps de reptation et viscosité en cisaillement nul des différents échantillons de SBR.

On remarque que les échantillons 100k et 135kSiOH ont des viscosités h_0 identiques alors qu'ils ont des masses différentes. Ceci est lié au fait que le 100k (et 43k) et 135kSiOH (et 50kSiOH) n'ont pas la même microstructure (Tableau 3.2) : par rapport au 135kSiOH, le 100k est enrichi en PB 1-2 dont la longueur est plus petite que les PB 1-4 et trans, d'où une chaîne pouvant créer des enchevêtrements plus rapprochés, i.e. des N_c plus petits.

L'ajout de 135kSiOH à du 100k, jusqu'à 10% en masse, ne modifie pas les valeurs de t_{rep} et h_0 , à la précision expérimentale (Figure 3.3). En revanche L'ajout de 5 et 10% en masse de 135kSiOH à du 43k déforme les courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ (Figure 3.4) en conduisant à un temps de relaxation maximal t_{rep} ($\sim 0,7$ s) un peu plus grand que t_{rep} (43k) ($\sim 0,6$ s). Une augmentation de la viscosité h_0 est aussi visible de $5 \cdot 10^4$ à $6,5 \cdot 10^4$ Pa.s.

3.1.2. La sonde fluorescente

La sonde fluorescente est le NBD-Cl ou 4-chloro-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole (Molecular Probes, Figure 3.5).



Figure 3.5. 4-chloro-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole (NBD-Cl).

Pour les expériences de friction nous avons utilisé un SBR $M_w = 135 \text{ kg.mol}^{-1}$ marqué en extrémité de chaînes par T. Charitat qui a suivi un protocole mis au point par P. Auroy [5,56]. Le principe est de faire réagir la fonction chlore du NBD-Cl sur une fonction amine secondaire portée en extrémité de chaîne SBR. La sonde absorbe vers 480 nm et émet la fluorescence vers 510 nm après greffage.

Les chaînes marquées, dénommées 135k*, sont incorporées à une concentration massique de 8% (environ) en masse aux chaînes de SBR de différents M_w (43k, 100k et 135kSiOH) qui vont servir de fondu dans les expériences de friction.

3.1.3. PDMS

Le polydiméthylsiloxane (PDMS) est un polymère liquide à température ambiante. Sa température de transition vitreuse est de -123°C et sa température de fusion est de -40°C . Le monomère (Figure 3.6) a une masse molaire de $74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, une taille apparente de $0,5 \text{ nm}$ [57] et une viscosité de $7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 25°C [58,59]. Du fait des nombreux groupements méthyles la tension de surface du PDMS est faible et vaut $21,6 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ à 22°C [60].

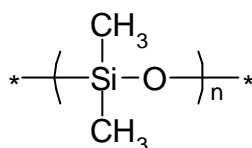


Figure 3.6. Monomère du Polydiméthylsiloxane (PDMS).

Les oxygènes du squelette peuvent établir des liaisons hydrogènes avec les fonctions $-\text{SiOH}$ (silanols) de la surface d'une silice. L'adsorption et le greffage covalent de PDMS sur des « wafers » ont été abondamment étudiés au laboratoire [25,50,61].

Les PDMS utilisés ont été obtenus par précipitation fractionnée [62] de PDMS SiOH terminés commerciaux de polydispersité élevée ($I_p \approx 3$), en utilisant le couple méthanol/toluène comme couple mauvais/bon solvant. Les caractéristiques des fractions obtenues, caractérisées en CPG, sont reportées dans le Tableau 3.4.

| Nom | PDMS9k | PDMS18k | PDMS66k | PDMS97k |
|---|--------|---------|---------|---------|
| M_w ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 8,9 | 18 | 66 | 97 |
| I_p | 1,19 | 1,11 | 1,15 | 1,14 |

Tableau 3.4. Caractéristiques des PDMS fractionnés.

3.2. Les surfaces

3.2.1. Techniques de caractérisation

Nous avons utilisé principalement deux techniques de caractérisation de surface : l'ellipsométrie et la réflectivité des rayons X aux petits angles. La première est une technique rapide et précise de mesure d'épaisseur de couches minces, mais elle ne donne pas d'information sur la rugosité des surfaces. De plus elle nécessite un bon contraste d'indice de réfraction entre les différentes couches et le substrat. La seconde est plus longue à mettre en œuvre mais s'il y a un contraste de densité électronique entre la couche et le substrat, elle donne accès aux épaisseurs de couches, à leur rugosité et à leur densité électronique.

3.2.1.1. Ellipsométrie

Le principe de la mesure consiste à analyser le changement de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface.

Le champ électrique d'une onde incidente arrivant à l'interface peut être décomposé en deux composantes parallèle E_{\parallel} et perpendiculaire E_{\perp} au plan d'incidence. Après réflexion, les nouvelles composantes du champ électrique s'expriment par :

$$E_{r\parallel} = r_{\parallel} \cdot E_{i\parallel}$$

$$E_{r\perp} = r_{\perp} \cdot E_{i\perp}$$

où r_{\parallel} et r_{\perp} sont respectivement les coefficients de réflectivité de l'échantillon pour une polarisation parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Ces coefficients de réflectivité sont complexes, et chacun d'eux peut s'écrire sous la forme $|r| \cdot \exp(j\mathbf{D})$ où $|r|$ et \mathbf{D} représentent les modifications apportées à l'amplitude et à la phase après réflexion. En ellipsométrie les quantités mesurées sont $\tan(\mathbf{Y})$ et $\cos(\mathbf{D})$, qui caractérisent le rapport des deux coefficients de réflectivité :

$$\frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}} = \tan(\mathbf{Y}) \cdot \exp(j\mathbf{D})$$

Les paramètres ψ et Δ sont mesurés en analysant la polarisation avec un ensemble polariseur, compensateur et analyseur. Par ailleurs r_{\parallel} et r_{\perp} peuvent être exprimés en fonction des caractéristiques des diverses couches minces présentes en surface, en prenant en compte l'effet sur la polarisation des interférences à ondes multiples formées par les différents faisceaux réfléchis aux différentes interfaces. On peut ainsi accéder à leur épaisseur et leur indice de réfraction comprenant une partie réelle et imaginaire (coefficient d'extinction) [63]. Il est nécessaire d'avoir un contraste optique entre le substrat et les couches.

Les mesures ont été effectuées sur un ellipsomètre SENTECH SE 400 à analyseur tournant, fonctionnant à la longueur d'onde 632,8 nm. Nous avons travaillé à un angle de 70° ($\approx 1,222$ radian), valeur proche de l'angle de Brewster²⁰ de l'interface air-silicium. La durée d'une mesure est de l'ordre de la seconde. L'aire du faisceau sur la surface est de l'ordre du mm^2 : l'épaisseur mesurée est « moyennée » sur toute cette surface. La rugosité nanométrique des surfaces n'est pas mesurable en ellipsométrie.

Il est possible avec le logiciel d'acquisition de mesurer simultanément l'indice réel et l'épaisseur de la couche supérieure, connaissant les caractéristiques des couches sous jacentes²¹. Nous avons cependant systématiquement fixé les indices de réfraction des matériaux et pris un coefficient d'extinction nul (mis à part pour le substrat, puisque connu) :

Silicium : $n \approx 3,858 - 0,018j$ (substrat)

Silice : $n \approx 1,46$

PDMS : $n \approx 1,41$

SBR : $n \approx 1,54$

²⁰ A l'angle de Brewster, la composante parallèle du champ est intégralement réfracté. La détection est donc plus sensible à l'autre composante perpendiculaire, seule à être réfléchi. Pour l'interface air silicium l'angle vaut $\text{atan}(n_{\text{Si}}/n_{\text{air}}) = 1,32$ rad, soit $75,5^\circ$.

²¹ Par exemple pour mesurer une couche de polymère adsorbé sur un « wafer » de silicium, il faut d'abord mesurer la couche d'oxyde natif avant adsorption (de 1,5 nm à 2 nm), avec comme modèle un substrat de silicium et une couche de silice dont on veut mesurer l'épaisseur, puis ajouter cette couche de silice dans le nouveau modèle pour ensuite mesurer la couche de polymère adsorbé.

3.2.1.2. Réflectivité des rayons X aux petits angles

La réflectivité des rayons X repose sur le principe d'interférence à ondes multiples entre les rayons réfléchis par les diverses interfaces des couches et du substrat. Cette technique est sensible au contraste entre les densités électroniques du substrat et des couches déposées. Les épaisseurs accessibles vont de 1 à 100 nm, pour des rugosités de l'ordre de 0,5nm (largeur à mi-hauteur) [64].

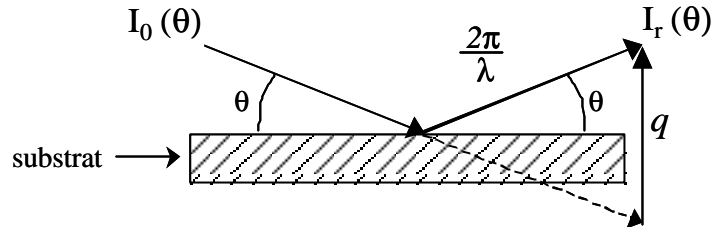


Figure 3.7. Principe de la réflectivité des rayons X aux petits angles.

On définit le vecteur d'onde de transfert q par $q=4\pi n \sin(\theta)/\lambda$, où λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés, θ l'angle d'incidence, $n \approx 1-(1,06 \cdot 10^{-8} r_s)$ l'indice du substrat pour les rayons X proche de 1, avec r_s la densité électronique du substrat en électrons / nm³ (tous les électrons des atomes comptant). Soit $I_0(q)$ et $I_r(q)$ respectivement les intensités incidente et réfléchie. Le coefficient de réflectivité $R(q)$ est défini par

$$R(q) = \frac{I_r(q)}{I_0(q)}$$

La courbe de réflectivité $R(q)$ donne accès aux épaisseurs et aux rugosités interfaciales des couches à la surface, en choisissant un modèle pour l'ajustement de la courbe [65].

Si le substrat ne porte qu'une seule couche d'épaisseur h_c , de densité électronique r_c et de rugosité gaussienne²² identique à celle du substrat s_s , dans l'approximation de Born où $q \gg q_c \approx 1,46 \cdot 10^{-4} \sqrt{r_s}$ (en radian), le coefficient de réflectivité prend l'expression :

$$R(q) = \left(\frac{q_c}{2q} \right)^4 \frac{1}{r_s} \left[r_c^2 + (r_s - r_c)^2 + 2r_s r_c \cos(qh_c) \right] e^{-q^2 s^2}$$

Le signal $R(q)$ présente en particulier des oscillations dont la période est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche.

En pratique, les données expérimentales sont traitées avec le formalisme de Parrat [66] qui permet de modéliser plusieurs couches de densité électronique et de rugosité différentes. Le programme d'ajustement que nous avons utilisé a été mis au point par R. Ober.

²² La distribution de la hauteur suit une loi gaussienne d'écart-type la rugosité s_s .

Les densités électroniques r_e connues²³ des matériaux, reportées dans le Tableau 3.5, sont systématiquement fixées pour l'ajustement des courbes de réflectivité :

| matériaux | r_e (e-.nm ⁻³) |
|-----------------------|------------------------------|
| Silice amorphe | 661 |
| « wafer » de silicium | 700 |
| SBR ²⁴ | 280 |
| PDMS | 310 |

Tableau 3.5. Densité électronique (e-.nm⁻³) pour les différents matériaux utilisés.

Le réflectomètre du laboratoire, mis au point par R. Ober, est couplé à un générateur de rayons X à anode tournante en cuivre. La longueur d'onde $\lambda = 0,15405$ nm (raie $K\alpha_1$ du cuivre) est sélectionnée par un monochromateur en germanium (111). Le flux incident est de l'ordre de 10^6 cps et le bruit de fond à 0,08 cps. La taille du faisceau incident est d'environ $100 \mu\text{m} * 2$ mm et sa trace sur la surface a une aire de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^2$ variant avec l'angle d'incidence.

À titre d'exemple une courbe de réflectivité X d'une couche de PDMS sur un prisme de silice est présentée sur la Figure 3.8, et les paramètres de l'ajustement numérique figurent dans le Tableau 3.6.

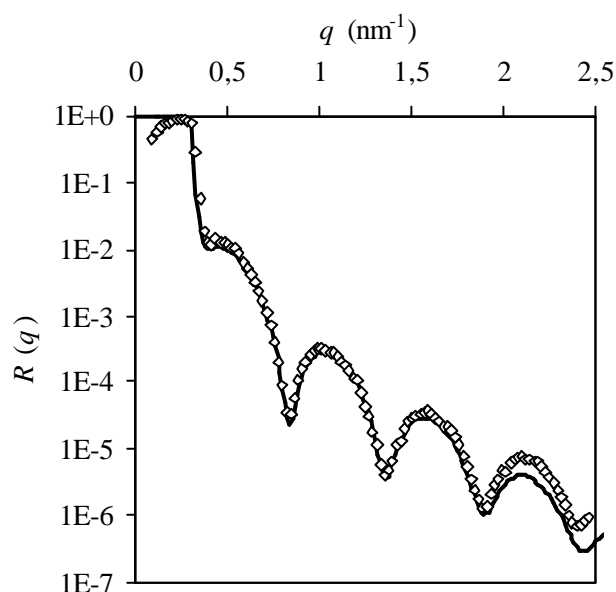


Figure 3.8. Courbe de réflectivité X d'une couche de PDMS sur un prisme de silice, et son ajustement numérique en trait plein (paramètres Tableau 3.6).

²³ Le verre dopé nécessite un modèle à deux couches dont on ajuste au mieux les densités électroniques (cf. Le verre dopé p.61) qu'on ne connaît pas.

²⁴ Mesuré expérimentalement. Le calcul à partir de la densité massique et du nombre d'électrons du SBR donne 308 e.nm^{-3} . Les ajustements numériques ont été effectués avec la mesure expérimentale : les épaisseurs changent peu (moins de $0,1 \text{ nm}$ en pratique) en prenant la densité électronique calculée.

| | h (nm) | r_e (e/nm ³) | Rugosité (nm) | Mu (cm-1) |
|----------|----------|----------------------------|---------------|-----------|
| Couche | 11,7 | 310 | 7,9 | 0 |
| Substrat | | 661 | 5,6 | 75,8 |

Tableau 3.6. Paramètres de l'ajustement numérique de la courbe de réflectivité X de la Figure 3.8 pour une couche de PDMS sur un prisme de silice. Les paramètres ajustés sont l'épaisseur h et la rugosité de la couche (les paramètres du substrat nu ont été déterminé auparavant).

L'ajustement de la courbe de réflectivité X d'un substrat nu nécessite parfois d'ajouter une couche supplémentaire à la surface dont la densité électronique est inférieure, et la rugosité différente, de celle du « substrat » massif : cela peut être dû à la qualité du polissage de la surface ou à l'histoire de cette surface qui a pu évoluer suite aux adsorptions et nettoyages successifs.

3.2.2. Nettoyage des surfaces

Pour le greffage ou l'adsorption de composés chimiques, les surfaces doivent être propres. Elles peuvent être contaminées par des polluants organiques de différentes natures. D'autre part il faut pouvoir réutiliser des prismes portant une couche greffée. Nous avons utilisé deux techniques de nettoyage : le mélange oxydant dit « piranha » et le traitement à l'UV ozone. Dans le cas d'une couche de PDMS adsorbée à la surface, le nettoyage comprend une première étape de désorption des chaînes.

3.2.2.1. Mélange « piranha »

Nous utilisons le nettoyage oxydant²⁵ dit « piranha ». La surface à nettoyer est mise dans un récipient en pyrex. De l'hydrogène peroxyde, ou eau oxygénée, à 50% (H₂O₂ 50%, Prolabo Rectapur) est versé, puis lentement de l'acide sulfurique à 98% est ajouté (H₂SO₄ 98% Prolabo Rectapur) respectivement dans une proportion 1:2. La préparation est très exothermique²⁶ et le mélange se met à fumer, puis à bouillir. Les composés organiques à base de carbone sont oxydés en CO₂. La surface à nettoyer est laissée pendant 45 minutes²⁷ dans ce mélange, puis elle est soigneusement rincée avec de l'eau tri-distillée et passée dans un dispositif Milli-Q (Millipore, 20 MΩ.cm). L'eau mouille totalement les surfaces nettoyées, ce qui indique une énergie de surface supérieure à celle de l'eau (72 mJ.m⁻²). Avant utilisation, les surfaces subissent un dernier traitement à l'UV Ozone.

3.2.2.2. UV Ozone

Le nettoyage à l'UV ozone [68] consiste à exposer la surface à nettoyer à un rayonnement ultraviolets (UV) dans une atmosphère contenant de l'oxygène. On utilise une lampe à mercure basse pression qui produit deux longueurs d'ondes. La première à 184,9 nm est absorbée par l'oxygène (ainsi que par des molécules organiques) conduisant à la formation d'ozone O₃ et d'oxygène atomique. La seconde à 253,7 nm est absorbée par l'ozone, qui est alors décomposé en oxygène et en oxygène atomique, et par la plupart des

²⁵ Il existe d'autres « recettes » pour le nettoyage des « wafers », par exemple avec l'utilisation de persulfate d'ammonium en place de l'eau oxygénée, ou bien avec plusieurs étapes comme dans le nettoyage RCA (Radio Corporation of America), standard dans l'industrie. Un autre mélange oxydant efficace est celui de l'acide sulfochromique, mais il peut polluer la surface avec des ions chrome.

²⁶ Nous préférons ne pas introduire la surface dans le mélange piranha déjà chaud pour éviter les chocs thermiques.

²⁷ Large excès de temps. Dans [67] il est reporté qu'un traitement de 10 à 15 minutes à 130°C est efficace.

composés organiques, mais pas par l'oxygène et ne crée donc pas d'ozone. Ainsi, quand les deux longueurs d'onde sont présentes l'ozone est continuellement formé et détruit. L'oxygène atomique, produit lors de la formation et de la destruction de l'ozone, est un composé très fortement oxydant et est « l'agent nettoyeur ». La dégradation de composés organiques conduit à la formation de CO₂ et d'eau [68].

Les surfaces sont pré-nettoyées pour enlever les poussières et les sels, qui ne peuvent être changés en composés volatils par l'action de l'UV ozone. L'intensité de la longueur d'onde à 253,7 nm (absorbée par l'ozone) et la concentration en ozone diminuent à mesure que l'on s'éloigne de la lampe UV. Les échantillons à nettoyer sont placés à proximité de la lampe (5 mm à 1 cm au maximum). Un flux d'oxygène arrive dans l'enceinte hermétique (verre), dans laquelle se trouvent les lampes et les surfaces à nettoyer, et ressort en passant dans une solution saturée de iodure de potassium KI afin de détruire l'ozone (par oxydo-réduction). Le débit est d'environ une bulle (diamètre ~ 5 mm) par seconde naissant dans la solution de KI. À la fin du traitement une purge de 5 minutes permet d'évacuer l'ozone.

Ce nettoyage peut être extrêmement efficace, et dans de bonnes conditions, avec une surface précédemment dégraissée avec des solvants, il peut suffire de quelques minutes d'exposition pour que la surface soit totalement mouillable à l'eau.

3.2.2.3. Dans le cas de PDMS adsorbé

Lorsque les prismes portent une couche de PDMS adsorbé relativement épaisse, il est nécessaire de la supprimer avant le nettoyage car l'oxydation des atomes de silicium conduit à la formation d'une silice poreuse difficilement contrôlable pour des traitements ultérieurs. Afin de préserver la qualité des substrats, nous avons repris un protocole du laboratoire [61] de désorption des chaînes en plongeant la surface dans une solution de TMSCl²⁸ (triméthylchlorosilane) à 5 % dans l'octane et en portant l'ensemble à 110°C pendant 3 heures. Après rinçage au solvant les surfaces peuvent être traitées au mélange « piranha » ou à l'UV ozone.

3.2.3. Choix des surfaces et caractérisation

Différents substrats ont été utilisés dans les expériences de glissement. Les plaques sont en silice amorphe et les prismes en silice amorphe, en verre dopé (SF13 Schott) ou en saphir.

3.2.3.1. La silice amorphe

La silice amorphe SiO₂ est constitué de tétraèdres SiO₄ liés entre eux. Les groupements réactifs en surface sont les silanols SiOH, avec 5 SiOH.nm⁻² environ [70]. Ils sont principalement de deux types (Figure 3.9) :

- Les silanols isolés où l'atome de silicium ne porte qu'une fonction hydroxyle qui ne peut interagir avec un autre silanol du fait de l'éloignement.

²⁸ Le TMSCl désorbe les chaînes et ne les coupe pas. En phase gazeuse et à température ambiante, le TMSCl réagit rapidement (moins de 5 minutes) avec les silanols de surface d'une silice hydratée [69].

- Les silanols vicinaux où deux fonctions hydroxyles portées par deux atomes de silicium distincts sont suffisamment proches²⁹ pour interagir par liaison hydrogène.

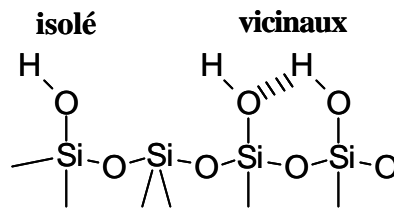


Figure 3.9. Principaux types de silanols à la surface de la silice.

La réactivité des silanols vicinaux est moindre que celle des silanols isolés [70]. Les protons des silanols sont faiblement acides ($pK_a = 6,5$ dans l'eau pour les premiers silanols à être ionisés, [73]). Les silanols peuvent former des liaisons hydrogènes. En particulier l'eau s'adsorbe à la surface³⁰ : pour les silices non microporeuses la déshydratation³¹, c'est à dire l'élimination de l'eau physisorbée, peut être obtenue à l'ambiante sous vide, ou à 150°C à l'air libre [73]. Nos surfaces n'ont pas subi de traitement particulier de déshydratation, et de l'eau est initialement présente à la surface. La silice présente un énergie de surface élevée ($>100 \text{ mJ.m}^{-2}$) et se contamine donc facilement. Les surfaces devront être nettoyées immédiatement avant les opérations de greffage.

Certaines des surfaces utilisées dans les expériences de mesures de vitesses sont en silice amorphe. Ce sont des prismes «transparents» d'indice de réfraction 1,46. La surface d'étude a été polie et présente une rugosité de 0,5 à 0,7 nm rms, mesurée en réflectivité des rayons X. Ces surfaces supportent tous les traitements de nettoyage décrits précédemment.

3.2.3.2. Wafers

Pour la mise au point des procédures de greffage nous avons utilisé des «wafers» de silicium (SILTRONIX, dopé p Bore, orientation 111, épaisseur $250 \mu\text{m}$). Les «wafers» de silicium sont recouverts d'une mince couche de silice (oxyde natif) dont l'épaisseur, mesurée par ellipsométrie est comprise entre 1,5 et 2 nm.

Les avantages de l'utilisation de «wafers» est de pouvoir multiplier les essais et de mesurer rapidement et précisément les épaisseurs de couches à la surface par ellipsométrie. D'autre part la faible rugosité des «wafers», de l'ordre de 0,5 nm rms, permet aussi de caractériser les couches en réflectivité X et d'avoir accès à leur rugosité.

Les «wafers» neufs sont rincés avec du toluène, séchés à l'azote (L'Air Liquide, qualité U), puis sont nettoyés au traitement UV ozone pendant 15 minutes. Ils sont utilisés immédiatement après le nettoyage.

²⁹ Les fonctions hydroxyles séparées de plus de 0,31 nm ne subissent pas d'interaction par liaison hydrogène, optimale pour une distance allant de 0,24 à 0,28nm ([71], d'après [72] p.40).

³⁰ Une couche d'eau de 1.5 à 2 nm se forme spontanément sur du quartz, une silice cristalline, sur une large plage (10-85%) d'humidité relative [74].

³¹ A ne pas confondre avec la déshydroxylation qui correspond à l'élimination d'une molécule d'eau après condensation de deux groupes hydroxyles et qui se produit à plus haute température.

3.2.3.3. Matériaux à haut indice optique

Lorsqu'on désire explorer les gammes de vitesses les plus petites accessibles dans les expériences de glissement, on doit utiliser la technique de vélocimétrie laser en champ proche qui nécessite un indice de réfraction du substrat plus élevé que celui du fondu de polymère étudié. L'indice de réfraction de la silice fondue ($n \approx 1,46$) est plus petit que celui du SBR ($n \approx 1,54$). Il faut donc des prismes présentant un indice optique plus élevé que celui du SBR. Les choix se sont portés sur des prismes en verre dopé et en saphir.

Le verre dopé

Le verre dopé est du SF13 (Schott), constitué principalement de silice (20 à 46%) et d'oxyde de plomb (plus de 50%). Son indice de réfraction vaut 1,76 à 480 nm. Il est de couleur jaune et est légèrement fluorescent au passage du faisceau laser dont nous voyons le trajet dans le prisme.

Ce verre présente plusieurs inconvénients. La chimie de surface est différente de celle de la silice en raison de la forte proportion d'oxyde de plomb. Un autre problème réside dans les mesures d'épaisseurs de couches en réflectivité X. Le spectre de réflectivité de la surface nue n'est pas simple et l'ajustement du spectre est délicat³², ce qui conduit à une grande incertitude sur les épaisseurs faibles de couches déposées. Dans le cas de couches organiques greffées ou adsorbées, la surface peut être remise à neuf avec un traitement à l'UV ozone (p. 58). En revanche le nettoyage chimique au piranha (p. 58) est à proscrire absolument, ce verre ne résistant pas aux acides. De même l'adsorption de PDMS sur ce verre, pour les expériences de glissement de SBR sur PDMS (4.3 p.81), n'est pas indiquée, car pour nettoyer la surface le traitement au TMSCl (p.59) libère du HCl pouvant potentiellement dégrader la surface.

Saphir

Le saphir est un cristal d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). Il est biréfringent avec $n_o \approx 1,7765$ et $n_e \approx 1,7685$ à $\lambda \approx 476,5$ nm. Sa structure en surface est plus complexe que la silice, et sa modification chimique est plus difficile, les aluminols Al-OH étant moins réactifs que les silanols Si-OH. Comme dans le cas du verre dopé, les résultats de chimie de greffage ou d'adsorption sur wafers de silicium ne seront pas directement transposables au saphir. L'avantage du saphir, par rapport au verre dopé, est qu'il résiste sans problème aux nettoyages chimiques «agressifs» (traitement «piranha», traitement au TMSCl, à l'acide fluorhydrique qui dégrade la silice).

En revanche son utilisation en VLCP reste à confirmer. En effet les deux faisceaux créant les franges d'interférences au niveau de l'interface arrivent avec un certain angle (Figure 2.6 p.35) par rapport à la normale de la face d'entrée du prisme. Le saphir étant biréfringent, chacun des faisceaux se scinde en deux faisceaux dits ordinaire et extraordinaire de polarisations orthogonales. En convergeant à l'interface, si cela est simultanément réalisable, ils vont donner lieu à deux systèmes de franges d'interférences se produisant entre faisceaux de même polarisation. Ces systèmes de franges peuvent être décalés. Nous avons réussi à observer des franges imprimées dans

³² Il semblerait que les spectres de réflectivité révèlent un gradient de concentration avec une diminution de la quantité d'oxyde de plomb près de la surface. Le coefficient d'absorption aux X du Plomb est élevé et non mesuré.

un fondu contenant des chaînes marquées, mais le contrôle optique du système et l'interprétation des vitesses mesurées demandent une étude plus approfondie.

3.2.3.4. Résumé

Nous avons utilisé majoritairement les prismes en silice, dont la chimie est a priori plus proche de celle de la silice des « wafers » de silicium sur lesquels les essais de greffage et d'adsorption ont été conduits. Les verres dopés et le saphir présentent des chimies de surface différentes de la silice. L'élimination des couches déposées sur le verre dopé est délicate compte tenu de la fragilité chimique du verre, mais il peut être utilisé en VLCP. Le saphir pourra être avantageusement utilisé, étant nettoyé facilement, si la conception de brosses bien contrôlées est chimiquement possible et si la faisabilité de la technique VLCP est vérifiée, compte tenu de la biréfringence.

3.3. Confection des couches

3.3.1. Présentation

L'un des objectifs majeurs de notre travail de thèse était d'élaborer des brosses moléculaires de caractéristiques bien contrôlées et n'évoluant pas dans le temps lors des mesures de friction. En effet les travaux antérieurs sur la friction du SBR (T. Charitat, V. Koutsos [9]) avaient utilisé des surfaces portant des chaînes ancrées par adsorption (pseudo-brosses) : la structure de telles couches est complexe, et surtout, dans le cas du SBR, l'adsorption sur silice n'est pas assez forte pour empêcher une sur-adsorption des chaînes de volume pendant la durée des expériences de friction. Des brosses bien définies, constituées de chaînes de polymère greffées par une de leur extrémité, sont indispensables pour tester la façon dont la friction dépend des paramètres moléculaires (N, S) et en identifier les mécanismes. La surface du substrat autour des points d'ancrage des chaînes doit aussi être traitée pour éviter l'adsorption résiduelle des chaînes de surface et de volume, afin d'empêcher toute évolution de la couche, et de la surface (hors chaînes greffées) passive vis-à-vis de la friction. Nous avons cherché à reproduire pour le système SBR/Silice une approche analogue à celle développée par Durliat *et al.* sur PDMS [7] : un co-greffage de chaînes courtes ($N < N_c$) et longues ($N \gg N_c$) à partir de SBR fonctionnalisés à une extrémité.

Une voie de réaction possible est celle de la réaction entre un vinyl et une fonction SiH : cette réaction, catalysée par le platine de Karstedt, est communément utilisée pour le greffage de chaînes PDMS monovinyl terminées sur des couches de SiH, obtenues par réaction en phase vapeur de chloro-octaméthyl-tétrasiloxane $\text{Cl}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-H}$ sur de la silice [7]. Il n'est pas possible de greffer les SBR en procédant de la sorte en raison du très grand nombre de vinyls réactifs présents sur la chaîne. En place de la fonction vinyl, le choix s'est porté sur les fonctions monochlorosilanes SiCl, qui peuvent réagir directement avec les fonctions réactives de la surface (SiOH, AlOH...). Les difficultés rencontrées dans la réalisation de brosses à partir des ces SBR fonctionnalisés, nous a conduit à l'utilisation de copolymères blocs SBR-PDMS dont le bloc PDMS s'ancre fortement à la surface tandis que le bloc SBR interagit moins fortement.

