HAL
open science

Glissement de polymères liquides

Marceau Hénot Hénot

To cite this version:

Marceau Hénot Hénot. Glissement de polymères liquides. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS194 . tel-01864854

HAL Id: tel-01864854

https://theses.hal.science/tel-01864854v1

Submitted on 30 Aug 2018

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.

université PARIS-SACLAY

NNT : 2018SACLS194

Thèse de doctorat

UNIVERSITÉ PARIS SUD

Comprendre le monde, construire l'avenir

Glissement de polymères liquides

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'université Paris-sud

École doctorale n°564 Physique de l'Ile-de-France (PIF)
Spécialité de doctorat: physique

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 05/07/2018, par

Marceau Hénot

Composition du Jury :

M. Jean-Louis Barrat Professeur, Université Grenoble Alpes (– LIP)	Rapporteur
Mme Françoise Brochard Professeur, Université Pierre et Marie Curie (– Institut Curie)	Présidente du jury
M. Christophe Derail Professeur, Université de Pau et des pays de l'Adour (– IPREM)	Rapporteur
M. Philippe Gondret Professeur, Université Paris-sud (– FAST)	Examinateur
Mme Liliane Léger Professeur, Université Paris-sud (– Laboratoire de physique des solides)	Co-Directrice de thèse
M. Frédéric Restagno Chargé de recherche, CNRS (– Laboratoire de physique des solides)	Directeur de thèse

Remerciements

Tout d'abord je souhaiterais remercier mon directeur de thèse Frédéric Restagno et ma co-directrice Liliane Léger.

Merci Frédéric, tu es vraiment un encadrant génial, les précédents doctorants et post-doctorants me l'avaient assuré, mais j'ai pu le constater par moi même. Tu accordes une grande importance aux relations humaines dans le travail. Lorsque l'on passe 3 ans et demi sur des expériences un peu capricieuses, c'est précieux. Tu m'as laissé assez d'autonomie pour que je puisse m'approprier mon sujet de thèse, aller dans les directions qui me plaisaient, mais en même temps tu as toujours été disponible quand j'avais besoin d'aide et de conseils. Les discussions au café sur des sujets aussi variés que la politique, la bouffe, l'université ou l'intérêt pédagogique du Michelson vont me manquer. Les pâtisseries aussi bien sûr ! Merci de m'avoir encouragé à participer à MT180 et à on est pas que des cobayes, c'étaient de supers expériences.

Merci Liliane, d'avoir été là pendant ma thèse. Tes explications de la physique des polymères valent de loin tous les livres. Merci pour ton bureau grand ouvert, tu es toujours disponible pour apporter des conseils (de qualité) ou discuter des résultats ou des expériences. Tu connais une quantité incroyable de choses très utiles qui ne sont expliquées dans aucun manuel par exemple que les gens peuvent bien dire ce qu'ils veulent, les meilleures couches d'OTS se font dans une boîte à gants, à 18 °C, dans un bécher en verre et qu'on n'échappe pas à la distillation sous vide du produit même si, en effet, c'est plus long. Je n'ai pas compté les moments dans ma thèse où ton expérience sur les choses essentielles m'a sorti d'une impasse et où ton expérience sur les détails expérimentaux m'a fait gagner un temps précieux !

Merci au directeur du laboratoire de physique des solides, Sylvain Ravy, pour son accueil.

Je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail. Merci à Jean-Louis Barrat et à Christophe Derail d' avoir rapporté cette thèse, merci à Françoise Brochard qui m'a fait l'honneur de présider ce jury et merci à Philippe Gondret d'avoir accepté d'en faire partie. Les expériences de neutrons n'auraient pas été possibles sans l'expertise précieuse d'Alexis Chennevière que je tiens à remercier pour sa disponibilité et sa gentillesse. Merci aussi à Fabrice Cousin pour son aide sur la diffusion de neutrons et Clémence Le Cœur pour son aide sur la rhéologie. Merci à Jian Zhang, l'encadrement de ton stage a été une expérience très agréable. Une grande partie des protocoles et des produits utilisés dans ce travail ont été mis au point ou fabriqués dans l'équipe de Éric Drockenmuller avec l'aide de Iurii Antoniuk que je souhaite remercier. Merci aussi à Kenneth Shull pour son aide sur l'interprétation des résultats sur la transition vitreuse dans les films nanométriques de polymères. Un grand merci à Marion Grzelka, nous avons partagé un sujet, une manip, un laser, une pince à wafer. Je suis heureux d'avoir pu travailler avec toi, tu tires les gens vers le haut et ça motive ! Merci pour toutes les choses que tu fais pour l'équipe, tu es toujours attentive à ce que tout le monde se sente bien.

Je voudrais remercier toutes les personnes avec qui j'ai partagé un bureau. Sandrine Mariot merci pour ta gentillesse et tes bons conseils. Merci bien sûr à François Boulogne, c'était un plaisir de partager un bureau avec toi. J'ai appris plein de choses à ton contact, du .copy() à la recette de microscope fait maison à base de MT-1 et C-mount ! Merci Raphaëlle Taub pour tes

conseils de lecture avisés ! Merci aux autres permanents du groupe MMOI : Christophe Poulard, Emmanuelle Rio, Anniina Salonen et Dominique Langevin pour votre aide et vos conseils. Merci à tous les doctorants et post-doctorants que je pensais indéboulonnables simplement parce qu'ils étaient déjà là quand je suis arrivé, mais qui malheureusement (pour le labo) sont partis les uns après les autres. Merci à Stéphanie Vuong, tu m'as appris plein de choses quand je suis arrivé : la recette du piranha, le changement des bouteilles de gaz, l'existence des soirées thésards ! Merci à Anaïs Giustiniani, camarade d'escalade, merci pour l'organisation des deux premiers week-end thésards ! Merci aussi à Laetitia Dies-Diverchy, Pauline Petit, Hector Alarcón, Thibaut Gaillard, Emilie Forel, Alesya Mikhailovskaya et Lorène Champougny. Merci aussi à ceux qui restent pour quelques années encore : Manon Marchand, Jonas Miguet, Maxime Schneider, Pan Jia, Aymeric Duigou-Majumdar et Marina Pasquet.

Je souhaiterais également remercier l'équipe Elinstru pour leur aide précieuse : Vincent Klein, Sambath Saranga et Jérémie Sanchez. Merci aussi à Mélanie Decraene, Sophie Tourlet, Véronique Thieulart, Loan Nguyen, Ilandirayane Settouraman, Claire Goldmann, au service patrimoine et logistique et au service mécanique.

Merci à Alexis Morvan, c'était agréable de côtoyer quelqu'un dans le labo qui fasse de la physique bien dure au milieu de tous ces mous. Je veux aussi remercier tous les doctorants du laboratoire que j'ai côtoyés aux week-ends et aux soirées thésards : Mathieu, Gianluca, Geoffrey, Cyril, Kamila, Manali et plein d'autres.

Enfin je souhaite remercier mes amis JC, Christophe, Alizée, Clément, Étienne, ma soeur Éva et mes parents pour leur soutien tout au long de ces trois années. Pour terminer, j'aimerais remercier Lucille pour son soutien de tous les jours.

Table des matières

Introduction **1**

1 Physique des polymères **3**
1.1 Généralités sur les macromolécules . . . 3
1.1.1 Définition . . . 3
1.1.2 Polymolécularité . . . 3
1.1.3 Conformation d'une chaîne idéale . . . 3
1.2 Polymères à l'état fondu . . . 4
1.2.1 Conformation d'une chaîne dans un fondu . . . 4
1.2.2 Propriétés dynamiques des fondus . . . 4
1.2.3 Dynamique des fondus non enchevêtrés . . . 6
1.2.4 Dynamique des fondus enchevêtrés : modèle de reptation . . . 7
1.3 Polymères amorphes et transition vitreuse . . . 8
1.4 Réseau réticulé de polymère . . . 9
1.5 Polymères en solution . . . 10
1.5.1 Qualité du solvant . . . 11
1.5.2 Chaîne isolée en bon solvant . . . 11
1.5.3 Solution semi-diluée de polymère en bon solvant . . . 11
1.5.4 Rhéologie des solutions semi-diluée . . . 12
1.6 Polymères aux interfaces . . . 14
1.6.1 Couches greffées de polymère . . . 15
1.6.2 Couches adsorbées de polymère . . . 19
1.7 Conclusion sur la physique des polymères . . . 20

2 Frottement des polymères **21**
2.1 Généralités sur le glissement des liquides . . . 21
2.1.1 Hypothèse de Navier . . . 21
2.1.2 Glissement des liquides simples . . . 22
2.2 Glissement des fondus de polymère . . . 23
2.2.1 Instabilité d'extrusion et premiers indices expérimentaux . . . 23
2.2.2 Modèle de de Gennes du glissement idéal . . . 24
2.2.3 Méthodes de mesure du glissement pour les fluides de polymère . . . 24
2.2.4 Transition de glissement . . . 26
2.2.5 Glissement idéal . . . 34
2.2.6 Conclusion sur le glissement des fondus . . . 37
2.3 Glissement des solutions de polymère non chargé . . . 37
2.3.1 Transition de glissement . . . 38
2.3.2 Glissement idéal . . . 39
2.3.3 Conclusion sur le glissement des solutions . . . 42
2.4 Frottement des élastomères réticulés . . . 42
2.4.1 Généralités sur le frottement solide . . . 42
2.4.2 Frottement des matériaux déformables . . . 43

2.4.3 Frottement sur des couches greffées . . . 43
2.4.4 Effet de la température . . . 44
2.4.5 Conclusion sur le frottement des élastomères réticulés . . . 45

3 Matériels et méthodes **47**
3.1 Polymères modèles . . . 47
3.1.1 Polystyrène . . . 48
3.1.2 Polydiméthylsiloxane . . . 48
3.2 Outils de caractérisation des matériaux polymères . . . 48
3.2.1 Chromatographie d'exclusion stérique . . . 48
3.2.2 Rhéométrie . . . 50
3.2.3 Diffusion de neutrons aux petits angles . . . 51
3.3 Outils de caractérisation des surfaces . . . 51
3.3.1 Ellipsométrie . . . 51
3.3.2 Réflectivité de rayons X . . . 53
3.3.3 Mesure d'angles de contact . . . 54
3.4 Modifications physico-chimiques des surfaces . . . 55
3.4.1 Nettoyage des surfaces . . . 55
3.4.2 Fabrication de films de polymère . . . 56
3.4.3 Silanisation des surfaces . . . 57
3.4.4 Greffage de polymères sur une surface . . . 59
3.4.5 Adsorption de polymères sur une surface . . . 64
3.5 Fractionnement de polymères par précipitation . . . 65
3.5.1 Principe . . . 65
3.5.2 Réalisation pratique . . . 66
3.6 Mesure du frottement d'un élastomère sur une surface . . . 67
3.6.1 Présentation du dispositif expérimental . . . 67
3.6.2 Analyse de l'aire de contact . . . 68
3.6.3 Mesure de la contrainte de frottement . . . 68

