



**HAL**  
open science

# Rhéologie des polymères dans les contacts confinés : tribologie des interfaces étudiées par un nouveau dispositif couplant FRAPP et nanotribologie

Li Fu

► **To cite this version:**

Li Fu. Rhéologie des polymères dans les contacts confinés : tribologie des interfaces étudiées par un nouveau dispositif couplant FRAPP et nanotribologie. Mécanique des solides [physics.class-ph]. Université de Strasbourg, 2015. Français. NNT : 2015STRAE030 . tel-01275805

**HAL Id: tel-01275805**

**<https://theses.hal.science/tel-01275805>**

Submitted on 18 Feb 2016

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE**  
**INSTITUT CHARLES SADRON**

**THÈSE** présentée par :

**LI FU**

soutenue le : **09 octobre 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : **Physique des Polymères**

**Rhéologie des polymères dans les contacts confinés : tribologie des interfaces étudiées par un nouveau dispositif couplant FRAPP et nano-tribologie**

**THÈSE dirigée par :**

**M. GAUTHIER Christian**

Professeur, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**M. TINLAND Bernard**

Directeur de recherches, CINaM, Marseille

**M. MAZUYER Denis**

Professeur, Ecole Centrale de Lyon, Lyon

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**Mme. LOISON Claire**

Chargée de recherches, Institut Lumière Matière, Lyon

**M. HEBRAUD Pascal**

Chargé de recherches, IPCMS, Strasbourg

**M. RIEU Jean-Paul**

Professeur, Institut Lumière Matière, Lyon



# *Remerciement*

Trois ans passent tellement vite. À ce moment, je voudrais remercier beaucoup de monde pour leur aide et leur soutien pendant ces trois ans.

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. J'exprime ma reconnaissance à Pascal Hébraud de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, à Claire Loison et Jean-Paul Rieu d'avoir examiné mon travail, et surtout à Bernard Tinland et Denis Mazuyer, rapporteurs, pour leurs remarques, critiques et suggestions précieuses qui m'ont permis d'améliorer ce mémoire.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse, Christian Gauthier, de son guide, son soutien, et également sa confiance sur moi pendant ces années de thèse. Je lui suis également reconnaissant de son travail de supervision, et pour tout ce qu'il m'a appris. Grâce à lui, j'ai pu travailler dans d'excellentes conditions au laboratoire.

Un grand merci à Anne Rubin, elle m'a dirigé au quotidien, de la mise en marche d'expériences à la rédaction du manuscrit, de l'analyse de données à la réalisation de posters. Merci pour sa bonne humeur, sa patience et son aide ininterrompue durant ces trois années.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à Thierry Charitat, pour son grand soutien et ses conseils sur les expériences de FRAPP. En plus de deux années de collaboration, il m'a appris beaucoup de choses, que ce soit sur la recherche scientifique ou sur la façon de vie. Je le remercie pour sa patience, sa disponibilité, et de m'avoir transmis sa rigueur dans le travail.

Je voudrais bien aussi exprimer mes gratitude à Damien Favier, notre ingénieur aux mains en or. De la préparation des échantillons, du développement de logiciel aux diverses expériences de MVS, Nano-indentation, et FRAPP. Sans lui, on n'aurait jamais réalisé notre nouveau montage NanoTribo-FRAPP.

J'ai eu la chance d'être moniteur pendant ma deuxième et troisième année de thèse. J'exprime mes meilleurs sentiments à Pierre Muller, Mounir Maaloum, Tatiana Schmatko, et Sébastien Harlepp, pour leur gentillesse, leur soutien et leur confiance dans les activités d'enseignement.

Merci aussi à tous mes collègues de l'équipe, pour leur bonne humeur, leur gentillesse et leur discrétion. Avec eux j'ai eu un grand plaisir de discuter et partager des sujets divers.

Je voudrais également remercier tous mes amis en France. Je n'oublierai jamais de beaux moments qu'on a passés ensemble pendant les buffets, les barbecues, au terrain de sport et bien sûr les voyages...Merci aussi à toute la famille Stirn, pour leur accueil chaleureux dans la maison depuis le début de ma thèse et de nous faire sentir comme chez nous.

Enfin, un grand merci à ma famille. Merci à mes parents et tous les membres de famille en Chine, en Australie et au Canada, pour leur soutien infailible depuis toujours. Je voudrais remercier particulièrement ma chère Jie. Nous avons créé une petite famille chaleureuse et sans elle, tout ne se serait pas aussi bien passé. Grand merci aussi à mes beaux-parents, pour leur soutien et leur tolérance de notre entêtement. Nous avons quitté notre nid chaud, nous allons voler plus haut.

# 致谢

时光匆匆，三年博士时光弹指一挥间。在论文完成之际，我想感谢许多在此之间给予我帮助和关怀的人。

首先我想感谢答辩委员会的各位老师对我研究课题的支持，感谢 Pascal Hébraud 博士担任答辩委员会的主席，感谢 Claire Loison 博士和 Jean-Paul Rieu 教授出席答辩，特别感谢两位审稿人 Bernard Tinland 博士和 Denis Mazuyer 教授能抽出宝贵的时间审阅我的论文并提出很多中肯的意见和建议。

我要感谢我的导师 Christian Gauthier 教授在三年里对我指导和鼓励，给我创造了一个轻松自主的学习研究环境，并且给予我很大的信任。

我要感谢 Anne Rubin 博士，感谢她在日常工作里对我的悉心指导，从实验的上手到论文的撰写，从实验数据的分析到海报的制作及成果的展示，特别是在我遇到语言上问题的时候耐心帮我修改。

我同样要感谢 Thierry Charitat 教授在 FRAPP 技术上给予我极大的支持和指导。在我们合作的两年多里，我从他身上学到了很多，无论是科研上的还是待人处事方面，让我学到了一个科技工作者对工作的严谨态度和各种先进理念，同时也让我看到一个教授的为人师表。

我要特别感谢技术员 Damien Favrier 的帮助，无论是在实验样品的准备，实验器材的搭建和使用还是其他方面，没有他，Nano Tribo-FRAPP 永远不可能成型。

同时我要感谢 Pierre Muller, Mounir Maaloum, Tatiana Schmatko, 和 Sébastien Harlepp, 感谢他们在我做助教期间在教学上对我的帮助，让我学习到了怎样更好地跟学生交流。感谢我们组所有的同事，感谢他们在这三年里的耐心和我各方面的支持，以及所有科研以及生活上的讨论。

感谢我在法国的所有的朋友，我们一起度过了很多愉快的周末，我们一起旅行，我们在饭桌上讨论各种各样天马行空的问题，在我需要帮助的时候，你们总能随时出现。同时我要感谢我的房东一家，让我们在异国他乡也感觉到了家一样的温暖。

最后，我要对我的家人致以最诚挚的感谢。感谢我的父母，和远在国内，澳洲和加拿大的亲人朋友一直以来对我的支持和关怀，没有这个温馨的家庭，就没有我现在的一切。我要特别感谢我的妻子放弃了她在国内稳定的工作陪我来到法国重新开始学习，也要感谢我的岳父岳母对我们这份任性的支持。我们离开了暖巢，我们会飞的更高。



# Table des matières

Remerciements	i
致谢	iii
Table des matière	v
Symbols	ix
Introduction générale	1
<b>1 Bibliographie</b>	<b>3</b>
1.1 Introduction . . . . .	3
1.2 Polymères . . . . .	3
1.2.1 Structure . . . . .	4
1.2.2 Propriétés mécaniques des polymères . . . . .	5
1.2.2.1 Transition vitreuse . . . . .	5
1.2.2.2 Viscoélasticité et Viscoplasticité . . . . .	5
1.2.2.3 Principe d'équivalence temps-température . . . . .	6
1.3 Acquis sur le frottement . . . . .	7
1.3.1 Frottement aux différentes échelles . . . . .	8
1.3.1.1 Macro-échelle . . . . .	8
1.3.1.2 Micro-/Mésos-échelle . . . . .	10
1.3.1.3 Nano-échelle . . . . .	10
1.3.2 Mécanisme de frottement aux échelles micro et mésoscopiques	11
1.3.2.1 Frottement dans la zone cohésive . . . . .	12
1.3.2.2 Frottement dans la zone interfaciale . . . . .	15
1.4 Synthèse et Conclusion . . . . .	26
<b>2 Matériels et méthodes</b>	<b>29</b>
2.1 Introduction . . . . .	29
2.2 Réseaux Interpénétrés de Polymères . . . . .	29
2.2.1 Les RIPs étudiés . . . . .	30
2.3 Couches phospholipidiques . . . . .	32
2.3.1 Structures des phospholipides utilisés . . . . .	32
2.3.2 Préparation des couches phospholipidiques supportées . . . . .	32



2.3.2.1	La cuve de Langmuir-Blodgett . . . . .	34
2.3.2.2	États physiques du film LB . . . . .	35
2.3.2.3	Transfert de Langmuir-Blodgett . . . . .	37
2.4	Analyse mécanique dynamique . . . . .	39
2.5	Réflectivité spéculaire de Neutron . . . . .	40
2.5.1	Principe . . . . .	40
2.5.2	Dispositif sur D17 . . . . .	44
2.6	La technique de MVS . . . . .	45
2.7	La technique de FRAPP . . . . .	48
<b>3</b>	<b>Analyse de la zone cohésive sur les RIPs</b>	<b>51</b>
3.1	Caractérisation en volume . . . . .	51
3.2	Caractérisation de la surface . . . . .	54
3.2.1	Comportement Elastique . . . . .	55
3.2.1.1	Module d'élasticité . . . . .	55
3.2.1.2	Frottement . . . . .	58
3.2.2	Comportement viscoplastique et plastique . . . . .	61
3.2.2.1	Pression d'écoulement plastique à la surface et transition élastique-plastique . . . . .	62
3.2.2.2	Courbe maîtresse de la pression d'écoulement plastique . . . . .	63
3.2.2.3	Frottement . . . . .	66
3.3	Synthèse . . . . .	67
<b>4</b>	<b>Développement du montage NanoTribo-FRAPP</b>	<b>69</b>
4.1	Introduction . . . . .	69
4.2	Montage NanoTribo-FRAPP . . . . .	70
4.3	Validation du montage : mesure de vitesse... . . . . .	71
4.3.1	Époxy . . . . .	71
4.3.2	Cisaillement d'une solution de polymère . . . . .	73
4.3.3	Monocouche phospholipidique . . . . .	77
4.4	Premier test du confinement et de cisaillement de couches phospholipidiques . . . . .	78
4.4.1	Protocole expérimental . . . . .	78
4.4.2	Résultats . . . . .	80
4.5	Synthèse . . . . .	81
<b>5</b>	<b>Analyse de la zone interfaciale sur les couches phospholipides DSPC</b>	<b>83</b>
5.1	Structure et état de surface des couches phospholipidiques étudiées . . . . .	84
5.1.1	Structure : réflectivité spéculaire de neutron . . . . .	84
5.1.2	État de surface des couches supportées de DSPC . . . . .	93
5.1.3	Synthèse . . . . .	99
5.2	Etude préliminaire du cisaillement des couches supportées de DSPC . . . . .	99
5.2.1	Influence du temps . . . . .	99

---

5.2.2	Influence de la pression . . . . .	101
5.2.3	Influence de la vitesse . . . . .	104
5.2.4	Influence de la température . . . . .	107
5.2.5	Influence de l'humidité relative . . . . .	108
5.2.6	Discussion . . . . .	111
5.3	Premiers essais de glissement de couches de DSPC sur le NanoTribo-FRAPP . . . . .	114
5.3.1	Conditions d'expériences . . . . .	114
5.3.2	Résultats . . . . .	115
5.3.2.1	Premiers essais comparatifs des couches de DSPC . . . . .	115
5.3.2.2	Essais de reproductibilité . . . . .	122
5.3.2.3	Monocouche DSPC sur la bille . . . . .	124
5.4	Synthèse . . . . .	125
<b>Conclusion et Perspectives</b>		<b>129</b>
<b>A Protocoles de nettoyage</b>		<b>135</b>
<b>B Résultats des expériences de la réflectivité de neutron</b>		<b>137</b>
B.1	Echantillon 1 : Bloc de Silicium I . . . . .	138
B.2	Echantillon 2 : Bloc de Silicium II . . . . .	140
B.3	Echantillon 3 : Monocouche DSPC (H <sub>2</sub> O) sur Bloc I . . . . .	142
B.4	Echantillon 4 : Tricouche DSPC (H <sub>2</sub> O) sur Bloc II . . . . .	144
B.5	Echantillon 5 : Tricouche DSPC (D <sub>2</sub> O) sur Bloc I . . . . .	153
<b>C Résultats des essais de glissement de couches de DSPC sur le NanoTribo-FRAPP : Reproductibilité</b>		<b>155</b>
<b>D Acquisition et traitement du signal de FRAPP : détermination de la vitesse</b>		<b>159</b>
<b>Référence</b>		<b>165</b>



# Symbols

$F_t$	Force tangentielle
$F_n$	Force normale
$H$	Dureté
$T$	Température
$T_g$	Température de transition vitreuse
$T_\alpha$	Température de transition $\alpha$
$E$	Module d'élasticité ou Énergie
$a$	Rayon de contact
$p_{moy}$	Pression moyenne de contact
$A$ ou $S$	Aire de contact
$R$	Constante universelle de gaz parfaits ou Rayon de bille
$\mathbf{k}$	Vecteur d'onde
$\mathbf{q}$	Vecteur d'onde de transfert
$r$	Coefficient de réflexion
$d$	Distance
$f$	Fréquence
$v$	Vitesse
$HR$	Humidité relative
$E_a$	Énergie d'activation
$V_a$	Volume d'activation
$i$	Intervalle entre les franges
$V_i$	Vitesse imposée
$V_{mes}$	Vitesse mesurée
$I$	Indice de polydispersité
$t_0$	Temps caractéristique de la diffusion
$D$	Coefficient de diffusion
$R_q$	Rugosité (écart moyen quadratique)

$\tan \delta$	Facteur de perte
$\theta$	Demi angle du cône de la pointe
$\eta$	Viscosité
$\sigma_y$	Seuil d'élasticité
$\alpha_T$	Facteur de translation
$\tau$	Contrainte de cisaillement
$\Pi$	Pression de surface
$\gamma$	Tension superficielle
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement
$\nu$	Coefficient de Poisson
$\mu$	Coefficient de frottement
$\mu_{local}$	Coefficient de frottement local
$\mu_{apparent}$	Coefficient de frottement apparent
$\epsilon$	Déformation
$\dot{\epsilon}$	Vitesse de déformation
$\rho$ ou SLD	Densité de longueur de diffusion
$\lambda$	Longueur d'onde
$\Omega$	Volume d'activation en pression
$\phi$	Volume d'activation en cisaillement
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DMA	Analyse Mécanique Dynamique
AFM	Microscope à force atomique
SFA	Appareil à force de surface
MVS	Micro-Visio-Scratch
FRAP	Recouvrance de Fluorescence Après Photoblanchiment
FRAPP	Recouvrance de Fluorescence Après Photoblanchiment Périodique
PMMA	Poly(methylmethacrylate)
PE	Poly(ethylene)
PTFE	Poly(tetrafluoroethylene)
CR39	Poly(diethylene glycol bis allyl carbonate)
DSPC	1,2-dioctadecanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine
NBD-PE	1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine-N-(7-nitro-2-1,3-benzoxadiazol-4-yl)

# Introduction générale

Étymologiquement, le mot *tribologie* est dérivé du grec  $\tau\rho\iota\beta\omicron\varsigma$ , qui signifie "frotter". La tribologie est la science qui étudie les phénomènes susceptibles de se produire lorsque deux corps en contact sont immobiles ou animés de mouvements relatifs. Elle recouvre tous les domaines du frottement, de l'usure et de la lubrification. Elle est une science transdisciplinaire, dans laquelle interviennent les bases de la mécanique, la physique et la physico-chimie des matériaux etc.. Elle a des applications concrètes dans quasiment tout les domaines industriels : les transports, la construction, les mines, l'information etc..

Pour répondre aux besoins d'allègement et de réduction de la consommation d'énergie, l'usage des matériaux organiques s'est largement développé ces dernières années. De nos jours, malgré un développement très rapide de la science et de la technologie, il est toujours difficile de prédire les propriétés rhéologiques et mécaniques (volumiques et surfaciques) de ces matériaux organiques. Pour les étudier, il faut non seulement développer des modèles sophistiqués, mais aussi des techniques expérimentales opérant à différentes échelles.

L'objectif central de cette thèse est de développer une nouvelle technique expérimentale et de l'utiliser pour étudier la rhéologie mise en jeu lors du glissement d'une pointe rigide sur une surface de polymère, dans une zone interfaciale largement confinée et cisailée. Le modèle utilisé pour simuler cette zone interfaciale est celui des couches phospholipidiques. Tout d'abord parce que les épaisseurs de ces couches sont de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui est bien dans la gamme de l'épaisseur de la zone interfaciale, mais également parce qu'elles présentent des structures spécifiques et jouent un rôle important de lubrifiant dans les systèmes biologiques.

Ce mémoire est composé de cinq chapitres :

Le premier chapitre est un rappel des notions élémentaires concernant les polymères et l'état des connaissances actuelles du frottement et de la mécanique des surfaces de polymères à différents échelles.

Le chapitre 2 présentera les notions de Réseaux Interpénétrés de Polymères (RIP) et de couches phospholipidiques que nous avons utilisé comme modèle pour étudier les propriétés rhéologiques et mécaniques. Il rappellera également les notions utilisées en essai de glissement - rayure et pour les expériences de réflectivité de neutron.

Le chapitre 3 portera sur l'analyse mécanique des essais réalisés sur les RIPs. L'étude de leur propriétés rhéologiques et tribologiques sera présentée en détail, et montrera l'intérêt de chercher à comprendre les mécanismes de lubrification dans la zone interfaciale.

Le chapitre 4, pilier du travail de recherche, sera consacré à une présentation du nouveau montage NanoTribo-FPAPP développé au sein du laboratoire. Un protocole expérimental pour l'essai de glissement sur les couches phospholipidiques sera détaillé ainsi que les résultats d'une série d'essais pour la validation de ce nouveau montage.

Enfin le chapitre 5 présentera l'analyse structurale des couches phospholipidiques par la technique de réflectivité de neutron, ainsi que l'étude de l'état de surface en AFM. Il présentera ensuite l'étude préliminaire du frottement de couches phospholipidiques en fonction de la pression moyenne de contact, la vitesse de glissement, la température et particulièrement le taux d'humidité relative. On s'intéressera au mouvement des molécules de phospholipides sous cisaillement caractérisé à l'aide du montage expérimental présenté au chapitre précédent.

# Chapitre 1

## Bibliographie

### 1.1 Introduction

Ce premier chapitre est une revue bibliographique générale sur différents sujets abordés au cours de cette thèse. Elle traite volontairement de sujets complémentaires couvrant la rhéologie des polymères et le frottement, sous bassement scientifiques de mécanique et de physicochimie de ces travaux.

### 1.2 Polymères

Pour répondre aux besoins d'allégement et de réduction de la consommation d'énergie, l'usage des matériaux organiques s'est largement développé ces dernières années. Les limites de l'utilisation de ces matériaux dans des pièces à usage fonctionnel sont liées à la difficulté de prédiction des propriétés rhéologiques et mécaniques (volumiques et surfaciques). La prédiction et maîtrise de ces propriétés est un critère important dans le choix des matériaux, en particulier pour les applications tribologiques. Cette partie va donc s'intéresser aux caractéristiques mécaniques et rhéologiques des matériaux organiques, en particulier des polymères amorphes.



### 1.2.1 Structure

Les polymères qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique, sont des molécules de haute masse molaire (par rapport aux molécules inorganiques), dites "macromolécules", qui se forment par réaction de polymérisation en chaîne ou par étape à partir de molécules de petite taille et simples (monomères). Ces molécules sont composées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments propres à la chimie organique (C,H,O, N) et quelques autres (Cl, F, S etc.). Le matériau formé a souvent une masse volumique plus légère que des métaux ou des céramiques.

À l'échelle macromoléculaire, il y a principalement trois types d'interactions entre les chaînes de polymères: la liaison covalente, une liaison forte avec laquelle la chaîne peut être construite; la liaison faible intermoléculaire (Van der Waals, liaison hydrogène), qui intervient sur la conformation des chaînes; et les interactions mécaniques, qui forment les points d'enchevêtrements jouant le rôle de nœuds de réseau virtuels.

Les polymères ont essentiellement deux structures différentes. L'état amorphe est caractérisé par des pelotes distribuées au hasard et enchevêtrées, et une absence d'ordre à grande distance. L'état cristallin est caractérisé par des chaînes pliées, qui résultent d'empilements réguliers de segments. Il faut noter que jusqu'à maintenant, un polymère ne peut pas être entièrement cristallin. Nous n'aborderont pas des polymères semi-cristallins dans cette étude.

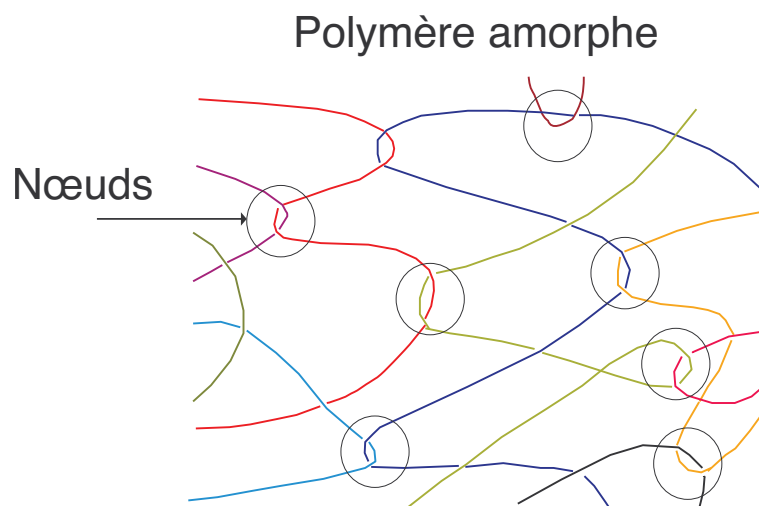


FIGURE 1.1: Structure amorphe d'un polymère.

## 1.2.2 Propriétés mécaniques des polymères

### 1.2.2.1 Transition vitreuse

Comme d'autres matériaux (métal, verre minéral), il existe des températures qui conditionnent l'état physique des polymères. Parmi elles, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) ou la température de relaxation mécanique  $T_\alpha$  toujours présente pour les polymères. Cette transition correspond au passage d'un état caoutchouteux à un état de solide vitreux ou verre, qui se passe quand le temps nécessaire pour que les atomes se réarrangent dans la configuration avec une énergie la plus basse est trop long par rapport à la vitesse de refroidissement.

Donc il s'agit aussi une transition d'un état d'équilibre (état caoutchouteux) à un état hors équilibre (état vitreux). Il convient de noter que la vitesse de trempe conditionne la température à laquelle se fige le matériau et la transition vitreuse s'apparente à une transition du second ordre [1].

La température de transition vitreuse est souvent déterminée par la mesure des variations de volume, de chaleur spécifique, ou de module élastique. Les techniques largement utilisées sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse mécanique dynamique (DMA). À des températures inférieures à la  $T_g$ , le polymère présente souvent les transitions secondaires  $\beta$ ,  $\gamma$ , ou  $\delta$ , qui correspondent à l'apparition de mouvements locaux, comme le mouvement de groupe, de segment ou de greffon.

### 1.2.2.2 Viscoélasticité et Viscoplasticité

Pour une gamme de température précise, tous les polymères présentent un comportement mécanique viscoélastique. Comme son nom l'indique, ces matériaux répondent à des forces externes de manière intermédiaire entre le comportement d'un solide parfaitement élastique et un liquide visqueux [2]. Il existe de nombreux modèles pour décrire cette réponse viscoélastique des polymères qui combinent des ressorts de module  $E$  (comportement élastique) et des amortisseurs de viscosité  $\eta$  (comportement visqueux), comme le modèle de Kelvin-Voigt ou de Maxwell. De par ce comportement visqueux, la réponse d'un polymère à une sollicitation mécanique va dépendre du temps et de la température. Le principe d'équivalence temps-température permet de préciser le comportement viscoélastique complet

d'un matériau. Selon le principe d'équivalence temps-température, il est possible de construire une courbe maîtresse à une température de référence. L'avantage est de pouvoir prédire les comportements mécaniques d'un polymère dans les conditions inaccessibles expérimentalement. Le principe sera présenté dans le paragraphe suivant. Il faut noter qu'un processus visqueux implique une dissipation d'énergie par chaleur, qui est due au frottement intermoléculaire.

Ce comportement viscoélastique est typique de la réponse aux petites déformations. Pour des plus grandes déformations, lorsque la contrainte externe dépasse la limite élastique ou le seuil d'élasticité ( $\sigma_y$ ) d'un matériau, la déformation devient irréversible et le matériau entre alors dans le régime viscoplastique. Le seuil d'élasticité d'un polymère dépend de la vitesse de déformation et de la température. Lorsque la déformation irréversible est atteinte, on parle plus de viscoplasticité que de plasticité.

### 1.2.2.3 Principe d'équivalence temps-température

En principe, un essai de traction (de compression ou de cisaillement) peut permettre d'accéder à l'évolution du module d'élasticité pour toutes valeurs du temps et de la température. Pourtant, dans la pratique, l'expérience est difficile à faire sur une "fenêtre" de temps de plus de 4 décades de vitesse. Expérimentalement, on constate que la réponse mécanique d'un matériau viscoélastique à basse température pour des temps de sollicitation longs est équivalente à celui du même matériau à température élevée, mais pour des temps plus courts [3, 4]. À partir de ces observations, une technique de décalage des courbes de modules en fonction du temps obtenues à différentes températures a été développée qui permet de construire une courbe maîtresse.

Cette procédure empirique conduit à une hypothèse générale dite la correspondance temps-température, qui peut être rationalisée par l'examen des mouvements moléculaires fondamentaux dans les polymères. Le décalage est obtenu par une relation analytique du type:

$$E(t, T_1) = E(t/\alpha_T, T_2) \quad (1.1)$$

où  $t$  et  $T$  représentent respectivement un temps et une température donnés,  $\alpha_T$  est le facteur de translation. En d'autres termes, cette relation indique que le

module  $E(T_1, t)$  que l'on devrait mesurer à la température  $T_2$ , au temps  $t$ , est égal au module  $E(t/\alpha_T, T_2)$  que l'on mesure à la température  $T_2$ , mais au temps  $t/\alpha_T$ .

La loi d'Arrhenius concerne la théorie du saut d'une particule entre une barrière de potentiel d'énergie d'activation  $E_a$ . Elle s'exprime par la relation[5]:

$$\log \alpha_T = \frac{-E_a}{RT} \quad (1.2)$$

où  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits.

Lorsque une température de référence  $T_r$  est choisie, la loi WLF <sup>1</sup> [6] permet de déterminer la variation de  $\alpha_T$  en fonction de l'écart de température  $T - T_r$ . Williams, Landel et Ferry ont proposé de choisir la température de transition vitreuse  $T_g$  comme référence, parce que le comportement viscoélastique est estimé très similaire à la température de transition vitreuse pour tous les polymères. L'équation WLF qui traduit cette relation s'exprime par:

$$\log \alpha_T = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}. \quad (1.3)$$

À noter que le développement utilisé ici est le module de Young, mais il pourrait être fait avec le module de cisaillement  $G$ , ou tout autre paramètre thermodynamique. Klein [4] a montré que le principe d'équivalence temps-température est également applicable aux propriétés mécaniques de frottement sur polymères.

### 1.3 Acquis sur le frottement

Le frottement, défini comme la résistance au mouvement relatif qui existe entre deux corps solides en contact[7, 8], est un phénomène dissipatif typique des surfaces en mouvement relatif. Les premières études systématiques enregistrées sur le frottement ont été faites par Leonardo da Vinci (1452-1519). Après, ses observations ont été confirmées par G. Amontons (1663-1706) et C.A. Coulomb (1736-1806) sur le glissement entre deux surfaces planes. Basé sur les méthodes empiriques, de nombreuses lois classiques ont été proposées. À la fin du 19e siècle, O. Reynolds a révélé le mécanisme de lubrification liquide sur la base de la

<sup>1</sup>Loi établie par Malcolm L. Williams, Robert F. Landel et John D. Ferry, publiée en 1955

dynamique des fluides visqueux, et a établi les équations fondamentales pour caractériser les propriétés mécaniques du film lubrifiant, créant ainsi un modèle de recherche basé sur la mécanique des milieux continus. Après les années 1920, pour répondre les besoins de développement de l'industrie, le domaine de la recherche de frottement a élargi davantage. W.B. Hardy a proposé la théorie de la lubrification limite basée sur les propriétés physiques chimiques des molécules polaires dans le lubrifiant visqueux. G.A. Tomlinson a expliqué le mécanisme de transfert d'énergie et l'origine de frottement par la dynamique de mouvement des molécules dans le processus de glissement des solides. Ensuite, dans les années 1950, F.P Bowdon et D. Tabor ont établi un modèle de frottement et d'usure sur la base de l'adhésion et l'effet de labour. Avec le développement des nanosciences, les études de frottement à l'échelle microscopique et nanoscopique ont développé de nouveaux centres d'intérêt.

### 1.3.1 Frottement aux différentes échelles

Les mécanismes identifiés comme pilotant le frottement dépendent de l'échelle d'analyse [9–12]. Les mesures de frottement aux diverses échelles apportent donc des informations complémentaires liées à la dimension caractéristique de l'analyse et aux conditions thermomécaniques de la mesure: le choix de la taille de la sonde et des efforts appliqués pour contrôler la taille et la pression de contact sont des paramètres importantes.

Figure 1.2 montre les trois différentes échelles de frottement résumées par Lafaye et al.. Les travaux réalisés lors de cette thèse reprennent la même division d'échelles: macro-échelle, micro-/mésos-échelle, et nano-échelle. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la compréhension des mécanismes de frottement des polymères aux échelles micro/mésoscopique et nanométrique.

#### 1.3.1.1 Macro-échelle

Le frottement entre deux surfaces macroscopiques est une intégration des forces tangentielles générées sur tous les contacts entre les aspérités antagonistes. À cette échelle, le frottement macroscopique est une valeur moyenne qui prend en compte la distribution des hauteurs, la géométrie des aspérités et le comportement

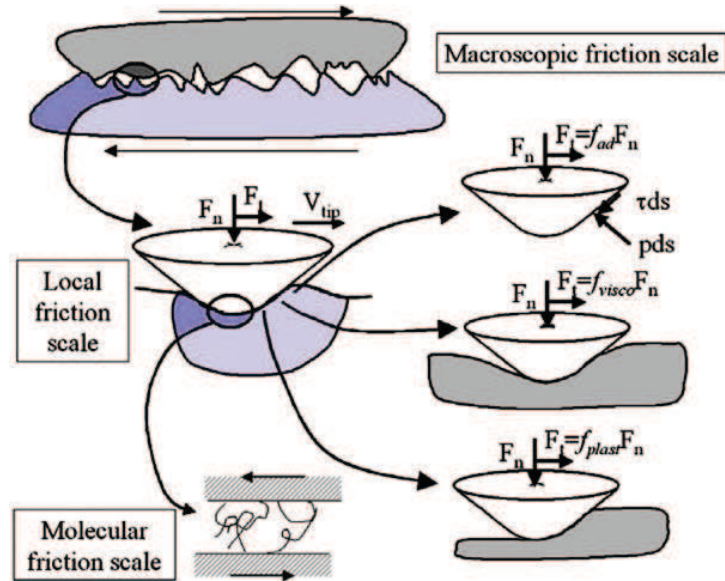


FIGURE 1.2: Les trois échelles de frottement : macroscopique, apparente, moléculaire [13].

mécanique local de chaque matériau en contact. Le coefficient de frottement se présente par:

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \quad (1.4)$$

où  $F_t$  est la force tangentielle et  $F_n$  la charge ou la force normale appliquée à la surface.

Selon les lois d'Amont, la force de frottement  $F_t$  est proportionnelle à la force normale appliquée  $F_n$ . Le coefficient de frottement  $\mu$  est indépendant de l'aire apparente de contact. Deux autres lois ont été ajoutées par Coulomb: le coefficient de frottement statique est supérieur au coefficient de frottement dynamique, la force de frottement ne dépend pas de la vitesse de glissement.

Nous savons maintenant que l'équation 1.4 n'est pas valable pour les grandes charges et/ou les grandes vitesses de glissement [14, 15], ni pour les contacts adhésifs ou pour les surfaces atomiquement lisses qui présentent aussi "une adhérence". Néanmoins et de manière étonnante, cette loi permet de décrire correctement la majorité des cas de frottement impliquant des contacts secs ou lubrifiés, à la fois ductile ou fragile, rugueux ou lisses (tant qu'ils ne sont pas assez adhésifs). Pendant près de 300 ans, jusqu'au développement récent des simulations informatiques et des expériences à des échelles plus fines, cette équation assez générale a défié les explications.

### 1.3.1.2 Micro-/Mésos-échelle

Si on change d'échelle et regarde le contact d'une aspérité élémentaire, l'aire de contact locale entre les deux solides est lisse et continue. À cette échelle, les notions de pression et de déformation de contact doivent être prises en compte. Une idée simple et communément admise propose deux composantes principales de friction sans interaction entre elles, à savoir, l'adhésion et la déformation. Cette idée est basée sur le modèle de deux corps sans interactions[16]. Bien que l'indépendance de ces composantes est plutôt une convention, le modèle est en général une bonne approximation qui rend le problème abordable [8, 17, 18]. La force de frottement est donc la somme de deux termes:

$$F_t = F_{ad} + F_{def}. \quad (1.5)$$

Et le coefficient de frottement peut être décomposé en une part d'adhésion et une part de déformation [19]:

$$\mu = \mu_{ad} + \mu_{def}. \quad (1.6)$$

Selon Briscoe [18, 20, 21], la dissipation d'énergie est principalement localisée dans deux zones. Une zone à l'interface, où une couche mince de l'épaisseur de 10 à 100 nm, est soumise à des conditions extrêmes de cisaillement, de déformation et de glissement adhésif ; une autre zone, soumise à un taux de déformation plus faible, et assimilée à une forme sphérique de taille comparable à la largeur de contact.

La difficulté de l'approche réside dans la bonne estimation de la part de frottement de déformation, qui nécessite en général de poser des hypothèses sur la forme de l'aire de contact.

### 1.3.1.3 Nano-échelle

À l'échelle précédente, l'analyse des composantes adhésive et de déformation décompose la résultante qu'est la force de frottement mesurée. Même si cette approche permet d'expliquer un nombre de phénomènes tribologiques, les relations entre les composantes du modèle et les propriétés physiques et chimiques de surfaces ne sont pas claires. Des modèles, à nano-échelle, basés sur la dissipation

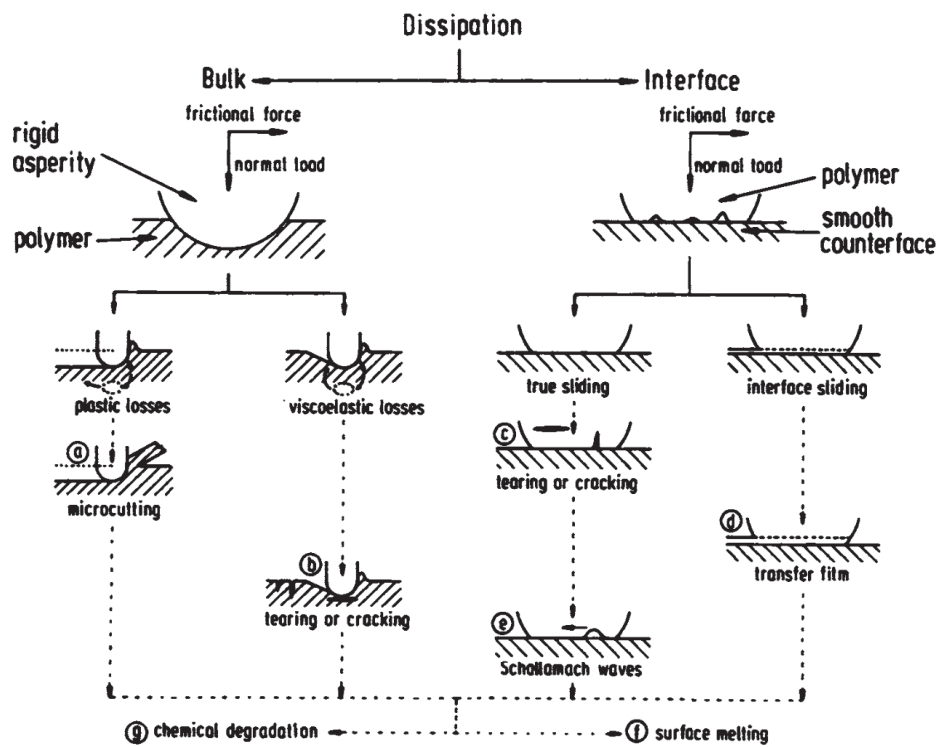


FIGURE 1.3: La dissipation d'énergie dans deux zones [20].

d'énergie ont été développés pour améliorer la compréhension des mécanismes de frottement.

Israelachvili et al. [22] (cf. figure 1.4) ont établi un modèle décrivant la relation entre le frottement et l'énergie de surface. Sur une surface lisse atomique, le travail de la force de frottement est corrélé à la dissipation d'énergie d'adhésion se produisant lors d'un cycle de charge/décharge. Le frottement n'est donc pas directement corrélé à la force de couplage adhésif.

### 1.3.2 Mécanisme de frottement aux échelles micro et mésoscopiques

La mesure de frottement dans la gamme de milli-Newton ( $10^{-3}\text{N} - 1\text{N}$ ) prend de l'importance dans la recherche de tribologie car elle comble l'écart entre les essais classiques macroscopiques et les expériences à l'échelle nanométrique de haute pression de contact (AFM) ou à faible pression de contact (Appareil à force de surface, SFA).



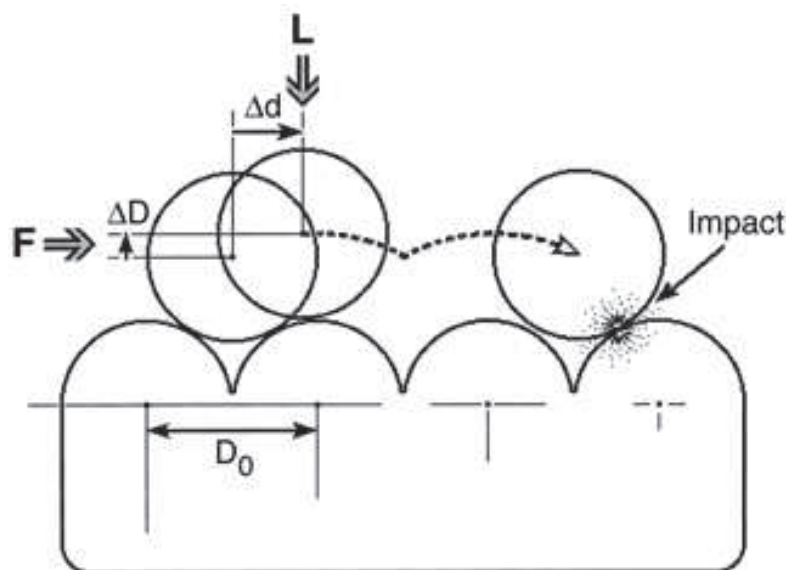


FIGURE 1.4: Schématisation le glissement d'une molécule sphérique sur un réseau d'atome [22].

Il existe néanmoins une grande similitude entre les comportements de frottement de différents matériaux à ces échelles. Les frottements dépendent des forces capillaires, de la topographie de surface, et de la composition de phase des matériaux accouplés. Les expériences de micro-tribologie offrent non seulement la précision et la sensibilité nécessaires pour pouvoir analyser les phénomènes et leurs dépendances de l'échelle microscopique à la frontière de l'échelle nanométrique dans une configuration de monocontact, mais également des informations fiables de configuration de contact avec aspérités multiples.

### 1.3.2.1 Frottement dans la zone cohésive

Dans cette partie, on s'intéresse à la contribution du frottement due à la déformation dans le contact. Selon le modèle de Briscoe [18], les déformations en volume dans la zone cohésive ne contrôlent pas l'adhésion, mais la mécanique du contact: pression, taille caractéristique et dissymétrie du contact. Ainsi, le travail et la dissipation d'énergie sont liés à la géométrie du contact et aux comportements volumiques du matériau déformé, et pour les polymères, le travail fourni est consommé pour la déformation viscoélastique et plastique.

Beaucoup de travaux ont été faits sur l'estimation de frottement généré dans la zone cohésive. Dans ces travaux, les surfaces sont généralement lubrifiées dans le

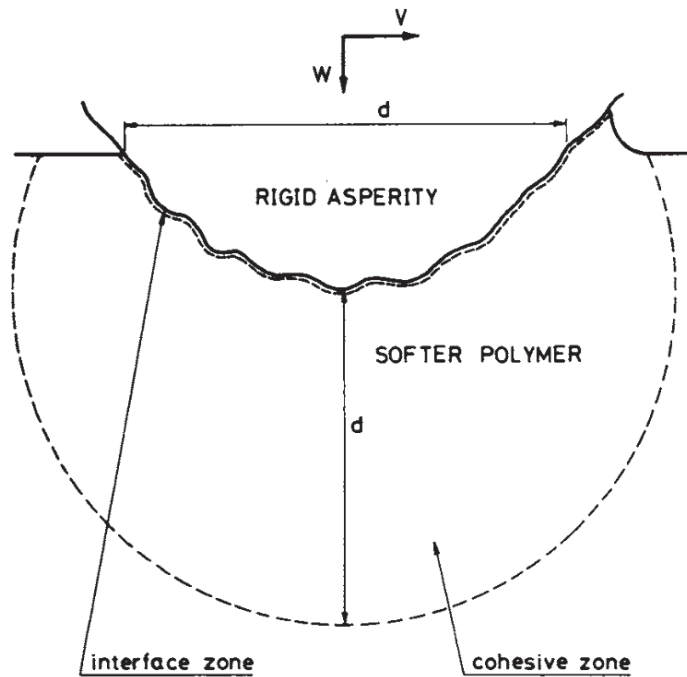


FIGURE 1.5: Modèle deux zones [20].

but de minimiser l'effet d'adhésion du frottement et ainsi de mettre en valeur la part de déformation géométrique.

**La contribution viscoélastique** Lors d'un glissement sur une surface de polymère (sans déformation irréversible), Bulgin [23] et Moore [19] ont mis en évidence qu'il y a successivement des phases d'adhésion entre les deux solides puis apparition d'une relaxation après un certain déplacement. Le modèle de Voigt, composé d'un ressort et d'un amortisseur en parallèle, permet d'établir une relation entre le frottement et le facteur de perte  $\tan(\theta)$  du comportement mécanique volumique:

$$\mu_{visco} = \frac{K}{H} \tan \theta \quad (1.7)$$

où  $K$  est une constante et  $H$  la dureté.

Bueche et Flom [24] ont constaté une même corrélation lors de glissements d'une bille d'acier sur des surfaces solides de polymères (polyméthylméthacrylate (PMMA) et polyéthylène (PE)). La même corrélation a été également observée par d'autres auteurs lors d'essais de roulement sur du polytétrafluoroéthylène (PTFE) [25, 26].

**La contribution plastique** Lorsqu'une aspérité plus dure pénètre dans une surface moins rigide, l'écoulement de la matière autour de la pointe contribue à la force de frottement d'obstacle. À partir de modèles géométriques simples, le coefficient de frottement dû à cette déformation plastique pour différentes géométries des aspérités peut être estimé.

Ainsi, pour un contact entre une aspérité conique de demi-angle  $\theta$  et la surface d'un matériau rigide parfaitement plastique, contact parfaitement dissymétrique ne se faisant que sur la partie frontale, le coefficient de frottement a été estimé par Bowden et Tabor [16]:

$$\mu_{plast} = \frac{2}{\pi} \cot \theta \quad (1.8)$$

Par analogie, si l'on considère une aspérité hémisphérique de rayon  $R$ , le coefficient de frottement dû à la déformation plastique s'exprime par [27]:

$$\mu_{plast} = \frac{4a}{3\pi R} \quad (1.9)$$

où  $a$  est le rayon de contact. Cependant cette expression est utilisable pour les petites déformations ( $a/R \ll 1$ ) et si le contact peut être plastique dans le cas d'un contact sur un matériau métallique, un contact sur une surface de polymère ne l'est pas.

Si la largeur de labourage est plus large que le rayon de l'aspérité hémisphérique, le développement au premier ordre n'est plus utilisable et le  $\mu_{plast}$  est alors estimé par la relation 1.10 [28], toujours dans le cas d'un contact parfaitement dissymétrique:

$$\mu_{plast} = \frac{2}{\pi} \left\{ \left( \frac{R}{a} \right)^2 \arcsin \frac{a}{R} - \left[ \left( \frac{R}{a} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \right\} \quad (1.10)$$

Avec cette expression (1.10), quand le ratio  $\frac{a}{R}$  augmente, le  $\mu_{plast}$  accroît fortement, traduisant l'influence sur le frottement d'un profil de pointe non homothétique.

Dans le cas de la rayure plastique d'une aspérité rigide sur la surface d'un polymère, l'aire de contact est en fait influencée par la décharge élastique et est la somme de non seulement d'une partie frontale, mais aussi d'une aire dorsale due à cette

décharge. Pour les polymères, Gauthier, Lafaye et Schirrer [29] ont modélisé ce relâchement élastique qui recouvre une partie du contact dorsal et montré que si la taille d'un contact évolue avec la vitesse et la température, la forme du contact reste la même. Ainsi, à partir du coefficient de frottement apparent  $\mu_{app} = \frac{F_t}{F_n}$  et à partir d'un modèle de ligne d'écoulement de matière, il est possible d'estimer la part de frottement d'obstacle et d'estimer un frottement local.

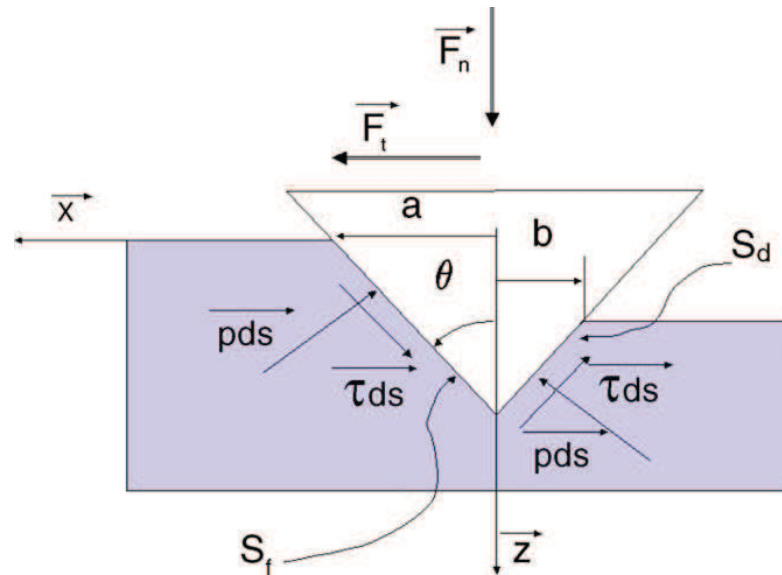


FIGURE 1.6: Schématisation des contraintes sur la pointe: scission locale et pression locale [30].

### 1.3.2.2 Frottement dans la zone interfaciale

Dans l'approche de Briscoe (figure 1.5), les contraintes sont transmises par les forces de surface ou la force adhésive dans la zone interfaciale [31]. Ces forces n'affectent pas la forme du contact car elles sont "faibles" et que dans le cas de la rayure d'un polymère vitreux les propriétés mécaniques sont élevées. La composante adhésive de la force de frottement peut être exprimée par une relation simple [18, 32] :

$$F_{ad} = A\tau \quad (1.11)$$

où  $A$  est la surface réelle de contact et  $\tau$  la contrainte de cisaillement ou le travail de cisaillement spécifique. Si la région de contact est cisailée continûment, la contrainte de cisaillement  $\tau$  est souvent considérée comme une mesure de la "viscosité interfaciale".

Le coefficient de frottement adhésif est défini par :

$$\mu_{ad} = \frac{\tau}{p_{moy}} \quad (1.12)$$

où  $p_{moy}$  est la pression moyenne de contact en glissement. Il faut bien noter ici, que la  $p_{moy}$  n'est pas la pression d'écoulement plastique du matériau mais la pression moyenne de contact, même si pour un contact plastique ces valeurs sont proches.

Des études sur la rhéologie de  $\tau$  et l'épaisseur du film pour des revêtements organiques ont montré que le travail de cisaillement est quasiment dispersé dans une zone interfaciale d'environ 100 nm [18] et que l'essentiel de ce travail est distribué sous forme de chaleur. Ceci est assimilable à la description d'une lubrification limite où des couches minces sont cisailées entre des substrats rigides. Cet aspect de thermique du contact est un paramètre très important, car les propriétés mécaniques et rhéologiques des polymère présentent des seuils et transitions en température. Des travaux ont été réalisés pour rechercher la rugosité minimale qui conduit à une modification de la contrainte de cisaillement interfacial et cette rugosité semble être de quelques nanomètres [33].

Sur une courbe de Stribeck, le régime de lubrification limite est celui où l'épaisseur de film est de l'ordre grandeur de la rugosité des surfaces en contact. Avec une vitesse de glissement lente et une charge appliquée élevée, les deux surfaces sont séparées seulement par une couche très mince (<10 nm). Dans cette configuration, le fonctionnement de la lubrification est plutôt régi par les propriétés moléculaires de ce film que les propriétés volumiques du lubrifiant telles que la viscosité [34].

Généralement, lors d'un contact avec une surface de polymères, la zone interfaciale joue un rôle de lubrifiant limite. Le confinement des films moléculaires ordonnés à l'interface solide-solide est un des moyens pour réduire la dissipation d'énergie et le frottement à l'échelle nanométrique. Ces films sont souvent obtenus par les processus comme: (1) la technique de film de Langmuir-Blodgett (LB), (2) la monocouche auto-assemblée (SAM), (3) l'épithaxie par jet moléculaire, (4) la fusion de vésicule pour le film de bicouche, (5) la création de film ordonné induit par cisaillement, (6) déposition moléculaire [35]. Comme les couches de Langmuir-Blodgett sont utilisées comme un modèle de la zone interfaciale dans cette étude,

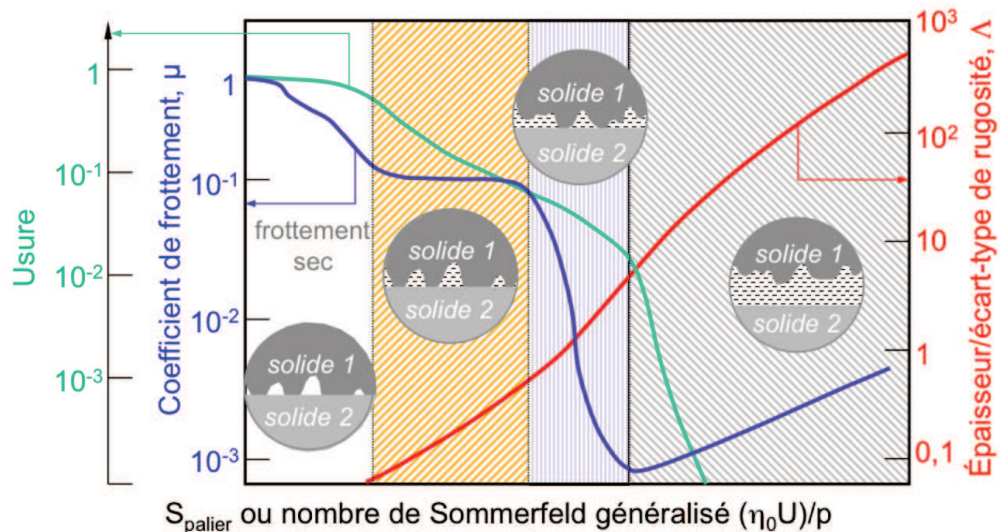


FIGURE 1.7: La courbe de Stribeck [34]

les discussions ci-après sont concentrées sur les films LB mais avec certains résultats importants sur les autres films.

Beaucoup de travaux sont effectués pour mieux comprendre les mécanismes du frottement dans la zone interfaciale et de la lubrification limite. Le rapide développement des techniques d'analyse a permis de sonder les propriétés de films moléculaires. Les techniques de microscopie à sonde de balayage tels que le Microscope à Force Atomique (AFM) [9, 36–38] et la Microscope à Force de friction (FFM) [9, 39, 40], etc. sont largement utilisées pour étudier le frottement et l'usure dans une zone nanométrique contrôlée. L'AFM exploite les forces existantes entre les atomes et les molécules, grâce aux déviations d'un ressort lié avec une pointe très pointue et une photodiode sensible à la déviation des faisceaux de laser. Ces déviations sont converties en une image de topographie de la surface. L'AFM peut également fournir des informations sur l'épaisseur du film, propriétés élastiques des couches minces, etc. La FFM est une technique basée sur l'AFM et est un outil puissant pour l'analyse quantitative de la chimie à l'échelle du nanomètre [9, 41]. La FFM peut mesurer à la fois la force verticale (normale) ainsi que la force latérale (frottement) en mode de contact. Parallèlement, un appareil similaire normé Microscope à Force Latérale (LFM) basé sur l'AFM a été utilisé pour caractériser le frottement moléculaire [42, 43]. Feldman et al. ont réalisé des expériences avec un LFM et un macrotribomètre afin de corréliser les études aux échelles nano- et macroscopique sur des surfaces métalliques [44, 45]. Cette technique a été aussi appliquée à l'étude de friction sur les surfaces polymères comme les films LB.

Gourdon et al. ont montré certaines anisotropies dans l'organisation moléculaire lors du frottement. Les avantages de ces techniques à sonde sont nombreux: elles sont capables de fournir une résolution d'imagerie extrêmement élevée (niveau atomique dans certains cas favorables) sans exigence du traitement de surface de l'échantillon; leurs mesures peuvent être exécutées sous vide, dans l'air ou dans l'environnement liquide, avec la possibilité de mesurer quantitativement la forme de l'échantillon, la rugosité, le frottement, l'adhésion, l'usure, etc. L'appareil à force de surface (SFA) [46–48] est également un instrument qui peut mesurer les forces qui se produisent entre deux surfaces avec courbure. Il est plus adapté à la mesure des interactions surface-surface et est capable de mesurer plus précisément des forces de plus longues portées que l'AFM / FFM [49, 50]. Un avantage majeur de cette technique est que l'aire réelle de contact est entièrement connue grâce à la configuration de franges d'interférence. La zone de contact habituelle est dans la gamme de micromètre carré et l'épaisseur des couches étudiées de l'ordre de quelques ångströms à quelques nanomètres.

Afin de mieux caractériser les mécanismes rhéologique pendant le cisaillement, de nombreux instruments ont été développés, couplant les détecteurs de force avec l'observation in situ, comme la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) [51], la spectroscopie de Raman [52], l'imagerie optique, etc. Ces couplages expérimentaux permettent de quantifier l'orientation moléculaire et la relaxation dans le champ de cisaillement [53, 54], ou de détecter en temps réel la réorientation moléculaire pour les liquides confinés [55]. L'équipe de Sfarghiu et al. a développé un tribomètre à l'échelle macrométrique avec des sondes de fluorescence sur des bicouches de phospholipides soumises à des pressions relativement faibles (environ 0,3 MPa) [56]. Leurs mesures dans une cellule liquide indiquent une augmentation de la contrainte de cisaillement en fonction de la dégradation de ces couches.

Deux paramètres majeurs pilotent la réponse rhéologique des polymères dans la zone interfaciale: le premier est la pression moyenne de contact idéalement estimée à partir de l'observation de l'aire de contact; le second est le taux de cisaillement qui dépend de la vitesse d'entraînement et de l'épaisseur de la couche cisailée. Les chapitres suivants présentent les effets de la pression et la vitesse, ainsi que les autres paramètres environnementaux et de contact qui influencent la rhéologie et le frottement dans la zone interfaciale.

**Influence de la pression** Depuis longtemps, Bowden et Lenben [57] ont observé que la force de frottement augmente avec le chargement extérieur appliqué sur un film LB. Dans les expériences sur différentes couches d'acide gras rapportées par Briscoe et al. [31], une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement et la pression moyenne de contact a été trouvée dans la gamme de pression étudiée (40 MPa - 600 MPa). Selon eux, la monocouche revêtue est très robuste même à haute pression. Les résultats sont interprétés par la relation :

$$\tau = \tau_0 + \alpha P \quad (1.13)$$

où  $\tau_0$  et  $\alpha$  sont constantes pour chaque type de couche. Cette relation linéaire rappelle la dépendance du comportement de cisaillement en volume avec la pression hydrostatique, observée par Bridgman et al. [58]. En même temps, ils ont observé une même relation linéaire pour des multicouches d'acide gras obtenues par la méthode LB, sauf que les multicouches présentent des contraintes de cisaillement 20% plus faible.

Meyer et al. [39] ont rapporté une indépendance de la force de frottement avec la charge appliquée lorsque la charge est inférieure à certains seuils, par des mesures réalisées par la FFM sur un film de cadmium arachidate obtenu par la méthode LB. Ils ont noté que dans la gamme de force normale de 1 à 10 nN (pression moyenne de  $\sim 0.2$  MPa à 2 MPa), la force de frottement ne varie guère. Meyer et al. ont indiqué que le cisaillement de ce film est un processus thermique et ont expliqué cette indépendance par la loi d'Eyring, où la force de frottement est décrite par une fonction :

$$F_L = F_0 + \alpha F_n \quad (1.14)$$

Ici  $F_L$  est la force tangentielle,  $F_0$  est une constante,  $F_n$  est la force normale appliquée et  $\alpha$  est un coefficient de proportionnalité, qui est lié avec le volume d'activation dans le modèle d'Eyring. D'un point de vue phénoménologique, cette relation 1.15 est similaire à celle de Briscoe (5.7), mais n'intègre pas l'information apportée par l'estimation de l'aire de contact.

Hohno et al. [59] ont montré que si l'épaisseur des films LB est supérieure à une monocouche, le coefficient de frottement est essentiellement indépendant de



la charge dans la gamme de leurs études, ce qui est en accord avec la seconde loi d'Amonton.

**Influence de la vitesse** La loi de coulomb a été jugée peu appropriée depuis presque 50 ans pour de nombreux résultats obtenus à l'échelle micro- ou nanométrique [19, 32, 60–62]. Diverses études à ces échelles indiquent une forte dépendance de la force de frottement avec la vitesse de glissement [31, 63–71].

Briscoe et al. [31] ont constaté pour les monocouches d'acide stéarique étudiées, que la contrainte de cisaillement augmente linéairement en fonction du logarithme de la vitesse. Cette dépendance s'exprime par la relation :

$$\tau = \tau_0'' + \theta \ln V \quad (1.15)$$

Riedo et al. [72] ont étudié la cinétique de la condensation capillaire dans une étude de friction de glissement à l'échelle nanométrique. Une dépendance logarithmique de la force de frottement sur la vitesse d'entraînement a été trouvée, mais en fonction de l'hydrophilie de la surface : ils ont constaté que, pour les surfaces avec une rugosité nanométrique et partiellement hydrophiles, le frottement diminue logarithmiquement en fonction de la vitesse alors pour les surfaces partiellement hydrophobes, le frottement augmente avec la vitesse. La dépendance à la vitesse a été expliquée à l'aide d'un modèle basé sur la cinétique de la condensation capillaire.

Un tribomètre moléculaire basé sur le SFA a été développé et utilisé par Mazuyer et al. [73–75] pour étudier les couches de polymère adsorbées et confinées. Les auteurs ont constaté une dépendance de la force de frottement avec la vitesse de glissement des couches d'amines qui possèdent un comportement liquide semblable; pour l'interface de phosphite qui se comporte plutôt comme un solide, la dépendance de la friction avec la vitesse est plus faible. Cependant, pour les deux types d'interfaces, une augmentation de la vitesse de glissement conduit un incrément immédiat et transitoire de la force de frottement. Cet effet est expliqué par un modèle basé sur la cinétique de la formation et la rupture des liaisons adhésives entre les deux surfaces en cisaillement.

Richetti et al. [76–78] ont étudié les comportements tribologiques des tensioactifs immergés dans des solutions aqueuses en utilisant le SFA. Il ont trouvé que la

contrainte de cisaillement présente un régime particulier de "stick-slip" inversé lorsque la vitesse d'entraînement dépasse certains seuils. Ce phénomène a été expliqué par la cinétique de formation et de rupture des liaisons adhésives.

L'effet de vitesse sur la friction est aussi étudié à l'aide de l'AFM pour des films LB, SAM à des vitesses de glissement faibles et modérées (inférieur à  $250 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Liu et al. [43] ont observé une variation de la force de frottement avec la vitesse (dans une gamme comprise entre  $0,01$  et  $20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) pour des films SAM formés à partir de surfactants de double chaîne d'ammonium quaternaire sur la surface de mica. Pour certains de ces échantillons, le coefficient de frottement augmente avec la vitesse, puis atteint un plateau. Un comportement différent a été observé pour les autres échantillons: la force de frottement atteint une valeur maximale à une vitesse de glissement critique. Ce frottement dépendant de la vitesse a été corrélé à la structure chimique et la température de fusion des chaînes des monocouches. Ces résultats ont été vérifiés par des études de simulation de dynamique moléculaire [79]. Tambe et al. [71] ont couvert 4 décades de vitesse jusqu'à  $10 \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  sur une longueur de  $2$  à  $25 \mu\text{m}$  avec un AFM modifiée. Cette étude montre que, pour une monocouche SAM, la force de frottement est linéairement dépendante de la vitesse au-dessous de  $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et constante au-dessus. Pour une faible vitesse, une réorientation des molécules a été observée, mais il n'était pas possible de montrer le taux de cisaillement.