3.3.2. Adsorption de SBR SiOH terminé ou non

L'obtention de couches adsorbées s'effectue en incubant la surface dans une solution de concentration contrôlée du polymère à adsorber. Nous avons repris les protocoles établis par T. Charitat et V. Koutsos en plaçant l'ensemble surface-solution dans un moule hermétique (Figure 3.10) dont le volume mort a été minimisé, afin de limiter au mieux la variation de la concentration de la solution, puis en portant à 110°C pendant 18 heures, durée suffisante pour que l'épaisseur de la brosse soit proche de la saturation.

Afin de limiter la quantité de solution utilisée, une astuce utilisée par T. Charitat et V. Koutsos consistait à stabiliser la solution par capillarité entre la surface à incubier et une lame de microscope, l'écartement étant maintenu par des cales en mylar d'une centaine de microns. Elle s'est révélée plutôt aléatoire dans son efficacité pour des incubations à 110°C : le volume de la solution placé est faible, donc le système est très sensible au moindre volume mort qui entraîne l'évaporation du solvant, ce qui a souvent conduit à une augmentation très importante de la concentration de la solution en contact avec la surface et à l'apparition de bulles entre la surface et son support. Nous avons préféré procéder en incubant la surface dans un bain, constituant un réservoir de solution plus important, ce qui est un inconvénient par rapport à la technique précédente en ce qui concerne la consommation de produit. La surface à incubier est posée, à « l'envers », sur des cales de mylar dans un récipient en téflon.

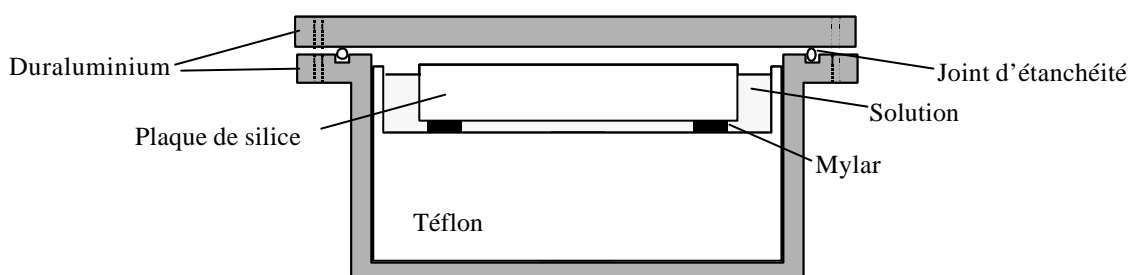


Figure 3.10. Moule d'incubation. Le volume mort est minimisé. Le volume important du téflon est arbitraire : il permet simplement de réutiliser des moules existants. Le système d'incubation est similaire dans le cas d'un prisme.

Après incubation³³ à 110°C pendant 18 heures, le moule est sorti et laissé à refroidir 1 heure. La surface est retirée et rincée dans du toluène. Les solutions de polymères aux concentrations utilisées, à 10% en 135kSiOH par exemple, sont visqueuses : il reste en général une quantité importante de polymère non lié à la surface quand celle-ci est mise dans le premier bain de rinçage. Il est nécessaire de rincer avec un grand excès de toluène et de changer le bain trois fois au moins. Nous avons testé la réversibilité de l'adsorption en étudiant la cinétique de rinçage : celle-ci montre que l'épaisseur de la brosse n'atteint pas un véritable équilibre au cours du rinçage. En effet un rinçage prolongé désorbe progressivement les chaînes, conduisant à des épaisseurs plus faibles que celles attendues en cas d'adsorption irréversible. Un rinçage très prolongé (1000 heures) parvient même à enlever la quasi totalité du SBR : l'épaisseur à sec finale est de l'ordre de la taille d'un monomère, ce qui correspond à une densité de chaînes adsorbées

³³ Nous avons passé en GPC la solution après incubation sans pouvoir mettre en évidence de modification de la distribution en masse du polymère par rapport à avant l'incubation : la réticulation des chaînes en solution apparaît négligeable dans ces conditions.

en régime « champignon ». L'adsorption n'est donc pas irréversible et des échanges entre les chaînes de surface et de volume sont à envisager lors des expériences de friction. En pratique un rinçage par simple trempage requiert plusieurs dizaines d'heures pour enlever les chaînes non attachées. Pour accélérer le processus et améliorer la reproductibilité nous avons ajouté une agitation magnétique pour produire une convection du solvant de rinçage. Différents essais de cinétique de rinçage ont conduit au protocole suivant : changer au moins trois fois de bain et rincer sous agitation modérée (quelques Hz) pendant 10 heures, durée au bout de laquelle les épaisseurs sont suffisamment stabilisées avec cette méthode.

En solution et à chaud, nous n'avons pas mis en évidence de meilleure adsorption du SBR SiOH terminé par rapport au méthyle terminé³⁴.

Les plaques supérieures de la cellule de cisaillement ont été incubées avec du SBR 135kSiOH à 13% dans le toluène, conduisant à des épaisseurs à sec de couches ancrées de l'ordre de 2 nm.

Nous avons formé quelques couches de SBR SiOH terminés sur des prismes pour les tester en friction : leurs caractéristiques sont reportées dans le Tableau 3.7.

| Échantillon | M_w (kg.mol ⁻¹) | Concentration solution (%) | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) couche /substrat | S |
|-------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------|------------------------------------|--------|
| 50kSiOH | 50 | 18 | 1,6 | 2,2 / 0,5 | 0,0043 |
| 43kSiOH-a | 43 | 10 | 1,35 | 0,5 / 0,7 | 0,0042 |
| 43kSiOH-b | 43 | 18 | 1,8 | 0,7 / 0,5 | 0,0055 |

Tableau 3.7. Échantillons de SBR SiOH adsorbé 18 heures à 110°C et testés en friction.

3.3.3. Greffage SBR chloro terminé

Afin d'ancrer en surface les chaînes de SBR, nous avons utilisés des SBR SiCl terminés (Figure 3.11), c'est-à-dire portant une fonction chlorosilane.

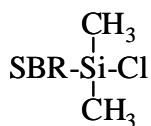


Figure 3.11. SBR diméthylchlorosilane.

Les chlorosilanes font partie de la famille des silanes, composés très largement utilisés [75] dans le traitement des surfaces, comme agents de couplage, etc...Le choix d'un silane monofonctionnel est justifié par le fait qu'on ne peut obtenir qu'une monocouche, contrairement au di- et trichlorosilanes qui peuvent donner lieu à une polymérisation, liée à la condensation entre les fonctions réactives de silanes voisins, conduisant à un réseau tridimensionnel. La littérature est abondante sur la réaction des chlorosilanes, mais moins fournie sur la réaction des monochlorosilanes sur les silices

³⁴ En revanche en adsorbant en fondu et à chaud, la différence est nette entre le 43k et le 43kSiOH. Le 43kSiOH conduit rapidement à une couche adsorbée très épaisse (environ 10 nm), alors qu'une cinétique d'adsorption plus lente est observée pour le 43k.

non divisées comme les « wafers » de silicium ou la silice amorphe [76-79]. Différents échantillons fonctionnalisés Si(Me)₂Cl ont été synthétisés par Michelin pour notre étude, à savoir des SBR 2 kg.mol⁻¹ et 50 kg.mol⁻¹ et un polybutadiène 1 kg.mol⁻¹ que nous nommerons dans la suite respectivement par 2kCl, 50kCl et 1kCl. Leurs caractéristiques sont résumés dans le Tableau 3.8.

| Nom | 1kCl | 2kCl | 50kCl |
|----------------------|------|------|-------|
| Styrène (% / total) | 0 | 26 | 26 |
| PB 1-2 (% / PB) | 11 | 40 | 41 |
| M _n (SEC) | 890 | 2200 | 46300 |
| I _p | 1,07 | 1,1 | 1,1 |

Tableau 3.8. Caractéristiques des polymères chloro-terminés.

Compte tenu des masses molaires de ces produits il n'est pas possible de procéder au greffage en phase vapeur, souvent efficace et ne nécessitant pas obligatoirement la présence d'eau, et ce d'autant plus que ces polymères sont thermiquement fragiles³⁵.

La silanisation à température ambiante en solution requiert la présence³⁶ d'une petite quantité d'eau sans quoi aucune réaction n'est observée [69,80-82]. Un mécanisme réactionnel généralement proposé est l'hydrolyse de la fonction chlorosilane en silanol qui se physisorbe (par liaison hydrogène) sur les silanols de surface pour ensuite se condenser avec élimination d'une molécule d'eau. L'eau peut être présente en solution, ou à la surface du substrat dont elle est plus ou moins désorbée selon la polarité du solvant. Par exemple le toluène, très bon solvant des SBR et du PDMS, s'adsorbe fortement sur la silice [83] et remplace l'eau physisorbée, parfois nécessaire au greffage : de même il peut constituer une gêne pour les silanes en masquant les sites potentiels de greffage. Le CCl₄ en revanche présente moins d'affinité pour la surface. De plus la solubilité de l'eau dans ces solvants n'est pas la même, or la quantité d'eau en solution peut être critique [80]. Enfin citons que la forme moléculaire³⁷ du solvant peut jouer sur la qualité de la couche greffée. Les temps de réaction trouvés dans la littérature vont de 15 minutes [85] à quelques heures [76], mais certains auteurs [77] observent que plusieurs jours sont nécessaires pour que les couches n'évoluent plus.

Nous avons conservé la procédure de rinçage adoptée dans le cas de l'adsorption des SBR : bien qu'il ne soit probablement pas nécessaire de rincer aussi longtemps pour le 1kCl et le 2kCl, cela permet de tester la qualité du greffage.

Les essais de greffage ont été conduits sur des « wafers » de silicium. Nous avons d'abord réalisé des incubations en fondu car nous voulions obtenir des brosses denses : nous avons procédé en déposant le produit pur ou en solution dans du toluène anhydre

³⁵ Il faut éviter de chauffer sous peine de réticulation (nombreux vinyls réactifs), ce que nous avons pu observer en contrôlant l'épaisseur du PBC11k incubé en fondu sur wafer à 70°C sous atmosphère ambiante. Celle-ci atteint 5 nm après 7 heures d'incubation, valeur un peu élevée par rapport au rayon de giration estimé à 1.4 nm avec $l_0\sqrt{NC_{\infty}/6}$ en prenant $N \approx 15$ (fonction silane enlevée), $C_{\infty} \approx 5$ et $l_0 = 0,4$ nm.

³⁶ Par exemple la quantité d'eau constitue un paramètre critique dans l'efficacité de greffage et la qualité de couche d'OTS [80]. En trop grande quantité l'eau peut conduire alors à une polymérisation en solution.

³⁷ Pour le greffage de l'OTS l'utilisation de l'hexadécane [84] peut diminuer la qualité de la couche par incorporation dans la couche de chaînes d'hexadécane, dont la structure est similaire de l'OTS, qui partent au rinçage puisque simplement « adsorbées ».

(toluène SDS anhydre, < 75ppm d'eau), qui est évaporé par pompage : compte tenu des quantités limitées de produits fonctionnalisés, et de la nécessité d'avoir des « solutions fraîches » pour chaque essai, nous n'avons pas travaillé à plus de 5% en polymère. Nous avons aussi fait varier l'hydratation de la surface du « wafer » en faisant passer l'oxygène de purge du nettoyage UV Ozone dans un bulleur (quelques bulles par secondes, diamètre ~1 mm).

Les cinétiques de greffage, pour les fondus déposés en solution ayant conduit aux plus grandes épaisseurs de couche, sont présentée sur la Figure 3.12 pour le 1kCl et la Figure 3.13 pour le 2kCl (les barres d'erreurs correspondent à la dispersion des mesures sur la surface de l'essai en question). La cinétique du 1kCl montre une stabilisation de l'épaisseur à sec, mesurée par ellipsométrie, après 5 heures d'incubation : la Figure 3.12 laisse croire que l'augmentation de la concentration de la solution déposée augmente l'épaisseur greffée, ce que nous n'avons pas pu mettre en évidence sur l'ensemble des essais. Le 2kCl conduit en quelques heures à des épaisseurs doubles de celles obtenues avec le 1kCl, mais en incubant plus de 60 heures, elles atteignent plus de 4 nm.

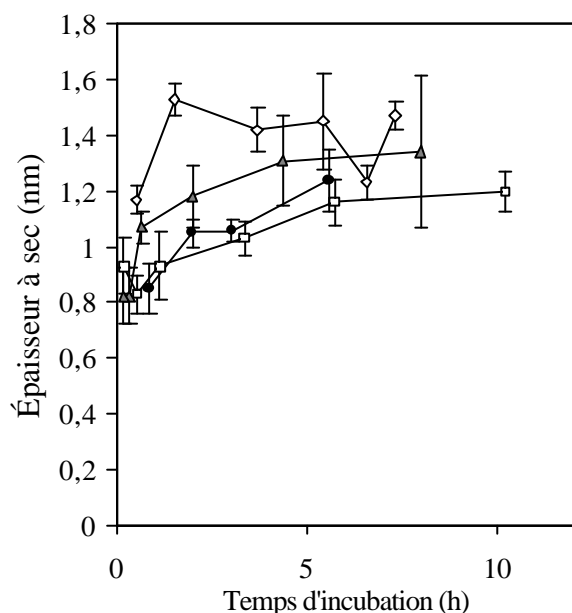


Figure 3.12. Exemples de cinétiques de greffage de 1kCl déposé à 1% (□, △, ○) et 3% (○) en solution dans le toluène, évaporé par pompage, sur surface non hydratée après nettoyage UV.

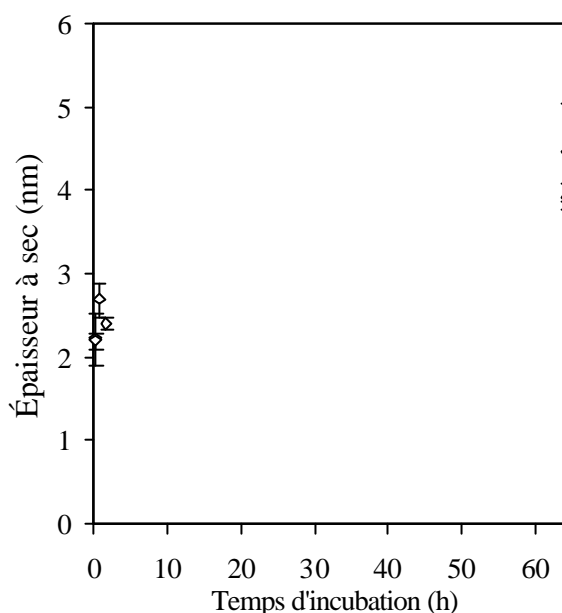


Figure 3.13. Cinétique de greffage de 2kCl déposé à 1% en solution dans le toluène, évaporé par pompage, sur surface non hydratée après nettoyage UV.

En comparant les cinétiques de greffage du 50kCl incubé en fondu, après dépôt en solution à 5%, et d'adsorption du 43kSiOH dans les mêmes conditions (Figure 3.14), on constate peu de différences : peut-être les traces d'eau ont-elles hydrolysées les fonctions Cl dans la solution de dépôt (par exemple une solution à 5% en 50kCl correspond à 35 ppm en fonction chlore).

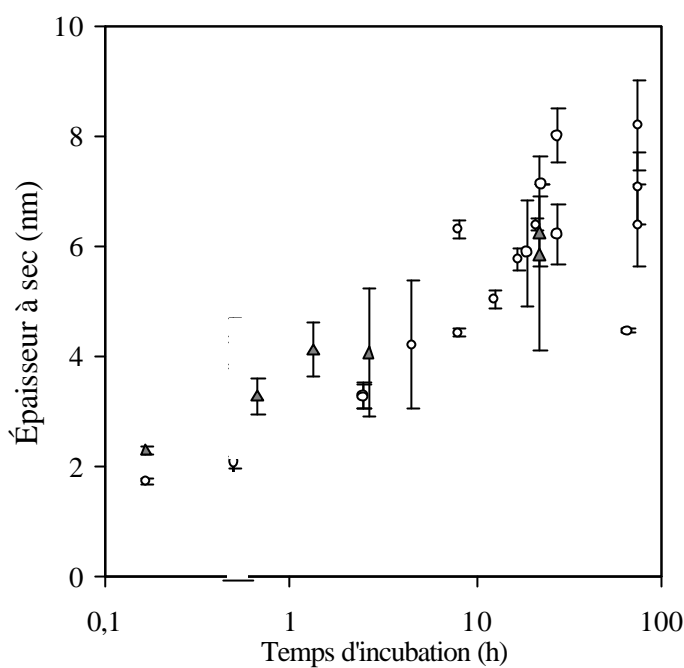


Figure 3.14. Comparaison des cinétiques de greffage du 50kCl (Δ) et d'adsorption du 43kSiOH (○), pour une incubation en fondu après dépôt en solution.

Nous avons essayé de greffer en solution pour nous rapprocher des conditions de la littérature. Pour varier la polarité du solvant, nous avons effectué des essais dans le toluène (anhydre, SDS, 75 ppm d'eau), le CCl_4 (spectrosol, SDS, <100ppm eau) et l'heptane (Normapur, Prolabo, <100ppm eau). Les concentrations explorées vont de 0,5 à 4 % en masse. La réactivité des silanols de surface avec les monochlorosilanes³⁸ n'est pas très élevée en solution, à l'ambiante et en présence d'eau [85]. Pour l'améliorer et augmenter la cinétique de greffage, nous avons utilisé différents catalyseurs : la triéthylamine (TEA) [87,88], la pyridine [88] et l'EDIPA (diisopropylamine) [77]. La TEA s'adsorbe fortement par liaison hydrogène sur les silanols de surface et renforce leur caractère nucléophile (attaque nucléophile sur le silicium du silane puis élimination de l'acide chlorhydrique « neutralisé » par la TEA), tandis que la pyridine peut former un complexe avec le chlorosilane comme intermédiaire réactionnel, avant de réagir avec un silanol ([88], mais cette réaction y est étudiée pour des réactifs en solution et non à la surface). Nous n'avons pas vu d'amélioration de l'épaisseur greffée.

Nous avons observé en microscopie optique, après rinçage au toluène des couches incubées en fondu ou en solution, le dépôt de « gouttelettes » sur la surface (Figure 3.15, gauche). Celles-ci font quelques microns de large. Si elles ne partent pas au toluène, en revanche l'eau parvient à les enlever, à la suite de quoi les épaisseurs à sec mesurées en ellipsométrie chutent.

³⁸ Les bons résultats obtenus avec les trichlorosilanes, dont on mesure dans les meilleurs greffages une couche monomoléculaire complète, ne doit pas masquer le fait que la polycondensation « dans le plan » en est responsable et que quelques pieds ancrés sur la surface suffisent à la tenue de cette nappe bidimensionnelle [86]. De plus un recuit est souvent nécessaire afin de terminer les condensations et pour supprimer la couche d'eau éventuelle à la surface sur laquelle le « greffage » peut s'être fait [80].

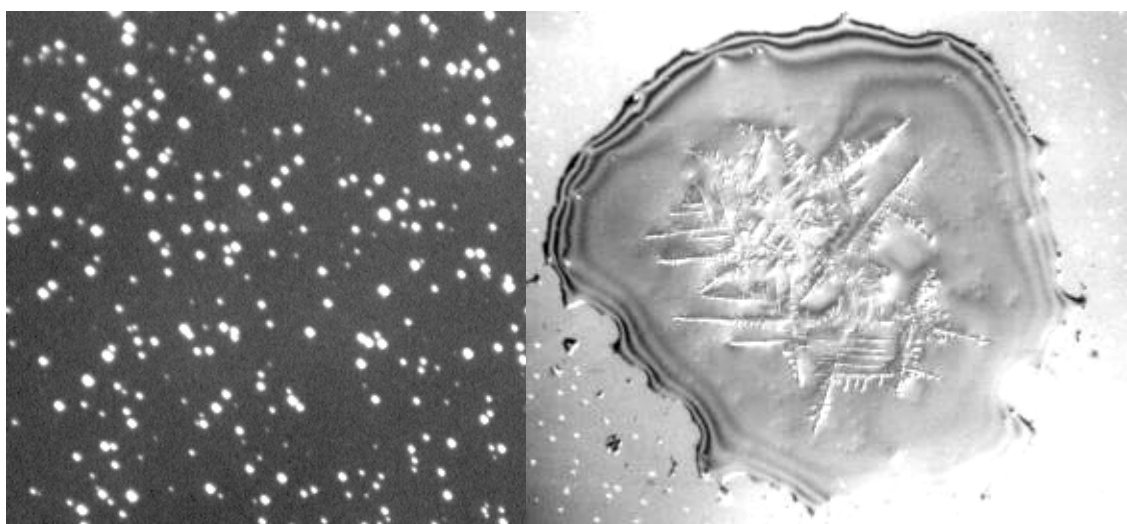


Figure 3.15. Gouttelettes (à gauche) observées après rinçage de couches incubées de SBR chloro-terminés sur wafer de silicium. Le côté de l'image fait 250 μm . À droite, cristallisation dans une goutte, obtenue après évaporation d'une goutte d'eau ayant collecté les gouttelettes. Les observations sont faites par microscopie à contraste de phase où les chemins optiques identiques ont même «couleur». Le déphasage est ajusté pour faire ressortir les gouttelettes ou les dendrites.

En promenant une goutte d'eau à la surface, on peut collecter ces gouttelettes. Après évaporation de cette goutte d'eau, il reste une goutte dans laquelle une structure cristalline se forme en quelques secondes. Cette cristallisation n'est pas a priori liée au polymère³⁹, car les chaînes non greffées sont parties au rinçage au toluène. Nous avons finalement attribué ces gouttelettes aux résidus de produits de synthèse (LiCl car amorceur BuLi, agent de terminaison Me_2SiCl_2) présents dans les polymères.

La présence de ces hétérogénéités interdit l'utilisation de ces couches comme couches protectrices vis-à-vis de l'adsorption du fondu dans les expériences de friction. Quelques surfaces obtenues par incubation de SBR courts sur des prismes ont néanmoins été testées en friction (4.5 p.91). Nous résumons les caractéristiques de ces couches utilisées en friction dans le Tableau 3.9.

| Nom | polymère | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) couche /substrat |
|--------|----------|----------------------|------------------------------------|
| 1kCl-a | 1kCl | 1,4 | 0,4 / 0,4 |
| 1kCl-b | 1kCl | 1,9 | 0,4 / 0,6 |
| 1kCl-c | 1kCl | 2,2 | 0,6 / 0,5 |
| 2kCl | 2kCl | ND ⁴⁰ | ND / ND |

Tableau 3.9. Échantillons de couches de 1kCl et 2kCl, étudiés en friction.

Le 1kCl-a a été incubé 2 heures avec le 1kCl en fondu, à l'ambiante, sous argon. Le 1kCl-b a été obtenu après évaporation d'une solution de 1kCl à 3% dans le toluène puis incubé 3 heures à l'ambiante. Le 1kCl-c a été incubé 1 heure avec le 1kCl en fondu, sous

³⁹ Des copolymères blocs peuvent conduire à de telles cristallisations. Voir par exemple [89].

⁴⁰ ND : Non Déterminée. Incubation sur prisme en verre dopé : l'ajustement de la courbe de réflectivité X n'est pas simple et l'épaisseur de couches minces déposées sur ce prisme est délicate. Voir Figure 3.16.

vide, à 110 °C. L'échantillon 2kCl a été obtenu après évaporation d'une solution de 2kCl à 1% dans le toluène déposée sur un prisme en verre dopé, incubé 61 heures à l'ambiante, rincé au toluène, rincé à l'eau (pour faire partir les gouttelettes), incubé une seconde fois 51 heures. Après rinçage au toluène, cette dernière couche présente peu de gouttelettes, et il y a peu de différences dans le spectre de réflectivité X entre avant et après seconde incubation, comme on le voit sur la Figure 3.16.

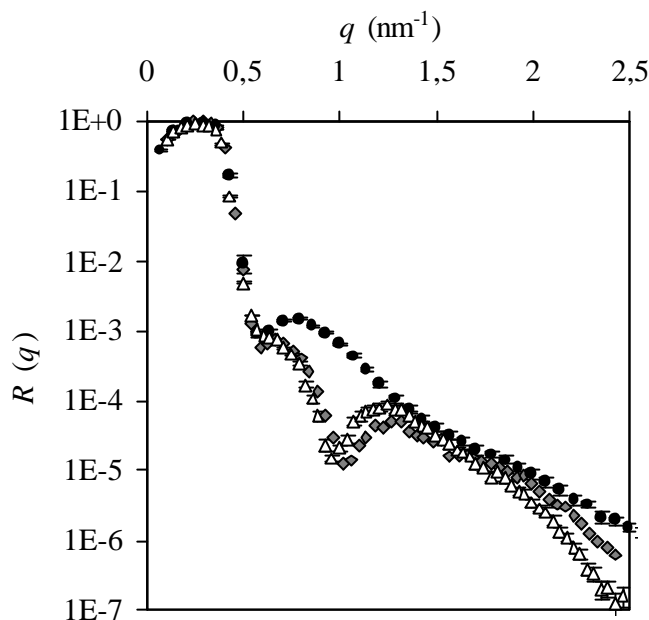


Figure 3.16. Courbes de réflectivité $R(q)$ pour le 2kCl après la 1ère incubation et après rinçage à l'eau (?), après la seconde incubation (♦), et pour le prisme en verre dopé nu (?) sur lequel l'incubation a eu lieu.

Nous avons cherché à purifier les polymères : l'idée est d'extraire les résidus de synthèse à l'aide d'un solvant qui les solubilisent et qui ne soit pas un solvant du SBR. Notre choix s'est porté sur l'acétone qui retire les gouttelettes au cours d'un rinçage de la surface. Les solvants doivent être anhydres sans quoi la fonction chlore sera hydrolysée. L'acétone anhydre (SDS, 100 ppm d'eau) a été distillée puis mise sur tamis moléculaire 0,4 nm selon [90], et le toluène anhydre (SDS, 75 ppm d'eau) a été mis sur tamis 0,4 nm (conduisant à moins de 15 ppm d'eau). Toutes les opérations ont été réalisées sous boîte à gants, sous azote, et avec une humidité relative inférieure à 10 %. Le polymère est mis en solution à 10% dans le toluène anhydre. En ajoutant progressivement de l'acétone anhydre, le polymère précipite. Après l'ajout d'un large excès d'acétone anhydre (5 fois en volume), le polymère est récupéré. Nous avons alors conduit plusieurs analyses pour vérifier si la fonction Cl était toujours présente après ces traitements. Ces analyses ont été effectuées par le département Analyse du Centre Technique Michelin (Ladoux), par R.M.N. (Résonance Magnétique Nucléaire) du ^1H (proton), après réaction de la fonction SiCl avec du méthanol, et S.E.C. (size exclusion chromatography). Malgré toutes les précautions pour éliminer l'eau des solvants, la majorité des SBR-Cl avaient perdu leur chlore en s'hydrolysant, ou bien s'étaient condensés, après avoir subi ce traitement. Les gouttelettes n'apparaissent quasiment plus après ce traitement, mais le polymère n'est plus fonctionnel, et s'adsorbe simplement à la surface.

Nous avons donc du abandonner cette voie de greffage de SBR chloro-terminés.

3.3.4. Copolymères diblocs SBR-PDMS

Nous avons tenté une autre approche fondée sur l'utilisation de copolymères diblocs pour ancrer les chaînes de SBR en surface. Un copolymère dibloc, dont un bloc est un SBR et l'autre bloc est un polymère s'adsorbant plus fortement sur la silice que le SBR, permet de former des brosses [91,92], le bloc adsorbé jouant le rôle d'ancre. Deux échantillons de copolymères diblocs SBR-PDMS ont été synthétisés par Michelin à cette fin, et leurs caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 3.10. Nous nommerons ces copolymères copo50k et copo100k dans la suite.

| Nom | Copo50k | Copo100k |
|----------------------------------|---------|----------|
| Styrène (% / SBR) | 25 | 26 |
| PB 1-2 (% / PB) | 42 | 42 |
| M_w SBR (g.mol ⁻¹) | 49000 | 102000 |
| I_p (SBR) | 1,06 | 1,07 |
| M_n PDMS | 5000 | 5000 |

Tableau 3.10. Caractéristiques des copolymères SBR-PDMS copo50k et copo100k.

Nous avons fait le choix d'un bloc PDMS court afin qu'il ne limite pas la densité des brosses formées. Comme nous allons le voir, ce choix n'était pas le meilleur.

Nous avons coadsorbé les copolymères diblocs avec des chaînes PDMS courtes afin de protéger les espaces entre les longues chaînes vis-à-vis de l'adsorption de chaînes. Nous avons d'abord choisi d'incuber en fondu dans l'optique d'explorer de grandes densités surfaciques en longues chaînes. Selon la proportion de copolymères et de PDMS courts, on attend une organisation en micelles, en feuillets, etc [93]. Nous n'avons pas pu prendre le temps de construire le diagramme de phase de ces systèmes pour déterminer les régions correspondant aux organisations lamellaires, car les échantillons de copolymères ne nous sont parvenus que tardivement. Nous avons alors essayé différentes proportions de copolymères et de PDMS courts. Les mélanges de copolymères Copo50k et de PDMS9k sont déposés en solution dans le toluène sur des « wafers », puis le solvant est évaporé par pompage. L'épaisseur à sec de la couche adsorbée, mesurée en ellipsométrie, augmente avec le pourcentage de copolymères (Figure 3.17).

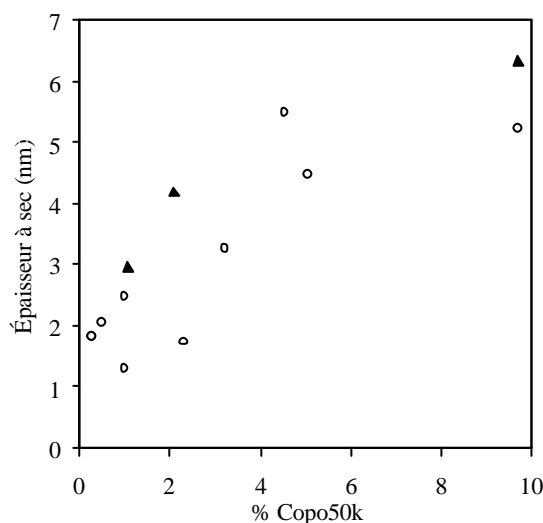


Figure 3.17. épaisseur à sec de la couche en fonction de la proportion de Copo50k dans le mélange Copo50k et PDMS9k, incubé en fondu 62h(o) et 130h (▲).