4 Résultats sur le glissement de liquides de polymère **71**
4.1 Mesure du glissement par suivi d'un motif photolysé . . . 71
4.1.1 Fluorescence et photolyse . . . 71
4.1.2 Principe de la mesure de glissement . . . 72
4.1.3 Présentation de l'expérience originale . . . 74
4.1.4 Développement d'un dispositif d'imagerie . . . 75
4.1.5 Méthode de mesure intégrée sur z . . . 79
4.1.6 Méthode de mesure résolue en z . . . 81
4.1.7 Conclusion sur l'amélioration . . . 83
4.2 Glissement idéal des fondus de PDMS . . . 84
4.2.1 Effet de la viscosité . . . 84
4.2.2 Lien avec le frottement des élastomères réticulés . . . 88
4.2.3 Effet de la nature de la surface . . . 89
4.2.4 Dépendance en température du frottement . . . 91
4.2.5 Conclusion . . . 96
4.3 Effet de l'adsorption sur la transition de glissement d'un liquide de polymère . . . 97
4.3.1 Évolution de la transition de glissement . . . 98
4.3.2 Cinétique d'adsorption du PDMS . . . 100
4.3.3 Lien entre transition de glissement et adsorption . . . 102
4.3.4 Conclusion . . . 104
4.4 Glissement idéal de solutions concentrées de PDMS . . . 104
4.4.1 Mesures de glissement . . . 105

4.4.2 Rhéologie des solutions concentrées . . . 106
4.4.3 Discussion . . . 106
4.4.4 Conclusion et perspectives . . . 109
4.5 Conclusion sur le glissement des liquides de polymère . . . 110

5 Résultats préliminaires sur la conformation sous cisaillement de solutions de polymère aux interfaces 113
5.1 Introduction et motivation . . . 113
5.2 Caractérisation des solutions de PS par diffusion de neutrons aux petits angles . 115
5.2.1 Généralités sur la diffusion de neutrons . . . 115
5.2.2 Résultats sur les solutions dans le THF . . . 116
5.2.3 Résultats sur les solutions dans la DMF . . . 122
5.2.4 Conclusion . . . 123
5.3 Conformation sous cisaillement de chaînes greffées en solution . . . 123
5.3.1 Généralités sur la réflectivité de neutrons . . . 123
5.3.2 Réflectomètre à temps de vol . . . 125
5.3.3 Dispositif de cisaillement . . . 125
5.3.4 Résultats . . . 126
5.3.5 Profils d'équilibre dans la littérature . . . 128
5.3.6 Discussion des résultats . . . 131
5.4 Conclusion et perspectives . . . 132

Conclusion générale 133

A Effet des interfaces sur la transition vitreuse dans les films fins de polymère 137
A.1 Introduction . . . 137
A.2 Mesure de la transition vitreuse d'un film de polymère . . . 139
A.2.1 Principe de la méthode de mesure ellipsométrique . . . 139
A.2.2 Résultats sur des films nanométriques de PS . . . 140
A.3 Effet du greffage sur la transition vitreuse de films de PS . . . 141
A.3.1 Description du système . . . 141
A.3.2 Étude des données de la littérature . . . 141
A.3.3 Résultats . . . 144
A.3.4 Rôle de l'interpénétration entre chaînes libres et greffées . . . 145
A.3.5 Adsorption du PS sur les surfaces de silice . . . 146
A.3.6 Comparaison avec la littérature . . . 149
A.3.7 Conclusion . . . 150

Bibliographie 151

Introduction

Les matériaux polymères sont constitués de macromolécules, c'est-à-dire de molécules de grandes tailles dont la masse molaire peut atteindre plusieurs millions de grammes par mole. La grande longueur des macromolécules, nettement supérieure à la portée des corrélations angulaires locales liées aux liaisons covalentes internes à la molécule, fait que ces objets sont flexibles et fluctuent sous l'effet de l'agitation thermique. Cette flexibilité ainsi que leur structure repliée, mais non compacte font qu'à l'état liquide les macromolécules sont interpénétrées les unes dans les autres et exercent entre elles des contraintes topologiques [1]. Le volume balayé par une macromolécule est occupé par plusieurs macromolécules, qui assurent collectivement le remplissage compact de l'espace. Tout ceci donne lieu à une physique riche et à des propriétés macroscopiques remarquables : les liquides de polymère sont viscoélastiques et peuvent voir leur viscosité varier sur plusieurs ordres de grandeur lorsque la taille des molécules qui les constitue change. Les caoutchoucs sont des solides qui peuvent atteindre des déformations avant rupture très importantes. Les solides de polymère peuvent être amorphes ou semi-cristallins et présentent de bonnes propriétés mécaniques et optiques. Ceux dits *thermoplastiques* peuvent être mis en forme à l'état liquide à seulement quelques centaines de degrés Celsius ce qui simplifie leur recyclage. Les polymères se retrouvent aussi avec une grande diversité dans les objets biologiques, en solution dans l'eau sous forme de protéines ou d'ADN, en phase liquide dans le caoutchouc naturel ou à l'état solide dans le bois constitué en partie de cellulose formant des phases cristallines et amorphes. La synthèse du premier polymère industriel, le celluloïd dans la deuxième moitié du XIXème siècle a ouvert la voie à la production à grande échelle de matières plastiques. Aujourd'hui, les matériaux polymères sont utilisés dans des applications aussi variées que les adhésifs, les matériaux biomédicaux, la peinture, les constructions mécaniques ou le textile [2].

La grande taille de ces molécules donne également lieu à des propriétés aux interfaces originales. En particulier, l'adhésion et le frottement de ces matériaux peuvent être modulés par la présence de macromolécules adsorbées ou greffées de façon covalente sur les surfaces [3, 4]. Ceci peut affecter l'écoulement des liquides de polymère sur une surface solide par rapport au cas de liquides constitués de petites molécules [5]. D'une manière générale, la dissipation qui a lieu lors de l'écoulement d'un liquide sur une surface provient de deux sources distinctes : la dissipation visqueuse dans le volume du liquide et la dissipation par frottement du liquide sur la surface [6]. Les fluides complexes que sont les liquides de polymère peuvent éventuellement atteindre des viscosités importantes, si bien que, contrairement à ce qui est observé habituellement en hydrodynamique, la dissipation par frottement devient une part non négligeable de la dissipation totale. Le frottement à l'interface est alors contrôlé par l'interaction entre les chaînes de polymère du volume et celles fixées à la surface par adsorption ou greffage chimique. Cette question a fait l'objet d'investigations expérimentales [5, 7] et théoriques [8] qui ont montré l'existence d'une transition de glissement entre un régime de fort frottement (et faible glissement) et un régime de glissement fort du liquide sur la surface.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la compréhension des mécanismes moléculaires du frottement des liquides de polymère sur des surfaces solides. Nous nous sommes attachés à

étudier des systèmes bien contrôlés chimiquement afin d'identifier les mécanismes moléculaires à l'œuvre dans le frottement de liquides de polymère sur une surface solide.

Le premier chapitre de ce manuscrit rappelle succinctement les notions de physique des polymères, en particulier les modèles en lois d'échelle de la dynamique des chaînes de polymère en volume et de la conformation des chaînes accrochées à une surface, qui seront utilisées dans la suite. Le second chapitre propose un état de l'art de résultats expérimentaux et théoriques sur le sujet du frottement des polymères sur une surface solide. Nous nous limitons au cas des polymères non chargés à l'état liquide, en solution ou sous forme d'élastomères. C'est sur cet état de l'art que nous nous appuyons ensuite pour poser la problématique scientifique de ce travail. Dans le troisième chapitre, nous introduisons les matériaux polymères modèles que nous avons utilisés expérimentalement. Nous nous sommes concentrés sur des systèmes bien contrôlés chimiquement dont nous présentons les protocoles de fabrication. Nous détaillons également les outils et les techniques expérimentales nécessaires à la caractérisation de ces systèmes. Le chapitre 4 présente les résultats de ce travail sur le sujet du glissement des liquides de polymère. Nous décrivons les améliorations qui ont été apportées au dispositif expérimental de mesure du glissement. Puis nous détaillons et discutons les résultats obtenus sur le glissement des fondus de polymère et son lien avec le frottement des élastomères, sur l'effet de l'adsorption sur la transition de glissement de polymères fondus et de solutions de polymère et enfin sur le glissement de solutions concentrées de polymère. Le chapitre 5 présente des résultats sur l'effet du cisaillement sur la conformation de chaînes greffées en contact avec une solution de polymère. Ce chapitre est découpé en 2 parties. La première détaille des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles qui ont été conduites afin de caractériser la qualité des solvants utilisés par la suite. La seconde porte sur les expériences préliminaires de réflectivité de neutrons sous cisaillement menées à l'aide d'un dispositif expérimental que nous avons développé. Pour terminer, nous présentons une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail.

Une partie annexe présente des résultats portant sur l'influence du greffage sur la transition vitreuse de films nanométriques de polystyrène.

Chapitre 1

Physique des polymères

Dans ce chapitre, nous définissons les grandeurs et nous détaillons les idées et les modèles de physique des polymères qui sont utilisés dans la suite du manuscrit.

1.1 Généralités sur les macromolécules

1.1.1 Définition

Les macromolécules sont des molécules formées par la répétition d'un ou plusieurs motifs liés par des liaisons covalentes. Ces motifs sont appelés *monomères*. Le nombre de motifs constituant une macromolécule, ou *degré de polymérisation* est noté P. Dans ce travail, nous nous intéressons au cas particulier d'homopolymères linéaires. Aussi appelés *chaînes*, ils sont issus de la répétition d'un motif unique, chacun lié au plus à deux monomères voisins.

1.1.2 Polymolécularité

Les échantillons réels de matériaux polymères ne sont généralement pas strictement monodisperses, c'est-à-dire que les chaînes qui les composent comportent des nombres de monomères variables. Cette polymolécularité peut être décrite, en première approximation, par les deux premiers moments de la distribution en degré de polymérisation :

$$\mathrm{DP_n} = \frac{\sum_i n_i \times P_i}{\sum_i n_i} \qquad \mathrm{DP_w} = \frac{\sum_i n_i \times P_i^2}{\sum_i n_i P_i} \tag{1.1}$$

Où n_i désigne le nombre de molécules comportant P_i monomères. $\mathrm{DP_n}$ et $\mathrm{DP_w}$ sont respectivement les degrés de polymérisation moyens en nombre et en masse. Le premier est une moyenne pondérée par le nombre de chaînes de chaque longueur tandis que le second est pondéré par la masse totale des monomères présents dans toutes les chaînes de chaque longueur. Le produit de ces grandeurs par M_0, la masse molaire d'un monomère, donne les masses moyennes en nombre M_n et en poids M_w. La polymolécularité d'un échantillon est quantifiée par l'indice de polymolécularité, noté $Đ$ [9].

$$Đ = \frac{\mathrm{DP_w}}{\mathrm{DP_n}} = \frac{M_\mathrm{w}}{M_\mathrm{n}} \tag{1.2}$$