Van der Vegte et al. [80] ont observé le même phénomène dans leur étude des films SAM de sulfures de dialkyle, en utilisant un AFM modifié (Topometrix Explorer (TMX1010)). Ils ont constaté que la force de frottement augmente avec la croissance de la vitesse pour les basses vitesses, puis que le frottement atteint un maximum, pour ensuite tendre à diminuer. Ils ont aussi noté que les maxima des forces de frottement sont atteints pour une vitesse critique plus faible lorsque la charge est plus importante, et que la vitesse critique doit être plus élevée pour atteindre le maxima de frottement si les chaînes des molécules sont plus longues.

**Influence de l'humidité relative** La nature a produit des systèmes de lubrification à base d'eau qui surclassent de loin les meilleurs dispositifs artificiels [81]. Dans le régime de la lubrification limite, Briscoe et al [82] ont trouvé que l'eau était un lubrifiant supérieur à l'air ou l'huile, et démontré le rôle des groupes de tête de tensioactifs hydratés. Ces études soulignent l'importance de couches hydratées comme un élément de base de lubrification limite [83, 84]. En conséquence, la

question du rôle de l'humidité relative pour les processus de lubrification dans les conditions ambiantes mérite d'être posée.

L'effet de l'humidité sur les propriétés tribologiques de monocouche SAM octadecyltriéthoxysilane (OTE) a été étudié par Tian et al [85]. Les auteurs ont trouvé que lorsque l'humidité augmente (de 6% à 80%), la force de frottement diminue lors d'un contact entre deux surfaces de mica nu, ce qui est bien conforme aux résultats des autres auteurs [86, 87]. Cependant, lorsque les surfaces de mica sont revêtues cette couche hydrophobe (OTE), la force de frottement augmente en fonction du taux d'humidité relative à la température ambiante et à une faible charge. En dépit de leur caractère hydrophobe, l'eau peut pénétrer dans les films OTE et modifier l'ordre des chaînes moléculaires, et même détacher les molécules OTE du substrat. L'apparition d'endommagement des films OTE se manifeste par un point de croisement sur les courbes de force de frottement. Beaglehole et al. [88] ont réalisé des expériences pour estimer la quantité d'eau adsorbée sur la surface de mica en utilisant un ellipsométrie spécifique. Ils ont constaté qu'une couche d'eau de l'épaisseur de 2 nm a condensé sur la surface à une humidité relative proche de 100%. Seki et al. [89] ont observé aussi que la formation d'une couche d'eau sur la surface de mica joue un rôle critique sur le comportement dynamique de la monocouche 6Az10-PVA.

**Influence du nombre de couches** Pour un environnement et un substrat donné, il existe un seuil du nombre de couches de film LB, au-dessus duquel l'efficacité de la lubrification n'évolue plus [32]. En dessous de ce seuil, la performance de lubrification d'un film LB augmente avec le nombre de couches. Les études de frottement des films LB acides-tricosénoïque sur une surface de chrome par AFM et FFM ont montré que le coefficient de frottement d'un film LB à cinq couches est approximativement identique à celui d'un film à trois couches, mais par rapport à une monocouche, il est constaté qu'il y a une forte diminution [90]. Les auteurs ont noté que les deux dernières bicouches ont été rayées avec une pointe d'AFM. Cela signifie que l'interaction entre les queues hydrophobes était plus faibles que l'interaction entre les têtes hydrophiles, et que l'interaction entre la première monocouche et le substrat est bien plus forte. Les expériences effectuées par Fan et al. sur les multicouches LB d'un polymère fluoré (poly(N-1 H, 1 H-pentadecafluorooctylacrylamide)) déposées sur un disque dur ont confirmé qu'une tri-couche LB de ce polymère, qui est stable et uniforme, permet une durabilité

suffisante pour ce système dans le cas d'une utilisation normale [91]. Fan et al. ont suggéré que, pour augmenter la durabilité des films LB, un bon moyen est d'avoir un film LB avec une interaction plus forte avec la surface de disque. De l'autre côté, Israelachvili et al. [92] ont mesuré la contrainte de cisaillement d'un contact entre deux surfaces de mica, lisses à l'échelle atomique, lubrifiées par l'octaméthylsiloxane ou le cyclohexane. Ils ont observé une décroissance de la contrainte de cisaillement avec le nombre de couches. Lorsque ce dernier atteint 7–10 couches, la scission va diminuer à une valeur équivalente de celle lubrifiée par un liquide newtonien.

**Influence du substrat** Les propriétés physiques et chimiques du substrat déterminent la nature de l'adsorption et l'adhérence des films LB formés et cela peut influencer les propriétés tribologiques. Par exemple, l'adsorption de l'acide carboxylique sur le verre est meilleure que sur l'acier : dans les mêmes conditions de cisaillement, le coefficient de frottement sur le verre est environ la moitié de celle mesurée sur la surface d'acier [93]. Les thiolipides sont liés de façon covalente sur les surfaces d'or, mais absorbés physiquement sur le mica, et leurs propriétés tribologiques sont meilleure sur les surfaces d'or [94]. Novotny et al. [95] ont effectué des essais de frottement sur les couches LB de cadmium arachidate supportées sur une surface de silice, avec un montage expérimental associant un tribomètre et un microéllipsométrie. Ils ont constaté, pour des multicouches et dans la gamme de pression comprise entre 1 et 100 MPa, que les couches ont été enlevées plus facilement. Cependant, la première couche en contact avec le substrat semble robuste. Ils ont estimé qu'un transfert désordonné des molécules pouvait être réalisé de la surface revêtue vers la surface nue (cf. figure 1.8).

Récemment Minami et al. ont examiné l'influence du matériau de la bille sur les propriétés tribologiques dans les essais de glissement [96], en réalisant des essais de frottement de billes en acier, en verre et en saphir contre une surface plane de silicium revêtue d'une monocouche LB d'acide stéarique ( $C_{17}H_{35}COOH$ ). Une charge de 40 mN a été appliquée sur toutes les billes pendant le glissement à une fréquence alternative de 20 Hz et une amplitude 1.5 mm. L'influence de la matière de la bille sur la durée de vie des films monocouches est présentée sur la figure 1.9. La force de frottement avec la bille d'acier augmente quasiment dès le début de l'essai, dès 100 s (2000 cycles). La bille de saphir a une durée de vie de 2100 s tandis que la bille de verre a une excellente durée de vie de plus de 10000 s. Le

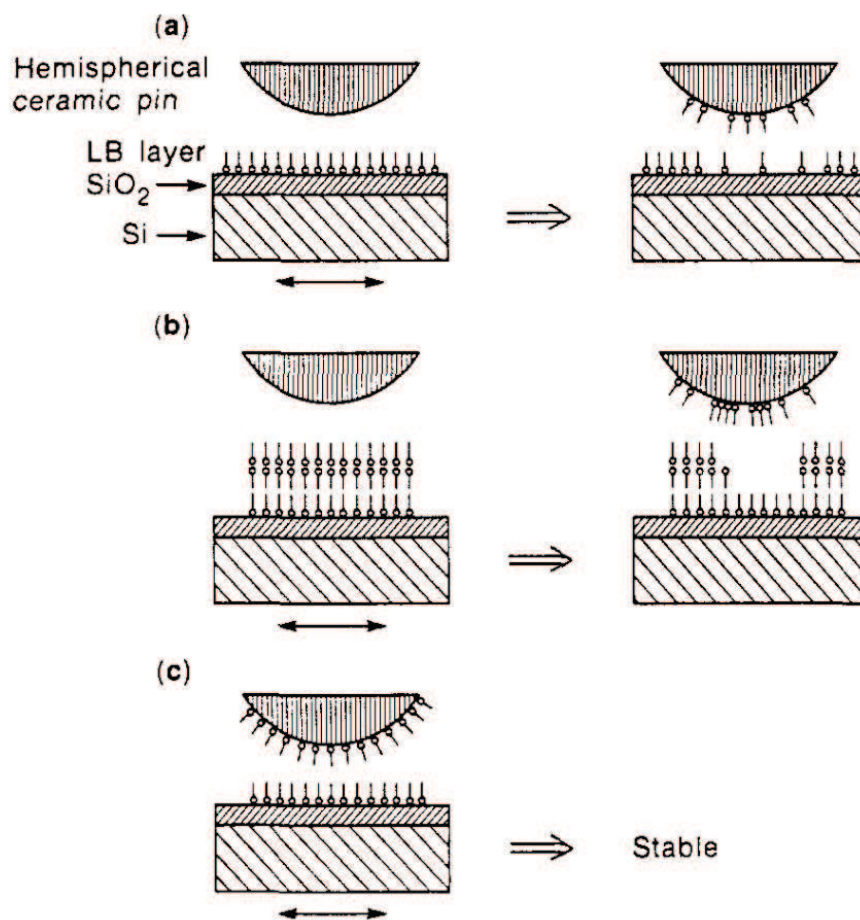


FIGURE 1.8: Schématisation des expériences tribologiques sur les couches LB de de cadmium arachidate[95]

coefficient de frottement avec la bille de verre est également le plus faible (environ 0,06) pendant toute la durée de test (figure 1.9). A partir de leurs observations, Minami et al. ont proposé un mécanisme de transfert pour expliquer de durabilité des films monocouches (figure 1.10). Sous l'action de la contrainte mécanique, des monocouches moléculaires sont retirées de la surface de silicium et transférée à la surface de la bille pour réduire le frottement et donner une meilleure durabilité au contact, mécanisme mis en jeu pour les billes de saphirs et de verre grâce à l'affinité de l'acide carboxylique et du matériau de la la bille.

**Résultats de simulations MD** Les simulations de dynamique moléculaire (MD) ont été utilisées pour modéliser le glissement d'une bicouche LB comme un modèle, afin d'étudier la friction entre deux monocouches LB avec chaînes alcanes [97]. Glosli et al. ont trouvé qu'il y a deux types de mécanismes de dissipation

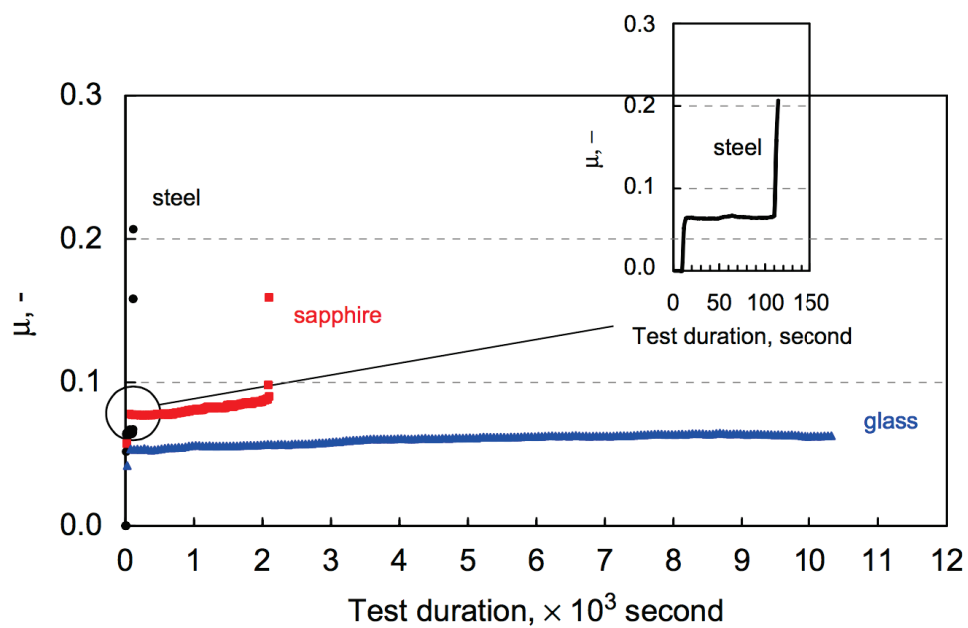


FIGURE 1.9: Effet de la matière de la bille sur la durabilité des monocouches LB [96]

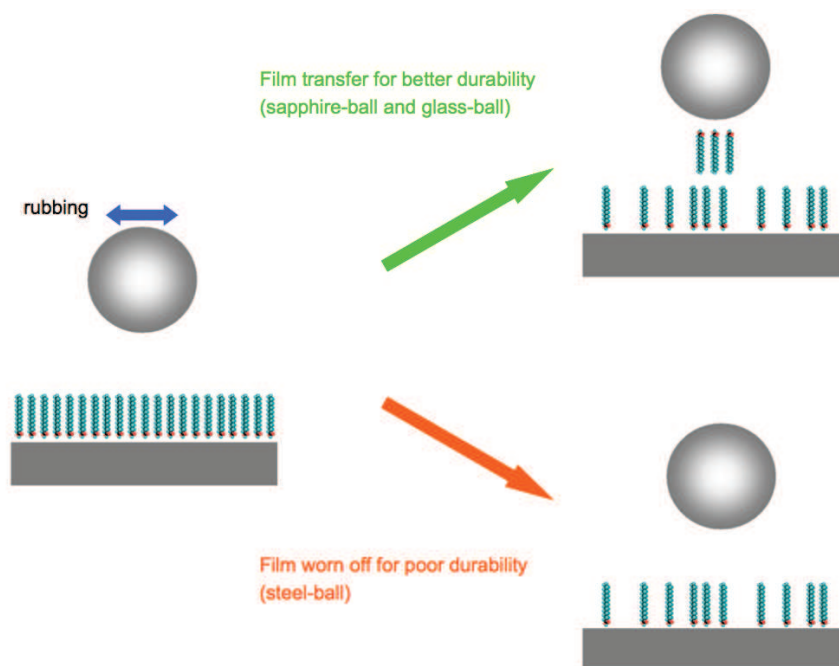


FIGURE 1.10: Mécanisme de la durabilité des couches LB [96]

d'énergie: le premier est un mécanisme continu, appelé mécanisme visqueux, analogue à la dissipation de l'énergie dans un liquide; l'autre est discontinu et est décrit par un modèle d'activation thermique simple dans lequel l'énergie potentielle de déformation élastique stockée est transformée en énergie thermique.

Les résultats de la simulation MD de frottement pour des monocouches LB sur la silice obtenus par Koike et Yoneya [98, 99] ont montré que le coefficient de frottement des couches d'acide perfluorocarboxylique est environ trois fois plus grand que celui des couches d'acide hydrocarboxylique, ce qui est confirmé par les résultats expérimentaux. De plus, ils ont proposé que la différence dans le coefficient de frottement soit principalement due aux différences dans les interactions de van der Waals et que le coefficient de frottement est plus ou moins proportionnel à la variation de l'énergie potentielle entre les conditions de cisaillement et d'équilibre. Contrairement au fait expérimental où les polymères perfluorés peuvent réduire considérablement le coefficient de frottement, les résultats expérimentaux et de simulations conduits sur les films fluorocarbonés ont montré un coefficient de frottement élevé. Il est suggéré que les mécanismes de friction pour les films de petites molécules et les films polymères sont très différents : pour les polymères, une interaction répulsive longue portée causée par le volume exclu jouerait un rôle plus important que les interactions intramoléculaires. Par conséquent, une augmentation de l'entropie configurationnelle contribue à la réduction du frottement.

## 1.4 Synthèse et Conclusion

L'enjeu de cette bibliographie était de réaliser une synthèse sur les mécanismes physiques contribuant au frottement lors d'un contact entre un objet rigide et une surface de polymère.

Cette dissipation a lieu dans deux zones distinctes :

- une dissipation volumique dans un volume dont la taille caractéristique est celle du rayon de contact. En fonction de la déformation imposée par la géométrie de l'objet, de la température environnementale et de la vitesse de glissement, les propriétés mécaniques de ce volume vont contrôler la pression de contact et le mode d'écoulement de la matière autour de l'objet.

- une dissipation dans une fine couche que l'on pourrait qualifier de "process zone". Ce volume de matière fortement confiné est soumis à des conditions thermomécaniques mal identifiées de cisaillement et de température locale.

Si la mécanique du contact permet maintenant de mieux comprendre les mécanismes de déformation et de dissipation volumique, de nombreuses questions restent au niveau de cette zone interfaciale, en particulier sur le taux de cisaillement directement relié à l'épaisseur de cette zone, que l'on ne connaît pas.

En parallèle, des avancées ont été réalisées sur les couches LB, avancées clairement pilotées par un enrichissement de la mesure physique lors des expériences. Ainsi, d'après les discussions ci-dessus, il est bien évident que les différentes techniques à la base de la microscopie à sonde de balayage sont bien employées pour fournir des informations sur l'épaisseur du film, la dégradation du film et sur l'usure, et la résistance de frottement de cisaillement. Néanmoins, dans l'ensemble de ces expériences, les informations sur le taux de cisaillement et en même temps sur la contrainte de cisaillement en fonction de la pression moyenne de contact sont rares. De ce point de vue, un enrichissement des mesures physiques par un couplage expérimental entre les techniques des deux communautés (mécaniciens-tribologues et physiciens des couches LB) semble potentiellement une approche prometteuse, et cela a été le point de départ de ce travail de thèse.

Dans les chapitres suivants, nous allons d'abord présenter les matériaux et les méthodes de caractérisations utilisés dans le chapitre 2. Nous présenterons ensuite l'étude des comportements rhéologiques des Réseaux Interpénétrés de Polymères (RIPs) caractérisées par la technique de Micro-Visio-Scratch®. Ces matériaux sont l'un des candidats de substrat qu'on pourra utiliser pour étudier la rhéologie de la zone interfaciale, grâce à leurs propriétés mécaniques contrôlables (en volume et à la surface). En même temps, nous pourrions également observer que la zone interfaciale joue un rôle important sur le frottement de ces matériaux. Dans le chapitre 4, nous détaillerons le nouveau couplage NanoTribo-FRAPP entre un nano-sclérométrie instrumenté permettant d'obtenir en temps réel des informations sur la force de frottement et l'aire de contact, et un dispositif de vélocimétrie basée sur la technique de Recouvrance de Fluorescence Après Photoblanchissement Périodique (FRAPP) qui donne des informations sur le champ de vitesse. Ce chapitre sera aussi l'occasion de présenter toute une série d'essais de validation de ce dispositif. Finalement, le chapitre 5 sera consacré à l'étude de la structure et des



---

propriétés trilogiques d'un modèle de couches ultra-minces, où nous montrerons l'intérêt de ce couplage NanoTribo-FRAPP.

# Chapitre 2

## Matériels et méthodes

### 2.1 Introduction

### 2.2 Réseaux Interpénétrés de Polymères

Les réseaux interpénétrés de polymères (RIPs) sont définis comme une combinaison de deux (ou plusieurs) réseaux de polymères. Au moins un des polymères est synthétisé ou réticulé dans un premier réseau préalablement formé [100–103]. Par rapport à un mélange mécanique des deux polymères, les enchevêtrements physiques entre les deux réseaux réticulés d'un RIPs assurent une meilleure miscibilité. Le but de ce type de combinaison est d'obtenir des matériaux qui présentent une grande résistance à la dégradation et une synergie des propriétés mécaniques de chacun des deux polymères [104].

En général, même si les RIPs ne s'interpénètrent pas à l'échelle moléculaire, ils peuvent conduire à des domaines finement divisés à l'échelle de quelques nanomètres sous certaines conditions de préparation. Les phases des deux polymères sont interpénétrées l'une dans l'autre avec une structure co-continue à l'échelle macroscopique. Et c'est cette co-continuité des phases qui donne aux RIPs leurs propriétés uniques.

Il y a globalement deux stratégies de synthèse des RIPs possibles: la synthèse séquentielle et la synthèse in situ. La seule exigence est qu'il n'existe aucune interférence entre les deux mécanismes de réticulation. Pour une synthèse séquentielle

(Figure 2.1), un premier réseau est d'abord préparé. Il est ensuite gonflé avec les précurseurs du second réseau. La formation du second réseau est ensuite initiée au sein du premier réseau. Concernant une synthèse *in situ* (Figure 2.2), les précurseurs des deux réseaux sont d'abord mélangés, et les réactions de polymérisation / réticulation peuvent être déclenchées simultanément ou successivement. La méthode de synthèse, la compatibilité des deux partenaires et la vitesse de formation de chacun des sous-réseaux conduisent à des morphologies et des propriétés des RIPs très différentes [105, 106].

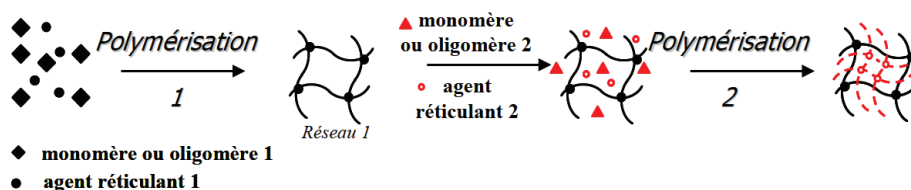


FIGURE 2.1: Schéma de la synthèse séquentielle des RIPs [104].

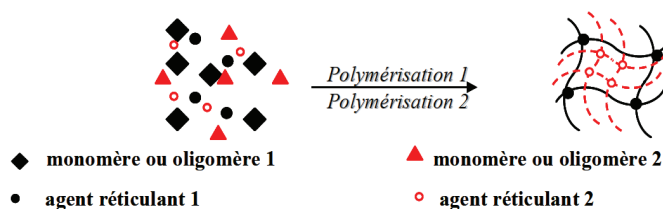


FIGURE 2.2: Schéma de la synthèse *in situ* des RIPs [104].

### 2.2.1 Les RIPs étudiés

Les RIPs analysés dans cette étude sont les réseaux interpénétrés de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) et de polycarbonate réticulé (CR39). Le PMMA et le CR39 sont des polymères largement utilisés pour leurs propriétés optiques dans les vitrages. Pour ces applications, la pérennité de la transparence est un paramètre fondamental. Cette transparence est fortement dépendante de l'état de surface du matériau. Il est donc important de réduire le frottement et de retarder l'apparition de rayure. Pour obtenir des telles propriétés anti-frottement et anti-rayures, deux approches sont envisageables : créer un matériau fonctionnalisé par plusieurs revêtements de surface (antireflet, anti-rayures...), ce qui est une solution onéreuse ; ou créer un matériau monobloc ayant des propriétés équivalentes, mais à un coût plus faible. Ici le PMMA est reconnu pour son comportement plutôt ductile en rayure alors que le CR39 a un comportement plus élastique/fragile, mais avec une

très grande recouvrance viscoélastique en rayure. Le couplage de leurs différentes propriétés mécaniques présente donc un grand intérêt.

Les RIPs sont synthétisés au "Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces (LPPI)", Université de Cergy-Pontoise. Nous avons étudié une nouvelle gamme de RIP à base de CR39 et de PMMA réticulés à 5%. Les réactions de polymérisation des deux réseaux sont séquentielles[107]. La miscibilité des polymères est forcée par un enchevêtrement physique à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres entre les deux réseaux. Le développement de ces nouvelles architectures RIPs permet donc l'élaboration de matériaux monoblocs à propriétés contrôlées. Le principe de synthèse est donné dans les références [102, 103, 107].

Berrebi et al.[107] ont caractérisé les propriétés optiques de ces RIPs. Comme prévu, tous les PMMA/CR39 RIPs sont transparentes, car la différence entre les indices de réfraction de ces deux polymères est très faible ( $\Delta n = 0,008$ ). Figure 2.3 montre des mesures d'absorbance entre 800 et 250 nm. Leurs réseaux interpénétrés présentent un indice de transmission supérieure à 95% entre 400 et 800 nm, quelles que soient leurs compositions. Ainsi, ils ont une meilleure transmission de la lumière que le verre minéral conventionnel ( $T\% = 91\%$  pour une épaisseur de 1 à 2 mm dans les mêmes conditions).

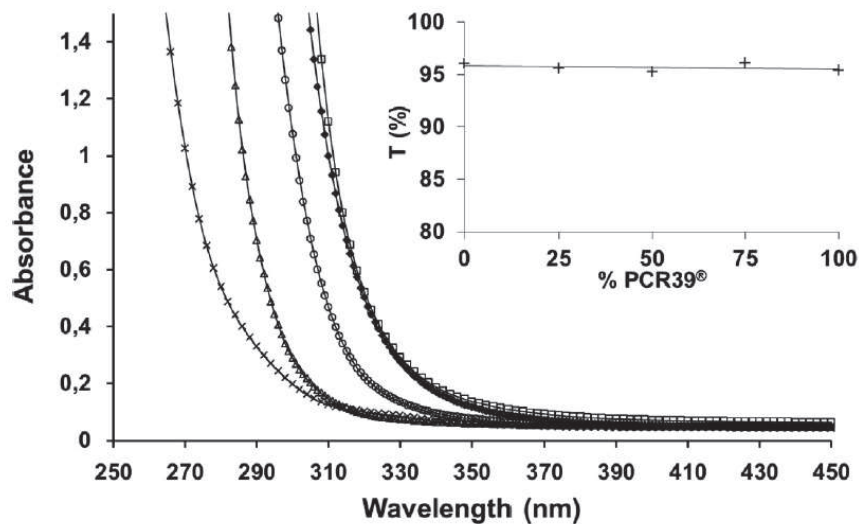


FIGURE 2.3: Indice d'absorbance en fonction de longueur d'onde des RIPs [107].

## 2.3 Couches phospholipidiques

Dans ce travail, nous avons utilisé les couches phospholipidiques déposées par la technique de Langmuir-Blodgett comme un modèle pour étudier la rhéologie de la zone interfaciale. Ce modèle présente l'avantage d'avoir une structure très reproductible; de plus, les épaisseurs de la monocouche et de la tricouche sont respectivement d'environ 3 nm et 10 nm [108], ce qui est bien dans la gamme de l'épaisseur de la zone interfaciale décrite par Briscoe [18], et il est facile d'introduire des molécules fluorescentes dans les couches, ce qui est essentiel pour la technique FRAPP (présentée dans la section 2.7). Finalement, les films LB sont beaucoup étudiés comme un modèle de lubrifiant limite.

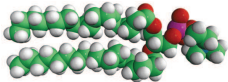
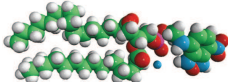
### 2.3.1 Structures des phospholipides utilisés

Dans cette étude, la molécule utilisée est le DSPC (1,2-dioctadecanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine), avec 1% (en masse) de molécules fluorescentes NBD PE (1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine-N-(7-nitro-2-1,3-benzoxadiazol-4-yl)) (fourni par Avanti-lipid). Les principales caractéristiques du DSPC et du NBD PE sont résumées dans le Tableau 2.1. Le DSPC est un phospholipide synthétique qui a une structure avec deux chaînes carbonées symétriques et sans double liaison. L'avantage principal de cette structure est la stabilité de la molécule. La figure montre le spectre d'absorbance et d'émission du NBD. Il est généralement supposé de manière implicite que les marqueurs fluorescents ne perturbent pas les propriétés dynamique et tribologique du système étudié. Sur la base des observations de Lecuyer sur le coefficient de diffusion des lipides [109], il semble préférable d'utiliser des marqueurs portant le fluorophore sur la tête.

### 2.3.2 Préparation des couches phospholipidiques supportées

La méthode de Langmuir est initialement utilisée pour étudier des couches de molécules amphiphiles à l'interface eau/air. Elle permet également de déposer des couches de molécules sur un substrat solide, par la technique dite Langmuir-Blodgett. L'avantage de cette méthode est de permettre de contrôler l'organisation et l'arrangement du film à l'échelle moléculaire.

TABLEAU 2.1: Structure de molécules DSPC et NBD-PE

	DSPC	NBD-PE
Synonyme	1,2-dioctadecanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine	1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine-N-(7-nitro-2-1,3-benzoxadiazol-4-yl)
Nb. de carbones sur une chaîne	18	16
Masse molaire	790,145	872.090
Température de transition	55°C	/
Structure		

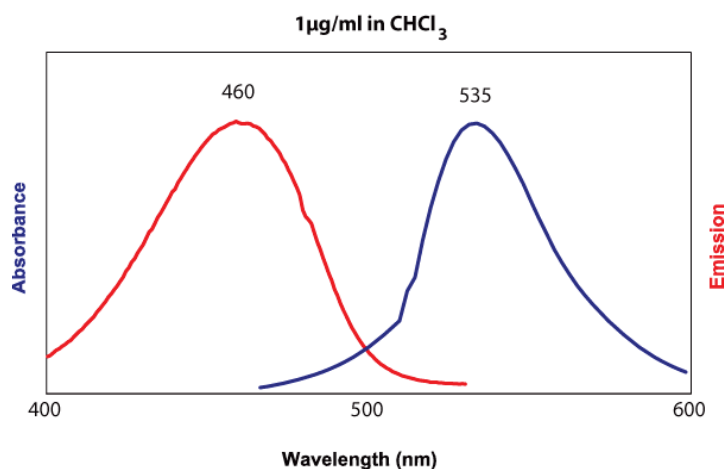


FIGURE 2.4: spectre d'absorbance et d'émission du NBD [107].

### 2.3.2.1 La cuve de Langmuir-Blodgett

Une cuve LB contrôlée par ordinateur a été utilisée (NIMA Technology 312LL) dans cette étude. Deux barrières commandées par ordinateur se déplacent symétriquement pour comprimer les molécules présentes à l'interface entre la sous-phase et l'air (figure 2.5). Tous les éléments du dispositif sont recouverts de Téflon, donc très hydrophobe. Un puits permet de plonger le substrat verticalement. La température de la sous-phase est contrôlée par un circuit d'eau sous la cuve. Une lame de Wilhelmy constituée d'un papier filtre est partiellement immergée dans la sous-phase, afin de mesurer indirectement la pression de surface. La plaque subit une force  $F$  vers le bas qui peut être exprimée par:

$$F = (m_p g) + 2(t_p + w_p)\gamma \cos\theta - \rho V_p g, \quad (2.1)$$

où  $m_p$  est la masse de la plaque,  $g$  l'accélération gravitationnelle,  $t_p$  et  $w_p$  l'épaisseur et la largeur de la plaque,  $\gamma$  la tension superficielle,  $\theta$  l'angle de contact,  $\rho$  la densité du liquide, et  $V_p$  le volume de la plaque immergée. Cette force correspond à la somme du poids de la plaque, de la force due à la tension superficielle, et de la poussée d'Archimède. Le poids de la plaque peut être déterminé à l'avance et mis à zéro sur l'électrobalance, et l'effet de la flottabilité peut être éliminé par l'extrapolation de la force pour une profondeur d'immersion à zéro. La composante restante est seulement la force de mouillage. En supposant une condition de mouillage parfait de la plaque (rôle du papier filtre), l'angle de contact est nul et  $\cos\theta = 1$ . En divisant la force  $F$  par le périmètre du papier filtre, on obtient la tension superficielle.

L'adsorption de molécules amphiphiles à l'interface eau/air donne naissance à un film de Langmuir, qui abaisse la tension superficielle, c'est-à-dire l'énergie interfaciale du liquide. La pression de surface est définie par la diminution de la tension superficielle de la sous-phase pure  $\gamma_0$  par le film adsorbé, soit :

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (N/m), \quad (2.2)$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle en présence du film des molécules.

Le confinement des molécules tensio-actives à l'interface résulte en une augmentation de la pression de surface.

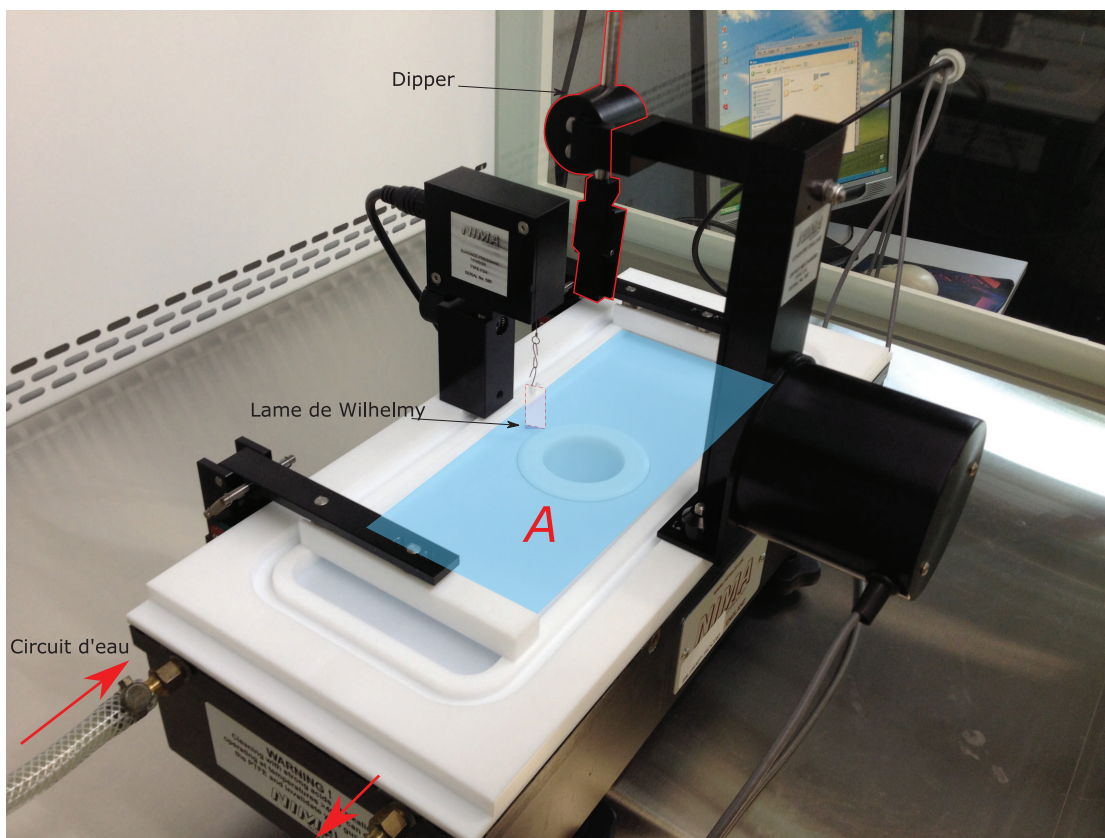


FIGURE 2.5: Cuve de Langmuir-Blodgett et ses différents éléments.

### 2.3.2.2 États physiques du film LB

L'état d'un film monomoléculaire est caractérisé par la température  $T$ , le nombre de molécule  $N$ , l'aire accessible pour les molécules  $A$  et la pression de surface (figure 2.5). Les états sont déterminés essentiellement par les conformations adoptées par les chaînes aliphatiques des molécules. On distingue quatre états physiques pour les molécules couramment utilisées (voir Figure 2.6):

- État gazeux (G): une absence d'interactions entre les molécules du fait de la distance large entre eux et la désorganisation totale des chaînes aliphatiques.
- État liquide expansé (LE): les têtes polaires sont organisées de manière parallèle à la surface et les parties hydrophobes restent mobiles.
- État liquide condensé (LC): toutes les chaînes aliphatiques sont en conformation trans avec une légère inclinaison.



- État solide (S): les chaînes aliphatiques sont alignées de manière normale à la surface; les têtes polaires sont proches et la structure ressemble à un solide ordinaire.

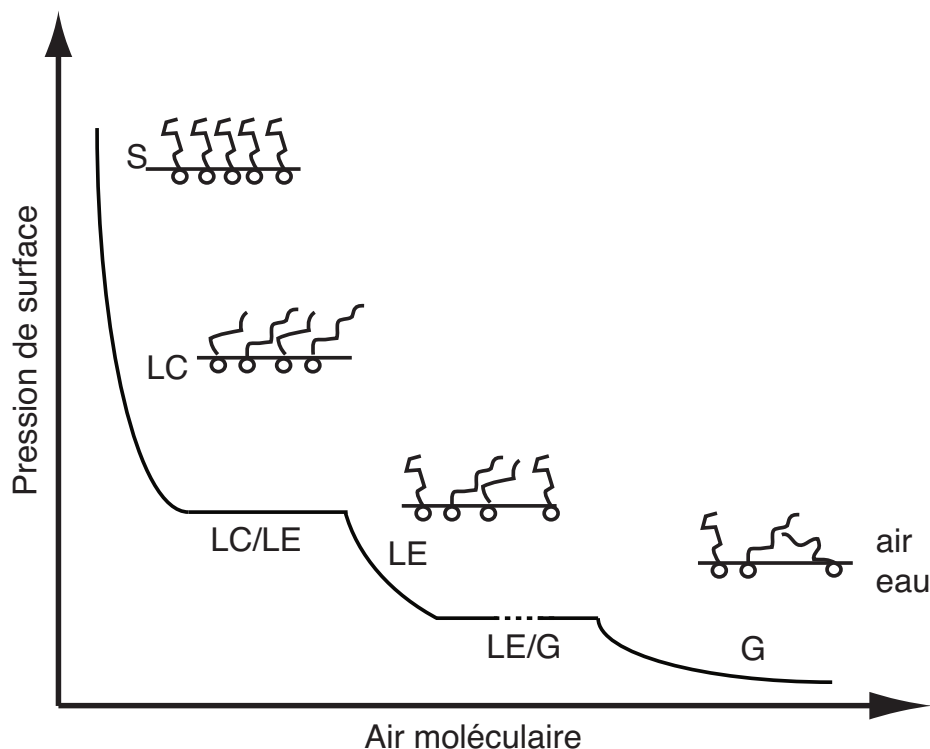


FIGURE 2.6: États physiques pour les molécules déposées par Langmuir-Blodgett [109].

La mesure de la pression de surface en fonction de l'aire est un indicateur important des propriétés des monocouches de molécules tensio-actives. Les mesures sont effectuées à température constante ce qui permet de tracer des isothermes de Langmuir. La figure 2.7 montre une courbe typique d'une isotherme de DSPC, sur une sous-phase constituée d'eau ultra-pure (Milli Q, résistance  $> 18 M\Omega$ ), à température ambiante ( $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Cette courbe est bien conforme aux résultats obtenus par les autres auteurs [110, 111]. Dans le domaine où l'aire moléculaire est élevée, la monocouche présente un état gazeux (région A). Après une brève transition de phase (région B), l'état LC commence lorsque l'aire moléculaire atteint environ  $46 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ . Le palier de changement de l'état liquide expansé à liquide condensé n'est pas clair pour le DSPC à la température ambiante. La monocouche est dans le régime solide dès  $35 \text{ mN/m}$ . Sa pression de collapse est de l'ordre de  $54 \text{ mN/m}$ . Il est important de noter que l'allure de cette isotherme dépend essentiellement de la température et de la nature des molécules amphiphiles.

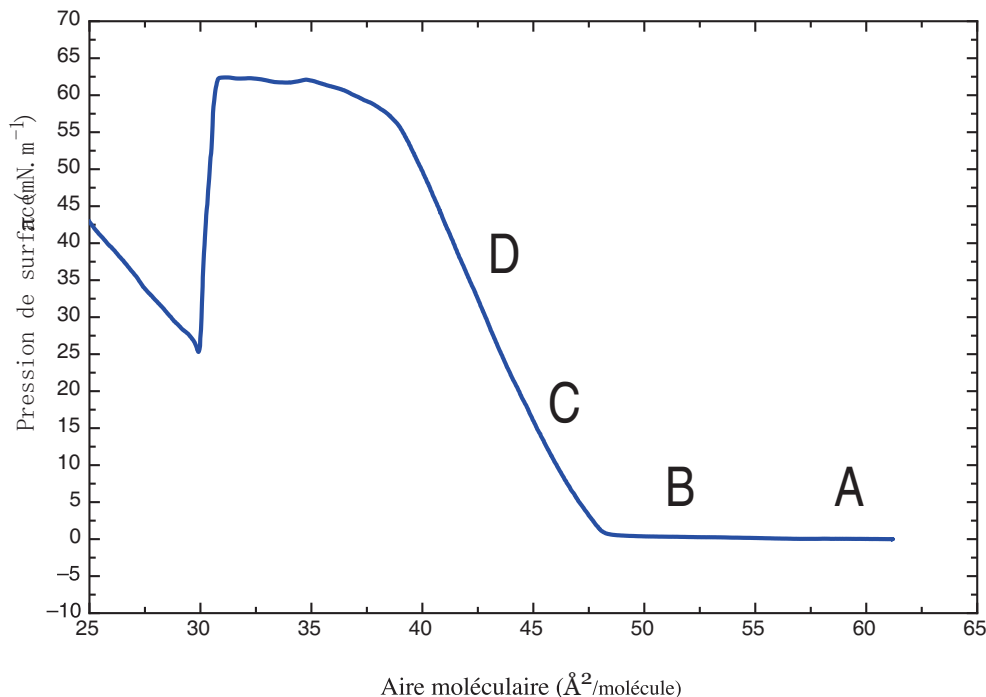


FIGURE 2.7: Allure typique d'une isotherme de DSPC à 23 °C.

### 2.3.2.3 Transfert de Langmuir-Blodgett

Outre son utilisation pour étudier les comportements des molécules adsorbées à l'interface, la cuve de Langmuir peut aussi être utilisée pour transférer une monocouche à la surface d'un substrat solide, par la méthode de Langmuir-Blodgett.

Le nombre de couches pouvant être déposées dépend de divers paramètres: pression de surface, température, nature du substrat, et la nature des molécules. Lecuyer [109] a noté aussi que la méthode de Langmuir-Blodgett permet de déposer au maximum trois couches de lipides alternées. S'il est nécessaire de former une quadricouche, une technique de déposition hors-équilibre, dite de Langmuir-Schaefer, peut être employée. Cette méthode consiste à amener au contact des molécules tensio-actives avec un substrat parallèle à l'interface.

Un protocole similaire à celui décrit précédemment par Charitat et al [108, 109] est employé pour ce dépôt. La cuve de Langmuir est au préalable lavée à l'eau ultra-pure pour éliminer toute pollution éventuelle (vérifié par une isotherme de l'eau ultra-pure). Le substrat solide est nettoyé comme décrit en annexe (A).

Les lipides (DSPC avec 1% PE-NBD en masse) sont mis en solution dans du chloroforme, à une concentration de 1 mg/ml. La solution est déposée à la surface

de l'eau ultra-pure dans la cuve en utilisant une micro seringue; après évaporation totale du solvant (environ 30 minutes), les molécules forment une monocouche à l'interface eau/air. Cette monocouche est ensuite comprimée lentement ( $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ) jusqu'à une pression de surface de  $40 \text{ mN}/\text{min}$ .

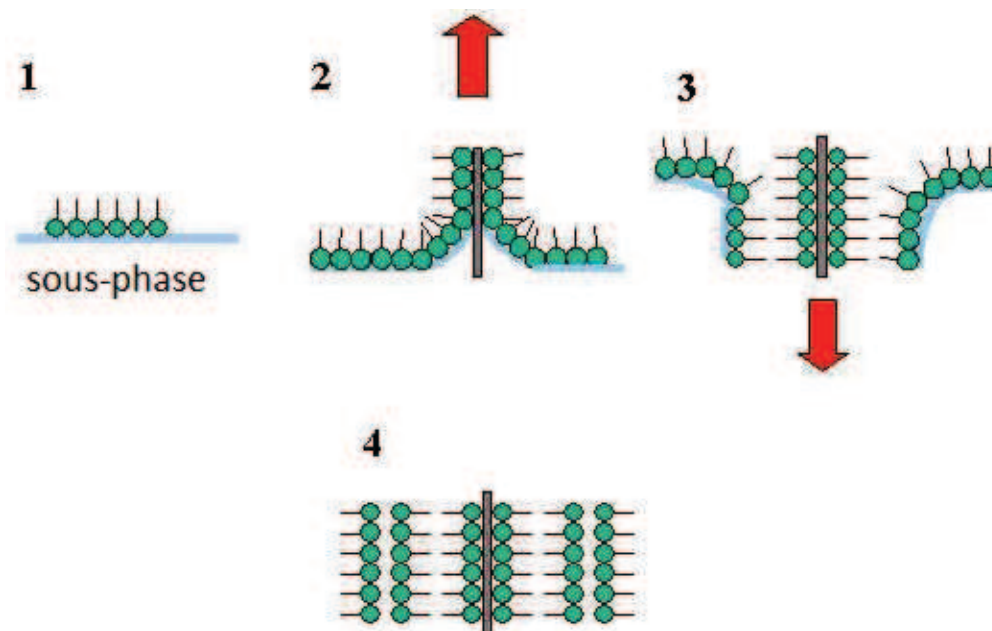


FIGURE 2.8: Illustration du transfert de Langmuir-Blodgett.

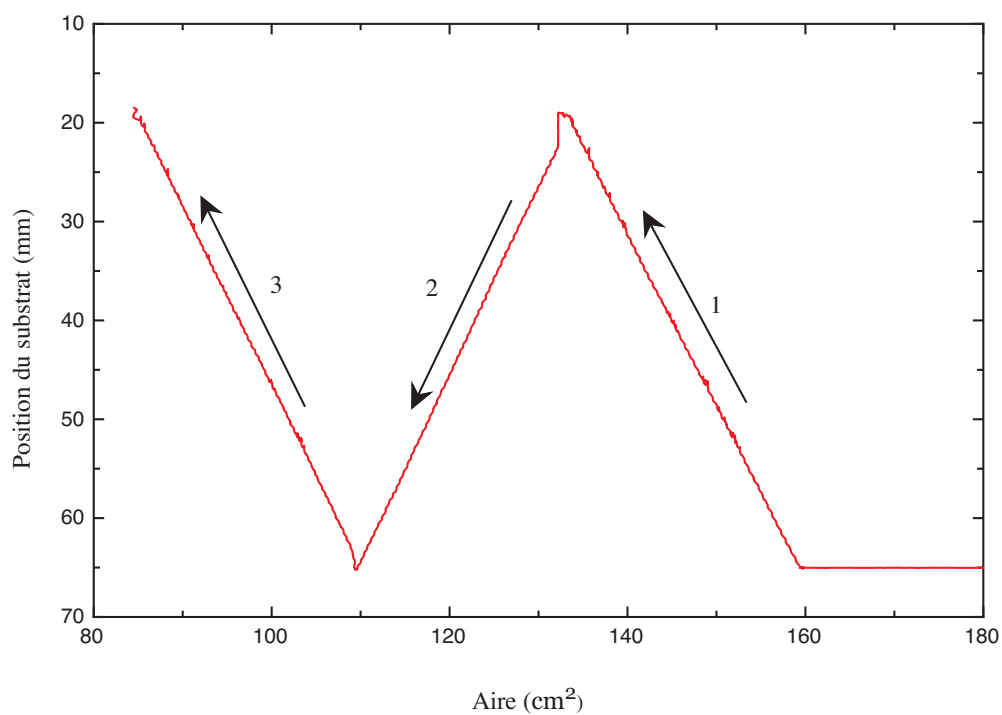


FIGURE 2.9: Transfert de 3 monocouches DSPC successives sur une lame de verre.

Le substrat maintenu vertical est tiré lentement de la cuve (5 mm/min), au travers de la couche des molécules à l'interface. Dans le même temps, la pression de surface est maintenue constante par les barrières contrôlées par l'ordinateur. Il est alors possible de déposer progressivement une couche ordonnée sur la surface de substrat. En redescendant le substrat dans la cuve on dépose sur cette monocouche une deuxième couche de lipides d'orientation inversée. Lorsqu'on le retire, une troisième couche est déposée sur la bicouche (figure 2.8). La qualité de la déposition peut être évaluée en calculant le taux de transfert  $T$ , défini comme le rapport entre la diminution d'aire de la monocouche pendant le dépôt et l'aire du substrat. Pour les courbes de la figure 2.9, on obtient  $T_1=104\%$ ,  $T_2=90\%$  et  $T_3=100\%$ . Pour une déposition dans les conditions identiques, ces valeurs sont très reproductibles.

## 2.4 Analyse mécanique dynamique

L'Analyse Mécanique Dynamique (DMA) est une technique qui permet la caractérisation du comportement viscoélastique d'un matériau. Elle donne accès à l'évolution du module complexe en fonction de la température (essais isothermes) ou de la fréquence (essais isochrones).

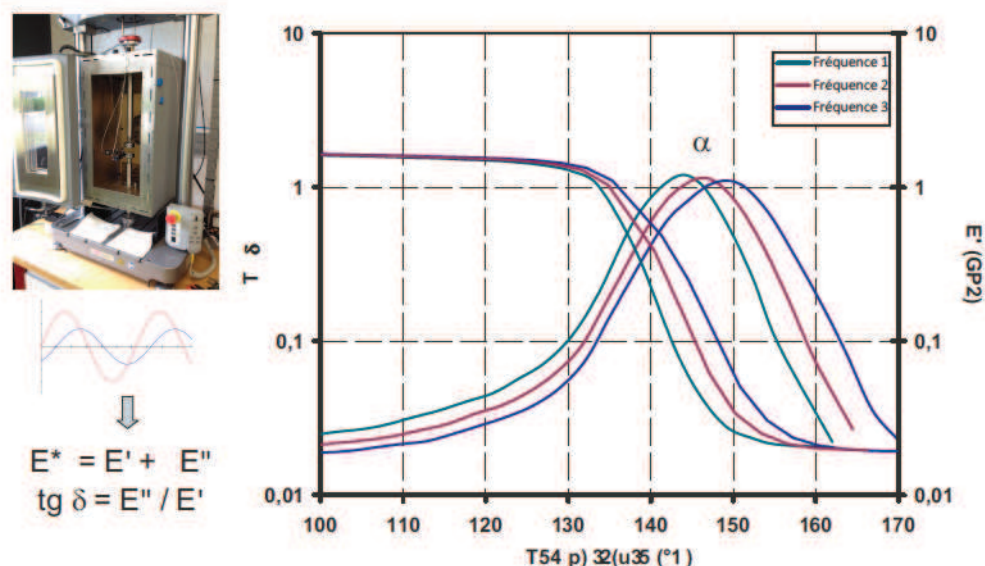


FIGURE 2.10: Schéma de sollicitation et réponse d'un échantillon en DMA.

Dans cette étude, nous avons utilisé le mode isotherme en compression afin de caractériser le comportement thermique en volume des nos échantillons de RIPs.

Il s'agit de chauffer ou refroidir le polymère à une vitesse constante en maintenant une déformation sinusoïdale de fréquence constante. Le déphasage entre les signaux d'entrée sinusoïdaux d'excitation et les signaux de sortie est donné par l'angle de phase  $\delta$ . À partir de la raideur dynamique, de l'angle de phase obtenus dans l'essai et de la géométrie de l'échantillon, il est possible de calculer certaines propriétés viscoélastiques comme le module d'élasticité et la température de transition des polymères. Il convient de noter que la température de transition  $\alpha$  mesurée en DMA est souvent considérée comme très proche de la température de transition vitreuse d'un polymère. Dans cette étude, on ne distingue pas particulièrement les deux températures.

## 2.5 Réflectivité spéculaire de Neutron

Afin de mieux comprendre les comportements tribologiques des couches phospholipidiques, la structure statique des monocouches DSPC supportées a été étudiée par réflectivité spéculaire de neutron, au sein de l'Institut Laue-Langevin (Grenoble, France) sur le réflectomètre D17. Dans cette section nous allons présenter brièvement le principe de cette technique et l'instrument D17.

### 2.5.1 Principe

La réflectivité est un outil très puissant pour caractériser des systèmes aux interfaces [109]: couches minces de polymères ou tensio-actifs à la surface d'un substrat [112], molécules adsorbées à l'interface liquide-air [113, 114], ou encore surface libre d'un liquide [115, 116]. Le neutron est une particule non chargée de spin 1/2. Sa durée de vie est de l'ordre de la demi-heure. Un neutron est caractérisé par son énergie  $E$ , sa longueur d'onde  $\lambda$  ou son vecteur d'onde  $k$ . Les relations entre ces trois grandeurs sont données par:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{et} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.3)$$

Pour étudier la matière condensée, les énergies utiles des neutrons s'étalent de 100  $\mu\text{eV}$  à 100  $\text{meV}$ . Dans ces gammes d'énergies, les longueurs d'onde associées aux neutrons varient de 0,1 nm à 3 nm, ce qui est du même ordre de grandeur que

la taille d'une petite molécule et permet donc de sonder des échelles de longueur comparables. Par rapport aux rayons X, les neutrons peuvent facilement interagir avec les éléments les plus légers, y compris l'hydrogène. La substitution isotopique est aussi un avantage expérimental important des neutrons. Elle permet de varier le contraste sans modification significative des propriétés physico-chimiques du système. Pour les systèmes organiques en particulier, cela facilite l'étude de la structure grâce à la substitution de l'hydrogène par du deutérium.

La figure 2.11 montre le schéma de la réflexion d'une onde à une interface. Un faisceau de neutrons avec une longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé vers cette interface. Supposons que l'angle d'incidence  $\theta_i$  est égal à  $\theta$ . Alors le faisceau sera réfléchi à l'interface avec l'angle de réflexion  $\theta_r = \theta$ . On définit le vecteur d'onde si l'interface est parfaitement plane:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_r - \mathbf{k}_i, \quad (2.4)$$

où  $\mathbf{k}_r$  et  $\mathbf{k}_i$  sont les vecteurs d'onde dans le milieu incident et  $\mathbf{k}_t$  le vecteur d'onde de l'onde transmise (cf. figure 2.11).

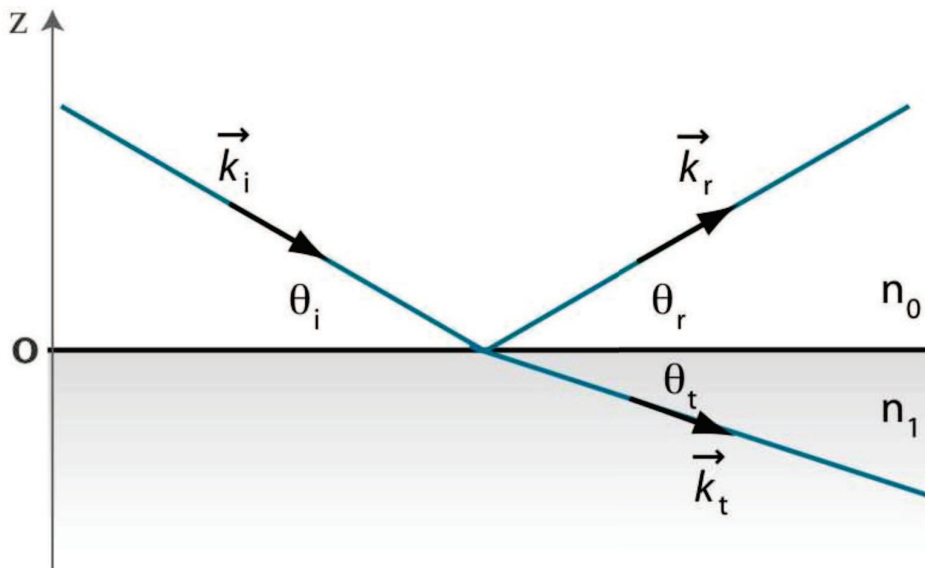


FIGURE 2.11: Schéma de la réflexion d'une onde à une interface [109].

Dans ce cas le vecteur d'onde de transfert est normal à la surface et sa projection sur l'axe de la normale  $z$  est donnée par:

$$q_z = |\mathbf{k}_r - \mathbf{k}_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (2.5)$$

Pour une interface plane idéale, la solution des équations de Schrödinger donne le coefficient de réflexion:

$$r = \frac{k_i - k_t}{k_i + k_t}. \quad (2.6)$$

La réflectivité de Fresnel est définie par:

$$R = |r^2| = \left| \frac{k_i - k_t}{k_i + k_t} \right|^2. \quad (2.7)$$

Elle représente le rapport du nombre de neutrons réfléchis sur le nombre de neutrons incidents, qui peut être mesuré dans les expériences. Comme les projections des vecteurs d'onde dépendante de l'angle  $\theta_i$  et de longueur d'onde du faisceau  $\lambda$ , la réflectivité de Fresnel est aussi une fonction de ces deux paramètres. On peut donc obtenir un profil de réflectivité  $R(q)$  en faisant varier ces paramètres.

Plus concrètement, dans notre cas, il s'agit d'une réflexion sur un milieu stratifié. On définit  $k_n$  et  $k_{n+1}$  comme les projections des vecteurs d'onde sur la normale pour la couche  $n$  et  $n+1$ . La couche  $n$  possède une épaisseur  $d_n$  et une densité de longueur de diffusion (SLD)  $\rho_n$ . Étant donné que le faisceau incident est réfracté par chacune des couches (figure 2.12), le vecteur d'onde  $k_n$  est donné par:

$$k_n = \sqrt{k_0^2 - 4\pi(\rho_n - \rho_0)}. \quad (2.8)$$

En considérant la rugosité entre les couches  $\sigma_{n,n+1}$ , le coefficient de réflexion entre la couche  $n$  et la couche  $n+1$  est donné par [117]:

$$r_{n,n+1} = \frac{k_n - k_{n+1}}{k_n + k_{n+1}} \exp(-2k_n k_{n+1} \sigma_{n,n+1}^2). \quad (2.9)$$

Globalement, afin de calculer la réflectivité de Fresnel pour l'ensemble du milieu stratifié, chaque couche peut être associée à une matrice optique, introduite par Born et Wolf [118]:

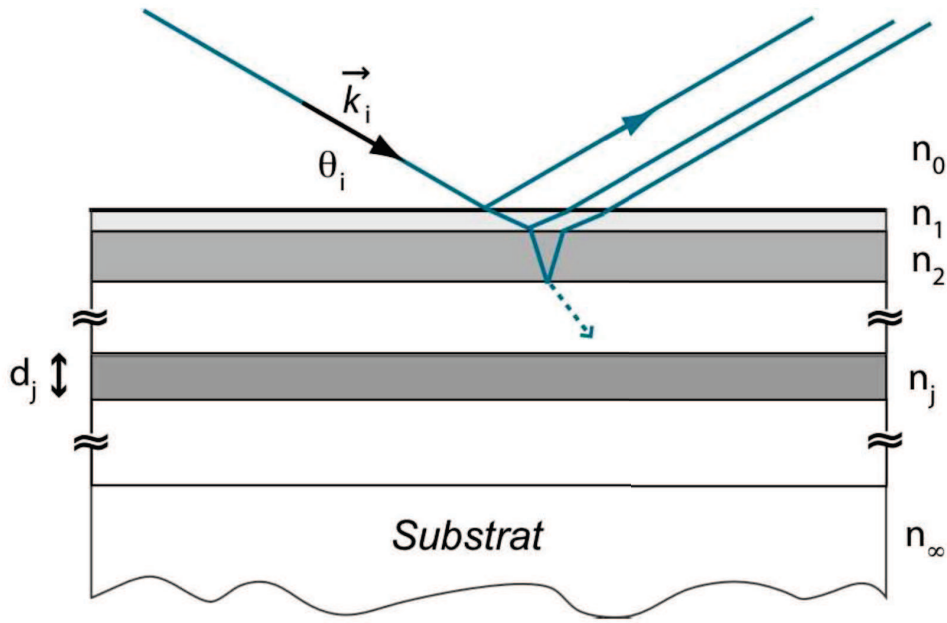


FIGURE 2.12: Schéma de la réflexion d'une onde sur un milieu stratifié [109].

$$m_n = \begin{bmatrix} \exp(k_n d_n) & r_n \exp(k_n d_n) \\ r_n \exp(-k_n d_n) & \exp(-k_n d_n) \end{bmatrix}. \quad (2.10)$$

La matrice résultante, définie comme le produit de ces matrices optiques, donne accès à la réflectivité totale:

-

$$M = \prod_0^n m_n, \quad (2.11)$$

$$R = \left| \frac{M_{00}}{M_{10}} \right|^2. \quad (2.12)$$

Une fois le profil de réflectivité  $R(q)$  obtenu expérimentalement, l'ajustement de la courbe donne des informations sur la SLD  $\rho$ , l'épaisseur  $d$  et la rugosité  $\sigma$  de chaque couche.

Le tableau 2.2 résume les valeurs des SLD des milieux que nous avons utilisés dans cette étude.



TABLEAU 2.2: Densité de diffusion des milieux rencontrés dans cette étude

Milieu	Si	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	tête PC hydrogénée	chaînes saturées hydrogénées
$\rho$ ( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	2.07	3.41	-0.56	6.37	1.7	-0.6 ~ -0.4

## D17 Mode TOF, vue de côté

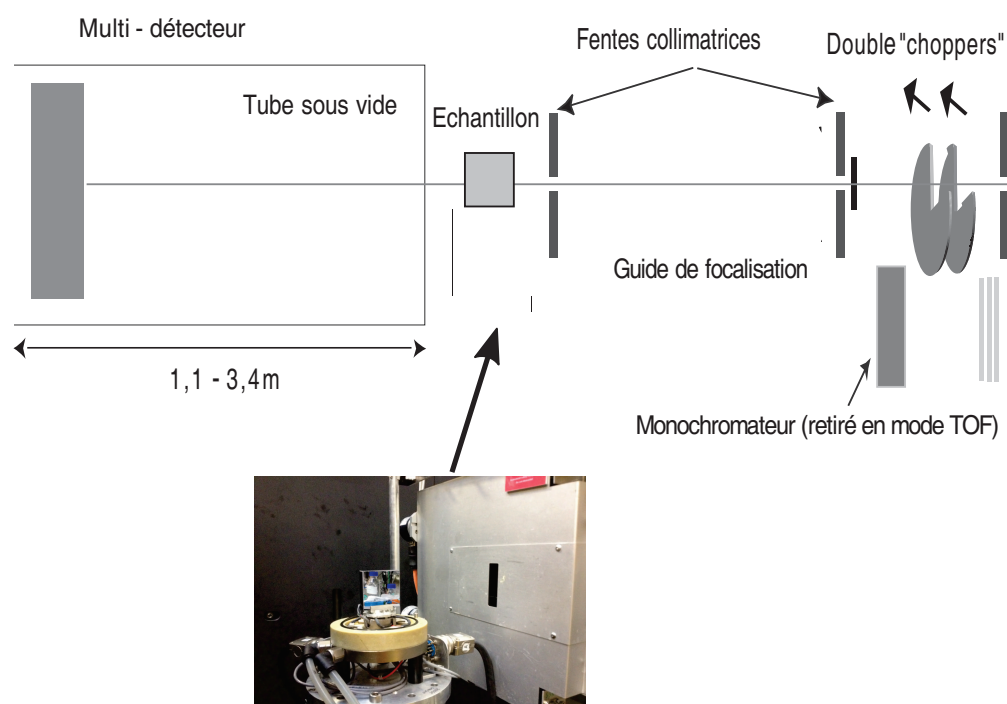


FIGURE 2.13: Schéma du dispositif expérimental sur D17 [119].