Mais des mesures en réflectivité des rayons X montrent une rugosité importante des couches. De même, des images au Microscope à Force Atomique (AFM) sur une couche incubée avec un mélange Copo100k à 10% avec du PDMS9k révèlent des hétérogénéités que nous attribuons à des micelles adsorbées (Figure 3.18).

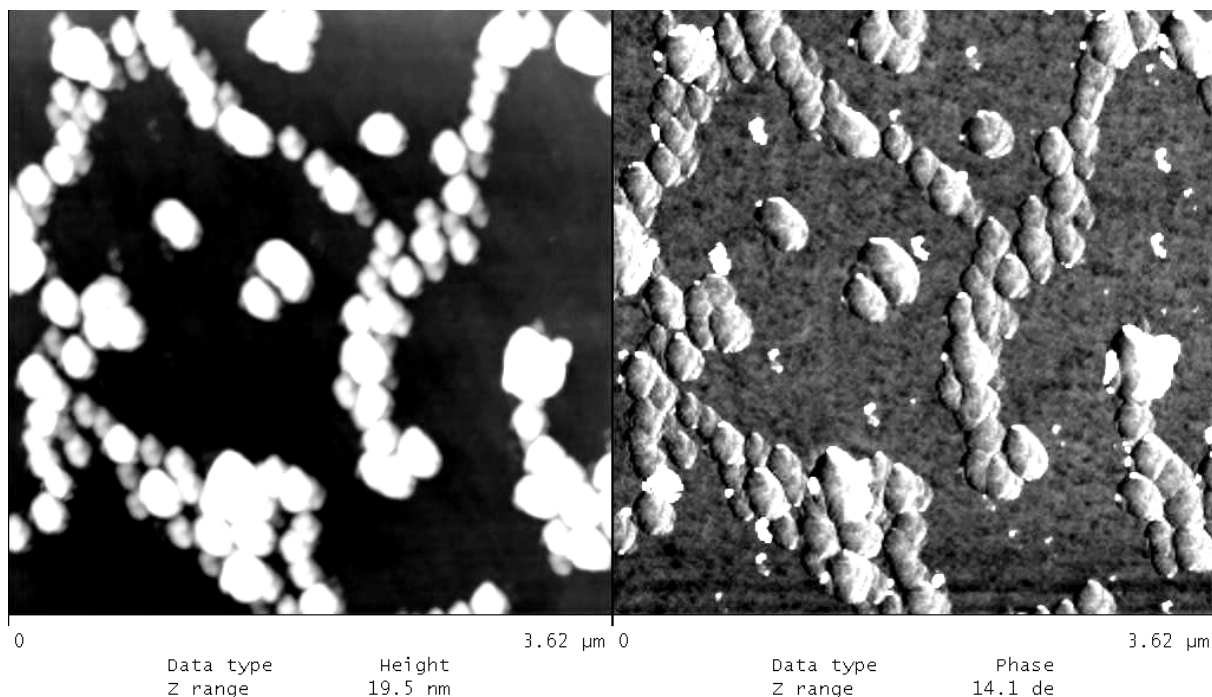


Figure 3.18. Images en topographie (à gauche) et en phase (à droite) obtenues par Microscopie à Force Atomique (mode tapping) d'un « wafer » incubé 70 heures à température ambiante avec un fondu de PDMS9k et de 10 % en masse de copo100k. Les structures sont attribuées à des micelles. (Image réalisée par Marie-Cécile Lamblet, sur DI Nanoscope III, Institut Curie, amplitude libre $A_0=30\text{nm}$, atténuation $r = 0,8$.)

En effet les deux blocs des copolymères étant très déséquilibrés en masse, la formation de micelles à cœur PDMS est très favorisée dans le fondu. En mélangeant à du PDMS, nous avons espéré gonfler ces structures et éventuellement les décourber, mais nous n'avons pas réussi à trouver les bonnes conditions de mélange PDMS/copolymères pour former des couches lisses. Nous ne pouvons donc pas utiliser ces couches pour les expériences de friction.

Pour limiter la formation de micelles nous avons alors réalisé les adsorptions en solution. En fondu, on s'attend à ce que la profondeur d'interpénétration des chaînes SBR et PDMS soit très faible et la démixtion totale (néanmoins nous n'avons pas trouvé de données sur le paramètre d'interaction de Flory $c_{\text{SBR/PDMS}}$). En bon solvant pour les deux polymères, nous avons cherché à décourber les structures. La contrepartie est qu'en diluant, les densités surfaciques de chaînes accessibles sont plus faibles. Nous avons d'abord travaillé à 8% en PDMS18k et fait varier la concentration en copo50k de 1 à 5,1 %, dans le toluène et pour des temps d'incubations de 24h. Sur la Figure 3.19, on observe que l'épaisseur à sec de la couche adsorbée, mesurée en ellipsométrie, augmente avec la concentration en copo50k. Contrairement à l'incubation en fondu, la rugosité des couches, mesurée en réflectivité des rayons X, est du même ordre de grandeur que celle du substrat, en l'occurrence des « wafers » ($\sim 0,5 \text{ nm rms}$), mais nous n'avons pas pu contrôler ces surfaces en AFM.

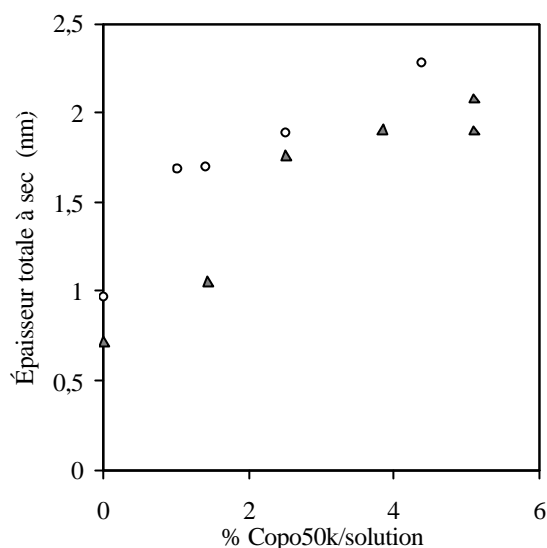


Figure 3.19. Incubation d'une solution à 8% en PDMS18k et différents % (dans la solution) en Copo50k dans le toluène, 24h à l'ambiante (2 séries d'essais o et ?).

Une limitation importante avec cette méthode est apparue : nous avons observé une démixtion de la solution pour 8% de PDMS18k et 5,1% de copo50k. L'analyse en CPG des deux phases a montré que la solution inférieure ne contient que du PDMS18k. Nous avons dû nous contenter de travailler à 8% en PDMS 18k et jusqu'à une concentration de 4,5% en copo50k, donnant des couches d'épaisseur à sec maximale de l'ordre de 2,2 nm, sachant que l'épaisseur obtenue avec du PDMS18k à 8% seul est de 1 nm environ. Quelques prismes, incubées dans les conditions où il n'y a pas de démixtion macroscopique, ont été testées en friction : nous rapportons leurs caractéristiques dans le Tableau 3.11.

| Nom | Copolymère | Concentration | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) Couche/substrat |
|---------------------|------------|---------------|----------------------|-----------------------------------|
| (Copo50k+PDMS18k)-a | Copo50k | 2,5 % | 1,7 | 0,3 / 0,4 |
| (Copo50k+PDMS18k)-b | Copo50k | 3,8 % | 1,9 | 0,7 / 0,7 |
| Copo100k+PDMS18k | Copo100k | 2 % | 1,7 | 0,4 / 0,5 |

Tableau 3.11. Surfaces (prismes) incubées 24 heures avec des solutions de PDMS18k à 8% et de copolymères diblocs, dans le toluène, testées en friction.

Il est délicat d'estimer la part de longues chaînes, i.e. de copo50k, dans les épaisseurs mesurées en réflectivité X et en ellipsométrie, respectivement en raison d'un manque de contraste des densités électroniques et des indices de réfraction du PDMS et du SBR. De façon arbitraire, nous pourrions estimer l'épaisseur liée aux copo50k ou copo100k en retirant à l'épaisseur mesurée celle de la couche qui est obtenue avec du PDMS18k seul, i.e. avec des solutions à 8% de PDMS18k, mais cela suppose que l'adsorption du PDMS ne soit pas influencée par celle du copolymère, ce que nous n'avons pas pu vérifier explicitement. Les expériences de friction devraient mieux nous renseigner sur la part de copolymères puisqu'elles sont sensibles à la présence des longues chaînes en surface capables de s'enchevêtrer avec celles du volume.

Enfin, quelques prismes ont été incubés avec des solutions diluées de copo50k ou de copo100k dans le toluène. Ces surfaces, dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 3.12, ont été testées en friction (voir paragraphe 4.6 p.92).

| Couche | Copolymère | en solution à (%) | Temps incubation | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm) couche /substrat | S |
|-----------|------------|-------------------|------------------|----------------------|--------------------------------|---------------------|
| Copo50k-a | copo50k | 0,5 | 70 h | 0,75 | 0,6 / 0,6 | $1,8 \cdot 10^{-3}$ |
| Copo50k-b | copo50k | 0,05 | 43 h | 1,25 | 1,0 / 0,8 | $3 \cdot 10^{-3}$ |
| Copo100k | Copo100k | 1 | 48 h | 1,15 | 1,1 / 0,7 | $1,5 \cdot 10^{-3}$ |

Tableau 3.12. Couches testées en friction, obtenues par incubation sur un prisme de copolymères diblocs SBR-PDMS en solution diluée dans le toluène à température ambiante (voir paragraphe 4.6 p.92).

L'avantage de ces couches est que la densité initiale de chaînes en surface peut être déterminée : S a été évaluée à partir de $h = S(a_{SBR} \cdot N_{SBR} + a_{PDMS} \cdot N_{PDMS})$ avec $a_{SBR} \sim a_{PDMS} \sim 0,5$ nm, $N_{SBR}(50k) \cong 750$, $N_{SBR}(100k) \cong 1500$, $N_{PDMS}(5k) \cong 70$. On s'attend à ce que ces couches évoluent en friction car l'ancre PDMS étant beaucoup plus petite que le bloc SBR, le PDMS ne peut protéger toute la surface et il reste des espaces entre points d'ancrages des chaînes permettant l'adsorption des chaînes du volume, ou des blocs SBR des chaînes ancrées.

3.3.5. Adsorption de PDMS

Afin d'observer ce qui se passe au niveau de la friction quand il n'y a pas d'enchevêtrements entre les chaînes de surface et celles de volume, nous avons incubé des prismes avec des PDMS de différentes masses, en fondu. Les caractéristiques de ces couches sont reportées dans le Tableau 3.13.

| Nom | Polymère | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) couche /substrat |
|-----------|----------|----------------------|------------------------------------|
| PDMS9k-a | PDMS9k | 2,2 | 0,6 / 0,6 |
| PDMS9k-b | PDMS9k | 2,6 | 0,5 / 0,6 |
| PDMS66k-a | PDMS66k | 9,6 | 0,9 / 0,6 |
| PDMS66k-b | PDMS66k | 13 | 1,0 / 0,9 |
| PDMS66k-c | PDMS66k | 13,1 | 0,5 / 0,7 |
| PDMS66k-d | PDMS66k | 14 | ND / ND ⁴¹ |
| PDMS66k-e | PDMS66k | 15,6 | ND / ND ⁴¹ |
| PDMS97k-a | PDMS97k | 10,5 | 1,1 / 0,6 |
| PDMS97k-b | PDMS97k | 11,7 | 0,8 / 0,6 |

Tableau 3.13. Couches de PDMS adsorbées en fondu à 110°C pendant environ 18 heures sur des prismes, et passées en friction.

⁴¹ Prisme en verre dopé : nous n'avons pas accès à la rugosité.

3.4. Préparation des échantillons

Les fondus de 135kSiOH étudiés en friction ont été préparés en prélevant 1 à 2 mg sur un fondu marqué préparé par un ancien post-doctorant (V. Koutsos). Le morceau de SBR est déposé sur le prisme et écrasé partiellement avec la plaque. Les cales (voir paragraphe 2.3.4 p.41) sont alors glissées dans l'interstice. On finit d'étaler le polymère en l'écrasant, avant de le monter dans la cellule porte-échantillon et de terminer le réglage du parallélisme de la plaque supérieure avec le prisme en jouant sur les vis de réglage (voir paragraphe 2.3.3 p.38). Dans cette préparation le polymère subit des déformations conséquentes, en passant de 1 mm à 10 μm d'épaisseur, et il est nécessaire d'attendre un temps de l'ordre de 30 minutes pour qu'il relaxe toutes les contraintes.

La méthode de préparation des échantillons testés en friction comprenant les 43k et 100k comme fondu est différente. Ceux-ci ont été préparés en solution dans le toluène à 10% en masse afin de les mélanger avec les chaînes marquées. On dépose 2 à 3 gouttes de cette solution, soit quelques milligrammes de polymère, sur la plaque de cisaillement⁴², puis le solvant est évaporé en pompant sous 1 mbar pendant au moins 15 minutes. On obtient une « crêpe » d'1cm de diamètre environ et de quelques dizaines de microns d'épaisseur. Lors de l'écrasement de la plaque sur le prisme, la déformation subie par le polymère est ainsi moindre. L'inconvénient de cette méthode de dépôt est la présence potentielle de traces de solvant résiduel⁴³.

3.5. Échantillons testés en friction

Nous rassemblons dans cette partie l'ensemble des surfaces qui ont été testées en friction et que nous présentons dans le chapitre résultats. Nous précisons le fondu cisailé. Les rugosités i/j correspondent respectivement à la rugosité i de la couche et à la rugosité j du substrat.

| Fondu cisailé / Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) | S |
|------------------------|----------------------|-------------------|--------|
| 43k / 43kSiOH-a | 1,35 | 0,5 / 0,7 | 0,0043 |
| 135kSiOH / 50kSiOH | 1,6 | 2,2 / 0,5 | 0,0042 |
| 135kSiOH / 43kSiOH-b | 1,8 | 0,7 / 0,5 | 0,0055 |

Tableau 3.14. SBR sur SBR adsorbées.

| Fondu cisailé / Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|------------------------|----------------------|-------------------|
| 135kSiOH / 1kCl-a | 1,4 | 0,4 / 0,4 |
| 135kSiOH / 1kCl-b | 1,9 | 0,4 / 0,6 |
| 135kSiOH / 1kCl-c | 2,2 | 0,6 / 0,5 |
| 135kSiOH / 2kCl | ND ⁴⁴ | ND / ND |

Tableau 3.15. SBR sur SBR Chloro terminés courts.

⁴² Il est important de déposer la solution sur la plaque supérieure, et non pas sur le prisme, car le solvant gonfle la brosse en surface et facilite l'accès à la surface des chaînes du fondu.

⁴³ En pompant sous 1 mbar sur cette solution déposée, il ne reste que 2% de solvant après 5 minutes, moins de 1% après 10 minutes, et plus d'évolution après 15 minutes. Test effectué avec une masse finale de polymère de 35,8 mg, avec une balance de précision à 0,1 mg.

⁴⁴ Support : prisme en verre dopé.

| Fondu cisailé / Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|----------------------------|----------------------|-------------------|
| 100k / (Copo50k+PDMS18k)-a | 1,7 | 0,3 / 0,4 |
| 100k / (Copo50k+PDMS18k)-b | 1,9 | 0,7 / 0,7 |
| 100k / Copo100k+PDMS18k | 1,7 | 0,4 / 0,5 |

Tableau 3.16. SBR sur copolymères diblocs SBR-PDMS + PDMS courts

| Fondu cisailé / Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|------------------------|----------------------|-------------------|
| 100k/ copo50k-a | 0,75 | 0,6 / 0,6 |
| 100k/ copo50k-b | 1,25 | 1,0 / 0,8 |
| 100k/ copo100k | 1,15 | 1,1 / 0,7 |

Tableau 3.17. SBR sur copolymères diblocs SBR-PDMS

| Fondu cisailé / Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|------------------------|----------------------|-----------------------|
| 100k / PDMS9k-a | 2,2 | 0,6 / 0,6 |
| 100k / PDMS9k-b | 2,6 | 0,5 / 0,6 |
| 100k / PDMS66k-a | 9,6 | 0,9 / 0,6 |
| 43k / PDMS66k-b | 13 | 1,0 / 0,9 |
| 100k / PDMS66k-c | 13,1 | 0,5 / 0,7 |
| 100k / PDMS66k-d | 14 | ND ⁴⁴ / ND |
| 100k / PDMS66k-e | 15,6 | ND ⁴⁴ / ND |
| 135kSiOH / PDMS97k-a | 10,5 | 1,1 / 0,6 |
| 43k / PDMS97k-b | 11,7 | 0,8 / 0,6 |

Tableau 3.18. SBR sur PDMS

CHAPITRE 4

RÉSULTATS

4. Résultats

4.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre l'ensemble des résultats de friction obtenus sur les systèmes décrits dans les Tableau 3.14 à Tableau 3.18. Après une première partie dégagant les caractéristiques générales de toutes les courbes contrainte - déformation que nous avons obtenues sur ces systèmes, les résultats seront présentés système par système, en termes de vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h dans le régime stationnaire, et en termes d'évolution de la contrainte avec la vitesse de glissement $s(V_g)$.

Dans tous les cas nous mettons en évidence un passage progressif d'un régime de glissement faible vers un régime de glissement fort en fonction du taux de cisaillement. Dans la quasi-totalité des expériences, nous observons un blocage de la contrainte dans toute la plage de vitesse de cette transition.

Nous commençons par présenter des expériences sur des surfaces portant des chaînes de SBR adsorbées. Pour l'une des expériences nous observons clairement trois régimes de friction. Ensuite nous présentons l'existence d'une transition de glissement dans le cas de SBR cisailé sur du PDMS, entre lesquels nous attendons un nombre infime, voire nul, d'enchevêtrements. Puis nous étudions les essais réalisés sur des couches greffées de SBR courts, de masse molaire inférieure à la masse moyenne entre enchevêtrements, mais qui révèlent un niveau de friction très supérieur au cas SBR sur PDMS. Enfin nous abordons les couches de copolymères diblocs, avec dans un premier temps les couches avec des copolymères seuls en surface, pour lesquelles les contraintes sont bloquées sur une grande gamme de vitesse explorée et les transitions de glissement apparaissent abruptes, puis dans un second temps les couches obtenues par «co-adsorption» de copolymères SBR-PDMS et de PDMS courts visant à protéger la surface de l'adsorption ultérieure des chaînes SBR, où les différents régimes de friction sont clairement visibles.

Nous avons adopté quelques conventions pour la lecture des figures présentées dans cette partie et dans la suite du mémoire. Nous faisons apparaître en trait plein la courbe $V_g=V_h$, i.e. l'écoulement bouchon, et en pointillés la limite de détection d'une vitesse de glissement. Sur les courbes $s(V_g)$ nous ferons figurer le niveau maximum des contraintes sur les cales, correspondant à une force de 2 N, par une ligne en traits d'union comprenant le même symbole, en taille réduite, que celui des données de l'expérience à laquelle il se réfère.

4.2. Forme générale des courbes contrainte - déformation

Nous présentons sur la Figure 4.1 des courbes typiques de contrainte en fonction de la déformation nominale d/h (où d est le déplacement de la plaque et h l'épaisseur de l'échantillon), à différents taux de cisaillement nominaux (V_h/h), pour un fondu 135kSiOH sur une couche de 50kSiOH adsorbé (échantillon 135kSiOH/50kSiOH).

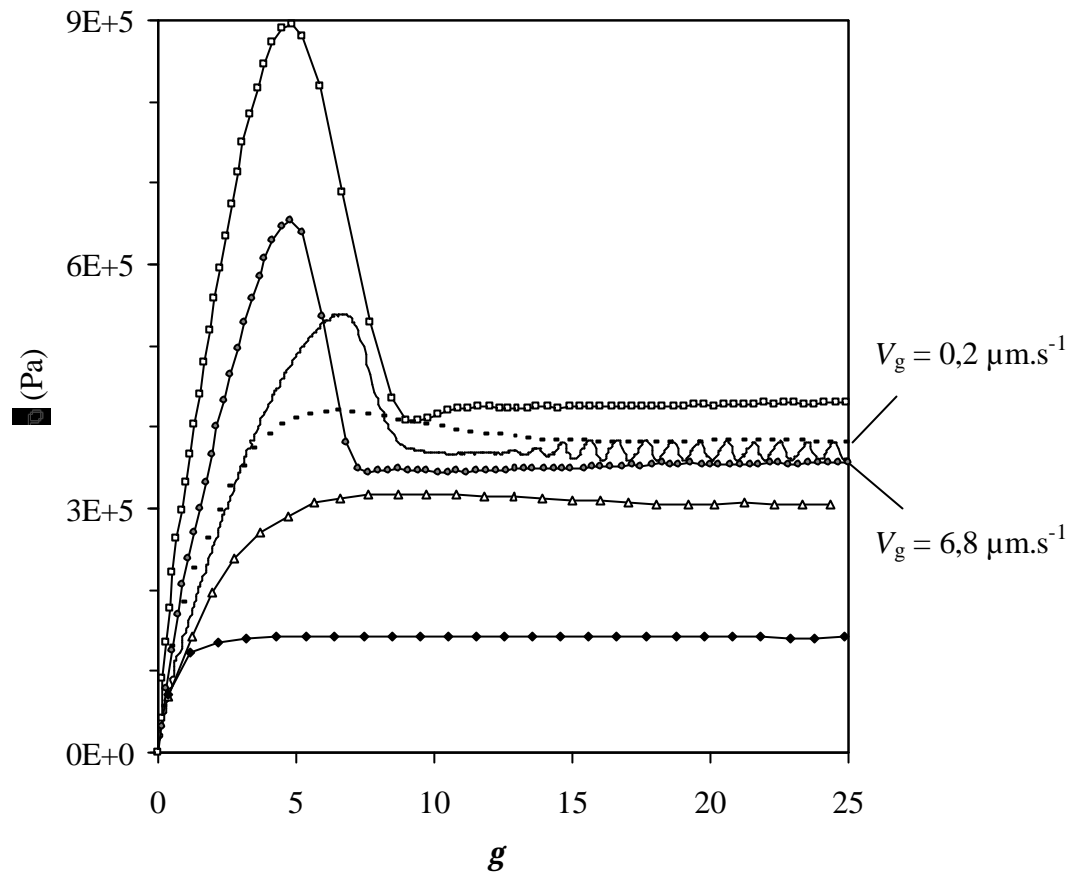


Figure 4.1. Courbes types contrainte - déformation nominale pour différents taux de cisaillement nominaux (échantillon 135kSiOH/50kSiOH). Les taux de cisaillement nominaux appliqués sont, dans l'ordre croissant, 0,02 (\blacklozenge), 0,1 (\blacktriangle), 0,12 (---), 0,3 (—), 0,8 (\blacktriangledown) et 3,12 s^{-1} (\square).

À faible taux de cisaillement nominal, la contrainte augmente de façon monotone au cours d'une partie transitoire et atteint doucement un régime permanent. En augmentant le taux de cisaillement, il apparaît progressivement un maximum de contrainte dans le régime transitoire, puis la contrainte atteint un régime permanent. À grand taux de cisaillement nominal, ce maximum est de plus en plus prononcé, puis un régime permanent est atteint à un niveau de contrainte qui varie peu avec le taux de cisaillement. Les vitesses de glissement mesurées révèlent que les essais à $\dot{g}_{|nom} = 0,12$ et $0,8 s^{-1}$, pour lesquels les contraintes sont similaires, ont des vitesses de glissement très différentes, respectivement $0,2$ et $6,8 \mu m.s^{-1}$: les mécanismes de friction ne sont donc pas les mêmes puisque $k=s/V_g$.

Dans une fenêtre intermédiaire de taux de cisaillement, un phénomène intermittent apparaît : à $\dot{g}_{|nom} = 0,3 s^{-1}$, la contrainte dans le régime permanent oscille entre deux valeurs. Ce comportement est la signature d'un phénomène de « stick-slip ». On s'attend à ce que la vitesse ne soit pas constante dans ce régime, mais soit maximale quand la contrainte diminue et minimale quand elle augmente [94]. Les V_g sont trop grandes pour utiliser la VLCP. La méthode en volume de mesures des V_g ne donne que la vitesse moyenne et nous n'avons donc pas accès aux variations éventuelles de V_g au cours de l'oscillation de la contrainte. Ce régime de « stick-slip » n'est pas présent sur tous les échantillons de caractéristiques différentes.

Dans la suite des résultats, on distinguera les mesures ayant présenté du « stick-slip » et on reportera dans les courbes $s = f(V_g)$ la valeur $s = (s_{\max} - s_{\min})/2$, où s_{\max} et s_{\min} sont les contraintes maximale et minimale dans le régime de « stick-slip », et la vitesse V_g déterminée par vélocimétrie laser par photolyse volumique, i.e. la vitesse moyenne de glissement sur la distance cisailée.

4.3. SBR sur couches adsorbées de SBR

Nous avons cherché à reproduire les résultats antérieurs de Charitat et Koutsos [9] sur des couches adsorbées de SBR. Le phénomène de « stick-slip » est observé comme avec l'ancien montage, il n'est donc pas lié à la rigidité mécanique du montage.

4.3.1. Effet de M_w des chaînes adsorbées

Nous avons testé les deux échantillons suivants :

| Fondu cisailé | Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) | S |
|---------------|-----------|----------------------|-------------------|--------|
| 135kSiOH | 50kSiOH | 1,6 | 2,2 / 0,5 | 0,0043 |
| 135kSiOH | 43kSiOH-b | 1,8 | 0,7 / 0,5 | 0,0055 |

Les mesures de vitesses pour ces échantillons ont été effectuées avec photolyse avant cisaillement, puis corrigées (cf. 2.2.2.3 p.35), et sont reportées sur la Figure 4.2.

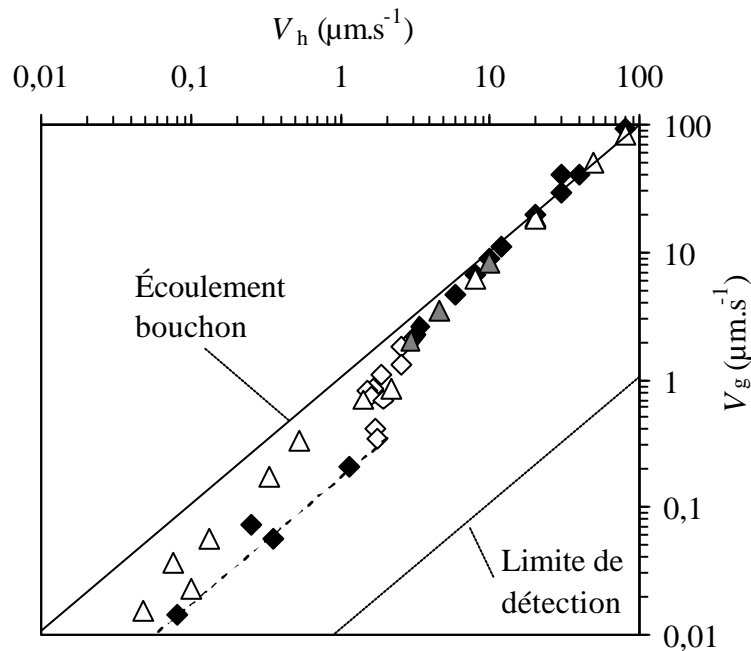


Figure 4.2. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h pour un fondu de 135kSiOH sur des couches de SBR SiOH terminés adsorbés : 50kSiOH (135kSiOH/50kSiOH, sans et avec « stick-slip », resp. ♦ et ◇) et 43kSiOH (135kSiOH/43kSiOH-b, sans et avec « stick-slip », resp. ? et ?).

Le 135kSiOH/50kSiOH montre une transition entre un régime de faible glissement vers un régime de fort glissement en augmentant V_h . A faibles V_g les données semblent s'aligner parallèlement à la courbe $V_g = V_h$, soit une vitesse de glissement V_g proportionnelle à V_h : la friction semble linéaire. Certaines des mesures (◇) ont montré du « stick-slip » sur les courbes de contraintes : les mesures de V_g avec « stick-slip » débutent dans le régime faible glissement et s'achèvent dans le régime de fort glissement.

Le 135kSiOH/43kSiOH-b montre une transition de glissement moins marquée et l'écart à l'écoulement bouchon dans le régime faible glissement est plus faible que pour le 135kSiOH/50kSiOH, i.e. à V_h donnée, V_g est plus grande. Cet échantillon a aussi montré du « stick-slip », mais à des V_g supérieures à celles rencontrées avec le 135kSiOH/50kSiOH.

Les mesures de contrainte $s(V_g)$, reportées sur la Figure 4.3, montrent différents régimes très marqués.

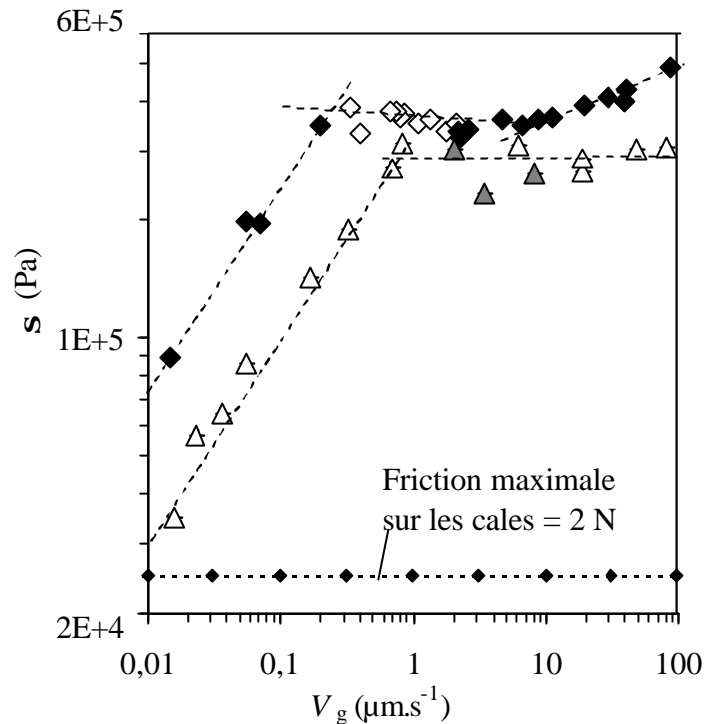


Figure 4.3. Contrainte en fonction de la vitesse de glissement V_g pour un fondu de 135kSiOH sur des couches de SBR SiOH terminés adsorbés : 50kSiOH (135kSiOH/50kSiOH, sans et avec « stick-slip », resp. ♦ et ◇) et 43kSiOH (135kSiOH/43kSiOH-b, sans et avec « stick-slip », resp. ? et ?). Le niveau de friction sur les cales pour le 135kSiOH/43kSiOH est de 10 kPa.