1.1.3 Conformation d'une chaîne idéale

Une chaîne est dite *idéale*, ou *gaussienne*, quand les monomères qui la constituent n'interagissent pas entre eux. Sa conformation est alors équivalente, lorsqu'elle est suffisamment longue, à une marche aléatoire à 3 dimensions de pas constant égal au diamètre d'un monomère, noté a (voir figure 1.1). Par conséquent, la taille caractéristique d'une chaîne idéale $R_\mathrm{idéale}$, peut être

caractérisée par la longueur moyenne du vecteur $\vec{R}$ qui joint les deux extrémités de la chaîne, soit :

$$\boxed{R_{\text{idéale}} \sim < \vec{R}^2 > = aP^{1/2}} \tag{1.3}$$

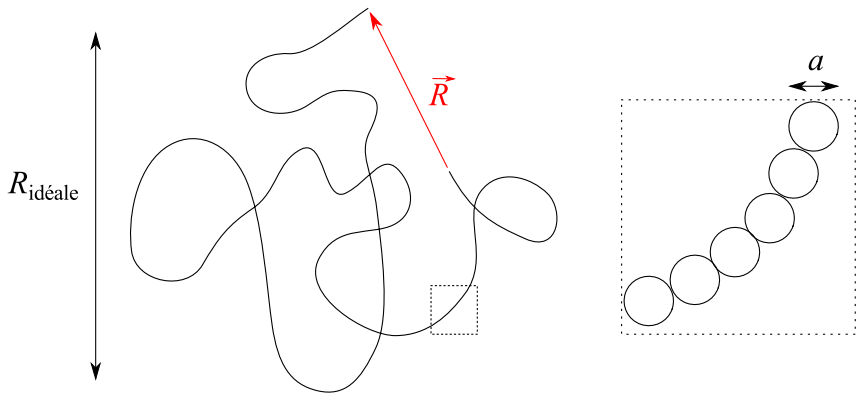


FIGURE 1.1 – Schéma d'une chaîne idéale de taille caractéristique $R_{\text{idéale}}$, constituée de monomères de diamètre a.

On peut remarquer qu'une telle chaîne est à la fois très repliée ($R_{\text{idéale}} \ll aP$) et très ouverte : $R^3_{\text{idéale}} \gg a^3P$, le volume réellement occupé par les monomères.

1.2 Polymères à l'état fondu

On appelle *fondu* des chaînes de polymère à l'état liquide en l'absence de solvant. Celles-ci forment un milieu homogène où les monomères sont à empilement compact. Les polymères fondus à température ambiante comme le polydimethylsiloxane (PDMS) sont des liquides dont la viscosité peut être variée sur plusieurs ordres de grandeur en modifiant la longueur des chaînes qui les composent. Cette propriété peut être intéressante pour certaines applications, par exemple la lubrification ou l'amortissement [10]. Un grand nombre de matériaux polymères, solides à température ambiante, comme le polystyrène (PS) ou le polyéthylène (PE) sont mis en forme à l'état de fondu par injection ou extrusion à haute température [2].

1.2.1 Conformation d'une chaîne dans un fondu

Dans un fondu, les chaînes interagissent fortement entre elles. Chaque monomère est entouré d'autres monomères, appartenant ou non à la même chaîne, avec qui il a des interactions répulsives à courte distance, appelées interactions de volume exclu. Le rapport du nombre de voisins d'un monomère appartenant à la même chaîne que lui sur le nombre total de ses voisins dépend de la conformation des chaînes. Cependant, le bilan des interactions sur ce monomère ne dépend pas de cette répartition. En effet, les interactions qu'il subit avec chacun de ses voisins sont identiques. Par conséquent, aucune force globale n'est exercée sur une chaîne par ses voisins. On parle d'écrantage total des interactions de volume exclu. La conformation des chaînes d'un fondu est alors celle d'une chaîne idéale [1, 11]. Sa taille caractéristique est $R_{\text{idéale}} \sim aP^{1/2}$. Ceci a été vérifié expérimentalement en 1974 à l'aide d'expériences de diffusion de neutrons par Cotton *et al.* [12].

1.2.2 Propriétés dynamiques des fondus

Les fondus de polymère ont un comportement viscoélastique, c'est-à-dire que leur réponse dynamique comporte à la fois une composante élastique et une composante visqueuse, selon le temps écoulé entre la sollicitation et le moment de la mesure de la réponse [15–17]. De plus, le

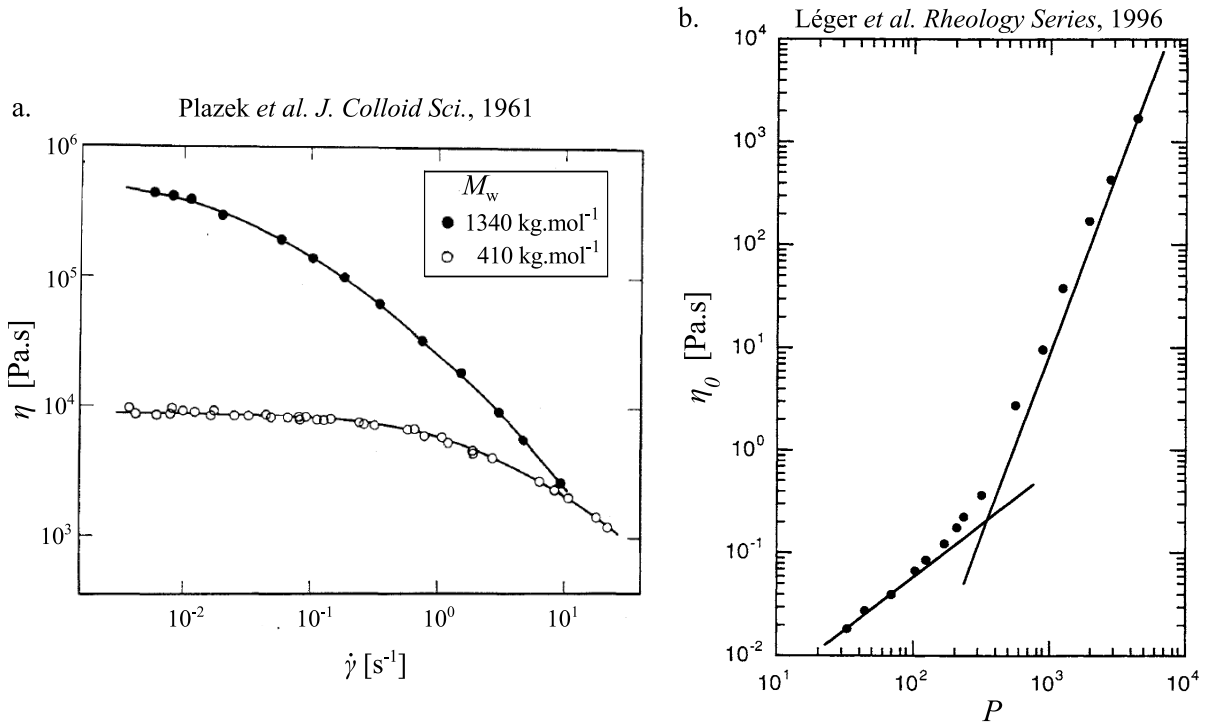


FIGURE 1.2 – (a) Viscosité d'un fondu de PDMS de masse molaire M_w en fonction du taux de cisaillement. Ces données sont extraites de Plazek *et al.* [13]. (b) Viscosité plateau dans le régime newtonien d'un fondu de PDMS en fonction de son indice de polymérisation P. Ces données sont extraites de Léger *et al.* [14].

comportement visqueux d'un fondu de chaînes linéaires est *rhéofluidifiant*, c'est-à-dire que sa viscosité diminue sous fort cisaillement. Cet effet est visible sur la figure 1.2.a qui représente la viscosité de fondus de PDMS en fonction du taux de cisaillement. Il apparaît un plateau de viscosité à η_0 pour des taux de cisaillement inférieurs à une valeur notée $\dot{\gamma}_c$ suivie d'une chute de la viscosité. La figure 1.2.b représente la viscosité au plateau η_0 de fondus de PDMS en fonction de leur indice de polymérisation P. Deux régimes sont visibles : un régime de viscosité linéaire avec P pour les chaînes courtes, puis un régime dans lequel la viscosité croît comme $P^{3,4}$. Le changement de régime est associé à l'interpénétration entre les chaînes. À partir d'un certain indice de polymérisation, des effets topologiques causés par le fait que celles-ci ne peuvent pas se traverser les unes les autres provoquent un changement de comportement rhéologique. Ces contraintes topologiques sont appelées *enchevêtrements*. Le nombre moyen de monomères entre deux enchevêtrements est noté N_e. La masse moyenne entre enchevêtrements $M_e = M_0 N_e$ est une caractéristique du matériau polymère qui dépend, entre autres, de la flexibilité des chaînes. L'effet des enchevêtrements sur la rhéologie apparaît pour des chaînes d'indices de polymérisation supérieurs à quelques fois N_e.

Le comportement rhéologique des fondus de polymère est déterminé d'une part par la structure globale des chaînes et leur topologie et d'autre part par les interactions à l'échelle des monomères qui dépendent de leur nature chimique. Ce dernier effet est caractérisé par un coefficient de frottement entre monomères, noté ζ_0. La force f exercée sur un monomère se déplaçant à la vitesse v au milieu d'autres monomères semblables est :

$$f = \zeta_0 v \tag{1.4}$$

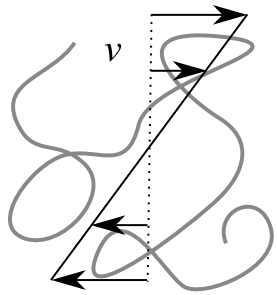


FIGURE 1.3 – Champ de vitesse ressenti par une chaîne en fondu sous cisaillement simple.

1.2.3 Dynamique des fondus non enchevêtrés

Le comportement rhéologique de fondus non enchevêtrés, c'est-à-dire constitués de chaînes plus courtes que la masse entre enchevêtrements ($M < M_e$), est bien décrit à l'aide des hypothèses formulées par Rouse en 1953 [18]. Les effets inertiels ainsi que le fait que les chaînes ne peuvent se traverser sont négligés. Le coefficient de frottement de la chaîne totale ζ_{Rouse} est supposé proportionnel au nombre de monomères la constituant :

$$\zeta_{\text{Rouse}}(P) = P\zeta_0 \tag{1.5}$$

Considérons un fondu cisaillé avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (voir figure 1.3). En omettant les préfacteurs numériques, la vitesse relative v d'une portion de la chaîne par rapport à son centre de gravité est donnée par :

$$v \sim R_{\text{idéale}}\dot{\gamma} \sim aP^{1/2}\dot{\gamma} \tag{1.6}$$

La force typique $\mathcal{F}_{\text{chaîne}}$, due aux frottements avec les monomères environnants, qui s'exerce sur une chaîne est alors :

$$\mathcal{F}_{\text{chaîne}} = v\zeta_{\text{Rouse}} \sim vP\zeta_0 \tag{1.7}$$

La puissance dissipée par unité de volume $\mathcal{P}_{\text{dissipée}}$ est donc [19] :

$$\mathcal{P}_{\text{dissipée}} = \frac{1}{Pa^3}v\mathcal{F} \sim \frac{1}{a}P\zeta_0\dot{\gamma}^2 \tag{1.8}$$