## 2.5.2 Dispositif sur D17

D17 est un réflectomètre de neutrons avec la géométrie adaptée à l'étude de surfaces verticales, en particulier des systèmes à l'interface solide/liquide ou solide/air. Nous avons utilisé cet instrument en mode temps de vol (TOF) dans nos expériences (figure 2.13). Deux angles d'incidence ont été utilisés ( $0,7^\circ$  et  $3^\circ$ ), et à chaque angle fixe, les neutrons de différentes longueurs d'onde ont été envoyés vers le système étudié. Ainsi, on peut obtenir une courbe de réflectivité sur une large gamme de vecteurs de transfert sans modifier la géométrie du dispositif. Typiquement une courbe de réflectivité complète peut être mesurée en environ 2h. Nous avons utilisé une chambre d'humidité (Figure 2.14) pour contrôler et varier l'humidité relative, de manière à étudier l'influence de l'humidité sur la structure

des couches phospholipidiques supportées dans l'air. Ce paramètre joue un rôle important dans les expériences de frottement sur la tri-couche phospholipidique. Cela sera présenté et discuté dans le chapitre 5.

Un capteur de température se positionne juste derrière de l'échantillon pour mesurer sa température en temps réel.

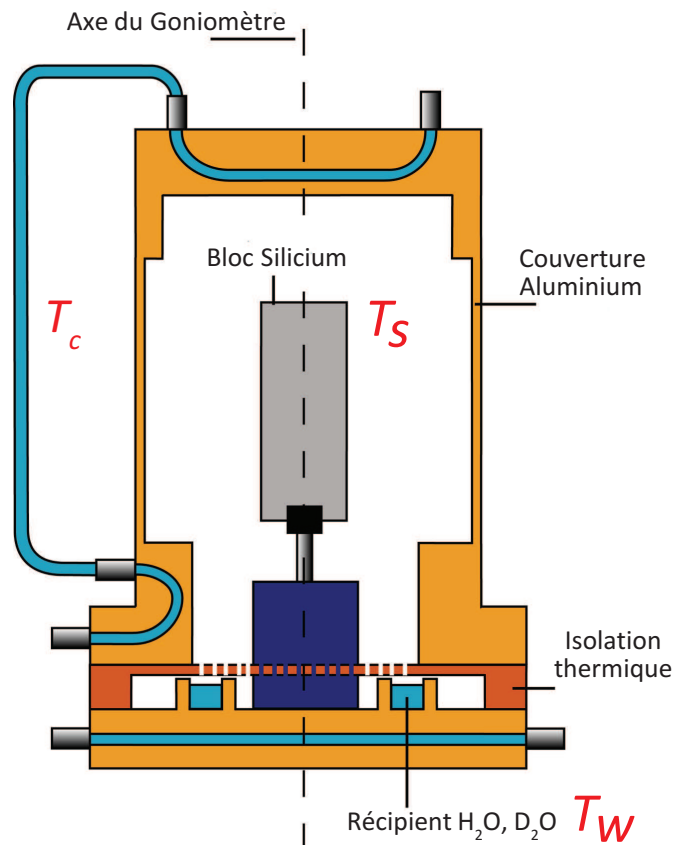


FIGURE 2.14: Schéma de la chambre d'humidité [120]: le contrôle de l'humidité relative est réalisé en variant la température de la couverture  $T_c$  et la température du récipient  $T_w$ .

## 2.6 La technique de MVS

Pour comprendre les mécanismes de rhéologie de surface, en particulier pour les matériaux polymères qui ont un comportement mécanique très sensible à la température et à la vitesse, des essais de glissement / rayure sont réalisés dans un environnement contrôlé. Le scléromètre utilisé est un dispositif expérimental élaboré au sein de l'équipe, le "Micro-Visio-Scratch®" (MVS) [29, 33, 121, 122]. Il est constitué d'une table motorisée supportant une enceinte thermique contenant

l'échantillon (Figure 2.15). La force normale est appliquée sur une pointe immobile et une caméra CCD permet à tout instant d'avoir une vision in-situ du contact à travers l'échantillon transparent comme présenté sur le schéma (Figure 2.16). La gamme de force normale  $F_n$  applicable s'étend de 0,05 N à 25 N. La vitesse de déplacement  $v$  est réglable de 1  $\mu\text{m/s}$  à 15  $\mu\text{m/s}$  et la température des essais peut varier de  $-40^\circ\text{C}$  à  $+100^\circ\text{C}$ . Tous ces paramètres sont contrôlés et enregistrés. Les données récupérées sont l'aire de contact in-situ (Figure 2.16.b,c), et de manière plus générale, la géométrie du contact (angle  $\omega$ , aire triangulaire...) et du sillon, ainsi que la force tangentielle  $F_t$ . Les quatre régimes classiques peuvent être observés lors d'un essai sur des polymères: élastique, visco-élastique, élasto-plastique et plastique.

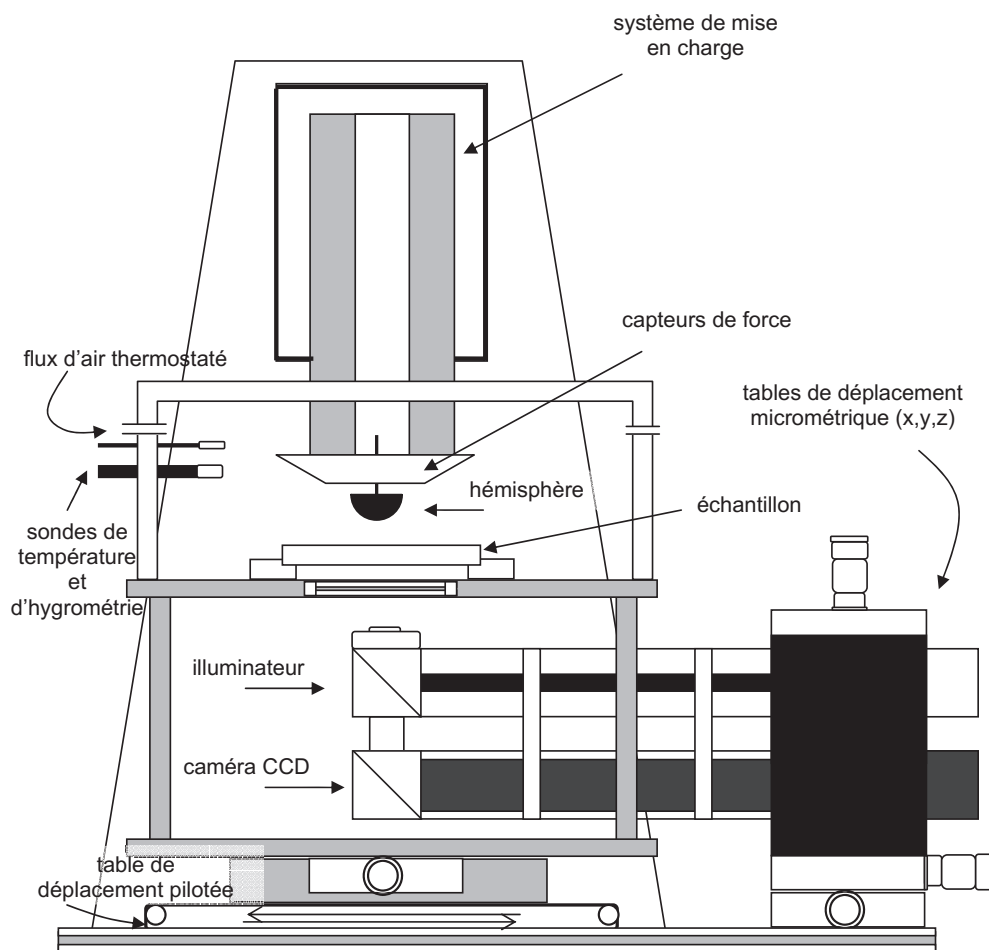


FIGURE 2.15: Schématisation du dispositif " Micro-Visio-Scratch <sup>®</sup> " [122].

Le domaine élastique permet d'estimer le module d'Young de surface à partir de l'équation de Hertz :

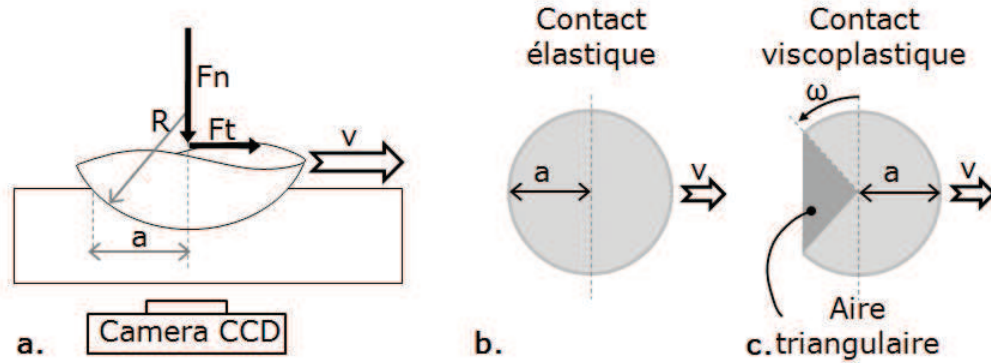


FIGURE 2.16: (a) Schéma de principe du scléromètre (Micro-Visio-Scratch®) avec le système de visualisation in situ - Analyse géométrique d'un contact (b) élastique et (c) viscoplastique.

$$a^3 = \frac{3F_n R}{4E^*}, \quad (2.13)$$

où  $a$  est le rayon de contact d'un indenteur hémisphérique sur une surface, qui peut être mesuré grâce à l'observation in-situ,  $F_n$  est la force normale appliquée,  $R$  est le rayon de la pointe et  $E^*$  est le module élastique normalisé, déterminé par:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}, \quad (2.14)$$

$E_1$  et  $E_2$  ainsi que  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont respectivement les modules d'élasticité et les coefficients de Poisson des deux corps.

Dans le domaine plastique la valeur plateau de la pression moyenne de contact  $p_{moy}$ , calculée par  $F_n/S$  ( $S$  est l'aire de contact réelle), est estimée comme la pression d'écoulement plastique à la surface. Cette valeur est directement proportionnelle à la pression moyenne plastique en volume  $\sigma_{yield}$ . Pour les polymères le coefficient de proportionnalité est d'environ 2 [123]. La zone plastifiée lors du contact peut évoluer avec le temps et dans certaines conditions, une recouvrance

totale ou partielle peut s'observer dans le sillon [123]. Gauthier et al. ont modélisé ce relâchement élastique et la forme du contact par un angle de retour  $\omega$  [29].

Le coefficient de frottement apparent  $\mu_{app}$  est calculé par la division de la force tangentielle  $F_t$  et la force normale  $F_n$  (figure 2.18a). Pour un contact viscoplastique, comme indiqué dans le chapitre 1, à partir d'un modèle de ligne d'écoulement de matière, il est possible d'estimer la part de frottement d'obstacle et d'estimer un frottement local [13, 29, 30] (cf. figure 1.6 et 2.17).

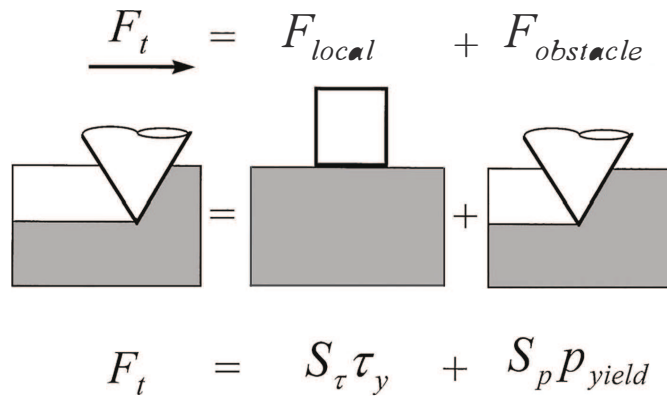


FIGURE 2.17: Modèle de Bowden et Tabor, le frottement peut être décomposé en deux contributions : un frottement local et un frottement d'obstacle.

La contrainte de cisaillement (Figure 2.18b) est alors déterminée par :

$$\tau = \mu_{local} p_{moy}. \quad (2.15)$$

## 2.7 La technique de FRAPP

La technique de FRAP (Recouvrement de Fluorescence Après Photoblanchiment) est initialement utilisée pour mesurer la diffusion translationnelle et la mobilité latérale des molécules [124–126]. Elle était mise en œuvre via un simple faisceau laser (FRAP en spot). Ensuite, cette technique a été modifiée par formation d'un réseau d'interférences lumineuses dont la largeur peut être variée (FRAPP, Recouvrement de Fluorescence Après Photoblanchiment Périodique) [127–129]. Un système de FRAPP très similaire à celui décrit par Davoust et al. [128] est utilisé dans cette étude. Cette géométrie permet de travailler dans l'espace réciproque, en utilisant deux faisceaux de laser cohérents pour créer des interférences. Cette méthode présente de nombreux avantages [128, 130, 131] :

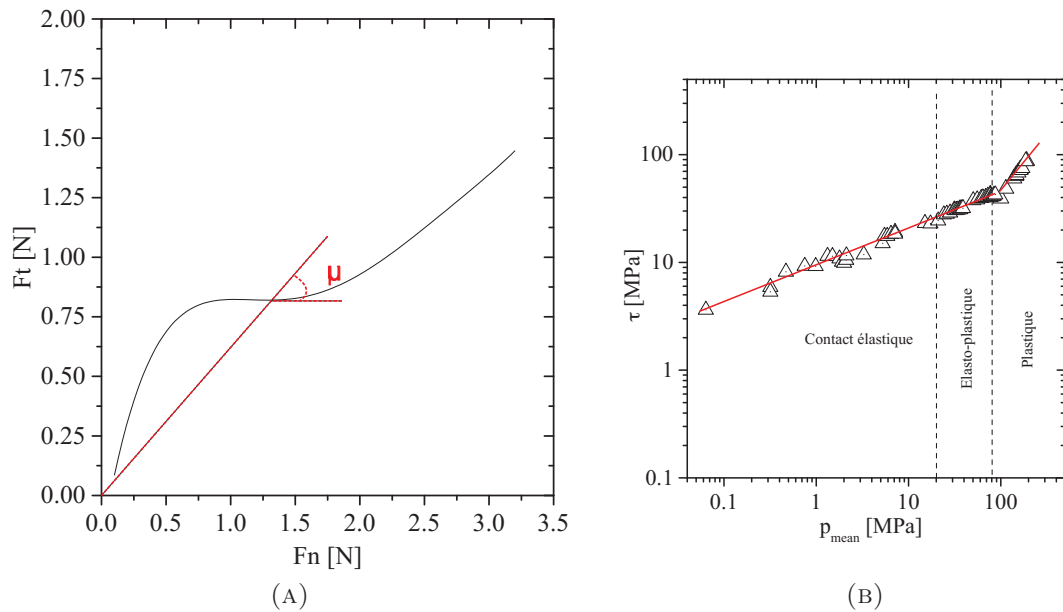


FIGURE 2.18: (a) Courbe typique de la force  $F_t$  en fonction de la force  $F_n$ , le  $\mu$  est calculé par la pente de cette courbe (b) Courbe typique de la contrainte de cisaillement  $\tau$  en fonction de la pression moyenne  $p_{moy}$ .

- elle est très sensible et permet l'étude des échantillons très fins, typiquement d'une épaisseur moléculaire [132].
- elle permet aussi d'étudier les lois de diffusion d'une large gamme d'échelle spéciale et de distinguer différentes espèces diffusantes [133].
- finalement, cette technique permet de mesurer une vitesse locale des molécules [134].

Le photoblanchiment (ou *photobleaching*) est la perte de fluorescence d'une molécule, due à une dégradation chimique induite par l'exposition à un flux de photons. Les mécanismes moléculaires en jeu sont complexes, mais généralement le taux de blanchiment est proportionnel au nombre de photons reçus, donc à l'intensité de l'éclairement des faisceaux laser. La technique de FRAPP consiste à éclairer une zone limitée d'un système pendant un temps court avec un faisceau laser très intense (typiquement  $1\text{W}/\text{mm}^2$  pendant 1s), afin de faire disparaître quasi totalement la fluorescence dans la zone éclairée. Dans notre cas, cela va imprimer les franges d'interférence sur l'échantillon. Par contact avec le réservoir que constitue le reste de l'échantillon, la fluorescence se réhomogénéise ensuite progressivement. En enregistrant le signal de recouvrement de fluorescence, il est alors possible de caractériser la mobilité des fluorophores.

---

Lors de cette thèse, nous avons développé un couplage des techniques de MVS et de FRAPP, dont l'intérêt est d'imposer une contrainte externe sur la zone photoblanchie en utilisant un détecteur de force piézoélectrique, et de suivre via la FRAPP la réorganisation moléculaire créée par cette contrainte. Les détails de ce couplage expérimental seront présentés dans le chapitre 4.

# Chapitre 3

## Analyse de la zone cohésive sur les RIPs

Une série de réseaux interpénétrés de polymères CR39-PMMA a été utilisée comme modèle. L'intérêt de cette série de matériaux est d'avoir un gradient de propriétés mécaniques qui ont été analysées sur la réponse en frottement, en particulier la réponse cohésive (cf. section 1.3.2.1). Nous présentons d'abord les propriétés mécaniques mesurées dans le volume en régime élastique. Ensuite, les comportements élastiques et viscoplastiques à la surface sont montrés et discutés.

### 3.1 Caractérisation en volume

Les propriétés des réseaux simples CR39 et PMMA et les RIP CR39/PMMA de proportions massiques (75/25) (50/50) (25/75) sont analysées. Directement après la synthèse des différents échantillons au Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI), leurs températures de relaxation mécanique  $T_\alpha$  sont mesurées par analyse mécanique dynamique (Q800 - TA Instruments) [107] dans la gamme de température de 25 à 200 °C (vitesse de chauffage 1 °C.min<sup>-1</sup>). La sollicitation est en mode tension et à une fréquence constante de 1 Hz. Les résultats sont présentés sur la figure 3.1.

La valeur de  $\tan\delta$  est faible aux basses températures ( $T < T_\alpha$ ). Lors de la relaxation mécanique, la courbe  $\tan\delta$  en fonction de la température passe par un maximum, correspondant à la transition  $\alpha$  à cette température. Quelle que soit la



proportion en PMMA dans le co-réseau, une seule transition est observée. La position de ce pic augmente avec la proportion en PMMA dans le réseau. C'est-à-dire que la température de transition vitreuse des co-réseaux augmente avec la proportion de PMMA dans le matériau. Les valeurs des températures de relaxation sont regroupées dans le tableau 3.1.

On note aussi que, la température de transition vitreuse du CR39 industriel est estimée à environ 85°C [135], et celle du PMMA est localisée à environ 130°C [136]. Comme la température de transition vitreuse d'un réseau polymère réticulé dépend principalement de la nature du nœud de réticulation, les valeurs obtenues ici sont correctes.

TABLEAU 3.1: Paramètres thermodynamiques des RIPs

RIPs	CR39	75% CR39 + 25% PMMA	50% CR39 + 50% PMMA	25% CR39 + 75% PMMA	PMMA
$T_\alpha$ (°C)	93	104	116	130	148
E (GPa) (T=20 °C)	2.63	2.95	3.36	3.64	3.86
$\nu$ (T=20 °C)	0.39	0.35	0.37	0.36	0.35

Les courbes donnant les variations du module de conservation en fonction de la température présentent une allure similaire. À basse température, les matériaux sont à l'état vitreux. Le module de conservation diminue lentement lors de l'augmentation de température. Ensuite le module chute brutalement autour de la transition  $\alpha$  d'autant plus élevée que la proportion de PMMA est importante. Pour le PMMA, à 160°C, on arrive sur le plateau caoutchoutique et le module de conservation se stabilise à environ 7 MPa. D'autre part, le module de conservation sur le plateau caoutchoutique du réseau simple CR39 est beaucoup plus élevé par rapport à celui de PMMA (d'un facteur 40 environ). Excepté pour le réseau CR39/PMMA (25%/75%), les autres RIPs avec la proportion de PMMA intermédiaires sont répartis entre les deux. Cette exception possède une valeur identique au plateau caoutchoutique du PMMA pur. Berrebi et al. [107] ont expliqué cette similitude par le faible taux de CR39 dispersé dans la matrice PMMA qui n'influe pas sur les propriétés mécaniques globales.

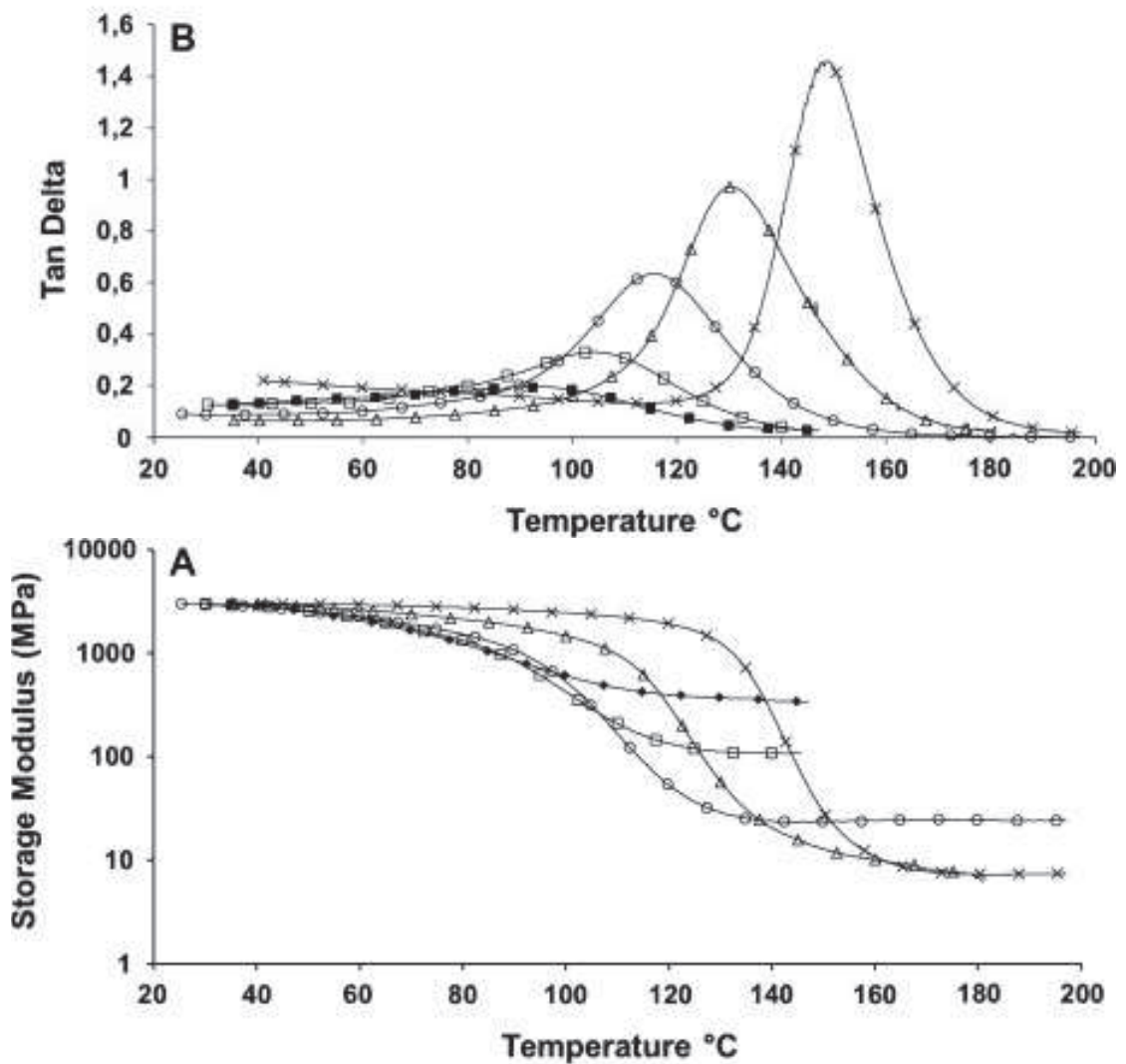


FIGURE 3.1: RIPs: Variation du module de conservation et facteur de perte  $\tan\delta$  en fonction de la température mesurée par DMA (■) CR39 ; (□) (75/25) CR39/PMMA ; (○) (50/50) CR39/PMMA ; (△) (25/75) CR39/PMMA ; (×) PMMA [107]

À réception des échantillons nous avons réalisé un autre essai de DMA (Instron 4502, sollicitation en mode compression à 0.5 Hz) dans la gamme de température de -60 à 80 °C. Les éprouvettes sont des pions de compression cylindriques de diamètre 5 mm et de hauteur 12.5 mm. La fréquence de sollicitation  $f = 0.5$  Hz a été choisie de façon à être du même ordre de grandeur que la vitesse de déformation estimée lors d'un essai MVS ( $\dot{\epsilon}$  est proportionnel à  $v/a$  où  $v$  est la vitesse de frottement et  $a$  le rayon de contact;  $10^{-1} \text{ s}^{-1} < v/a < 1 \text{ s}^{-1}$ ). L'évolution du module de conservation  $E'$  des RIPs en fonction de la température est montrée sur la figure 3.2. À la température ambiante (20 °C), les réseaux simples de CR39 et PMMA ont respectivement un module d'Young de  $2.6 \pm 0.1$  GPa et  $3.9 \pm 0.1$

GPa. En augmentant la proportion massique de PMMA dans le RIP, le module d'Young augmente de façon linéaire. Les propriétés mécaniques des RIPs sont donc directement liées à la proportion de chacun des réseaux enchevêtrés: l'association de ces deux réseaux permet d'ajuster le module d'Young. Les valeurs de module de conservation et les coefficients de Poisson à température 20 °C sont résumés dans le tableau 3.1. Typiquement, dans les conditions similaires (20 °C, 1 Hz), les modules d'Young de CR39 et PMMA industriels sont environ 2 GPa et 3 GPa respectivement [137].

Toutes ces observations indiquent que ces RIPs sont des matériaux homogènes et que le CR39 et le PMMA sont interpénétrés intimement dans le volume.

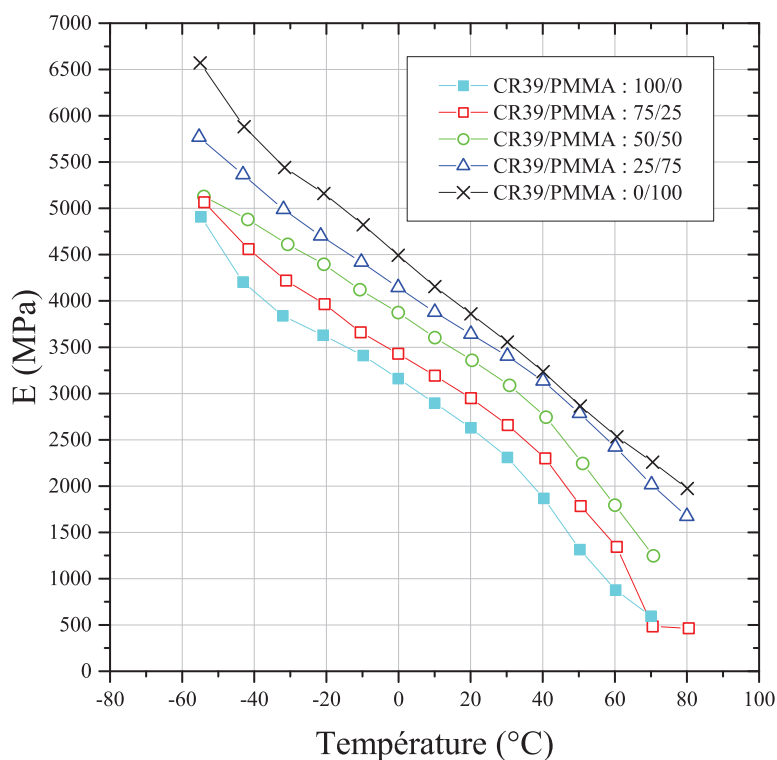


FIGURE 3.2: RIPs: Variation du module de conservation  $E$  en fonction de la proportion de PMMA en volume

## 3.2 Caractérisation de la surface

Nous allons maintenant comparer ces propriétés mécaniques de volume avec des propriétés mécaniques mesurées en surface. Pour rappel, les premiers travaux de Gauthier et al. [29, 121] ainsi que les travaux de Lafaye et al. [13, 30, 138] sur le *Micro-Visio-Scratch*, ont indiqué que dans un essai de glissement-rayure sur

un polymère amorphe comme le PMMA, quatre régimes de contact peuvent être observés selon le taux de plasticité et selon le rapport d'épaisseur du relâchement élastique sur l'enfoncement de l'indenteur. Pour comprendre les mécanismes de rhéologie de surface de ces matériaux spécifiques, nous avons effectué des expériences de glissement sur les RIPs en régime purement élastique, suivies par des essais de rayure en régime viscoplastique vers plastique. Tous les tests sont réalisés sur le MVS.

### 3.2.1 Comportement Élastique

Pour le régime élastique, les tests de glissement ont été effectués à la température ambiante de 25 °C, avec une vitesse de glissement constante de 30  $\mu\text{m/s}$ . Trois billes en verre de borosilicate BK7 (rugosité  $R_a \leq 2$  nm mesurée par AFM) avec des rayons de courbure de 500  $\mu\text{m}$ , de 25 mm et de 33 mm. L'utilisation d'indenteurs de différents rayons de courbure permet de faire varier la pression moyenne dans le contact. Tous les essais ont été faits à humidité relative contrôlée et inférieure à 3%, en faisant circuler de l'air comprimé sec dans la chambre d'essai fermée (voir figure 2.15).

#### 3.2.1.1 Module d'élasticité

Dans le cas purement élastique les modules d'Young de surface des différents RIPs sont déterminés à partir d'une courbe expérimentale  $p_{moy} = f(\epsilon_{moy})$ , équivalente de la courbe contrainte-déformation dans le volume. La valeur de cette pente doit être déterminée pour des déformations faibles. Pour tracer cette courbe la pression moyenne de contact est déterminée expérimentalement à partir de l'équation:

$$F_n = p_{moy}(\pi a^2), \quad (3.1)$$

où la force normale  $F_n$  est imposée par l'utilisateur et  $a$  le rayon de contact mesuré sur le cliché pris lors du glissement. Lors d'un test de glissement en régime élastique avec un indenteur axisymétrique ce contact est symétrique et circulaire.

La déformation moyenne imposée  $\epsilon_{moy}$  sur la surface de métaux par un indenteur sphérique est estimée par Tabor [139], dans le cas où le rayon de contact  $a$  est faible devant le rayon de courbure de l'indenteur  $R$ :

$$\epsilon_{moy} = 0.2 \frac{a}{R}. \quad (3.2)$$

Si ce rayon de contact n'est plus faible devant le rayon de courbure de l'indenteur, Lafaye [5] a proposé d'utiliser la relation :

$$\epsilon_{moy} = 0.2 \frac{a}{\sqrt{R^2 - a^2}}. \quad (3.3)$$

Ce coefficient numérique de 0.2 est tout à fait discutable pour des polymères en glissement, car il était initialement déterminé sur la base des résultats sur les aciers. Mais conventionnellement, on estime des niveaux de déformation par cette relation afin d'analyser la forme du contact. Lorsque le rayon de contact est faible devant le rayon de courbure de l'indenteur ( $a/R < 0.4$ ), ce qui est le cas pour notre expérience, la déformation moyenne de contact est similaire à l'équation 3.2.

Pour retrouver l'expression de la pente de la courbe de pression moyenne de contact en fonction de la déformation moyenne on utilise la théorie de Hertz (cf. équation 2.13 et 2.14):

$$p_{moy} = \frac{4}{3\pi} E^* \left( \frac{a}{R} \right). \quad (3.4)$$

Nous pouvons ensuite remplacer  $a/R$  par l'équation 3.2 et on obtient :

$$p_{moy} = \left( \frac{1}{0.2} \right) \left( \frac{4}{3\pi} E^* \right) \epsilon_{moy}. \quad (3.5)$$

De cette pente, nous pouvons déterminer le module normalisé  $E^*$  dans le contact pour chaque échantillon RIP. Le module d'Young des RIPs en surface peut être extrait sachant que l'on connaît les propriétés mécaniques de l'indenteur ( $E_1 = 85$  GPa,  $\nu_1 = 0.2$ ).

La figure 3.3 présente ces courbes pour les RIPs étudiés. Pour le régime élastique du CR39 et du PMMA industriel, la déformation moyenne est souvent estimée inférieure à 0.02. Dans notre cas, les points expérimentaux pour chaque matériau sont ajustés linéairement par une droite passant par l'origine, avec la déformation moyenne inférieure à 0.01. Plusieurs essais ont été effectués dans les mêmes conditions et les résultats sont tous regroupés sur cette figure pour faire

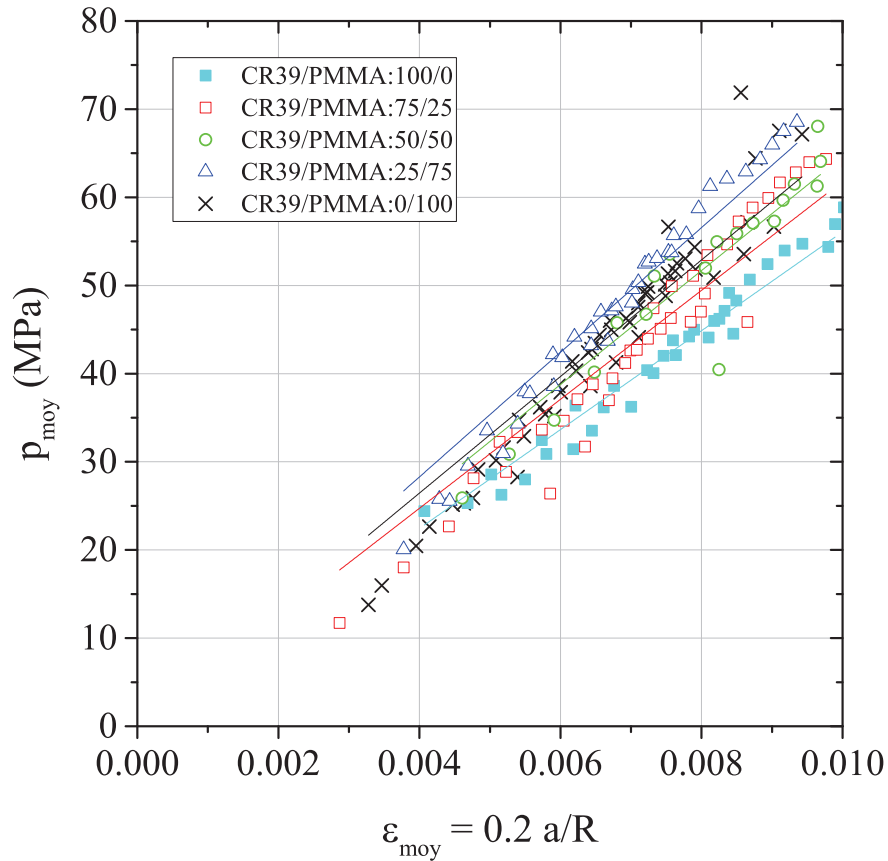


FIGURE 3.3: RIPs: Évolution de la pression moyenne de contact en fonction de la déformation moyenne à la surface (régime élastique)

l'ajustement. On trouve une même tendance similaire à celle en volume : excepté le RIP CR39/PMMA (25%/75%), les courbes des autres RIPs avec la proportion de PMMA intermédiaires sont réparties entre les deux réseaux simples (CR39 et PMMA pur). Les valeurs sont comparées avec celles des modules de conservation en volume sur la figure 3.4. Il est montré que l'évolution du module d'Young à la surface semble corrélée à celle en volume sauf le PMMA 100%. Le module augmente quasi linéairement du CR39/PMMA (100%/0) au CR39/PMMA (25%/75%), mais celui de PMMA semble trop faible.

Pour le vérifier, nous avons effectué des essais complémentaires sur le PMMA 100% et le CR39/PMMA (25%/75%), en imposant une déformation moyenne plus importante. La figure 3.5 montre les courbes  $p_{moy} = f(\epsilon_{moy})$  de ces deux matériaux dans le régime élastique ( $\epsilon_{moy} < 0.02$ ) jusqu'au début de la plastification. Entre  $\epsilon_{moy} = 0.01$  et  $\epsilon_{moy} = 0.02$ , elles présentent des allures similaires. Comme expliqué par Berrebi et al.[107], la phase riche en CR39 dans le CR39/PMMA (25%/75%) peut être dispersée.

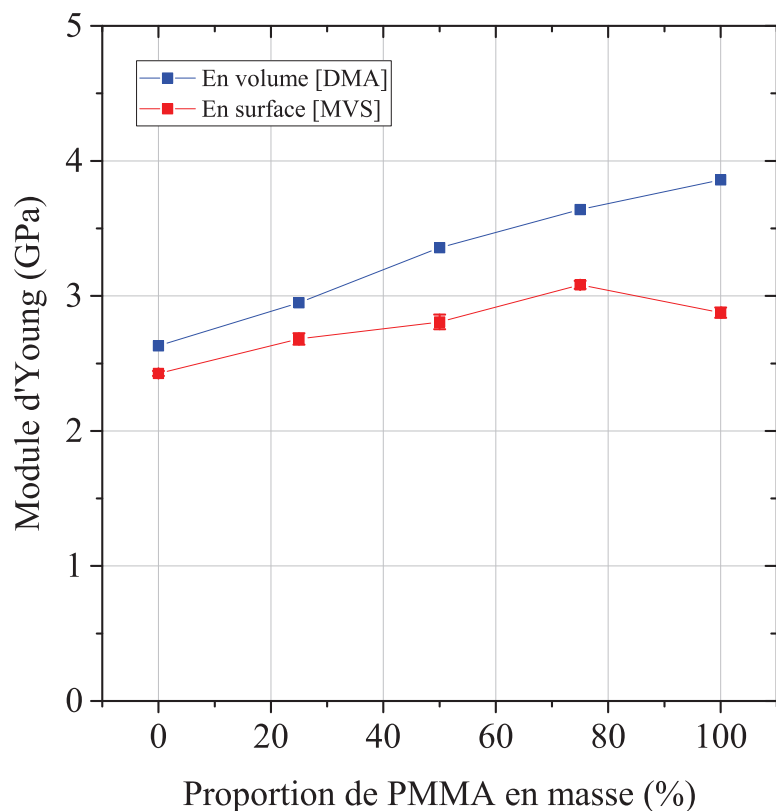


FIGURE 3.4: RIPs: Module d'Young à la température ambiante en fonction de la proportion massique de PMMA dans les RIPs : (carré noir) résultats de DMA a une fréquence  $f$  de 0.5 Hz ; (carré rouge) résultats de MVS avec un indenteur de rayon 3,3 mm et une vitesse de glissement de 30  $\mu\text{m/s}$

### 3.2.1.2 Frottement

Le coefficient de frottement obtenus lors de ces mêmes essais en fonction de la pression de contact pour différents RIPs est présenté sur la figure 3.6. Les résultats présentés ici ont été obtenus avec la bille de rayon de courbure de 33 mm. Il semble difficile de sortir les tendances de frottement pour les RIPs testés en fonction de la proportion des deux réseaux. Il semble que le coefficient de frottement diminue lorsque la pression moyenne de contact augmente, mais pour CR39 100% le frottement saute lorsque la pression de contact atteint 43 MPa, cependant, rien de particulier ne peut être observé sur les images captées par le microscope en temps réel de mesure. De plus, les valeurs de coefficient de frottement pour tous ces matériaux semblent trop faibles par rapport aux essais effectués auparavant dans notre équipe. Pour un polycarbonate commercial rajeuni, Rubin et al. [33] ont montré que, dans la gamme de pression appliquée (20 MPa - 60 MPa) et à température 30 °C, le coefficient de frottement est au minimum de 0.6 environ, et si l'on augmente la pression de contact, le coefficient de frottement se stabilise

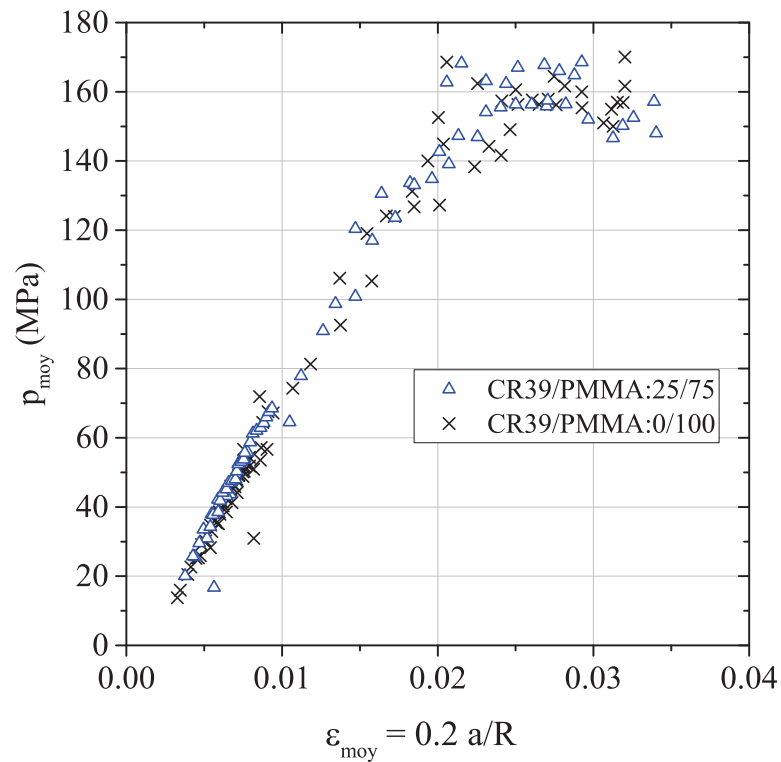


FIGURE 3.5: RIPs: Évolution de la pression moyenne de contact en fonction de la déformation moyenne à la surface pour le PMMA 100% et le CR39/PMMA (25%/75%)

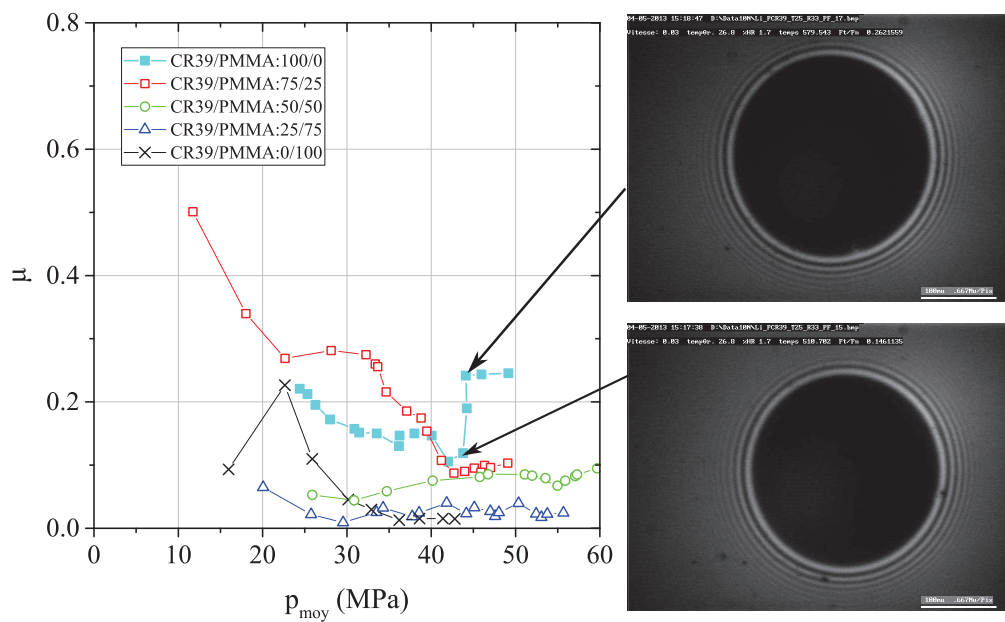


FIGURE 3.6: RIPs: Coefficient de frottement vrai en fonction de la pression moyenne de contact (régime élastique)



à environ 0.4. Les mêmes résultats ont été trouvés par Charrault et al. [122, 140] sur un PMMA jeune. Charrault a mis en évidence l'influence de vieillissement sur le frottement pour le PMMA. Il a trouvé que sur une gamme de pression de contact identique dans des conditions similaires, le coefficient de frottement a diminué après le vieillissement physique et cet effet est approfondi en fonction du temps. Pour le cas du PMMA coulé normal avec une structure polydisperse, la migration des chaînes les plus courtes à la surface implique un glissement moins contraignant. Comme les petites chaînes ou les molécules simples ne sont pas ancrées dans les chaînes volumiques, le frottement est alors plus faible. Dans le cas d'un PMMA jeune (i.e. thermiquement rajeuni), le glissement de la bille se fait sur des longues chaînes enchevêtrées. Et lorsqu'il étire des grandes chaînes dans le sens du déplacement, cela peut demander plus d'énergie et la valeur du coefficient de frottement sera plus élevée (voir figure 3.7).

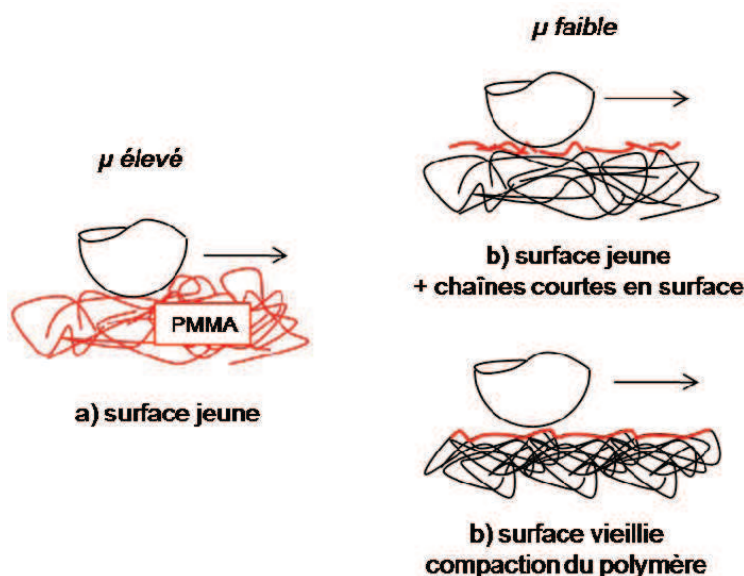


FIGURE 3.7: Représentation schématique du comportement du polymère en glissement [122]

Dans notre cas, les faibles coefficients de frottement peuvent s'expliquer de la même manière. Comme indiqué dans le chapitre 2, un premier réseau est d'abord synthétisé à partir de ces monomères ou oligomères. Il est ensuite gonflé pour faire entrer les monomères ou oligomères du second réseau. La formation de ce dernier est ensuite initiée au sein du premier réseau. Tout au long de ces processus, il est très possible d'avoir des petites chaînes de molécule ou des monomères résiduels

non polymérisés. Au cours du temps, ils vont migrer vers la surface et agir comme un lubrifiant, jouant un rôle important sur la zone interfaciale et réduisant le frottement. Darras [104] a réalisé des caractérisations de morphologie en AFM et des essais de mouillage sur ses RIPs PDMS/AcRf6 et PDMS/AcRf6-MMA. Il a indiqué que le caractère hydrophobe prononcé pour les RIPs PDMS/AcRf6 est associé à la migration des groupements latéraux fluorés à la surface de l'échantillon et l'a vérifié par des analyses XPS. En ce qui concerne les RIPs PDMS/AcRf6-MMA, il a trouvé que la concentration en co-réseau AcRf6-MMA en surface semble plus importante qu'en volume.

Ces observations nous amènent à nous poser la question sur les mécanismes de lubrification dans la zone interfaciale. Quelle est la rhéologie de cette couche mince et de quelle manière répond-elle à la sollicitation externe, et finalement, comment réduire le frottement? Basé sur ces questions, nous avons développé un couplage expérimental et essayé de caractériser les comportements de cette zone interfaciale en utilisant des molécules modèles de structures connues (couches phospholipidiques). Ce couplage et les premiers tests seront présentés dans le chapitre 4 et le chapitre 5.

### 3.2.2 Comportement viscoplastique et plastique

Comme indiqué dans le chapitre 2, la valeur de la pression moyenne de contact  $p_{moy}$  dans le domaine plastique est estimée comme la contrainte d'écoulement plastique à la surface, qui est directement proportionnelle à la pression moyenne plastique en volume  $\sigma_{yield}$ . Pour caractériser les comportements rhéologiques à la surface des RIPs dans les régimes viscoplastique et plastique, nous avons réalisé des expériences sur le MVS avec un indenteur de diamant avec un rayon de courbure de 96  $\mu\text{m}$ . Lors de ces essais, l'analyse de la transition élastique - plastique se base sur le paramètre d'angle de retour du sillon  $\omega$  proposé par Gauthier et al.[29]. Comme les essais précédents, l'humidité relative est contrôlée et inférieure à 3% pour tous les tests.

### 3.2.2.1 Pression d'écoulement plastique à la surface et transition élastique-plastique

Cette caractérisation a été effectuée à une vitesse tangentielle constante de 30  $\mu\text{m/s}$  et à température ambiante de 25  $^{\circ}\text{C}$ .

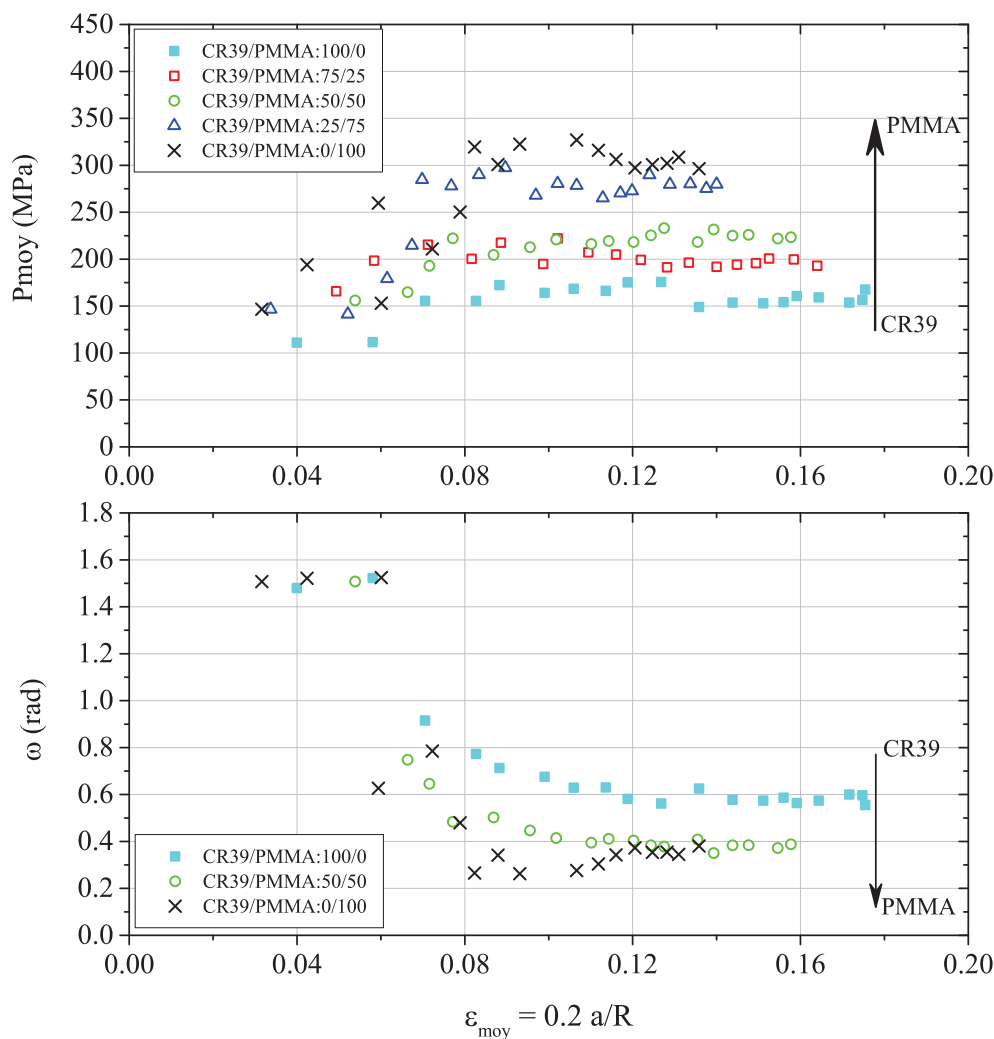


FIGURE 3.8: RIPs: Évolution de la pression moyenne de contact  $p_{moy}$  et de l'angle  $\omega$  en fonction de la déformation moyenne  $\epsilon_{moy}$ .

La figure 3.8 présente l'évolution de la pression moyenne de contact expérimentale  $p_{moy}$  en fonction de la déformation moyenne  $\epsilon_{moy}$  définie par les formules 3.2 et 3.3. Les plateaux de pression de plasticité des réseaux de CR39 et PMMA donnent des contraintes d'écoulement plastique  $p_{yield}$  cohérentes en accord avec les valeurs volumiques ( $\sigma_{yield}$  de CR39 vaut environ 80 MPa et  $\sigma_{yield}$  de PMMA vaut environ 150 MPa, il y a effectivement un facteur de 1/2 par rapport aux valeurs de surface). On observe expérimentalement que ce plateau évolue proportionnellement

à l'interpénétration croissante du réseau de PMMA dans celui de CR39 par des liaisons physiques de type enchevêtrement. Le RIP CR39/PMMA (25%/75%) a un plateau très proche à celui du réseau simple de PMMA. En parallèle, l'évolution de l'angle de retour  $\omega$  (déterminé à partir des images expérimentales du contact in situ) en fonction de la déformation moyenne indique le comportement de surface. En dessous de  $\epsilon_{moy} \approx 0.06$ , le contact est élastique. L'apparition de la plasticité dans le contact correspond au début du plateau (figure 3.8). Pour le réseau PMMA la rayure est visible à partir de  $\epsilon_{moy} \approx 0.085$ , alors que pour le réseau CR39 la rayure est visible à partir de  $\epsilon_{moy} \approx 0.125$ . La valeur plateau de l'angle  $\omega$  donne également une indication sur le retour élastique du sillon qui est plus important pour le CR39 100% ( $\sim 0.6$  rad) et le plus faible pour le PMMA 100% ( $\sim 0.35$  rad). On note que la valeur ordinaire du plateau de l'angle  $\omega$  pour un CR39 industriel vaut  $\sim 0.4$  rad. Les RIPs ont une évolution intermédiaire entre ces deux réseaux simples. Pour des raisons de lisibilité seul le RIP CR39/PMMA (50%/50%) est comparé aux réseaux simples CR39 et PMMA. Contrôler la proportion massique de PMMA dans le CR39 permet de contrôler la déformation nécessaire dans le contact pour amorcer la plastification.

### 3.2.2.2 Courbe maîtresse de la pression d'écoulement plastique

Selon le principe d'équivalence temps-température, une courbe maîtresse peut être construite par des essais de rayure isothermes à différentes vitesses. Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la vitesse ou de la fréquence de sollicitation. Briscoe et al. [141] estiment que la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  est égale au rapport de la vitesse de glissement  $v$  sur la largeur de rayure ( $l$ ) observée post mortem:

$$\dot{\epsilon} = \frac{v}{l} \approx \frac{v}{2a} \quad (3.6)$$

où  $a$  est le rayon de contact.

Comme la définition de la déformation moyenne de contact, cette vitesse de déformation est aussi discutable pour le cisaillement interfacial. En effet, le taux de cisaillement dans la zone interfaciale est souvent beaucoup plus important que la vitesse de déformation estimée ici. Mais pour la zone cohésive, comme le comportement mécanique est similaire à celui dans le volume, il est montré que cette

relation peut nous aider à résoudre le problème grâce à sa simplicité. Nous avons donc employé cette définition dans cette étude.

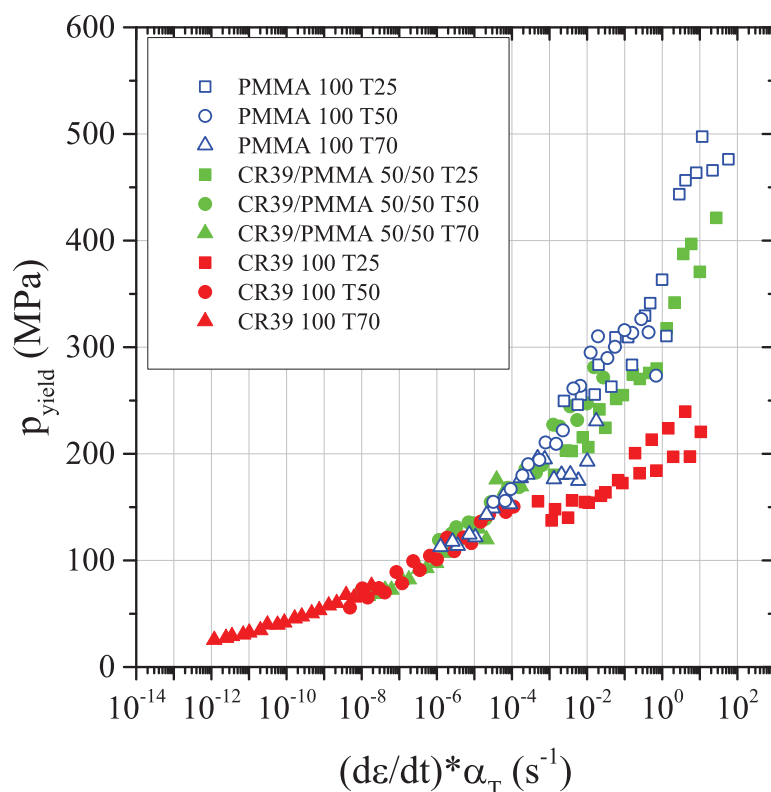


FIGURE 3.9: RIPs: Courbe maîtresse la de pression d'écoulement plastique à la surface en fonction de la vitesse de déformation équivalente à une température de référence de 20 °C

Les essais isothermes sur les RIPs CR39 100%, CR39/PMMA (50%/50%) et PMMA 100% ont été effectués aux températures 25 °C, 50 °C et 70 °C, pour différents paliers de vitesse. La figure 3.9 montre les courbes maîtresses de la pression d'écoulement plastique à la surface en fonction de la vitesse de déformation équivalente à température de référence 20 °C. On observe que pour ces trois polymères, la pression moyenne de contact (plastique) augmente en fonction de la vitesse de déformation dans la gamme étudiée. Parmi eux, la pression moyenne de contact du PMMA 100% augmente le plus rapidement, celle du CR39 100% augmente le plus lentement, et le RIP CR39/PMMA 50%/50% se situe au milieu. Ceci conforte les observations précédentes: contrôler la proportion massique de PMMA dans le CR39 permet de contrôler les propriétés rhéologiques de ces matériaux.

La loi d'Eyring [142], qui est basée sur le formalisme d'Arrhénius, permet de relier la température et la vitesse de déformation. Dans son concept, pour déplacer

un volume de molécule, on a besoin de franchir une barrière d'énergie. Le déclenchement de l'écoulement plastique est basé sur la combinaison de l'énergie thermique et de la contrainte appliquée  $\sigma$ : cette barrière peut donc être réduite en présence d'une contrainte appliquée. Pour la contrainte d'écoulement  $p_{yield}$ , Eyring exprime la vitesse de déformation par:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{ref} \exp\left(-\frac{\Delta H - V_a \cdot p_{yield}}{RT}\right) \quad (3.7)$$

avec  $\dot{\epsilon}$  la vitesse de déformation au seuil d'écoulement pour l'étude dans le régime plastique,  $\dot{\epsilon}_{ref}$  la vitesse de déformation constante à une température référence,  $\Delta H$  l'enthalpie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $V_a$  le volume d'activation.

À partir des courbes maîtresses et la loi d'Eyring, on peut déduire les valeurs d'énergie d'activation et de volume d'activation. L'enthalpie d'activation est obtenue par régression linéaire dans le domaine vitreux:

$$\ln \alpha_T = \ln \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{ref}} = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.8)$$

La pente donne  $\Delta H/R$ .

En traçant  $p_{yield}/T$  en fonction de  $\ln \dot{\epsilon}$  à la température référence, la pente donne  $R/V_a$ .