L'échantillon 135kSiOH/50kSiOH présente trois régimes de frictions : la contrainte monte à faible vitesse, avec, localement sur la plage de mesure, une loi de puissance d'exposant plus petit que 1 (proche de 0,5), puis vers $V_g = 0,3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ elle sature et se fixe à une valeur indépendante de V_g (avec peut-être une légère diminution à la limite de la précision expérimentale), et enfin elle augmente nettement au-delà de $V_g = 7 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (ceci est net avec une échelle linéaire pour s). Le changement de comportement de la contrainte à $V_g = 0,3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ correspond au début de la transition de glissement à faible V_g .

L'échantillon 135kSiOH/43kSiOH-b présente deux régions : la contrainte monte, avec semble-t-il la même puissance que pour l'échantillon précédent, jusqu'à environ vers $V_g = 1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, puis sur une large plage de V_g , elle n'augmente plus.

À V_g donnée, la contrainte est plus élevée sur la surface qui « glisse » le moins, c'est-à-dire pour l'échantillon 135kSiOH/50kSiOH, alors que la densité de chaînes est supérieure à celle du 135kSiOH/43kSiOH. Par ailleurs l'entrée dans le régime à contrainte bloquée est décalée vers des V_h plus grands pour le 135kSiOH/43kSiOH-b pour lequel on ne voit pas de sortie de ce régime sur la plage de vitesses explorées.

4.3.2. Effet de M_w du fondu

Nous avons cherché à déterminer la dépendance des différents régimes observés en fonction de la masse du fondu. Nous avons testé l'échantillon suivant :

| Fondu cisailé | Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) | S |
|---------------|-----------|----------------------|-------------------|--------|
| 43k | 43kSiOH-a | 1,35 | 0,5 / 0,7 | 0,0042 |

Les mesures $V_g(V_h)$ sont rapportées sur la Figure 4.4 :

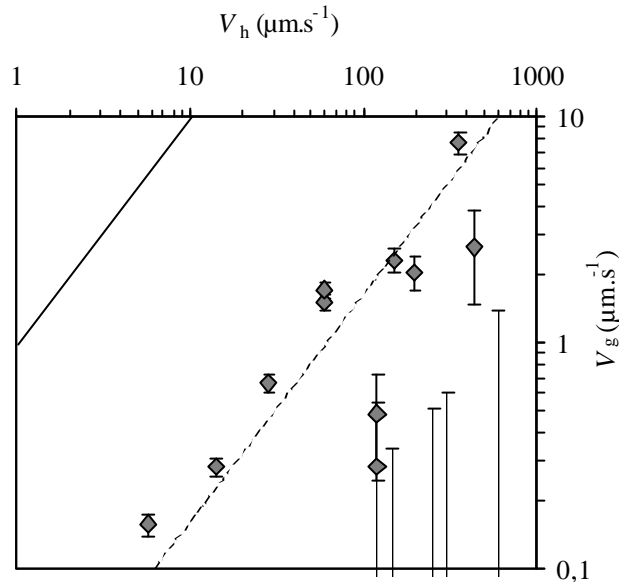


Figure 4.4. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h pour un fondu de 43k sur une couche de 43kSiOH (43k/43kSiOH-a).

Les vitesses de glissement V_g mesurées sur la plage des V_h accessibles, soit jusqu'à $1000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, sont à la limite de la détection de la méthode de mesure : le glissement est très faible. En conséquence, les déformations et les taux de cisaillement subis par l'échantillon sont particulièrement élevés : le taux de cisaillement effectif que subit le 43k, reporté sur la Figure 4.5, indique que le polymère est dans le régime de rhéofluidification ($1/t_{\text{rep}} \sim 1,5 \text{ s}^{-1}$), et peut être dans un régime de réponse non linéaire.

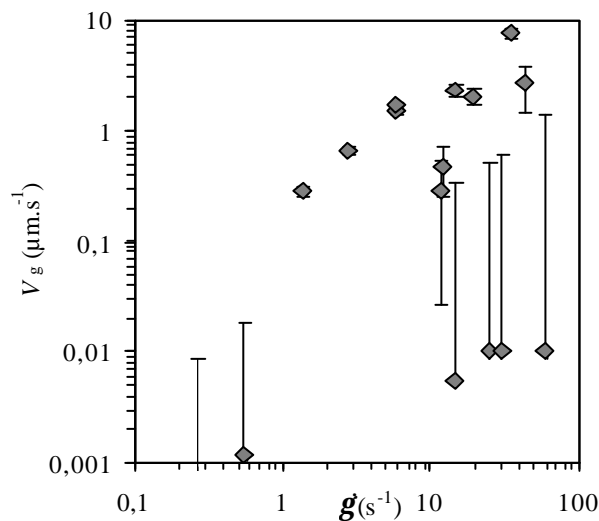


Figure 4.5. Vitesse de glissement en fonction du taux de cisaillement pour le 43k/43kSiOH-a.

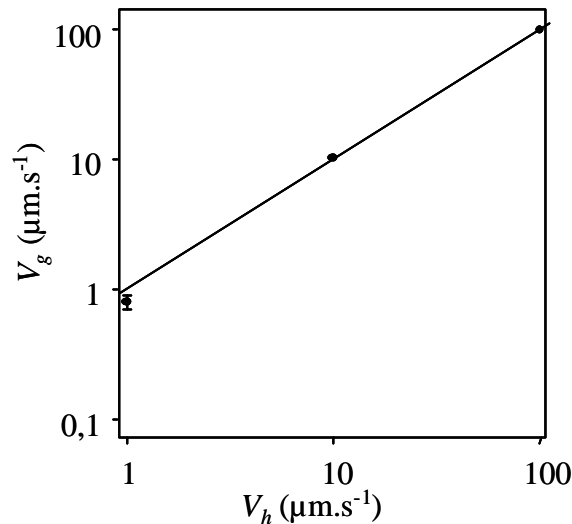


Figure 4.7. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse en haut de l'échantillon V_h pour le 135kSiOH sur une pseudo-brosse de PDMS ($M_w = 440 \text{ kg.mol}^{-1}$, épaisseur 21 nm) (T. Charitat).

Nous avons cherché à affiner ce résultat, en particulier en étendant la gamme des vitesses explorées vers les vitesses inférieures. Nous avons testé l'échantillon suivant :

| Fondu cisailé | Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|---------------|-----------|----------------------|-------------------|
| 135kSiOH | PDMS97k-a | 10,5 | 1,1 / 0,6 |

La courbe $V_g(V_h)$ obtenue est présentée en Figure 4.8.

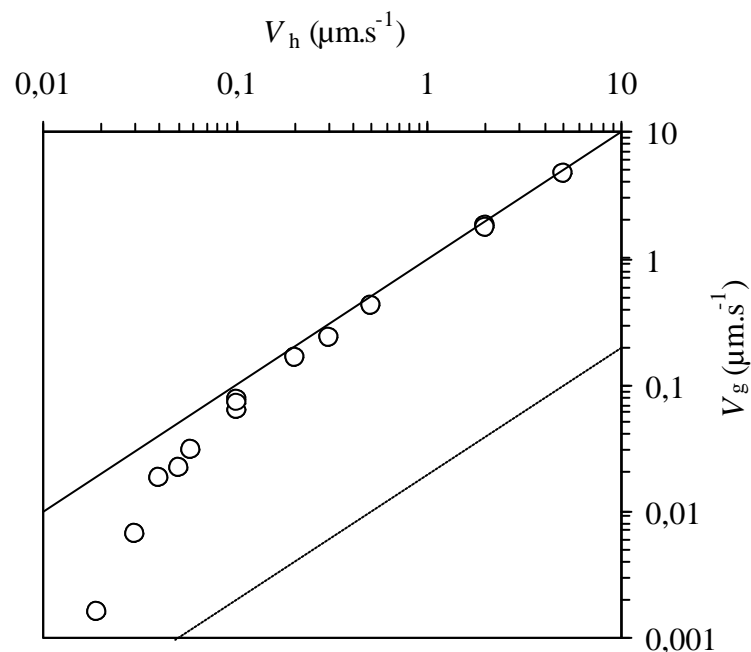


Figure 4.8. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h pour le 135kSiOH sur une couche de PDMS97k adsorbée de 10,5 nm d'épaisseur (135kSiOH/PDMS97k-a).

Lorsque V_h diminue, V_g s'écarte de la courbe $V_g = V_h$, confirmant la tendance à faible vitesse V_g juste visible sur la courbe de T. Charitat de la Figure 4.7. Il existe donc une

transition entre un régime de fort glissement à grande V_h et un régime où le glissement diminue à faible V_h . Les forces transmises associées ne sont pas assez grandes par rapport à celles liées au frottement sur les cales, et on ne peut donc exploiter de façon fiable les mesures de contraintes pour cet échantillon.

4.4.2. Effet terminaison des chaînes de volume

Afin d'étudier l'influence du groupement chimique en extrémité de chaînes du fondu sur la position voire sur l'existence de la transition observée, nous avons testé des chaînes méthyles terminées en place des silanols terminées pour le SBR fondu. Les échantillons suivants ont été testés :

| Fondu cisailé | Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|---------------|-----------|----------------------|-------------------|
| 100k | PDMS66k-a | 9,6 | 0,9 / 0,6 |
| 100k | PDMS66k-c | 13,1 | 0,5 / 0,7 |
| 100k | PDMS66k-d | 14 | ND / ND |
| 100k | PDMS66k-e | 15,6 | ND / ND |

Les courbes $V_g(V_h)$ des différents échantillons sont rassemblées sur la Figure 4.9.

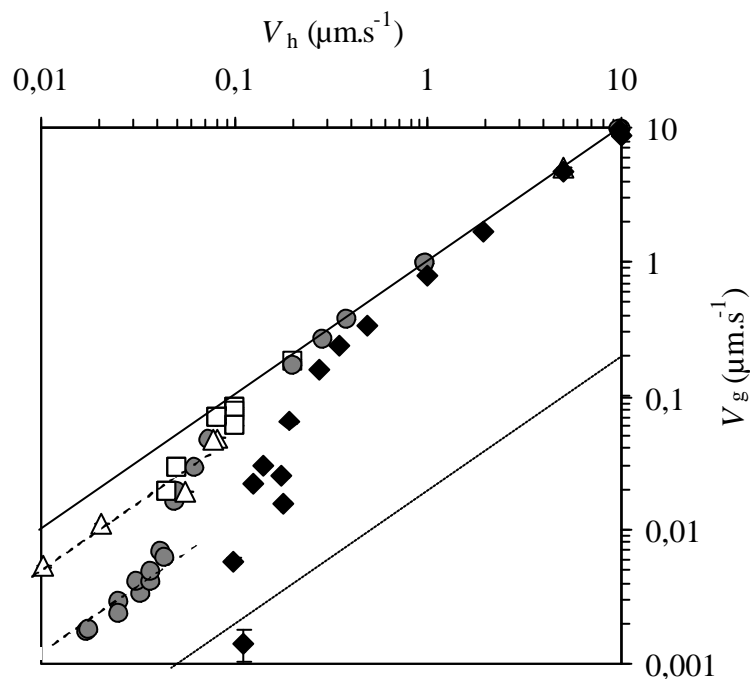


Figure 4.9. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h pour des fondus de 100k sur différentes couches épaisses de PDMS : 100k/PDMS66k-a (◆), 100k/PDMS66k-c (?), 100k/PDMS66k-d (?), 100k/PDMS66k-e (?).

La transition de glissement existe toujours en termes de $V_g(V_h)$. Mais il faut noter une certaine variabilité dans la position de la transition, celle-ci étant déplacée pour l'échantillon 100k/PDMS66k-a vers de plus grandes vitesses V_h . Les mesures rejoignent la courbe $V_g=V_h$ vers $V_h = 0,1 \mu\text{m.s}^{-1}$, et deux fois plus haut pour l'échantillon 100k/PDMS66k-a. Les forces transmises par le polymère ne sont pas assez importantes pour qu'on puisse, de façon fiable, retrancher la force de friction sur les cales et exploiter les mesures de contraintes. Aux faibles vitesses V_h , les données des échantillons

100k/PDMS66k-c et -d semblent s'aligner parallèlement à la courbe $V_g=V_h$: la friction est linéaire mais l'écart à la droite d'écoulement bouchon dépend de l'échantillon (-c et -d).

L'existence de la transition de glissement persiste avec les chaînes méthyles terminées.

Nous avons cherché à en étudier la dépendance avec la masse moléculaire des chaînes du fondu.

4.4.3. Effet de M_w du fondu sur la transition de glissement

Nous avons utilisé le 43k de microstructure similaire au 100k étudié dans le paragraphe précédent. Les deux échantillons testés sont présentés ci-dessous :

| Fondu cisailé | Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|---------------|-----------|----------------------|-------------------|
| 43k | PDMS66k-b | 13 | 1,0 / 0,9 |
| 43k | PDMS97k-b | 11,7 | 0,8 / 0,6 |

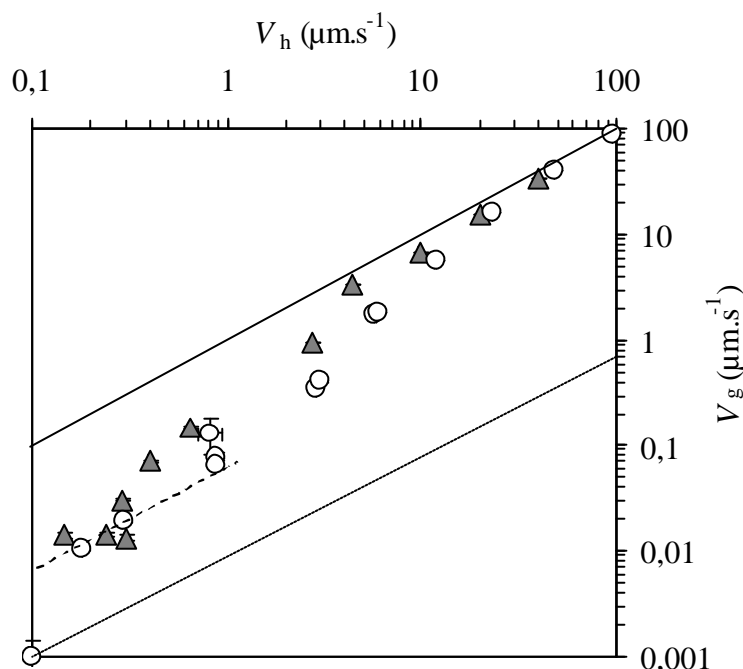


Figure 4.10. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h pour des fondus de 43k sur des couches épaisses de PDMS : 43k/PDMS97k-b (?), 43k/PDMS66k-b (?).

Une transition de glissement est observée. Les courbes $V_g(V_h)$ (Figure 4.10) se trouvent décalées vers de plus grandes V_h par rapport à celles observées avec le 100k. De même qu'avec le 100k, les forces transmises avec le 43k ne sont pas assez élevées et il n'est pas possible d'exploiter les données de contrainte pour ces échantillons. Aux faibles vitesses V_h , si on omet la mesure à $V_h=0,1 \mu\text{m.s}^{-1}$ qui se trouve en limite de détection, les données de l'échantillon 43k/PDMS97k-b semble s'aligner parallèlement à la courbe $V_g=V_h$. Afin de comparer l'écart à la droite d'écoulement bouchon entre les fondus 43k et 100k, nous avons reporté les données $V_g(V_h)$ des échantillons 43k/PDMS97k-b et 100k/PDMS66k-d sur la Figure 4.11.

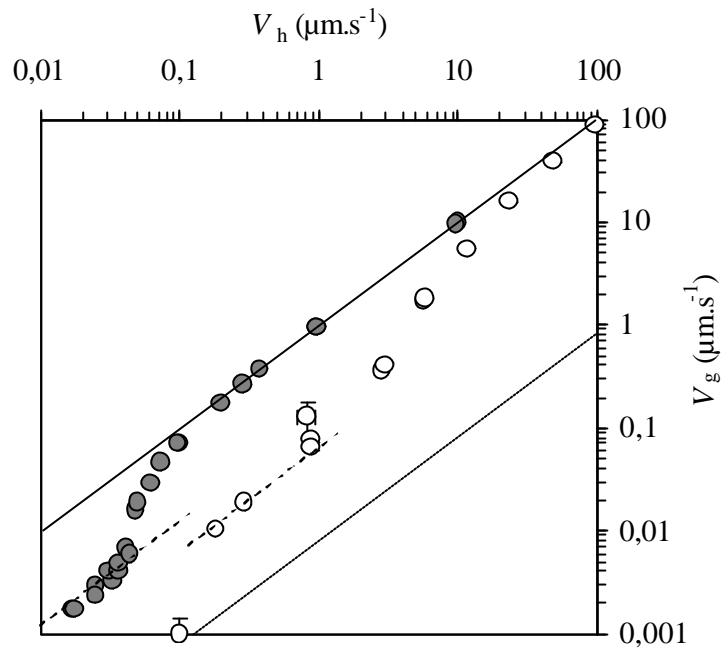


Figure 4.11. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h pour les échantillons 43k/PDMS97k-b (?) et 100k/PDMS66k-d (?).

Si on omet de nouveau la mesure à $V_h = 0,1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le 43k, l'écart à la droite d'écoulement bouchon est relativement semblable pour les deux échantillons considérés, ce qui est synonyme de longueurs de glissement $b = V_g/\dot{\gamma}$ voisines.

4.4.4. Effet de l'épaisseur de la couche de PDMS

Pour chercher à cerner l'origine de ces transitions de glissement, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche de PDMS, en allant vers des épaisseurs plus faibles. Nous avons testé les deux échantillons suivants :

| Fondu cisailé | Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|---------------|----------|----------------------|-------------------|
| 100k | PDMS9k-a | 2,2 | 0,6 / 0,6 |
| 100k | PDMS9k-b | 2,6 | 0,5 / 0,6 |

Sur les courbes $V_g(V_h)$ (Figure 4.12), on observe de nouveau une transition entre un régime de fort glissement vers un régime de glissement moindre à mesure que V_h diminue.

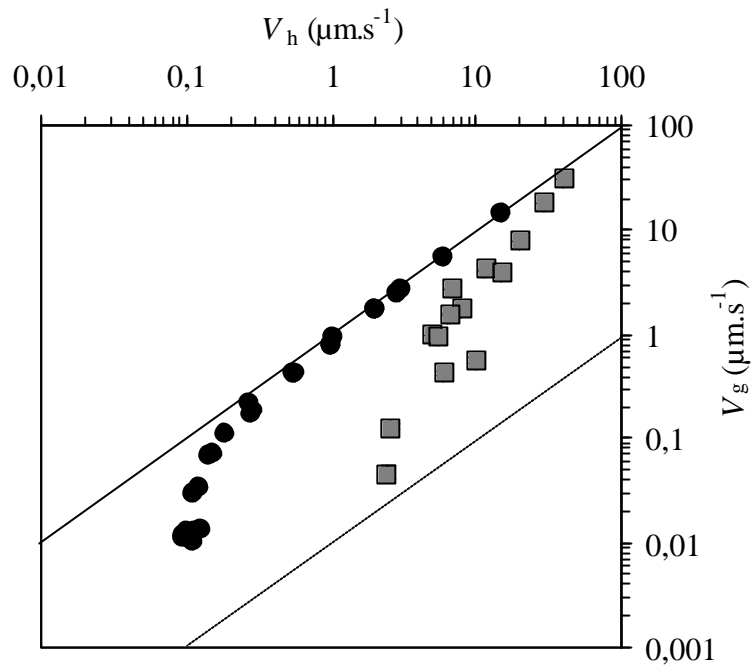


Figure 4.12. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h pour des fondus de 100k sur des couches fines de PDMS : 100k/PDMS9k-a (●), 100k/PDMS9k-b (■).

Pour le 100k/PDMS9k-a la transition de glissement est décalée vers les grandes vitesses de cisaillement V_h par rapport à PDMS9k-b, signe que cette surface développe une friction importante jusqu'à des taux de cisaillement plus élevés. Pour le 100k/PDMS9k-b, couche la plus épaisse des deux, la transition de glissement se situe au niveau de celle du 100k/PDMS66k-a qui présentait la transition la plus décalée vers les grandes V_h (Figure 4.9) pour le SBR sur couches épaisses de PDMS.

Pour ces échantillons, le niveau des forces transmises permet d'exploiter les contraintes. Les mesures $s(V_g)$ du 100k/PDMS9k-a et du 100k/PDMS9k-b sont reportées sur la Figure 4.13.

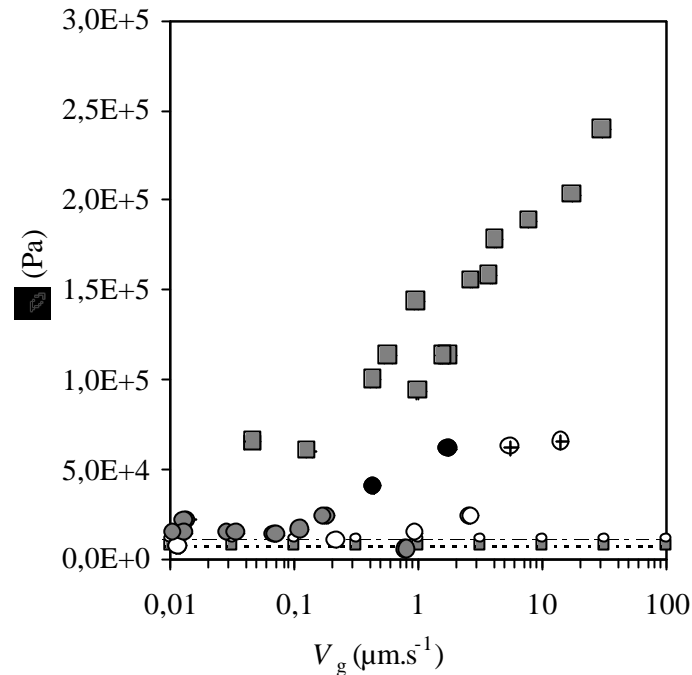


Figure 4.13. Contrainte en fonction de la vitesse de glissement V_g lors du cisaillement de fondus de 100k sur des couches fines de PDMS : 100k/PDMS9k-a (\circ), 100k/PDMS9k-b (selon l'âge de l'échantillon ? : 24h, ? : 24 à 72h, Δ : 72h, ? : 144h).

Pour le 100k/PDMS9k-a, s augmente avec V_g de manière logarithmique. Le 100k/PDMS9k-b montre une friction initiale plus faible mais qui évolue avec l'âge de l'échantillon : les mesures dans les premières 24 heures donnent des contraintes du même ordre de grandeur que celles liées à la friction des cales, puis progressivement le niveau des contraintes augmente et après 144 heures se situe nettement au dessus de la friction sur les cales. Cette différence dans le niveau de contrainte entre le 100k/PDMS9k-a et -b est compatible avec celle qui existe entre les positions des transitions de glissement. Précisons que les mesures pour le PDMS9k-a se sont déroulées sur 5 jours, sans montrer de changements aussi marqués dans la contrainte.

4.4.5. Résumé des résultats sur couches de PDMS

Nous avons toujours observé une transition en termes de $V_g = f(V_h)$, entre un régime de fort glissement à grande V_h vers un régime de glissement moindre à faible V_h , lors du cisaillement de fondus de SBR sur des couches adsorbées de PDMS. La position de cette transition, en termes de $V_g(V_h)$, dépend de la masse molaire et de la microstructure du fondu, ainsi que de l'épaisseur de la couche de PDMS. Elle est décalée vers de plus grandes V_h lorsque la masse du fondu diminue. Elle se situe au même niveau pour le 100k et le 135kSiOH qui ont des microstructures différentes : leur masse sont différentes mais leur viscosité sont similaires.

La transition est déplacée vers les grandes V_h quand les couches de PDMS sont minces, en parallèle une augmentation importante de la contrainte transmise est observée. Enfin la contrainte a évolué avec le temps pour le 100k/PDMS9k-b.

Il est tentant d'attribuer ces transitions à la présence de quelques chaînes de SBR ayant réussi à s'ancrer sur la surface (dans des défauts de la couche de PDMS), car l'allure des courbes $V_g(V_h)$ ressemble beaucoup à celles obtenues sur couches adsorbées, seul le niveau des contraintes est nettement plus bas. S'il y a des chaînes de SBR

ancrées, elles sont en très petit nombre pour contribuer si peu à la contrainte. Les surfaces revêtues de films minces de PDMS ne sont donc pas totalement des surfaces idéales.

4.5. SBR sur couches greffées de SBR courts

Nous présentons dans ce paragraphe les essais de friction sur les couches greffées de SBR courts. Nous avons testé les échantillons suivants :

| Fondu cisailé | Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|---------------|--------|----------------------|-------------------|
| 135kSiOH | 1kCl-a | 1,4 | 0,4 / 0,4 |
| 135kSiOH | 1kCl-b | 1,9 | 0,4 / 0,6 |
| 135kSiOH | 1kCl-c | 2,2 | 0,6 / 0,5 |
| 135kSiOH | 2kCl | ND | ND / ND |

Les mesures de vitesses pour les échantillons 135kSiOH / 1kCl-a et 135kSiOH / 1kCl-c ont été effectuées avec photolyse avant cisaillement, puis corrigées (cf. paragraphe 2.2.2.3 p.35). Les courbes $V_g(V_h)$ sont reportées sur la Figure 4.14.

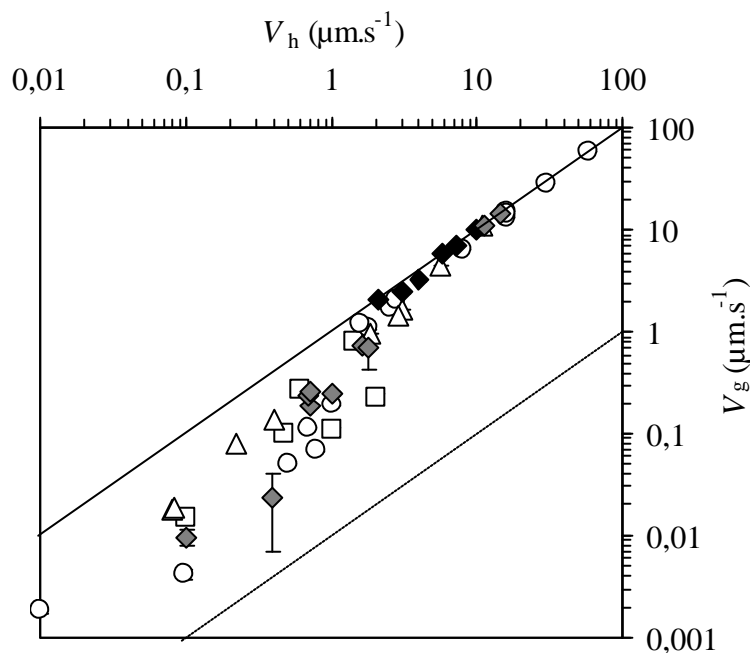


Figure 4.14. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h pour des fondus de 135kSiOH sur différentes couches de SBR greffés courts : 2kCl (135kSiOH/2kCl, \circ) et 1kCl (135kSiOH/1kCl-a, \diamond et \blacklozenge , respectivement sans et avec « stick-slip » ; 135kSiOH/1kCl-b, \triangle ; 135kSiOH/1kCl-c, \square).

Les couches obtenues présentent des transitions entre un régime de fort glissement à grandes V_h vers un régime de faible glissement à faibles V_h . Ces transitions se situent aux alentours de $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, soit une décade en vitesse de cisaillement au-dessus de celles observées pour 135kSiOH/PDMS97k-a (Figure 4.8 p.85). La surface protégée par le 2kCl (135kSiOH/2kCl, \circ) présente une transition moins marquée, et pour des V_h inférieures à $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ une vitesse de glissement plus grande que celles recouvertes de 1kCl.

Les contraintes $s(V_g)$ de ces couches, reportées en Figure 4.15, sont plus importantes que dans le cas du 100k cisailé sur des couches minces de PDMS, typiquement inférieures à 0.1MPa sur une plage identique.

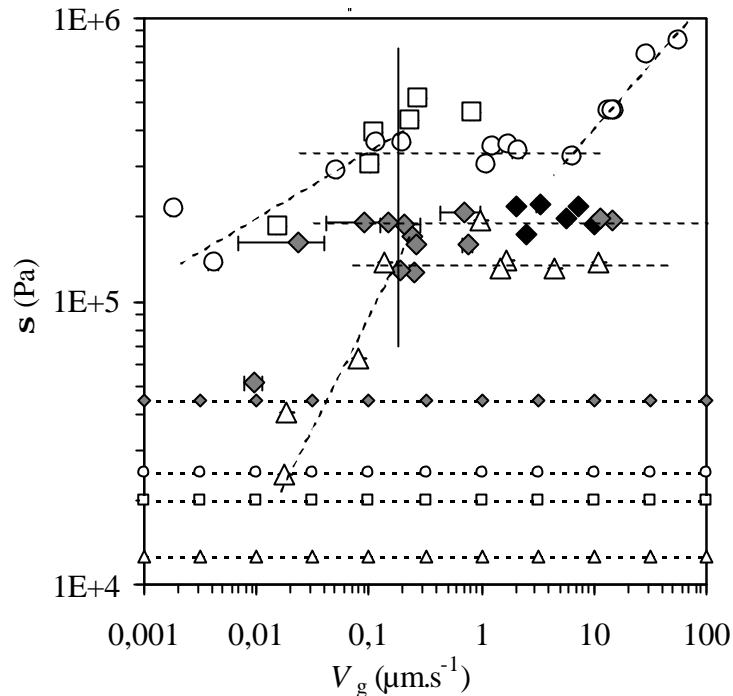


Figure 4.15. Contrainte en fonction de la vitesse de glissement V_g pour des fondus de SBR135kSiOH sur différentes couches de SBR greffés courts : 2kCl (135kSiOH/2kCl, ?) et 1kCl (135kSiOH/1kCl-a, \diamond et \blacklozenge , respectivement sans et avec « stick-slip » ; 135kSiOH/1kCl-b, ? ; 135kSiOH/1kCl-c, ?).