Cette puissance dissipée est d'autre part reliée à la viscosité du fondu η_{Rouse} :

$$\mathcal{P}_{\text{dissipée}} = \eta_{\text{Rouse}}\dot{\gamma}^2 \tag{1.9}$$

D'où l'expression de la viscosité d'un fondu non enchevêtré :

$$\boxed{\eta_{\text{Rouse}} \sim \frac{\zeta_0}{a}P} \tag{1.10}$$

La viscosité est proportionnelle à la longueur des chaînes ce qui correspond bien au comportement visible sur la figure 1.2 pour les courtes chaînes. La relation d'Einstein permet de déterminer le temps caractéristique de la dynamique de Rouse τ_{Rouse}. Celui-ci correspond au temps de diffusion d'une chaîne sur sa taille caractéristique :

$$D_{\text{Rouse}} \sim \frac{R^2_{\text{idéale}}}{\tau_{\text{Rouse}}} \sim \frac{kT}{\zeta_{\text{Rouse}}} \tag{1.11}$$

Soit :

$$\boxed{\tau_{\text{Rouse}} \sim \frac{a^2\zeta_0}{kT}P^2} \tag{1.12}$$

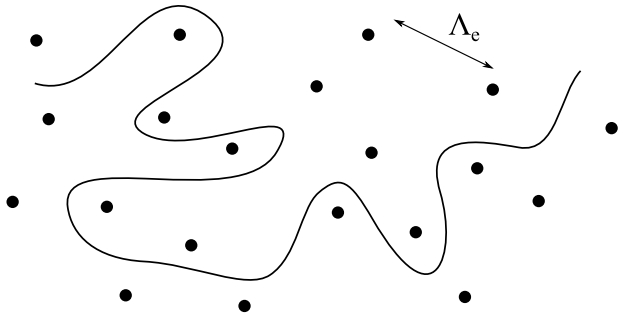


FIGURE 1.4 – Schéma d'une chaîne dans un tube formé par les enchevêtrements avec les chaînes voisines. Ces contraintes topologiques sont représentées par des points noirs et considérés dans le modèle de reptation comme des obstacles fixes.

1.2.4 Dynamique des fondus enchevêtrés : modèle de reptation

Le modèle de Rouse n'est plus valable quand l'indice de polymérisation des chaînes devient trop grand et qu'il n'est plus possible de négliger l'impossibilité pour les chaînes de se croiser. Les phénomènes d'enchevêtrement gouvernent alors la dynamique des fondus. Une chaîne du fondu est enchevêtrée en moyenne $g = P/N_e$ fois avec ses voisines et se trouve confinée dans le tube qui la contient, appelé tube d'Edwards et qui évolue avec elle [20]. Ce tube est l'enveloppe des contraintes topologiques exercées par les chaînes voisines sur cette chaîne. Dans le modèle développé par de Gennes [1,21], les enchevêtrements sont considérés comme des obstacles fixes. La chaîne ne peut sortir de son tube initial que par un mouvement de reptation (voir figure 1.4) piloté par les fluctuations de ses extrémités au milieu des obstacles, la partie centrale de la chaîne ne pouvant fluctuer qu'à l'intérieur du tube. Le temps nécessaire pour qu'une chaîne s'extraie complètement de son tube initial, et le renouvelle sous l'effet de l'agitation thermique, est appelé temps de reptation et noté $\tau_{\text{reptation}}$. Le diamètre du tube Λ_e correspond à la taille d'une chaîne idéale comportant N_e monomères, c'est-à-dire :

$$\Lambda_e \sim a N_e^{1/2} \tag{1.13}$$

La longueur du tube L_{tube} est donc :

$$L_{\text{tube}} \sim g\Lambda_e \sim aPN_e^{-1/2} \tag{1.14}$$

Le frottement de la chaîne dans son tube est caractérisé par ζ_{Rouse} comme dans le paragraphe précédent. Le temps de reptation est fixé par la relation d'Einstein :

$$D_{\text{tube}} \sim \frac{L_{\text{tube}}^2}{\tau_{\text{reptation}}} \sim \frac{kT}{\zeta_{\text{Rouse}}} \tag{1.15}$$

D'où :

$$\boxed{\tau_{\text{reptation}} \sim \frac{a^2\zeta_0}{kT}\frac{P^3}{N_e}} \tag{1.16}$$

Considérons un fondu enchevêtré cisaillé avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (voir figure 1.3). La vitesse relative entre deux enchevêtrements d'une chaîne est de l'ordre de :

$$v \sim R_{\text{idéale}}\dot{\gamma} \sim aP^{1/2}\dot{\gamma} \tag{1.17}$$

Ce mouvement a pour effet de pincer la chaîne dans son tube [19,22]. Celle-ci est contrainte de coulisser à une vitesse V_{tube} pour éviter le pincement. Sur la durée d'un pincement $t_{\text{pincement}} \sim$

Λ_e/v, la chaîne doit avoir complètement renouvelé son tube en parcourant la distance L_{tube}. Il vient alors :

$$t_{\text{pincement}} \sim \frac{aN_e^{1/2}}{v} \sim \frac{L_{\text{tube}}}{V_{\text{tube}}} \sim \frac{aPN_e^{-1/2}}{V_{\text{tube}}} \tag{1.18}$$

Par conséquent, la vitesse curviligne de la chaîne est :

$$V_{\text{tube}} \sim v\frac{P}{N_e} \tag{1.19}$$

La puissance dissipée par unité de volume est :

$$\mathcal{P}_{\text{dissipée}} = \mathcal{F}_{\text{chaîne}} V_{\text{tube}} \tag{1.20}$$

Où $\mathcal{F}_{\text{chaîne}} = \zeta_{\text{Rouse}} V_{\text{tube}}$. Soit :

$$\mathcal{P}_{\text{dissipée}} = \frac{1}{Pa^3}\zeta_{\text{Rouse}} V_{\text{tube}}^2 \tag{1.21}$$

$$\mathcal{P}_{\text{dissipée}} \sim \frac{1}{Pa^3} P\zeta_0 \left(v\frac{P}{N_e}\right)^2 \sim \frac{\zeta_0}{a}\frac{P^3}{N_e^2}\dot{\gamma}^2 \tag{1.22}$$

Comme cette puissance est dissipée au travers de la viscosité du fondu $\mathcal{P}_{\text{dissipée}} = \eta_{\text{reptation}}\dot{\gamma}^2$, il vient :

$$\boxed{\eta_{\text{reptation}} \sim \frac{\zeta_0}{a}\frac{P^3}{N_e^2}} \tag{1.23}$$

Le modèle de de Gennes de la reptation prédit donc une dépendance de la viscosité avec le cube de la longueur des chaînes. Les mesures expérimentales donnent souvent un exposant 3,3 - 3,4 (voir figure 1.2.b). Cette différence est possiblement due au fait que l'hypothèse d'immobilité des enchevêtrements n'est pas strictement vérifiée. Des expériences conduites par L. Léger *et al.* [14] ont montré que la dynamique de chaînes enchevêtrées avec des chaînes beaucoup plus longues, pour laquelle les enchevêtrements peuvent effectivement être supposés immobiles, vérifie très bien le modèle de reptation.

Le comportement viscoélastique des fondus enchevêtrés de polymère s'explique ainsi : si le fondu est déformé sur un temps inférieur à $\tau_{\text{reptation}}$, les enchevêtrements n'ont pas le temps de se défaire et le comportement est élastique. Sur des temps supérieurs à $\tau_{\text{reptation}}$, le mécanisme de reptation présenté précédemment conduit à un comportement visqueux. En cas de grande déformation à un taux de cisaillement supérieur à $1/\tau_{\text{reptation}}$, les chaînes se désenchevêtrent sous l'effet de l'écoulement. De nouveaux enchevêtrements ne se forment pas assez rapidement pour compenser cet effet. La densité d'enchevêtrement et donc la viscosité du fondu diminuent. C'est le régime *rhéofluidifiant*, bien visible sur la figure 1.2.a. Ce comportement rhéologique complexe a été modélisé de façon détaillée par Doi et Edwards [23–26]. Le bon accord entre ces modélisations et un vaste corps de données expérimentales, au moins en rhéologie linéaire, permet de valider le modèle de reptation.

1.3 Polymères amorphes et transition vitreuse

Lorsqu'un matériau, polymérique ou non, sous forme liquide est refroidi, il peut éventuellement cristalliser à une température T_c (voir figure 1.5.a). Cependant, si le refroidissement est trop rapide ou la cristallisation impossible, le matériau reste liquide sous T_c dans un état métastable appelé *liquide surfondu*. Quand le refroidissement se poursuit, la mobilité des molécules diminue jusqu'à ce que le matériau se fige à une température T_g dépendante de la vitesse de

refroidissement : c'est la température de *transition vitreuse*. Le matériau se trouve alors à l'état vitreux ou amorphe, hors équilibre thermodynamique. L'organisation microscopique est semblable à celle d'un liquide, il n'y a pas d'ordre moléculaire à grande distance. En revanche, les propriétés macroscopiques du matériau sont celles d'un solide : celui-ci ne s'écoule pas sur les temps caractéristiques des expériences.

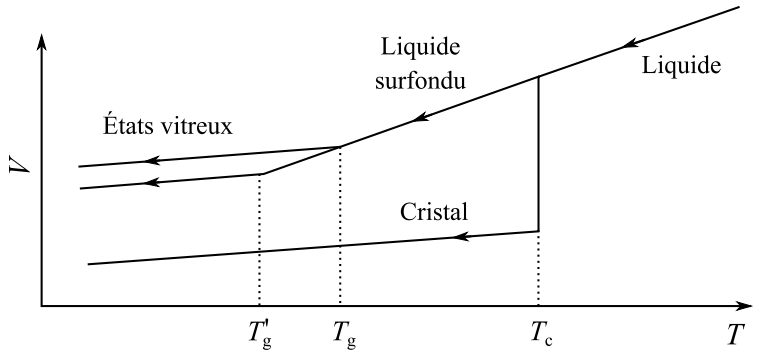


FIGURE 1.5 – Volume spécifique en fonction de la température pour un solide cristallin ou vitreux et un liquide. T_c est la température de cristallisation. T_g et T'_g sont des températures de transition vitreuse pour des vitesses de refroidissement différentes telles que $\frac{dT}{dt} > \frac{dT'}{dt}$.

À l'état solide, les matériaux polymères sont, du fait de la grande taille des molécules, rarement complètement cristallins. Ceci est associé au fait que pour P grand, le temps de reptation qui croît comme P^3 est long, si bien que même pour des vitesses de refroidissement lentes, les chaînes se figent avant d'avoir pu s'organiser en cristal régulier. Certains matériaux comme le PE sont semi-cristallins, c'est-à-dire que le solide est composé d'inclusions cristallines dans une phase amorphe désorganisée. D'autres matériaux comme le PS atactique ne cristallisent jamais, car leur conformation locale n'est pas assez régulière. Á l'état solide, ils sont complètement amorphes.