Les valeurs de l'énergie d'activation et du volume d'activation pour le CR39 100% sont tirées des pentes calculées à partir des données de la figure 3.10a et 3.10b:  $E_a = 159$  kJ/mol et  $V_a = 0.2$  nm<sup>3</sup>. Elles sont estimées pour une vitesse de déformation de  $10^{-1}$  et pour une température référence de 20 °C. Ces valeurs avec celles pour le PMMA 100% et le CR39/PMMA 50%/50% sont regroupées dans le tableau 3.2 et sont généralement d'un ordre de grandeur correct. Les valeurs trouvées dans la littérature [5] pour le CR39 sont de  $E_a = 120$  kJ/mol et  $V_a = 0.36$  nm<sup>3</sup>, ce qui est en bon accord. En revanche, pour le PMMA industriel le volume d'activation est sensiblement différent de ce qu'on a trouvé ( $V_a = 0.15$  nm<sup>3</sup>). Cela pourrait s'expliquer par l'influence du processus industriel.

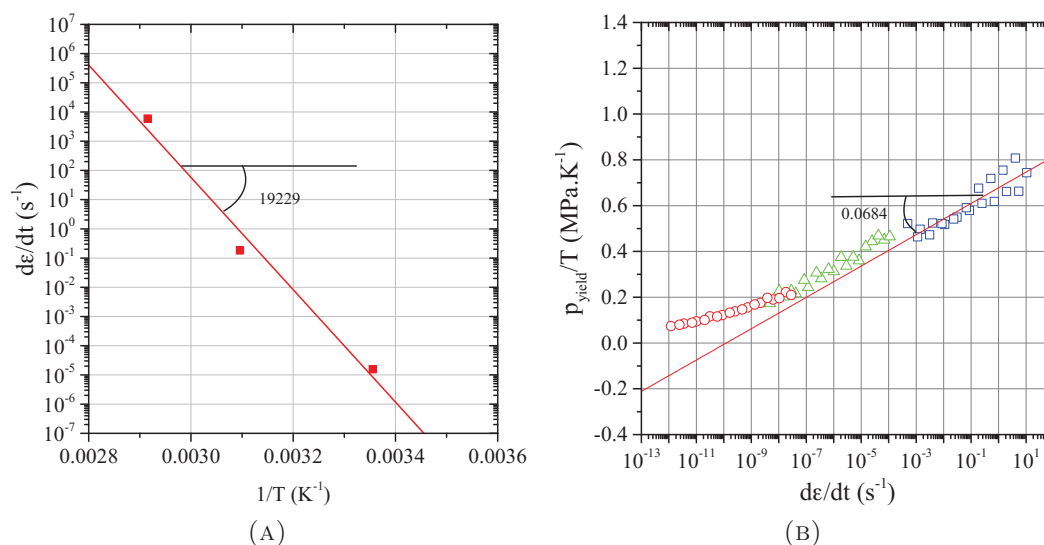


FIGURE 3.10: RIPs : Détermination de l'énergie d'activation et du volume d'activation d'écoulement plastique à la surface de CR39.

TABLEAU 3.2: RIPs: L'énergie d'activation et le volume d'activation pour l'écoulement plastique à la surface

RIPs	CR39	50% CR39 + 50% PMMA	PMMA
$E_a$ (kJ/mol)	159	97	62
$V_a$ (nm <sup>3</sup> )	0.20	0.08	0.06

### 3.2.2.3 Frottement

La figure 3.11a présente l'évolution du frottement apparent en fonction de la pression moyenne de contact pour les RIPs à 25 °C. Les valeurs du frottement sont obtenues dans le régime purement plastique, la position des points représente donc la pression d'écoulement plastique de chaque matériau. Ces valeurs de pression sont conformes avec les résultats présentés sur la figure 3.8. Nous pouvons observer que le coefficient de frottement apparent augmente avec la proportion en PMMA dans le réseau. D'autre part, une même tendance du coefficient de frottement local est trouvée sur la figure 3.11b. Après estimation du frottement d'obstacle, le coefficient de frottement local est bien inférieur au celui de frottement apparent.

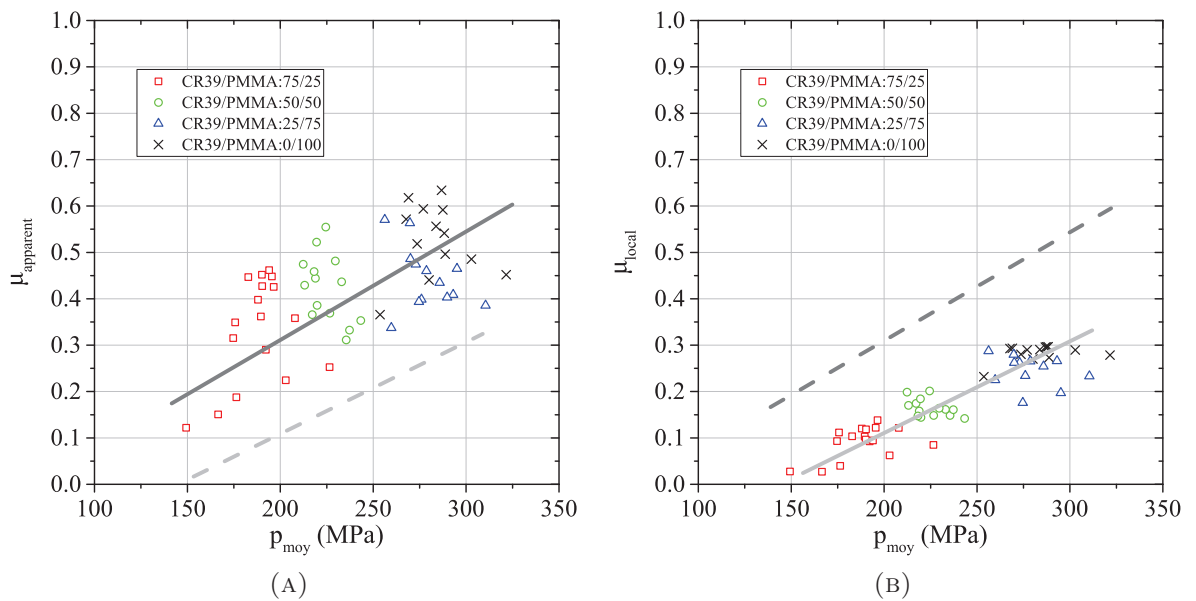


FIGURE 3.11: RIPs: Évolution du coefficient de (A) frottement apparent et de (B) frottement local en fonction de la pression moyenne de contact (régime plastique).

Pour comparer plus quantitativement, les valeurs moyennes du coefficient de frottement pour chaque échantillon sont calculées et regroupées dans le tableau 3.3, même si les pressions moyenne de contact pour chaque point ne sont pas exactement les mêmes. Il convient de noter que ces valeurs semblent néanmoins faibles par rapport à celles trouvées sur le PMMA industriel ( $\mu_{local} \sim 0.45$ , [140]) et sur le CR39 ( $\mu_{local} \sim 0.25$ , [5]).

TABEAU 3.3: RIPs: Coefficient de frottement apparent et local

RIPs	PMMA	25% CR39 + 75% PMMA	50% CR39 + 50% PMMA	75% CR39 + 25% PMMA
$\mu_{apparent}$	0.52 ± 0.08	0.44 ± 0.07	0.42 ± 0.07	0.38 ± 0.11
$\mu_{local}$	0.28 ± 0.02	0.25 ± 0.03	0.17 ± 0.02	0.09 ± 0.03

### 3.3 Synthèse

Les Réseaux Interpénétrés de Polymères basés sur le CR39 et le PMMA sont caractérisés en volume et à la surface. En volume ou en surface l'évolution des



propriétés mécaniques est similaire en fonction des proportions des deux composantes CR39 et PMMA. Dans le régime élastique, le module d'Young évolue proportionnellement à l'interpénétration croissante du réseau de PMMA dans les RIPs, sauf celui pour le PMMA 100% à la surface qui semble faible par rapport à la valeur obtenue en volume. Dans le régime plastique, la même tendance est trouvée pour l'évolution de la pression d'écoulement plastique et de l'angle de retour  $\omega$ . L'énergie d'activation et le volume d'activation ont été trouvés pour l'écoulement plastique à la surface du CR39 100%, le CR39/PMMA 50%/50% et le PMMA 100%, à partir de la loi d'Eyring et les courbes maîtresses. De l'autre côté, l'étude du coefficient de frottement lors d'essais de glissement entre les pointes en verre sur les surfaces des RIPs a été menée dans le régime élastique et plastique. Cependant, les valeurs trouvées semblent trop faibles par rapport aux études antérieures de l'équipe sur le polycarbonate et le PMMA industriels. L'une des explications étant la possibilité de présence de petites molécules non réticulées, il y a donc un grand intérêt à chercher les mécanismes de lubrification dans la zone interfaciale.

# Chapitre 4

## Développement du montage NanoTribo-FRAPP

### 4.1 Introduction

L'une des grandes difficultés dans la science du contact est de pouvoir déterminer, à l'échelle nanométrique, la réponse mécanique (pression moyenne de contact, contrainte de cisaillement) et le mouvement des matières dans une même expérience. Le SFA permet une mesure directe de la force normale et la force tangentielle avec une très haute résolution (nN) pour les couches minces ultra confinées (épaisseur des couches inférieur à 10 nm [143]), mais il ne donne pas d'information directe sur le mouvement des molécules. L'équipe de Charlaix et al. a développé un nano-rhéomètre sur un Appareil à force de surface dynamique (dSFA) [144, 145]. Ils ont montré que la bicouche de DPPC supportée en phase "gel" reste essentiellement rigide sous l'écoulement appliqué, tandis que la monocouche de DPPC présente une vitesse de glissement  $V_g$  sous la contrainte hydrodynamique tangentielle  $\sigma_t$ . Cette technique détecte le mouvement global de la bicouche mais elle ne fournit pas d'information de la localisation du plan de cisaillement (figure 4.1 ).

D'autre part, beaucoup de travaux ont été effectués pour déterminer les conditions aux limites en déplacement d'un liquide [146–150]. La technique de FRAP (Recouvrance de Fluorescence Après Photoblanchiment) [143, 151, 152] et la technique de FRAPP (Recouvrance de Fluorescence Après Photoblanchiment Périodique) [134, 153] ont été également utilisées pour mesurer la vitesse de glissement des différents liquides à l'interface liquide - solide.

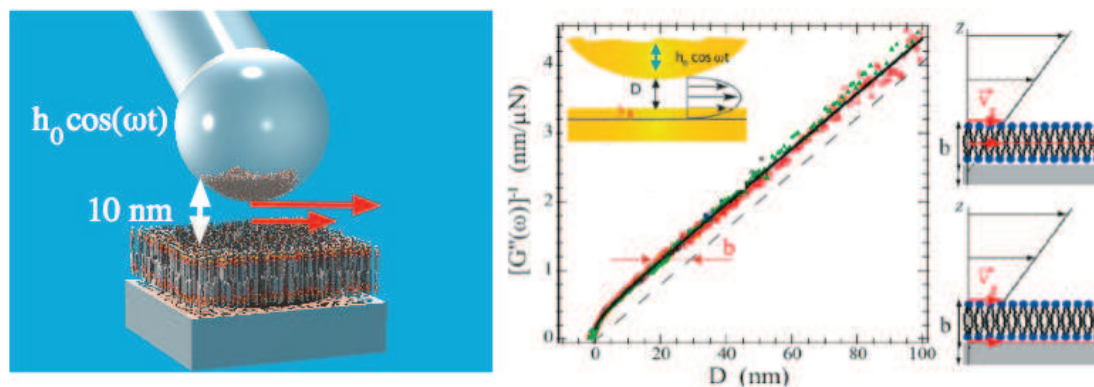


FIGURE 4.1: A gauche: illustration de l'expérience de nano-rhéologie sur la bicouche. A droite: résultats expérimentaux du module de dissipation  $G''$ . La longueur de glissement  $b$  est déterminée ; le plan de glissement peut être localisé dans la bicouche ou à l'interface bicouche/substrat (d'après les travaux de [144, 145]).

L'objectif de cette thèse est de coupler un scléromètre avec une visualisation directe de la zone de contact et la technique de FRAPP pour détecter en même temps les réponses mécaniques et la mouvement de molécules dans un essai de glissement ou cisaillement.

## 4.2 Montage NanoTribo-FRAPP

La figure 4.2a présente un schéma de principe du couplage entre le scléromètre et le montage de FRAPP. Pour avoir une bonne résolution sur la mesure des forces tangentielles nous avons équipé notre scléromètre d'un capteur NTR2 Nano-Tribometer (Anton-Paar TriTec) permettant l'application d'une force normale jusqu'à 1.2 N (résolution 2 mN) et la mesure d'une force de frottement jusqu'à 1.2 N (résolution 2 mN). Les indenteurs sphériques utilisés sont des lentilles de qualité optique (Newport®) dont les rayons sont 51 et 25 mm. Les travaux de cette thèse ont pour objectif premier de développer ce couplage et de vérifier qu'il donne des résultats dont l'interprétation physique est intéressante. Les contraintes liées aux techniques, ainsi que celles associées aux échantillons qui nous intéressent, étant importantes, aucune chambre climatique n'a été développée pour le moment. Le montage de FRAPP est similaire à celui décrit dans les travaux de Davoust [128] basé sur un interféromètre à division d'amplitude. Un laser Argon (Spectra Physics,  $\lambda = 488$  nm) est divisé en deux faisceaux par un miroir semi-réfléchissant. Un des faisceaux arrive directement sur l'échantillon alors que l'autre est réfléchi

sur un miroir modulé par un piézo-électrique puis redirigé ensuite vers l'échantillon. L'interférence de ces deux faisceaux est cohérente et les franges d'interférence sont localisées à la surface de l'échantillon. Pour le couplage, l'un des points majeurs discuté lors de la phase de conception a été d'obtenir à la fois l'observation directe du contact et l'enregistrement du signal de fluorescence. La solution qui a été retenue est de séparer les deux chemins optiques, celui de la caméra CCD du montage NanoTribo et celui des faisceaux laser de la FRAPP. La figure 4.2b montre l'image observée lorsqu'un indenteur de rayon 25  $\mu\text{m}$  est appuyée ( $F_n = 1 \text{ N}$ ) sur une lame de microscope : l'aire de contact et les franges d'interférences (pour un intervalle entre les franges de  $\sim 90 \mu\text{m}$ ) sont visibles simultanément. L'intervalle entre les franges,  $i$ , est directement lié à l'angle  $\theta$  formés par les deux faisceaux et tel que

$$i = \frac{\lambda}{2} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4.1)$$

comme sur un montage de FRAPP classique. L'ajustement de la distance  $a$  entre le miroir et le miroir semi-réfléchissant permet de faire varier cet angle  $\theta$  et de choisir l'intervalle entre les franges  $i$  dans la gamme  $8 \mu\text{m} - 120 \mu\text{m}$ . La figure 4.2c montre le montage final.

## 4.3 Validation du montage : mesure de vitesse...

### 4.3.1 Époxy

Pour valider notre montage nous avons tout d'abord réalisé un test sans contact afin de voir si le mouvement de la platine du scléromètre était bien détecté par le montage de FRAPP. Une lame de microscope a été recouverte d'environ 1 mm d'époxy (Araldite 2020) mélangé à de la fluorescéine (Aldrich chemical). L'époxy est une substance stable chimiquement, dans laquelle la fluorescéine ne diffuse pas, ce qui facilite la mesure et l'analyse de la vitesse. L'échantillon a été fixé directement sur le capteur NTR2 et mis en mouvement. Trois vitesses de déplacement ont été testées ( $V_i = 1 \mu\text{m/s}$ ,  $10 \mu\text{m/s}$ ,  $100 \mu\text{m/s}$ ) pour 2 intervalles de franges d'interférence ( $i = 20 \pm 2 \mu\text{m}$ ,  $38 \pm 2 \mu\text{m}$ ). La figure 4.3a présente l'évolution en fonction du temps de la seconde harmonique  $f_2$  du signal de contraste de l'intensité de

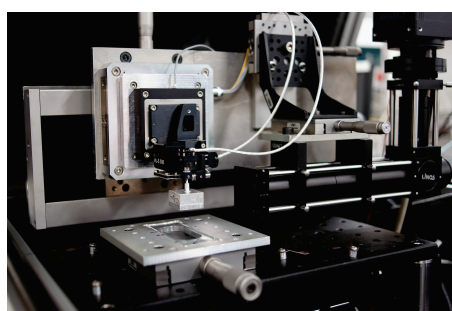
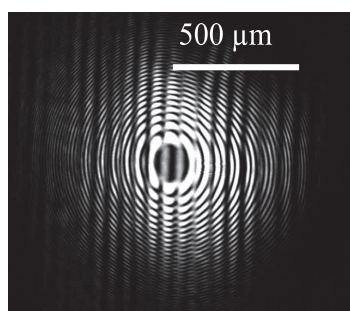
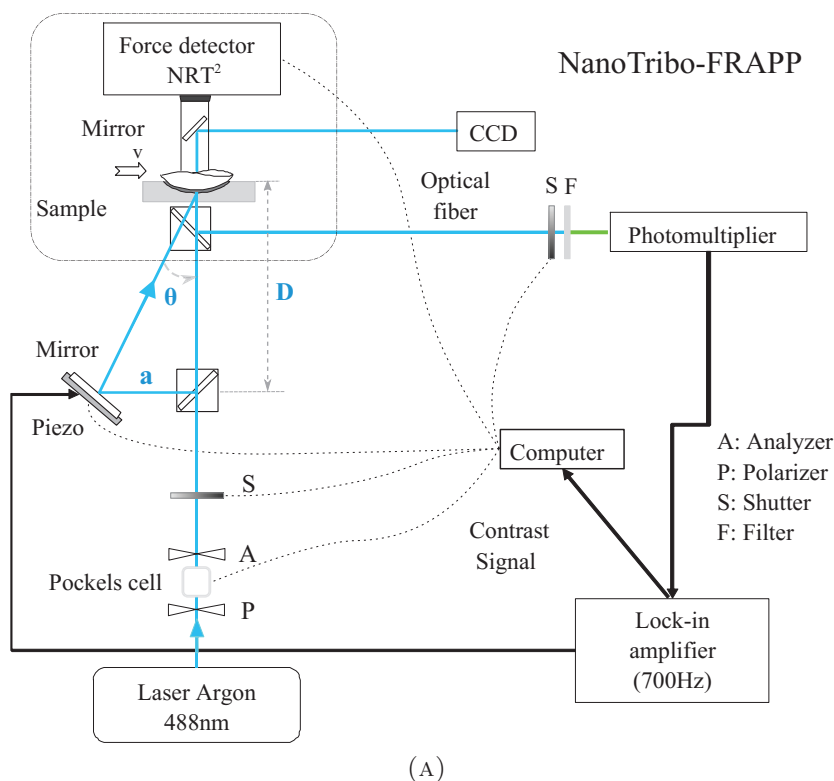


FIGURE 4.2: (A) Schéma de principe du montage NanoTribo-FRAPP ; (B) aire de contact et franges d'interférences obtenues lorsqu'un indenteur de rayon 25 mm soumis à une force normale de 1 N est en contact avec une lame de microscope ; (C) Photo du montage.

fluorescence mesurée. Le déplacement a été arrêté au bout de 30 s. Nous observons clairement qu'au même instant le signal d'intensité de fluorescence disparaît confirmant ainsi que ce signal est directement lié au déplacement de la table du scléromètre. Par ailleurs, il est possible de vérifier que nous mesurons la bonne vitesse de déplacement. En effet le signal périodique enregistré doit vérifier la relation

$$V_{mes} = fi, \quad (4.2)$$

où  $f$  est la fréquence sinusoïdale du signal mesuré et  $i$  l'intervalle imposé entre les franges. Ce dernier étant connu la courbe est ajustée par une sinusoïde amortie. La figure 4.3b montre le résultat d'un ajustement pour une vitesse donnée (10  $\mu\text{m/s}$ ) et deux intervalles de franges ( $i = 20 \pm 2 \mu\text{m}$ ,  $38 \pm 2 \mu\text{m}$  respectivement) et le tableau 4.1 résume l'ensemble des résultats. Les signaux enregistrés correspondent aux vitesses de déplacement imposées à la platine du scléromètre avec une très bonne précision. Dans un second temps nous avons calculé la transformée de Fourier de chaque signal enregistré et nous en avons extrait les spectres de vitesses. La figure 4.4 montre la FFT normalisée en fonction de la vitesse mesurée  $V_{mes}$  pour les deux intervalles de franges d'interférence cités plus haut. La vitesse mesurée et la vitesse imposée sont bien en accord. Cette expérience nous permet de conclure que notre montage mesure bien la vitesse de déplacement de sondes fluorescentes résultant du déplacement de la platine pilotée par le scléromètre.

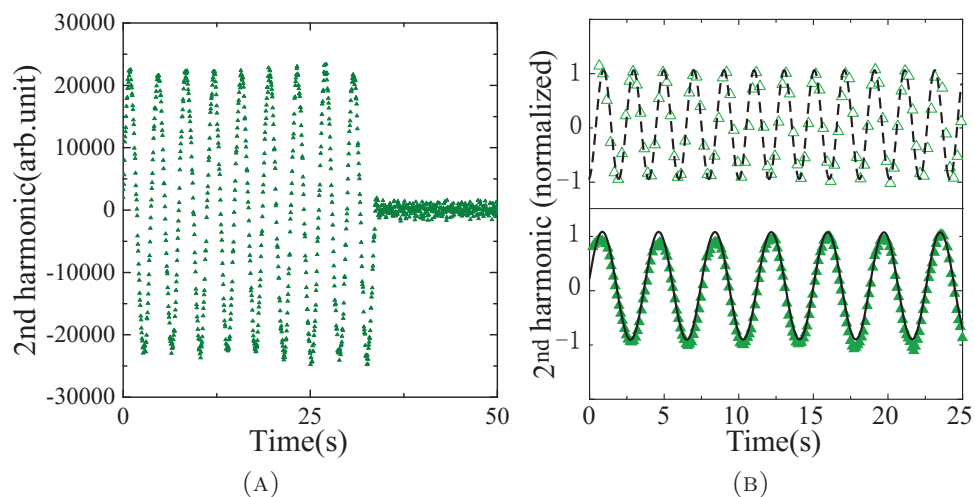


FIGURE 4.3: (A) Intensité de contraste en fonction du temps enregistré par le montage FRAPP lorsque l'échantillon d'époxy se déplace à une vitesse donnée ; (B) Ajustement de l'intensité de contraste enregistrée pour deux intervalles de franges ( $i = 20 \pm 2 \mu\text{m}$ ,  $38 \pm 2 \mu\text{m}$  respectivement).

### 4.3.2 Cisaillement d'une solution de polymère

Nous avons montré que notre nouveau couplage est capable de mesurer la vitesse de déplacement d'un échantillon dans lequel les fluorescéines ne diffusent pas. Comme la technique de FRAPP est une l'une des techniques privilégiées pour étudier la mobilité des molécules, nous avons également utilisé notre montage pour mesurer le coefficient de diffusion d'une solution de polymère dans laquelle les molécules diffusent relativement rapidement.

TABLEAU 4.1: Résultat de l'ajustement du signal d'intensité de fluorescence pour deux intervalles de franges sur l'échantillon d'époxy

$V_i$ ( $\mu\text{m/s}$ )	$i$ ( $\mu\text{m}$ )	$f$ (mHz)	$V_{mes}$ ( $\mu\text{m/s}$ )
1	$20 \pm 2$	$49.5 \pm 0.3$	$0.98 \pm 0.1$
1	$38 \pm 2$	$26.7 \pm 0.1$	$1 \pm 0.5$
10	$20 \pm 2$	$490.2 \pm 1.2$	$9.7 \pm 1.0$
10	$38 \pm 2$	$266.0 \pm 0.2$	$10 \pm 0.5$
100	$20 \pm 2$	$4897.1 \pm 0.8$	$97.9 \pm 9.8$
100	$38 \pm 2$	$2642.8 \pm 0.2$	$100.4 \pm 5.3$

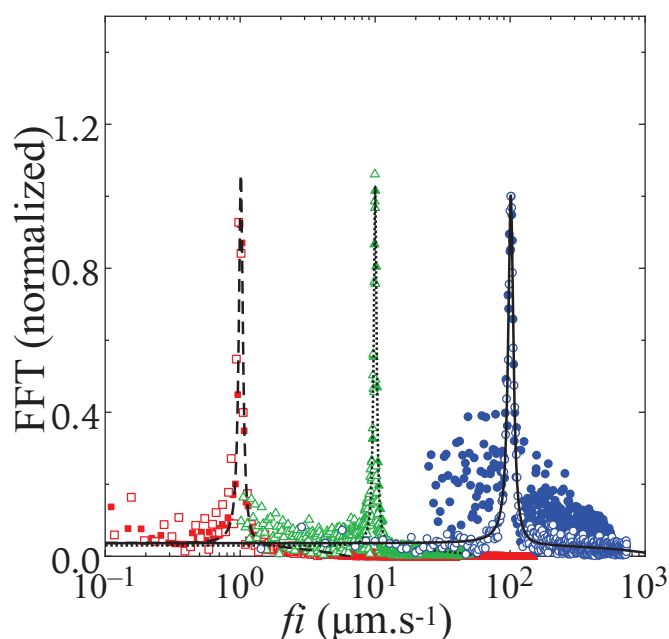


FIGURE 4.4: Expérience de validation : FFT normalisée en fonction de la vitesse mesurée  $V_{mes} = fi$  pour un échantillon d'époxy fluorescent (  $\square$   $V_i = 1$   $\mu\text{m/s}$ ,  $i = 38$   $\mu\text{m}$ ;  $\blacksquare$   $V_i = 1$   $\mu\text{m/s}$ ,  $i = 20$   $\mu\text{m}$ ;  $\triangle$   $V_i = 10$   $\mu\text{m/s}$ ,  $i = 38$   $\mu\text{m}$ ;  $\blacktriangle$   $V_i = 10$   $\mu\text{m/s}$ ,  $i = 20$   $\mu\text{m}$ ;  $\circ$   $V_i = 100$   $\mu\text{m/s}$ ,  $i = 38$   $\mu\text{m}$ ;  $\bullet$   $V_i = 100$   $\mu\text{m/s}$ ,  $i = 20$   $\mu\text{m}$  ).

Le polymère que nous avons utilisé est le poly (éthylène glycol) (PEG), acheté chez VMR (CAS : 25322-68-3), avec une masse molaire de 18 713 g/mol et un indice de polydispersité  $I = 1.05$ . La concentration de la solution est de  $\sim 42$  g/L. Le rayon de giration des molécules dans cette solution est estimé à  $\sim 5.6$  nm [154].

Dans notre expérience, nous avons piégé une goutte de la solution de polymère entre une bille de verre de rayon de courbure de 25 mm et une lame de verre nue et lavée. La distance entre la bille et la lame de verre a été fixée à 1 mm. L'espace traversée par les faisceaux de laser entre la bille et la lame de verre est

remplie par la solution de polymère (figure 4.5). Nous avons également vérifié que la profondeur de la zone de coïncidence des faisceaux de laser est supérieur à 1 mm. Comme le but de ce test est de vérifier la capacité de la détection de diffusion de notre couplage et comme on sait que les molécules de polymère PEG diffuse vite dans cette solution, pour simplifier l'ajustement, nous supposons une condition aux limites de non-glissement entre la bille et la solution, mais un glissement entre la solution et la lame de verre. Cette vitesse de glissement est représentée par  $V_{mes}$ .

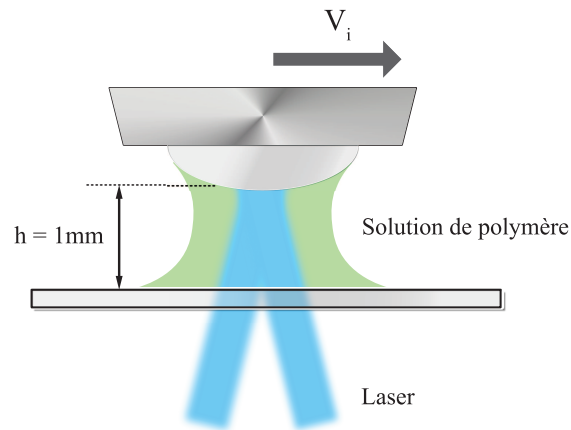


FIGURE 4.5: Illustration du essai de cisaillement d'une solution de polymère

Les ajustements ont été fait à partir d'une relation :

$$y = f_0 + Ahi \cdot \exp\left(-\frac{x}{t_0}\right) \cdot \frac{1}{2\pi(V_i - V_{mes}) \cdot x} \cdot \left[ \sin\left(2\pi \frac{V_i}{i} \cdot x + \psi\right) - \sin\left(2\pi \frac{V_{mes}}{i} \cdot x + \psi\right) \right], \quad (4.3)$$

où  $f_0$  et  $A$  sont deux constantes ;  $t_0$  est le temps caractéristique de la diffusion,  $h$  est la distance entre la bille et la lame de verre, qui vaut 1 mm dans notre cas ;  $i$  est l'intervalle imposé entre les franges ;  $V_i$  et  $V_{mes}$  sont la vitesse imposée et la vitesse mesurée respectivement ;  $\psi$  est un déphasage introduit pour l'ajustement. Cette relation est une modification de la formule de signal proposée par Davoust et al. [128], en intégrant sur une distance  $h$ .

La figure 4.6 présente deux résultats obtenus à vitesse imposée de 5  $\mu\text{m/s}$  et de 50  $\mu\text{m/s}$ , l'intervalle des franges est  $\sim 111 \mu\text{m}$  et  $\sim 73 \mu\text{m}$  respectivement. Pour la vitesse imposée de 5  $\mu\text{m/s}$ , l'ajustement montre une vitesse mesurée de  $4 \pm 1 \mu\text{m/s}$ , avec un temps caractéristique de diffusion  $t_0 = 7.9 \pm 1 \text{ s}$ . En parallèle, pour la vitesse



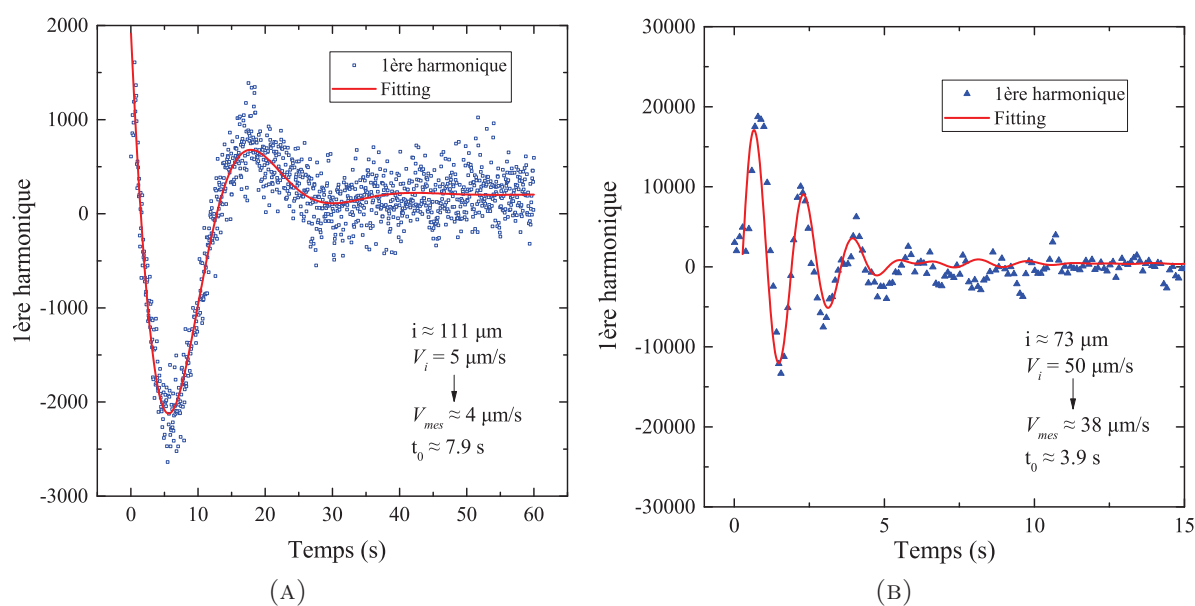


FIGURE 4.6: Intensité du contraste de fluorescence en fonction du temps enregistré par le montage de FRAPP et son ajustement pour la solution de polymère PEG : (A)  $i = 111 \mu\text{m}$ ,  $V_i = 5 \mu\text{m/s}$  ; (B)  $i = 73 \mu\text{m}$ ,  $V_i = 50 \mu\text{m/s}$ .

imposé de  $50 \mu\text{m/s}$ , la vitesse mesurée est  $38 \pm 2 \mu\text{m/s}$ , et le temps caractéristique de diffusion est  $t_0 = 3.9 \pm 0.5 \text{ s}$ .

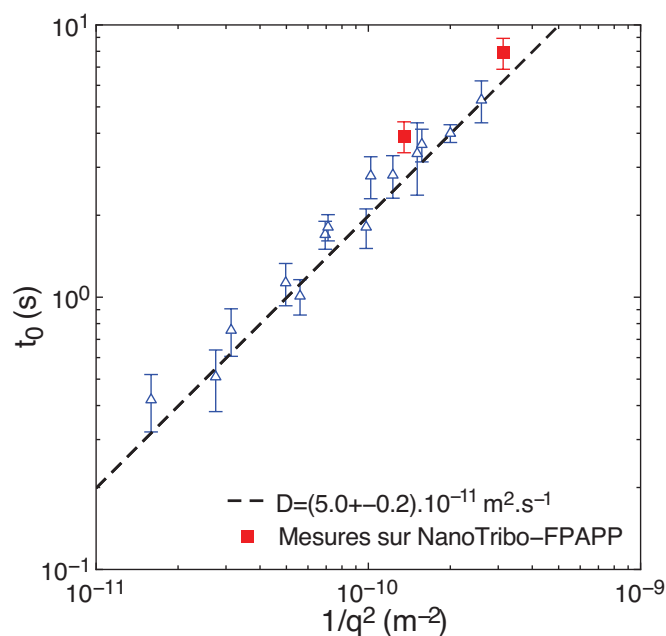


FIGURE 4.7: Temps caractéristique de diffusion en fonction du vecteur d'onde de transfert: ■ résultats obtenus sur notre couplage NanoTribo-FRAPP; △ résultats obtenus sur une solution de polymère en volume sans cisaillement.

La figure 4.7 montre les résultats antérieurs sur la même solution en volume et sans

cisaillement, obtenus sur le montage de FRAPP classique ( $\Delta$ ) . Nous rappelons que dans l'espace réciproque, le vecteur d'onde de transfert peut être calculé par :

$$q = \frac{2\pi}{i}, \quad (4.4)$$

et le coefficient de diffusion brownienne  $D$  peut être calculé par :

$$D = \frac{1}{t_0 q^2}. \quad (4.5)$$

Nos résultats sont présentés par les carrés rouges fermés sur la même figure 4.7. Il est donc montré que nos données sont conformes aux autres résultats et ce couplage est capable d'étudier la diffusion de molécules.

Il est intéressant de noter que les vitesses de glissement  $V_{mes}$  que nous avons trouvées dans ces expériences sont largement supérieures à 0, ce qui indiquerait que la condition limite de non-glissement n'est plus valable dans ce cas. Cependant, à notre connaissance, une telle solution avec des molécules de polymère petites ne devrait pas présenter un glissement à la paroi lorsqu'elle est mise en cisaillement. Pour le mettre en évidence, il faut remplacer le substrat par une surface hydrophobe, ou changer le polymère contre des molécules de taille beaucoup plus importante et effectuer des essais comparatifs, ce qui n'est malheureusement pas le cœur de travail de cette thèse.

### 4.3.3 Monocouche phospholipidique

Nous avons ensuite testé cette configuration sans contact avec un substrat recouvert d'une monocouche de phospholipides DSPC mélangées avec 1% de fluorophore NBD-PE. Les bicouches de DSPC ont une température de transition de 55°C et se comportent comme une couche de ~3 nanomètres à température ambiante. Ce système a un coefficient de diffusion suffisamment faible, pour que la diffusion soit négligeable pendant le temps des expériences. Les cinétiques seront donc extraites des harmoniques du signal  $f_1(t)$  et  $f_2(t)$ . La figure 4.8 montre que la vitesse mesurée est en adéquation avec la vitesse imposée. Il est intéressant de noter que la base des pics FFT est plus large que pour les mesures sur l'échantillon d'époxy, et ce d'autant plus que la vitesse augmente. Cela est dû au fait que la transformée

de Fourier est calculée pour un intervalle de temps fini et que la teneur en fluorescéine est beaucoup plus faible dans le cas présent que dans l'échantillon d'époxy (diminuant de fait le rapport signal sur bruit).

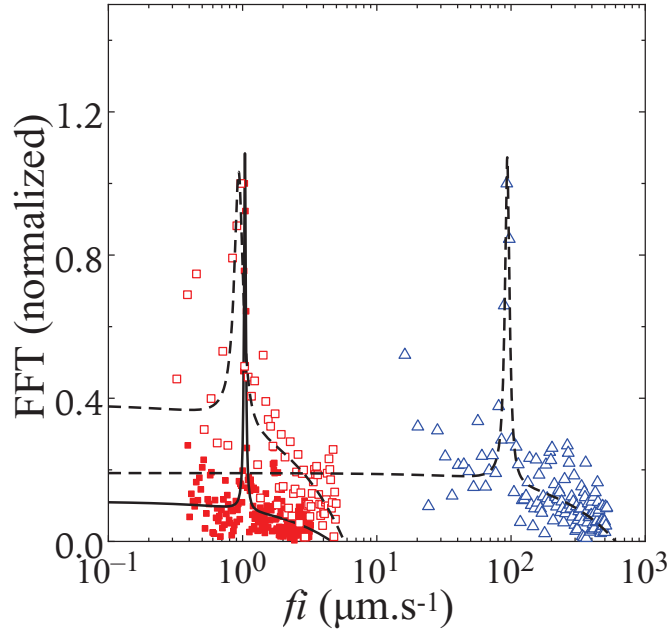


FIGURE 4.8: Expérience de validation : FFT normalisée en fonction de la vitesse mesurée  $V_{mes} = f_i$  pour un échantillon de monocouches de DSPC supportées et marquées par fluorescence (  $\square$   $V_i = 1 \mu\text{m/s}$ ,  $i = 38 \mu\text{m}$ ;  $\blacksquare$   $V_i = 1 \mu\text{m/s}$ ,  $i = 20 \mu\text{m}$ ;  $\triangle$   $V_i = 100 \mu\text{m/s}$ ,  $i = 38 \mu\text{m}$ ).

## 4.4 Premier test du confinement et de cisaillement de couches phospholipidiques

### 4.4.1 Protocole expérimental

Ce premier test du confinement et de cisaillement de couches lipidiques a été réalisé pour calibrer les paramètres de configuration expérimentale.

La principale différence entre l'essai de contact ici et l'essai sans contact présenté précédemment tient au fait que la quantité de molécule entraînée par la sollicitation externe est très faible dans un essai de contact, car le diamètre de contact entre une bille de verre hémisphérique (rayon de courbure 25 mm) et la lame de verre à une force normale de 1000 mN est seulement d'environ 190  $\mu\text{m}$  (par rapport à la zone éclairée par des faisceaux de laser : une surface d'environ 1.5 mm  $\times$  1.5

mm). Le signal de fluorescence collecté est donc très faible. Pour améliorer le signal, il faut avoir un temps d'intégration suffisamment long pour chaque point d'acquisition.

D'un autre côté, afin d'avoir assez de points pour faire la FFT, nous pouvons soit réduire le temps d'intégration pour chaque point, soit allonger la durée d'acquisition du signal. Comme nous avons indiqué, une réduction du temps d'intégration défavorise l'acquisition du signal et mène un bruit du signal. Ce paramètre a été donc fixé à une valeur optimale pour le système (50 ms). En même temps, la longueur de cisaillement maximum est  $\sim 1.5$  mm. Pour avoir une durée de l'acquisition suffisamment longue, le choix de la vitesse de glissement est limité et nous avons effectué l'expérience dans un premier temps à  $5 \mu\text{m/s}$ .

Nous n'oublions pas de noter que ces paramètres peuvent être amélioré à l'avenir, en modifiant la géométrie du couplage NanoTribo-FRAPP, par exemple en élargissant la taille du faisceau de laser pour avoir une zone éclairée plus grande, ou en mettant une table de transition pour le support d'échantillon afin de photoblanchir plusieurs zones successivement. Mais dans un premier temps, nous avons utilisé le système actuel pour étudier la rhéologie de couches phospholipidiques.

Les expériences ont été réalisés de la manière suivante :

- Avant le photoblanchiment, les molécules fluorescentes sont réparties de manière homogène dans l'échantillon (monocouche ou tricouche DSPC avec 1% NBD-PE déposée sur une lame de verre). La bille de verre est initialement mise en contact avec l'échantillon et la force normale est fixée à 1000 mN.
- L'intensité lumineuse augmente fortement pendant un court instant (typiquement 8 s dans notre cas). Les molécules fluorescentes éclairées sont photoblanchies. Les franges d'interférences sont alors imprimées sur tout le système étudié.
- Immédiatement après le photoblanchiment, le faisceau retourne à son intensité initiale. Les franges optiques ne permettent que la lecture du retour de fluorescence. La bille est simultanément mise en déplacement à une vitesse constante (1, 2 ou  $5 \mu\text{m/s}$ ).
- Après un certain temps (dépendant de la vitesse de glissement), nous arrêtons le glissement. Le système optique continue à collecter le signal de

recouvrement pendant une durée identique à la phase de glissement, ce qui donne le signal de fond.

- L'évolution du signal de recouvrement est ensuite analysée par la technique FFT. L'amplitude obtenue est proportionnelle à la quantité de molécule entraînée, alors que la fréquence donne accès à une vitesse locale (cf. équation 4.2). L'analyse de FFT nous permet donc d'obtenir des spectres indiquant la quantité de molécule en fonction de la vitesse (spectre de vitesse). En comparant les spectres de glissement et sans glissement, nous pouvons avoir des informations sur la rhéologie des couches phospholipidiques.

#### 4.4.2 Résultats

Nous allons maintenant présenter des résultats sur une monocouche de phospholipides DSPC confinée et soumise à un cisaillement. Les expériences ont été réalisées avec une bille en verre (Borosilicate BK7) avec un rayon de courbure de 25 mm et une monocouche supportée à 20°C pour une humidité relative de 50% environ. La force normale imposée est de 1000 mN. L'observation directe du contact nous permet de calculer la pression moyenne de contact  $p_{moy}$  correspondante :  $\sim 30$  MPa. La vitesse de déplacement de l'indenteur est de 5  $\mu\text{m/s}$ . L'intervalle entre les franges d'interférence a été fixé à 18.5  $\mu\text{m}$ . Les résultats sont présentés dans la figure 4.9. La figure 4.9a montre l'évolution avec le déplacement de la contrainte de cisaillement  $\tau$  calculée à partir du coefficient de frottement  $\mu$  et de la pression moyenne de contact  $p_{moy}$  mesurées ( $\tau = F_t/A = \mu p_{moy}$ , cf. section 2.6). Cette courbe présente un régime transitoire suivi d'un régime stationnaire à l'instar des expériences classiques de glissement. La figure 4.9b présente la courbe brute du signal de fluorescence collecté. La partie rouge correspond au signal obtenu avec cisaillement, alors que la partie noire correspond au signal obtenu sans cisaillement. Une différence très claire peut être observée sur cette courbe.

L'intensité de contraste du signal de FRAPP a été intégré sur l'intervalle [400 - 1500  $\mu\text{m}$ ] (ou [80 - 300 s]) pour s'affranchir de la période transitoire. L'allure du spectre de vitesse obtenu (figure 4.10) est en accord avec les limites du calcul FFT discuté plus haut : l'intervalle fini de temps génère du bruit lors de la transformation de Fourier. Le spectre proposé présente un pic relativement prononcé centré autour de la valeur 5  $\mu\text{m/s}$ , montrant ainsi que la majorité des molécules DSPC sous le contact sont déplacées à cette vitesse. La courbe présente également à

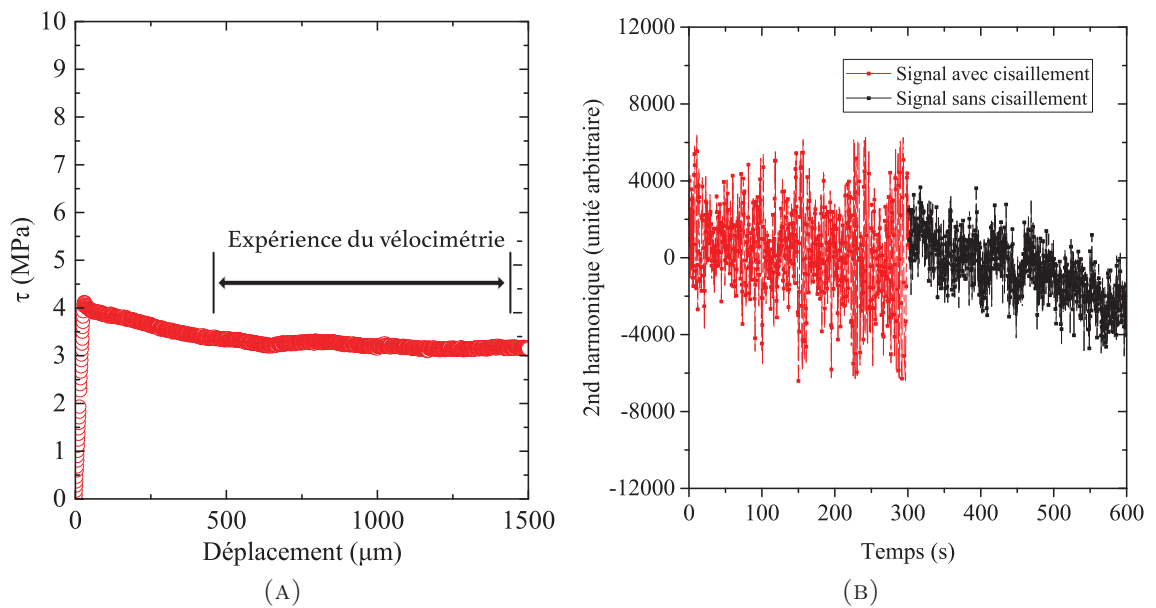


FIGURE 4.9: (A) Contrainte de cisaillement en fonction du déplacement,  $v = 5 \mu\text{m/s}$ , température ambiante ; (B) FFT normalisée en fonction de la vitesse mesurée pour un intervalle entre franges de  $18.5 \mu\text{m}$ .

gauche de cette valeur une bosse que nous n’observons pas dans les tests de validations (cf. section 4.3). Cela peut montrer qu’un certain nombre de molécules de DSPC sont déplacées à une vitesse plus faible.

## 4.5 Synthèse

Nous avons développé un système expérimental original, en couplant un scléromètre avec une visualisation directe de la zone de contact et la technique de FRAPP. L’enjeu majeur de ce concept consiste à mesurer une vitesse d’écoulement locale dans la zone interfaciale sous cisaillement. Nous rappelons que l’épaisseur de cette zone varie d’environ quelques nm à une centaine nm, et le diamètre de contact est comprise entre  $50 \mu\text{m}$  et  $200 \mu\text{m}$  dans la configuration actuelle. Nous avons montré l’intérêt d’utiliser la Transformée de Fourier Rapide (FFT) pour analyser les faibles signaux de fluorescence, permettant de mesurer la vitesse d’écoulement locale d’une couche moléculaire nanométrique. Nous avons réussi à utiliser ce nouveau couplage expérimental pour caractériser le cisaillement d’une seule monocouche lipidique sur une lame de verre. Il est montré une forte diminution du coefficient de friction. Un profil de vitesse de la couche interfaciale a également été

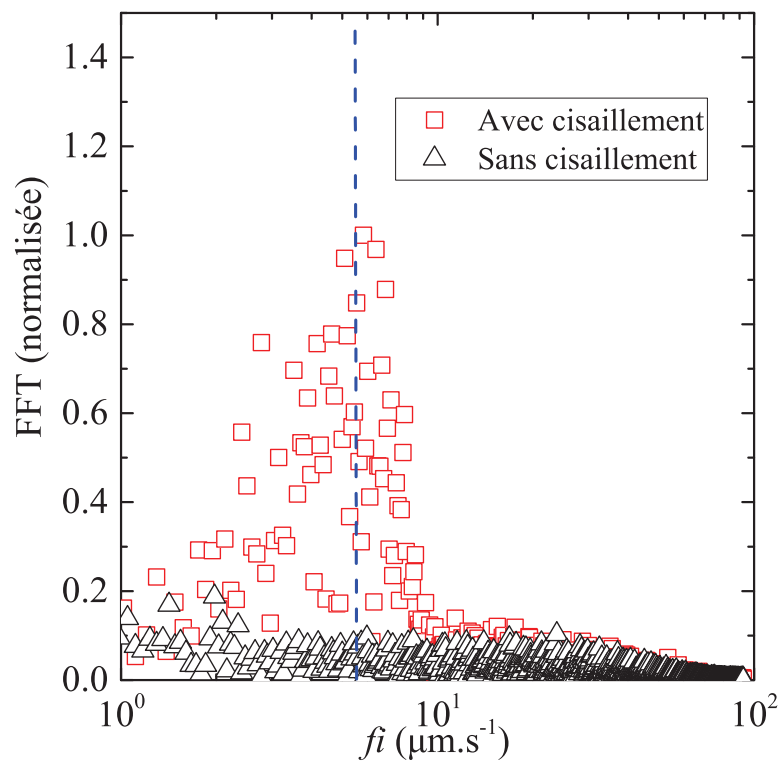


FIGURE 4.10: FFT normalisée en fonction de la vitesse mesurée pour un intervalle entre franges de  $18.5 \mu\text{m}$ .

déterminé. Une étude rhéologique plus complète de la monocouche de DSPC et de la tricouche de DSPC fait l'objet du chapitre suivant.

# Chapitre 5

## Analyse de la zone interfaciale sur les couches phospholipides DSPC

Dans le chapitre 4, nous avons décrit le montage NanoTribo-FRAPP. L'enjeu majeur de ce couplage expérimental développé dans cette thèse est d'être utilisé à étudier les propriétés rhéologiques des polymères dans la zone interfaciale. Nous rappelons que, selon Briscoe [18], la zone interfaciale correspond à une couche mince de l'épaisseur de 10 à 100 nm, qui est soumise à des conditions extrêmes de cisaillement, de déformation et de glissement adhésif. Les couches phospholipidiques ont été choisies comme un modèle dans cette thèse pour étudier la zone interfaciale. D'un côté, la nature démontre que les systèmes de biolubrification à base d'eau surclassent de loin les meilleurs dispositifs artificiels [81]. Les couches phospholipidiques jouent un rôle important de lubrifiant dans les systèmes biologiques qui conduisent à des coefficients de frottement très faibles, mais les mécanismes sont encore mal compris. En même temps, les épaisseurs d'une monocouche ou d'une tricouche phospholipidique sont de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui est bien dans la gamme de l'épaisseur de la zone interfaciale décrite par Briscoe. D'un autre côté, en comparant avec les autres matériaux candidats pour étudier les mécanismes dans la zone interfaciale, par exemple les systèmes auto-assemblés de polymères, les couches phospholipidiques présentent certains avantages incomparables : (1) une structure laminaire régulière ; (2) un contrôle important de la structure grâce à la technique de Langmuir-Blodgett ; (3) la possibilité de marquer une ou plusieurs couches par la fluorescéine selon besoin. Dans un premier temps, afin d'avoir une bonne intensité de signal pour la FRAPP et de faciliter



le transport d'échantillon, nous travaillons sur la monocouche et la tricouche supportée de DSPC dans l'air. Ce n'est pas une situation très réaliste, en particulier du point de vue de la biolubrification, mais elle facilite le développement de ces études. Finalement, ces systèmes ont été peu étudiés, mais nous verrons que leurs propriétés physiques sont riches.

Dans un premier temps (section 5.1), nous présentons une étude de la structure des échantillons, en utilisant la réflectivité de neutron et la Microscopie à Force Atomique (AFM). Nous étudions ensuite (section 5.2) les propriétés tribologiques de ces systèmes, puis nous développons l'étude couplée tribologie / vélocimétrie (section 5.3).

## 5.1 Structure et état de surface des couches phospholipidiques étudiées

La structure des couches supportées de DSPC a été analysée par réflectivité spéculaire de neutrons. Le but est de vérifier la structure laminaire pour la monocouche et la tricouche déposées par la méthode Langmuir-Blodgett. Un intérêt particulier est porté par leur résistance à la variation du taux d'humidité, car des résultats expérimentaux de cisaillement ont montré une influence de l'humidité sur le coefficient de frottement pour ces couches lipidiques (présentés dans la section 5.2). Cette expérience a été réalisée très tard à la fin de thèse en raison d'une fermeture imprévue du réacteur à l'Institut Laue-Langevin (ILL). Les données ont été partiellement traitées et les données brutes seront joint en annexe B. L'état de surface des couches a été étudié en AFM. Cette étude montre l'état de surface des couches de DSPC sur deux substrats : la lame de verre et le "wafer" de silicium.

### 5.1.1 Structure : réflectivité spéculaire de neutron

La structure statique de bicouches et double-bicouches lipidiques supportées a été intensivement étudiée par réflectivité spéculaire de neutrons [109, 112, 155–157]. Cependant, il existe peu de travaux publiés sur la structure de monocouche et de tricouche lipidiques dans un milieu d'air, surtout lorsqu'il y a une forte variation de l'humidité. Dans cette section nous allons présenter les détails expérimentaux

et les principales caractéristiques structurales de la monocouche et de la tricouche supportée de DSPC.

Cette analyse a été menée sur le réflectomètre D17 de l'ILL à Grenoble. Le dispositif expérimental et la densité de diffusion des milieux rencontrés dans cette étude ont été présentés dans le chapitre 2. Pour rappel, afin de balayer une large gamme de vecteur de transfert  $q_z$  (de  $\sim 10^{-2}$  à  $3.0 \text{ nm}^{-1}$ ), le mode TOF a été utilisé. Deux angles d'incidence (0.7 et 3°) permettent alors de faire varier la longueur d'onde de de 0.2 à 2 nm.

La figure 5.1 représente l'échantillon (avec une tricouche) et les faisceaux de neutrons. Les couches de DSPC sont déposées sur des blocs de silicium de  $50 \times 50 \times 10$  mm (Siltronix, Archamps) qui ont une rugosité de surface inférieur à 0.5 nm pour éviter la diffusion de neutron par le substrat. Les transferts de Langmuir sont réalisés dans l'eau ultra-pure pour la monocouche, l'échange du solvant peut être effectué en variant le taux d'humidité de l'eau lourde  $D_2O$  dans la chambre. Pour la tricouche, le dépôt se fait directement dans l'eau lourde de manière à donner un meilleur contraste. Le faisceau incident arrive à travers l'air sur la couche. L'avantage de cette géométrie est de réduire au maximum le bruit de fond dû à la sous-phase et le substrat et d'être en géométrie de réflexion totale. Il est important de noter que la variation du taux d'humidité relative est réglée par l'évaporation de l'eau lourde dans le récipient pour avoir un meilleur contraste. Le taux d'humidité à 0% a été réalisé par un circuit d'azote dans la chambre d'humidité.

Afin d'avoir une bonne référence, nous avons effectué d'abord l'étude des blocs de silicium sans dépôt pour caractériser l'épaisseur et la rugosité de la couche d'oxyde  $SiO_2$ . La figure 5.2 montre les profils de réflectivité et les profils de densité de longueur de diffusion (SLD) associés au bloc de silicium. Par soucis de clarté, les courbes de  $Rq^4$  en fonction de  $q$  correspondantes sont également présentées.

La simulation et l'ajustement des courbes ont été effectués avec le logiciel Igor Pro en utilisant le package *Motofit* [158]. La modélisation a été fait avec un modèle en boîtes. Concernant le bloc de silicium, il s'agit de trois composantes de longueur de diffusion différentes : Si,  $SiO_2$  et éventuellement une couche d'eau  $D_2O$  condensée sur la surface. Dans notre cas, chaque boîte est caractérisée par trois paramètres : l'épaisseur  $d_i$ , la SLD  $\rho_i$  et la rugosité  $\sigma_i$ .

Pour le bloc de silicium, l'étude a été faite avec un taux d'humidité relative de 30% à 90% puis 0%. Les principales caractéristiques sont les suivantes :

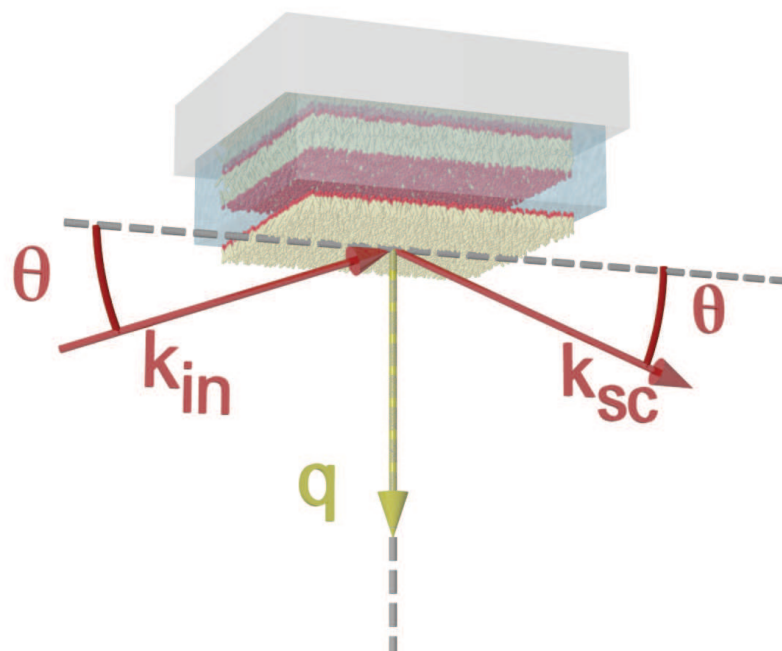


FIGURE 5.1: Représentation schématique de l'échantillon utilisé pour la réflectivité de neutrons

- la couche d'oxyde de ce bloc a une épaisseur de  $1.6 \pm 0.1$  nm et une rugosité de  $\sim 0.2$  nm.
- initialement, avec un taux d'humidité de 30%, il n'y a pas de couche d'eau condensée sur la couche de  $\text{SiO}_2$  (ligne verte). Lors d'une augmentation d'humidité à 90%, une couche d'eau ultrafine avec une épaisseur de  $\sim 0.3$  nm se trouve sur la couche d'oxyde (ligne rouge). Cette épaisseur correspond justement à une couche moléculaire d'eau. Lorsque l'humidité redescend à 0% (ligne bleue), cette couche disparaît. Cela montre que le processus est réversible.

Ensuite, l'influence de l'humidité a été étudiée sur la monocouche supportée de DSPC pour deux taux d'humidité : 30% et 90%. La couche a été fabriquée dans l'eau ultra-pure  $\text{H}_2\text{O}$  et mise dans la chambre dans un environnement d'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$ . La figure 5.3 présente les profils de réflectivité et les profils de densité de longueur de diffusion associés. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 5.1. Les principales caractéristiques sont les suivantes :

- la chaîne saturée hydrogénée fait  $2.0 \pm 0.1$  nm de longueur, ce qui est un peu plus long que les résultats trouvés pour une bicouche dans l'eau ( $1.7 \pm$

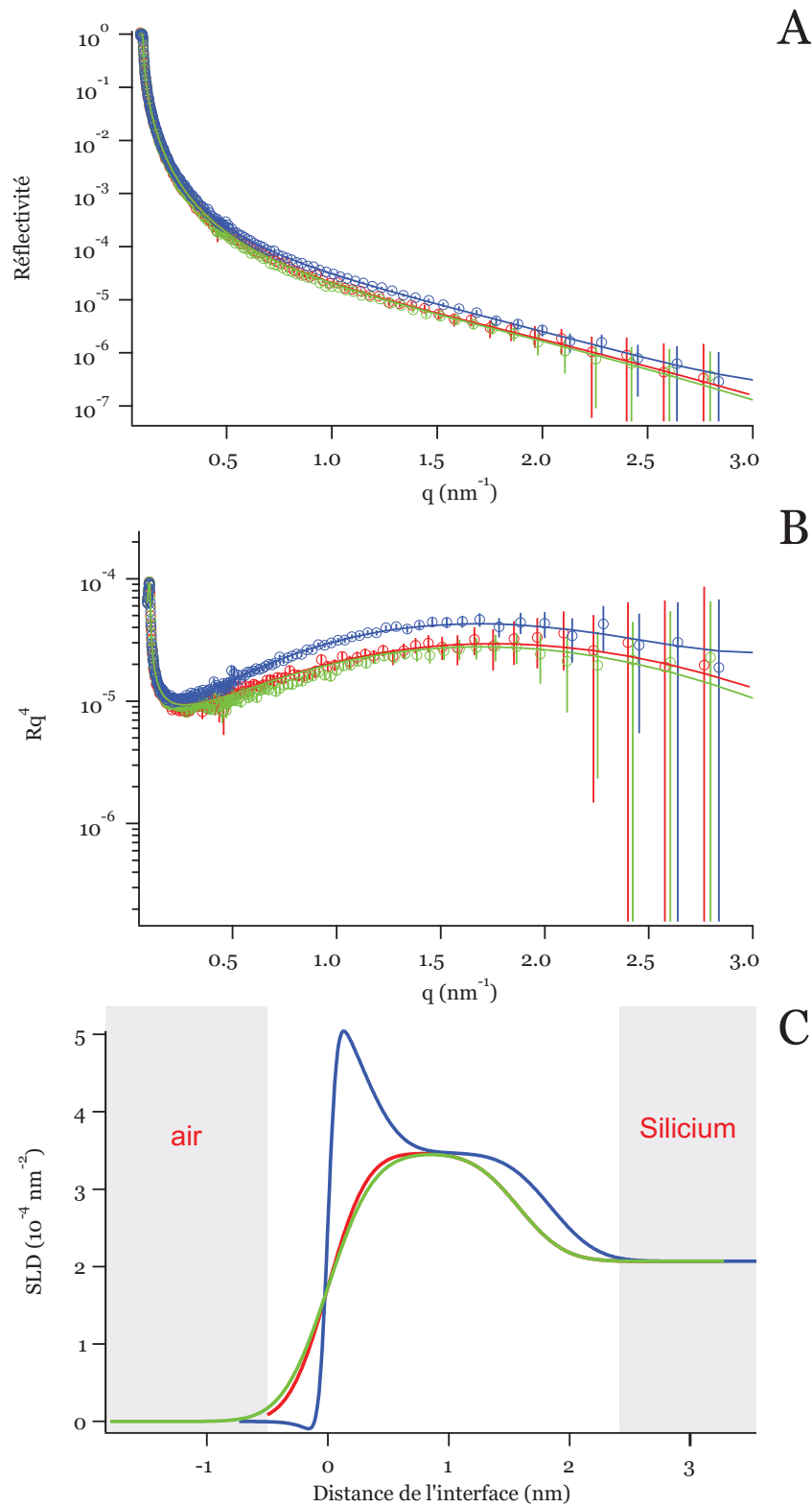


FIGURE 5.2: Profils de réflectivité du bloc de silicium : (A) Courbes de réflectivité spéculaire du bloc de silicium. Les traits pleins représentent les courbes obtenues avec un modèle de boîtes. (courbe verte :  $HR\% = 30\%$ ; courbe bleue :  $HR\% = 90\%$ ; courbe rouge :  $HR\% = 0\%$ ). (B) Courbes de  $Rq^4$  en fonction de  $q$  correspondantes. (C) Profils de densité correspondants, l'axe X représente la distance de l'interface de l'échantillon et l'air.