Il est un peu délicat de comparer les contraintes en raison de la part de la friction des cales qui varie d'un échantillon à un autre.

L'échantillon 135kSiOH/1kCl-a, qui présente la couche la moins épaisse à base de 1kCl, a montré des régimes de stick-slip.

Trois des échantillons présentent un régime où la contrainte est bloquée sur près de deux décades en V_g , et où la friction est non linéaire : l'entrée dans ce régime se fait à peu près à même vitesse V_g . Le 135kSiOH/1kCl-b (?) présente trois régimes avec une contrainte qui augmente de nouveau au-delà de $6 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

En résumé, les transitions en termes de $V_g(V_h)$, entre un régime de fort glissement vers un régime de faible glissement quand V_h diminue, sont déplacées vers de grandes V_h pour le 135kSiOH sur les 1kCl et 2kCl par rapport au PDMS97k-a. Les contraintes transmises sur les couches 1kCl et 2kCl présentent des régimes à contrainte bloquée, et elles sont plus importantes que sur PDMS97k-a. Ces couches protègent donc moins bien la surface que les couches de PDMS. Ceci pourrait être lié aux hétérogénéités observées lors des essais de greffage de 1kCl et 2kCl produisant des zones non protégées. Ce sont ces observations couplées friction /hétérogénéités qui nous ont conduit à abandonner la voie de greffage des SBR Cl terminés.

4.6. SBR sur couches de copolymères SBR-PDMS

4.6.1. Copolymères seuls

Nous avons testé trois échantillons portant des couches adsorbées à partir de solutions diluées de copolymères, deux couches de copo50k, de densités surfaciques

différentes, et une couche de copo100k, et le même fondu 100k. Les caractéristiques de ces couches sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

| Fondu cisailé | Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) | S |
|---------------|-----------|----------------------|-------------------|---------------------|
| 100k | Copo50k-a | 0,75 | 0,6 / 0,6 | $1,8 \cdot 10^{-3}$ |
| 100k | Copo50k-b | 1,25 | 1,0 / 0,8 | $3 \cdot 10^{-3}$ |
| 100k | Copo100k | 1,15 | 1,1 / 0,7 | $1,5 \cdot 10^{-3}$ |

Les courbes $V_g = f(V_h)$ pour les couches à base de copo50k sont reportées sur la Figure 4.16 et celle avec le copo100k sur la Figure 4.17.

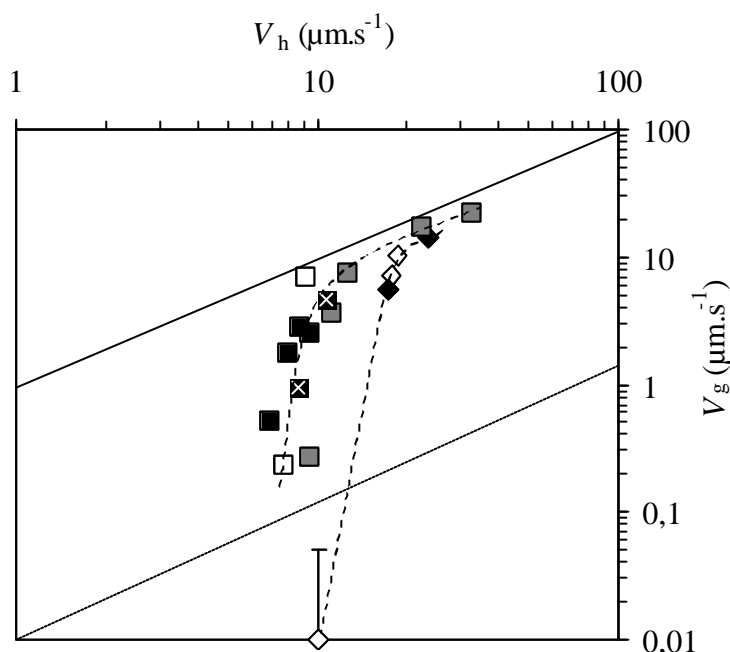


Figure 4.16. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h pour un fondu de 100k sur des couches de copolymères copo50k adsorbés en solution : 100k/copo50k-a (mesures effectuées le jour même \square , le 2^{ème} jour \circ , le 3^{ème} jour \triangle et 4^{ème} jour \otimes) et 100k/copo50k-b (mesures effectuées le jour même \diamond et le 5^{ème} jour \blacklozenge).

Sur ces couches de copolymères seuls, la transition entre les régimes faible et fort glissement est brutale puisqu'elle se produit sur quelques $\mu\text{m.s}^{-1}$, et très décalée vers de grandes V_h par rapport aux transitions observées jusqu'ici, soit au-delà de $6 \mu\text{m.s}^{-1}$. Il est possible qu'il y ait un glissement très faible à faible V_h , mais nous ne pouvons l'établir, car en dessous de la limite de détection. En comparant les courbes, l'augmentation de S décale la transition vers de plus grandes valeurs de V_h . Les mesures $V_g(V_h)$ pour le 100k/copo50k-a présentent une certaine dispersion, mais on ne peut la corrélérer avec l'âge de l'échantillon, car l'évolution n'est pas systématiquement dans un sens donné.

La comparaison entre l'échantillon 100k/copo100k et les deux échantillons copo50k montre que l'augmentation de la longueur des chaînes ancrées tend à décaler la transition vers les petites valeurs de V_h . Les couches copo50k-b et copo100k ont des épaisseurs à sec très proches, donc un produit SN semblable ($t=aSN$). À SN donné, augmenter S en passant du copo50k-b au copo100k décale la transition vers de plus grandes valeurs de V_h .

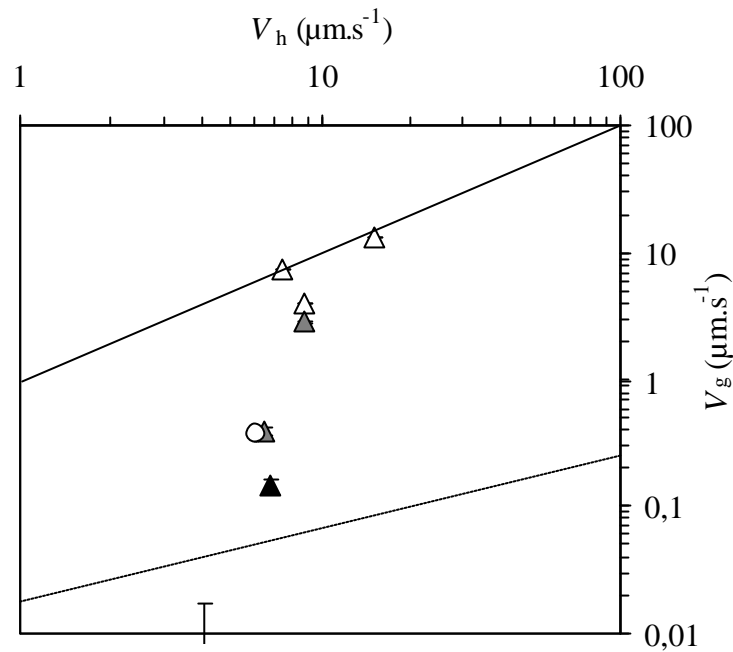


Figure 4.17. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h pour un fondu de 100k sur une couche de copo100k (100k/copo100k) : mesures le jour même (?), le 2^{ème} (?), le 3^{ème} (?) et le 6^{ème} jour (?) après la première mesure.

Les mesures $s(V_g)$ sont reportées sur la Figure 4.18, pour les copo50k, et la Figure 4.19 pour le copo100k.

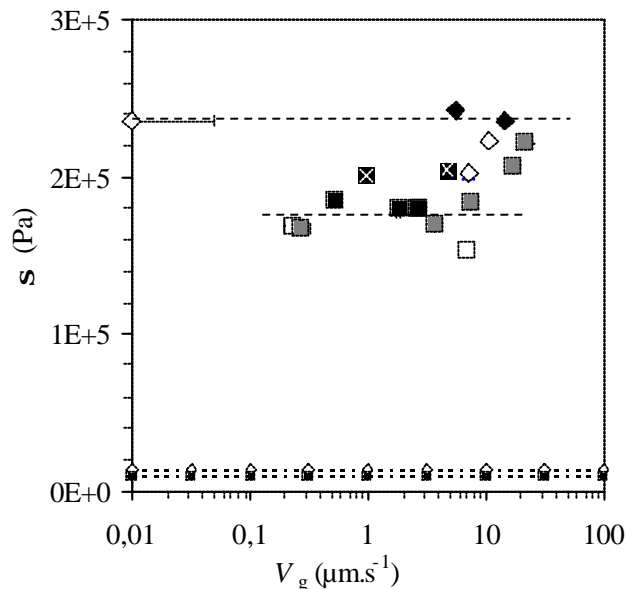


Figure 4.18. Contrainte totale en fonction de la vitesse de glissement V_g pour un fondu de 100k sur des couches de copo50k adsorbés en solution : 100k/copo50k-b (mesures effectuées le jour même \diamond et le 5^{ème} jour \blacklozenge) et 100k/copo50k-a (mesures effectuées le jour même ?, le 2^{ème} (·) le 3^{ème} (·) et 4^{ème} jour (⊗)).

La comparaison entre les deux échantillons de copo50k montre qu'un S plus grand augmente le niveau des contraintes. Pour le 100k/copo50k-a (Figure 4.18), la contrainte est à peu près constante sur la gamme des V_g de 0,2 à 6 $\mu\text{m.s}^{-1}$, puis elle semble augmenter au-delà. La contrainte, à V_g donnée, augmente sensiblement avec l'âge de

l'échantillon : il est vraisemblable que ceci soit dû à une adsorption progressive de chaînes 100k du fondu sur la surface qui n'est pas totalement protégée par l'adsorption des copo50k en régime champignon (l'ancre PDMS est trop petite).

Pour le 100k/copo100k (Figure 4.19), les contraintes transmises lors des premières mesures (?), de l'ordre de 0,1 MPa, sont plus basses que sur les couches de copo50k où les contraintes tournent autour de 0,2 MPa.

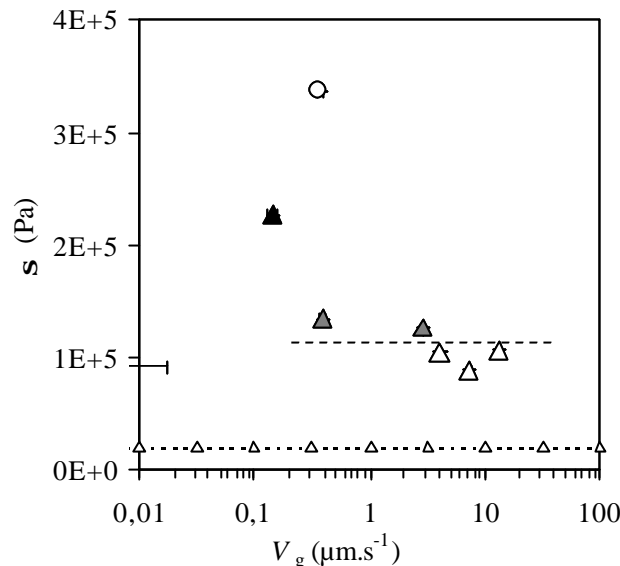


Figure 4.19. Contrainte totale en fonction de la vitesse de glissement V_g pour un fondu de 100k sur une couche de copo100k (100k/copo100k) : mesures effectuées le jour même (?), le 2^{ème} (?), le 3^{ème} (?) et le 6^{ème} jour (?) après la première mesure.

Nous pouvons remarquer que le « vieillissement » de l'échantillon est plus important sur cette couche de copo100k, par rapport aux couches copo50k : par exemple la contrainte mesurée autour de $V_g \approx 0,4 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ a plus que doublé en quatre jours.

En résumé, les transitions de glissement sur les couches de copolymères seuls sont abruptes et décalées vers de grandes valeurs de V_h par rapport aux autres couches vues jusqu'à présent. Cependant les couches évoluent avec le temps, probablement par adsorption progressive de chaînes longues 100k du fondu sur la surface non protégée, et ce d'autant plus que S est faible (moins de surface couverte par le bloc court PDMS, et surface plus accessible).

4.6.2. SBR sur brosses copolymères SBR-PDMS / PDMS

Nous avons testé trois échantillons portant des couches adsorbées à partir de solutions semi-diluées de mélanges copolymères et PDMS courts (18k) deux couches avec le copo50k et une couche avec le copo100k, et le même fondu 100k. Les caractéristiques de ces couches sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

| Fondu cisailé | Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|---------------|---------------------|----------------------|-------------------|
| 100k | (Copo50k+PDMS18k)-a | 1,7 | 0,3 / 0,4 |
| 100k | (Copo50k+PDMS18k)-b | 1,9 | 0,7 / 0,7 |
| 100k | Copo100k+PDMS18k | 1,7 | 0,4 / 0,5 |

Les données $V_g(V_h)$ pour les couches comprenant le copo50k sont reportées sur la Figure 4.20 : on observe encore une transition entre des régimes de faible et fort glissement.

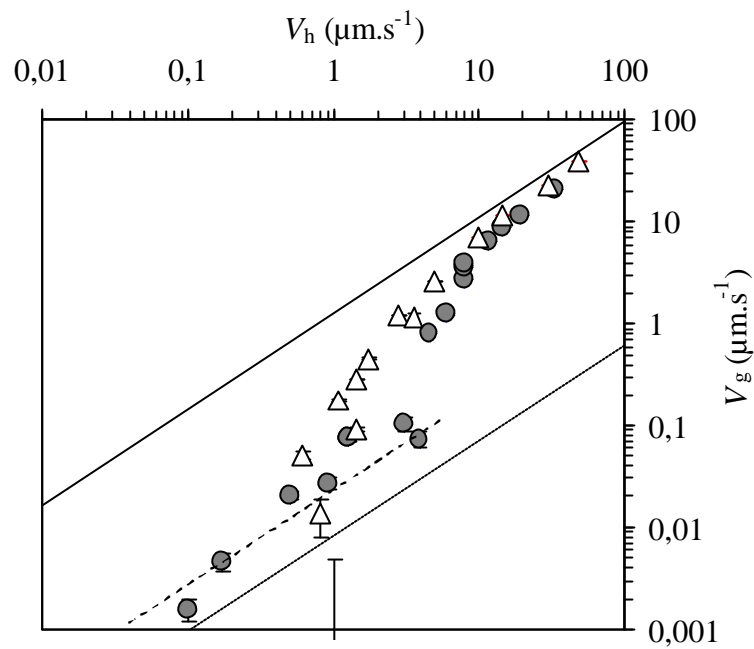


Figure 4.20. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h pour un fondu de 100k sur des couches mixtes de copo50k et de chaînes PDMS 18k adsorbés en solution : 100k/(Copo50k+PDMS18k)-a(●) et 100k/(copo50k+PDMS18k)-b(△).

Cette transition est bien définie pour le 100k/(Copo50k+PDMS18k)-a, avec des régimes à $V_g < 0,1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $V_g > 5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ où V_g semble proportionnelle à V_h . A grandes vitesses de glissement, les mesures sont situées légèrement en dessous de la courbe $V_g = V_h$, donc l'écoulement n'est pas bouchon et le polymère flue. La transition de glissement pour le 100k/(copo50k+PDMS18k)-b est décalée vers des vitesses V_h plus petites par rapport 100k/(Copo50k+PDMS18k)-a, et elle est moins nette. En termes de contraintes $s(V_g)$ (Figure 4.21) nous retrouvons trois régimes, au moins pour le 100k/(Copo50k+PDMS18k)-a.

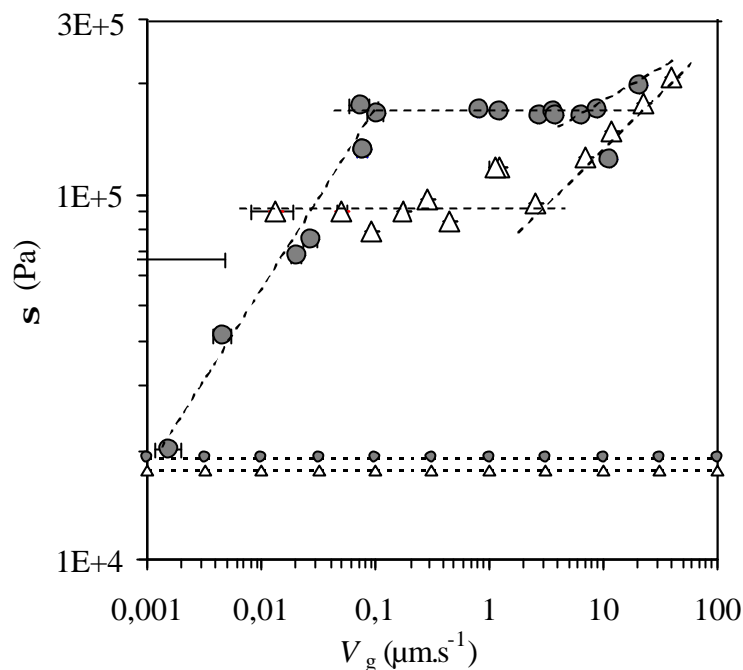


Figure 4.21. Contrainte totale en fonction de la vitesse de glissement V_g pour un fondu de 100k sur des couches mixtes de copo50k et de chaînes PDMS 18k adsorbés en solution : 100k/(Copo50k+PDMS18k)-a(●) et 100k/(copo50k+PDMS18k)-b (△).

Les vitesses de transition en termes $s(V_g)$ correspondent à celles observées en termes de $V_g(V_h)$. A faible vitesse la contrainte augmente comme une loi de puissance (exposant de l'ordre de 0,5), la friction n'apparaît donc pas linéaire dans la plage des vitesses de glissement explorée. Le décalage de la mesure vers $V_g \sim 10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, seconde de la série, sur (copo50k+PDMS18k)-a reste inexplicable. Ceci n'est pas a priori lié à un vieillissement de l'échantillon : l'ensemble des mesures a duré 48 heures.

Pour le 100k/(copo50k+PDMS18k)-b la contrainte est constante jusqu'à $V_g \sim 2 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, puis elle augmente nettement et double sur une décade en V_g . Les mesures ont pris 62 heures au total.

Nous pouvons nous attendre à ce que l'ordre des valeurs de contrainte, ou des positions des transitions de glissement, soit inversé avec l'hypothèse que l'épaisseur à sec plus grande de la couche (copo50k+PDMS18k)-b, par rapport à (copo50k+PDMS18k)-a, soit liée à une plus grande quantité de chaînes copo50k en surface, a priori efficaces vis-à-vis de la diminution du glissement.

La stabilité de ces couches semble améliorée par rapport à la situation Copo50k seul.

Pour le 100k/(Copo100k+PDMS18k), les mesures $V_g(V_h)$ (Figure 4.22) montrent une transition très large entre des régimes de faible et fort glissement. Les mesures de contraintes $s(V_g)$ (Figure 4.23) montrent un seul régime dans lequel s augmente avec V_g . La transition en régimes de glissement et le niveau de contrainte sont assez similaires à ce qui a été observé avec l'échantillon 100k/PDMS9k-a. Il faut noter que des mesures ont présenté des signes de fractures dans l'échantillon : les mesures de contraintes peuvent alors être biaisées (cavitations...). Si on garde l'indication des valeurs de contraintes, cette couche ne contient peut-être que très peu de copolymère, ce qui est plausible : lors de l'adsorption, la diffusion vers la surface du long copolymère étant plus lente que celle du PDMS18k, la couche de surface devrait être plus riche en PDMS que les couches faites dans les mêmes conditions avec le copolymère copo50k.

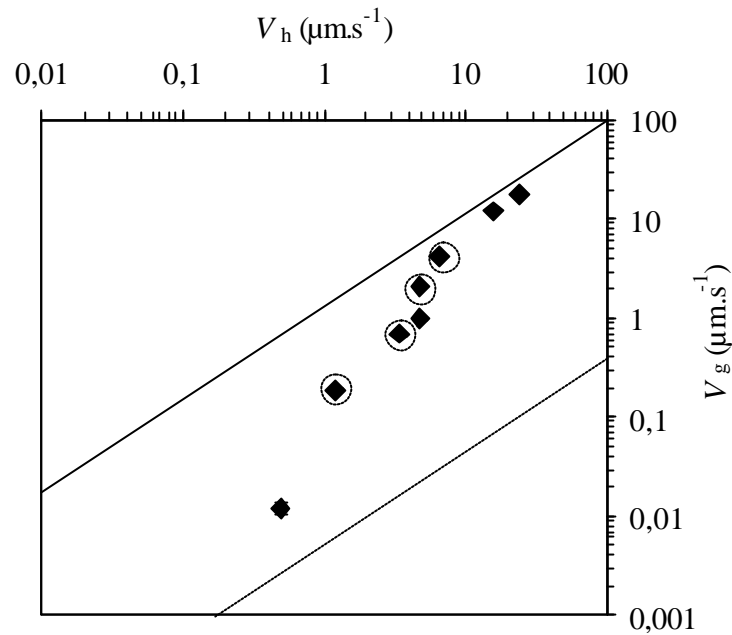


Figure 4.22. Vitesse de glissement V_g en fonction de la vitesse de cisaillement V_h pour un fondu de 100k sur une couche mixte de copo100k et de chaînes PDMS 18k, adsorbés en solution (100k/copo100k+PDMS18k). Les mesures entourées ont montré des signes de fractures.

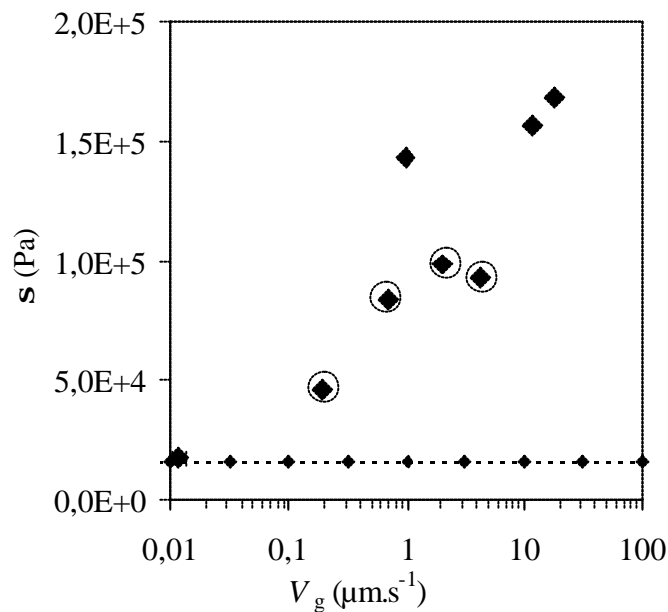


Figure 4.23. Contrainte totale en fonction de la vitesse de glissement V_g pour un fondu de 100k sur une couche mixte de copo100k et de chaînes PDMS 18k, adsorbés en solution (100k/copo100k+PDMS18k). Les mesures entourées ont montré des signes de fractures.

4.7. Résumé

L'ensemble des résultats présenté dans ce chapitre montre que dès que des chaînes SBR sont présentes en surface, le comportement en cisaillement du SBR est profondément affecté. Les courbes contraintes déformations présentent un régime transitoire et un maximum dans la contrainte d'autant plus prononcé que le taux de

cisaillement nominal est important. Nous avons clairement observé dans toutes les expériences le passage progressif d'un régime de glissement faible vers un régime de glissement fort en fonction du taux de cisaillement, et ce même dans le cas de fondu SBR sur PDMS qui sont incompatibles. Rappelons que le modèle [3,96] et l'expérience [7,25] décrivent une situation de glissement fort quel que soit le taux de cisaillement dans le cas où il n'y a pas d'enchevêtrements entre les chaînes de surface et les chaînes de volume.

Dans le cas où les contraintes sont mesurables, nous avons observé de manière quasi systématique un blocage de la contrainte sur une large gamme de vitesses de glissement V_g correspondant à la plage des vitesses de la transition faible – fort glissement. Dans ce régime à contrainte bloquée, la friction est donc non linéaire puisque $k=s/V_g$ n'est pas constant.

Lorsqu'il n'y a que des copolymères SBR-PDMS initialement en surface, seul le régime à contrainte bloquée est observé dans la gamme de V_g explorée, et la transition faible - fort glissement apparaît abrupte.

Sur les couches de SBR adsorbés et sur les couches de PDMS courts et copolymères SBR-PDMS, obtenues par co-adsorption, de part et d'autre de la zone de V_g où la contrainte est bloquée nous observons d'autres régimes de friction, où la contrainte augmente avec V_g . La contrainte augmente avec V_g et à faibles V_g , avec une loi de puissance d'exposant plus petit que 1 (proche de 0,5), indiquant une friction non linéaire. La plage de vitesses de glissement et des contraintes explorée est cependant trop faible pour qu'on puisse conclure réellement sur ce comportement en loi de puissance, qui pourrait correspondre à une transition progressive entre un comportement de friction linéaire à très basse vitesse et un régime à contrainte bloquée.

Dans le cas du SBR sur PDMS, nous observons une transition de glissement située plus d'une décade plus bas en termes de V_g par rapport aux couches de SBR ancré. La position de la transition de glissement dépend à la fois de la masse du fondu, et très sensiblement de la surface de PDMS : la transition est d'autant déplacée vers les grandes vitesses de cisaillement que la masse du fondu et l'épaisseur de la couche de PDMS sont faibles. Les contraintes ne sont exploitables que pour les échantillons présentant les couches de PDMS les plus fines, et pour lesquels une évolution de la contrainte est observée avec le temps. Une variation de la position de cette transition non négligeable étant aussi observée entre échantillons de caractéristiques similaires, ce résultat pourrait provenir de chaînes de SBR qui se seraient adsorbées dans les défauts de la couche de PDMS.

Enfin les essais sur les surfaces protégées par des SBR courts montrent que les transitions se produisent à plus grandes vitesses de glissement que sur PDMS : ces couches de SBR courts ne sont pas assez protectrices, probablement en raison des hétérogénéités observées lors du greffage de la couche.

CHAPITRE 5
DISCUSSION

5. Discussion

En reprenant l'ensemble des résultats présentés au chapitre précédent, il est possible de dégager plusieurs grandes tendances communes. Une première caractéristique de l'ensemble des expériences est la forme des courbes contrainte-déformation et leur évolution en fonction du taux de cisaillement.

Une seconde caractéristique est la présence de transitions de glissement pour toutes les surfaces étudiées. Les positions en vitesse de glissement de ces transitions dépendent du système, mais dans tous les cas il apparaît une zone de transition, avec une plage de une à deux décades en vitesses de glissement dans laquelle la contrainte reste bloquée à une valeur constante.

Nous discutons maintenant ces comportements, à la lumière des modèles moléculaires développés par Brochard et de Gennes [3] et Ajdari et al. [21] pour décrire les différents régimes de friction entre une macromolécule ancrée en surface et un fondu. Étant donné le petit nombre des expériences qui ont pu être conduites sur des surfaces contrôlées, cette discussion restera qualitative.

5.1. Forme des courbes contrainte – déformation

Reprenons les courbes $s(g)$ de la Figure 4.1 de l'échantillon 135kSiOH/50kSiOH, que nous reproduisons sur la Figure 5.1, et discutons leurs caractéristiques. Un second axe en ordonnées sur la Figure 5.1 indique le rapport $s/G^{(0)}_N$, où $G^{(0)}_N \sim 6.10^5$ Pa est le module au plateau du fondu SBR 135kSiOH.

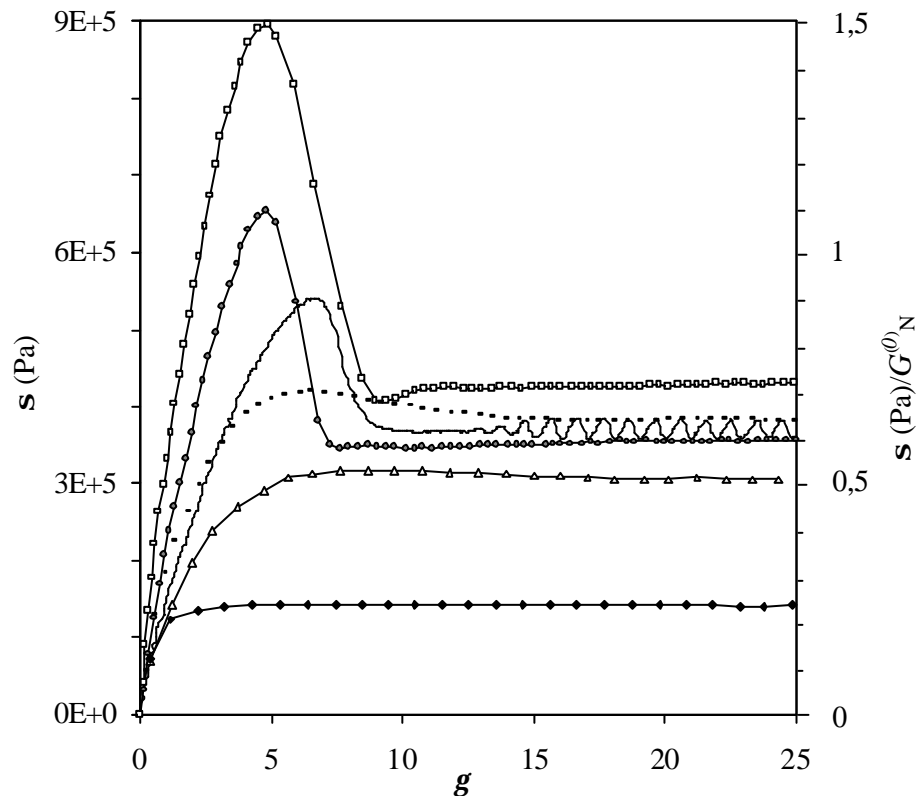


Figure 5.1. Courbes types contrainte - déformation nominale pour différents taux de cisaillement nominaux (échantillon 135kSiOH/50kSiOH). Les taux de cisaillement nominaux appliqués sont, dans l'ordre croissant, 0,02 (\blacklozenge), 0,1 (\bullet), 0,12 (---), 0,3 (—), 0,8 (\bullet) et 3,12 s^{-1} (\times).