1.4 Réseau réticulé de polymère

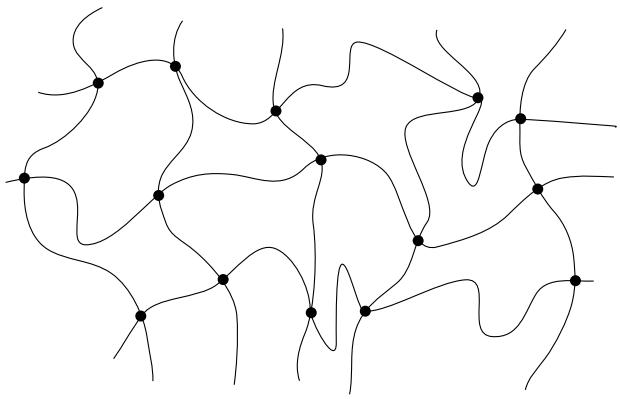


FIGURE 1.6 – Schéma d'un réseau réticulé idéal de polymère. Les points de réticulation sont représentés par des points noirs.

Des chaînes de polymère peuvent être accrochées entre elles par des liaisons covalentes de façon à former un réseau réticulé. Ces matériaux, appelés *élastomères réticulés*, apparaissent solides à l'échelle macroscopique, même lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère. À l'échelle des monomères, en revanche, la dynamique est proche de celle d'un fondu. En particulier, la conformation des portions de chaînes entre points

de réticulation est celle d'une chaîne idéale. Le nombre moyen de monomères entre points de réticulation est noté N_c. Un schéma d'un réseau idéal parfaitement réticulé comportant des points de réticulation tétravalents est représenté sur la figure 1.6. La densité volumique en points de réticulation ν_c est définie comme :

$$\nu_c = \frac{\rho \mathcal{N}_A}{N_c M_0} \tag{1.24}$$

Où ρ est la masse volumique du matériau. Le module élastique E d'un élastomère idéal est donné par :

$$E = \nu_c k_B T \tag{1.25}$$

L'élasticité est de nature entropique et peut être importante. Le module des élastomères de PDMS utilisés dans ce travail est typiquement de l'ordre du MPa [1]. Ces matériaux peuvent supporter de grandes déformations (> 100 %) avant rupture.

La structure réelle des élastomères (la régularité des points de réticulation, la présence de chaînes pendantes ou de boucles) dépend fortement de la voie de synthèse utilisée. Par exemple, le caoutchouc naturel réticulé par une réaction appelée vulcanisation n'a pas une structure très bien contrôlée. Des réseaux presque idéaux, proches de la structure représentée sur la figure 1.6, peuvent être fabriqués par l'utilisation de chaînes peu polydisperses fonctionnalisées à leurs deux extrémités réagissant de façon bien contrôlée avec un réticulant tétravalent [27].

1.5 Polymères en solution

Une solution de polymère est un système constitué de polymère et de solvant. La fraction volumique en polymère ϕ est définie comme le rapport du volume occupé par les monomères sur le volume total de la solution. Dans une solution dite *diluée*, la fraction volumique ϕ est assez faible pour que les chaînes n'interagissent pas entre elles. À partir d'une fraction ϕ^* appelée *fraction volumique de premier recouvrement,* les sphères moyennes occupées par les chaînes se recouvrent. On passe alors, en augmentant la concentration, dans le régime *semi-dilué.* Dans ce régime, les chaînes sont interpénétrées, mais les monomères restent dilués dans le solvant. Lorsque ϕ dépasse ϕ_c la solution entre dans le régime dit *concentré.* Pour $\phi = 1$, il n'y a plus de solvant, c'est un *fondu.* Ces différents régimes sont illustrés sur la figure 1.7.

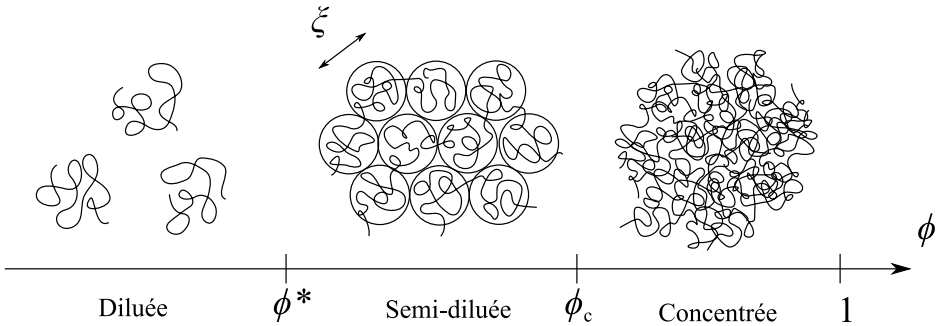


FIGURE 1.7 – Différents régimes de polymères en solution. Sous ϕ^*, les chaînes sont indépendantes les unes des autres, la solution est diluée. Pour $\phi^* < \phi < \phi_c$, les chaînes se recouvrent, mais les lois d'échelle régissant la conformation d'une chaîne en bon solvant s'appliquent sous les échelles spatiales inférieures à ξ. La solution est semi-diluée. Au-dessus de ϕ_c, les solutions sont concentrées.

Outre qu'elles se retrouvent dans une très grande diversité dans les matériaux biologiques, les solutions de polymère sont utilisées en pratique dans les cosmétiques, les lubrifiants, ou pour

1. Pour comparaison, le module élastique de l'acier est de 200 GPa.

obtenir à moindre coût des fluides complexes en grande quantité utilisés par exemple dans la lutte contre les incendies [28] ou la récupération assistée du pétrole [29–32]. En effet, comme détaillée au paragraphe 1.5.4, la présence de chaînes de polymère dans une solution peut avoir un effet très important sur les propriétés rhéologiques, même à de faibles concentrations.

1.5.1 Qualité du solvant

La structure des chaînes dans une solution de polymère est le résultat de deux phénomènes antagonistes [1]. Le premier est un effet enthalpique dû aux interactions de Van der Waals entre les molécules. Ces interactions entre monomères et molécules de solvant peuvent être plus ou moins importantes en fonction de leurs natures chimiques. Cependant, comme ces interactions sont toujours plus favorables entre molécules semblables, cet effet favorise la ségrégation entre le solvant et le polymère. Le second effet est entropique et tend à favoriser le mélange des composants. Cet effet croît avec la température.

Dans la gamme de température utilisée (par exemple entre la température de cristallisation du solvant et sa température d'ébullition) il existe trois cas possibles :

— Les effets entropiques dominent sur les effets enthalpiques. La solution est stable et le solvant est alors qualifié de *bon solvant*. Par exemple, le toluène et le tetrahydrofurane (THF) sont de bons solvants du PS.

— Les effets enthalpiques dominent sur les effets entropiques. La solution démixe en une phase riche en solvant et une phase riche en polymère. Le solvant est alors qualifié de *mauvais solvant*. Par exemple, le n-heptane et l'eau sont de mauvais solvants du PS.

— Il existe une température dans la gamme considérée pour laquelle les effets entropiques et enthalpiques sont du même ordre et se compensent. Cette température est appelée température θ et le solvant est qualifié de *solvant* θ. Par exemple, le cyclohexane est un solvant θ du PS à 34 °C [33]. Dans un tel solvant, à la température θ, les chaînes prennent une conformation gaussienne.

1.5.2 Chaîne isolée en bon solvant

Considérons une chaîne isolée en bon solvant. Un monomère de cette chaîne subit des interactions de volume exclu dues aux autres monomères de la chaîne. Ces interactions sont globalement répulsives, car deux monomères ne peuvent se trouver à la même position et, car les interactions avec les petites molécules du solvant sont entropiquement plus favorables. La chaîne est donc gonflée par rapport à une chaîne idéale. Son rayon R_{Flory} a été estimé en loi d'échelle par Flory en 1953 à l'aide d'un calcul de champ moyen [34] et a été vérifié en 1972 par des expériences de diffusion de neutrons [35]. Il est donné par :

$$\boxed{R_{\text{Flory}} \sim aP^{3/5}} \tag{1.26}$$

1.5.3 Solution semi-diluée de polymère en bon solvant

En notant d la distance moyenne entre chaînes, la fraction volumique peut s'exprimer comme :

$$\phi \sim \frac{Pa^3}{d^3} \tag{1.27}$$

Le premier recouvrement des chaînes correspond au cas $d \sim R_{\text{Flory}}$. c'est-à-dire à une concentration :

$$\phi^* \sim \frac{Pa^3}{R_{\text{Flory}}^3} \sim \frac{Pa^3}{a^3 P^{9/5}} \tag{1.28}$$

$$\boxed{\phi^* \sim P^{-4/5}} \tag{1.29}$$

Pour du PS de masse molaire 1 Mg·mol^{-1}, ceci conduit par exemple à $\phi^* \approx 10^{-3}$.

En régime semi-dilué, les monomères d'une chaîne ressentent, de la même façon que dans un fondu, à la fois les interactions répulsives des autres monomères de la chaîne qui tendent à la faire gonfler et les interactions répulsives des monomères des autres chaînes qui tendent à comprimer la chaîne. P.-G. de Gennes a introduit une longueur d'écrantage ξ correspondant, à un coefficient numérique près, à la distance moyenne entre deux chaînes dans la solution [1]. Aux échelles spatiales inférieures à ξ, tout se passe comme si les chaînes étaient seules et leur conformation est celle d'une chaîne isolée en bon solvant. À des échelles supérieures à ξ, les interactions de volume exclu entre monomères d'une même chaîne sont écrantées par la présence des autres chaînes. Pour trouver la dépendance de ξ avec ϕ, une loi d'échelle d'exposant n peut être postulée :

$$\xi \sim a\phi^n \tag{1.30}$$

Pour $\phi > \phi^*$, ξ doit être indépendante de P puisque les interactions entre monomères d'une même chaîne sont écrantées sur des échelles inférieures à la taille de la chaîne. De plus pour $\phi = \phi^*$, $\xi \sim R_{\text{Flory}}$. Ainsi la loi d'échelle liant ξ à la concentration peut être déterminée :

$$R_{\text{F}} \sim a\phi^{*n} \tag{1.31}$$

$$aP^{3/5} \sim aP^{-4n/5} \tag{1.32}$$

$$n = -3/4 \tag{1.33}$$

$$\boxed{\xi \sim a\phi^{-3/4}} \tag{1.34}$$

Les chaînes se décomposent alors en *blobs* de taille ξ (voir figure 1.7). À l'intérieur d'un blob contenant g monomères, la conformation est celle d'une chaîne isolée en bon solvant :

$$\xi \sim ag^{3/5} \tag{1.35}$$

$$a\phi^{-3/4} \sim ag^{3/5} \tag{1.36}$$

$$g \sim \phi^{-5/4} \tag{1.37}$$

Au-dessus de ξ les interactions entre monomères sont écrantées et la chaîne de blobs adopte une conformation gaussienne. Son rayon R_ϕ est donné par :

$$R_\phi \sim \xi \left(\frac{P}{g}\right)^{1/2} \tag{1.38}$$

$$R_\phi \sim a\phi^{-3/4} \left(\frac{P}{\phi^{-5/4}}\right)^{1/2} \tag{1.39}$$

$$\boxed{R_\phi \sim aP^{1/2}\phi^{-1/8}} \tag{1.40}$$

Le régime semi-dilué est intéressant en cela que bien que les chaînes y interagissent fortement, de nombreuses lois d'échelles s'y appliquent. Par ailleurs, il correspond souvent au domaine des applications.