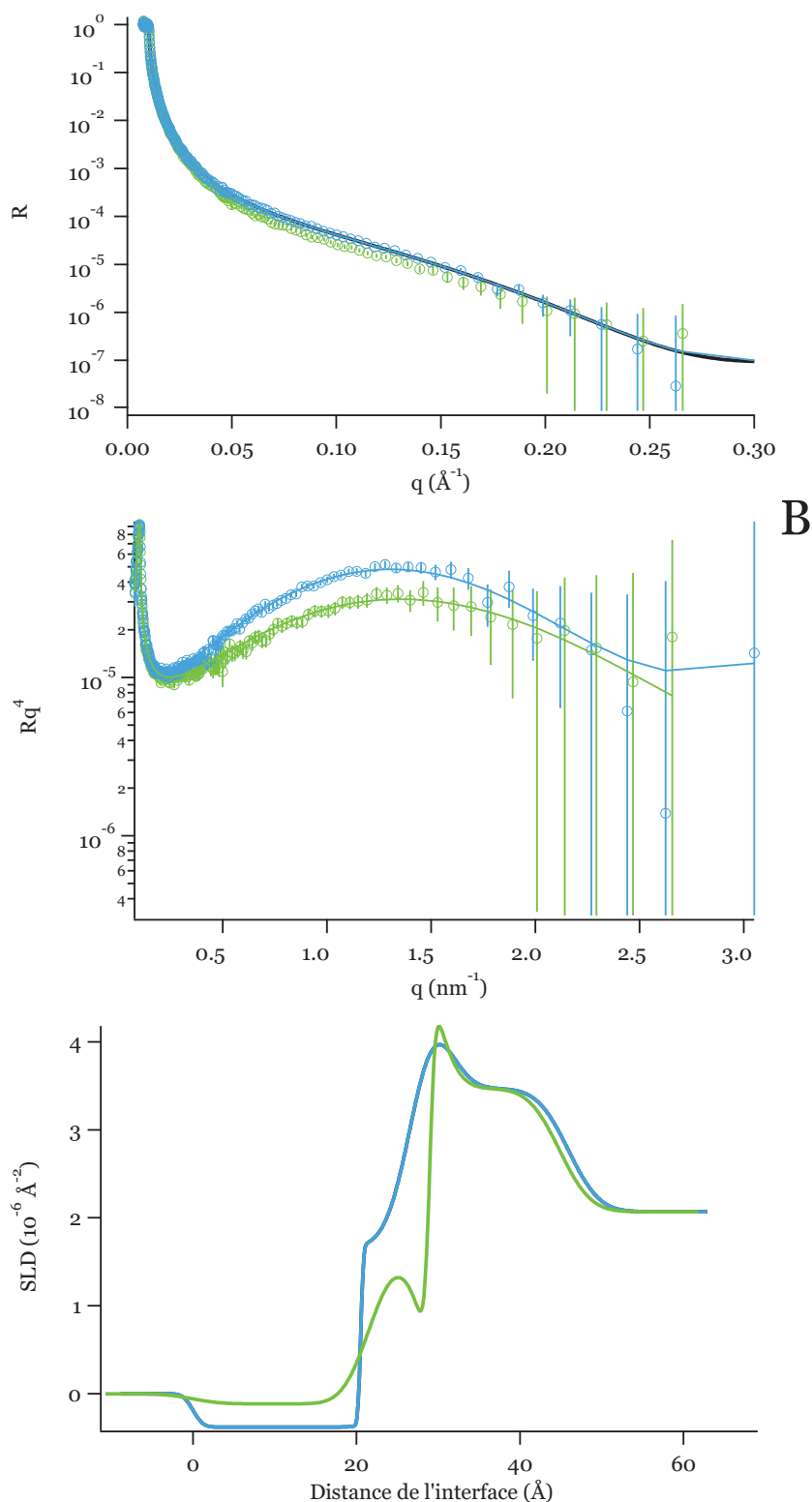


FIGURE 5.3: Profils de réflectivité de la monocouche supportée de DSPC : (A) Courbes de réflectivité spéculaire de la monocouche supportée de DSPC. Les traits pleins représentent les courbes obtenues avec un modèle de boîtes : courbe verte :  $HR\% = 30\%$ ; courbe bleue :  $HR\% = 90\%$ ; courbe rouge :  $HR\% = 0\%$ ). (B) Courbes de  $Rq^4$  en fonction de  $q$  correspondantes. (C) Profils de densité correspondants, l'axe X représente la distance à l'interface entre l'échantillon et l'air.

TABLEAU 5.1: Réflectivité de neutron : paramètres obtenus par l'ajustement des courbes mesurées de la monocouche supportée de DSPC

Monocouche DSPC					
Couche	SiO <sub>2</sub>	Couche d'eau I	Têtes	Chaînes	Erreur
HR % = 30 %					
Épaisseur (nm)	1.6	0	0.7	2.1	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	-0.21	1.51	-0.14	± 0.2
Rugosité (nm)	0	0.2	0	0.4	± 0.3
HR % = 90 %					
Épaisseur (nm)	1.6	0.3	0.7	2.0	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	6.04	1.63	-0.40	± 0.2
Rugosité (nm)	0	0	0.1	0	± 0.3

0.1 nm)[108]. Cela peut être expliqué par une légère interpénétration des chaînes pour la bicouche dans l'eau. La SLD de cette boîte est  $-0.14 \pm 0.2$ . Cette valeur se positionne entre la valeur obtenue dans les études antérieures ( $\sim -0.5$ ) et celle de l'eau lourde D<sub>2</sub>O (6.37), qui signifie une infiltration de l'eau de l'environnement dans cette boîte ( $\sim 5\%$ ).

- une variation de l'épaisseur du film d'eau entre la monocouche de DSPC et le substrat en fonction du taux d'humidité est observée très clairement. Avec un taux d'humidité de 30%, ce film d'eau est quasiment inexistant. Cela peut être expliqué par une interaction forte entre la couche DSPC et le substrat. Quand le taux d'humidité augmente de 30% à 90%, l'eau D<sub>2</sub>O pénètre et son épaisseur fait  $\sim 0.3$  nm, ce qui est très similaire de ce qu'on a observé sur le bloc nu.
- les paramètres trouvés pour la tête PC sont conformes avec les résultats trouvés par Charitat et al.[108], car la tête PC se déforme très peu dans les différentes situations.

Pour la tricouche de DSPC (fabriquée dans l'eau lourde), la même analyse que la monocouche a été effectuée. Les résultats sont présentés sur la figure 5.4 et les valeurs des paramètres sont regroupées dans le tableau 5.2. Les caractéristiques suivantes sont observées :

- lorsque le taux d'humidité est de 30%, la troisième monocouche (celle la plus éloignée du substrat, cf. figure 5.5) est séparée de la bicouche par un film

TABLEAU 5.2: Réflectivité de neutron : paramètres obtenus par l'ajustement des courbes mesurées de la tricouche supportée de DSPC

Tricouche DSPC									
Couche	SiO <sub>2</sub>	Couche d'eau I	Têtes	Chaînes	Têtes	Couche d'eau II	Têtes	Chaînes	Erreur
HR % = 30 %									
Epaisseur (nm)	1.6	0.2	0.7	3.8	0.8	0.3	0.8	1.9	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	6.30	1.60	-0.40	1.60	6.29	1.60	-0.37	± 0.2
Rugosité (nm)	0.3	0.5	0.7	0.8	0.6	0.3	0.3	0	± 0.3
HR % = 90 %									
Epaisseur (nm)	1.6	0.2	0.7	3.3	0.8	1.2	0.7	1.6	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	6.02	1.60	-0.15	1.60	6.12	1.60	-0.37	± 0.2
Rugosité (nm)	0.3	0.2	0.1	0.6	0.7	0.5	0.3	0.4	± 0.3

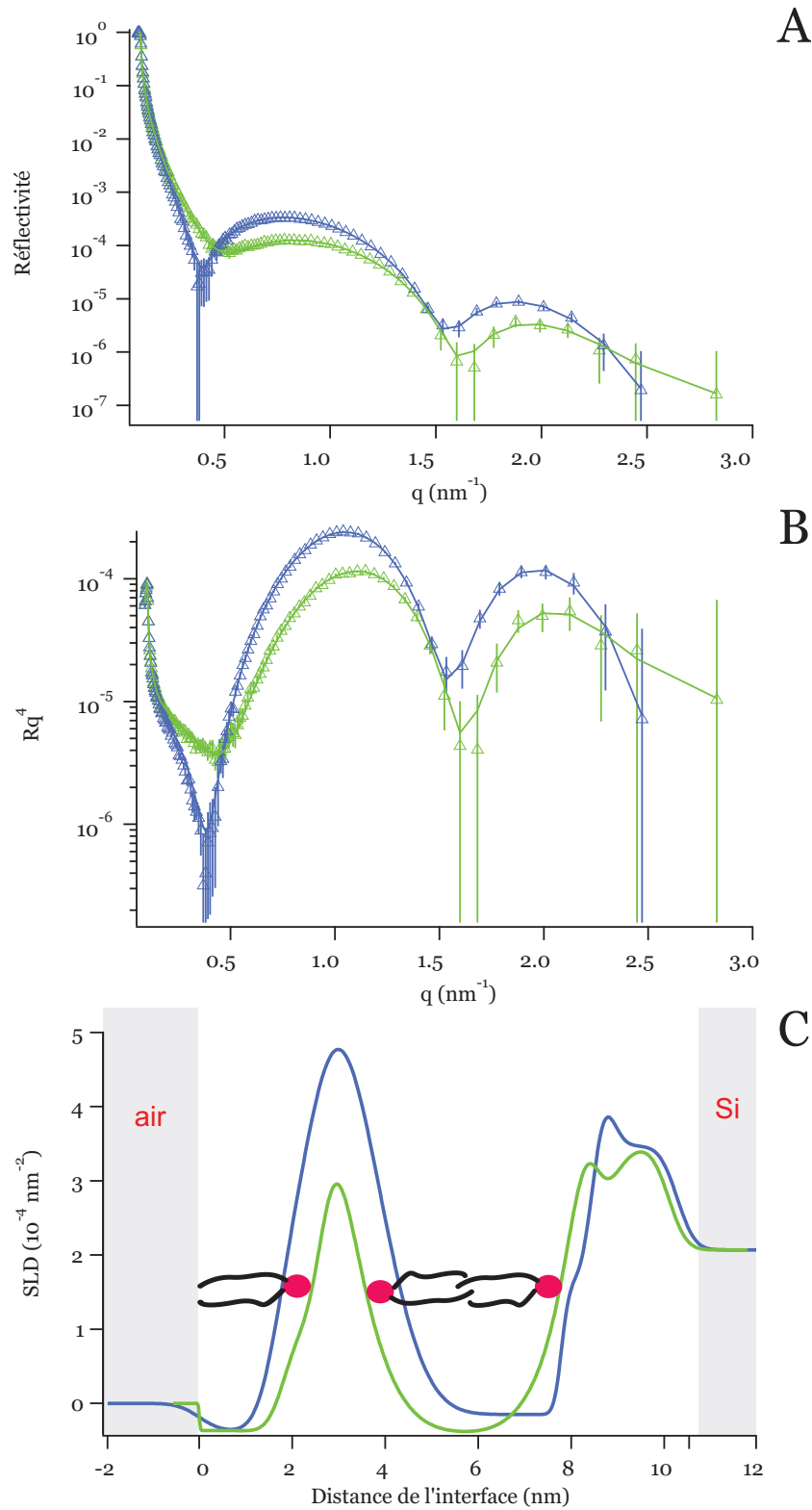


FIGURE 5.4: Profils de réflectivité de la tricouche de DSPC : (A) Courbes de réflectivité spéculaire de la tricouche de DSPC. Les traits pleins représentent les courbes obtenues avec un modèle de boîtes. (courbe verte :  $HR\% = 30\%$ ; courbe bleue :  $HR\% = 90\%$ ; courbe rouge :  $HR\% = 0\%$ ). (B) Courbes de  $Rq^4$  en fonction de  $q$  correspondantes. (C) Profils de densité correspondants, l'axe X représente la distance de l'interface de l'échantillon et l'air.



d'eau d'épaisseur  $\sim 0.3$  nm. Un film d'eau d'une épaisseur de  $\sim 0.2$  nm est aussi trouvé entre la tricouche et le substrat.

- lorsque le taux d'humidité augmente à 90%, l'épaisseur du film d'eau entre la troisième monocouche et la bicouche augmente jusqu'à  $1.2 \pm 0.1$  nm, alors que celle du film d'eau entre la tricouche et le substrat reste inchangée.

Ces différentes observations sont résumées et illustrées sur la figure 5.5.

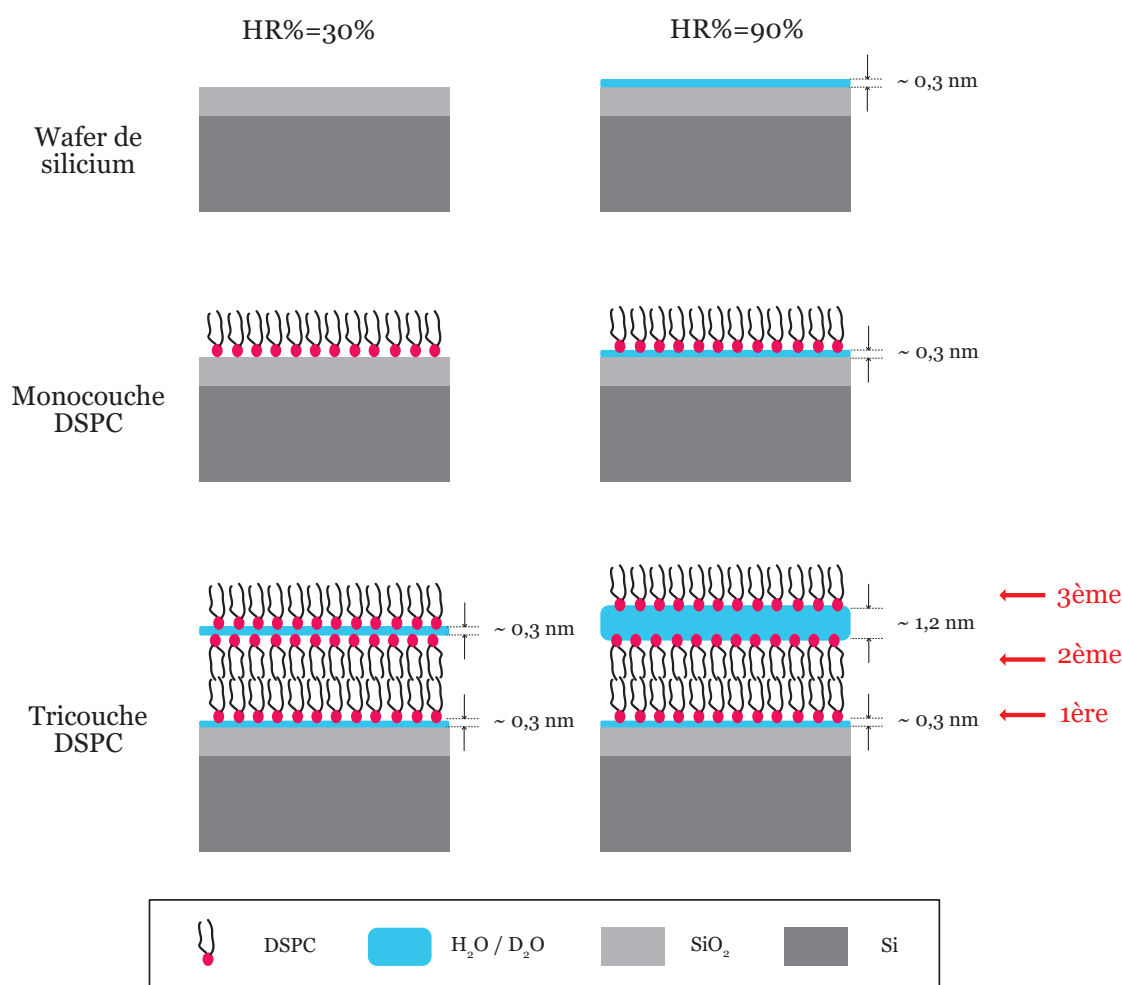


FIGURE 5.5: Illustration de la structure des couches supportées de DSPC, étudiée par la réflectivité de neutrons.

Dans le cas d'une double bicouche supportée, la couche d'eau séparant les deux bicouches lipidiques à une épaisseur de l'ordre de 2.5 nm [108]. Dans notre situation, nous trouvons une épaisseur d'eau sensiblement plus faible ( $\sim 1.5$  nm). On peut comprendre cela avec un simple modèle de potentiel d'interaction. L'épaisseur d'eau est fixée par une balance entre la répulsion d'hydratation entre les têtes

lipidiques et l'attraction de type van der Waals entre les parties hydrophobes. On peut écrire ce potentiel sous la forme:

$$U_{inter} = P_h z_h e^{-z/z_h} - \frac{A}{12\pi (z + 2z_{head})^2}, \quad (5.1)$$

où  $P_h \sim 10^8$  Pa est la pression d'hydratation,  $z_h \sim 0.2$  nm la longueur d'hydratation, et  $z_{head} \sim 0.8$  nm la taille des têtes ([159], p60, p80). La constante de Hamaker dépend fortement de l'échantillon. Pour une double bicouche dans l'eau elle est de l'ordre de  $5.10^{-21}$  J, alors que pour une monocouche dans l'air elle est dix fois plus élevée  $A \sim 5.10^{-20}$ . La minimisation de  $U_{inter}$  en fonction de  $z$  conduit alors à une épaisseur d'eau de l'ordre de  $\sim 2.2$  nm dans l'eau et de  $\sim 1.4$  nm, ce qui est en accord avec la valeurs expérimentales.

D'autres mesures, non rapportées ici, montrent une très bonne stabilité de la mono- / tricouche de DSPC dans l'air. Tout au long de l'expérience pendant environ 24 heures, la structure laminaire de la tricouche est restée très robuste aux variations d'humidité (comprise entre 30% à 90%) et de température (de 25 à 55 °C).

Pour conclure, cette étude de la réflectivité spéculaire de neutron nous a montré que la structure de la mono- / tricouche de DSPC, transférées par la méthode de Langmuir-Blodgett, est très stable dans l'air. Il y a une influence évidente de l'humidité sur l'épaisseur d'eau dans la structure de ces couches phospholipidiques. Pour la tricouche en particulier, l'épaisseur du film d'eau entre la troisième monocouche et la bicouche peut varier de  $\sim 0.3$  nm à  $\sim 1.2$  nm en augmentant le taux d'humidité de 30% à 90%. Cette croissance correspond à environ trois couches moléculaires d'eau, qui pourra éventuellement nous aider à expliquer la baisse de frottement quand on augmente le taux d'humidité dans un essai de glissement.

### 5.1.2 État de surface des couches supportées de DSPC

L'AFM (en mode tapping) a été employé pour caractériser l'état de surface des couches supportées de DSPC. Lors des expériences de cisaillement, nous utilisons toujours une lame de verre de microscope comme substrat pour une meilleur transparence. Mais dans cette étude topographique, le substrat de wafer de silicium a été également étudié pour comparer l'influence de la rugosité des substrats. Les substrats ont été nettoyés par le protocole décrit dans l'annexe A. Le transfert des

couches phospholipidiques a été fait par la méthode de Langmuir-Blodgett avec une pression de surface de 40 mN/m.

La figure 5.6 montre des topographies de mono- / tricouche de DSPC déposées sur un wafer de silicium ainsi que celle d'un wafer de silicium nu et nettoyé. La rugosité  $R_q$  est également indiquée. Nous pouvons observer sur ces images que :

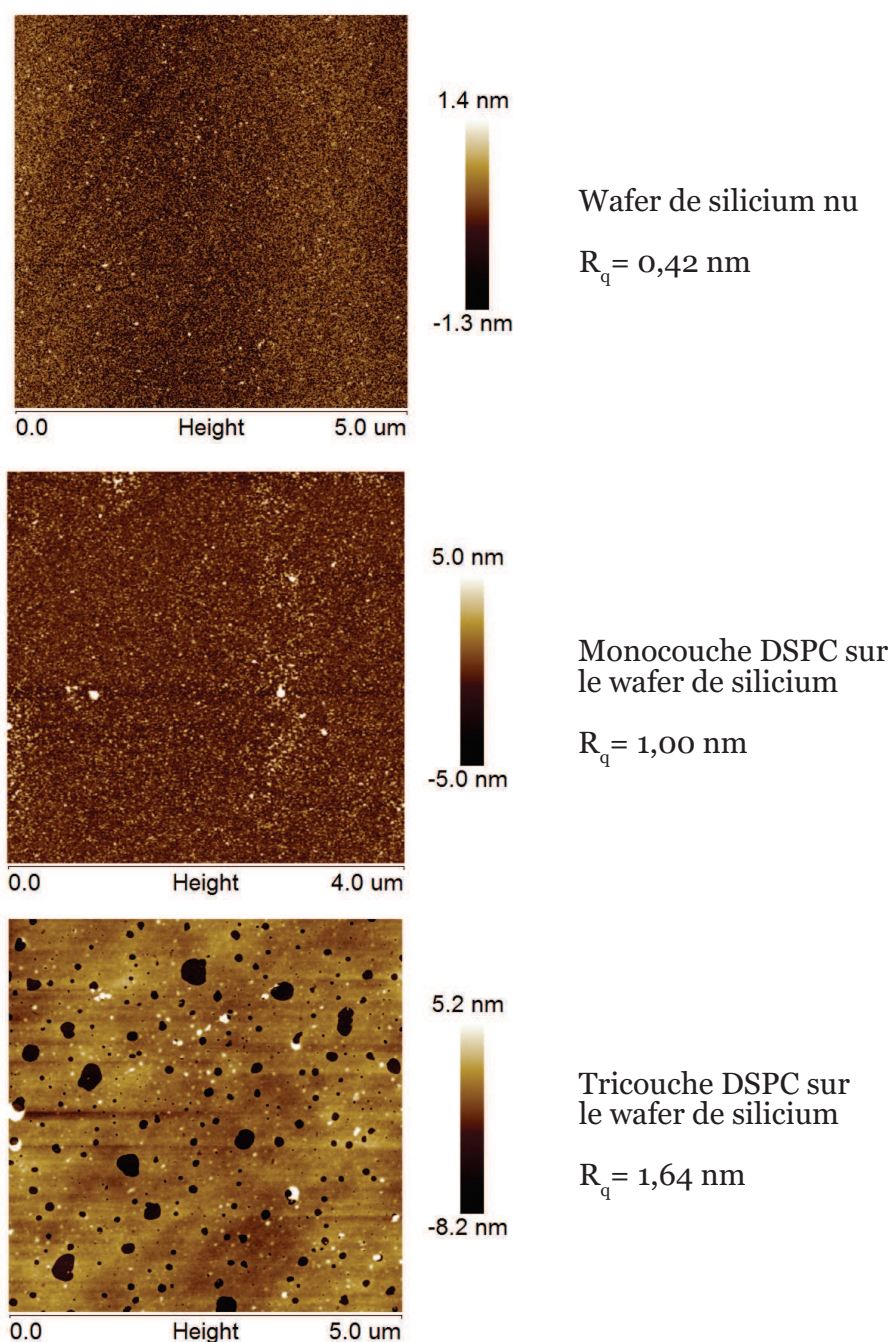


FIGURE 5.6: Topographies d'un wafer de silicium et de la mono- / tricouche de DSPC déposée sur un wafer de silicium.

- le wafer de silicium nettoyé par le protocole est propre. La rugosité du wafer est inférieur à 0.5 nm.
- la monocouche déposée sur le wafer est assez homogène, mais on peut aussi voir une agrégation de molécules dans quelques endroits. La rugosité  $R_q$  est  $\sim 1$  nm, ce qui est en accord avec les résultats trouvés par la réflectivité de neutron (à  $HR\% = 30\%$ , l'épaisseur d'un film d'eau avec une couche moléculaire de DSPC fait  $\sim 3$  nm avec une rugosité de  $\sim 0.5$  nm).
- pour la tricouche sur le wafer, des trous sont très visibles sur l'image. Une section est présentée sur la figure 5.7. La profondeur de ces trous fait  $\sim 6$  nm. D'après les résultats de neutron, l'épaisseur de la troisième monocouche et le film d'eau adjoint font un peu moins de 3 nm. Si l'on compte en plus la deuxième monocouche et le film d'eau entre les deux, cela fait au totale  $\sim 6$  nm. Il est donc très possible qu'au fond du trou, il reste une seule monocouche.
- même si le transfert de Langmuir-Blodgett a été réalisé à très faible vitesse (1 mm/min), ces défauts se présentent sur tous les échantillons de tricouches. A notre connaissance, les mécanismes ne sont pas clairs et restent à étudier.

Ensuite, les mêmes caractérisations sont réalisées sur les couches de DSPC déposées sur lame de verre. La figure 5.8 présente les images de l'AFM et plusieurs remarques peuvent être faites :

- la surface de la lame de microscope présente plus de défauts et une rugosité ( $R_q \sim 0.8$  nm) plus grande que le wafer de silicium, ce qui est en accord avec les prévisions.
- la monocouche déposée sur la lame de verre présente plus de défauts que celle déposée sur le wafer de silicium.
- les trous présents sur l'image pour la tricouche sur le verre sont très similaires à ceux trouvés sur le substrat de wafer de silicium. Nous pouvons observer plus d'agrégation sur cette tricouche et d'autres défauts de tailles plus petites, qui sont probablement des défauts de la lame de verre.

Pour mieux connaître l'état de surface en fonction du taux d'humidité et du vieillissement des couches de DSPC, un autre essai intéressant a été effectué : la

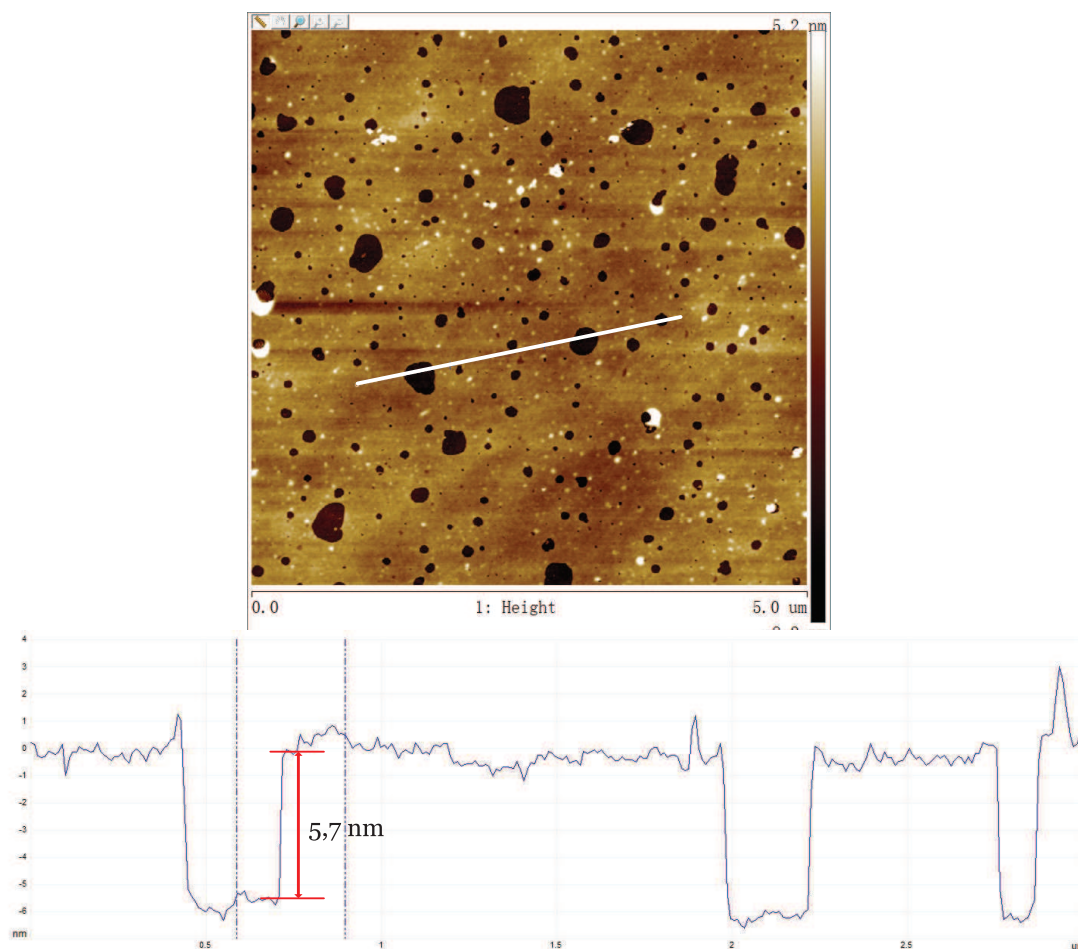


FIGURE 5.7: Une section de la tricouche sur le wafer de silicium : la profondeur de trous fait  $\sim 6$  nm.

tricouche sur le wafer de silicium caractérisée précédemment est conservée dans un dessiccateur sous vide ; un autre échantillon identique fait au même moment et avec les mêmes caractéristiques surfaciques est conservé dans l'autre dessiccateur mais avec un taux d'humidité relative proche de 100%. Tous les deux sont à la température ambiante. Les deux échantillons sont sortis 12 jours après la fabrication et analysés en AFM. Nous présentons sur la figure 5.9 les états de surface de ces deux échantillons dans les différentes conditions de conservation.

Nous pouvons tout d'abord observer que l'état de surface de la tricouche est quasiment inchangé après 12 jours de conservation sous vide. Cela indique probablement que la tricouche est très robuste même dans des conditions sévères. L'autre observation intéressante est qu'après 12 jours à une humidité très haute, le diamètre des trous sur la tricouche diminue considérablement. La haute humidité favorise l'homogénéisation de la surface des couches de DSPC. Autrement dit, à haut degré

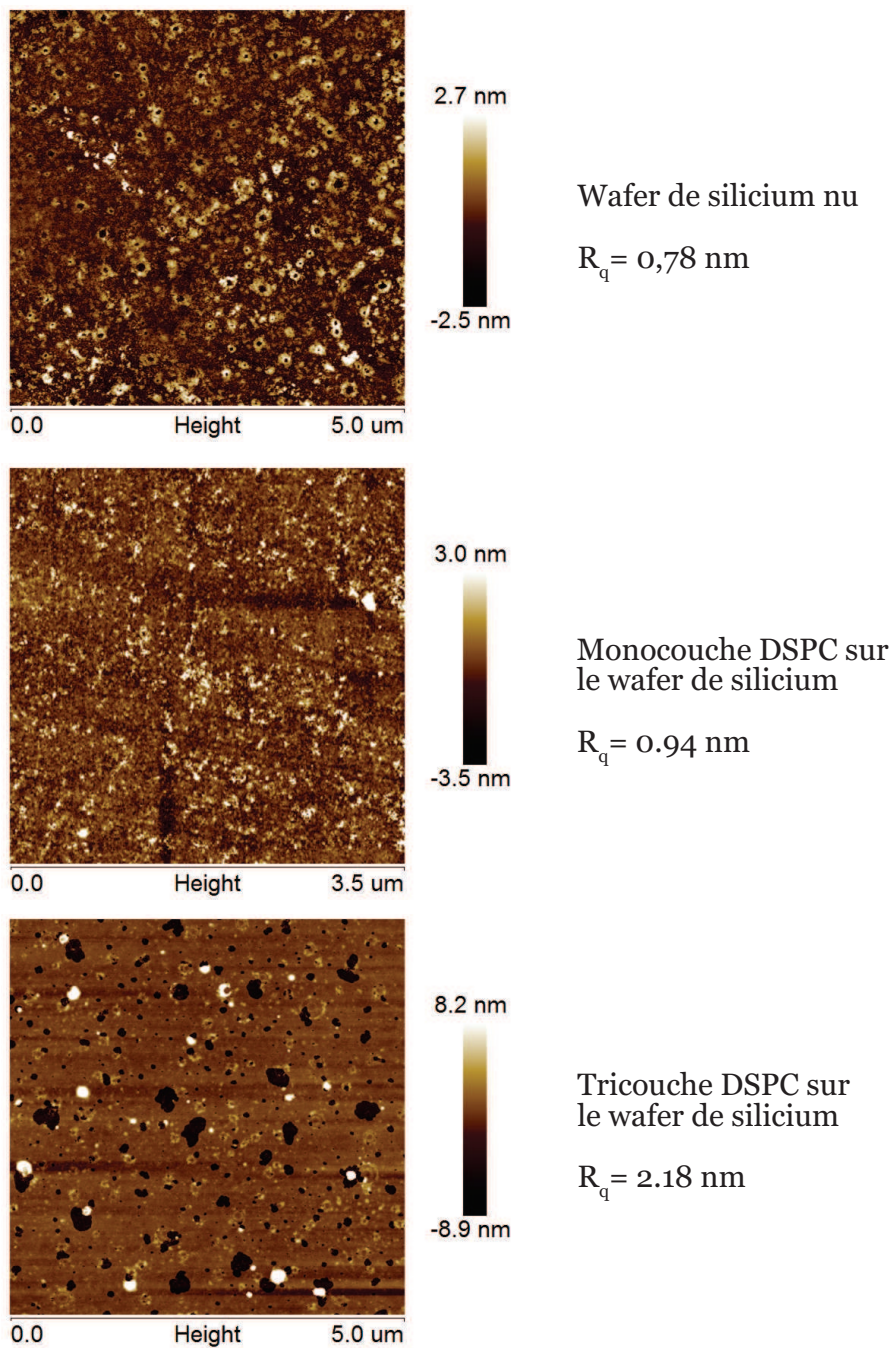
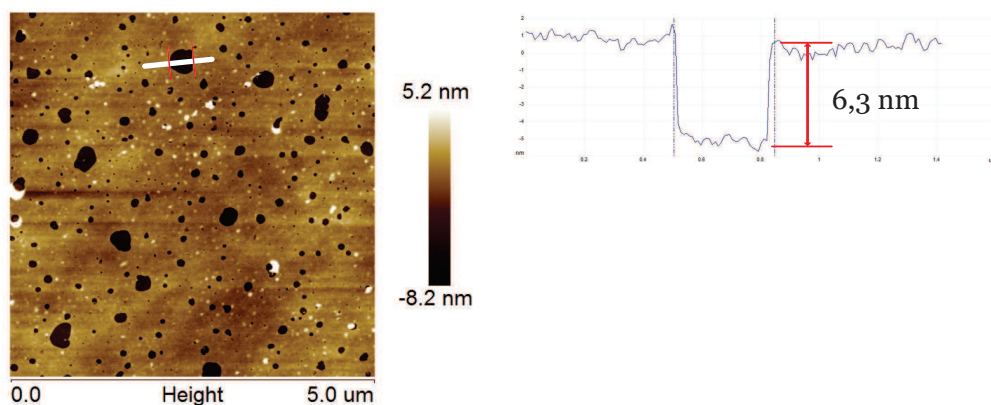
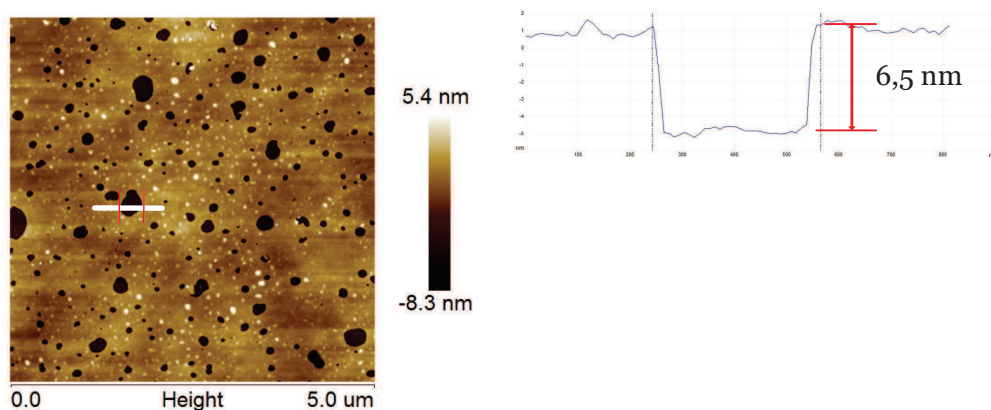


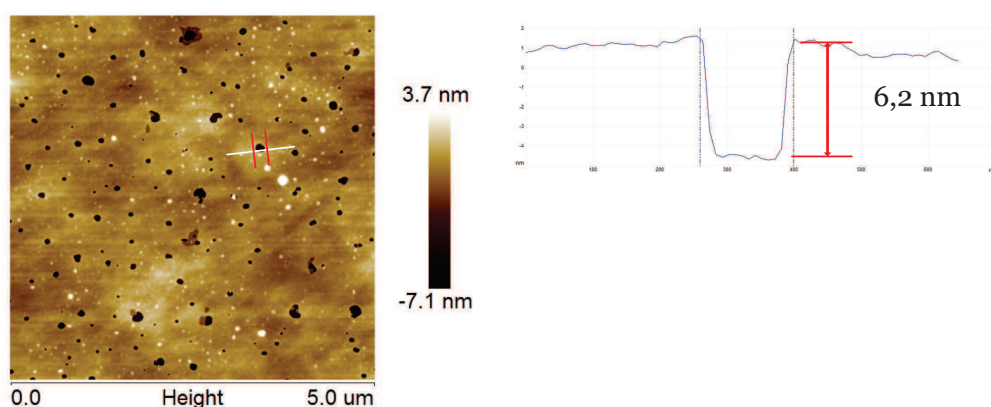
FIGURE 5.8: Topographies d'une lame de verre et de la mono- / tricouche de DSPC déposée sur une lame de verre.



Tricouche DSPC sur le wafer de silicium: 0 jours



Tricouche DSPC sur le wafer de silicium: 12 jours sous vide



Tricouche DSPC sur le wafer de silicium: 12 jours, HR%~100%

FIGURE 5.9: Topographies de deux tricouches de DSPC déposées sur les wafers de silicium conservées 12 jours avec taux d'humidité relative différents.

d'humidité, au moins pour la troisième monocouche dans la tricouche (cf. figure 5.5), la barrière énergétique de déplacement des molécules DSPC est plus basse.

### 5.1.3 Synthèse

A partir des résultats des analyses de la réflectivité spéculaire de neutron et d'AFM, nous constatons que la structure des couches supportées de DSPC est robuste, que leur état de surface est stable. Le taux d'humidité relative joue un rôle important sur la structure et l'état de surface de ces couches. Cette influence agit en particulier sur l'épaisseur du film d'eau entre la troisième monocouche et la bicouche (cf. figure 5.5), ainsi que la mobilité de cette troisième monocouche.

## 5.2 Etude préliminaire du cisaillement des couches supportées de DSPC

L'étude préliminaire du cisaillement des couches supportées de DSPC a été faite afin d'obtenir une connaissance de base sur le comportement tribologique de ces couches. Le substrat utilisé est la lame de verre de microscope. Les essais sont principalement effectués avec le MVS et dans des conditions bien contrôlées.

### 5.2.1 Influence du temps

La très bonne stabilité des couches supportées de DSPC a été montrée dans la section précédente. Pour le vérifier autrement, des tests de glissement ont été réalisés sur ces couches à plusieurs intervalles de temps après la fabrication. Les couches de DSPC sont déposées sur la lame de verre et sont conservées dans un dessiccateur ( $T \sim 25$  °C,  $HR\% \sim 50\%$ ). Nous avons utilisé une bille de rayon de courbure de 25 mm. La pression de contact ( $\sim 30$  MPa), la vitesse de glissement (5  $\mu\text{m/s}$ ) et le taux d'humidité relative ( $\sim 50\%$ ) sont tous constants. Chaque test est réalisé à un endroit différent de l'échantillon éloigné des précédentes traces. La figure 5.10 montre des courbes brutes (force tangentielle en fonction du déplacement) des essais de glissement sur la monocouche et la tricouche. La longueur de glissement est fixée à 2 mm. Sachant que le diamètre de contact fait  $\sim 200$   $\mu\text{m}$ , la



longueur de glissement est suffisamment longue pour atteindre un régime stable du frottement. Nous pouvons également observer que, dans ces conditions d'essai, la force tangentielle est plus faible pour la tricouche que pour la monocouche ( $\sim 0.62$  N contre  $\sim 0.75$  N, valeur moyenne).

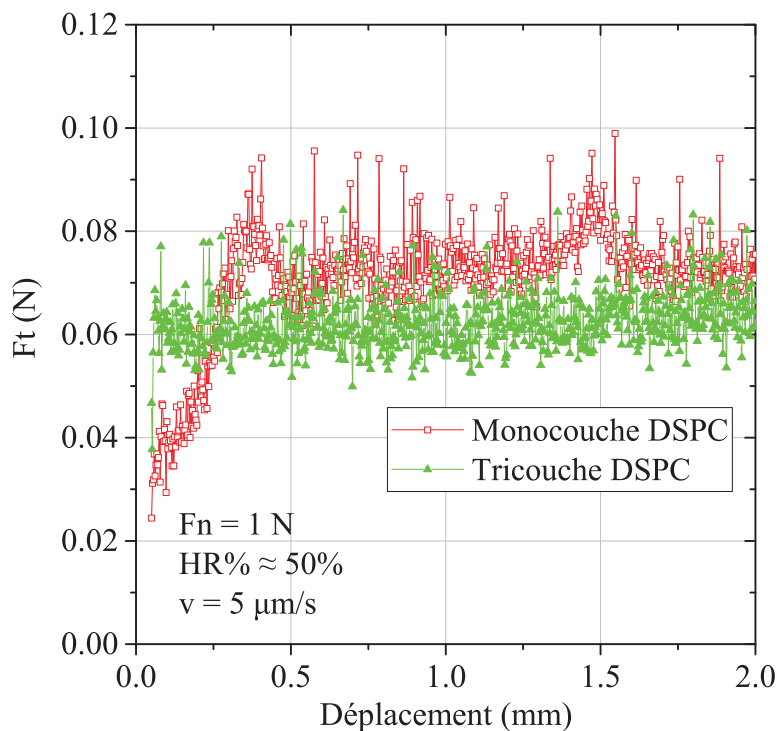


FIGURE 5.10: Courbes brutes de la force tangentielle en fonction du déplacement des essais de glissement sur la monocouche et la tricouche.

Dans la littérature, la monocouche LB est rapportée plus stable que la multicouche [95]. Nos mesures de frottement montre que le coefficient de frottement sur la monocouche est quasiment inchangé pendant 15 jours (figure 5.11a). La figure 5.11b montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps pour la tricouche de DSPC. Chaque point et la barre d'erreur représentent la valeur moyenne et l'écart-type du coefficient de frottement. Nous pouvons observer que le coefficient de frottement est quasiment constant sur une durée de 96 heures (4 jours). Ici on ne peut pas conclure que la monocouche est plus robuste que la tricouche au niveau du comportement tribologique, mais nous constatons que monocouche et tricouche sont toutes les deux très stables pour notre durée de mesure.

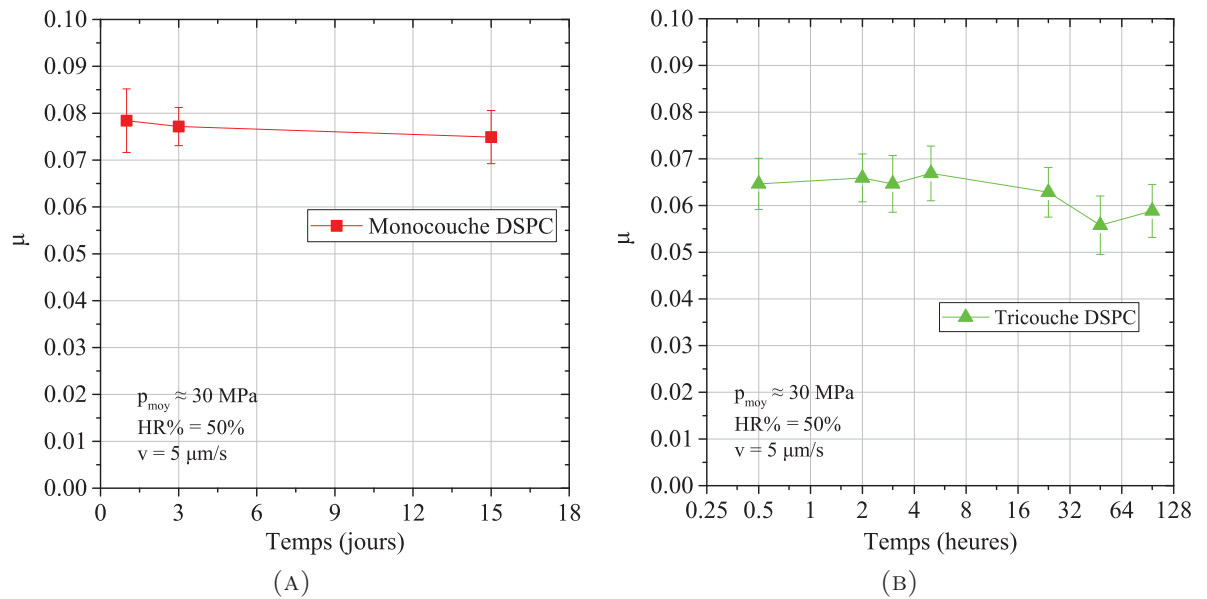


FIGURE 5.11: Évolution du coefficient de frottement en fonction du temps pour (A) la monocouche de DSPC (B) la tricouche de DSPC.

## 5.2.2 Influence de la pression

Le coefficient de frottement et la contrainte de cisaillement interfaciale en fonction de la pression moyenne de contact ont été déterminés par des essais sur le MVS. Quatre billes de verre de rayon 51 mm, 25 mm, 13 mm et 3 mm ont été utilisées pour faire varier la pression de contact. Quatre vitesses de glissement (1, 5, 10, 30  $\mu\text{m/s}$ ) ont été testées sur la monocouche et la tricouche de DSPC. La température et le taux d'humidité relative ont été fixés à  $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\sim 50\%$ . On note que le coefficient de frottement entre une bille de verre et une lame de verre nue lavée est d'environ  $0.7 \pm 0.2$  avec un phénomène de stick-slip. Cette valeur a été constatée par Klein dans sa thèse [4] et confirmée par nos mesures.

Si la lame de verre est revêtue d'une monocouche de DSPC, le coefficient de frottement diminue considérablement. Les résultats sont présentés sur la figure 5.12a. Par soucis de clarté, les barres d'erreur de  $\pm 0.005$  pour chaque point ne sont pas présentées. Dans un premier temps, nous pouvons observer que, pour toutes les vitesses de glissement, le coefficient de frottement diminue en fonction de la pression moyenne de contact. Un plateau de  $\sim 0.05$  est atteint lorsque la pression est supérieure à  $\sim 40 \text{ MPa}$ , soit une réduction de plus d'une décade par rapport au contact verre-verre. Cette valeur plateau varie légèrement en fonction de la vitesse. La contrainte de cisaillement interfaciale est aussi calculée à partir de l'équation

2.15 et son évolution en fonction de la pression de contact est présentée sur la figure 5.12b. Pour une pression moyenne de contact inférieure à  $\sim 40$  MPa, nous observons un régime non-linéaire de la contrainte de cisaillement correspondant à la décroissance du coefficient de frottement. Yamada et Isaellachvili [160] ont aussi constaté que pour les surfaces lisses à l'échelle moléculaire, le coefficient de frottement dynamique peut dépendre de la charge. Ensuite, lorsque la pression de contact dépasse 40 MPa, on retrouve des résultats similaires à ceux de Briscoe et al. [31] : la scission augmente proportionnellement avec la pression de contact. Cette relation peut être exprimée par l'équation 5.7:

$$\tau = \tau_0 + \alpha P, \quad (5.2)$$

où  $\tau_0$  et  $\alpha$  sont des constantes pour un matériau donné. Les valeurs de ces deux paramètres aux différentes vitesses sont calculées et résumées dans le tableau 5.3.

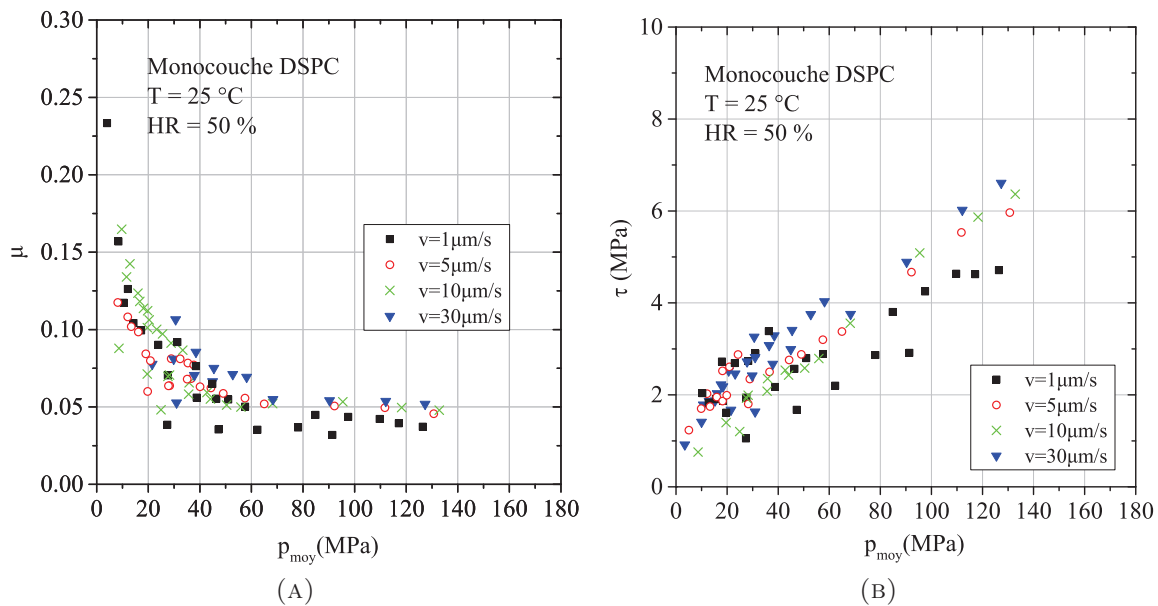


FIGURE 5.12: (A) Évolution du coefficient de frottement en fonction de la pression moyenne de contact pour la monocouche de DSPC. (B) Évolution de la contrainte de cisaillement interfaciale en fonction de la pression moyenne de contact correspondante.

Les mêmes essais ont été effectués sur la tricouche de DSPC (figure 5.13). Le coefficient de frottement est plus faible que celui pour la monocouche dans la gamme de pression de contact étudiée. La valeur du plateau du coefficient de frottement est  $\sim 0.04$  et la diminution du coefficient de frottement lorsque la pression augmente est moins prononcée pour la tricouche. Néanmoins, à vitesse de glissement

élevée (30  $\mu\text{m/s}$ ), la non-linéarité est visible pour une faible pression moyenne de contact. Les valeurs de  $\tau_0$  et de  $\alpha$  sont également calculées pour le régime linéaire et sont regroupées dans le tableau 5.3.

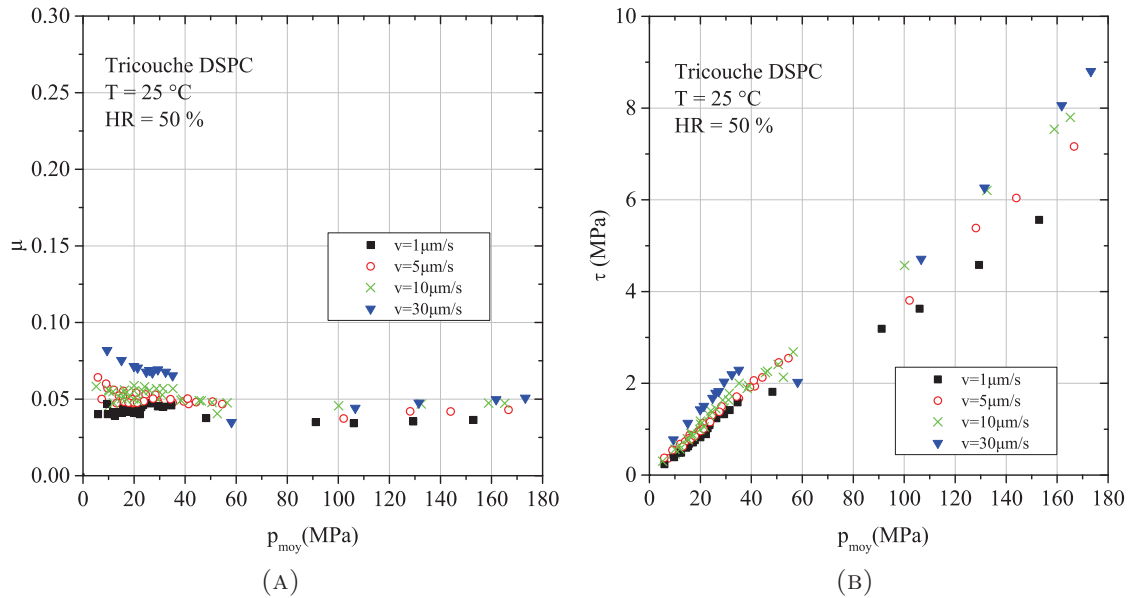


FIGURE 5.13: (A) Évolution du coefficient de frottement en fonction de la pression moyenne de contact pour la tricouche de DSPC. (B) Évolution de la contrainte de cisaillement interfaciale en fonction de la pression moyenne de contact correspondante.

TABLEAU 5.3: Valeurs des constantes de la relation entre la contrainte de cisaillement interfaciale et la pression moyenne de contact ( $T = 25\text{ °C}$ ,  $HR\% = 50\%$ ).

Vitesse :	$v = 1\ \mu\text{m/s}$	$v = 5\ \mu\text{m/s}$	$v = 10\ \mu\text{m/s}$	$v = 30\ \mu\text{m/s}$
Monocouche DSPC				
$\tau_0$ (MPa)	$0.67 \pm 0.29$	$0.98 \pm 0.11$	$0.36 \pm 0.14$	$1.36 \pm 0.17$
$\alpha$	$0.033 \pm 0.004$	$0.039 \pm 0.002$	$0.046 \pm 0.002$	$0.041 \pm 0.003$
Tricouche DSPC				
$\tau_0$ (MPa)	$0.16 \pm 0.04$	$0.23 \pm 0.06$	$0.14 \pm 0.05$	$0.37 \pm 0.31$
$\alpha$	$0.034 \pm 0.001$	$0.04 \pm 0.001$	$0.046 \pm 0.001$	$0.046 \pm 0.003$

Les différences de comportements tribologiques à faible pression de contact entre la monocouche et la tricouche nous ont conduit à une question : est-ce que c'est la rugosité du substrat qui joue un rôle sur la rapide décroissance du coefficient de frottement de la monocouche? En effet, excepté la différence structurale entre la monocouche et la tricouche, une autre différence entre les deux est le rapport entre ses épaisseurs et la rugosité de la lame de verre. On sait que la rugosité

$R_q$  de la lame de verre microscope peut atteindre environ 2 nm, ce qui est très proche de l'épaisseur d'une monocouche de DSPC. Nous avons donc transféré des couches sur les lames de quartz spécifiques (SPI P/N 01040-AB) avec une rugosité inférieure à 0.5 nm, et les essais de comparaison ont été effectués dans les mêmes conditions.

La figure 5.14 montre les évolutions du coefficient de frottement en fonction de la pression moyenne de contact pour la monocouche et la tricouche sur les lames de quartz, comparée avec celles sur les lames de verre de microscope. La vitesse de glissement est de 10  $\mu\text{m/s}$  et le taux d'humidité de  $\sim 50\%$ . Dans cette gamme de pression de contact, nous trouvons que pour la monocouche déposée sur la lame de quartz, le coefficient de frottement décroît aussi en fonction de la pression de contact, et est légèrement plus faible que celui de la monocouche déposée sur la lame de verre (figure 5.14a). Cela implique peut-être une contribution des contacts de nano-aspérités verre - verre au coefficient de frottement lorsque la rugosité du substrat est comparable avec l'épaisseur de la monocouche. Cependant, pour la tricouche supportée par la lame de quartz, l'évolution du coefficient de frottement est la même que celle de la tricouche déposée sur la lame de verre (figure 5.14b). L'influence de la rugosité du substrat est donc négligeable pour la tricouche. Il convient de noter que, même pour une rugosité du substrat très inférieure aux épaisseurs de la monocouche et de la tricouche, les évolutions du coefficient de frottement pour les deux systèmes ne sont pas les mêmes à faible pression de contact. Cela vaut dire que la différence entre leur structure joue un rôle important sur le frottement.

### 5.2.3 Influence de la vitesse

Une augmentation du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement est observée pour la monocouche et la tricouche de DSPC. La figure 5.12 montre que pour la monocouche, cette tendance d'augmentation du coefficient de frottement avec la vitesse est visible pour toute la gamme de pression de contact étudiée. Alors que pour la tricouche, lorsque la pression de contact est inférieure à une certaine valeur, le coefficient de frottement augmente. Au dessus de ce seuil de pression, la dépendance du coefficient de frottement et de la vitesse de glissement est moins claire.

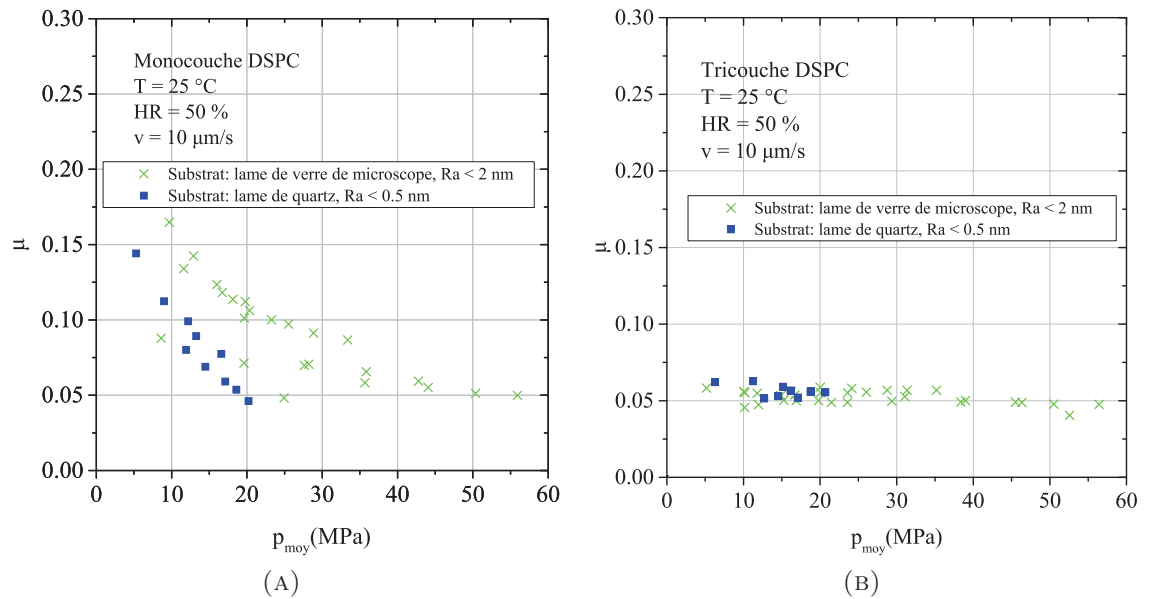


FIGURE 5.14: (A) Comparaison de l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la pression moyenne de contact pour la tricouche de DSPC déposée sur deux substrats différents. (B) Courbes pour la tricouche de DSPC correspondantes.