Les différentes courbes correspondant à différents taux de cisaillement montrent toutes un premier régime transitoire, avant de rejoindre le régime de contrainte stationnaire, indépendante de la déformation.

Intéressons-nous d'abord au régime transitoire du début de la courbe $s(\dot{g})$, pour lequel on supposera que $\dot{g} \sim \dot{g}_{\text{inonr}}$. Le temps de reptation du fondu 135kSiOH vaut 38 s : le taux de cisaillement $1/t_{\text{rep}} \sim 0,026 \text{ s}^{-1}$ sépare en première approximation les régimes visqueux et élastique. Sur les courbes $s(\dot{g})$, le maximum commence à apparaître effectivement pour $\dot{g}_{\text{inonr}} \sim 0,1 \text{ s}^{-1}$. À mesure que le taux de cisaillement augmente la valeur maximale augmente et est atteinte au bout d'un temps très inférieur à t_{rep} (comportement élastique du fondu) : l'énergie élastique stockée dans l'échantillon est, en première approximation, proportionnelle à la surface « sous la courbe » $s(\dot{g})$, et augmente avec \dot{g}_{inonr} . La position du maximum est voisine de $g=5$. Au-delà de cette déformation, il est tentant d'interpréter la chute de contrainte comme associée au fait que l'interface cède, permettant au glissement de libérer l'énergie élastique stockée.

On peut comparer les formes de ces courbes avec celles de modèles de viscoélasticité non linéaire ne prenant en compte que les relaxations du volume. D'après [17], quand un taux de cisaillement effectif \dot{g} est appliqué à un fondu à partir de $t=0$, l'expression de la contrainte $s(t; \dot{g})$ est :

$$\begin{aligned} s(t; \dot{g}) &\cong G_e \dot{g} h^{(A)}(\dot{g}) && \text{pour } t < t_{\text{rep}} \\ s(t; \dot{g}) &\cong G_e \dot{g} \cdot t_{\text{rep}} \cdot h^{(A)}(\dot{g} \cdot t_{\text{rep}}) && \text{pour } t > t_{\text{rep}} \end{aligned} \quad (20)$$

où $G_e = 3kT/N_e a^3$ et $h^{(A)}$ est une fonction décroissante de g

La fonction $x \cdot h^{(A)}(x)$ admet un maximum pour $x \cong 2$, donc la contrainte admet un maximum en $t \cong 2/\dot{g}$ si $\dot{g} \cdot t_{\text{rep}} > 2$. Ce modèle permettrait de rationaliser la forme des courbes de la Figure 5.1, mais il prévoit une contrainte $s(t; \dot{g})$ indépendante de \dot{g} pour $t < t_{\text{rep}}$, ce qui n'est pas observé, et une contrainte dans le régime permanent qui décroît avec \dot{g} pour $1/t_{\text{rep}} < \dot{g} < 1/t_R$, contrairement à ce qui est observé dans la littérature, et dans nos expériences.

Dans un article récent, Milner *et al.* [97] développent un modèle incorporant une version modifiée de la contribution du relâchement des contraintes par convection (CCR) et trouvent un comportement pour $s(\dot{g})$ monotone (régime permanent), ainsi que les courbes $s(\dot{g})$ de la Figure 5.2 : le maximum de $s(\dot{g})$ apparaît pour des $\dot{g} \cdot t_{\text{rep}} > 1$ et pour $g_{\text{max}} \sim 1,6$.

Les prédictions de ce modèle sont plus proches de nos données, mais les valeurs $s/G_e^{(0)}$ de la Figure 5.2 sont inférieures à celles de la Figure 5.1 qui présentent en particulier un maximum nettement plus prononcé. Les différences sont indicatives du fait que l'interface intervient dans la réponse mécanique avec ses propres mécanismes de relaxation.

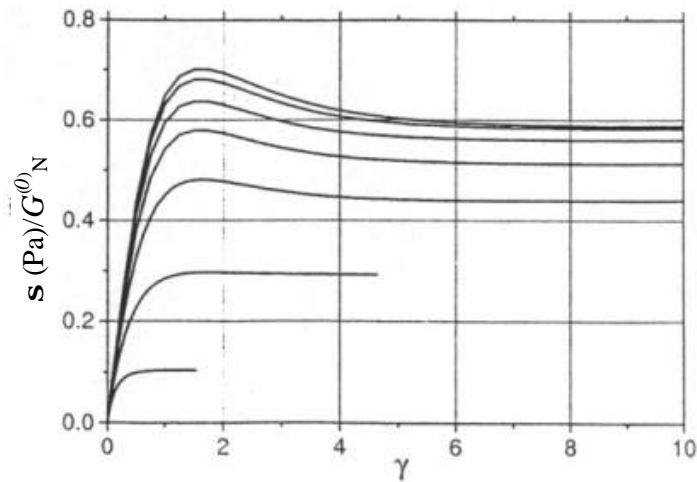


Figure 5.2. Simulation de la contrainte, normée par le module au plateau G^0_N , en fonction de la déformation g pour différents taux de cisaillement (de bas en haut, $\dot{g} \cdot t_{\text{rep}}$ vaut 0,25, 1, 4, 16, 64, 256, 1024), d'après [97].

À grands taux de cisaillement, la contrainte monte tant que l'interface «tient». Lorsque la contrainte devient trop importante, l'interface cède au bout d'un temps caractéristique de la dynamique des chaînes de surface, conduisant à une chute en contrainte plus abrupte que dans le cas de la Figure 5.2 (il faut cependant relativiser cette observation car le taux de cisaillement effectif diminue avec le glissement interfacial, et donc la déformation réelle de l'échantillon s'obtiendrait en « dilatant » l'axe des g nominaux de la Figure 5.1). Par ailleurs, la contrainte dans le régime permanent dépend alors de g effectif. Les expériences démarreraient en suivant une courbe à \dot{g}_{nom} analogue à ce qui se produit en début des courbes de la Figure 5.2, puis elles s'en écarteraient en raison du glissement interfacial pour rejoindre en régime permanent une courbe à $\dot{g} < \dot{g}_{\text{nom}}$ sur la même figure.

Nous avons observé des phénomènes de «stick-slip» dans certains échantillons. Cette instabilité est attendue par certains des modèles moléculaires de glissement (voir paragraphe 1.4.4) du fait que les courbes $s(V_g)$ prédites sont non monotones : il existe alors deux vitesses de glissement pour un même niveau de contrainte. Le système peut alors osciller entre ces deux valeurs. Cependant il est possible d'envisager un autre mécanisme. Nous reprenons la description de celui-ci par Léger *et al.* [9] : à grande vitesse de déformation ($\dot{g} t_{\text{rep}} = 1$), l'énergie élastique stockée est importante dans le régime transitoire. Lorsque l'interface ne peut plus « soutenir » la contrainte, cette énergie est rapidement libérée par glissement interfacial. Si la vitesse de cisaillement n'est pas trop élevée, la vitesse de glissement diminue et éventuellement s'annule, permettant aux chaînes de surfaces de se ré-enchevêtrer avec les chaînes du volume, au moins partiellement. L'interface peut alors soutenir de nouveau une contrainte, et ainsi de suite, donnant naissance au stick-slip.

On pourrait penser que le stick-slip est amplifié, voire dû à la complaisance du montage expérimental, en particulier celle du capteur de force. Cependant le phénomène n'est pas observé systématiquement sur tous les échantillons, en particulier dans des expériences de même niveau de contrainte que celles où le « stick slip » est présent. Ceci conforte l'hypothèse que le mécanisme du « stick-slip » que nous observons est relié à la dynamique des chaînes de surface et de volume, d'autant qu'il a été montré par T.

Charitat et V. Koutsos que l'amplitude de la plage de vitesses du régime de stick-slip dépendait de la densité de surface des chaînes ancrées. Il sera intéressant de vérifier la persistance du phénomène sans capteur de force (en bloquant le porte-prisme) : ceci pourra être réalisé en mesurant les oscillations de vitesses avec la technique VLCP (voir paragraphe 2.2.2) légèrement modifiée. En effet les vitesses V_g , de l'ordre de quelques $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, sont trop élevées pour utiliser la technique avec modulation des franges et détection synchrone : on pourra simplement éclairer le motif et en enregistrer directement les oscillations de l'intensité de fluorescence, ce qui suppose d'imprimer avec une forte intensité, ou durant un temps plus long, pour avoir un contraste suffisant des franges de concentration.

5.2. Transitions de glissement

Reprenons, pour plus de clarté, les données des Figure 4.3 et Figure 4.21, reportées en Figure 5.3 et Figure 5.4, qui présentent respectivement l'évolution de la contrainte avec la vitesse V_g pour différents SBR cisailés sur des couches formées par co-adsorption copo50k/PDMS18k ou des couches adsorbées de SBR.

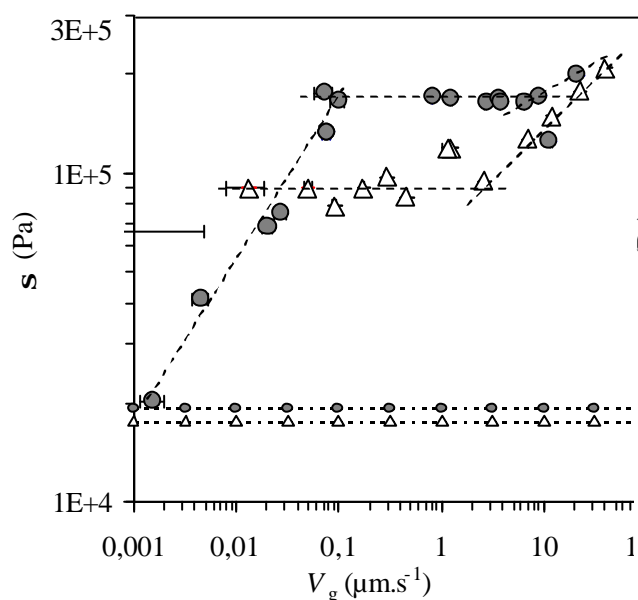


Figure 5.3. $\sigma(V_g)$ pour les échantillons 100k/(Copo50k+PDMS18k)-a (●) et 100k/(Copo50k+PDMS18k)-b (?).

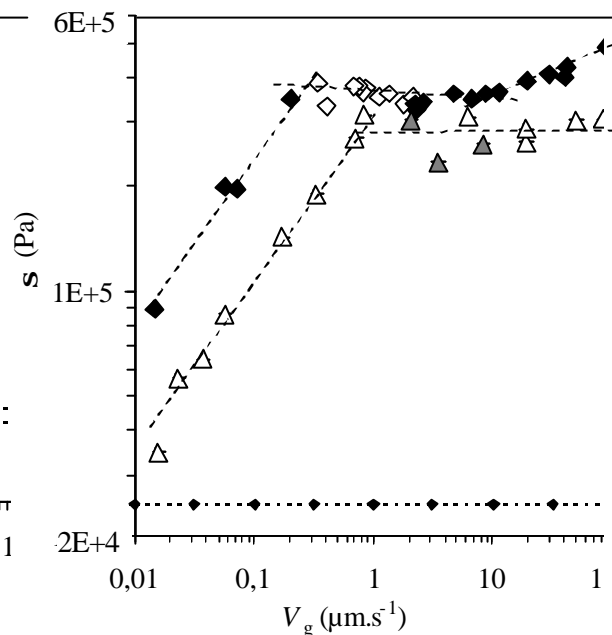


Figure 5.4. $\sigma(V_g)$ pour les échantillons 135kSiOH/50kSiOH (sans et avec « stick-slip », resp. ♦ et ◇) et 135kSiOH/43kSiOH-b, (sans et avec « stick-slip », resp. ? et ?).

Ce sont les exemples les plus clairs que nous avons obtenus de transitions entre trois régimes différents de friction, avec blocage de la contrainte dans le régime central intermédiaire, et ce, sur plus d'une décade en vitesse. À basse vitesse V_g , nous n'observons pas un régime de friction linéaire et la contrainte varie avec une loi de puissance d'exposant proche de 0,5.

Il est tentant de rapprocher ce comportement de celui prédit par le modèle d'Ajdari *et al.* [21], dont nous reportons les différents régimes en termes de force par chaîne $F(V_g)$ sur la Figure 5.5.

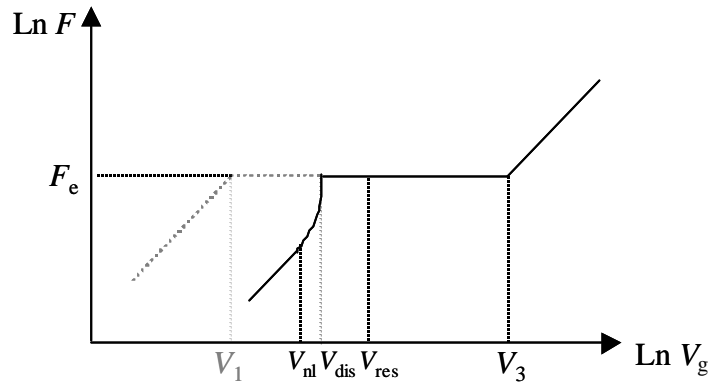


Figure 5.5. Régimes de friction pour une chaîne étirée par un fondu de polymère se mouvant à V_g . D'après Ajdari *et al.* [21].

Dans ce modèle, et celui de Brochard-de Gennes, la contrainte dans le régime bloqué vaut $(S/a^2)F_e$, où $F_e = kT/(aN_e^{1/2})$, en négligeant la friction sur la surface entre les chaînes, $\sigma = \eta_1 V_g/a$. Cette contrainte ne dépend donc pas de la taille des chaînes en surface (pour $N > N_e$), mais dépend linéairement de la densité de chaînes de surface S .

Les valeurs de la contrainte s^* que nous avons obtenues dans le régime de contrainte bloquée pour les essais sur copolymères seuls et sur couches de SBR adsorbé sont reportées dans le Tableau 5.1, avec les valeurs correspondantes de la densité surfacique S .

| Fondu cisailé | Couche | S | s^* (MPa) |
|---------------|-----------|--------|-------------|
| 100k | Copo50k-a | 0,0018 | 0,18 |
| 100k | Copo50k-b | 0,003 | 0,22 |
| 100k | Copo100k | 0,0015 | 0,1 |
| 135kSiOH | 50kSiOH | 0,0043 | 0,35 |
| 135kSiOH | 43kSiOH-b | 0,0055 | 0,3 |

Tableau 5.1. Contrainte s^* dans le régime contrainte bloquée en fonction de S pour les surfaces portant des copolymères SBR-PDMS seuls ou des chaînes SBR adsorbées.

Dans le cas de copolymères seuls à la surface, l'augmentation de la densité de chaînes en surface S à N fixé, en passant de la surface copo50k-a à la surface copo50k-b, s'accompagne d'une augmentation de la contrainte s^* . De même à SN donné, avec copo50k-b et copo100k, s^* augmente avec S .

Pour les échantillons de SBR sur SBR adsorbé de la Figure 5.4, l'ordre des valeurs des contraintes est contraire à celui des S . La description de la couche par le seul paramètre S , et N bien sûr, pour des couches adsorbées ne suffit pas à définir le système. On peut remarquer que la densité de chaînes en surface dans le cas de chaînes adsorbées, est plus grande que celle mesurée par $S=h/(aN)$ car les brins (et peut être les boucles) sont plus nombreux et peuvent jouer le rôle de pseudo-queues : en schématisant, une chaîne N adsorbée en son milieu se comporterait vis-à-vis de la friction comme 2 chaînes de taille $N/2$.

Une autre origine de la forte contrainte dans le cas des couches adsorbées pourrait être le fait que la couche 50kSiOH présente initialement une grande rugosité, du même ordre de grandeur que son épaisseur : la surface présente probablement beaucoup de défauts dans lesquels les chaînes de 135kSiOH se sont adsorbées, augmentant ainsi la densité de chaînes en surface et le niveau de contrainte.

Pour les échantillons de PDMS courts et copo50k de la Figure 5.3, les valeurs de S n'ont pu être déterminées de façon fiable, il est donc difficile d'aller plus avant pour justifier la différence de niveau de contrainte.

Il est intéressant de comparer les valeurs de s^* et de S de notre étude avec celles qu'avaient obtenues E. Durliat [7] dans le cas PDMS sur PDMS et pour des brosses bien contrôlées. Nous reportons les valeurs de s^* et S des couches étudiées dans le Tableau 5.2.

| | s^* (MPa) | S (10^{-3}) |
|--------------------------|-------------|-------------------|
| SBR / SBR (notre étude) | 0,1 à 0,4 | 1,5 à 4,25 |
| PDMS / PDMS (E. Durliat) | 0,08 à 0,5 | 4,5 à 10 |

Tableau 5.2. Valeurs typiques de s^* et de S de notre étude et de celle d'E. Durliat [7].

Il est remarquable de voir que les valeurs de s^* dans les cas du SBR/SBR et PDMS/PDMS ne sont pas très différentes, pour des S équivalents. Ceci est un argument fort qui indique que le niveau de contrainte dans le régime bloqué est piloté par les propriétés élastiques de la chaîne en surface, c'est à dire par N_c qui ne diffère que d'un facteur deux entre le PDMS et le SBR, et non par les propriétés visqueuses (facteur $2 \cdot 10^4$).

Les modèles prévoient une force par chaîne dans le régime à contrainte bloquée $F_c = kT/(aN_c^{1/2})$, soit pour le SBR $F_c = 1,1$ pN avec $a = 0,5$ nm et $N_c = 50$. Nous reportons dans le Tableau 5.3 la valeur F_c ainsi que la force par chaîne nominale calculée par $s^* a^2 / S$ dans notre étude et dans celle d'E. Durliat.

| | F_c (pN) | $s^* a^2 / S$ (pN) |
|--------------------------|------------|--------------------|
| SBR / SBR (notre étude) | 1,1 | 17 à 25 |
| PDMS / PDMS (E. Durliat) | 0,8 | 4 à 12 |

Tableau 5.3. Force par chaîne théorique F_c et estimée à partir de s^* et S dans notre étude et dans celle d'E. Durliat [7].

Il faut noter que la contribution à la friction de la surface entre les chaînes n'est pas retirée dans les deux études : ceci conduit à une sur-estimation de la force par chaîne. En retirant cette contribution soigneusement, Bureau *et al.* [108] trouvent une valeur expérimentale de la force par chaîne autour d' 1 pN, dans le cas d'une lentille élastomère PDMS frottant sur une brosse PDMS très contrôlée, en très bon accord quantitatif avec les prédictions des modèles.

Déterminons maintenant à partir du modèle d'Ajdari *et al.* dans quels régimes se trouvent les systèmes que nous avons caractérisés expérimentalement, afin de comparer

les tendances en fonction de N et S sur les limites des différents régimes observés et prédites par le modèle. Pour donner une idée des ordres de grandeurs, nous calculons, pour différentes longueurs de chaînes N (surface) et P (fondu), les valeurs de K et P_{sup} , respectivement les valeurs du nombre de monomères relaxant par (AR) et la masse du fondu au-delà de laquelle ce fondu est vu comme un réseau permanent par les chaînes de surfaces. Les vitesses des différents régimes de la Figure 5.5 peuvent alors être déterminées.

Les valeurs de N_c pour le 100k et le 135kSiOH sont estimées à partir de la valeur des modules au plateau, respectivement 8.10^5 et 6.10^5 Pa, ce qui conduit à $N_c(100k)=40$ et $N_c(135kSiOH)=53$.

La vitesse $V_{\text{res}}=D_e/t_{\text{rep}}$ à partir de laquelle la rétraction de bras est le mécanisme principal de relaxation, et où le fondu est vu comme un réseau permanent, ne dépend pas de N . On reporte P , N_c , t_{rep} et V_{res} des SBR 135kSiOH et 100k dans le Tableau 5.4.

| Fondu | 135kSiOH | 100k |
|---|---------------|---------------|
| P | 2000 | 1500 |
| N_c | 53 | 40 |
| t_{rep} (s) | 38 | 32 |
| V_{res} ($\mu\text{m.s}^{-1}$) | $9,6.10^{-5}$ | $9,9.10^{-5}$ |

Tableau 5.4. Paramètres des fondus SBR 135kSiOH et 100k

Les estimations de V_{res} indiquent que le régime de friction linéaire à basse vitesse ne devrait pas être observé dans nos expériences car il se situe à des vitesses très inférieures à la gamme accessible expérimentalement. Les régimes que nous observons à faible vitesse sont en effet clairement non linéaires, les courbes présentant une pente proche de 0,5. Ceci est compatible avec le fait que les mesures correspondent à une zone de transition entre un régime linéaire et le régime à contrainte bloqué.

Les nombres de monomères des chaînes ancrées sont $N(\text{copo50k})=750$, $N(50kSiOH)=750$ et $N(43kSiOH)=650$. Le temps $t_{\text{AR}}(N)$ est estimé à partir de l'équation (13) avec $t_1=t_{\text{rep}}N_e/P^3$. Les vitesses sont données en $\mu\text{m.s}^{-1}$.

La vitesse V_{nl} est donnée par l'équation (15) p.22. La valeur V_{dis} telle qu'elle est définie par l'équation transcendante du modèle d'Ajdari *et al.* est calculée.

| N | K | P_{sup} | V_{nl} | V_{dis} | V_3 |
|-----|---------|------------------|-----------------|------------------|-------|
| 750 | 344 | 2.10^6 | $1,25.10^{-5}$ | $2,2.10^{-5}$ | 0,36 |
| 375 | 272 | $1,6.10^4$ | $4,9.10^{-5}$ | $5,9.10^{-5}$ | 0,73 |
| 188 | « 199 » | 1130 | / | / | 1,45 |

Tableau 5.5. Paramètres du modèle Ajdari *et al.* appliqué au fondu SBR 135kSiOH et pour différentes longueurs de chaînes en surface.

En diminuant N , les vitesses d'entrée et de sortie du régime à contrainte bloquée augmentent. Pour le dernier cas où $N=188$, on a alors $K>N$ et le fondu est vu comme un réseau permanent par les chaînes N . Il faut alors considérer la valeur $V_1 \equiv D_e/t_{\text{AR}}(N)$ pour l'entrée dans le régime de contrainte bloquée, soit $V_1 \equiv 5,3.10^{-4} \mu\text{m.s}^{-1}$ avec $t_{\text{AR}}(188) \equiv 6,9\text{s}$.

| N | K | P_{sup} | V_{nl} | V_{dis} | V_3 |
|-----|---------|------------------|-----------------|------------------|-------|
| 750 | 283 | $3,5.10^7$ | $8,5.10^{-6}$ | $1,6.10^{-5}$ | 0,28 |
| 650 | 271 | $6,6.10^6$ | 1.10^{-5} | $1,9.10^{-5}$ | 0,32 |
| 325 | 215 | $2,6.10^4$ | $3,6.10^{-5}$ | $4,9.10^{-5}$ | 0,64 |
| 162 | « 167 » | 1277 | / | / | 1,29 |

Tableau 5.6. Paramètres du modèle Ajdari et al. appliqué au fondu SBR 100k et pour différentes longueurs de chaînes en surface.

Pour le dernier cas $N=162$, on a $K>N$ et il faut alors considérer la valeur $V_1 \cong 1,6.10^{-4} \mu\text{m.s}^{-1}$.

La comparaison de ces données avec les Figure 5.3 et Figure 5.4 montre que l'estimation de la vitesse V_3 de sortie du régime à contrainte bloquée est un ordre de grandeur plus faible que les valeurs expérimentales. La dépendance de cette vitesse avec la taille des chaînes en surface est respectée car la sortie de régime se produit à V_g d'autant plus faibles que les chaînes « effectives » en surface sont longues : pour la couche 43kSiOH de la Figure 5.4, cette vitesse ne serait pas atteinte dans la plage accessible expérimentalement car repoussée vers de trop grandes vitesses V_g .

Cependant il y a un décalage très prononcé entre la vitesse mesurée V_g d'entrée dans le régime à contrainte bloquée et l'estimation de sa valeur avec le modèle : expérimentalement, la plage de V_g où la contrainte est bloquée est de l'ordre de deux décades, tandis que le modèle en prévoit quatre. Or l'estimation de V_{dis} , du même ordre de grandeur que $V_{\text{nl}} \sim (D_e/t_{\text{rep}}(P)).(N_e/(N-K))$ ou que $V_i \cong D_e/t_{\text{AR}}(N)$, dépend fortement de la description de la dynamique du mécanisme de rétraction de bras : une sous estimation de la dynamique a de grandes répercussions sur la valeur des vitesses d'entrée dans le régime, car elles sont conditionnées par $N'-K'$ et $t_{\text{AR}}(N')$, N' étant la taille effective d'un brin et K' étant estimé à partir de N' . Les pré-facteurs de l'expression (13) p.20, voire la forme [47], revêtent toute leur importance.

En ce qui concerne le cas du SBR sur PDMS, nous suspectons que des chaînes du fondu se soient ancrées dans les défauts de la couche de PDMS.

La présence de défauts est d'autant plus probable que la couche de PDMS est fine. La position de la transition de glissement est fortement dépendante du nombre de chaînes SBR qui ont pu s'ancrer, ce qui explique les variations observées dans les expériences.

Une autre interprétation possible serait que des interactions Van der Waals entre les chaînes de SBR et les chaînes de PDMS permettent d'ancrer faiblement les chaînes de SBR à la surface. La force d'une interaction de Van der Waals est de l'ordre de kT/a , et est théoriquement suffisante pour retenir une chaîne de SBR jusqu'à ce qu'elle soit étirée totalement. Les chaînes seraient alors étirées, décrochées et re-ancrées en permanence sous l'effet du cisaillement. Néanmoins ce mécanisme ne permet pas a priori d'expliquer les variations dans la position de la transition de glissement observées entre échantillons équivalents.

Nous avons toujours attribué les transitions de glissement à la dynamique de découplage entre les chaînes de surface et celles de volume. Nous n'avons pas considéré la possibilité de désorption des chaînes de surface étirées par la force de friction. Le fait que la force de friction atteint un régime permanent, en particulier pour les grandes

vitesses de cisaillement, et la bonne reproductibilité des données d'une expérience à l'autre, sur un même échantillon, suggère fortement qu'il ne se produit pas de désorption notable des chaînes de surface lors des expériences de cisaillement.

5.3. Perspectives

Les expériences que nous avons pu conduire montrent combien il est nécessaire de travailler sur des systèmes avec des chaînes greffées contrôlées pour pouvoir aller plus avant dans l'identification des mécanismes moléculaires de la friction dans le cas où le polymère est viscoélastique. Le SBR présente l'intérêt d'avoir un nombre entre enchevêtrements faible, ce qui permet d'atteindre des régimes où le comportement s'approche de celui d'un réseau permanent.

On a vu que la réalisation de brosses par co-greffage de SBR courts et longs fonctionnalisés entraînait des difficultés expérimentales liées à la présence de résidus de synthèse créant des défauts dans la couche dans lesquels les chaînes de surface peuvent s'adsorber. Cette voie ne paraît donc plus indiquée pour le SBR. L'utilisation de copolymères diblocs demeure donc la voie possible.

Le choix d'un bloc PDMS court pour les copolymères n'était peut être pas le meilleur. Le déséquilibre entre les tailles des blocs SBR et PDMS entraîne des structures très courbées en fondu et en solution, avec formation favorisée de micelles à cœur PDMS, compliquant la réalisation de brosses. De plus l'ancre PDMS n'est pas de taille suffisante pour couvrir la surface, sans co-adsorption de PDMS courts. Une solution envisageable serait de travailler avec des copolymères ayant des blocs de taille comparable afin de favoriser des structures planaires et d'adsorber un de ces plans. Il serait alors possible d'ajuster la densité S en jouant sur la longueur du bloc PDMS.

Enfin la contribution à la friction de la surface entre les chaînes ancrées devra être prise en compte afin d'estimer correctement les forces par chaînes.

CONCLUSION

Conclusion

Le but de notre travail a été d'étudier la friction de SBR (Styrene Butadiene Rubber) fondu sur des surfaces de rugosité faible et portant des chaînes ancrées de SBR dans des écoulements de type Couette-plan. La différence par rapport aux études précédentes [2,7,10] est le caractère très enchevêtré du SBR : ceci entraîne que les taux de cisaillement accessibles dans la fenêtre expérimentale peuvent être supérieurs à l'inverse du temps de reptation des chaînes.

Afin de comprendre les mécanismes moléculaires de la friction à l'interface polymère/solide, l'un des objectifs de ce travail était de travailler avec des brosses de SBR contrôlées, de taille et de densité de chaînes bien définies. Nous avons envisagé plusieurs voies de greffage. Nous avons d'abord utilisé des SBR fonctionnalisés en extrémité avec une fonction monochlorosilane. Cette voie n'a pas abouti en raison d'impuretés résiduelles de synthèse que nous ne sommes pas parvenus à extraire : celles-ci créent des défauts dans les couches dans lesquels les chaînes de fondu viennent s'adsorber, modifiant les paramètres de la couche. Ensuite nous avons essayé d'adsorber des copolymères blocs SBR-PDMS dont le bloc PDMS court s'adsorbe fortement à la surface, jouant le rôle d'ancre pour la chaîne, et le bloc SBR interagit moins fortement avec la surface. Nous avons vu que le choix d'un bloc PDMS court n'était pas le meilleur, car le déséquilibre entre les tailles des blocs entraîne la formation d'agrégats à structures très courbées en solution et en fondu, favorisant la formation de micelles dans les couches adsorbées. Il serait intéressant de travailler avec des blocs PDMS plus longs, de taille équivalent à celle du SBR : il serait alors possible d'adsorber un plan de la phase lamellaire, et de jouer sur la densité de chaînes en variant la taille du bloc PDMS.

Nous avons caractérisé les écoulements par mesures simultanées des vitesses interfaciales, du taux et des contraintes de cisaillement. Pour cela nous avons utilisé les techniques de vélocimétrie laser par photolyse mises au point au laboratoire par Migler, Massey, Hervet et Léger [2,10] et une cellule instrumentée d'un capteur de force mise au point par Durliat. Nous avons cependant amélioré le dispositif expérimental dans deux voies : nous avons rigidifié le montage mécanique et développé des séquences de photolyse – lecture mieux adaptées au comportement viscoélastique du SBR.