1.5.4 Rhéologie des solutions semi-diluée

De la même façon que les fondus, les solutions semi-diluées de polymère sont viscoélastiques. Si les chaînes sont assez longues, elles peuvent s'enchevêtrer et le mécanisme de reptation présenté au paragraphe 1.2.4 peut intervenir. Contrairement au cas des fondus, la taille du tube n'est plus donnée par, $\Lambda_{\text{e}} = aN_{\text{e}}^{1/2}$ mais par ξ. De plus, le frottement à l'échelle des monomères ne se fait plus avec des monomères voisins, mais avec le solvant environnant. Un blob lorsqu'il

se déplace entraîne avec lui un certain volume de solvant. Il a été montré que les blobs sont décorrélés hydrodynamiquement, c'est-à-dire que la dissipation à l'échelle d'un blob correspond à la traînée de ce blob de diamètre ξ dans le solvant de viscosité η_s [1]. La dissipation correspond donc à la traînée d'une sphère de diamètre ξ dans un fluide de viscosité η_s, soit :

$$\zeta \sim \eta_s \xi \tag{1.41}$$

En remplaçant dans les équations 1.16 et 1.23, il vient pour le temps de reptation τ_ϕ et la viscosité η_ϕ :

$$\boxed{\tau_\phi \sim \frac{\eta_s a^3}{k_B T} P^3 \phi^{3/2}} \quad \text{et} \quad \boxed{\eta_\phi \sim \eta_s P^3 \phi^{15/4}} \tag{1.42}$$

Si une chaîne parcourt dans son tube une distance L_{tube} pendant un temps τ_ϕ, son centre de masse ne se déplace en réalité que du rayon de giration de la chaîne de blob R_ϕ. Le coefficient de diffusion du centre de masse d'une chaîne D_{self} est donc fixé par :

$$D_{\text{self}} \tau_\phi \sim R_\phi^2 \tag{1.43}$$

Soit :

$$D_{\text{self}} \sim \frac{k_B T}{a \eta_s} P^{-2} \phi^{-7/4} \tag{1.44}$$

Le premier test expérimental du mécanisme de reptation a consisté en la mesure du coefficient de diffusion D_{self} par Léger *et al.* [36, 37] de chaînes de PS en solution semi-diluée dans le benzène. La figure 1.8 représente D_{self} en fonction de la fraction volumique pour une solution de PDMS de masse molaire 96 kg·mol^{-1} en solution dans une huile silicone (47V20) constituée de chaînes courtes de PDMS de masse molaire 2 kg·mol^{-1}. Ces mesures ont été réalisées par A. Chennevière [38]. Le régime d'exposant $-7/4$ décrit par l'équation 1.44, caractéristique du régime semi-dilué, est bien visible. Le changement de régime aux faibles concentrations permet la mesure de $\phi^*(96 \text{ kg·mol}^{-1}) = 0,07$.

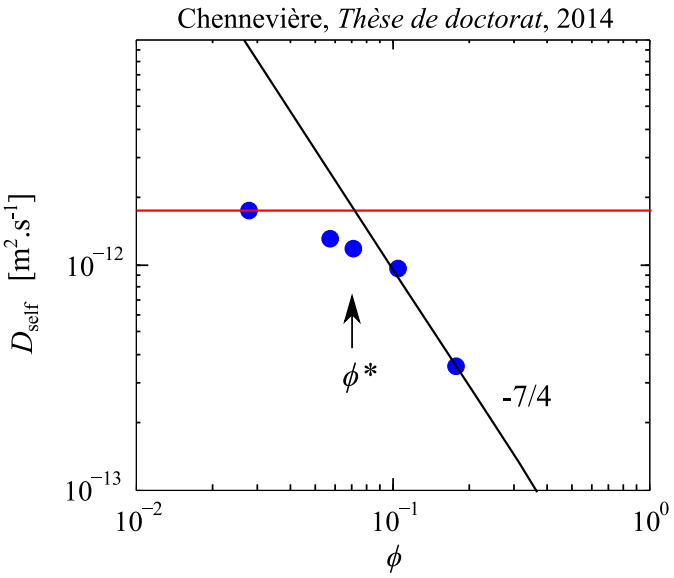


FIGURE 1.8 – Coefficient de diffusion du centre de masse D_{self} de chaînes de PDMS de masse molaire 96 kg·mol^{-1} en solution dans le PDMS (47V20 de masse molaire 2 kg·mol^{-1}) en fonction de la fraction volumique ϕ. Ces mesures ont été réalisées par A. Chennevière [38] en utilisant une technique de recouvrement de fluorescence après photolyse.

La figure 1.9 représente les propriétés rhéologiques de solutions enchevêtrées de PS dans le diethylphtalate (DEP) [39–42]. Ces solutions sont rhéofluidifiantes. À faible taux de cisaillement, la viscosité η_0 est indépendante du taux de cisaillement et correspond qualitativement à la valeur déterminée par le modèle de reptation. Pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}_c$ plus grand que $1/\tau_\phi$, les chaînes s'étirent et le nombre d'enchevêtrements par chaîne est réduit. Ceci conduit à une chute de la viscosité. Il est visible sur les figures 1.9.a et 1.9.b que le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ et la viscosité plateau η_0 varient très fortement avec la concentration selon des lois de puissance.

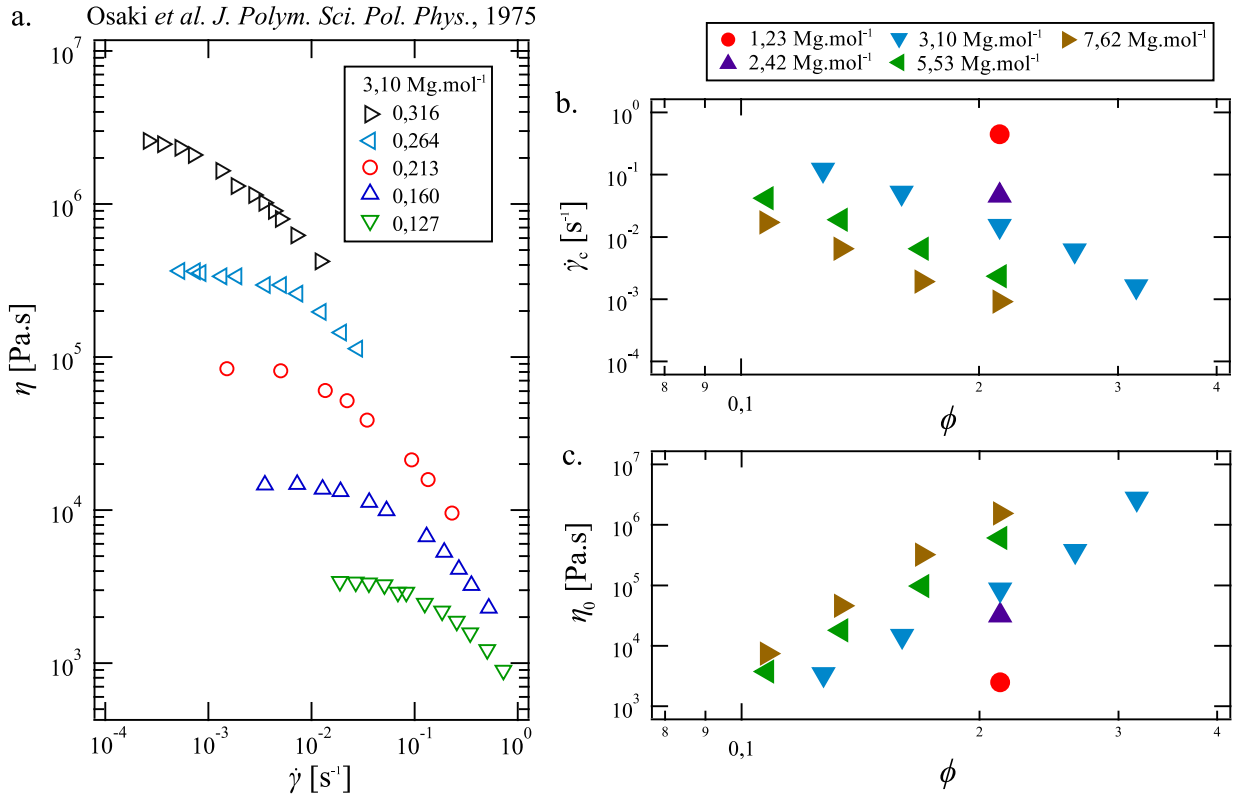


FIGURE 1.9 – Données de rhéologie de solutions de PS dans le diethylphtalate (DEP) à 30 °C reproduite de Osaki *et al.* [40]. (a) Viscosité de solutions de PS de masse molaire $3,10 \times 10^6$ g·mol^{-1} pour des fractions volumiques allant de 0,127 à 0,316 en fonction du taux de cisaillement. (b) Taux de cisaillement critique du régime rhéofluidifiant et (c) viscosité au plateau en fonction de la fraction volumique pour des solutions de PS de masses molaires allant de $1,23 \times 10^6$ g·mol^{-1} à $7,62 \times 10^6$ g·mol^{-1}.

1.6 Polymères aux interfaces

Des chaînes de polymère peuvent se trouver liées à une interface. Celles-ci peuvent d'adsorber réversiblement ou irréversiblement sur des surfaces solides avec lesquelles elles ont des interactions favorables. Des chaînes peuvent aussi être greffées de façon covalente par une de leurs extrémités. Ces chaînes de surface ont des propriétés dynamiques différentes des chaînes libres de volume. Leur présence peut permettre de moduler les propriétés d'adhérence et de frottement à une interface. Par exemple certaines cellules sont recouvertes d'une couche dense de polysaccharides greffés aux lipides et aux protéines de la membrane, appelée glycocalix. La présence de cette couche a pour effet de réduire l'adhésion entre cellules [43]. Des chaînes de polymère aux interfaces sous forme de copolymères amphiphiles peuvent être utilisées pour stabiliser une interface entre deux fluides non miscibles. Des films multicouches de polypropylène et de polyamide-6, utilisés comme emballage alimentaire dans l'industrie, sont ainsi stabilisés

par des copolymères diblocs promoteurs d'adhésion [44, 45].

1.6.1 Couches greffées de polymère

L'effet de la présence de polymères aux interfaces sur l'adhésion, le frottement ou la dynamique locale peut être étudié dans des systèmes modèles en greffant de façon contrôlée des chaînes sur une surface solide. Il existe deux approches principales pour fabriquer des couches greffées [46]. La première, appelée *grafting-from* consiste à polymériser des chaînes directement à partir d'un initiateur présent sur une surface solide. La seconde, appelée *grafting-to*, consiste à faire réagir des chaînes préalablement synthétisées et fonctionnalisées à une extrémité avec des groupements réactifs présents sur la surface. C'est cette dernière approche qui sera utilisée dans ce travail.