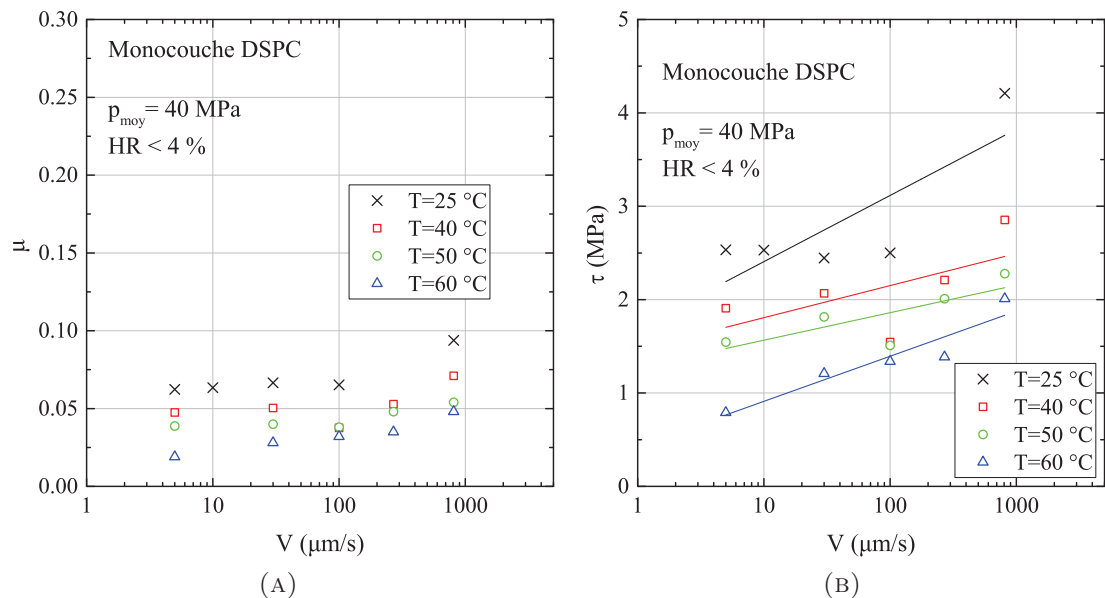


FIGURE 5.15: (A) Évolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement pour la monocouche de DSPC. (B) Évolution de la contrainte de cisaillement interfaciale en fonction de la vitesse de glissement correspondante.

D'autres expériences dans des conditions différentes ont été réalisées pour les deux systèmes afin de mettre en évidence l'influence de la vitesse de glissement. Concernant la monocouche, l'essai a été effectué aux 4 températures (25, 40, 50, 60 °C) avec un taux d'humidité inférieur à 4%. La figure 5.15a montre l'évolution du frottement apparent avec le logarithme de la vitesse à pression de contact constante ( $\sim 40$  MPa). Les résultats à 25 °C confirment ceux de Klein à la même température ([4], p153). Il a réalisé des expériences dans une gamme de vitesse plus grande, et a montré une dépendance linéaire du coefficient de frottement avec la vitesse de glissement. Une même tendance globale est trouvée pour les tests aux autres températures.

La figure 5.16 montre les résultats à 25 °C sur une tricouche dans différentes conditions d'humidité et à pression de contact constante ( $\sim 17$  MPa). Si le taux d'humidité relative ne dépasse pas 60%, une augmentation du coefficient de frottement en fonction du logarithme de la vitesse peut être observée clairement. Si le taux d'humidité atteint 70%, dans la gamme de vitesse étudiée, l'influence de la vitesse n'est plus visible. Comme la pression moyenne de contact a été fixée dans ces expériences de sorte que le contact était toujours élastique, la contrainte de cisaillement peut être calculée simplement par l'équation 2.15 et a évidemment la même allure que le coefficient de frottement. Globalement, l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse peut être décrit par l'équation proposée par Briscoe [31] :

$$\tau = \tau_0'' + \theta \ln V, \quad (5.3)$$

avec deux constantes  $\tau_0''$  et  $\theta$  dépendant du matériau. Les valeurs des paramètres de différentes conditions sont également calculées et regroupées dans les tableaux 5.4 et 5.5.

TABLEAU 5.4: Valeurs des constantes de la relation entre la contrainte de cisaillement interfaciale et la vitesse de glissement : monocouche de DSPC ( $p_{moy} = 40$  MPa,  $HR\% < 4\%$ ).

Monocouche DSPC				
Température :	T = 25 °C	T = 40 °C	T = 50 °C	T = 60 °C
$\tau_0''$	1.70 ± 0.53	1.46 ± 0.53	1.27 ± 0.28	0.43 ± 0.20
$\theta$	0.71 ± 0.30	0.34 ± 0.26	0.29 ± 0.14	0.48 ± 0.10

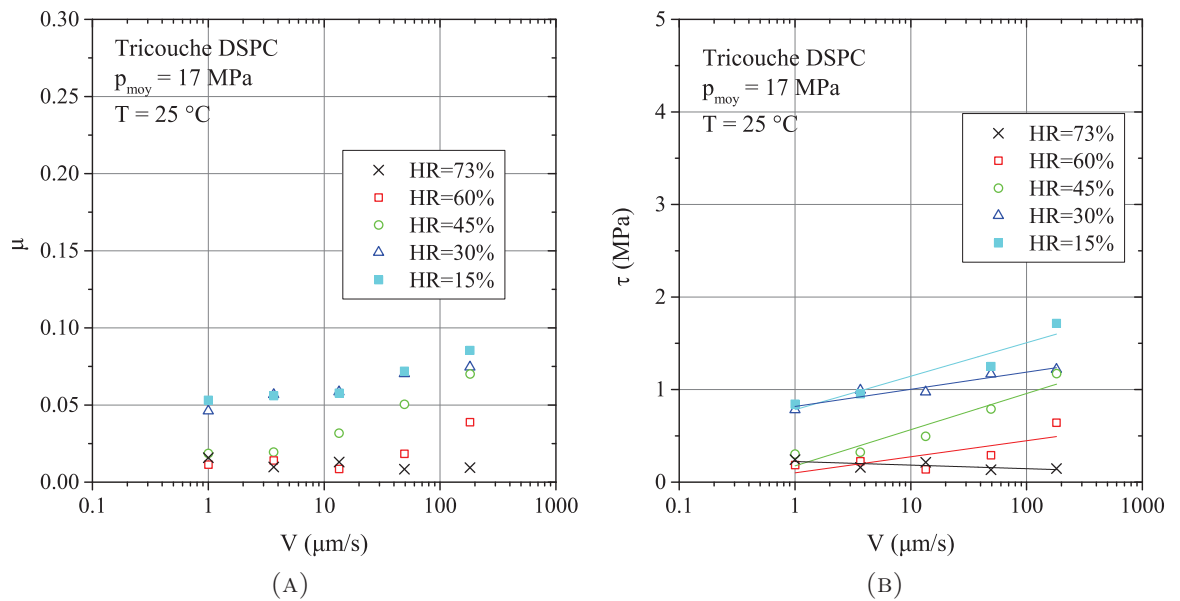


FIGURE 5.16: (A) Évolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement pour la tricouche de DSPC. (B) Évolution de la contrainte de cisaillement interfaciale en fonction de la vitesse de glissement correspondante.

TABLEAU 5.5: Valeurs des constantes de la relation entre la contrainte de cisaillement interfaciale et la vitesse de glissement : tricouche de DSPC ( $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Tricouche DSPC					
Humidité	HR% = 15%	HR% = 30%	HR% = 45%	HR% = 60%	HR% = 73%
$\tau_0''$	$1.87 \pm 0.16$	$1.37 \pm 0.07$	$1.35 \pm 0.15$	$0.62 \pm 0.17$	$0.11 \pm 0.04$
$\theta$	$0.36 \pm 0.08$	$0.19 \pm 0.03$	$0.39 \pm 0.07$	$0.17 \pm 0.08$	$-0.04 \pm 0.02$

## 5.2.4 Influence de la température

L'influence de la température sur le cisaillement est une indication importante de l'activation thermique du processus de cisaillement. L'influence de la température a été étudiée sur la monocouche de DSPC de  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La pression moyenne de contact a été fixée à  $40 \text{ MPa}$  et 5 vitesses de glissements ont été testées. Les résultats sur la figure 5.17a montre une chute du coefficient de frottement avec la température.

L'évolution de la contrainte de cisaillement peut être caractérisée par une relation de premier ordre :



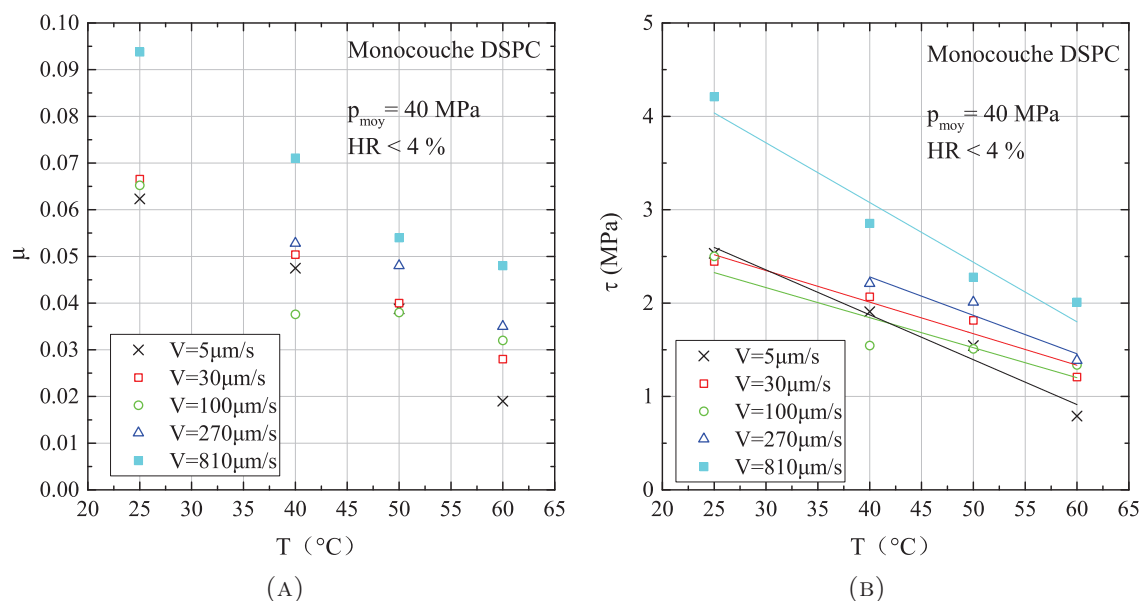


FIGURE 5.17: (A) Évolution du coefficient de frottement en fonction de la température pour la monocouche de DSPC. (B) Évolution de la contrainte de cisaillement interfaciale en fonction de la température correspondante.

$$\tau = \tau'_0 - \beta T. \quad (5.4)$$

Les valeurs des paramètres  $\tau'_0$  et  $\beta$  pour la monocouche sont montrées dans le tableau 5.6.

TABLEAU 5.6: Valeurs des constantes de la relation entre la contrainte de cisaillement interfaciale et la température : monocouche de DSPC.

Monocouche DSPC					
Vitesse :	$v = 5 \mu\text{m/s}$	$v = 30 \mu\text{m/s}$	$v = 100 \mu\text{m/s}$	$v = 270 \mu\text{m/s}$	$v = 270 \mu\text{m/s}$
$\tau'_0$	$3.80 \pm 0.26$	$3.36 \pm 0.26$	$3.13 \pm 0.46$	$3.92 \pm 0.62$	$5.36 \pm 0.48$
$\beta$	$0.048 \pm 0.006$	$0.034 \pm 0.006$	$0.032 \pm 0.010$	$0.041 \pm 0.012$	$0.064 \pm 0.011$

### 5.2.5 Influence de l'humidité relative

Nos couches phospholipidiques sont fabriquées dans l'eau, il convient d'envisager une influence de l'humidité relative sur le comportement tribologique des couches travaillant dans l'air.

L'influence de l'humidité relative a été étudiée à la température ambiante. Deux séries d'essais ont été réalisées à pression de contact et vitesse de glissement constantes. Les conditions d'expériences sont présentées dans le tableau 5.7. Chaque point présente un passage de la bille à un endroit différent sur de l'échantillon.

TABLEAU 5.7: Conditions des essais sur l'influence de l'humidité relative.

Série	I	II
Échantillons	Monocouche / Tricouche	Monocouche / Tricouche
Température (°C)	25	25
$p_{moy}$ (MPa)	$\sim 17$	$\sim 27$
$V$ ( $\mu\text{m/s}$ )	1	5

La figure 5.18 présente les résultats des essais de la série I. L'évolution du taux d'humidité relative est indiquée par les flèches : d'abord, nous avons mis les échantillons à haute humidité pour qu'ils ne soient pas détruits au début ; ensuite nous avons fait des cycles du taux d'humidité entre 3% et 40% pour étudier la réversibilité des mesures. Pour les deux systèmes, le coefficient de frottement est le plus faible lorsque le taux d'humidité est à environ 70%. Il augmente ensuite avec la diminution de l'humidité. Pour la monocouche, il atteint un maximum lorsque le taux d'humidité atteint environ 30% – 40% et diminue ensuite lorsque le taux d'humidité s'approche de 0. Nous sommes remontés à 30% et à 40% et redescendus à nouveau à une faible humidité (3%). La figure montre que ces résultats sont reproductibles. Par ailleurs, en ce qui concerne la tricouche, le coefficient de frottement augmente lorsqu'on diminue le taux d'humidité relative. Quand on augmente à nouveau l'humidité, le coefficient croît encore légèrement puis baisse et finalement rejoint la valeur qu'on a trouvée à  $\sim 60\%$ . L'autre observation consiste en ce que la monocouche semble très robuste. Peu importe le taux d'humidité auquel elle est soumise, on ne voit pas de détachement sur l'image de MVS. Par contre, la tricouche ne tient pas une atmosphère très sèche. Les images au taux d'humidité de  $\sim 3\%$  montrent qu'il y a une accumulation de molécules devant la bille. Cela indique que la tricouche est rompue par les contraintes de compression / cisaillement. Lorsque le taux d'humidité revient à  $\sim 30\%$ , ce phénomène est peu visible. La haute humidité rend la tricouche plus robuste probablement dû à une mobilité de molécules plus grande lorsqu'il y a plus d'eau entre les couches.

Les résultats des essais de série II sont donnés sur la figure 5.19. La pression de contact était plus élevée (27 MPa), ce qui correspond au début du plateau sur la figure 5.12 et la figure 5.13. Cette fois ci, il semble que le coefficient de frottement

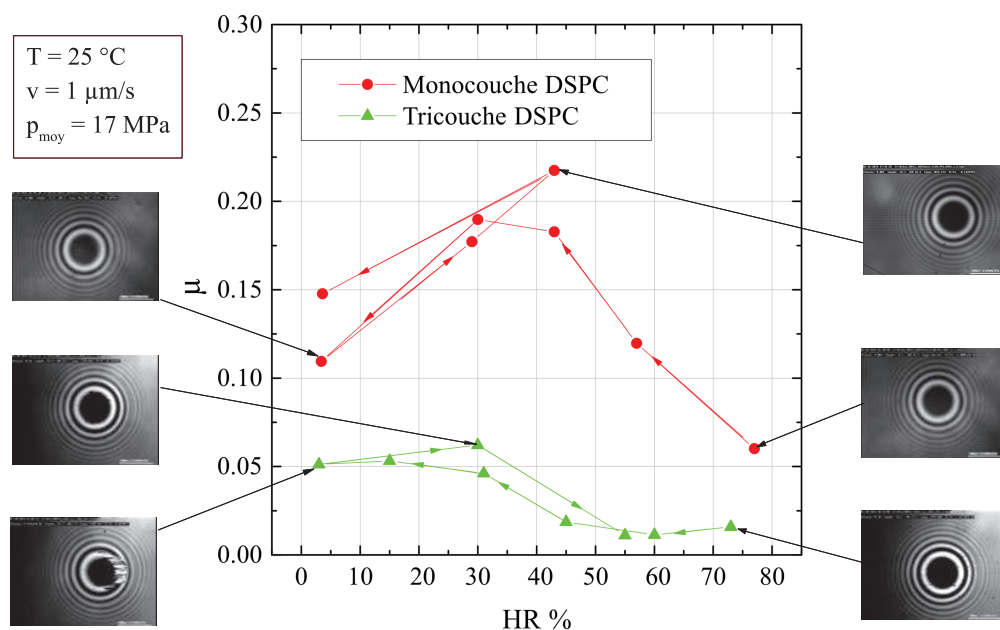


FIGURE 5.18: Évolution du coefficient de frottement en fonction du taux d'humidité relative pour la mono- / tricouche de DSPC. Les images de l'observation in-situ présentent l'état de surface des couches aux différents moments.

ne varie plus avec le taux d'humidité pour la monocouche. Au contraire, la courbe de la tricouche montre une même allure que celle d'essai de série I.

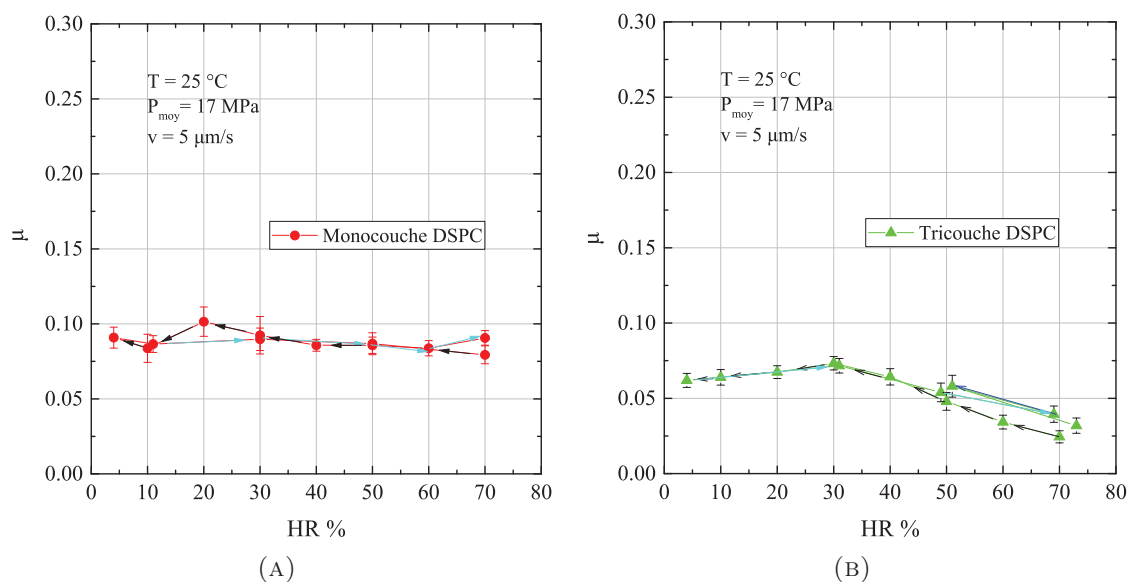


FIGURE 5.19: Évolution du coefficient de frottement en fonction du taux d'humidité relative pour la mono- / tricouche de DSPC (Série II).

### 5.2.6 Discussion

Il est clair que les comportements tribologiques des couches de DSPC sont influencés par la pression moyenne de contact, la vitesse de glissement, la température et le taux d'humidité relative. A température ambiante, la contrainte de cisaillement augmente avec la pression de contact et la vitesse de glissement. A pression de contact et vitesse de glissement constante, la contrainte de cisaillement diminue lorsqu'on augmente la température. Ces évolutions ont été ajustées par les modèles proposés par Briscoe et al. [31, 161, 162]. Les valeurs que nous avons trouvées sur la monocouche de DSPC sont très similaires aux résultats communiqués par Briscoe et Evans sur l'acide stéarique [31] (cf. tableau 5.8).

TABLEAU 5.8: Valeurs des constantes de la relation entre la contrainte de cisaillement interfaciale et la pression de contact, la vitesse de glissement et la température, résultats de Briscoe et Evans sur des acides gras [31].

<b>fatty acid ... value of <math>n</math> in (C<sub><math>n-1</math></sub>H<sub><math>2n-1</math></sub>) COOH</b>	<b>myristic 14</b>	<b>stearic 18</b>	<b>behenic 22</b>
$\tau_0/\text{MPa}$	0.6	0.6	2.2
$\alpha$	0.034	0.038	0.036
$\tau\gamma'/\text{MPa}$	1.3	2.8	5.5
$\beta/(\text{MPa K}^{-1})$	0.019	0.042	0.048
$\tau_0''/\text{MPa}$	—	2.4	—
$\theta/\text{MPa}$	—	0.42	—

D'après la loi d'Eyring [142], la déformation plastique des solides a lieu par des processus impliquant un petit nombre de molécules. Le mouvement d'une molécule ou d'un groupe de molécule est limité par les barrières de potentielle des molécules voisines. Elles peuvent être franchies en appliquant une contrainte de cisaillement et / ou par les fluctuations thermiques aléatoires. Il est supposé que la hauteur de cette barrière énergétique augmente linéairement avec la pression hydrostatique (figure 5.20).

Selon ce modèle, le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  peut être relié à la contrainte de cisaillement  $\tau$  par la relation:

$$\dot{\gamma} = 2f \exp\left(-\frac{Q+P\Omega}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\tau\phi}{kT}\right), \quad (5.5)$$

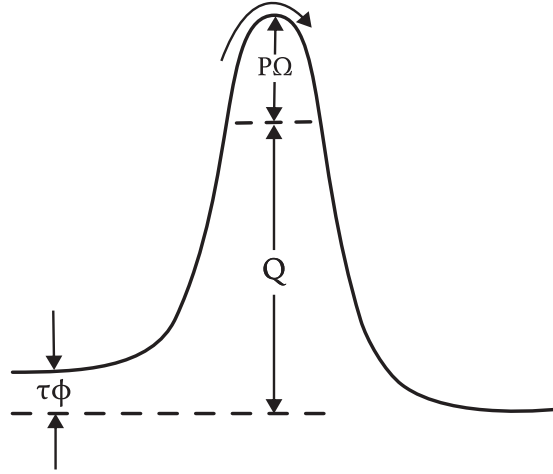


FIGURE 5.20: Barrière énergétique dans le modèle d'Eyring.

où  $f = vb/d$  est une constante liée à la fréquence de vibration de l'unité mobile  $v$  (une molécule ou un groupe de molécule), la distance entre barrières énergiques  $b$  et l'épaisseur de la couche entraînée  $d$ ;  $Q$  est l'énergie d'activation thermique ou la hauteur de la barrière énergétique ;  $P$  est la pression hydrostatique ;  $T$  est la température ;  $\phi$  et  $\Omega$  sont les volumes d'activation en cisaillement et en pression, respectivement. Lorsque  $\tau\phi/kT > 1$ , cette relation peut être simplifiée comme :

$$\tau = \frac{kT}{\phi} \ln\left(\frac{\dot{\gamma}}{f}\right) + \frac{1}{\phi} (Q + P\Omega). \quad (5.6)$$

Nous avons alors trois relations entre  $P$ ,  $T$ ,  $\dot{\gamma}$  et  $\tau$  :

$$\tau = \tau_0 + \alpha P, \quad (5.7)$$

où

$$\tau_0 = \frac{1}{\phi} \left[ kT \ln\left(\frac{\dot{\gamma}}{f}\right) + Q \right], \quad \alpha = \frac{\Omega}{\phi};$$

$$\tau = \tau'_0 - \beta T, \quad (5.8)$$

où

$$\tau'_0 = \frac{1}{\phi} (Q + P\Omega), \quad \beta = -\frac{k}{\phi} \ln\left(\frac{\dot{\gamma}}{f}\right);$$

$$\tau = \tau_0'' + \theta \ln V, \quad (5.9)$$

où

$$\tau_0'' = \frac{1}{\phi} (Q + P\Omega - kT \ln(fd)), \quad \theta = \frac{kT}{\phi}.$$

Briscoe a estimé que la valeur de  $\nu$  est de l'ordre de  $10^{11} \text{ s}^{-1}$  ; la distance  $b$  vaut  $\sim 0.2 \text{ nm}$ . En utilisant ces valeurs, nous pouvons donc estimer les volumes d'activation et l'énergie d'activation de nos systèmes. Les valeurs calculées sont présentées dans le tableau 5.9.

TABLEAU 5.9: Valeurs de  $\phi$ ,  $\Omega$ ,  $Q$  obtenues d'après la loi d'Eyring.

	Monocouche DSPC	Tricouche DSPC
$\phi \text{ (nm}^3\text{)}$	4.3	8.6
$\Omega \text{ (nm}^3\text{)}$	0.17	0.35
$Q \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	38	37

Le volume d'activation en cisaillement est généralement interprété comme la dimension de segment qui bouge dans un processus élémentaire de cisaillement. Les valeurs estimées pour la monocouche et la tricouche sont  $4.3 \text{ nm}^3$  et  $8.6 \text{ nm}^3$  respectivement, et le volume moléculaire moyen d'un phospholipide est d'environ  $1.3 \text{ nm}^3$  [163], ce qui vaut dire que le volume d'activation en cisaillement correspondrait à environs 3 ou 6 molécules pour la monocouche et la tricouche. D'autre part, le volume d'activation en pression est associé avec l'augmentation local du volume sous pression. Nous avons trouvé une valeur de  $0.17 \text{ nm}^3$  pour la monocouche. Ce qui correspond approximativement au volume du groupe Éthyle. Alors que le volume d'activation en pression pour la tricouche est environ deux fois plus grande que celui de la monocouche. Cela est peut-être lié à une légère interpénétration des chaînes entre la première et la deuxième monocouche (cf. section 5.1.1).

Il est important de noter que ces valeurs doivent être utilisées avec précaution, car le modèle suppose que les paramètres  $\phi$ ,  $\Omega$  et  $Q$  sont constants et ne dépendent pas l'un de l'autre, ce qui n'est pas vrai. Briscoe a indiqué également qu'un retard à la compression peut causer un désaccord entre la relation 5.9 et les autres 5.7, 5.8, lors que la valeur de  $\theta$  est trop faible. Ce processus de retardation peut aussi conduire à une valeur négative de  $\theta$ , ce qui est trouvé dans notre cas pour la tricouche à un taux d'humidité élevé ( $HR\% = 73\%$ , cf. tableau 5.5).

## 5.3 Premiers essais de glissement de couches de DSPC sur le NanoTribo-FRAPP

Une connaissance globale des propriétés tribologiques des couches de DSPC a été obtenue dans l'étude préliminaire du cisaillement. Il est montré que le coefficient de frottement et la contrainte de cisaillement d'un contact d'une bille de verre et des couches de DSPC sont influencés par la pression moyenne de contact, la vitesse de glissement, la température et le taux d'humidité relative. D'autre part, nous avons indiqué dans le chapitre 4 l'intérêt de notre couplage NanoTribo-FRAPP pour les expériences de frottement. Il est clair que le couplage peut mesurer une vitesse locale sur des couches de quelques nanomètres d'épaisseur dans un contact micrométrique. Ensuite, nous l'avons utilisé à étudier le comportement rhéologique de notre modèle de la zone interfaciale : la mono- / tricouche supportée de DSPC. Le but est d'obtenir plus d'informations sur le profil de vitesse ou les plans de glissements sur ce type de contact.

### 5.3.1 Conditions d'expériences

Pour les premiers essais de cisaillement avec notre couplage expérimental, nous avons utilisé la lame de verre de microscope comme substrat afin d'avoir une meilleure transmission du laser et une meilleure collection du signal de recouvrement. Comme nous avons indiqué, pour le moment, le couplage expérimental ne permet pas de contrôler la température et le taux d'humidité précisément. En revanche, le climatiseur installé dans le laboratoire peut assurer une température ambiante à  $\sim 20^\circ\text{C}$  et un taux d'humidité relative entre 35% et 55%.

Nous avons choisi de travailler à une pression de contact relativement élevée afin d'être sur le plateau de la courbe de  $\mu / p_{moy}$  (cf. figure 5.12 et 5.13). D'un autre côté, le signal de FRAPP collecté dépend du nombre d'interfrange dans le contact. Dans le cas où la diffusion des molécules est faible, il est envisagé d'avoir le plus de franges possibles pour arriver un meilleur signal. Pour un intervalle entre les franges d'interférence fixé (12.8  $\mu\text{m}$  dans cette étude), nous souhaitons donc avoir un rayon de contact le plus grand possible. En même temps, la capacité de la force normale de notre détecteur de force NRT<sup>2</sup> est 1200 mN. A partir de la relation de Hertz ( $a^3 = (3F_n R) / (4E^*)$ ), cf. section 2.6), une bille en verre (Borosilicate BK7) avec un rayon de courbure de 25 mm a été choisie pour avoir un bon compromis.

Lorsqu'on applique une force normale de 1000 mN, la pression de contact est de  $\sim 30$  MPa, ce qui correspond au début du plateau sur les courbes de  $\mu / p_{moy}$  (cf. figure 5.12 et 5.13) ; le diamètre de contact est de  $\sim 190$   $\mu\text{m}$ , correspondant à environ 16 franges dans le contact. La rugosité  $R_q$  de la bille mesurée en AFM est  $\sim 0.8$  nm, ce qui est très inférieur à l'épaisseur de la monocouche de DSPC ( $\sim 3$  nm).

Nous avons testé trois vitesses de glissement : 1  $\mu\text{m/s}$ , 2  $\mu\text{m/s}$  et 5  $\mu\text{m/s}$ . Un même protocole expérimental décrit dans la section 4.4.1 a été employé.

## 5.3.2 Résultats

Grâce à ce nouveau couplage expérimental, des premiers résultats intéressants ont été obtenus. Nous avons ensuite répété les mêmes expériences afin d'examiner la reproductibilité de nos observations. Une autre configuration a été également testée et les résultats seront discutés dans la section 5.3.2.3.

### 5.3.2.1 Premiers essais comparatifs des couches de DSPC

Pour ces premiers essais comparatifs, la monocouche et la tricouche de DSPC sont toutes marquées par les molécules NBD-PE avec la même proportion massique (1%). La quantité de molécule NBD-PE dans la tricouche est donc trois fois plus élevée que dans la monocouche. Comme le signal de fluorescence acquis par le photomultiplicateur dépend directement de la quantité de fluorophores, on attend un signal plus fort pour la tricouche dans un essai identique.

Les courbes du coefficient de frottement en fonction du déplacement associées sont montrées sur la figure 5.21. Tous les tests ont duré 500 s. Suivant les différentes vitesses, les déplacements sont donc différents, mais ils sont tous suffisamment longs pour atteindre un régime stable du frottement. Les valeurs moyennes du coefficient de frottement dans le régime stable sont regroupées dans le tableau 5.10. Ces valeurs sont en accord avec celles que nous avons trouvées précédemment (cf. figure 5.12 et figure 5.13).

La figure 5.22 présente les spectres de vitesse relative de la monocouche et de la tricouche dans les essais de glissement avec les différentes vitesses imposées. Pour rappel, la quantité de molécule est proportionnelle à l'amplitude de la transformée



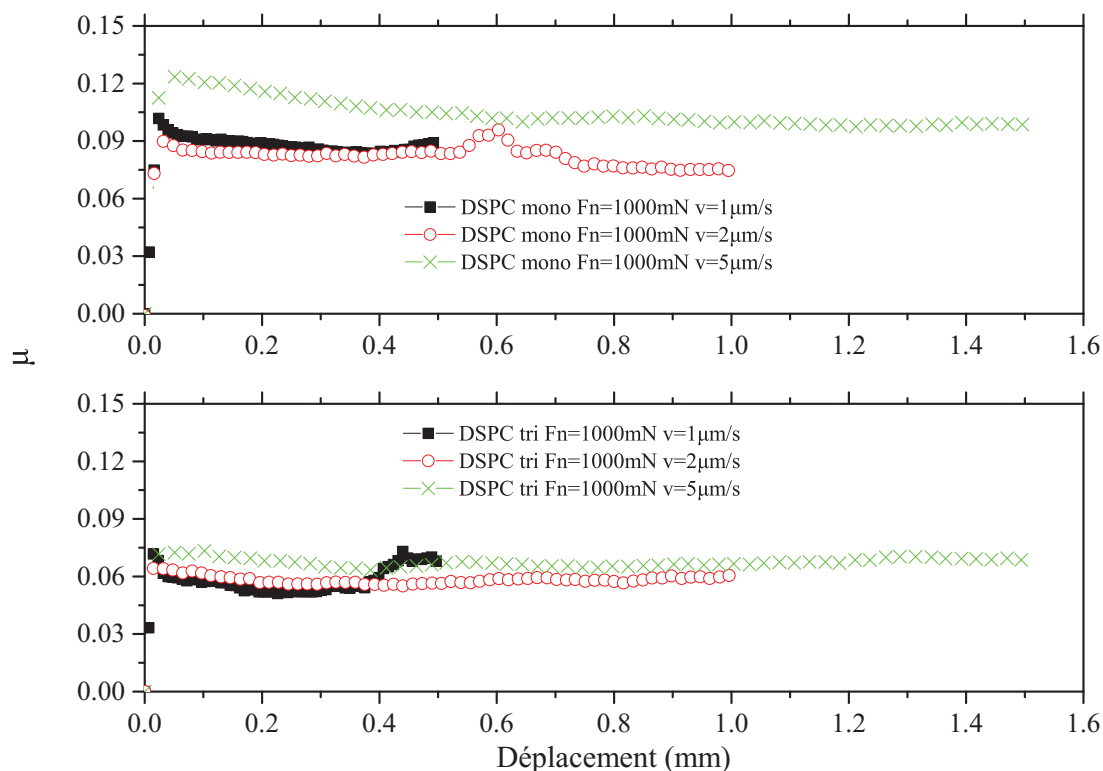


FIGURE 5.21: Évolution du coefficient de frottement des premiers essais comparatifs des couches de DSPC.

TABEAU 5.10: Coefficient de frottement des premiers essais comparatifs des couches de DSPC.

Échantillon	1 $\mu\text{m/s}$	2 $\mu\text{m/s}$	5 $\mu\text{m/s}$
Monocouche DSPC	$0.087 \pm 0.003$	$0.082 \pm 0.005$	$0.102 \pm 0.003$
Tricouche DSPC	$0.058 \pm 0.006$	$0.058 \pm 0.001$	$0.067 \pm 0.002$

de Fourier rapide (FFT) du signal de FRAPP ; l'analyse de FFT a été faite pour chaque essai dans le régime stable du coefficient de frottement ; la vitesse mesurée a été normalisée par la vitesse imposée. Les barres bleues représentent le signal de fond qui a été mesuré quand nous arrêtons le glissement pendant 500 s. Les essais ont été effectués le même jour et la variation de la température ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ) et du taux d'humidité ( $\sim 40\%$ ) est négligeable. Plusieurs observations peuvent être faites :

- les spectres de vitesse des molécules sont corrélés avec les vitesses imposées, car les histogrammes présentent du signal autour de la position  $V_{mes}/V_i \sim 1$ . Comme indiqué dans la section 4.3.3, des vitesses relatives plus grande que 1 sont trouvées, car la transformée de Fourier est calculée pour un intervalle

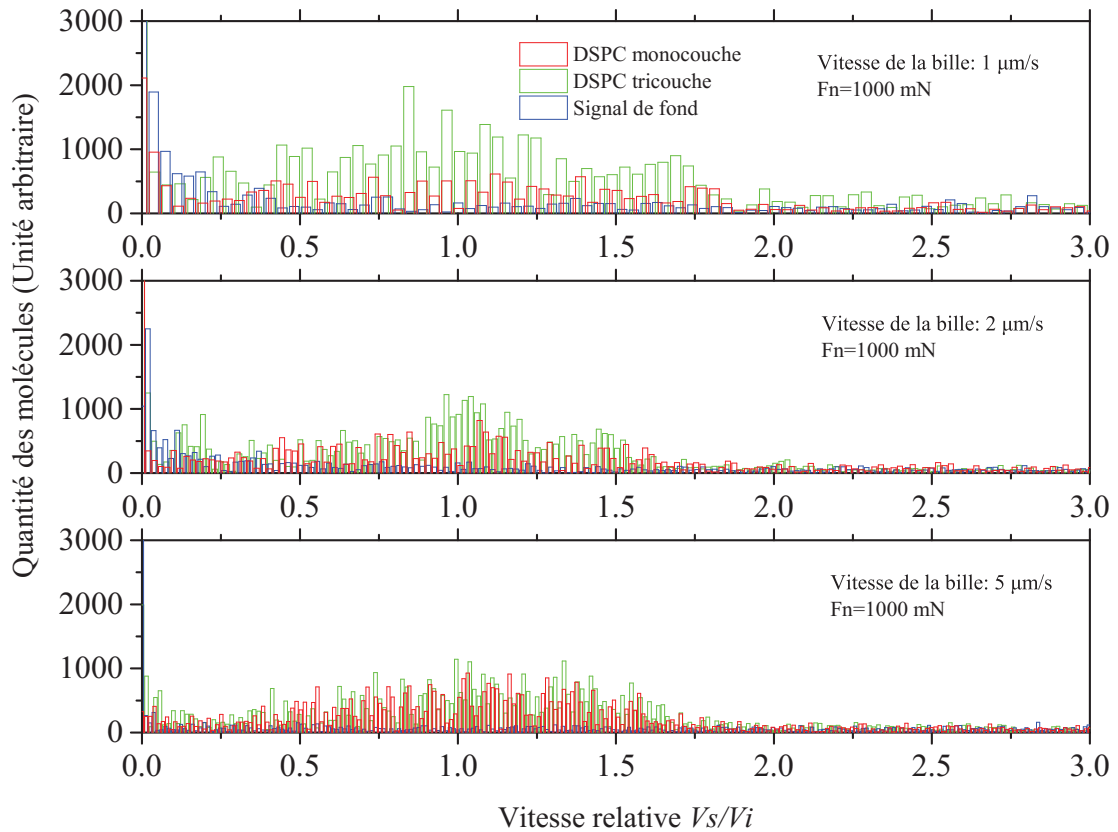


FIGURE 5.22: Spectres de vitesse des premiers essais comparatifs des couches de DSPC.

de temps fini et que la teneur en fluorescéine est très faible dans la zone de contact.

- à la vitesse imposée la plus faible (1  $\mu\text{m/s}$ ), le spectre de la tricouche se différencie bien du spectre de la monocouche. Autour de  $V_{mes}/V_i \sim 1$ , l'amplitude du spectre de la tricouche est environ trois fois plus élevée que celle de la monocouche. Cela signifie peut-être que les trois monocouches dans la tricouche sont entraînées par la bille.
- si l'on augmente la vitesse de glissement à 2  $\mu\text{m/s}$ , l'amplitude du spectre de la monocouche ne varie pas beaucoup, mais celles de la tricouche baisse fortement. Autour de la vitesse relative de 1, l'amplitude du spectre vert (tricouche) est environ deux fois plus élevée que celui en rouge (monocouche).
- si l'on continue à augmenter la vitesse de glissement à 5  $\mu\text{m/s}$ , les spectres de la monocouche et de la tricouche sont très similaires. Cela indique peut-être qu'à cette vitesse, il n'y a qu'une monocouche dans la tricouche qui est entraînée.

- sur tous les spectres, nous observons un pic très prononcé à très faible vitesse relative ( $< 0.2$ ), dû à une dérive du système optique à basse fréquence. Cependant, ce pic n'influence pas les autres observations.

Afin de comparer plus quantitativement les spectres, nous avons intégré le signal de chaque spectre sur l'intervalle de  $V_{mes}/V_i = 0.25$  à  $V_{mes}/V_i = 3$ . Les valeurs sont présentées dans le tableau 5.11. En diminuant la valeur d'intégration de chaque échantillon par le signal de fond, nous obtenons une valeur nette. Elles vont qualitativement dans le même sens.

TABLEAU 5.11: Intégration de l'amplitude des spectres de vitesse pour la monocouche et la tricouche (Unité arbitraire).

	$v_i = 1 \mu\text{m/s}$	$v_i = 2 \mu\text{m/s}$	$v_i = 5 \mu\text{m/s}$
Monocouche	619	537	639
Tricouche	1463	765	762
Bruit de fond (bdf)	303	201	158
Monocouche - bdf	$\sim 320$	$\sim 330$	$\sim 480$
Tricouche - bdf	$\sim 1160$	$\sim 560$	$\sim 600$

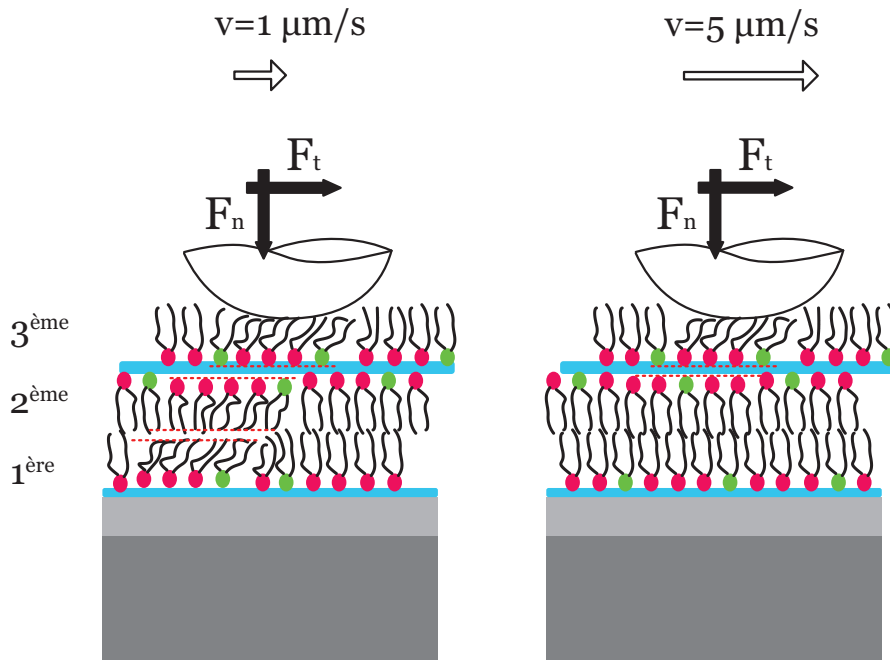


FIGURE 5.23: Représentation schématique du scénario de plan de glissement pour la tricouche de DSPC.

Ces résultats nous permettent de proposer le scénario illustré par la figure 5.23. A la vitesse de  $1 \mu\text{m/s}$ , les trois monocouches sont en mouvement et le plan de

glissement n'est pas vraiment défini, ou se situe dans la première couche d'eau. A  $5 \mu\text{m/s}$ , il ne reste qu'une monocouche qui bouge. Il est raisonnable de penser que c'est la troisième monocouche (celle la plus éloignée du substrat, cf. figure 5.23) et le plan de glissement se situe entre la bicouche et la troisième monocouche. Dans la suite, ces premiers essais seront considérés comme l'expérience de référence.

Afin d'examiner plus en détail cette hypothèse, nous avons réalisé deux essais complémentaires sur la tricouche : pour le premier échantillon, nous avons marqué uniquement la première monocouche avec les molécules NBD-PE ; pour le second, seule la troisième monocouche a été marquée. Les mêmes expériences de glissement que l'essai de référence ont été réalisées sur les deux échantillons le même jour ( $T \sim 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $HR\% \sim 48\%$ ).

Nous avons d'abord mesuré le coefficient de frottement de chaque essai qui est en accord avec les valeurs obtenues dans l'expérience de référence. Les évolutions du coefficient de frottement sont montrées sur la figure 5.24.

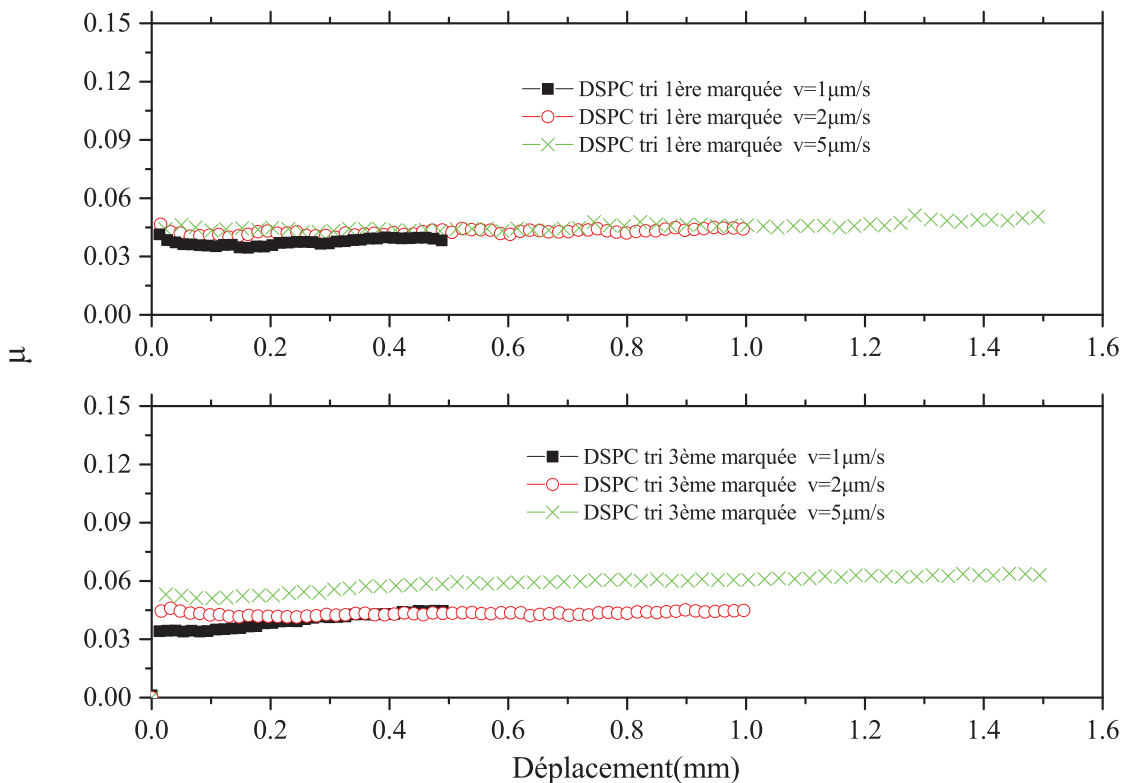


FIGURE 5.24: Évolution du coefficient de frottement de la tricouche de DSPC (en haut : 1ère monocouche marquée ; en bas : 3ème monocouche marquée).

La figure 5.25 montre les spectres de vitesse de la tricouche avec la première monocouche marquée. Pour les vitesses de 1 et de 2  $\mu\text{m/s}$ , les quantités des molécules qui sont en mouvement sont comparables. Lorsque la vitesse augmente à

5  $\mu\text{m/s}$ , il ne reste que deux pics visibles aux vitesses relatives de  $\sim 0.55$  et de 1. Une large diminution de quantité des molécules en mouvement indique probablement que à cette vitesse relativement grande, il y a moins de molécules dans la première monocouche qui sont entraînées par le cisaillement externe. L'intégration du signal a été également faite pour comparer (tableau 5.12).

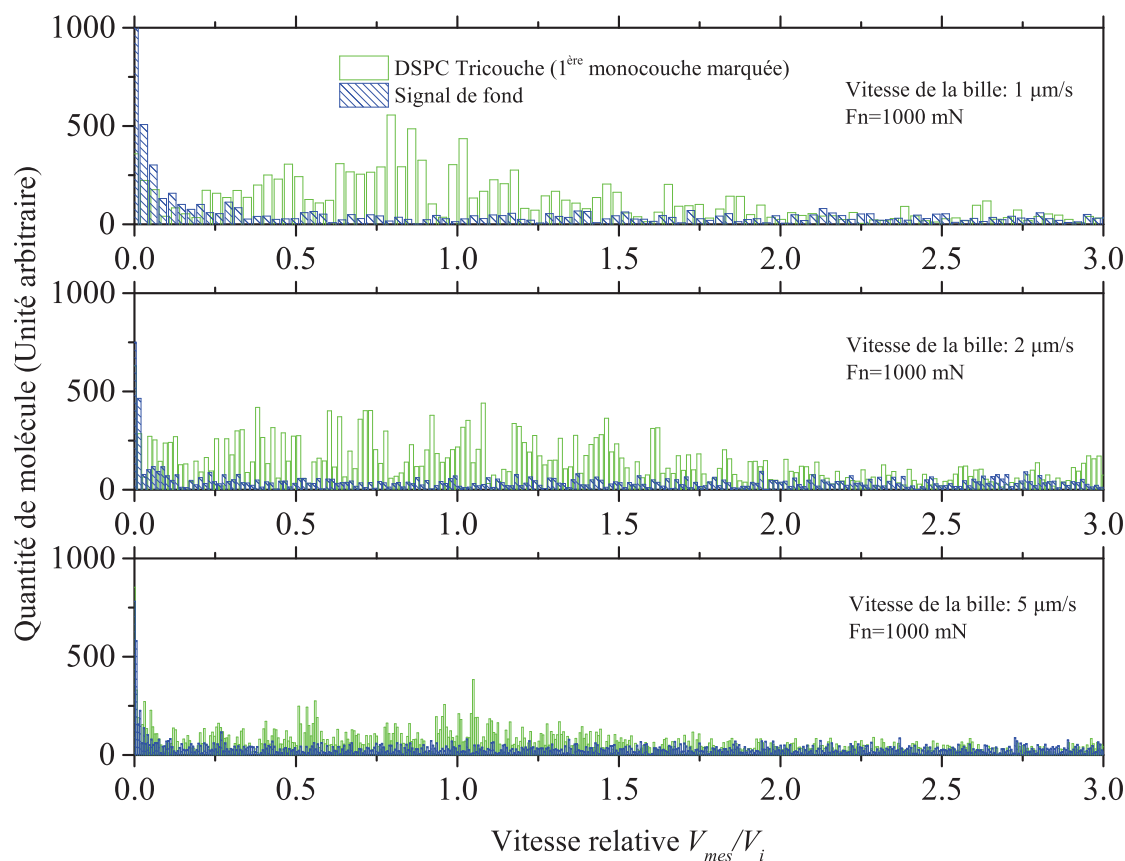


FIGURE 5.25: Spectres de vitesse de la tricouche de DSPC : 1ère monocouche marquée.

A l'inverse, c'est-à-dire quand seule la troisième monocouche est marquée, les amplitudes des spectres pour les trois vitesses imposées sont toutes comparables (figure 5.26). Ceci semble indiquer que la troisième monocouche est entraînée par le cisaillement pour toutes les vitesses testées.

Ces résultats semblent être conformes à notre discussion de la position des plans de glissement en fonction de la vitesse. Néanmoins, ces résultats sont préliminaires et à prendre avec précaution.

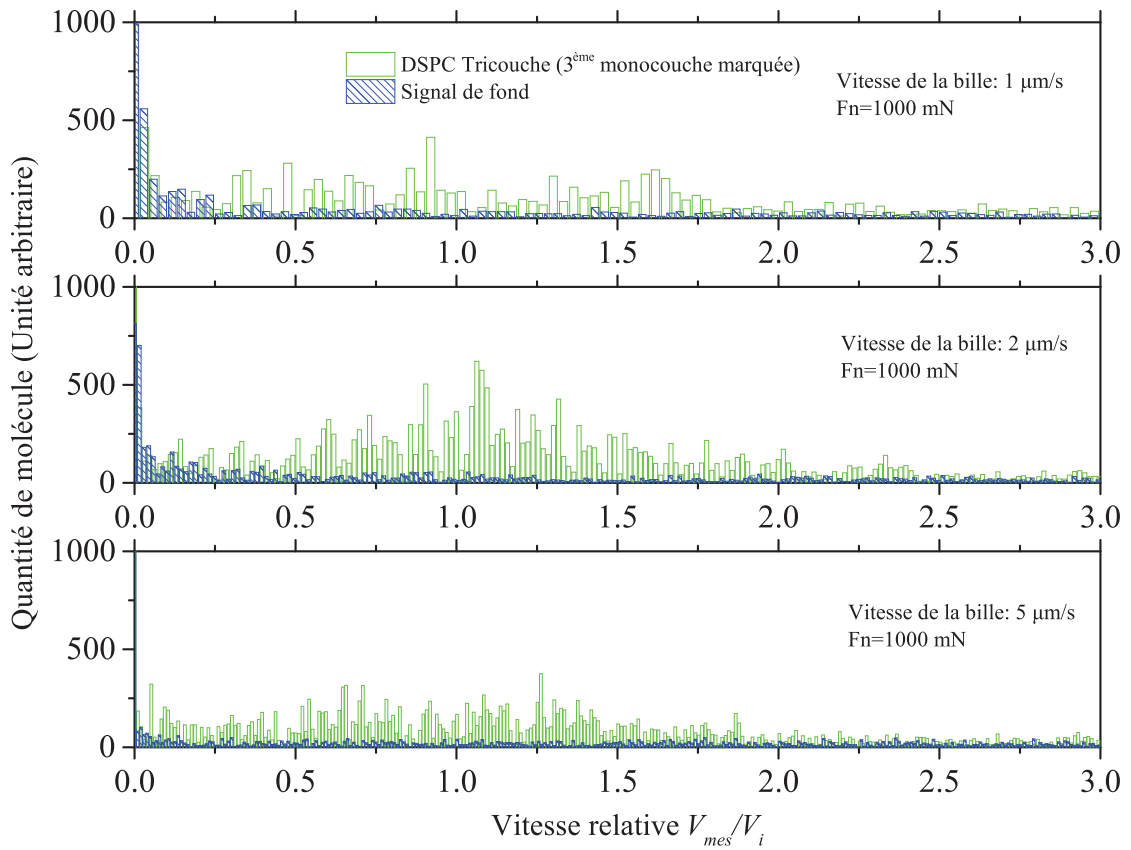


FIGURE 5.26: Spectres de vitesse de la tricouche de DSPC : 3<sup>ème</sup> monocouche marquée.

TABLEAU 5.12: Intégration de l'amplitude des spectres de vitesse pour la tricouche (1<sup>ère</sup> monocouche marquée ou 3<sup>ème</sup> monocouche marquée) (Unité arbitraire).

	$v_i = 1 \mu\text{m/s}$	$v_i = 2 \mu\text{m/s}$	$v_i = 5 \mu\text{m/s}$
Tricouche : 1 <sup>ère</sup> monocouche marquée	345	382	175
Bruit de fond (bdf)	103	100	90
1 <sup>ère</sup> monocouche marquée - bdf	~ 240	~ 280	~ 90
Tricouche : 3 <sup>ème</sup> monocouche marquée	258	345	226
Bruit de fond (bdf)	68	60	53
3 <sup>ème</sup> monocouche marquée - bdf	~190	~ 280	~ 170

### 5.3.2.2 Essais de reproductibilité

Afin d'illustrer la reproductibilité des résultats, une série de tests comparatifs a été réalisée dans des conditions expérimentales identiques que l'expérience de référence ( bille nue, 3 vitesses de glissement et pression moyenne constantes).

Nous présentons les résultats de l'un des tests comparatifs sur la figure 5.28. Les autres résultats seront résumés dans l'annexe C.

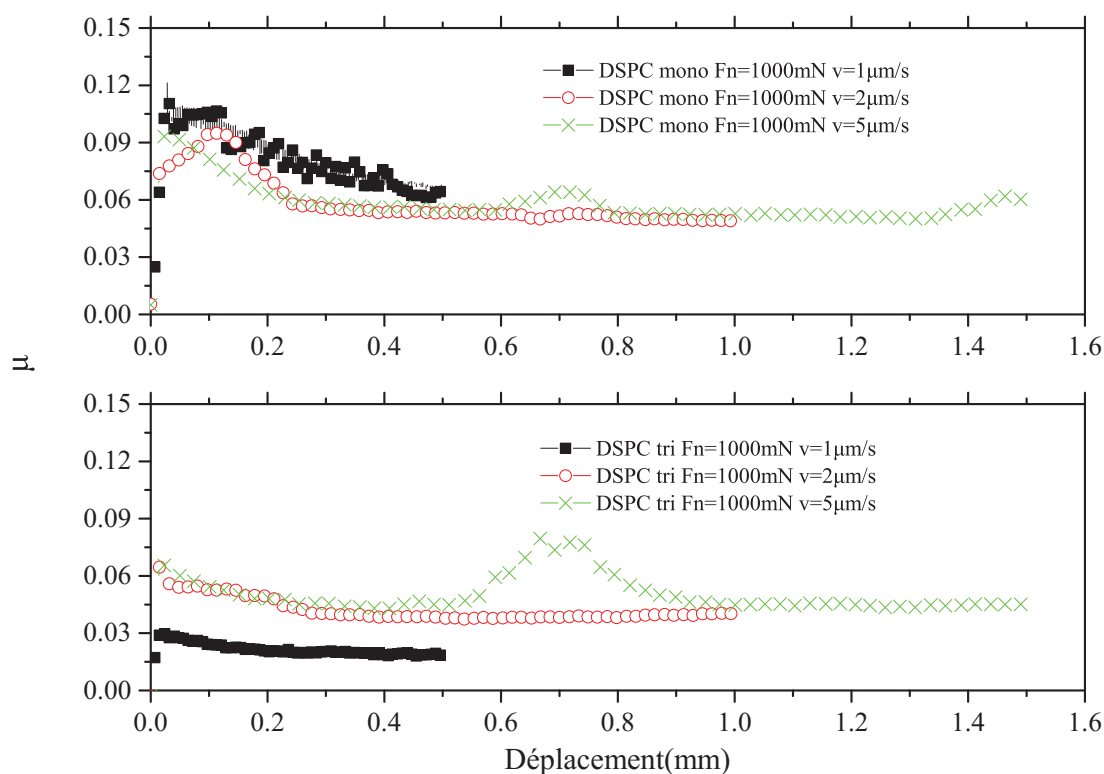


FIGURE 5.27: Évolution du coefficient de frottement de l'essai de reproductibilité.

Dans cet essai, la courbe du coefficient de frottement en fonction du déplacement de la bille pour la monocouche à 1  $\mu\text{m/s}$  présente un "stick-slip" et montre que le régime stable n'est pas atteint (cf. figure 5.27), son spectre de vitesse n'est donc pas présenté sur la figure 5.28. Nous observons, pour la tricouche, des spectres similaires à ceux trouvés dans l'expérience de référence : lorsqu'on augmente la vitesse à 5  $\mu\text{m/s}$ , la hauteur du spectre de la tricouche tend à diminuer et s'approche de celui de la monocouche. Dans le même temps, les résultats des autres essais dans cette série de tests montrent la même tendance. L'intégration du signal de spectres est également montrée dans le tableau 5.13 .

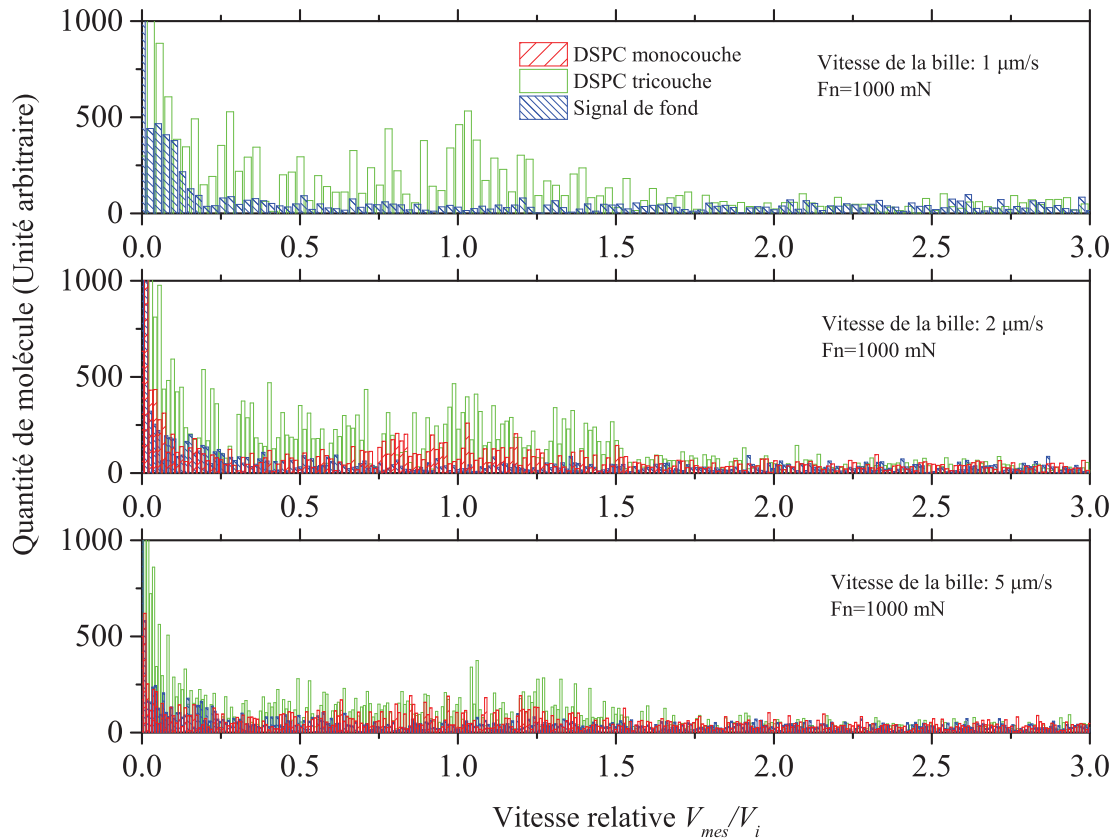


FIGURE 5.28: Spectres de vitesse de l'essai de reproductibilité.

TABLEAU 5.13: Intégration de l'amplitude des spectres de vitesse pour l'essai de reproductibilité

	$v_i = 1 \mu\text{m/s}$	$v_i = 2 \mu\text{m/s}$	$v_i = 5 \mu\text{m/s}$
Monocouche	/	170	147
Tricouche	349	333	214
Bruit de fond (bdf)	108	95	100
Monocouche - bdf	/	~80	~50
Tricouche - bdf	~140	~240	~110

Néanmoins, nous trouvons que les évolutions du coefficient de frottement de ces essais ne sont pas très reproductibles. Il y a des endroits où le coefficient de frottement présente des pics. Ce phénomène est présent tant sur la tricouche comme sur la monocouche. Une hypothèse est que l'atmosphère lors des expériences sur le NanoTribo-FRAPP ne soit pas bien contrôlée et l'état de surface des échantillons peut être contaminé. Une simple poussière peut changer considérablement le coefficient de frottement localement. Enfin une autre possibilité est que les lames de verre de microscope peuvent présenter une hétérogénéité de surface.