Dès que des chaînes SBR sont présentes en surface, le comportement en cisaillement du SBR est profondément affecté. Les courbes contraintes déformations présentent un régime transitoire et un maximum dans la contrainte d'autant plus prononcé que le taux de cisaillement nominal est important. Nous avons observé des phénomènes de « stick-slip » qui sont attribués à la dynamique d'extraction et de re-pénétration des chaînes de surfaces dans le fondu.

Nous avons clairement observé dans toutes les expériences le passage progressif d'un régime de glissement faible vers un régime de glissement fort en fonction du taux de cisaillement. Nous avons observé de manière quasi systématique un blocage de la contrainte sur une large gamme de vitesses de glissement V_g correspondant à la plage

des vitesses de la transition faible – fort glissement. Dans ce régime à contrainte bloquée, la friction est donc non linéaire puisque $k=s/V_g$ n'est pas constant.

Pour une surface ne portant initialement que des copolymères SBR-PDMS, seul le régime à contrainte bloquée est observé dans la gamme de V_g explorée, et la transition faible - fort glissement apparaît abrupte.

Pour les couches de SBR adsorbés et sur les couches de PDMS courts et copolymères SBR-PDMS co-adsorbées, d'autres régimes de friction sont observés de part et d'autre de la zone de V_g où la contrainte est bloquée : la contrainte augmente avec V_g et à faibles V_g , avec une loi de puissance d'exposant proche de 0,5.

Dans le cas du SBR cisailé sur une couche de PDMS, entre lesquels on n'attend pas d'enchevêtrements, nous observons une transition de glissement située plus d'une décade plus bas en termes de V_g par rapport aux couches de SBR ancré. La position de la transition de glissement dépend à la fois de la masse du fondu, et très sensiblement de la surface de PDMS : la transition est d'autant plus déplacée vers les grandes vitesses de cisaillement que la masse du fondu et l'épaisseur de la couche de PDMS sont faibles. Les contraintes ne sont exploitables que pour les échantillons présentant les couches de PDMS les plus fines, et pour lesquels une évolution de la contrainte est observée avec le temps. Une variation de la position de cette transition non négligeable étant aussi observée entre échantillons de caractéristiques similaires, ce résultat pourrait provenir de chaînes de SBR qui se seraient adsorbées dans les défauts de la couche de PDMS, en faible nombre cependant pour expliquer le très faible niveau de contrainte associé.

Enfin les essais sur les surfaces protégées par des SBR courts, plus courts que le nombre moyen entre enchevêtrements, montrent que les transitions se produisent à plus grandes vitesses de glissement que sur PDMS : ces couches de SBR courts ne sont pas assez protectrices, probablement en raison des hétérogénéités observées lors du greffage de la couche et liées à la présence de résidus de synthèse que nous n'avons pu extraire.

Compte tenu du petit nombre d'expériences réalisées sur des surfaces contrôlées, il n'a pas été possible d'établir des comparaisons quantitatives avec les modèles Brochard-de Gennes et d'Ajdari *et al.* qui prédisent les différents régimes que nous avons observés, et qui conduisent, dans d'autres expériences [108], à une excellente évaluation de la contrainte dans le régime bloqué lorsque la force de friction sur la surface entre chaînes est prise en compte. Cependant l'existence d'une large plage de vitesse, dans le régime de transition, sur laquelle la contrainte reste constante, correspond bien au mécanisme d'étirement progressif et d'extraction des chaînes ancrées en surface. La réalisation, avec ce type de polymères, de systèmes où les couches de surface seraient contrôlées (via des copolymères diblocs mieux choisis) devrait permettre de mieux cerner l'origine des différences quantitatives que nous avons observées entre les valeurs prédites et observées des vitesses seuil d'entrée et de sortie du régime à contrainte bloquée.

L'un des enjeux de la compréhension des mécanismes mis en jeu lorsqu'une interface polymère/solide est soumise à un cisaillement réside dans la compréhension de comportements mécaniques non linéaire : quand l'interface a lâché, si le cisaillement est stoppé, le système ne revient pas à déformation nulle. C'est la dynamique d'étirement – relaxation des chaînes ancrées en surface que nous avons commencé à étudier qui pilote pour une large part ce comportement dynamique.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] M. Mooney, *Journal of Rheology*, **1931**, 2, p. 210
- [2] K. B. Migler, H. Hervet, L. Léger, *Physical Review Letters*, **1993**, 70, p. 287
- [3] F. Brochard-Wyart, P. G. De Gennes, *Langmuir*, **1992**, 8, p. 3033
- [4] G. Massey, L. Léger, H. Hervet, *Europhysics Letters*, **1998**, 43, p. 83
- [5] L. Léger, H. Hervet, G. Massey, in *Rheology for Polymer Melt Processing*, J.-M. Piau, J.-F. Agassant Eds; Elsevier Science B.V., Amsterdam, **1996**, p. 337
- [6] L. Léger, H. Hervet, P. Auroy, E. Boucher, G. Massey, in *Rheology for Polymer Melt Processing*, J. M. Piau, J.-F. Agassant Eds; Elsevier, **1996**, p.
- [7] E. Durliat, Thèse de Doctorat, université Paris 6, **1997**
- [8] F. Brochard-Wyart, C. Gay, P. G. De Gennes, *Macromolecules*, **1996**, 29, p. 377
- [9] L. Léger, H. Hervet, T. Charitat, V. Koutsos, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, 94, p. 39
- [10] G. Massey, Thèse de Doctorat, université Paris 6, **1995**
- [11] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **1949**, p. 303
- [12] P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca; **1979**
- [13] C. G. Berry, T. G. Fox, *Adv. Polymer Sci.*, **1968**, 5, p. 261
- [14] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.*, **1967**, p. 9
- [15] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **1953**, p. 1272
- [16] P.-G. De Gennes, *J. Chem. Phys.*, **1971**, p. 572
- [17] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, **1986**
- [18] W. W. Graessley, *The Entanglement Concept in Polymer Rheology*, Springer Verlag, **1974**
- [19] S. T. Milner, T. C. B. McLeish, *Physical Review Letters*, **1998**, 81, p. 725
- [20] M. Daoud, P. G. de Gennes, *J. Polym. Sci.*, **1979**, *Polym. Lett. Ed.*, p. 197

- [21] A. Ajdari, F. Brochard-Wyart, P. G. De Gennes, L. Leibler, J. L. Viovy, M. Rubinstein, *Physica A*, **1994**, 204, p. 17
- [22] D. W. Mead, R. G. Larson, M. Doi, *Macromolecules*, **1998**, 31, p. 7895
- [23] S. Alexander, *J. Physique*, **1977**, 38, p. 977
- [24] P. G. De Gennes, *Macromolecules*, **1980**, 13, p. 1069
- [25] L. Léger, E. Raphaël, H. Hervet, *Advances in Polymer Science*, **1999**, 138, p. 185
- [26] J. M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer, *Journal of Physical Chemistry*, **1980**, 84, p. 178
- [27] O. Guiselin, *Europhysics Letters*, **1992**, 17, p. 225
- [28] P. Auroy, L. Auvray, L. Léger, *Macromolecules*, **1991**, p. 5128
- [29] C. Marzolin, P. Auroy, M. Deruelle, J. P. Folkers, L. Léger, A. Menelle, *Macromolecules*, **2001**, 34, p. 8694
- [30] P. G. De Gennes, *Macromolecules*, **1982**, 15, p. 492
- [31] P. G. De Gennes, *Macromolecules*, **1981**, 14, p. 1637
- [32] L. Auvray, J. P. Cotton, *Macromolecules*, **1987**, 20, p. 202
- [33] A. N. Semenov, J. F. Joanny, *Europhysics Letters*, **1995**, 29, p. 279
- [34] A. N. Semenov, J. Bonet-Avalos, A. Johner, J. F. Joanny, *Macromolecules*, **1996**, 29, p. 2179
- [35] F. Clément, A. Johner, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, **2000**, t.1 Série IV, p. 1135
- [36] C. Aubouy, Thèse de Doctorat, Université Paris 6, **1995**
- [37] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, **1953**
- [38] E. Helfand, Y. Tagami, *J. Chem. Phys.*, **1972**, p. 3592
- [39] P. G. De Gennes, *Israel Journal of Chemistry*, **1995**, 35, p. 33
- [40] R. Pit, H. Hervet, L. Léger, *Physical Review Letters*, **2000**, 85
- [41] P. G. De Gennes, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Série B*, **1979**, t. 288, p. 219
- [42] M. Brillouin, *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz*, Gauthier-Villars, Paris, **1907**
- [43] F. Brochard-Wyart, P. G. De Gennes, P. Pincus, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Série II*, **1992**, t. 314, p. 873
- [44] P. Pincus, *Macromolecules*, **1976**, 9, p. 386

- [45] C. Gay, *The European Physical Journal B*, **1999**, 7, p. 251
- [46] D. S. Pearson, E. Helfand, *Macromolecules*, **1984**, p. 888
- [47] S. T. Milner, T. C. B. McLeish, *Macromolecules*, **1997**, 30, p. 2159
- [48] V. Mhetar, L. A. Archer, *Macromolecules*, **1998**, 31, p. 6639
- [49] Y. M. Joshi, A. K. Lele, R. A. Mashelkar, *Macromolecules*, **2001**, 34, p. 3412
- [50] E. Durliat, H. Hervet, L. Léger, *Europhysics Letters*, **1997**, 38, p. 383
- [51] J. L. A. Dubbeldam, J. Molenaar, *Physical Review E*, **2003**, 67, p. 011803
- [52] V. R. Mhetar, L. A. Archer, *J. Rheol.*, **1996**, 40, p. 549
- [53] J. Davoust, F. Devaux, L. Léger, *The EMBO Journal*, **1982**, 1, p. 1233
- [54] D. Frot, Thèse de Doctorat, Paris 6, **1991**
- [55] *Polymer Handbook*, second edition; P. Brandrup, E. H. Immergut Eds; John Wiley & Sons, New York; **1975**
- [56] P. Auroy, Thèse de Doctorat, **1990**
- [57] L. Léger, H. Hervet, Y. Marciano, M. Deruelle, G. Massey, *Israel Journal of Chemistry*, **1995**, 35, p. 65
- [58] K. Dodgson, J. A. Semlyen, *Polymer*, **1977**, 18, p. 1265
- [59] K. Dodgson, D. J. Banister, J. A. Semlyen, *Polymer*, **1980**, 21, p. 663
- [60] P. Silberzan, L. Léger, *Macromolecules*, **1992**, 25, p. 1267
- [61] M. Deruelle, Thèse de Doctorat, Paris 6, **1995**
- [62] G. Champetier, Monnerie.L., *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson édition; Paris; **1969**
- [63] R. M. A. Azzam, B. N.M., *Ellipsometry and polarized light*, Amsterdam: North-Holland; **1989**
- [64] J. Daillant, K. Quinn, C. Gourier, F. Rieutord, *Journal of the Chemical Society*, **1996**, 92, p. p505
- [65] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley, *Physical Review B*, **1988**, 38, p. 2297
- [66] I. Parratt, *physical Review letters*, **1954**, 95, p. 359
- [67] W. Kern, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, W. Kern Ed; Noyes Publications, New Jersey; **1993**

- [68] J. R. Vig, in *Treatise on Clean Surfaces Technology*, K. L. Mittal Ed; Plenum Press, New York, **1987**, p. 1
- [69] C. P. Tripp, M. L. Hair, *Langmuir*, **1995**, *11*, p. 149
- [70] L. T. Zhuravlev, *Langmuir*, **1987**, *3*, p. 316
- [71] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. F. Freeman & Co., San Francisco, CA; **1960**
- [72] G. M. S. El Shafei, in *Adsorption on silica surfaces*, Vol 18, E. Papirer Ed; Dekker, Marcel, New York, **2000**, p. 597
- [73] R. K. Iler, *The chemistry of silica*, Wiley-Interscience, **1979**
- [74] M. L. Gee, T. W. Healy, L. R. White, *Journal of Colloids and Interface Science*, **1990**, *40*, p. 450
- [75] E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York; **1982**
- [76] R. R. Rye, G. C. Nelson, M. T. Dugger, *Langmuir*, **1997**, *13*, p. 2965
- [77] A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *Langmuir*, **1999**, *15*, p. 3759
- [78] A. Duchet, J.-F. Gerard, J.-P. Chapel, B. Chabert, *Journal of Adhesion Science and technology*, **2000**, *14*, p. 691
- [79] M. Granier, G. F. Lanneau, J. Moineau, P. Girard, M. Ramonda, *Langmuir*, **2003**, *19*, p. 2691
- [80] P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserré, J. J. Benattar, *Langmuir*, **1991**, *7*, p. 1647
- [81] J. Sagiv, *Journal of the American Chemical Society*, **1980**, *102*, p. 92
- [82] M. L. Hair, C. P. Tripp, *Colloids and Surfaces A*, **1995**, *105*, p. 95
- [83] M. E. McGovern, K. M. R. Kallury, M. Thompson, *Langmuir*, **1994**, *10*, p. 3607
- [84] J. Gun, J. Sagiv, *Journal of Colloids and Interface Science*, **1986**, *112*, p. 457
- [85] J. Duchet, B. Chabert, J.-P. Chapel, J.-F. Gérard, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, *Langmuir*, **1997**, *13*, p. 2271
- [86] D. L. Allara, A. N. Parikh, F. Rondelez, *Langmuir*, **1995**, *11*, p. 2357
- [87] C. P. Tripp, M. L. Hair, *Journal of Physical Chemistry*, **1993**, *97*, p. 5693
- [88] S. Rubinsztajn, M. Cypryk, J. Chojnowski, *J. Organomet.Chem.*, **1989**, *367*, p. 27
- [89] J.-U. Sommer, G. Reiter, *Polymer Crystallization: Observations, Concepts and Interpretations*, Vol 606, Springer- Lecture Notes in Physics, Heidelberg; **2003**

- [90] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworth Heinemann, Oxford Auckland Boston; **1998-1999**
- [91] M. Tirell, E. Parsonage, I. Watanabe, S. Dhoot, *Polymer Journal*, **1991**, 23, p. 641
- [92] J. R. Dorgan, M. Stamm, C. Toprakcioglu, R. Jérôme, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **1993**, 26, p. 5321
- [93] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annual Review Phys. Chem.*, **1990**, 41, p. 525
- [94] V. Mhetar, L. A. Archer, *Macromolecules*, **1998**, 31, p. 8607
- [95] T. Charitat, Communication privée, **1998**
- [96] F. Brochard-Wyart, P. G. De Gennes, S. M. Troian, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Série II*, **1990**, t.310, p. 1169
- [97] S. T. Milner, T. C. B. McLeish, A. E. Likhtman, *Journal of Rheology*, **2001**, 45, p. 539
- [98] A. Casoli, M. Brendlé, J. Schultz, P. Auroy, G. Reiter, *Langmuir*, **2001**, 17, p. 388
- [99] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. H. Jett, A. Van Orden, J. H. Werner, R. A. Keller, *Chem.Rev.*, **1999**, 99, p. 2929
- [100] C. Eggeling, J. Widengren, R. Rigler, C. A. M. Seidel, *Anal. Chem.*, **1998**, 70, p. 2651
- [101] L. Song, E. Hennink, I. Young, H. Tanke, *Biophysical Journal*, **1995**, 68, p. 2588
- [102] M. Imamura, M. Koizumi, *Bull Chem Soc Jpn*, **1955**, 28, p. 117
- [103] R. P. Haugland, *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*, sixth edition; **1996**
- [104] L. Song, C. Varma, J. Verhoeven, H. Tanke, *Biophysical Journal*, **1996**, 70, p. 2959
- [105] P. S. Dittrich, P. Schwille, *Applied Physics B*, **2001**, 73, p. 829
- [106] C. Schäffer, G. Gross, *Ann. Physik*, **1910**, 32, p. 648
- [107] R. W. Wood, *Phys. Z.*, **1913**, 14, p. 270
- [108] L. Bureau, L. Léger, *Langmuir*, **2004**, 20, p. 4523

Annexe

I. Fluorescence et photolyse

La fluorescence est le résultat d'un processus en trois étapes qui se produit dans certaines molécules (généralement des hydrocarbures polycycliques ou des hétérocycles) appelées fluorophores. La première étape est l'absorption (durée de l'ordre de la picoseconde) d'un photon de longueur d'onde I_0 . La molécule passe (Figure I.1) alors de l'état fondamental (S_0 , état singulet car spin total nul) vers un état « surexcité » (S^*_1 , spin total toujours nul mais état excité) et y reste un temps fini, de l'ordre de 1 à 10 nanosecondes, durant lequel elle subit des changements de conformation et peut aussi interagir avec les molécules environnantes. Après une dissipation non radiative partielle de l'énergie adsorbée, elle arrive dans un état excité de moindre énergie (singulet S_1) d'où le phénomène de fluorescence peut naître : la désexcitation vers l'état fondamental (S_0) se produit par émission d'un photon de longueur d'onde I_e , moins énergétique que le photon absorbé I_0 (loi de STOKES⁴⁵). La fluorescence peut dépendre de l'environnement comme la polarité du solvant ou son pH. Le retour vers l'état fondamental peut se faire par d'autres mécanismes, diminuant ainsi le rendement quantique de la fluorescence (rapport entre le nombre de photons émis par fluorescence et le nombre de photons absorbés). Ces mécanismes possibles sont le « quenching », le transfert d'énergie de résonance (TER) et les croisements inter systèmes.

« Quenching »

Le « quenching » apparaît quand le fluorophore se désexcite par contact avec une autre molécule⁴⁶ en solution et le retour vers l'état fondamental se fait sans fluorescence. Dans notre cas le « quenching » se produit de manière évidente à des concentrations élevées en chaînes marquées. Nous négligeons le phénomène avec les concentrations utilisées (10% de chaînes marquées au maximum, soit 150 ppm en sondes fluorescentes NBD ($M \approx 199,5 \text{ g.mol}^{-1}$) pour des SBR marqués de $M_w \approx 135 \text{ kg.mol}^{-1}$, bien qu'il doit exister mais sans avoir d'incidence sur nos méthodes de mesures de vitesses (paragraphe 2.2).

Transfert d'énergie de résonance

Le transfert d'énergie de résonance (TER) correspond au transfert de l'énergie entre la molécule excitée (donneur) et une molécule non excitée (accepteur) qui va émettre la fluorescence. Dans notre cas le phénomène ne nous intéresse pas⁴⁷.

⁴⁵ La différence en énergie (ou longueur d'onde) est appelé décalage de STOKES. Ce décalage est fondamental dans la sensibilité de certaines techniques de fluorescence car il permet la détection de photons émis par rapport aux photons excitateurs.

⁴⁶ La molécule neutralisante est appelée « quencher ». Elle peut être de nature chimique différente que la molécule fluorescente et ajoutée intentionnellement. Elle sert par exemple à mettre en évidence la fusion de vésicules dont certaines contiennent les sondes fluorescentes et d'autres le « quencher » : il y a une modification de l'intensité de fluorescence émise lors de la fusion de vésicules.

⁴⁷ Par exemple le TER peut servir à mesurer des distances entre des sites, contenant soit un donneur soit un accepteur, sur la membrane d'une vésicule. En effet le taux de transfert est inversement proportionnel à la distance entre le donneur et l'accepteur. L'éloignement de ces deux protagonistes se verra dans le spectre d'émission « des fluorescences ».

Croisement inter systèmes

Enfin la molécule excitée peut passer de l'état S_1 vers un état T_1 (triplet) de plus basse énergie (croisement inter systèmes car le spin total n'est pas conservé). La désexcitation⁴⁸ de l'état T_1 vers l'état fondamental S_0 peut être radiative et se nomme alors phosphorescence. Nous ignorons la phosphorescence dans le cas de la sonde que nous avons utilisée (NBD).

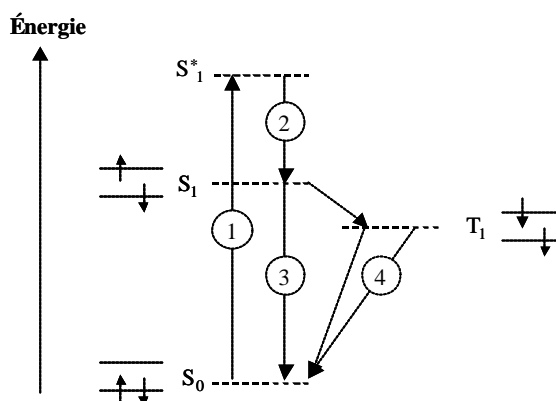


Figure I.1. Diagramme de Jablonski simplifié. 1 - absorption d'un photon, 2 - désexcitation non radiative, 3 - fluorescence, 4 - phosphorescence (les flèches en pointillés montrent des croisements inter systèmes)

Photolyse

Une molécule peut émettre de la fluorescence avec une fréquence maximale de l'ordre de 100 MHz (inverse du temps de vie de la fluorescence). Mais le nombre de photons que peut émettre des fluorophores communs a été mesuré et estimé à 10^5 - 10^6 [99,100]. Le fluorophore est ensuite dénaturé et ne peut plus émettre de fluorescence, souvent de manière irréversible. Dans nos expériences, après avoir éclairé de façon brève et intense une région contenant les sondes fluorescentes, ces dernières ne sont plus fluorescentes lorsqu'elles sont de nouveau éclairées. La photolyse peut présenter une cinétique du premier ordre⁴⁹ [102] mais elle peut être aussi plus complexe [103] et continue d'être étudiée. Dans la situation simple, le taux de photolyse est proportionnel à l'intensité lumineuse. Dans la littérature [104] les mécanismes moléculaires de la photolyse ont été étudiés dans le cas de la fluorescéine où la photolyse a pour origine⁵⁰ l'état T_1 . En revanche nous n'avons pas trouvé d'information en ce qui concerne le NBD.

Comme pour la fluorescence, la photolyse dépend de l'environnement (pH, polarité, présence de molécules diminuant la photolyse).

⁴⁸ La photolyse est une autre possibilité depuis l'état T_1 pour certains fluorophores. Voir juste après pour une introduction au phénomène de photolyse.

⁴⁹ Dans le cas de la fluorescéine on peut observer une décroissance de la concentration en fluorophores qui ne suit pas une simple exponentielle [101].

⁵⁰ Des développements assez récents de techniques de fluorescences font appel à une excitation avec un processus à deux photons (d'énergie moitié moindre). Dans ce cas un autre mécanisme avancé pour expliquer la photolyse est la formation d'un radical. Pour les différences dans la fluorescence et la photolyse entre les mécanismes à un et deux photons, voir par exemple [105] et [99] et les références incluses.

II. Ondes évanescentes

Soit une interface entre deux milieux transparents d'indice de réfraction respectif n_1 et n_2 . Si un rayon lumineux de longueur d'onde I_0 arrive avec un angle q_i (par rapport à la normale) il se scinde en deux rayons : un rayon réfléchi avec un angle q'_i et un rayon transmis avec un angle q_r (Figure II.1). Les relations de Snell-Descartes s'appliquent et on peut écrire

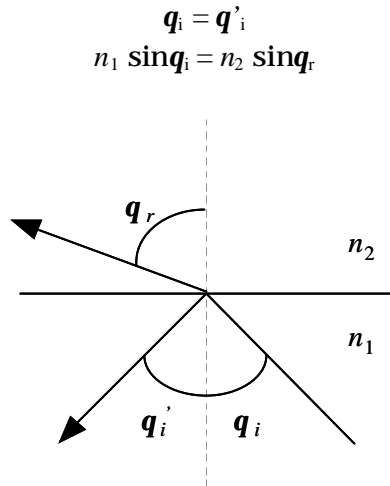


Figure II.1. Schéma de la réfraction d'un rayon à l'interface de deux milieux transparents, avec $n_2 < n_1$.

Si n_1 est supérieur à n_2 , une situation particulière se produit : il apparaît un angle limite d'incidence $q_c = \arcsin(n_2/n_1)$ au-delà duquel il n'y a plus de réfraction mais réflexion totale. Newton a cependant montré en 1717 qu'une onde, dite évanescente, existe dans le milieu d'indice n_2 . Cette onde ne se propage pas perpendiculairement à l'interface mais transporte une densité d'énergie exponentiellement décroissante à mesure que l'on s'éloigne de l'interface [106]. Cette énergie peut exciter une substance fluorescente présente dans le milieu d'indice de réfraction n_2 [107]. Une mesure fondée sur cette onde évanescente sera donc localisée à l'interface.

Les équations de Maxwell permettent d'obtenir une longueur caractéristique L sur laquelle pénètre l'onde évanescente dans le milieu d'indice n_2 , dite longueur de pénétration, qui relie les normes des champs électriques incident E_i et émergent E_r par

$$\left| \frac{E_r}{E_i} \right| = e^{-\frac{z}{2L}}$$
 avec z la distance à l'interface

$$\text{et } L = \frac{I_0}{4p} \frac{1}{\sqrt{n_1^2 \sin^2 q_i - n_2^2}}$$
 la longueur de pénétration.

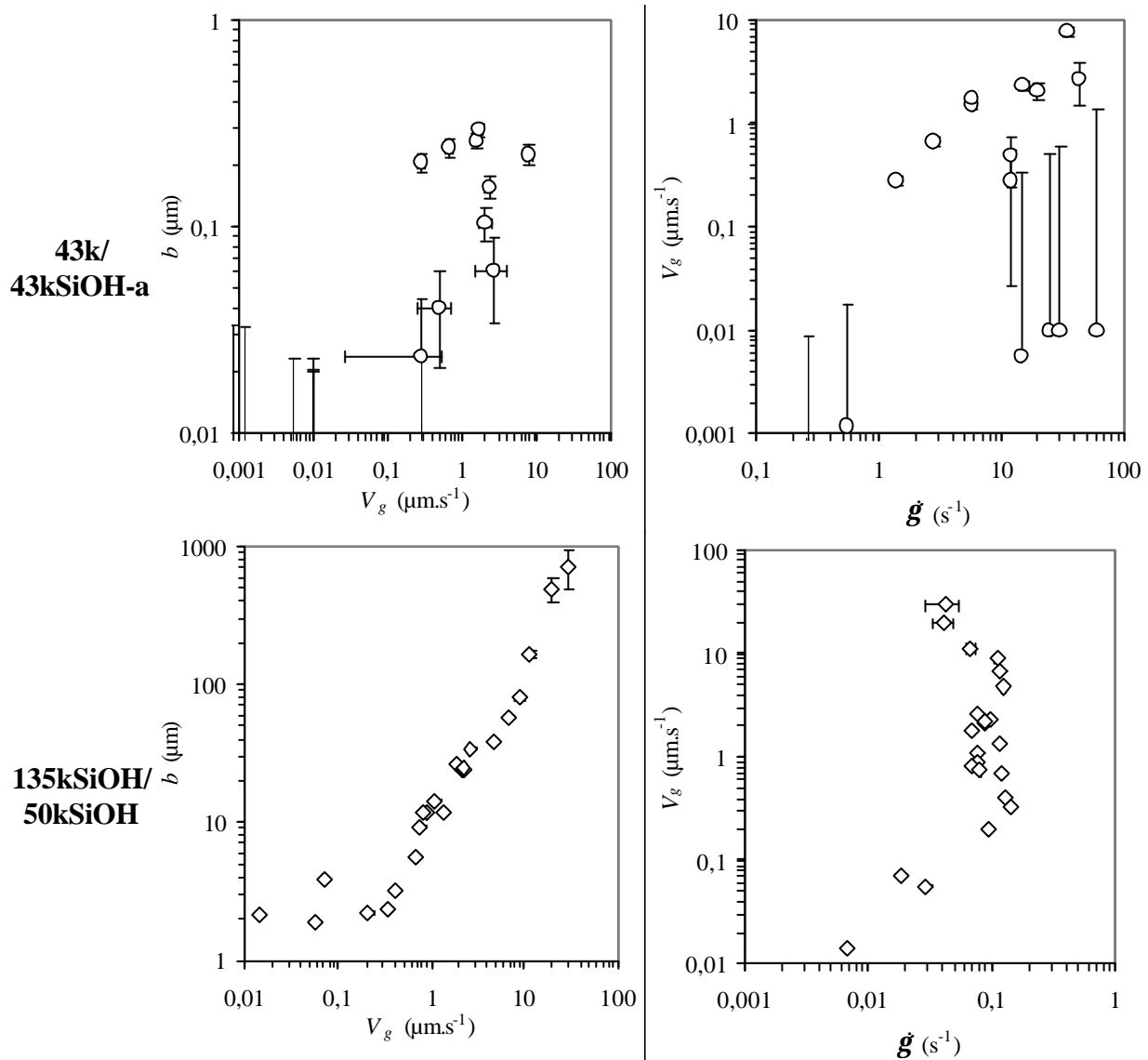
Λ est une fonction décroissante de q_i et est minimale pour $q_i = 90^\circ$: on obtient alors la meilleure résolution spatiale possible perpendiculairement à l'interface pour cette technique. Avec le verre dopé SF13 ($n_1 \approx 1,78$), le SBR ($n_2 \approx 1,54$) et $I_0 \approx 476,5\text{nm}$ on trouve $\Lambda_{\min} \approx 42,5\text{nm}$.