1.6.1.1 Densité de greffage

Considérons des chaînes d'indice de polymérisation N, greffées par une de leurs extrémités à un substrat. La distance moyenne entre points de greffage est notée D (voir figure 1.10.a). La densité de greffage ν, exprimée en chaînes·nm^{-2} est définie par :

$$\nu = \frac{1}{D^2} \tag{1.45}$$

L'épaisseur de la couche greffée sèche est notée z^*. Cette grandeur est accessible expérimentalement par mesure ellipsométrique ou par réflectivité de rayons X. La conservation du volume $z^* D^2 = N v_0$, où v_0 est le volume d'un monomère, permet de lier la densité de greffage à z^* :

$$\nu = \frac{z^*}{v_0 N} = z^* \frac{\rho \mathcal{N}_\mathrm{A}}{M_0 N} \tag{1.46}$$

Une densité de greffage adimensionnée Σ peut être définie comme :

$$\Sigma = \frac{a^2}{D^2} = a^2 \nu \tag{1.47}$$

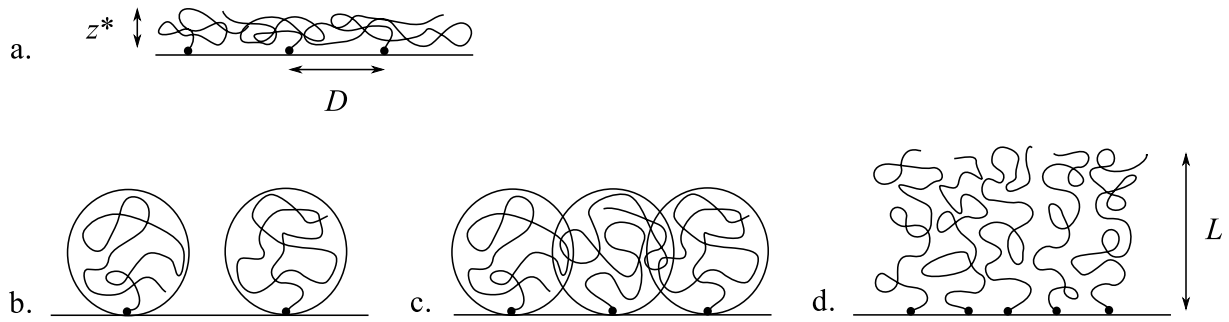


FIGURE 1.10 – (a) Schéma d'une couche greffée sèche d'épaisseur z^*. La distance moyenne entre points de greffage est notée D. (b), (c), (d) Différents régimes de greffage de chaînes greffées en contact avec un liquide. (b) Régime champignon. (c) Régime de recouvrement. (d) Régime de brosse. L'épaisseur de la couche est notée L.

1.6.1.2 Chaînes greffées en contact avec un liquide

Lorsqu'une couche greffée est mise en contact avec un liquide, les chaînes adoptent certaines conformations en fonction leur densité de greffage (voir figures 1.10.b, 1.10.c et 1.10.d). Si les

chaînes sont trop éloignées pour se recouvrir, le régime de greffage est appelé *régime champignon* [47]. Pour des densités supérieures, les chaînes peuvent se recouvrir sans pour autant interagir fortement. Leur conformation reste celle d'une chaîne non perturbée. À partir d'une certaine densité, les chaînes greffées interagissent et se repoussent. Ceci conduit à leur étirement dans la direction normale à la surface. C'est le *régime de brosse* [47]. Les limites de ces différents régimes dépendent de la nature du liquide en contact avec la couche greffée (fondu, solvant pur ou solution de polymère).

Chaînes greffées en contact avec un fondu Considérons une couche greffée en contact avec un fondu de chaînes libres de même nature chimique et d'indice de polymérisation P. Le diagramme de conformation des chaînes greffées établi par de Gennes est visible sur la figure 1.11 [48]. Dans le cas où les chaînes libres sont plus longues que les chaînes greffées ($P > N$), trois régimes sont possibles correspondant aux régimes présentés au paragraphe précédent. Dans les régimes ① et ④, les chaînes adoptent des conformations de chaînes idéales qui conduisent à une extension spatiale $L \sim aN^{1/2}$. Le recouvrement des chaînes commence lorsque $D \sim L$ soit $\Sigma \sim N^{-1}$. Ce recouvrement conduit à l'étirement des chaînes et au régime de brosse ⑤ à partir de :

$$\Sigma_{\mathrm{Et}} = N^{-1/2} \tag{1.48}$$

Lorsque les chaînes libres sont plus courtes que les chaînes greffées, celles-ci peuvent éventuellement gonfler les couches greffées à la manière d'un solvant (domaines ② et ③). En particulier, une couche greffée dans le régime ④ peut passer dans un régime de brosse ③ par l'étirement des chaînes du à la pénétration des chaînes libres courtes.

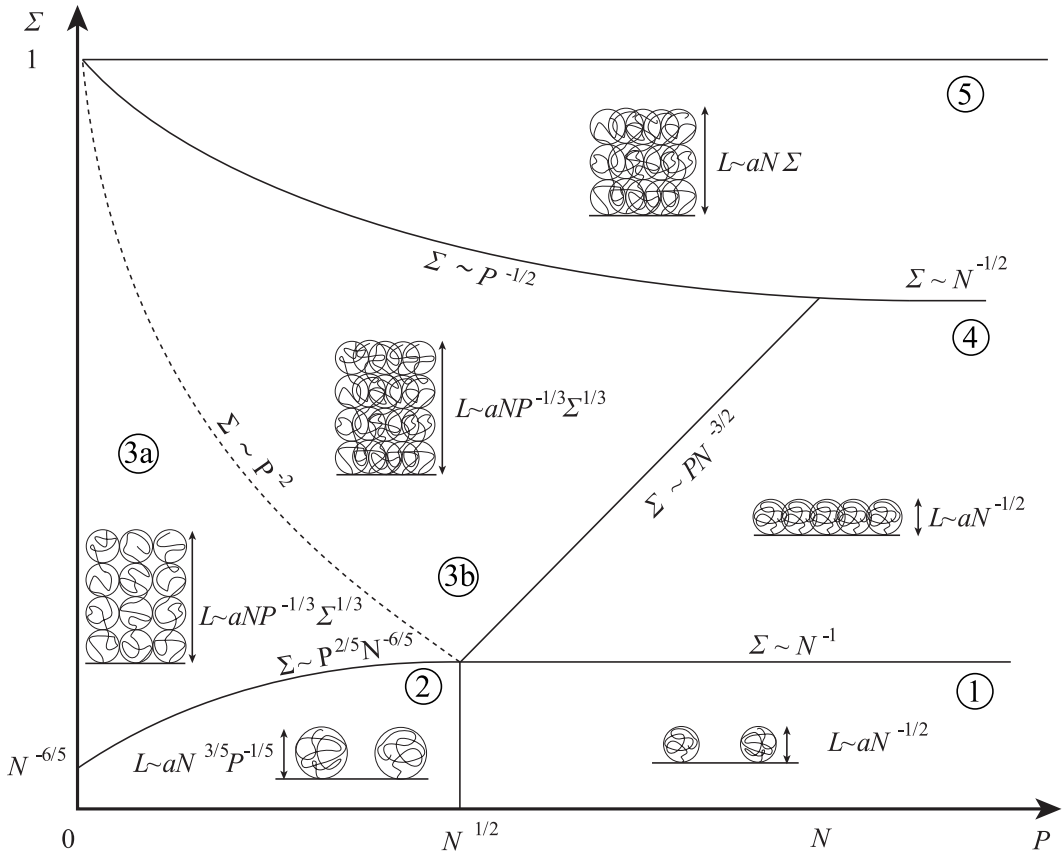


FIGURE 1.11 – Diagramme de conformation de chaînes greffées d'indice de polymérisation N avec une densité Σ en contact avec un fondu composé de chaînes d'indice de polymérisation P [48].

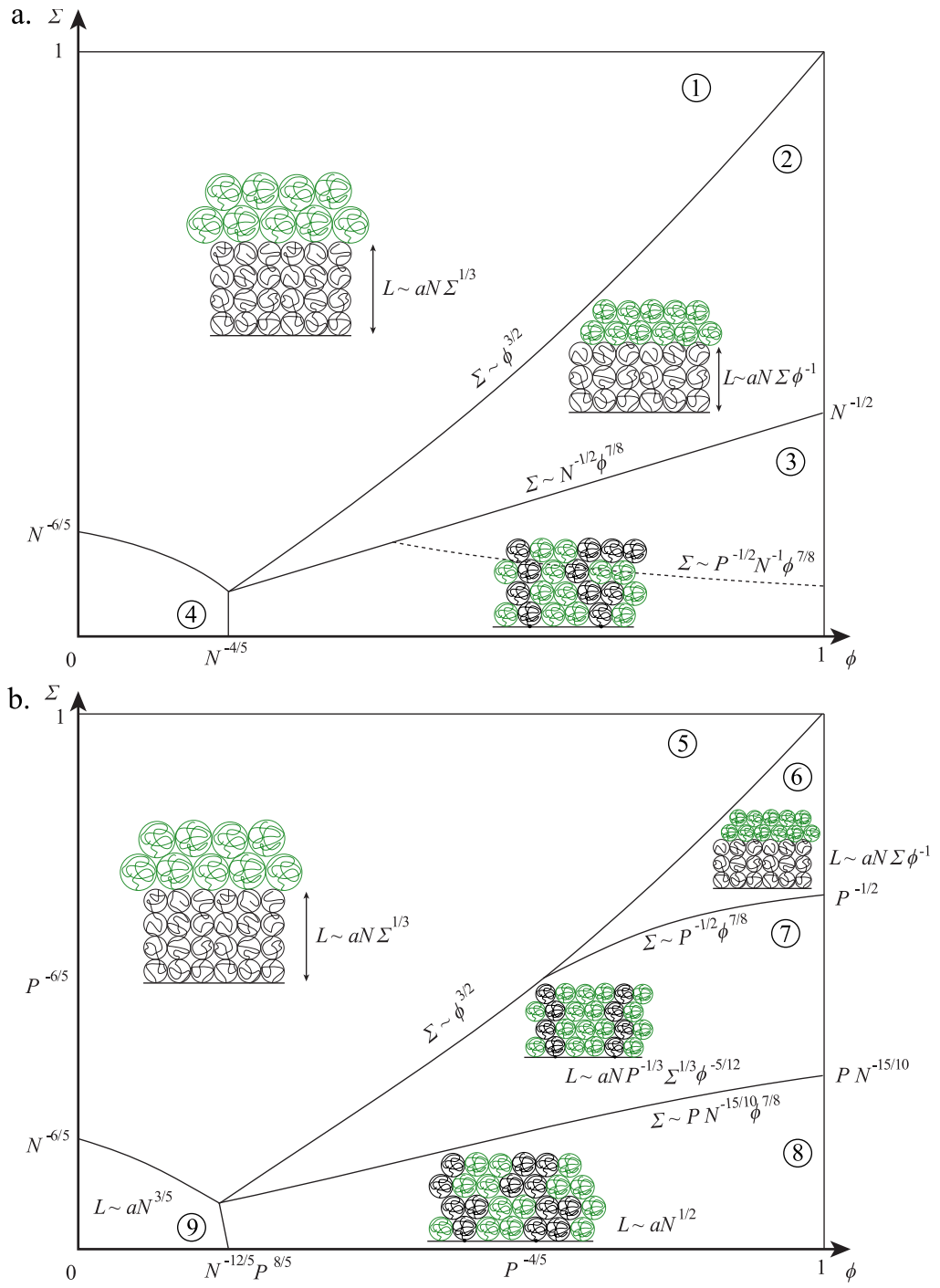


FIGURE 1.12 – Diagrammes de conformation de chaînes d'indice de polymérisation N greffées avec une densité Σ en contact avec une solution composée de chaînes d'indice de polymérisation P (en vert) avec une concentration volumique ϕ [48]. (a) Cas $P > N$. (b) Cas $N^{1/2} < P < N$. Les chaînes greffées sont fortement étirées dans les régimes ① et ⑤, faiblement étirées dans les régimes ②, ⑥ et ⑦ et pas étirées dans les régimes ④, ③, ⑧ et ⑨. Les couches greffées sont interpénétrées avec la solution dans les régimes ③, ④, ⑦, ⑧ et ⑨.