### 5.3.2.3 Monocouche DSPC sur la bille

Nous avons également testé deux autres configurations de glissement où le contact est établi entre (1) une bille en verre de rayon de courbure 51 mm revêtue d'une monocouche de DSPC / NBD-PE et une lame de verre nue et lavée; (2) la même bille en verre revêtue d'une monocouche de DSPC / NBD-PE et une lame de verre avec une monocouche de DSPC / NBD-PE. La seconde configuration ressemble un système de bicouche phospholipidiques, sur lequel il y a beaucoup de travaux existants [56, 164, 165]. Le dépôt sur la bille a été réalisé par la technique de Langmuir-Blodgett. Il est important de noter que comme la bille est collée sur un support métallique qui est très hydrophile, la technique de LB n'est peut-être pas la meilleure méthode pour faire ce dépôt, et la qualité du dépôt reste à vérifier. Les expériences ont été effectuées le même jour. Nous remarquons que la force normale appliquée est 1000 mN, la pression moyenne de contact est donc  $\sim 17$  MPa. La FFT est faite sur le régime stable pour ces deux essais.

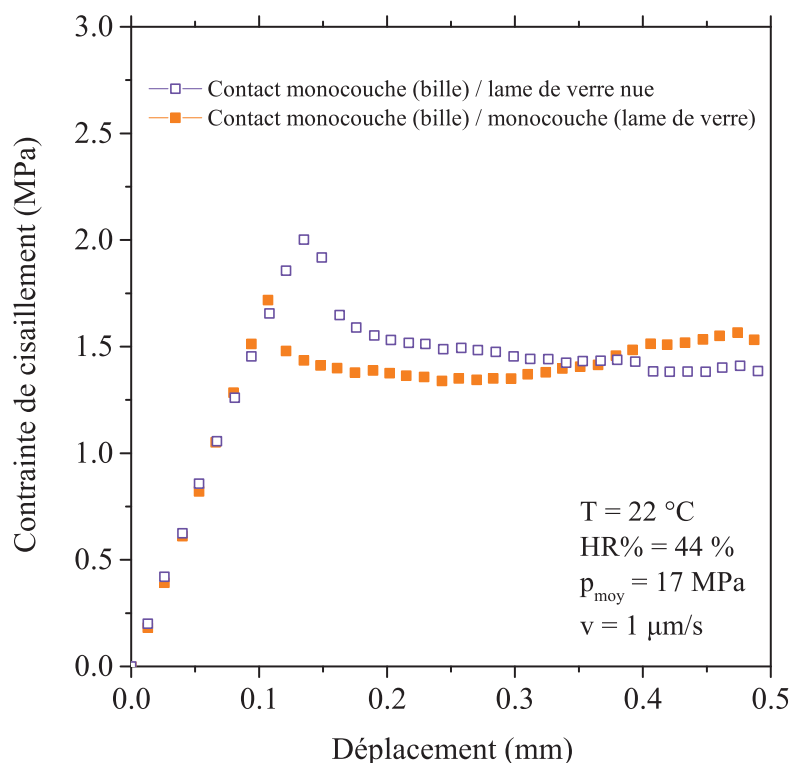


FIGURE 5.29: Évolution de la contrainte de cisaillement interfaciale : ■ contact entre une monocouche déposée sur la bille et une lame de verre nue ; □ contact entre deux monocouches opposées

La figure 5.29 montre les évolutions de la contrainte de cisaillement interfaciale en fonction du déplacement. Pour le contact entre la monocouche sur bille et

la lame de verre nue, nous pouvons observer un seuil de cisaillement plus élevé que le contact entre deux monocouches opposées, soit  $\sim 2$  MPa contre  $\sim 1.7$  MPa. Les valeurs plateaus de ces deux courbes sont assez similaires ( $\sim 1.4$  MPa). La principale différence au niveau des paramètres tribologiques tient donc au seuil de cisaillement.

Les spectres de vitesse sont présentés sur la figure 5.30. On note que la position du pic le plus prononcé se situe à  $V_{mes}/V_i \sim 1.7$  pour tous les deux spectres. Cela signifie que les molécules se sont déplacées à une vitesse plus grande que la vitesse imposée. Pour le moment, nous n'avons pas de bonne explication de ce phénomène. Par ailleurs, l'amplitude de ces pics prononcés sur les deux spectres est quasiment la même. Cela signifie que les quantités de molécules qui bougent à cette vitesse dans les deux configurations sont comparables. Comme déjà indiqué dans la section 4.4.1, la surface de contact est très petite par rapport à la zone éclairée par les faisceaux de laser. Ce qu'on a détecté ici est plutôt le mouvement des molécules déposées sur la bille mais hors de la zone de contact. Néanmoins, nous pouvons observer que la base des pics FFT est plus large pour le contact monocouche / lame de verre nue, cela peut être expliqué par la même raison que nous avons proposée dans la section 4.3.3.

## 5.4 Synthèse

Ce chapitre a été l'occasion d'analyser la structure et l'état de surfaces des couches phospholipidiques de DSPC, et notamment l'évolution du frottement et le mouvement de molécules détecté dans des essais de glissement sur le nouveau couplage NanoTribo-FRAPP.

La structure et l'état de surface de la mono- / tricouche supportée de DSPC ont été montrés très stables dans l'air. D'autre part, il y a une influence évidente de l'humidité relative sur l'épaisseur d'eau dans la structure de ces couches phospholipidiques. Particulièrement, concernant la tricouche, l'épaisseur du film d'eau entre la troisième monocouche et la bicouche peut varier de  $\sim 0.3$  nm à  $\sim 1.2$  nm en augmentant le taux d'humidité de 30% à 90%. Parallèlement, l'étude en AFM a montré que la haute humidité favorise l'homogénéisation de la surface des couches de DSPC.

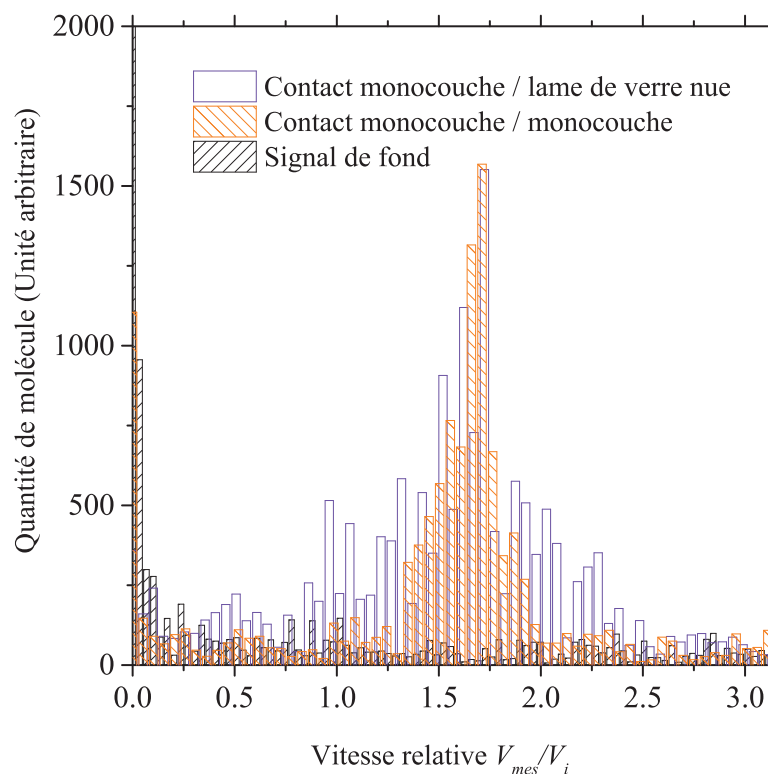


FIGURE 5.30: Spectre de vitesse : ■ contact entre une monocouche déposée sur la bille et une lame de verre nue ; □ contact entre deux monocouches opposées

L'évolution du frottement en fonction de la température a clairement indiqué que le cisaillement des couches phospholipidiques est un processus thermiquement activé. En outre, la contrainte de cisaillement dépend également de la pression moyenne de contact, de la vitesse de glissement et du taux de humidité. Le volume d'activation et l'énergie d'activation ont été estimés pour la monocouche et la tricouche, et les valeurs sont en accord avec nos résultats des expériences de neutron et ceux publiés par Briscoe et Evans [31].

Le nouveau montage NanoTribo-FRAPP a été initialement utilisé pour étudier le cisaillement de couches phospholipidiques supportées. En intégrant et en comparant l'amplitude des pics des spectres de vitesse obtenus, nous pouvons proposer un scénario sur le plan de glissement des couches étudiées.

Néanmoins, comme indiqué au début du chapitre 4, les contraintes liées aux techniques ainsi que celles associées aux échantillons qui nous intéressent sont importantes. Aucune chambre climatique n'a été développée sur le montage NanoTribo-FRAPP, malgré une influence importante de la température et le taux d'humidité trouvée lors de cette expérience de cisaillement. Pour le moment, la gamme de vitesse que nous pouvons couvrir sur cette géométrie est pourtant limitée. Cela

pourrait causer des incertitudes sur la détermination du plan de cisaillement. D'un autre côté, la surface d'échantillons exposée dans une ambiance peu contrôlée peut être contaminée, par exemple par des poussières, ce qui influe aussi sur les mesures de frottement. Malgré toutes ces contraintes, nous avons montré que ce nouveau couplage expérimental porte un grand intérêt pour l'avenir sur les études de contact de polymères et de lubrification limite.



# Conclusion et Perspectives

## Conclusion générale

L'objectif du travail était de développer une nouvelle technique expérimentale et de l'utiliser pour étudier la rhéologie mise en jeu lors du glissement d'une pointe rigide sur une surface de polymère, dans une zone interfaciale largement confinée et cisillée.

Lors d'un contact entre une pointe rigide et une surface de polymère, la dissipation d'énergie est principalement localisée dans deux zones : une zone soumise à un taux de déformation relativement faible, et assimilée à une forme sphérique de taille comparable à la largeur de contact (zone cohésive); une autre zone à l'interface soumise à des conditions extrêmes de cisaillement, de déformation et de glissement adhésif (zone interfaciale). Afin de pouvoir conjuguer les effets de surface tout en tenant compte des aspects des deux zones, ce travail s'est déroulé progressivement de l'échelle mésoscopique vers l'échelle nanométrique.

La première étape a été l'étude d'un système de réseaux interpénétrés de polymères (RIPs) CR39-PMMA. Les évolutions des comportements mécaniques en fonction des proportions des deux composantes CR39 et PMMA sont similaires en volume et à la surface. Le module d'Young (comportement élastique), la pression d'écoulement plastique et l'angle de retour  $\omega$  (comportements viscoplastiques) des RIPs évoluent proportionnellement à l'interpénétration croissante du réseau de PMMA. Par conséquent, l'association de ces deux réseaux permet de contrôler les propriétés mécaniques de ces polymères. Grâce à ces propriétés ajustables, nous pourrions utiliser les RIPs comme substrat pour étudier la zone interfaciale en variant facilement les paramètres rhéologiques.

L'étude du coefficient de frottement lors d'essais de glissement et d'essais de rayure entre les pointes en verre ou en diamant et les surfaces des RIPs a montré que les valeurs de coefficients de frottement (apparent et local) semblent trop faibles par rapport aux études de l'équipe effectués antérieurement sur le polycarbonate et le PMMA industriels, très probablement en lien avec la présence de petites molécules mal réticulées. Cela nous pousse à mieux comprendre les mécanismes de lubrification dans la zone interfaciale.

La deuxième étape a concerné l'étude de la zone interfaciale. Les couches phospholipidiques de DSPC, élaborées par la technique de Langmuir-Blodgett dont les épaisseurs sont de l'ordre de quelques nanomètres ont été choisies comme matériau modèle. Elles ont été retenues pour la mise place et la validation de notre nouveau système expérimental, le NanoTribo-FRAPP.

La réflectivité spéculaire de neutron a permis de démontrer que la structure des couches supportées de DSPC était très robuste. Leur état de surface est également très stable d'après les analyses d'AFM. Nous avons particulièrement étudié l'influence du taux d'humidité relative sur la structure et l'état de surface de ces couches. Pour la tricouche de DSPC, l'épaisseur du film d'eau entre la troisième monocouche et la bicouche peut varier de  $\sim 0.3$  nm à  $\sim 1.2$  nm en augmentant le taux d'humidité de 30% à 90%. Après 12 jours de conservation à une humidité très élevée, nous avons démontré une diminution du nombre de défaut dans la tricouche. En revanche, l'état de surface de la tricouche conservée sous vide est quasiment inchangé après 12 jours.

Les essais de glissement sur des couches de DSPC ont permis de relever les influences de la pression, de la vitesse d'entraînement, de la température et du taux d'humidité relative sur la contrainte de cisaillement dans un contact entre une bille de verre et les couches de DSPC déposées par Langmuir-Blodgett.

Le développement du NanoTribo-FRAPP a permis de caractériser le cisaillement d'une seule monocouche de DSPC ou d'une tricouche sur une lame de verre, tout en mesurant la vitesse d'écoulement locale des couches moléculaires nanométriques. Nous avons ainsi pu estimer les plans de glissement en fonction de la vitesse. L'ensemble de ce travail permet d'enrichir les connaissances sur la rhéologie des polymères en état confiné, en particulier dans la zone interfaciale.

Ce travail préliminaire a donné des résultats très encourageants, qui demandent à être approfondis en contrôlant mieux l'environnement de l'échantillon. Notre

couplage expérimental ouvre de nombreuses perspectives pour l'étude de systèmes plus pertinent pour la biolubrification (bicouche ou multicouche supportées) ou la tribologie des polymères.

## Perspectives

**Amélioration de l'instrument** Le cisaillement interfacial des couches phospholipidiques, et le frottement qui en résulte, dépendent fortement de la pression moyenne de contact, de la vitesse de glissement, de la température de glissement et du taux d'humidité relative. Afin de mieux contrôler l'atmosphère de l'expérience, il est nécessaire de développer une chambre climatique sur le montage de NanoTribo-FRAPP. Néanmoins, un tel système, même simple, entraînera un flux d'air dans l'enceinte. Ce dernier générera une vibration lors de l'acquisition l'acquisition du signal de fluorescence et un bruit plus important. Cela demande donc une amélioration de notre acquisition de signal, soit par un photomultiplicateur plus sensible, soit en améliorant la qualité de l'optique de détection.

D'un autre côté, comme indiqué dans le chapitre 4, pour couvrir une gamme de vitesse d'entraînement plus large, deux solutions pourraient être envisagées :

- élargir la taille du faisceau laser ;
- ajouter une table motorisée permettant de photoblanchir plusieurs zones successivement sur l'échantillon.

**Matériau modèle** L'objectif de ce travail était étudier la rhéologie mise en jeux lors d'un contact confiné sur des polymères. Nous avons utilisé comme matériau modèle des couches phospholipidiques pour simuler la zone interfaciale. Pour étudier les comportements de vrais polymères, il est envisageable de réaliser des dépôts de plus en plus minces de ce même polymère contenant des marqueurs fluorescents pour analyser les taux de cisaillement en glissement et en rayure. Cela devrait donner accès à l'épaisseur de cette zone, et être une méthode indirecte pour estimer in-situ les propriétés thermiques du contact. Comme indiqué, les Réseaux Interpénétrés de Polymères semblent un bon candidat pour cette étude.



Jusqu'à maintenant, nous avons toujours travaillé sur la structure de mono- / tricouche phospholipidique dans l'air. Ce système est moins réaliste du point de vue de la biolubrification et donc beaucoup moins étudié par les tribologues et les physiciens. D'un point de vue pratique, il serait intéressant d'utiliser le nouveau couplage expérimental pour étudier les propriétés tribologiques du système de bicouches phospholipidiques dans un environnement aqueux. D'un côté, les travaux existants [144, 145] ont montré que la bicouche de DPPC présente une vitesse de glissement sous la contrainte hydrodynamique tangentielle mais aucune information sur la localisation du plan de cisaillement n'est accessible. Notre expérience a donc un grand intérêt pour mieux comprendre les mécanismes d'écoulement de ce système de biomimétique. D'un autre côté, travailler dans l'eau permettra d'éviter toutes les contaminations venant de l'atmosphère. Cela peut réduire l'incertitude de nos mesures. Néanmoins, développer une cellule permettant d'utiliser notre technique en milieu aqueux, présente de nombreuses difficultés techniques, et cela n'a pas pu être réalisé dans cette thèse.

**Influence de la nano-rugosité** Les travaux de notre équipe [33, 166] ont déjà montré que dans le domaine élastique / viscoélastique la surface de polymère ne suit pas une loi de type Coulombien lors du glissement (à faible pressions de contact). Nos observations dans les études préliminaires de couches phospholipidiques ont montré la même tendance. Un point intéressant est donc de réfléchir à la validité de la mécanique des milieux continus à l'échelle d'un indenteur isolé de taille nanométrique (une seule aspérité). Ces travaux ouvrent donc la voie à des études sur la compréhension des confinements lubrifiés de films ultra-minces. L'idée est d'identifier la compétition entre les tailles de nanorugosités et ces monocouches confinées. Avec la fonctionnalisation de la surface de l'indenteur ou la micro-nanostructuration de celle-ci, le montage NanoTribo-FRAPP permettra d'étudier comment ces nano-géométries perturbent l'écoulement de molécules et comment elles pilotent les propriétés tribologiques.

**Etude en dynamique moléculaire** Les différents tests réalisés à une échelle mésoscopique sur des couches phospholipidiques supportées ont démontré que la structure moléculaire joue un rôle primordial dans la compréhension des processus de frottement. Il serait par conséquent intéressant d'analyser le comportement rhéologique à l'échelle moléculaire. La méthode de simulation de dynamique

moléculaire (MD) présente de nombreux avantages pour étudier ce problème. Par exemple, la MD ne nécessite pas de modèle phénoménologique, elle ne dépend donc pas des observations expérimentales ni de l'analyse inverse de la loi du matériau en volume, ce qui veut dire qu'elle s'adapte mieux à l'étude de la surface. De plus, la MD prend en compte les détails moléculaires et possède une formulation basée sur la thermodynamique statistique, ce qui peut aider à prédire l'évolution des comportements de matériaux en fonctions des paramètres thermodynamiques (pression, température, volume, etc.).



# Annexe A

## Protocoles de nettoyage

Au cours des diverses expériences décrites dans ce mémoire, nous avons utilisé quatre types de substrats : des lames de verre, des lames de quartz, des wafers de silicium et des blocs de silicium.

Pour les nettoyer et les rendre homogènement hydrophiles, ils ont été traités en utilisant le protocole suivant :

- sonication dans du RBS (tensio-actif commercial non-ionique) pendant 10 minutes ;
- rinçage abondant à l'eau puis sonications successives de 15 minutes dans du chloroforme, de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau ultra-pure ;
- pour les blocs de silicium, ils ont ensuite subi un traitement Ozone-UV (flux d'oxygène pendant 10 minutes). Ce dernier a pour effet de détruire les molécules organiques par réaction radicalaire avec l'ozone.



# Annexe B

## Résultats des expériences de la réflectivité de neutron

Les expériences de la réflectivité de neutron ont été effectuées sur 5 échantillons. L'objectif de cette analyse est d'étudier la structure laminaire des couches DSPC et de vérifier leur résistance à la variation de la température et du taux d'humidité relative dans l'ambiance. Nous avons caractérisé d'abord deux blocs de silicium nus (bloc I et bloc II). Ensuite une monocouche DSPC et une tricouche DSPC (fabriquées dans l'eau ultra-pure) ont été déposées sur le bloc I et le bloc II respectivement. Le cinquième échantillon est une tricouche DSPC fabriquée dans l'eau D<sub>2</sub>O déposée sur le bloc I (nettoyé). Les différents échantillons sont résumés dans le tableau B.1. Dans le chapitre 5, nous avons présenté une partie des résultats sur les échantillons 1, 3 et 5. Tous les résultats bruts (courbe  $R/q$ ) seront présentés ci-après, suivant l'ordre de la variation de la température et du taux d'humidité relative.

TABLEAU B.1: Différents échantillons étudiés dans les expériences de la réflectivité de neutron

No.	Echantillon
1	Bloc de Silicium I
2	Bloc de Silicium II
3	Monocouche DSPC (H <sub>2</sub> O) sur Bloc I
4	Tricouche DSPC (H <sub>2</sub> O) sur Bloc II
5	Tricouche DSPC (D <sub>2</sub> O) sur Bloc I

## B.1 Echantillon 1 : Bloc de Silicium I

Les expériences ont été réalisées à température constante (25 °C). La variation du taux d'humidité relative (%) est dans l'ordre de 30 - 90 - 55 - 0 - 65.

La figure B.1 présente les profils de réflectivité et les profils de densité de longueur de diffusion associés. Les valeurs sont regroupées dans le tableau B.2.

TABLEAU B.2: Réflectivité de neutron : paramètres obtenus par l'ajustement des courbes mesurées du bloc de Silicium I

Bloc de Silicium I			
Couche	SiO <sub>2</sub>	Couche d'eau I	Erreur
HR % = 30 %, T = 25 °C			
Epaisseur (nm)	1.6	0	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	6.34	± 0.2
Rugosité (nm)	0.2	0.3	± 0.3
HR % = 90 %, T = 25 °C			
Epaisseur (nm)	1.6	0.3	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	6.34	± 0.2
Rugosité (nm)	0.2	0.1	± 0.3
HR % = 55 %, T = 25 °C			
Epaisseur (nm)	1.6	0	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	6.34	± 0.2
Rugosité (nm)	0.2	0.1	± 0.3
HR % = 0 %, T = 25 °C			
Epaisseur (nm)	1.6	0	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	0	± 0.2
Rugosité (nm)	0.2	0	± 0.3
HR % = 65 %, T = 25 °C			
Epaisseur (nm)	1.6	0.0	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	6.04	± 0.2
Rugosité (nm)	0.2	0.1	± 0.3

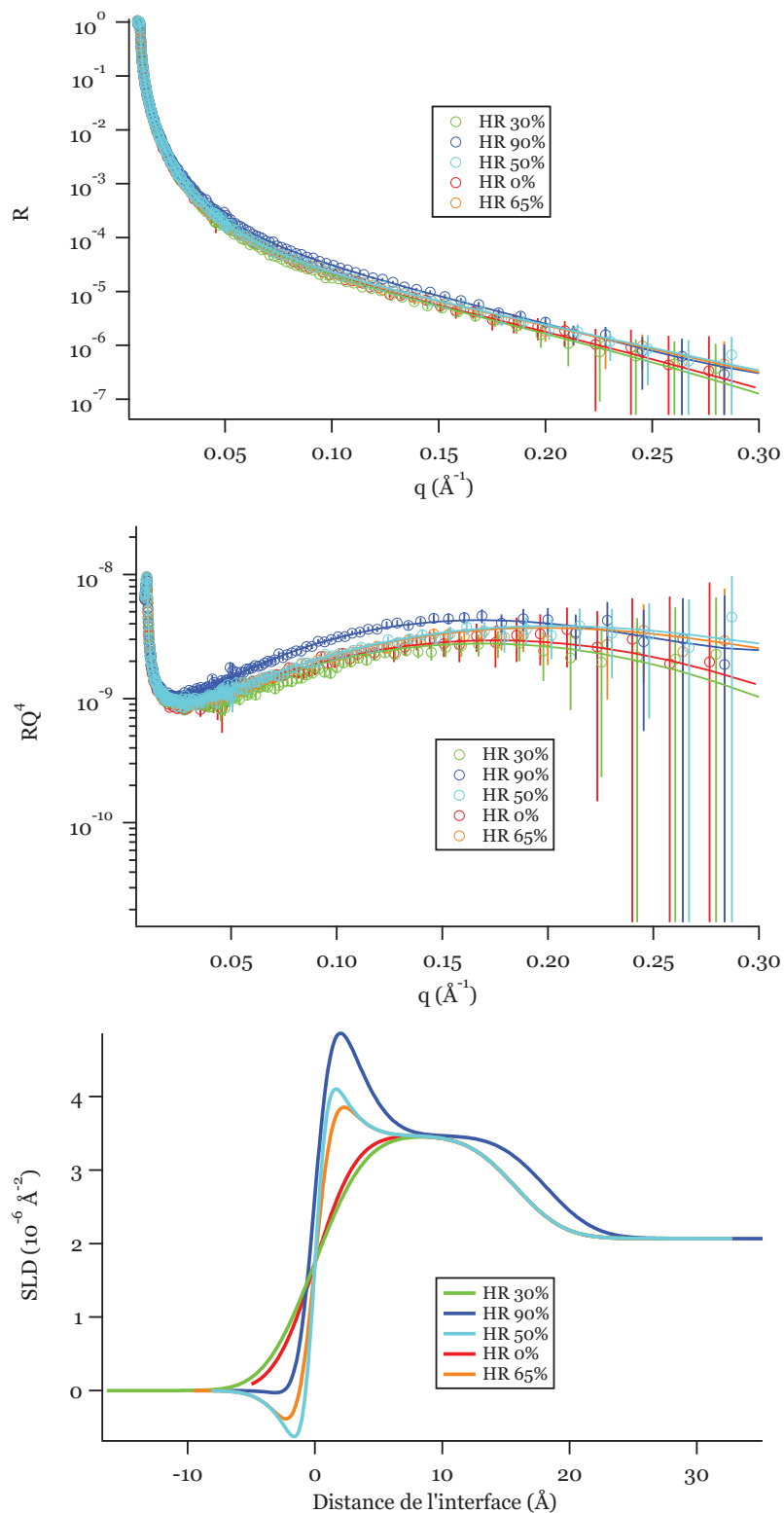


FIGURE B.1: Profils de réflectivité du bloc de silicium I: (A) Courbes de réflectivité spéculaire du bloc de silicium I. Les traits pleins représentent les courbes obtenues avec un modèle de boîtes. (B) Courbes de  $Rq^4$  en fonction de  $q$  correspondantes. (C) Profils de densité correspondants, l'axe X représente la distance de l'interface de l'échantillon et l'air.



## B.2 Echantillon 2 : Bloc de Silicium II

La première expérience a été réalisée à 25 °C avec un taux d'humidité relative 90%; la deuxième à 55 °C avec un taux d'humidité relative 0%.

La figure B.2 présente les profils de réflectivité et les profils de densité de longueur de diffusion associés. Les valeurs sont regroupées dans le tableau B.3.

TABLEAU B.3: Réflectivité de neutron : paramètres obtenus par l'ajustement des courbes mesurées du bloc de Silicium II

Bloc de Silicium II			
Couche	SiO <sub>2</sub>	Couche d'eau I	Erreur
HR % = 90 %, T = 25 °C			
Épaisseur (nm)	1.3	0.8	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	6.35	± 0.2
Rugosité (nm)	0.3	0.3	± 0.3
HR % = 0 %, T = 55 °C			
Épaisseur (nm)	1.3	0.1	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	6.3	± 0.2
Rugosité (nm)	0.3	0.3	± 0.3

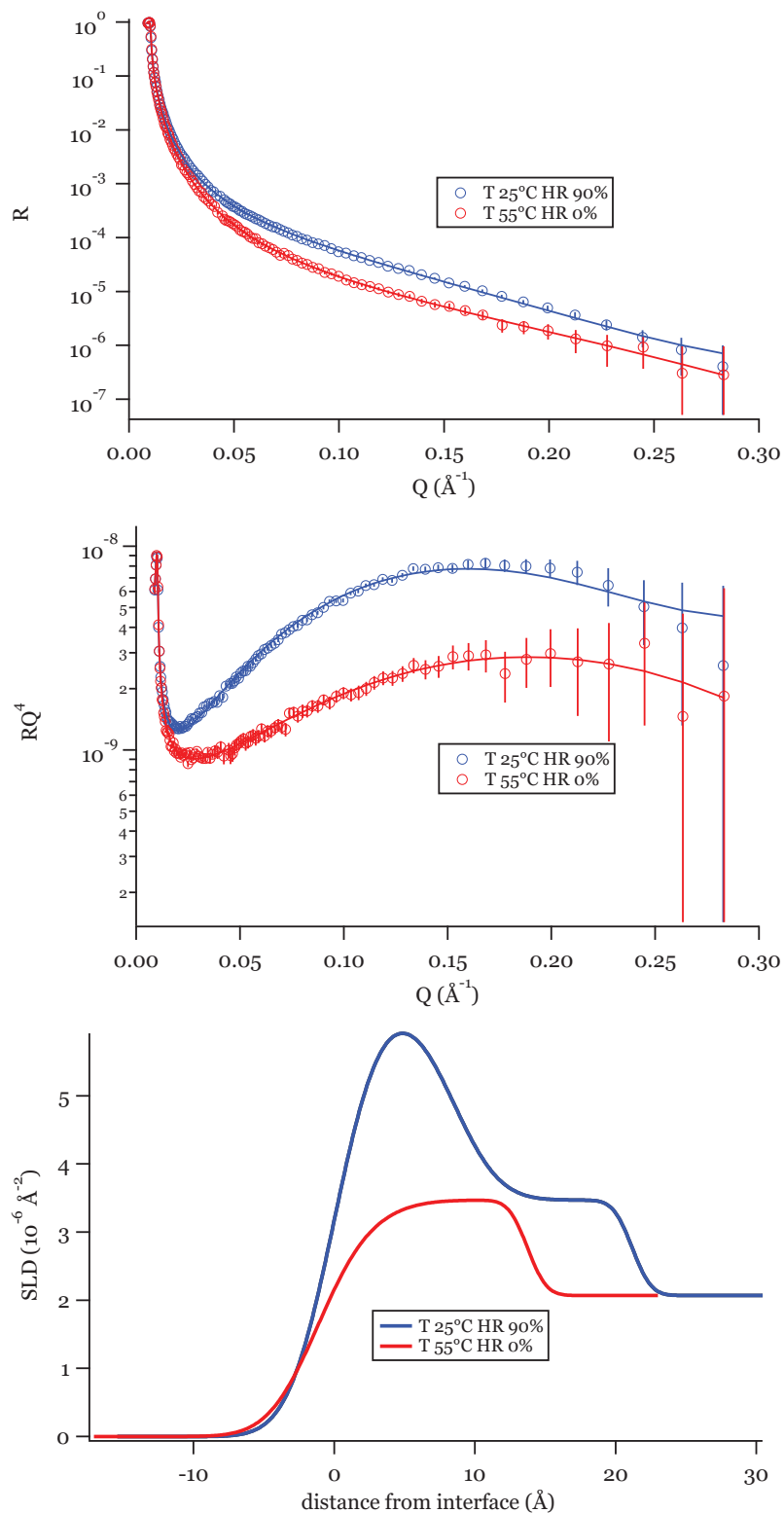


FIGURE B.2: Profils de réflectivité du bloc de silicium II: (A) Courbes de réflectivité spéculaire du bloc de silicium II. Les traits pleins représentent les courbes obtenues avec un modèle de boîtes. (B) Courbes de  $Rq^4$  en fonction de  $q$  correspondantes. (C) Profils de densité correspondants, l'axe X représente la distance de l'interface de l'échantillon et l'air.

### B.3 Echantillon 3 : Monocouche DSPC (H<sub>2</sub>O) sur Bloc I

La première expérience a été réalisée à 25 °C avec un taux d'humidité relative 90%; la deuxième à 25 °C avec un taux d'humidité relative 30%.

La figure B.3 présente les profils de réflectivité et les profils de densité de longueur de diffusion associés. Les valeurs sont regroupées dans le tableau B.4.

TABLEAU B.4: Réflectivité de neutron : paramètres obtenus par l'ajustement des courbes mesurées de la monocouche supportée de DSPC

Monocouche DSPC					
Couche	SiO <sub>2</sub>	Couche d'eau I	Têtes	Chaînes	Erreur
HR % = 30 %					
Epaisseur (nm)	1.6	0	0.7	2.1	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	6.36	1.6	-0.14	± 0.2
Solvant %	0	13	2	12	± 0.2
Rugosité (nm)	0.3	0.1	0.3	0.3	± 0.3
HR % = 90 %					
Epaisseur (nm)	1.6	0.3	0.7	2.0	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	6.36	1.6	-0.40	± 0.2
Solvant %	0	6	14	1	± 0.2
Rugosité (nm)	0.3	0.3	0	0.1	± 0.3

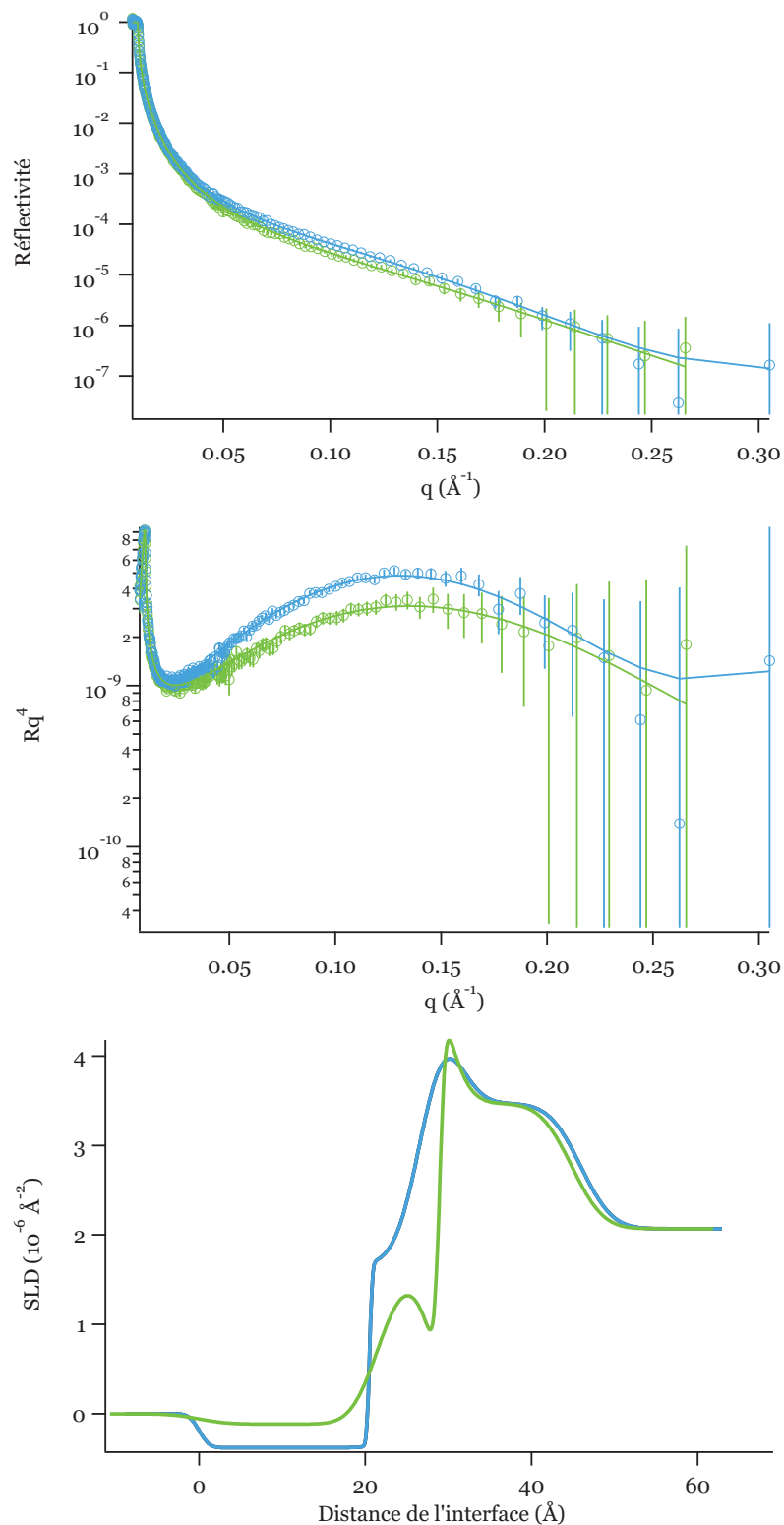


FIGURE B.3: Profils de réflectivité de la monocouche DSPC: (A) Courbes de réflectivité spéculaire de la monocouche DSPC. Les traits pleins représentent les courbes obtenues avec un modèle de boîtes. (B) Courbes de  $Rq^4$  en fonction de  $q$  correspondantes. (C) Profils de densité correspondants, l'axe X représente la distance de l'interface de l'échantillon et l'air.

## **B.4 Echantillon 4 : Tricouche DSPC (H<sub>2</sub>O) sur Bloc II**

Sur cet échantillon, nous avons effectué quatre séries d'expérience successivement, en modifiant la matière dans le réservoir de la chambre d'humidité. Les résultats des quatre séries seront présentés ci-après successivement.

### **Série I - Environnement D<sub>2</sub>O**

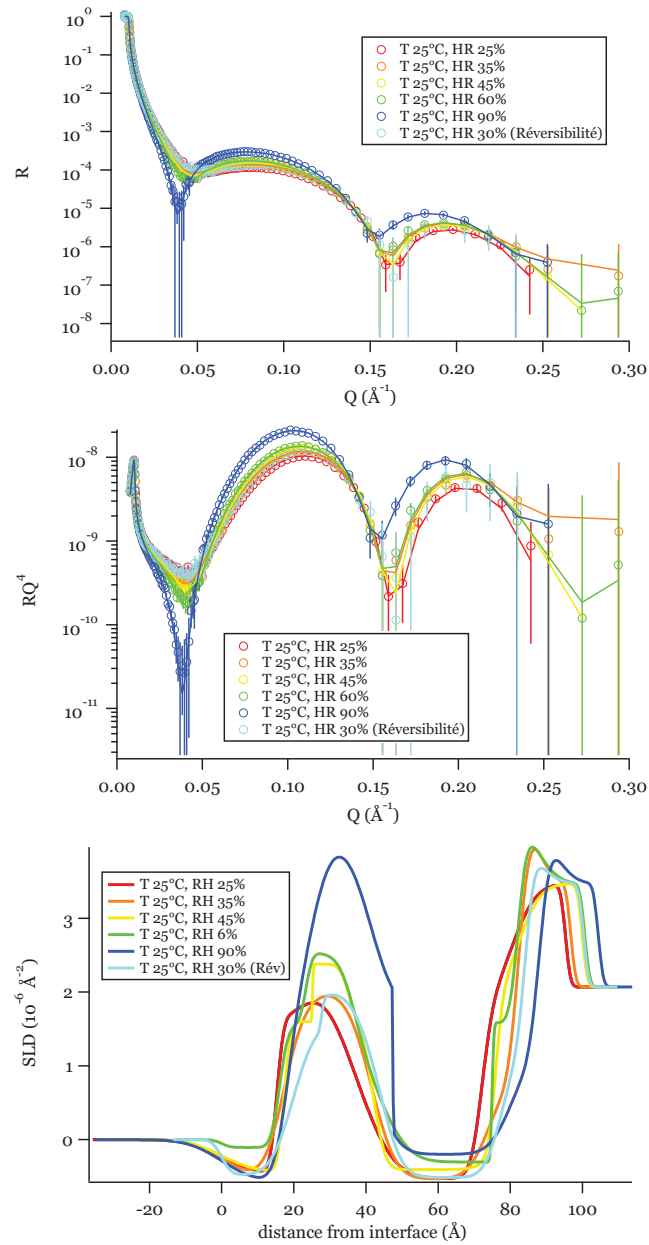


FIGURE B.4: Profils de réflectivité de la tricouche DSPC (échantillon 4, Série I): (A) Courbes de réflectivité spéculaire de la tricouche DSPC. Les traits pleins représentent les courbes obtenues avec un modèle de boîtes. (B) Courbes de  $Rq^4$  en fonction de  $q$  correspondantes. (C) Profils de densité correspondants, l'axe X représente la distance de l'interface de l'échantillon et l'air.

TABLEAU B.5: Réflectivité de neutron : paramètres obtenus par l'ajustement des courbes mesurées de la tricouche supportée de DSPC (Série I: T = 25 °C, Environnement D<sub>2</sub>O)

Tricouche DSPC									
Couche	SiO <sub>2</sub>	Couche d'eau I	Têtes	Chaînes	Têtes	Couche d'eau II	Têtes	Chaînes	Erreur
Série I: T = 25 °C, HR % = 25 %, Environnement D <sub>2</sub> O									
Epaisseur (nm)	1.4	0.3	0.7	3.3	0.7	1.0	0.7	1.6	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	3.11	1.60	-0.52	1.60	2.09	1.60	-0.47	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.6	0.2	0.7	0.5	0.5	0.2	0.8	± 0.3
HR % = 35 %									
Epaisseur (nm)	1.4	0.3	0.7	3.4	0.7	1.0	0.8	1.7	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	3.48	1.60	-0.53	1.60	2.27	1.60	-0.50	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.3	0.5	0.5	0.7	0.7	0.4	0.7	± 0.3
HR % = 45 %									
Epaisseur (nm)	1.4	0.5	0.6	3.4	0.7	1.0	0.8	1.7	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	3.82	1.60	-0.40	1.60	2.38	1.60	-0.44	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2	0.7	± 0.3
HR % = 60 %									
Epaisseur (nm)	1.4	0.5	0.7	3.2	0.7	1.3	0.7	1.6	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	4.50	1.60	-0.30	1.60	2.54	1.60	-0.20	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.2	0.1	0.7	0.3	0.1	0.2	0.2	± 0.3
HR % = 90 %									
Epaisseur (nm)	1.4	0.3	0.7	3.4	0.6	1.7	0.7	1.8	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	4.68	1.60	-0.20	1.74	4.06	1.52	-0.57	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.2	0.5	0.1	0.5	0.5	0.3	0.7	± 0.3
HR % = 30 %, (réversibilité)									
Epaisseur (nm)	1.4	0.3	0.7	3.4	0.7	0.8	0.7	1.9	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	2.99	1.60	-0.44	1.60	2.51	1.60	-0.59	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.2	0.1	0	0.5	0.7	0.8	0.6	± 0.3

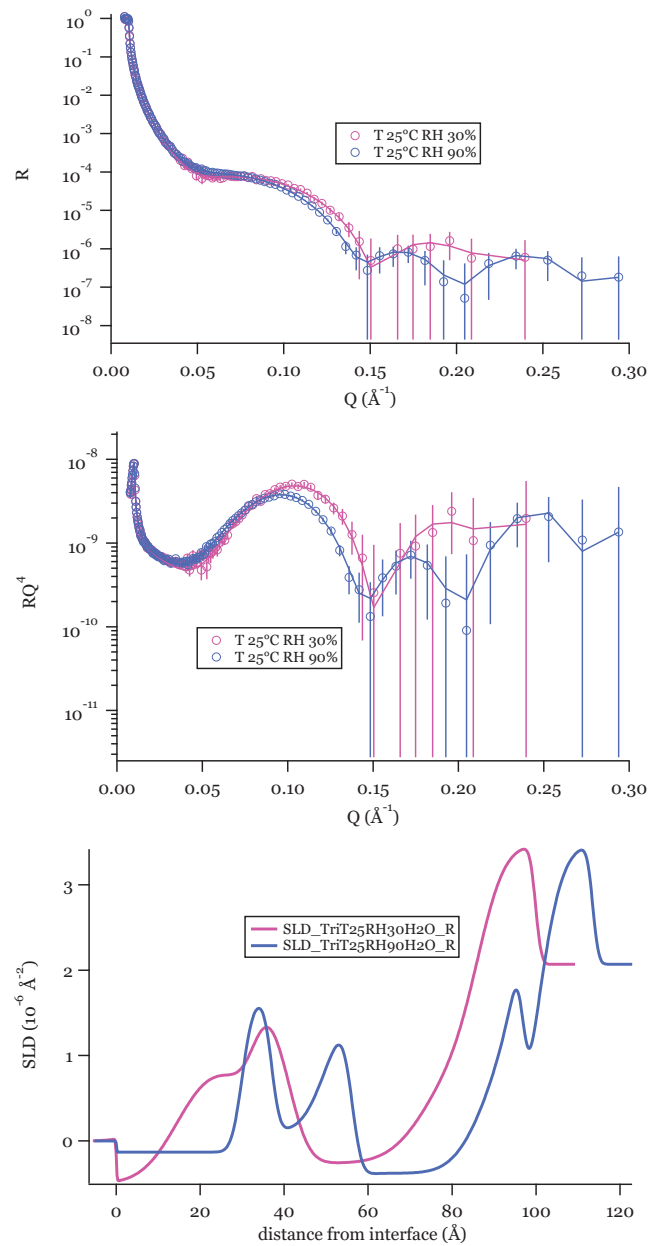
Série II - Environnement H<sub>2</sub>O

FIGURE B.5: Profils de réflectivité de la tricouche DSPC (échantillon 4, Série II): (A) Courbes de réflectivité spéculaire de la tricouche DSPC. Les traits pleins représentent les courbes obtenues avec un modèle de boîtes. (B) Courbes de  $Rq^4$  en fonction de  $q$  correspondantes. (C) Profils de densité correspondants, l'axe X représente la distance de l'interface de l'échantillon et l'air.



TABLEAU B.6: Réflectivité de neutron : paramètres obtenus par l'ajustement des courbes mesurées de la tricouche supportée de DSPC  
(Série II: T = 25 °C, Environnement H<sub>2</sub>O)

Tricouche DSPC									
Couche	SiO <sub>2</sub>	Couche d'eau I	Têtes	Chaînes	Têtes	Couche d'eau II	Têtes	Chaînes	Erreur
Série II: T = 25 °C, HR % = 30 %, Environnement H <sub>2</sub> O									
Epaisseur (nm)	1.4	0.3	0.6	3.5	0.8	1.0	0.7	1.7	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	0.42	1.60	-0.24	1.60	0.29	1.60	-0.40	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.5	0.6	0.1	0.3	0.6	0.5	0.1	± 0.3
HR % = 90 %									
Epaisseur (nm)	1.4	0.5	0.7	3.3	0.6	1.2	0.7	2.1	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	-0.46	1.68	-0.38	1.56	0.24	1.60	-0.22	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.1	0.5	0.4	0.5	0.2	0.3	1	± 0.3

### Série III - Environnement solution 4MW (13.2 ml D<sub>2</sub>O+6.8 ml H<sub>2</sub>O)

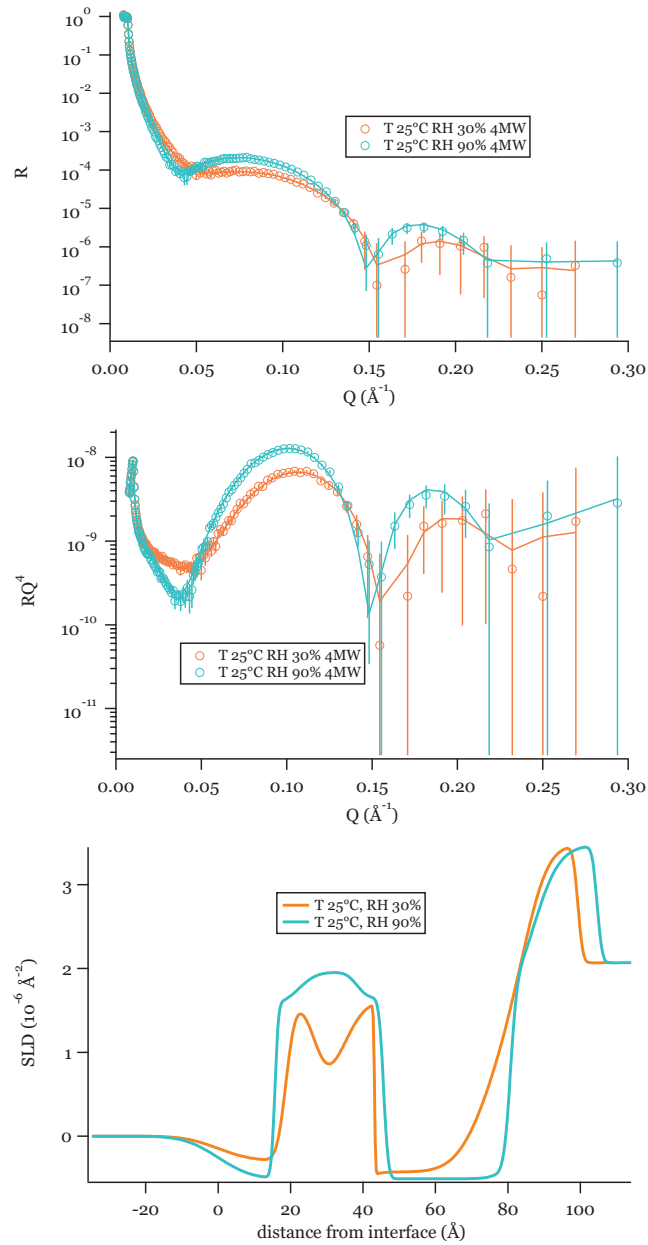


FIGURE B.6: Profils de réflectivité de la tricouche DSPC (échantillon 4, Série III): (A) Courbes de réflectivité spéculaire de la tricouche DSPC. Les traits pleins représentent les courbes obtenues avec un modèle de boîtes. (B) Courbes de  $Rq^4$  en fonction de  $q$  correspondantes. (C) Profils de densité correspondants, l'axe X représente la distance de l'interface de l'échantillon et l'air.

TABLEAU B.7: Réflectivité de neutron : paramètres obtenus par l'ajustement des courbes mesurées de la tricouche supportée de DSPC  
(Série III: T = 25 °C, Environnement MW4)

Tricouche DSPC									
Couche	SiO <sub>2</sub>	Couche d'eau I	Têtes	Chaînes	Têtes	Couche d'eau II	Têtes	Chaînes	Erreur
Série III: T = 25 °C, HR % = 30 %, Environnement MW4									
Epaisseur (nm)	1.4	0.3	0.7	3.2	0.8	0.8	0.8	1.9	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	2.02	1.60	-0.42	1.60	0.60	1.58	-0.29	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.6	0.7	0.1	0.5	0.3	0.2	0.7	± 0.3
HR % = 90 %									
Epaisseur (nm)	1.4	0.3	0.7	3.4	0.7	1.5	0.8	1.8	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	1.97	1.60	-0.54	1.60	2.02	1.60	-0.51	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.4	0.1	0.1	0.2	0.4	0	0.7	± 0.3

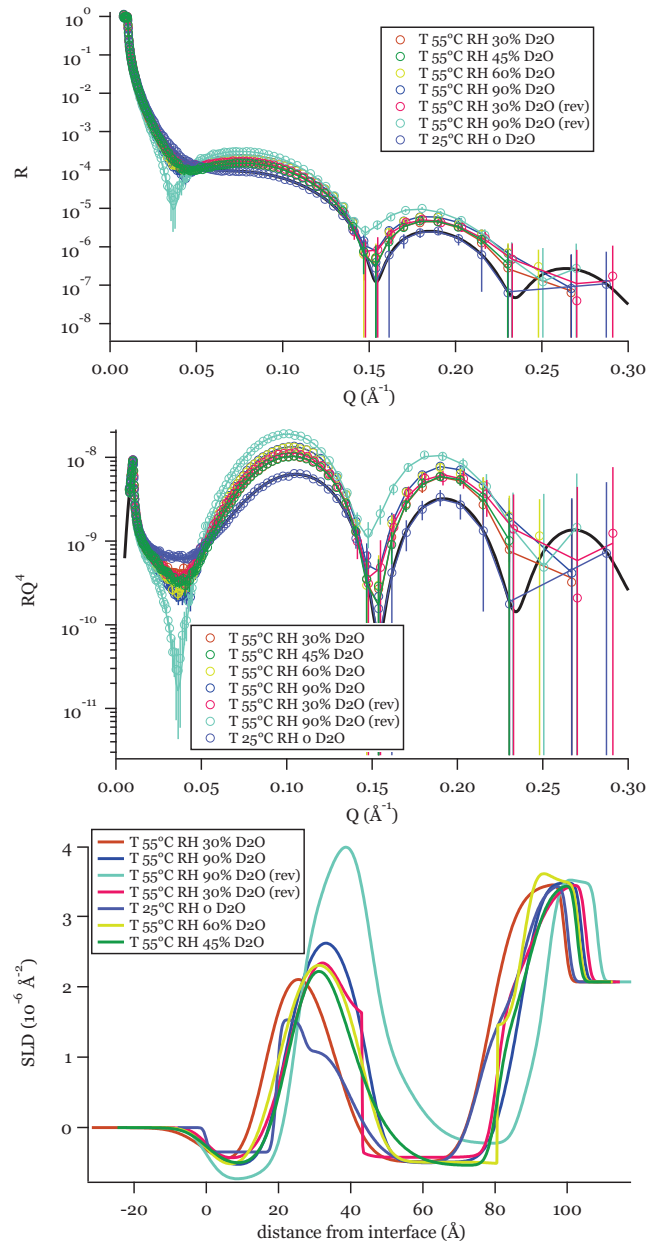
Série IV - Environnement D<sub>2</sub>O

FIGURE B.7: Profils de réflectivité de la tricouche DSPC (échantillon 4, Série IV): (A) Courbes de réflectivité spéculaire de la tricouche DSPC. Les traits pleins représentent les courbes obtenues avec un modèle de boîtes. (B) Courbes de  $Rq^4$  en fonction de  $q$  correspondantes. (C) Profils de densité correspondants, l'axe X représente la distance de l'interface de l'échantillon et l'air.

TABLEAU B.8: Réflectivité de neutron : paramètres obtenus par l'ajustement des courbes mesurées de la tricouche supportée de DSPC  
(Série IV: T = 55 °C, Environnement D<sub>2</sub>O)

Couche	SiO <sub>2</sub>	Couche d'eau I	Têtes	Chaînes	Têtes	Couche d'eau II	Têtes	Chaînes	Erreur
Série IV: T = 55 °C, HR % = 30 %, Environnement D <sub>2</sub> O									
Epaisseur (nm)	1.4	0.3	0.6	3.7	0.7	1.0	0.8	1.9	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	3.50	1.60	-0.48	1.60	1.84	1.61	-0.39	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.1	0	0.6	± 0.3
HR % = 45 %									
Epaisseur (nm)	1.4	0.2	0.6	3.7	0.7	1.1	0.8	1.8	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	2.38	1.60	-0.37	1.60	1.77	1.60	-0.45	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.2	0.1	0.3	0.4	0.1	0	0.6	± 0.3
HR % = 60 %									
Epaisseur (nm)	1.4	0.3	0.6	3.6	0.8	1.2	0.6	1.9	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	4.40	1.50	-0.43	1.60	2.31	1.60	-0.40	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.3	0.3	0.3	0	0.3	0.4	0	± 0.3
HR % = 90 %									
Epaisseur (nm)	1.4	0.4	0.7	3.5	0.8	1.1	0.7	1.8	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	3.96	1.60	-0.35	1.60	2.50	1.60	-0.35	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.2	0.1	0.2	0	0.4	0.3	0.1	± 0.3
HR % = 30 %, (réversibilité)									
Epaisseur (nm)	1.4	0.4	0.7	3.7	0.8	0.9	0.8	1.9	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	4.41	1.60	-0.29	1.60	2.37	1.60	-0.37	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.5	0.1	0.1	0.4	0.4	0.6	0.1	± 0.3
HR % = 90 %, (réversibilité)									
Epaisseur (nm)	1.4	0.3	0.7	3.5	0.8	1.4	0.8	2.1	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	3.27	1.47	-0.51	1.70	3.81	1.60	-0.62	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.4	0.3	0.6	0.2	0.1	0.5	0.1	± 0.3
T = 25 °C, HR % = 0									
Epaisseur (nm)	1.4	0.4	0.8	3.7	0.8	0.4	0.8	1.9	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	0.78	1.60	-0.51	1.70	1.16	1.60	-0.35	± 0.2
Rugosité (nm)	0.5	0.3	0.5	0.8	0.4	0.1	0.1	0.1	± 0.3

## B.5 Echantillon 5 : Tricouche DSPC ( $D_2O$ ) sur Bloc I

Les expériences ont été réalisées à température constante (25 °C). La variation du taux d'humidité relative (%) est dans l'ordre de 30 - 90.

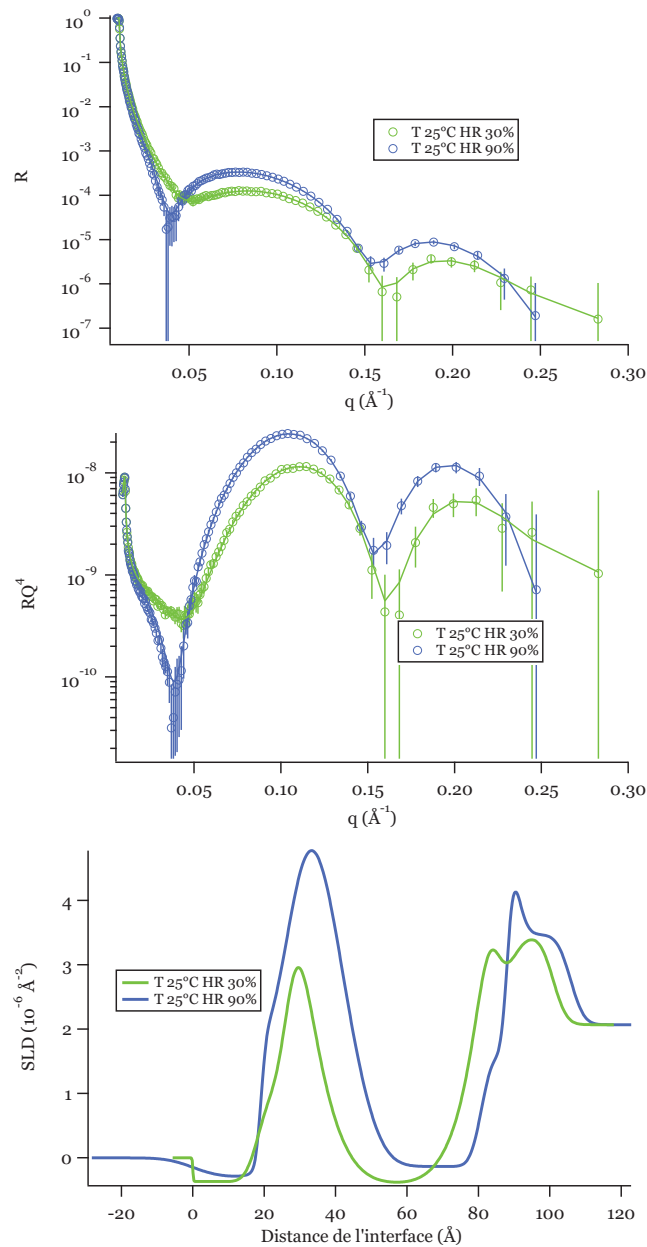


FIGURE B.8: Profils de réflectivité de la tricouche DSPC (échantillon 4): (A) Courbes de réflectivité spéculaire de la tricouche DSPC. Les traits pleins représentent les courbes obtenues avec un modèle de boîtes. (B) Courbes de  $Rq^4$  en fonction de  $q$  correspondantes. (C) Profils de densité correspondants, l'axe X représente la distance de l'interface de l'échantillon et l'air.

TABLEAU B.9: Réflectivité de neutron : paramètres obtenus par l'ajustement des courbes mesurées de la tricouche supportée de DSPC

Tricouche DSPC									
Couche	SiO <sub>2</sub>	Couche d'eau I	Têtes	Chaînes	Têtes	Couche d'eau II	Têtes	Chaînes	Erreur
HR % = 30 %									
Epaisseur (nm)	1.6	0.2	0.7	3.8	0.8	0.3	0.8	1.9	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	6.30	1.60	-0.40	1.60	6.29	1.60	-0.37	± 0.2
Rugosité (nm)	0.3	0.5	0.7	0.8	0.6	0.3	0.3	0	± 0.3
HR % = 90 %									
Epaisseur (nm)	1.6	0.2	0.7	3.3	0.8	1.2	0.7	1.6	± 0.1
SLD (10 <sup>-4</sup> mm <sup>-2</sup> )	3.47	6.02	1.60	-0.15	1.60	6.12	1.60	-0.37	± 0.2
Rugosité (nm)	0.3	0.2	0.1	0.6	0.7	0.5	0.3	0.4	± 0.3

## Annexe C

# Résultats des essais de glissement de couches de DSPC sur le NanoTribo-FRAPP : Reproductibilité

Les essais de reproductibilité ont été réalisés dans les mêmes conditions que l'expérience de référence. La température était à  $\sim 20^{\circ}\text{C}$  et le taux d'humidité relative entre 35% et 55%. La même bille de rayon de courbure de 25 mm a été utilisée pour assurer une pression moyenne de contact de  $\sim 30$  MPa. Trois vitesses d'entraînement ont été employées ( $1 \mu\text{m/s}$ ,  $2 \mu\text{m/s}$  et  $5 \mu\text{m/s}$ ).