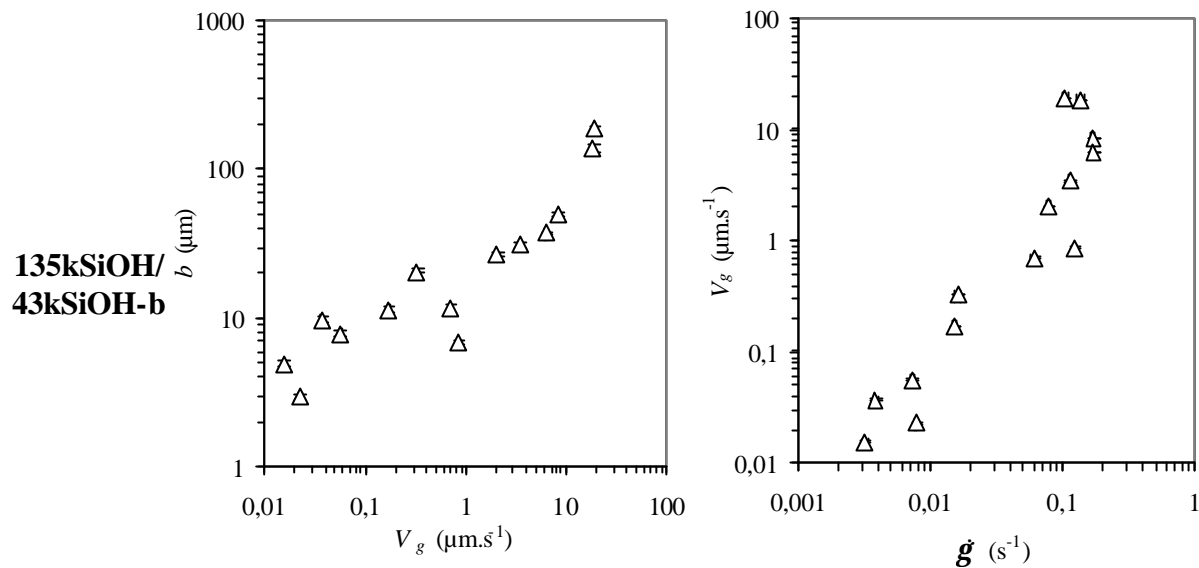
III. Données expérimentales $b(V_g)$ et $V_g(\dot{g})$

Dans cette partie, les données du chapitre 4 sont représentées en termes de $b(V_g)$ et $V_g(\dot{g})$, et regroupées par types de couche : SBR adsorbé, SBR courts greffés, copolymère et PDMS courts co-adsorbés, copolymères seuls, et enfin PDMS. Ces représentations sont équivalentes à la représentation $V_g(V_h)$, car \dot{g} et b ne s'expriment qu'en fonction de V_g et V_h (et l'épaisseur h de l'échantillon).

a. SBR sur SBR adsorbées

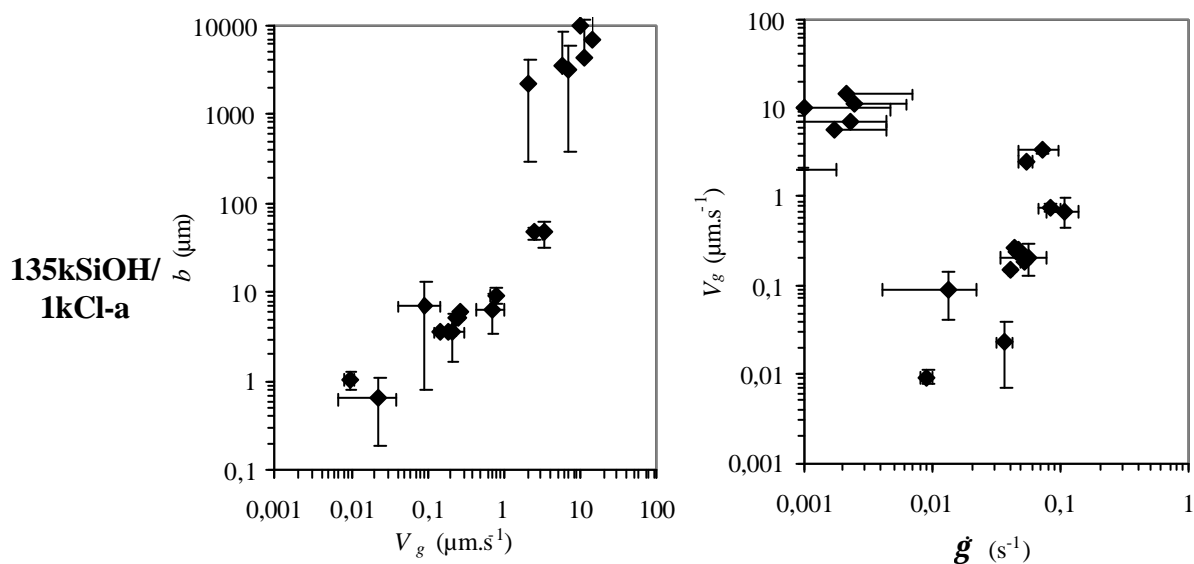
| Fondu cisailé / Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) Couche/substrat | S |
|------------------------|----------------------|--------------------------------------|--------|
| 43k / 43kSiOH-a | 1,35 | 0,5 / 0,7 | 0,0043 |
| 135kSiOH / 50kSiOH | 1,6 | 2,2 / 0,5 | 0,0042 |
| 135kSiOH / 43kSiOH-b | 1,8 | 0,7 / 0,5 | 0,0055 |

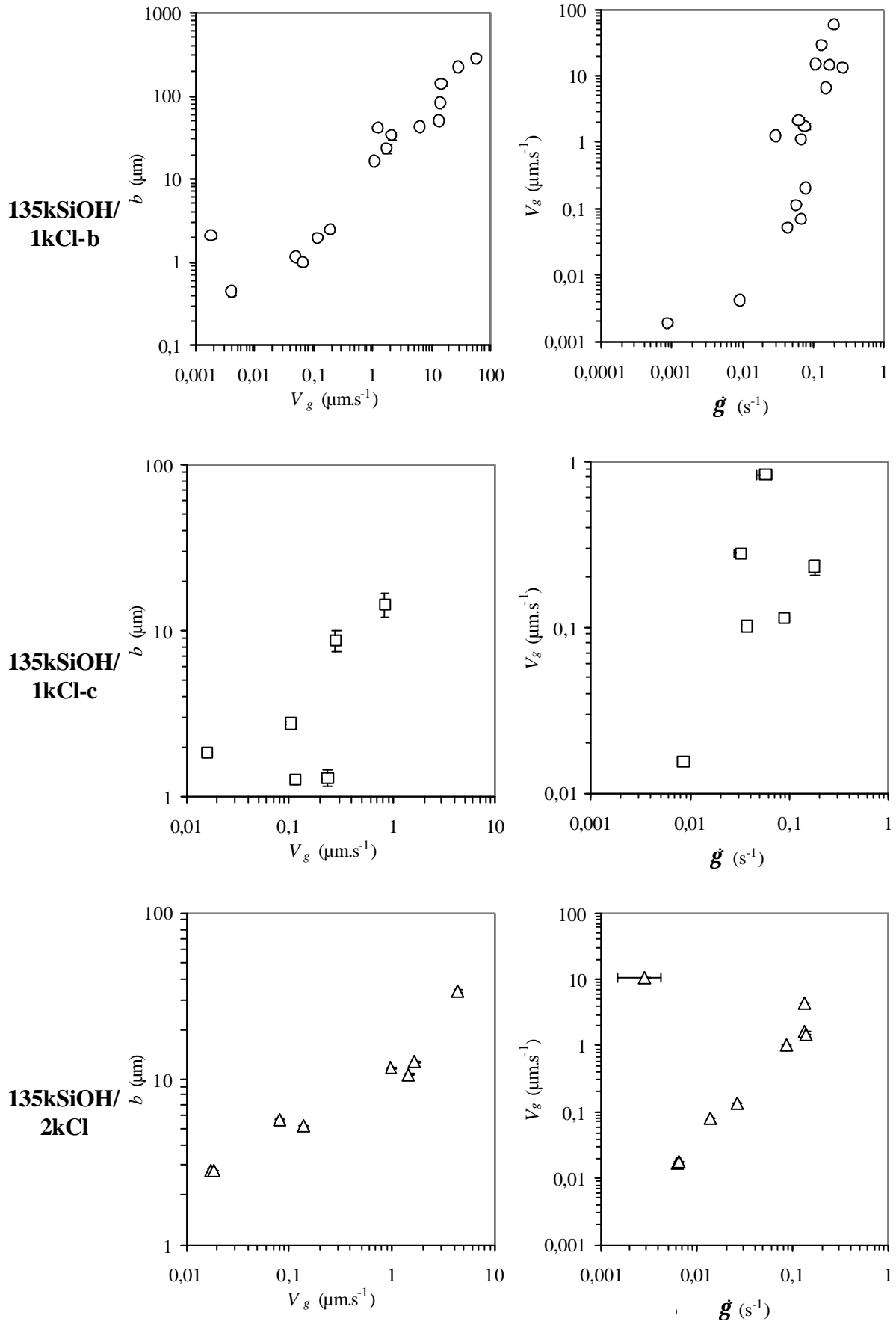




b. SBR sur SBR Chloro terminés courts

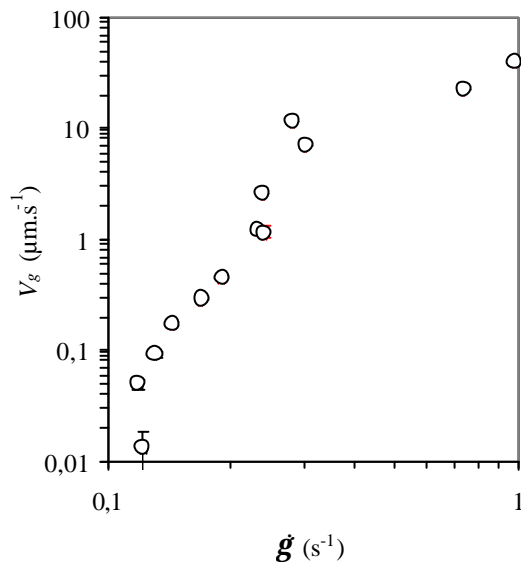
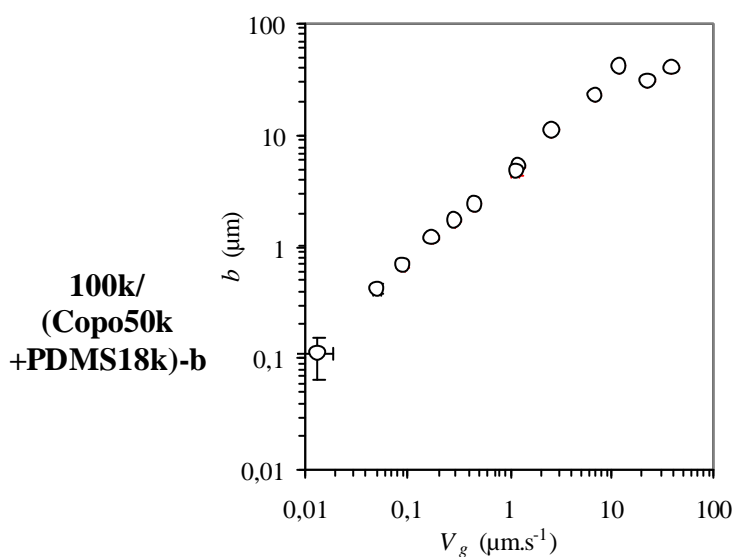
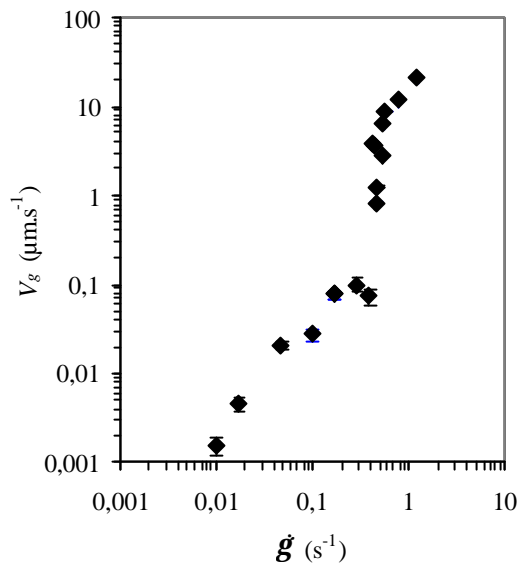
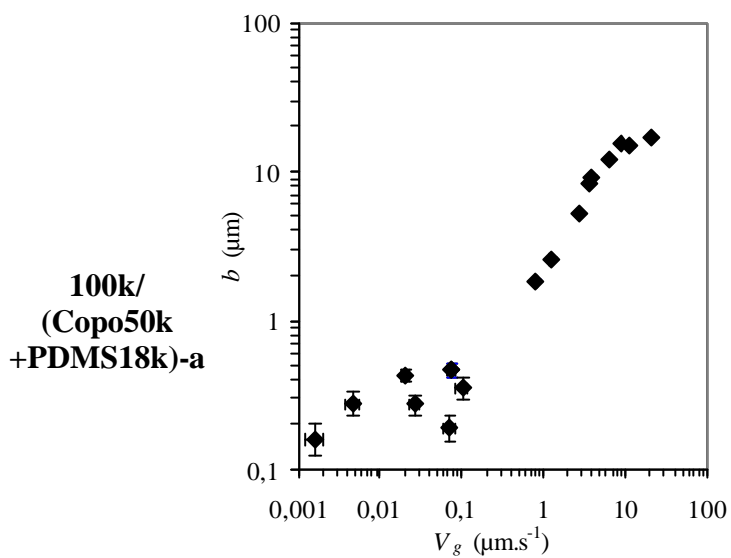
| Fondu cisailé / Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|------------------------|----------------------|-------------------|
| 135kSiOH / 1kCl-a | 1,4 | 0,4 / 0,4 |
| 135kSiOH / 1kCl-b | 1,9 | 0,4 / 0,6 |
| 135kSiOH / 1kCl-c | 2,2 | 0,6 / 0,5 |
| 135kSiOH / 2kCl | ND | ND / ND |

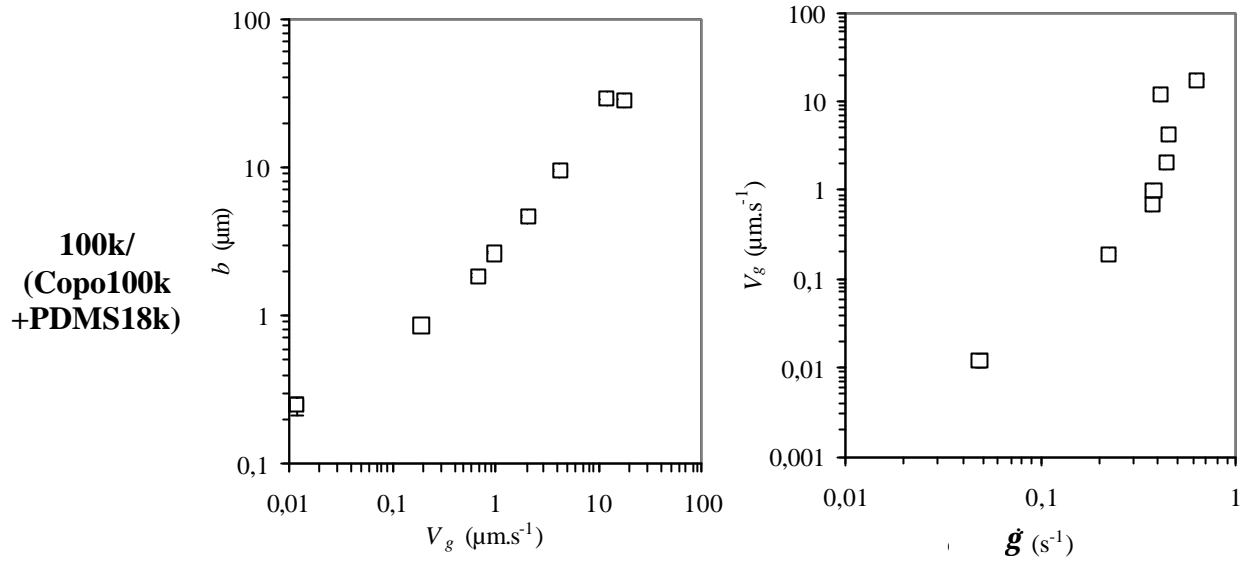




c. SBR sur copolymères diblocs SBR-PDMS + PDMS courts

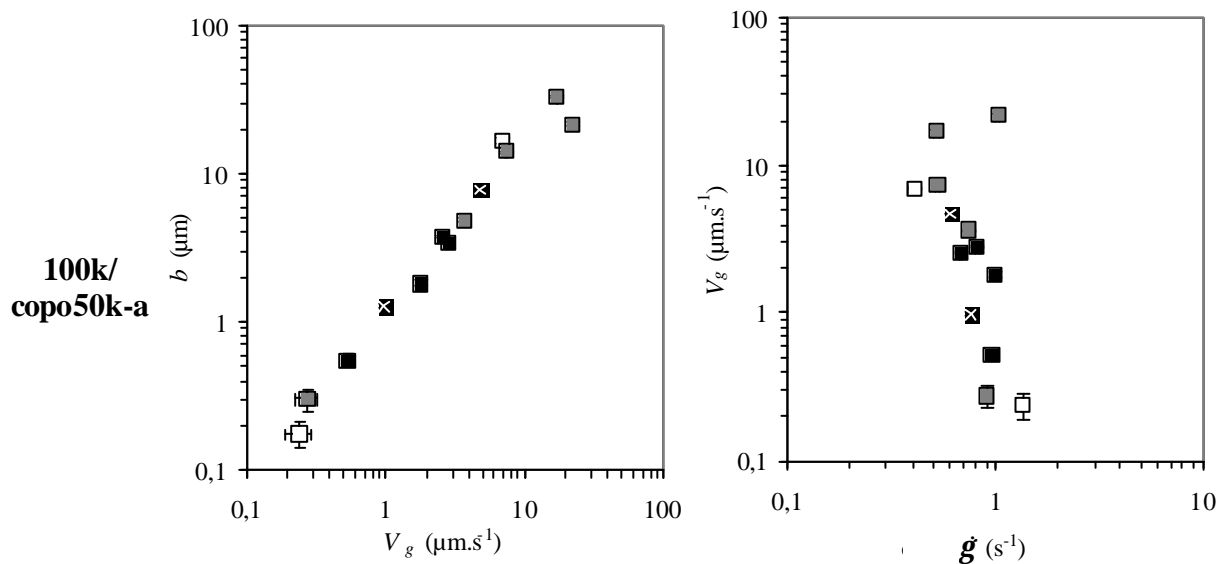
| Fondu cisailé / Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|----------------------------|----------------------|-------------------|
| 100k / (Copo50k+PDMS18k)-a | 1,7 | 0,3 / 0,4 |
| 100k / (Copo50k+PDMS18k)-b | 1,9 | 0,7 / 0,7 |
| 100k / Copo100k+PDMS18k | 1,7 | 0,4 / 0,5 |

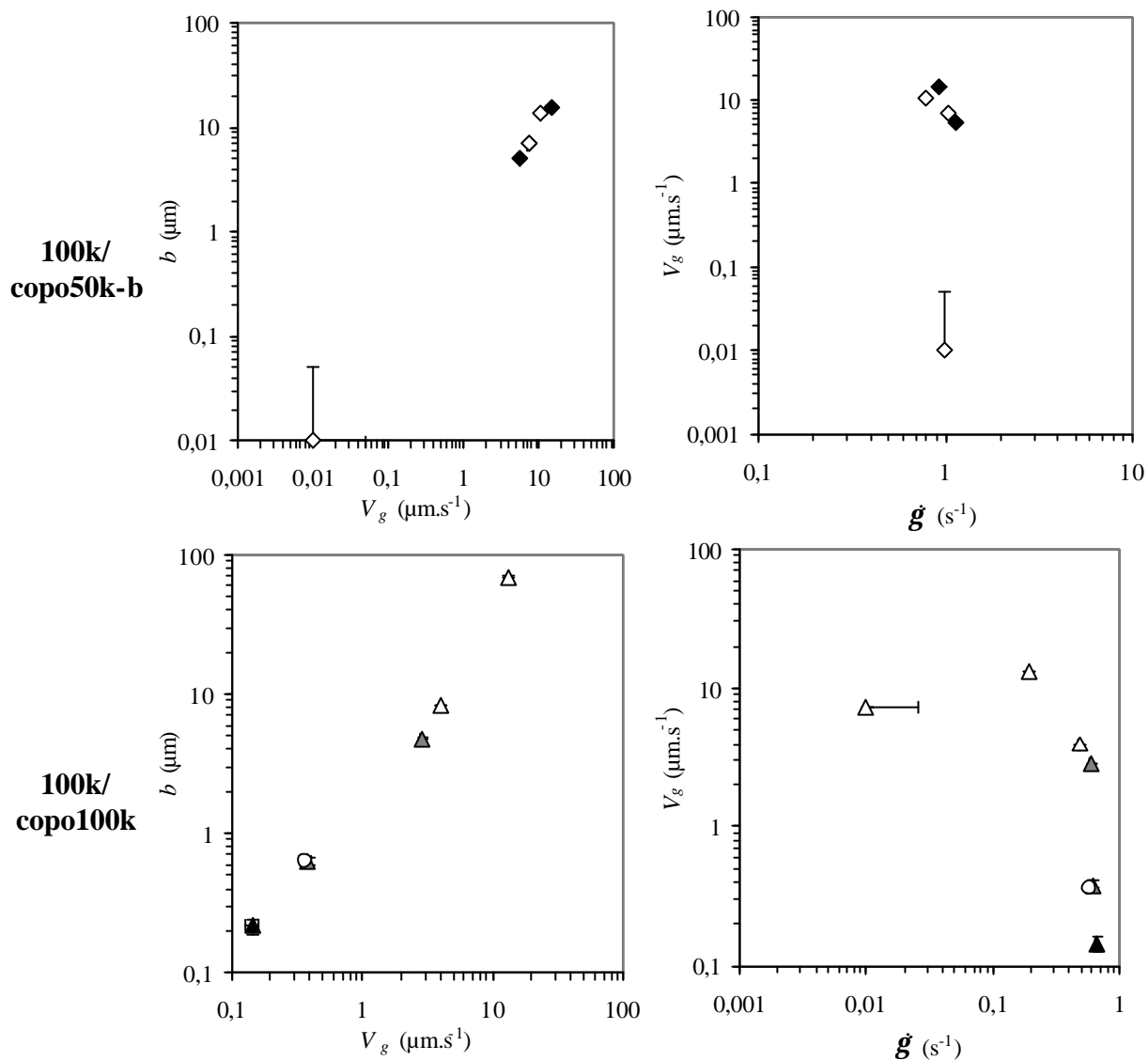




d. SBR sur copolymères diblocs SBR-PDMS

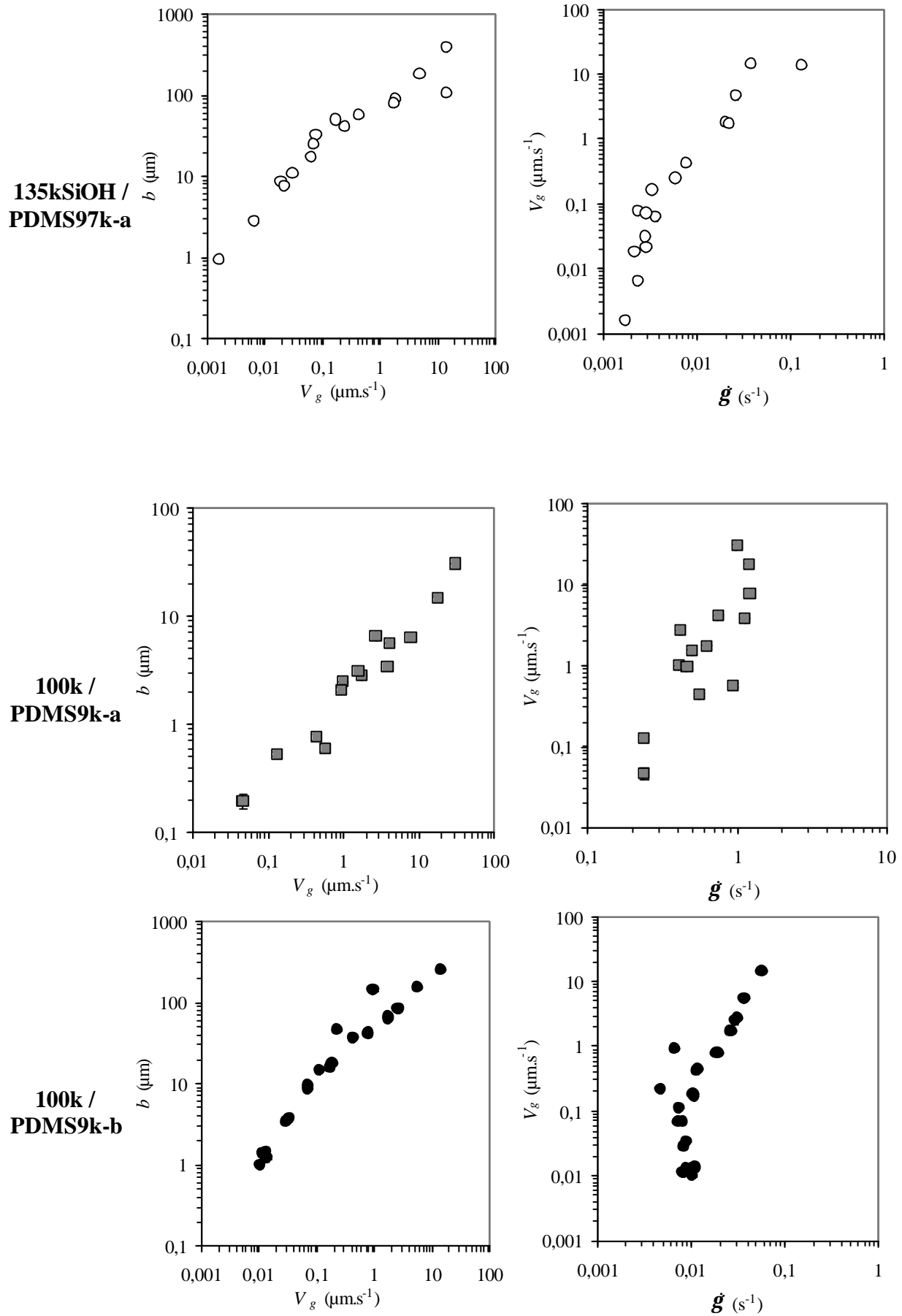
| Fondu cisailé / Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|------------------------|----------------------|-------------------|
| 100k/ copo50k-a | 0,75 | 0,6 / 0,6 |
| 100k/ copo50k-b | 1,25 | 1,0 / 0,8 |
| 100k/ copo100k | 1,15 | 1,1 / 0,7 |



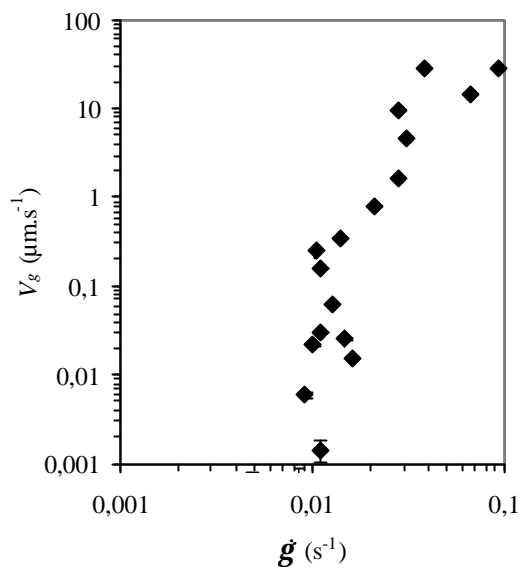
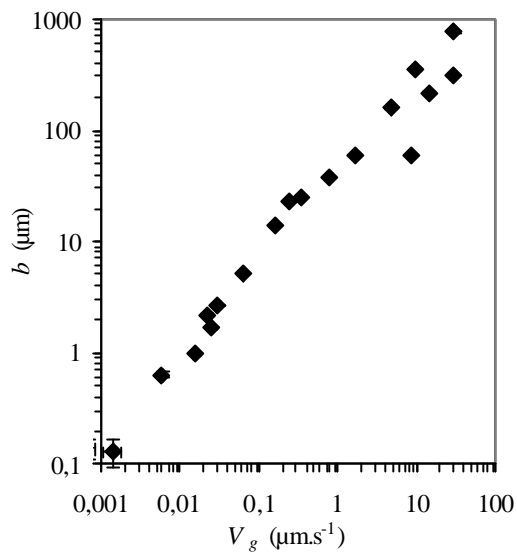


e. SBR sur PDMS

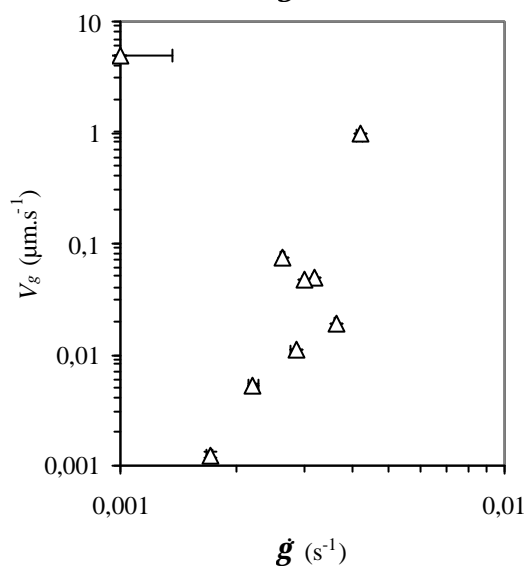
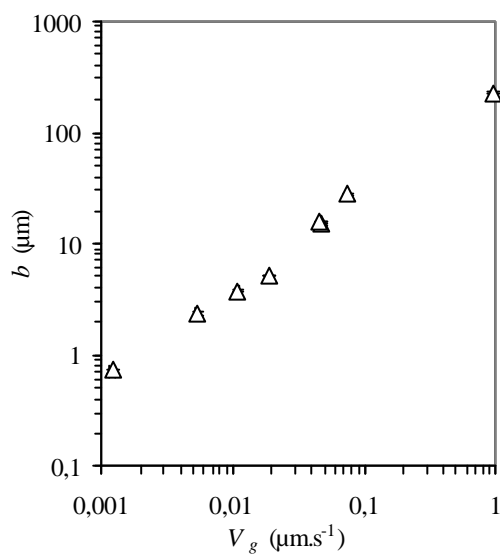
| Fondu cisailé / Couche | Épaisseur à sec (nm) | Rugosité (nm rms) |
|------------------------|----------------------|-----------------------|
| 135kSiOH / PDMS97k-a | 10,5 | 1,1 / 0,6 |
| 100k / PDMS9k-a | 2,2 | 0,6 / 0,6 |
| 100k / PDMS9k-b | 2,6 | 0,5 / 0,6 |
| 100k / PDMS66k-a | 9,6 | 0,9 / 0,6 |
| 100k / PDMS66k-c | 13,1 | 0,5 / 0,7 |
| 100k / PDMS66k-d | 14 | ND ⁴⁴ / ND |
| 100k / PDMS66k-e | 15,6 | ND ⁴⁴ / ND |
| 43k / PDMS66k-b | 13 | 1,0 / 0,9 |
| 43k / PDMS97k-b | 11,7 | 0,8 / 0,6 |



**100k /
PDMS66k-a**



**100k /
PDMS66k-c**



**100k /
PDMS66k-d**