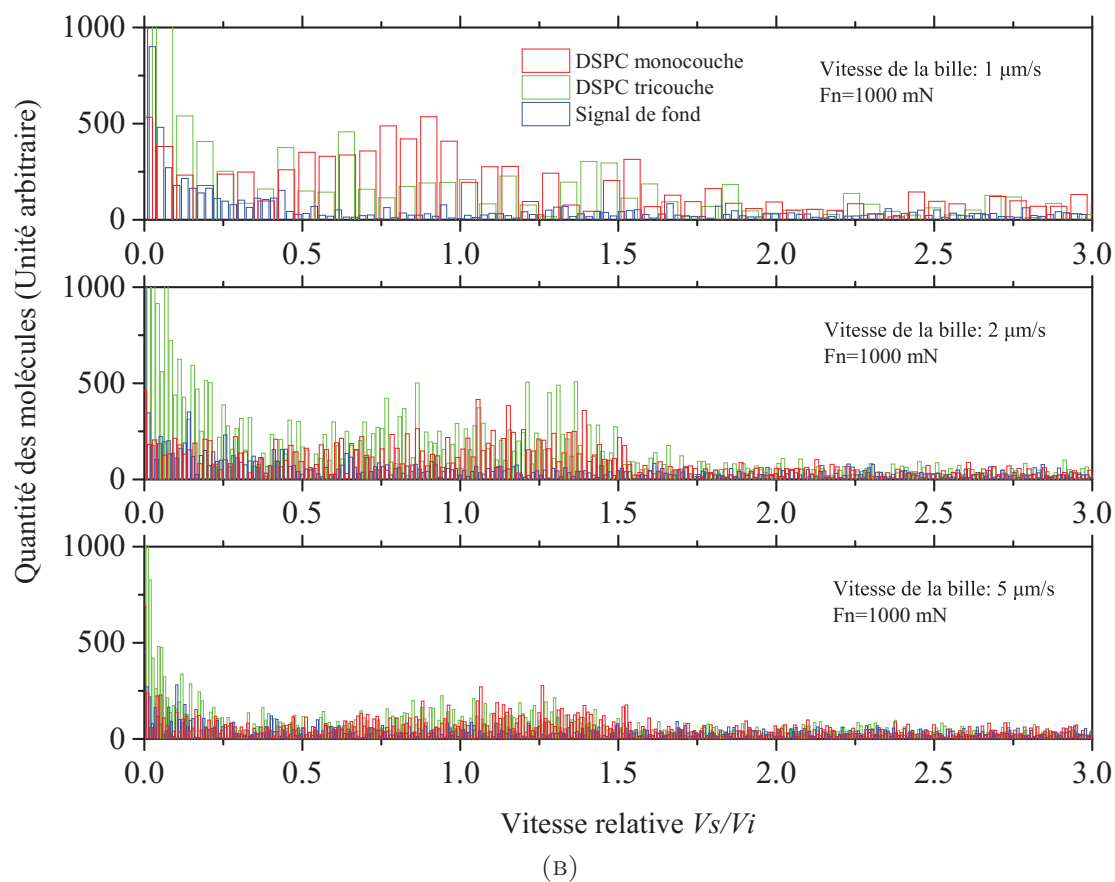
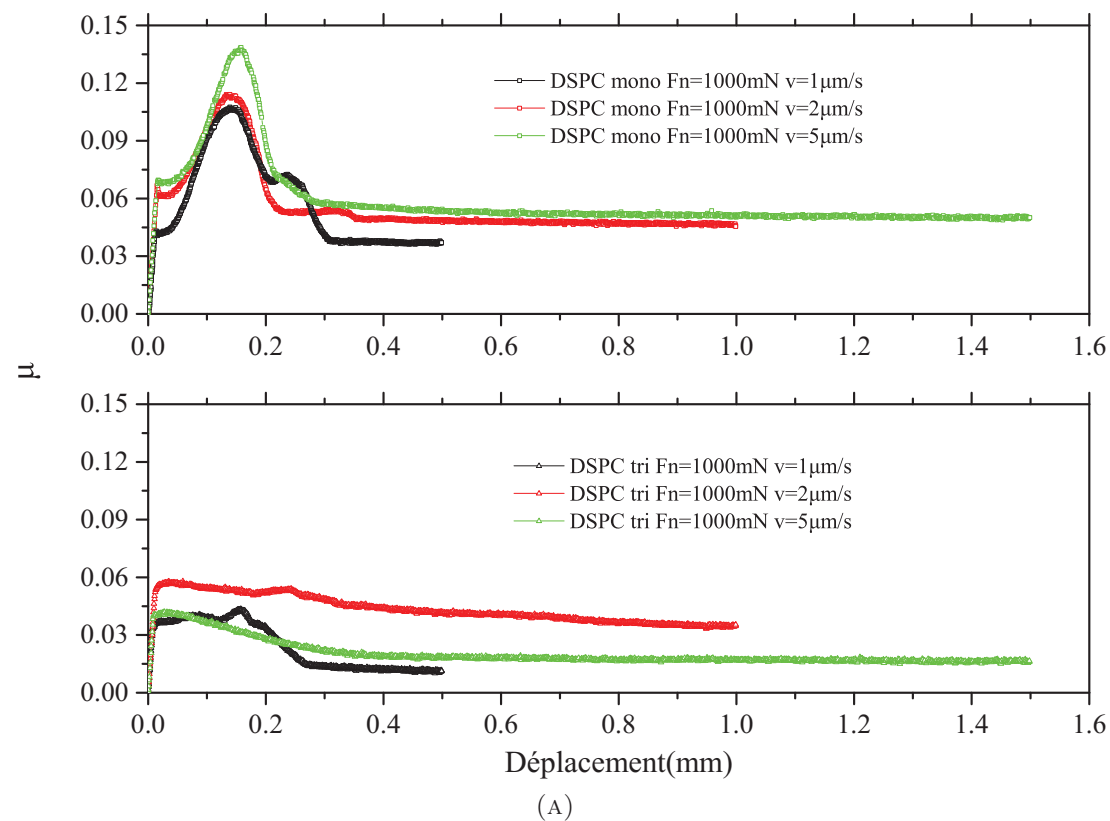


FIGURE C.1: Évolution du coefficient de frottement et spectres de vitesse de l'essai de reproductibilité (Série II).

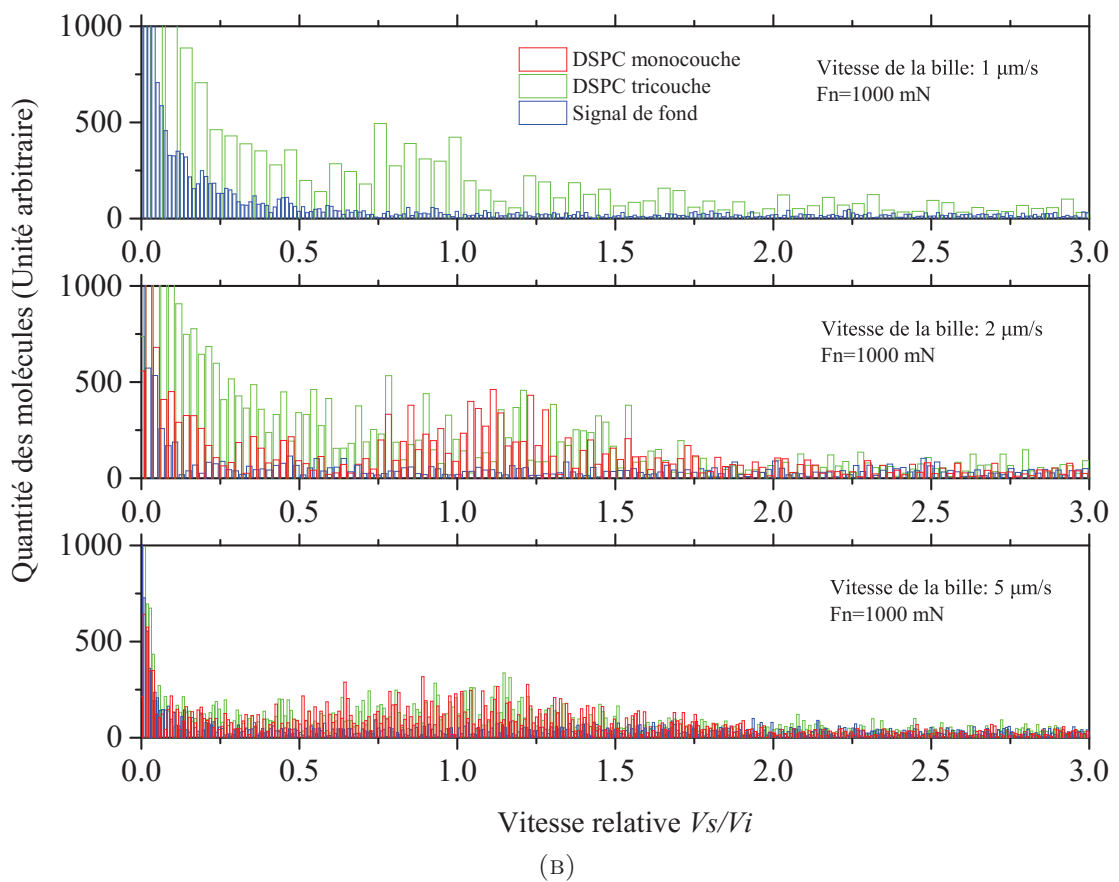
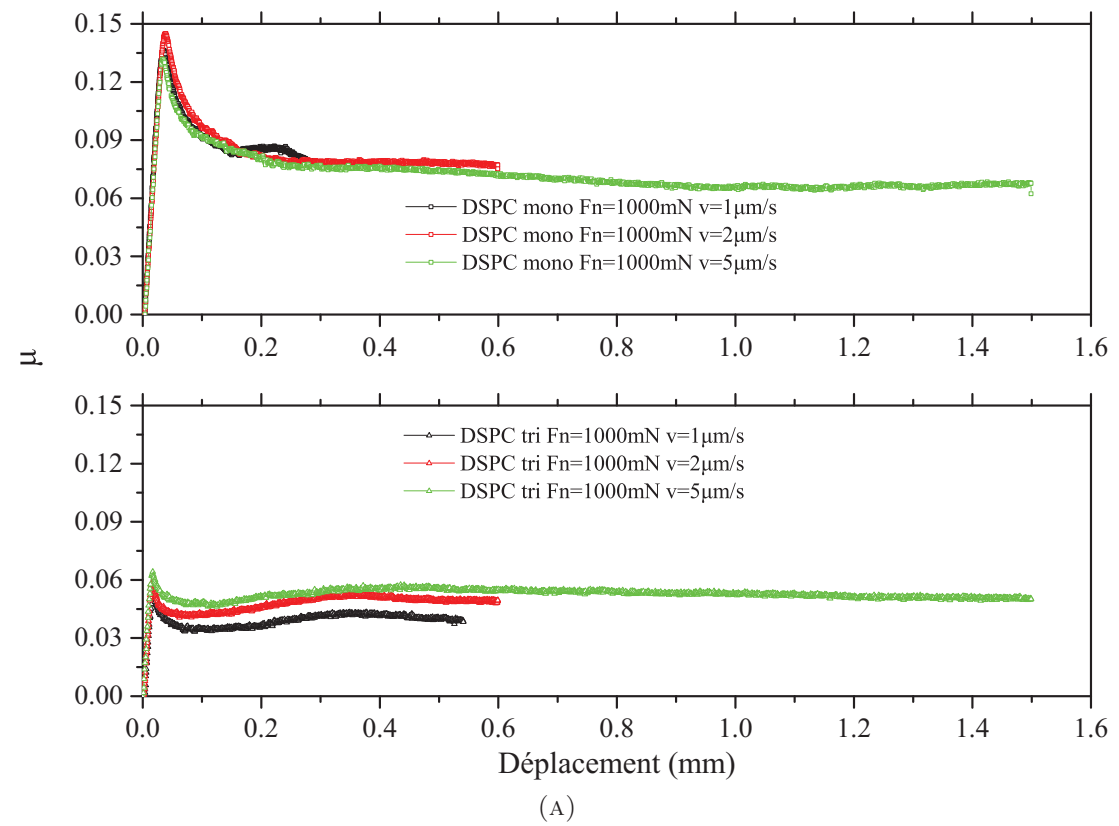


FIGURE C.2: Évolution du coefficient de frottement et spectres de vitesse de l'essai de reproductibilité (Série III).

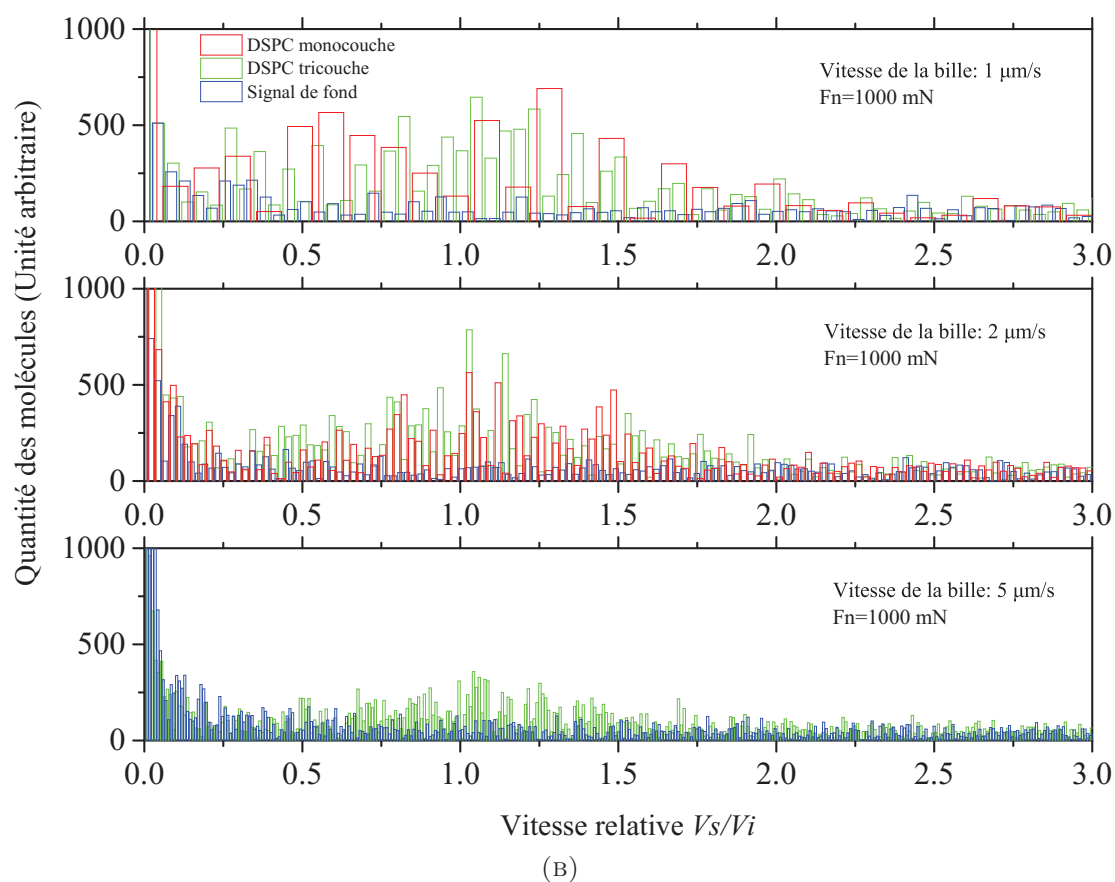
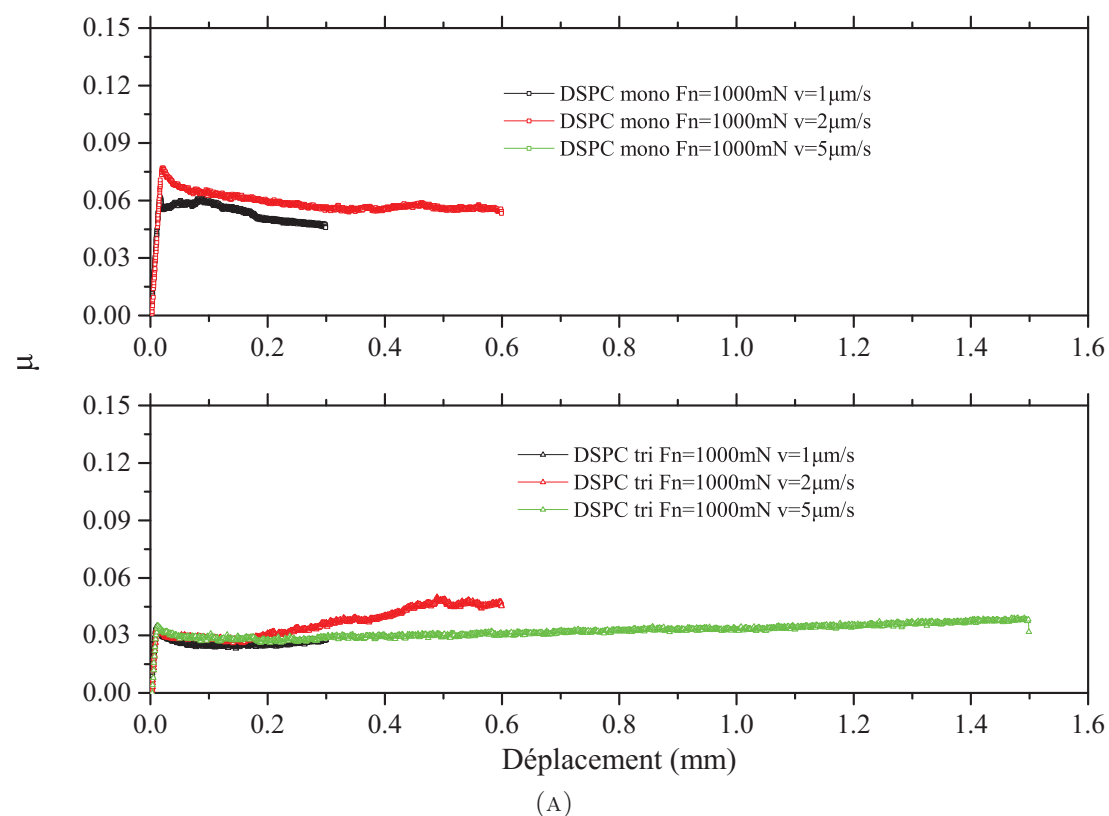


FIGURE C.3: Évolution du coefficient de frottement et spectres de vitesse de l'essai de reproductibilité (Série IV).

## Annexe D

# Acquisition et traitement du signal de FRAPP : détermination de la vitesse

Notre montage de FRAPP est similaire à celui décrit dans les travaux de Davoust [128] et la thèse de Lecuyer [109]. En général, la détermination de la vitesse est réalisée par une décomposition harmonique du signal collecté. Le processus de traitement du signal est présenté ici de manière détaillée.

### Système d'étude

En général, les systèmes étudiés dans ce travail présentent une diffusion brownienne. Les systèmes de couches de DSPC et d'époxy ont un coefficient de diffusion brownienne  $D$  très faible dans notre temps de mesure, tandis que la solution de polymère a un coefficient de diffusion relativement grand. Tous nos traitements du signal tiennent compte ce coefficient de diffusion.

Comme montré dans le chapitre 4, l'intervalle entre les franges,  $i$ , est directement lié à l'angle  $\theta$  formé par les deux faisceaux et tel que

$$i = \frac{\lambda}{2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (\text{D.1})$$

On va voir qu'il est utile de travailler dans l'espace réciproque et on introduit le vecteur d'onde  $q$  associé au réseau de frange comme:

$$q_0 = \frac{2\pi}{i}. \quad (\text{D.2})$$

soit

$$q_0 = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (\text{D.3})$$

L'équation de conservation du nombre de molécules fluorescentes associée à la loi phénoménologique de Fick conduit à l'équation régissant la diffusion dans le système :

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\Delta c(\mathbf{r}, t), \quad (\text{D.4})$$

où  $c(\mathbf{r}, t)$  est la concentration locale en molécules fluorescentes et  $D$  leur coefficient de diffusion. Il est utile de décomposer la concentration dans l'espace de Fourier comme :

$$c(\mathbf{q}, t) = c(\mathbf{q}, 0) e^{-Dq^2 t}, \quad (\text{D.5})$$

où  $c(\mathbf{q}, 0)$  est la concentration en molécules fluorescentes dans l'espace de Fourier juste après le photoblanchiment. Bien que l'on soit en présence d'une infinité de modes ayant des temps caractéristiques de recouvrement différents, la lecture avec une figure de franges d'interférence permet de sélectionner un unique mode  $q$ . Pour un système uniforme à un composant, le signal de recouvrement enregistré évolue alors avec un temps caractéristique bien défini

$$\tau_q = \frac{1}{Dq^2}. \quad (\text{D.6})$$

## Traitement du signal

Lorsque l'échantillon est excité par un faisceau de lecture d'intensité  $I(\mathbf{r})$ , le signal recueilli est proportionnel à

$$F(t) = \int c(\mathbf{r}, t) I(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int c(\mathbf{q}, t) I(-\mathbf{q}) d^3\mathbf{q} \quad (\text{D.7})$$

Soit,

$$F(t) = \int c(\mathbf{q}, 0) e^{-Dq^2 t} I(-\mathbf{q}) d^3\mathbf{q}. \quad (\text{D.8})$$

Deux facteurs permettent d'optimiser le signal enregistré : le profil d'éclairement du faisceau de lecture  $I(\mathbf{r})$ , et le profil de concentration des molécules fluorescentes.

### Profil d'éclairement

Dans une expérience de FRAPP, nous utilisons deux LASER cohérents pour créer des franges périodiques. Particulièrement, on distingue deux étapes d'une expérience, le photoblanchiment et la lecture.

À  $t = 0$ , l'intensité du faisceau du photoblanchiment est donnée par

$$I(\mathbf{r}) = I_0 (1 + \cos(q_0 x)). \quad (\text{D.9})$$

Nous ferons l'approximation dans la suite que  $I$  ne dépend que de  $x$  (nombre infini de franges, occupant toute la surface de l'échantillon).

Après le photoblanchiment, le recouvrement de fluorescence est lu avec la même figure de franges d'interférence, mais avec une intensité plus faible. Un déphasage  $\phi(t)$  par rapport aux franges photoblanchies est introduit pour moduler le signal. L'intensité du faisceau de lecture est

$$I_{lec} = I'_0 (1 + \cos(q_0 x + \phi(t))). \quad (\text{D.10})$$

Le déphasage  $\phi$  est induit dans notre dispositif par l'oscillation du cristal piézo-électrique (voir figure 4.2). On a

$$\phi(t) = \phi_0 + U \sin(\omega t) \quad (\text{D.11})$$

La constante  $\phi_0$  est liée à la position moyenne du cristal (pas forcément nulle au moment du blanchiment), alors que le second terme est la modulation à une fréquence fixée par la détection synchrone (dans notre cas 700 Hz).

En pratique, ce déphasage est très sensible à une dérive de la position de l'échantillon et/ou du miroir collé sur le piézo-électrique. Elle se traduit par un terme  $\phi_d = \mathbf{V}_d \mathbf{q}_0 t$ , où  $\mathbf{V}_d$  est la vitesse relative de dérive des franges blanchies par rapport à celles de lecture, due aux relaxations mécaniques du système. Lorsqu'on bouge ou cisaille l'échantillon, cette dérive due au mouvement de l'échantillon est prononcée. Dans ce cas nous pouvons introduire un autre terme de déphasage  $\phi_m = \mathbf{V}_m \mathbf{q}_0 t$ , où  $\mathbf{V}_m$  est la vitesse de mouvement des molécules. Finalement

$$\phi(t) = \phi_0 + U \sin(\omega t + q_0 (V_d + V_m) t). \quad (\text{D.12})$$

## Profil de concentration

Le profil exact de concentration en molécules fluorescentes juste après le photoblanchiment n'est pas simple. Il dépend de l'intensité de l'éclairement, du temps d'exposition, mais aussi du mécanisme de la réaction de photoblanchiment. Si l'on introduit un coefficient d'efficacité moyenne du photoblanchiment  $K$ , le profil de concentration immédiatement après le photoblanchiment est donné par

$$c(x, 0) = c_0 e^{-K(1 + \cos(q_0 x))}. \quad (\text{D.13})$$

Ce profil peut être décomposé en série de Fourier :

$$c(x, 0) = c_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n(K, 0) e^{in q_0 x}, \quad (\text{D.14})$$

avec  $A_n(K, 0) = (-1)^n J_n(K) e^{-K}$ , où  $J_n$  est la fonction de Bessel modifiée d'ordre  $n$  [128]. On introduit la diffusion et on obtient

$$A_n(K, t) = A_n(K, 0) e^{-Dn^2 q_0^2 t}. \quad (\text{D.15})$$

## Signal recueilli

D'après les équations D.8, D.10, D.11 et D.14, le signal recueilli par le photomultiplicateur après le photoblanchiment est proportionnel à

$$F(t) = c_0 I'_0 \left[ A_0 + A_1(K, 0) e^{-Dq_0^2 t} \cos(\phi_0 + U \sin(\omega t + q_0(V_d + V_m)t)) \right]. \quad (\text{D.16})$$

Ainsi bien que le profil de concentration comporte une infinité de modes évoluant avec des temps caractéristiques différents, on sélectionne avec ce système de lecture un seul mode de vecteur d'onde  $q_0$ , dont on mesure "proprement" le temps caractéristique de recouvrement. Le terme modulé en  $\sin(\omega t)$  intervenant dans un cosinus, le signal n'est pas monochromatique. Il peut être décomposé en une série harmonique de la fréquence fondamentale de modulation  $\omega/2n$  :

$$\begin{aligned} \frac{F(t)}{c_0 I'_0} &= A_0 + A_1(K, 0) J_0(U) e^{-Dq_0^2 t} \cos(\phi_0 + q_0(V_d + V_m)t) \\ &\quad + 2A_1(K, 0) J_1(U) e^{-Dq_0^2 t} \sin(\phi_0 + q_0(V_d + V_m)t) \sin(\omega t) \\ &\quad + 2A_1(K, 0) J_2(U) e^{-Dq_0^2 t} \cos(\phi_0 + q_0(V_d + V_m)t) \cos(2\omega t) + \dots \end{aligned} \quad (\text{D.17})$$

La détection synchrone nous permet de mesurer la première et la deuxième harmoniques du signal. Soit

$$f_1(t) = 2A_1(K, 0) J_1(U) e^{-Dq_0^2 t} \sin(\phi_0 + q_0(V_d + V_m)t) \quad (\text{D.18})$$

pour la première harmonique, et

$$f_2(t) = 2A_1(K, 0) J_2(U) e^{-Dq_0^2 t} \cos(\phi_0 + q_0(V_d + V_m)t) \quad (\text{D.19})$$



pour la deuxième harmonique.

Dans notre cas la valeur de  $U$  est fixée, réglée préalablement. La conclusion importante est que tous les termes ont une décroissance exponentielle permettant de déterminer le temps caractéristique de recouvrement  $\tau_{q_0}$ . D'ailleurs, comme la vitesse de dérive liée avec les relaxations mécaniques du système  $V_d$  est souvent beaucoup plus faible que la vitesse de mouvement des molécules entraînées  $V_m$ , la transformation de Fourier rapide (FFT) sur la fonction  $f_1(t)$  ou  $f_2(t)$  permet de mettre en évidence ces deux vitesses.

# Référence

- [1] Julian H. Gibbs and Edmund A. DiMarzio. Nature of the glass transition and the glassy state. *The Journal of Chemical Physics*, 28(3):373–383, 1958.
- [2] J. J. Aklonis and W. J. MacKnight. Introduction to polymer viscoelasticity. 1983. *A Wiley-Interscience Publication: New York*, page 1.
- [3] Herbert Leaderman. Textile materials and the time factor i. mechanical behavior of textile fibers and plastics. *Textile Research Journal*, 11(4):171–193, 1941.
- [4] Guillaume Klein. *Propriétés tribologiques de films issus de latex acryliques nanocomposites*. Thesis, Université de Strasbourg, 2011.
- [5] Sebastien Lafaye. *Propriétés mécaniques de friction et de déformation des surfaces de polymères solides*. Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2002.
- [6] Malcolm L. Williams, Robert F. Landel, and John D. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical society*, 77(14):3701–3707, 1955.
- [7] Ernest Rabinowicz. Friction and wear of materials. 1965.
- [8] Horst Czichos. Introduction to friction and wear. *Elsevier Science Publishers B. V., Friction and Wear of Polymer Composites*, pages 1–23, 1986.
- [9] Bharat Bhushan, Ashok V Kulkarni, Vilas N Koinkar, Mathieu Boehm, Ludovic Odoni, Claude Martelet, and Michel Belin. Microtribological characterization of self-assembled and langmuir-blodgett monolayers by atomic and friction force microscopy. *Langmuir*, 11(8):3189–3198, 1995.

- 
- [10] J. Krim. Resource letter: Fmmls-1: Friction at macroscopic and microscopic length scales. *American Journal of Physics*, 70(9):890–897, 2002.
- [11] Yifei Mo, Kevin T. Turner, and Izabela Szlufarska. Friction laws at the nanoscale. *Nature*, 457(7233):1116–1119, 2009.
- [12] K. S. Kanaga Karuppiah, Angela L. Bruck, and Sriram Sundararajan. Evaluation of friction behavior and its contact-area dependence at the micro-and nano-scales. *Tribology letters*, 36(3):259–267, 2009.
- [13] S. Lafaye, C. Gauthier, and R. Schirrer. Analysis of the apparent friction of polymeric surfaces. *Journal of Materials Science*, 41(19):6441–6452, 2006.
- [14] H. Yoshizawa, Y. L. Chen, and J. Israelachvili. Fundamental mechanisms of interfacial friction .1. relation between adhesion and friction. *Journal of Physical Chemistry*, 97(16):4128–4140, 1993.
- [15] Jianping Gao, W. D. Luedtke, D. Gourdon, M. Ruths, J. N. Israelachvili, and Uzi Landman. Frictional forces and amontons’ law: from the molecular to the macroscopic scale. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(11):3410–3425, 2004.
- [16] FP Bowden and D Tabor. Friction, lubrication and wear: a survey of work during the last decade. *British Journal of Applied Physics*, 17(12):1521, 1966.
- [17] N. K. Myshkin, M. I. Petrokovets, and A. V. Kovalev. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer. *Tribology International*, 38(11-12):910–921, 2005.
- [18] BRIAN J Briscoe. Interfacial friction of polymer composites. general fundamental principles. *Friction and Wear of Polymer Composites*, 1, 1986.
- [19] Desmond F. Moore. *The friction and lubrication of elastomers*, volume 9. Pergamon, 1972.
- [20] B. J. Briscoe. *Tribology of polymers: state of an art*, pages 387–412. Springer, 1983. ISBN 1461575869.
- [21] B. J. Briscoe. *Friction of organic polymers*, pages 167–182. Springer, 1992. ISBN 9401052492.

- [22] A. D. Berman and J. N. Israelachvili. *Microtribology and microrheology of molecularly thin liquid films*, pages 568–610. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- [23] D. Bulgin, W. H. Walters, and G. D. Hubbard. *Road and Laboratory Studies of Friction of Elastomers*. 1962. URL <https://books.google.fr/books?id=eAtvMgAACAAJ>.
- [24] A. M. Bueche and D. Gr Flom. Surface friction and dynamic mechanical properties of polymers. *Wear*, 2(3):168–182, 1959.
- [25] K. C. Ludema and D. Tabor. The friction and visco-elastic properties of polymeric solids. *Wear*, 9(5):329–348, 1966.
- [26] R. P. Steijn. Friction and wear. *Carl Hanser Verlag, Failure of Plastics*, pages 357–392, 1986.
- [27] Bharat Bhushan. *Principles and applications of tribology*. John Wiley & Sons, 2013. ISBN 1118403010.
- [28] Nam P. Suh and H. C. Sin. The genesis of friction. *Wear*, 69(1):91–114, 1981.
- [29] C. Gauthier, S. Lafaye, and R. Schirrer. Elastic recovery of a scratch in a polymeric surface: experiments and analysis. *Tribology International*, 34(7):469–479, 2001.
- [30] S. Lafaye, C. Gauthier, and R. Schirrer. A surface flow line model of a scratching tip: apparent and true local friction coefficients. *Tribology International*, 38(2):113–127, 2005.
- [31] B. J. Briscoe and D. C. B. Evans. The shear properties of langmuir-blodgett layers. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 380(1779):389–&, 1982.
- [32] Frank P. Bowden and David Tabor. The friction and lubrication of solids-Part I. 1950.
- [33] A. Rubin, C. Gauthier, and R. Schirrer. The friction coefficient on polycarbonate as a function of the contact pressure and nanoscale roughness. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50(8):580–588, 2012.
- [34] Denis Mazuyer. Tribologie: Cours7 – lubrification limite, 2011.

- [35] Si-wei Zhang and Hui-qing Lan. Developments in tribological research on ultrathin films. *Tribology international*, 35(5):321–327, 2002.
- [36] Gerd Binnig, Calvin F. Quate, and Ch Gerber. Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9):930, 1986.
- [37] M. A. Nicholls, P. R. Norton, G. M. Bancroft, M. Kasrai, T. Do, B. H. Frazer, and G. De Stasio. Nanometer scale chemomechanical characterization of antiwear films. *Tribology Letters*, 17(2):205–216, 2004.
- [38] R. Arvind Singh, Jinseok Kim, Sung Wook Yang, Jae-Eung Oh, and Eui-Sung Yoon. Tribological properties of trichlorosilane-based one-and two-component self-assembled monolayers. *Wear*, 265(1):42–48, 2008.
- [39] E. Meyer, R. Overney, D. Brodbeck, L. Howald, R. Lüthi, J. Frommer, and H. J. Güntherodt. Friction and wear of langmuir-blodgett films observed by friction force microscopy. *Physical review letters*, 69(12):1777, 1992.
- [40] Ichiro Fujiwara, Takahiro Kamei, and Jun'etsu Seto. Friction force microscopy study of the langmuir-blodgett films with different molecular structures. *Japanese journal of applied physics*, 34(9R):4932, 1995.
- [41] Graham J. Leggett, Nicholas J. Brewer, and Karen S. L. Chong. Friction force microscopy: towards quantitative analysis of molecular organisation with nanometre spatial resolution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(6):1107–1120, 2005.
- [42] Yihan Liu, Tong Wu, and D. Fennell Evans. Lateral force microscopy study on the shear properties of self-assembled monolayers of dialkylammonium surfactant on mica. *Langmuir*, 10(7):2241–2245, 1994.
- [43] E. Liu, Bart Blanpain, and Jean-Pierre Celis. Calibration procedures for frictional measurements with a lateral force microscope. *Wear*, 192(1):141–150, 1996.
- [44] K. Feldman, M. Fritz, G. Hahner, A. Marti, and N. D. Spencer. Surface forces, surface chemistry and tribology. *Tribology International*, 31(1-3):99–105, 1998.
- [45] R Buzio and U Valbusa. Nanolubrication studied by contact-mode atomic force microscopy. pages 491–499, 2007.

- [46] Jacob N. Israelachvili and Gayle E. Adams. Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0–100 nm. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 74:975–1001, 1978.
- [47] Jacob Klein, Dvora Perahia, and Sharon Warburg. Forces between polymer-bearing surfaces undergoing shear. *Nature*, 352(6331):143–145, 1991.
- [48] J. Klein, E Kumacheva, D Mahalu, D Perahia, and L J Fetters. Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes. *Nature*, 370, 1994.
- [49] Boxin Zhao, Noshir Pesika, Kenny Rosenberg, Yu Tian, Hongbo Zeng, Patricia McGuiggan, Kellar Autumn, and Jacob Israelachvili. Adhesion and friction force coupling of gecko setal arrays: implications for structured adhesive surfaces. *Langmuir*, 24(4):1517–1524, 2008.
- [50] Yingxi Zhu, Hiroko Ohtani, Michael L. Greenfield, Marina Ruths, and Steve Granick. Modification of boundary lubrication by oil-soluble friction modifier additives. *Tribology Letters*, (2):127–134, 2003.
- [51] Pingyu Zhang, Qunji Xue, Zuliang Du, and Zhijun Zhang. The tribological behavior of lb films of fatty acids and nanoparticles. *Wear*, 242(1):147–151, 2000.
- [52] David A. Beattie, Sarah A. Winget, and Colin D. Bain. Raman scattering from confined liquid films in the sub-nanometre regime. *Tribology Letters*, 27(2):159–167, 2007.
- [53] Marcel Lucas and Elisa Riedo. Invited review article: combining scanning probe microscopy with optical spectroscopy for applications in biology and materials science. *Review of Scientific Instruments*, 83(6):061101, 2012.
- [54] Iwao Soga, Ali Dhinojwala, and Steve Granick. Optorheological studies of sheared confined fluids with mesoscopic thickness. *Langmuir*, 14(5):1156–1161, 1998.
- [55] Chang Young Park, H Daniel Ou-Yang, and Mahn Won Kim. Interface shear microrheometer with an optically driven oscillating probe particle. *Review of Scientific Instruments*, 82(9):094702–094702–8, 2011.

- [56] Ana-Maria Trunfio-Sfarghiu, Yves Berthier, Marie-Helene Meurisse, and Jean-Paul Rieu. Role of nanomechanical properties in the tribological performance of phospholipid biomimetic surfaces. *Langmuir*, 24(16):8765–8771, 2008.
- [57] F. P. Bowden and L. Leben. The nature of sliding and the analysis of friction. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, pages 371–391, 1939.
- [58] Percy Williams Bridgman. Recent work in the field of high pressures. *Reviews of Modern Physics*, 18(1):1, 1946.
- [59] Akio Hohno, M. Sugiura, and M. Mori. Evaluation of langmuir-blodgett film as a boundary lubrication and measurement of the electric contact resistance. *Journal of Japan Society of Lubrication Engineers*, 32:225, 1987.
- [60] Frank Philip Bowden and David Tabor. *The friction and lubrication of solids*, volume 2. Wiley Online Library, 1964. 2.
- [61] IL Singer and HM Pollock. *Fundamentals of Friction*, volume 220. Springer Science & Business Media, 1992. ISBN 0792319125.
- [62] B. Bhushan. Nanoscale tribophysics and tribomechanics. *Wear*, 225:465–492, 1999.
- [63] V. N. Koinkar and B. Bhushan. Micro/nanoscale studies of boundary layers of liquid lubricants for magnetic disks. *Journal of Applied Physics*, 79(10):8071–8075, 1996.
- [64] B. Bhushan. Macro- and microtribology of magnetic rigid-disk storage devices. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 155(1-3):318–322, 1996.
- [65] T. Bouhacina, J. P. Aime, S. Gauthier, D. Michel, and V. Heroguez. Tribological behavior of a polymer grafted on silanized silica probed with a nanotip. *Physical Review B*, 56(12):7694, 1997.
- [66] T. Baumberger, P. Berthoud, and C. Caroli. Physical analysis of the state- and rate-dependent friction law. ii. dynamic friction. *Physical Review B*, 60(6):3928–3939, 1999.

- [67] Elisa Riedo, Enrico Gnecco, R. Bennewitz, E. Meyer, and Harald Brune. Interaction potential and hopping dynamics governing sliding friction. *Physical review letters*, 91(8):084502, 2003.
- [68] H. Liu and B. Bhushan. Investigation of nanotribological properties of self-assembled monolayers with alkyl and biphenyl spacer chains (invited). *Ultramicroscopy*, 91(1-4):185–202, 2002.
- [69] H. W. Liu and B. Bhushan. Nanotribological characterization of molecularly thick lubricant films for applications to mems/nems by afm. *Ultramicroscopy*, 97(1-4):321–340, 2003.
- [70] N. S. Tambe and B. Bhushan. Scale dependence of micro/nano-friction and adhesion of mems/nems materials, coatings and lubricants. *Nanotechnology*, 15(11):1561–1570, 2004.
- [71] N. S. Tambe and B. Bhushan. Friction model for the velocity dependence of nanoscale friction. *Nanotechnology*, 16(10):2309–2324, 2005.
- [72] Elisa Riedo, Francis Lévy, and Harald Brune. Kinetics of capillary condensation in nanoscopic sliding friction. *Physical review letters*, 88(18):185505, 2002.
- [73] Denis Mazuyer, Juliette Cayer-Barrioz, André Tonck, and Frédéric Jarnias. Friction dynamics of confined weakly adhering boundary layers. *Langmuir*, 24(8):3857–3866, 2008.
- [74] Jean-Marie Georges, André Tonck, Jean-Luc Loubet, Denis Mazuyer, Etienne Georges, and François Sidoroff. Rheology and friction of compressed polymer layers adsorbed on solid surfaces. *Journal de Physique II*, 6(1):57–76, 1996.
- [75] Juliette Cayer-Barrioz, Denis Mazuyer, André Tonck, and Elaine Yamaguchi. Frictional rheology of a confined adsorbed polymer layer. *Langmuir*, 25(18):10802–10810, 2009.
- [76] P. Richetti, C. Drummond, J. Israelachvili, M. In, and R. Zana. Inverted stick-slip friction. *Europhysics Letters*, 55(5):653–659, 2001.
- [77] C. Drummond, J. Elezgaray, and P. Richetti. Behavior of adhesive boundary lubricated surfaces under shear: A new dynamic transition. *EPL (Europhysics Letters)*, 58(4):503, 2002.



- [78] C. Drummond, J. Israelachvili, and P. Richetti. Friction between two weakly adhering boundary lubricated surfaces in water. *Physical Review E*, 67(6), 2003.
- [79] Hui Wang, Yuan-Zhong Hu, and Tao Zhang. Simulations on atomic-scale friction between self-assembled monolayers: Phononic energy dissipation. *Tribology international*, 40(4):680–686, 2007.
- [80] Eric W. van der Vegte, Andrei Subbotin, Georges Hadziioannou, Peter R. Ashton, and Jon A. Preece. Nanotribological properties of unsymmetrical n-dialkyl sulfide monolayers on gold: effect of chain length on adhesion, friction, and imaging. *Langmuir*, 16(7):3249–3256, 2000.
- [81] M. Urbakh, J. Klafter, D. Gourdon, and J. Israelachvili. The nonlinear nature of friction. *Nature*, 430(6999):525–528, 2004.
- [82] Wuge H Briscoe, Simon Titmuss, Fredrik Tiberg, Robert K Thomas, Duncan J McGillivray, and Jacob Klein. Boundary lubrication under water. *Nature*, 444(7116):191–194, 2006.
- [83] Jacob Klein. Molecular mechanisms of synovial joint lubrication. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 220(8):691–710, 2006.
- [84] Jacob Klein. Hydration lubrication. *Friction*, 1(1):1–23, 2013.
- [85] Fang Tian, Xudong Xiao, M. M. T. Loy, Chen Wang, and Chunli Bai. Humidity and temperature effect on frictional properties of mica and alkylsilane monolayer self-assembled on mica. *Langmuir*, 15(1):244–249, 1999.
- [86] J. Hu, D. F. Ogletree, and M. Salmeron. The structure of molecularly thin films of water on mica in humid environments. *Surface science*, 344(3):221–236, 1995.
- [87] Andrew M. Homola, Jacob N. Israelachvili, Patricia M. McGuiggan, and Michelle L. Gee. Fundamental experimental studies in tribology: the transition from “interfacial” friction of undamaged molecularly smooth surfaces to “normal” friction with wear. *Wear*, 136(1):65–83, 1990.
- [88] D. Beaglehole, E. Z. Radlinska, B. W. Ninham, and H. K. Christenson. Inadequacy of lifshitz theory for thin liquid films. *Physical review letters*, 66(16):2084, 1991.

- [89] Takahiro Seki, Keisuke Tanaka, and Kunihiro Ichimura. Photomechanical response in monolayered polymer films on mica at high humidity. *Macromolecules*, 30(20):6401–6403, 1997.
- [90] Masamichi Fujihira and Hajime Takano. Atomic force microscopy and friction force microscopy of langmuir–blodgett films for microlithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 12(3):1860–1865, 1994.
- [91] Fengqiu Fan and Tokuji Miyashita. Tribology of fluorinated polymer langmuir–blodgett films on hard disk. *Thin solid films*, 434(1):239–243, 2003.
- [92] Jacob N. Israelachvili, Patricia M. McGuiggan, and Andrew M. Homola. Dynamic properties of molecularly thin liquid films. *Science*, 240(4849):189–191, 1988.
- [93] D. D. Dominguez, R. L. Mowery, and N. H. Turner. Friction and durabilities of well-ordered, close-packed carboxylic acid monolayers deposited on glass and steel surfaces by the langmuir-blodgett technique©. *Tribology transactions*, 37(1):59–66, 1994.
- [94] Lars Santesson, Tim M. H. Wong, Mauro Taborelli, Pierre Descouts, Martha Liley, Claus Duschl, and Horst Vogel. Scanning force microscopy characterization of langmuir-blodgett films of sulfur-bearing lipids on mica and gold. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(3):1038–1045, 1995.
- [95] Vjdjp Novotny, J. D. Swalen, and J. P. Rabe. Tribology of langmuir-blodgett layers. *Langmuir*, 5(2):485–489, 1989.
- [96] Ichiro Minami, Takashi Furesawa, Tomoo Kubo, Hidetaka Nanao, and Shigeyuki Mori. Investigation of tribo-chemistry by means of stable isotopic tracers: Mechanism for durability of monomolecular boundary film. *Tribology International*, 41(11):1056–1062, 2008.
- [97] James N. Glosli and Gary M. McClelland. Molecular dynamics study of sliding friction of ordered organic monolayers. *Physical review letters*, 70(13):1960, 1993.
- [98] Asako Koike and Makoto Yoneya. Molecular dynamics simulations of sliding friction of langmuir–blodgett monolayers. *The Journal of chemical physics*, 105(14):6060–6067, 1996.

- [99] A Koike and M Yoneya. Effects of molecular structure on frictional properties of langmuir-blodgett monolayers. *Langmuir*, 13(6):1718–1722, 1997.
- [100] Leslie Howard Sperling. *Interpenetrating polymer networks and related materials*. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 1468438301.
- [101] Daniel Klempner, Leslie Howard Sperling, and Leszek A. Utracki. Interpenetrating polymer networks. Report, American Chemical Society, Washington, DC (United States), 1994.
- [102] J. Laskar, F. Vidal, O. Fichet, C. Gauthier, and D. Teyssie. Synthesis and characterization of interpenetrating networks from polycarbonate and cellulose acetate butyrate. *Polymer*, 45(15):5047–5055, 2004.
- [103] C. Vancaeyzeele, O. Fichet, B. Amana, S. Boileau, and D. Teyssie. Polyisobutene/polycyclohexyl methacrylate interpenetrating polymer networks. *Polymer*, 47(17):6048–6056, 2006.
- [104] Vincent Darras. *Elaboration de réseaux interpénétrés à partir de polymères fluorés*. Thesis, UNIVERSITE de PARIS, 2005.
- [105] Sung Chul Kim, D. Klempner, K. S. Frisch, W. Radigan, and H. L. Frisch. Polyurethane interpenetrating polymer networks. i. synthesis and morphology of polyurethane-poly (methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks. *Macromolecules*, 9(2):258–263, 1976.
- [106] Géraldine Rohman. *Matériaux polymères mésoporeux: nouvelles voies d’obtention à partir de réseaux semi-interpénétrés et interpénétrés de polymères partiellement hydrolysables*. Thesis, Paris 12, 2005.
- [107] Mickaël Berrebi, Isabelle Fabre-Francke, Bertrand Lavédrine, and Odile Fichet. Development of organic glass using interpenetrating polymer networks with enhanced resistance towards scratches and solvents. *European Polymer Journal*, 63:132–140, 2015.
- [108] T. Charitat, E. Bellet-Amalric, G. Fragneto, and F. Graner. Adsorbed and free lipid bilayers at the solid-liquid interface. *European Physical Journal B*, 8(4):583–593, 1999.
- [109] Sigolene Lecuyer. *Fluctuations et stabilisation d’une bicouche lipidique support*. Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2006.

- [110] Clare M Hollinshead, Richard D Harvey, David J Barlow, John RP Webster, Arwel V Hughes, Anne Weston, and M Jayne Lawrence. Effects of surface pressure on the structure of distearoylphosphatidylcholine monolayers formed at the air/water interface†. *Langmuir*, 25(7):4070–4077, 2009.
- [111] Antje Hermelink and Gerald Brezesinski. Do unsaturated phosphoinositides mix with ordered phosphatidylcholine model membranes? *Journal of lipid research*, 49(9):1918–1925, 2008.
- [112] SJ Johnson, TM Bayerl, DC McDermott, GW Adam, AR Rennie, RK Thomas, and E Sackmann. Structure of an adsorbed dimyristoylphosphatidylcholine bilayer measured with specular reflection of neutrons. *Biophysical journal*, 59(2):289–294, 1991.
- [113] EM Lee, EA Simister, and RK Thomas. Neutron and x-ray reflectivity from polymers at the air water interface. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 179(1):151–161, 1990.
- [114] S Mora, J Daillant, D Luzet, and B Struth. X-ray surface scattering investigation of langmuir films: Phase transitions and elastic properties. *EPL (Europhysics Letters)*, 66(5):694, 2004.
- [115] A Braslau, M Deutsch, Peter S Pershan, AH Weiss, J Als-Nielsen, and Jakob Bohr. Surface roughness of water measured by x-ray reflectivity. *Physical review letters*, 54(2):114, 1985.
- [116] S Mora, J Daillant, K Mecke, D Luzet, A Braslau, M Alba, and B Struth. X-ray synchrotron study of liquid-vapor interfaces at short length scales: Effect of long-range forces and bending energies. *Physical review letters*, 90(21):216101, 2003.
- [117] L Nevot and P Croce. Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons x. application à l'étude du polissage de quelques verres silicates. *Revue de Physique appliquée*, 15(3):761–779, 1980.
- [118] Max Born and Emil Wolf. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Cambridge university press, 1999. ISBN 1139643401.
- [119] R. Cubitt and G. Fragneto. D17: the new reflectometer at the ill. *Applied Physics A*, 74(1):s329–s331, 2002.

- [120] Emanuel Schneck, Florian Rehfeldt, Rafael G. Oliveira, Christian Gege, Bruno DemÃ©, and Motomu Tanaka. Modulation of intermembrane interaction and bending rigidity of biomembrane models via carbohydrates investigated by specular and off-specular neutron scattering. *Physical Review E*, 78(6):061924, 2008.
- [121] C. Gauthier and R. Schirrer. Time and temperature dependence of the scratch properties of poly(methylmethacrylate) surfaces. *Journal of Materials Science*, 35(9):2121–2130, 2000.
- [122] Eric Jean Charraut. *Analyse mÃ©canique et physico-chimique de la relation entre le frottement et l'adhÃ©sion*. Thesis, UniversitÃ© Louis Pasteur, Strasbourg, 2007.
- [123] Kenneth Langstreth Johnson and Kenneth Langstreth Johnson. *Contact mechanics*. Cambridge university press, 1987. ISBN 0521347963.
- [124] Albert H. Coons, H. J. Creech, R. N. Jones, and E. Berliner. The demonstration of pneumococcal antigen in tissues by the use of fluorescent antibody. *J. Immunol*, 45(3):159–70, 1942.
- [125] Enshinn Wu, Kenneth Jacobson, and Demetrios Papahadjopoulos. Lateral diffusion in phospholipid multibilayers measured by fluorescence recovery after photobleaching. *Biochemistry*, 16(17):3936–3941, 1977.
- [126] K. Jacobson, Z. Derzko, ES Wu, Y. Hou, and G. Poste. Measurement of the lateral mobility of cell surface components in single living cells by fluorescence recovery after photobleaching. *Journal of supramolecular structure*, 5(4):565–576, 1976.
- [127] Barton A. Smith and Harden M. McConnell. Determination of molecular motion in membranes using periodic pattern photobleaching. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 75(6):2759–2763, 1978.
- [128] J. Davoust, P. F. Devaux, and L. Leger. Fringe pattern photobleaching, a new method for the measurement of transport-coefficients of biological macromolecules. *Embo Journal*, 1(10):1233–1238, 1982.
- [129] L. K. Tamm and H. M. McConnell. Supported phospholipid-bilayers. *Biophysical Journal*, 47(1):105–113, 1985.

- [130] G. Rayan, J. E. Guet, N. Taulier, F. Pincet, and W. Urbach. Recent applications of fluorescence recovery after photobleaching (frap) to membrane bio-macromolecules. *Sensors (Basel)*, 10(6):5927–48, 2010.
- [131] Y. Gambin, R. Lopez-Esparza, M. Reffay, E. Siernecki, N. S. Gov, M. Genest, R. S. Hodges, and W. Urbach. Lateral mobility of proteins in liquid membranes revisited. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 103(7):2098–102, 2006.
- [132] C. Scomparin, S. Lecuyer, M. Ferreira, T. Charitat, and B. Tinland. Diffusion in supported lipid bilayers: Influence of substrate and preparation technique on the internal dynamics. *European Physical Journal E*, 28(2):211–220, 2009.
- [133] L. Jourdainne, S. Lecuyer, Y. Arntz, C. Picart, P. Schaaf, B. Senger, J. C. Voegel, P. Lavalle, and T. Charitat. Dynamics of poly(l-lysine) in hyaluronic acid/poly(l-lysine)multilayer films studied by fluorescence recovery after pattern photobleaching. *Langmuir*, 24(15):7842–7847, 2008.
- [134] K. B. Migler, H. Hervet, and L. Leger. Slip transition of a polymer melt under shear-stress. *Physical Review Letters*, 70(3):287–290, 1993.
- [135] CR-39 Product Bulletin. <http://refractiveindex.info/download/data/2006/CR39.pdf>.
- [136] Ian M. Ward and Dennis W. Hadley. *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*. John Wiley & Sons Ltd.; John Wiley & Sons, Inc., 1993. ISBN 0471938742.
- [137] J. L. Bucaille, C. Gauthier, E. Felder, and R. Schirrer. The influence of strain hardening of polymers on the piling-up phenomenon in scratch tests: Experiments and numerical modelling. *Wear*, 260(7-8):803–814, 2006.
- [138] S. Lafaye, C. Gauthier, and R. Schirrer. Analyzing friction and scratch tests without in situ observation. *Wear*, 265(5-6):664–673, 2008.
- [139] David Tabor. *The hardness of metals*. Oxford university press, 2000. ISBN 0198507763.
- [140] Eric Charrault, Christian Gauthier, Pascal Marie, and Robert Schirrer. Structural recovery (physical ageing) of the friction coefficient of polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(13):1337–1347, 2008.

- [141] B. J. Briscoe, E. Pelillo, and S. K. Sinha. Scratch hardness and deformation maps for polycarbonate and polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, 36(24):2996–3005, 1996.
- [142] Henry Eyring. The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3(2):107–115, 1935.
- [143] R. Pit, H. Hervet, and L. Leger. Friction and slip of a simple liquid at a solid surface. *Tribology Letters*, 7(2-3):147–152, 1999.
- [144] C. Cottin-Bizonne, B. Cross, A. Steinberger, and E. Charlaix. Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces: Intrinsic effects and possible artifacts. *Physical review letters*, 94(5):056102, 2005.
- [145] B. Cross, A. Steinberger, C. Cottin-Bizonne, J. P. Rieu, and E. Charlaix. Boundary flow of water on supported phospholipid films. *EPL (Europhysics Letters)*, 73(3):390, 2006.
- [146] C. Zettner and M. Yoda. Particle velocity field measurements in a near-wall flow using evanescent wave illumination. *Experiments in fluids*, 34(1):115–121, 2003.
- [147] Thomas Gibaud, Catherine Barentin, and Sébastien Manneville. Influence of boundary conditions on yielding in a soft glassy material. *Physical Review Letters*, 101(25):258302, 2008.
- [148] Pierre Joseph and Patrick Tabeling. Direct measurement of the apparent slip length. *Physical Review E*, 71(3):035303, 2005.
- [149] Jun Yamada. Evanescent wave doppler velocimetry for a wall’s near field. *Applied physics letters*, 75(12):1805–1806, 1999.
- [150] S. Jin, P. Huang, J. Park, J. Y. Yoo, and K. S. Breuer. Near-surface velocimetry using evanescent wave illumination. *Experiments in fluids*, 37(6):825–833, 2004.
- [151] L. Leger, H. Hervet, T. Charitat, and V. Koutsos. The stick-slip transition in highly entangled poly(styrene-butadiene) melts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 94(1-3):39–52, 2001.

- [152] A. Ponjavic, M. Chennaoui, and J. S. S. Wong. Through-thickness velocity profile measurements in an elastohydrodynamic contact. *Tribology Letters*, 50(2):261–277, 2013.
- [153] Liliane Léger, Hubert Hervet, and Lionel Bureau. Friction mechanisms at polymer–solid interfaces. *Comptes Rendus Chimie*, 9(1):80–89, 2006.
- [154] Laure Herrmann. *Polymères confinés dans des mésophases lamellaires lyotropes*. Thesis, Université de Strasbourg, 2013. URL <http://www.theses.fr/2013STRAE011/document>. Thèse de doctorat Physique Strasbourg 2013 2013STRAE011.
- [155] A. V. Hughes, S. J. Roser, M. Gerstenberg, A. Goldar, B. Stidder, R. Feidenhans'l, and J. Bradshaw. Phase behavior of dmpc free supported bilayers studied by neutron reflectivity. *Langmuir*, 18(21):8161–8171, 2002.
- [156] G. Fragneto, T. Charitat, E. Bellet-Amalric, R. Cubitt, and F. Graner. Swelling of phospholipid floating bilayers: The effect of chain length. *Langmuir*, 19(19):7695–7702, 2003.
- [157] G. Fragneto, T. Charitat, F. Graner, K. Mecke, L. Perino-Gallice, and E. Bellet-Amalric. A fluid floating bilayer. *Europhysics Letters*, 53(1):100–106, 2001.
- [158] Andrew Nelson. Co-refinement of multiple-contrast neutron/x-ray reflectivity data using motofit. *Journal of applied crystallography*, 39(2):273–276, 2006.
- [159] Arnaud Hemmerle. *Diffusion de rayons X sur une membrane unique: potentiel d'interaction et effets du champ électrique*. Thesis, Université de Strasbourg, 2013.
- [160] S. Yamada and J. Israelachvili. Friction and adhesion hysteresis of fluorocarbon surfactant monolayer-coated surfaces measured with the surface forces apparatus. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(1):234–244, 1998.
- [161] B. J. Briscoe and D. Tabor. Shear properties of thin organic films. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, pages 5–5, 1976.
- [162] B. J. Briscoe, D. C. B. Evans, and D. Tabor. Influence of contact pressure and saponification on sliding behavior of stearic-acid monolayers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 61(1):9–13, 1977.



- 
- [163] J. Daillant, E. Bellet-Amalric, A. Braslau, T. Charitat, G. Fragneto, F. Graner, S. Mora, F. Rieutord, and B. Stidder. Structure and fluctuations of a single floating lipid bilayer. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(33):11639–11644, 2005.
- [164] P. F. Williams, G. L. Powell, and M. LaBerge. Sliding friction analysis of phosphatidylcholine as a boundary lubricant for articular cartilage. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 207(1):59–66, 1993.
- [165] Johan Marra and Jacob Israelachvili. Direct measurements of forces between phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine bilayers in aqueous electrolyte solutions. *Biochemistry*, 24(17):4608–4618, 1985.
- [166] A. Rubin, C. Gauthier, and R. Schirrer. Analysis of the effect of nano-roughness on the friction of a vitreous polymer. *Wear*, 303(1-2):40–48, 2013.

# Rhéologie des polymères dans les contacts confinés : tribologie des interfaces étudiées par un nouveau dispositif couplant FRAPP et nano-tribologie

## Résumé

Ce travail porte sur le développement d'une nouvelle technique expérimentale dédiée à l'étude de la rhéologie mise en jeu lors du glissement d'une pointe rigide sur une surface de polymère. Ce travail s'est déroulé progressivement de l'échelle mésoscopique vers l'échelle nanométrique. Pour cette dernière, la zone ciblée est la zone interfaciale confinée et cisailée.

Pour mettre en évidence les comportements de la zone cohésive, nous avons étudié un système de réseaux interpénétrés de polymères (RIPs) CR39-PMMA. Grâce à leurs propriétés ajustables, nous pourrions utiliser les RIPs comme substrat pour étudier la zone interfaciale en variant facilement les paramètres rhéologiques.

Pour étudier les propriétés de la zone interfaciale, des couches phospholipidiques de DSPC ont été choisies comme matériau modèle. Leurs structures ont été étudiées par la réflectivité spéculaire de neutron. Nous montrons que la structure des couches supportées de DSPC est robuste, et le taux d'humidité relative joue un rôle important sur la structure. Les essais de glissement sur des couches de DSPC ont permis de relever les influences des paramètres mécaniques et environnementaux sur la contrainte de cisaillement. Le développement du NanoTribo-FRAPP permet de caractériser le cisaillement des couches de DSPC sur une lame de verre, tout en mesurant la vitesse d'écoulement locale des couches moléculaires nanométriques. Nous pouvons ainsi estimer les plans de glissement en fonction de la vitesse.

**Mots clés** : Zone interfaciale ; NanoTribo-FRAPP ; Rhéologie ; Vitesse locale ; Plans de glissement

## Résumé en anglais

This work deals with the development of a new experimental technique and its application to study the rheology of a highly confined and sheared interfacial zone involved in the sliding of a rigid tip on a polymer surface. This tribological work has been conducted gradually from the mesoscopic scale to the nanoscale.

To highlight the behavior of the cohesive zone, we studied an interpenetrating polymer network system (INPs) CR39-PMMA. Thanks to their adjustable properties, we may use the INPs as a substrate to study the interfacial zone by easily varying the rheological parameters.

To study the rheological properties in the interfacial zone, the phospholipid layers of DSPC have been chosen as model material. The structures have been studied by the neutron reflectivity experiments. We show that the structure of supported layers of DSPC is robust, and the relative humidity plays a key role on it. Sliding tests on the DSPC layers reveals the influences of mechanical and environmental parameters on the shear stress. The development of NanoTribo-FRAPP allows to characterize the shear conditions of DSPC layers, with the measurements of local velocity of these of nanoscale molecular layers. This gives us access to estimate the slip planes as a function of imposed velocity.

**Keywords** : interfacial zone ; NanoTribo-FRAPP ; Rheology ; Local velocity ; Slip planes