Chaînes greffées en contact avec une solution de polymère Si la couche greffée précédente est mise en contact avec une solution de chaînes libres de concentration ϕ, le solvant gonfle les chaînes greffées, mais celles-ci ne s'interpénètrent pas forcément avec les chaînes libres. Le diagramme de conformation des chaînes greffées est visible sur la figure 1.12 [48]. Celui-ci diffère selon le rapport des indices de polymérisation des chaînes libres et greffées. Si la densité

de greffage est importante, la concentration dans la brosse est supérieure à la concentration de la solution et la taille des blobs y est plus petite (régimes ① et ⑤). La pression osmotique est plus importante dans la brosse qui n'est pas influencée par la concentration de la solution. Pour des densités de greffage plus faibles que $\phi^{3/2}$, la pression osmotique dans la brosse devient inférieure à celle de la solution. La brosse est donc comprimée sans pour autant qu'il y ait forcement interpénétration (régimes ② et ⑥). Pour des densités de greffage suffisamment faibles, la compression est suffisamment importante pour écranter les interactions entre chaînes greffées. Ceci conduit à l'interpénétration entre les chaînes libres et greffées (régimes ③, ⑦ et ⑧). Les régimes ④ et ⑨ correspondent à des régimes champignons.

1.6.1.3 Profils de concentration des couches greffées

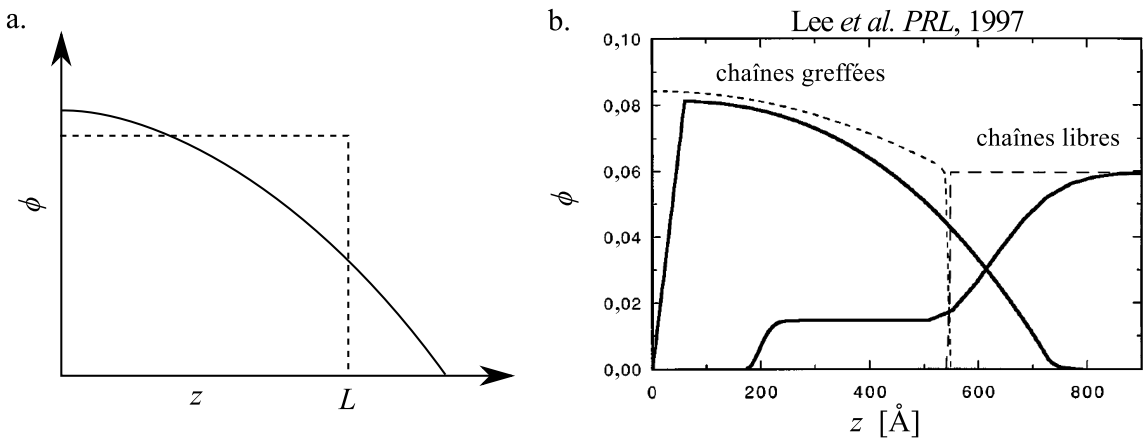


FIGURE 1.13 – (a) Profil de concentration d'une brosse de polymère. En tirets, le modèle d'Alexander. En trait plein, le profil parabolique issu de l'approche en champ moyen de Migler. (b) Profils de concentration mesurés par réflectivité de neutrons de chaînes greffées et de chaînes libres pour des chaînes de PS de 170 kg·mol−1 greffées avec une densité $\Sigma \approx 0,04$ en contact avec une solution à 6 % en volume de PS de 400 kg·mol−1. Ceci correspond au régime ② de la figure 1.12. Les profils en pointillés sont calculés par SCFT. Ces données sont reproduites de Lee *et al.* [49].

L'approche en loi d'échelle de la description des couches greffées a été introduite en 1977 par Alexander [50]. Ce modèle fait l'hypothèse que la conformation de toutes les chaînes est identique, en particulier que toutes les extrémités de chaînes se trouvent à la même distance L de la paroi. Le profil de concentration de la couche $\phi(z)$, défini comme la concentration volumique en monomères appartenant à des chaînes greffées en fonction de la distance à la paroi z, est homogène sur toute son extension spatiale (voir figure 1.13.a). Cette approche permet d'estimer les dépendances en paramètres moléculaires de l'extension des brosses dans les différents régimes (voir figures 1.11 et 1.12). Cependant, l'hypothèse selon laquelle les extrémités des chaînes se situent toutes à la même distance L de la surface n'est pas réaliste. Une description plus réaliste développée par Milner *et al.* [51], reposant sur une approche de champ moyen, la théorie en champ autocohérent (SCFT), permet de calculer des profils en relâchant cette contrainte. Le principe de cette méthode [1] est de considérer que le potentiel d'interactions $U(\vec{r})$ ressenti par une chaîne de polymère est proportionnel à la concentration locale en monomère $U(\vec{r}) \propto \phi(\vec{r})$. La répartition dans l'espace des monomères dépend elle-même de ces interactions. Il est ainsi possible d'écrire une équation auto cohérente du type [2] :

$$-\frac{\partial G}{\partial N} = \frac{-a^2}{6}\nabla^2 G + \frac{U(\vec{r})}{T}G \tag{1.49}$$

2. Cette équation a la même forme que l'équation de Schrödinger et les méthodes autocohérentes de type Hartree peuvent être appliquées pour la résoudre.

Où $G(N, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est la probabilité qu'une chaîne de longueur N ait pour extrémités les positions $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$. Cette grandeur est reliée à la répartition des monomères dans l'espace par :

$$\phi(\vec{r}) \propto \frac{\sum_{\vec{r}_1}\sum_{\vec{r}_2}\sum_{n=0}^{N} G(n, \vec{r}_1, \vec{r})G(N-n, \vec{r}, \vec{r}_2)}{\sum_{\vec{r}_1}\sum_{\vec{r}_2} G(n, \vec{r}_1, \vec{r}_2)} \tag{1.50}$$

Dans certaines configurations, la SCFT permet de calculer une expression analytique du profil de concentration [51, 52]. Pour des chaînes longues et fortement étirées, le profil s'approche d'une forme parabolique (voir figure 1.13.a). Les calculs de SCFT peuvent aussi être réalisés numériquement dans des situations plus complexes [53]. La figure 1.13.b représente à la fois les profils de concentration de chaînes greffées et de chaînes libres mesurés par réflectivité de neutrons et calculés par Lee *et al.* [49]. Si cette approche donne en général de bons résultats [38], il apparaît dans ce cas précis que l'interpénétration est plus importante que ce qui est prédit par un calcul de SCFT, ce qui résulte sans doute de la polymolécularité des chaînes greffées. L'ensemble des résultats de Lee *et al.* [49, 54] seront discutés en détail au paragraphe 5.3.5.

1.6.2 Couches adsorbées de polymère

Si les interactions entre un polymère et une surface sont attractives, celui-ci peut s'y adsorber sous l'effet d'interactions de type Van der Waals ou autres (pont hydrogène, etc.) [55]. Contrairement aux chaînes greffées, ces chaînes ne se lient pas uniquement à leurs extrémités et peuvent créer plusieurs liaisons avec la surface. Pour conserver l'entropie, les chaînes peuvent alors former des boucles, des queues ou des trains de monomères consécutifs adsorbés [56]. Leur conformation dépend de la façon dont la couche s'est construite, en particulier si elle s'est formée à partir d'un fondu ou d'une solution. Guiselin a étudié théoriquement la conformation d'une couche adsorbée de polymère formée à partir d'une solution puis gonflée par un bon solvant pur [57]. La présence de boucles augmente de façon importante la concentration près de la surface. Par conséquent la taille des blobs n'est pas constante sur l'épaisseur de la couche contrairement au cas des couches greffées (voir figure 1.14.a). Ces couches sont appelées *pseudo-brosse*. L'allure du profil de concentration d'une pseudo-brosse de Guiselin est représentée sur la figure 1.14.b. Ce modèle est compatible avec les études expérimentales menées par réflectivité de neutrons par Auvray *et al.* [58, 59] et Marzolin *et al.* [60, 61] .

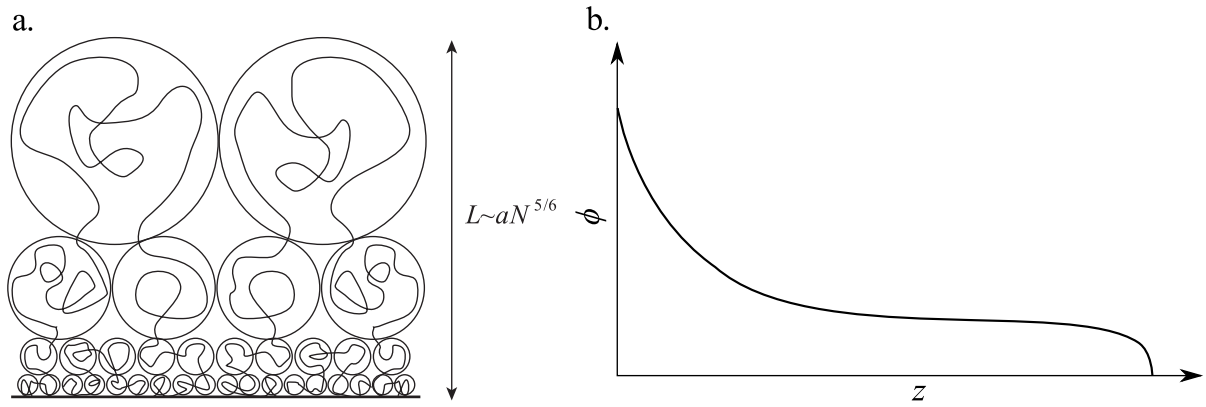


FIGURE 1.14 – (a) Pseudo-brosse de Guiselin gonflée par un bon solvant formée par des chaînes adsorbées sur une surface solide à partir d'un fondu. (b) Profil typique de concentration de la pseudo-brosse en bon solvant.

1.7 Conclusion sur la physique des polymères

Les polymères sont des matériaux particulièrement intéressants au niveau de la physique qu'ils font apparaître. En particulier, leur structure fractale donne lieu à des comportements en lois d'échelles. Cela permet de lier de façon étonnamment simple et élégante les propriétés macroscopiques de ces matériaux et leur structure microscopique. Ainsi le comportement de liquides de polymères flexibles et non chargés aussi différents que le PDMS, le PE ou le PS est sensiblement identique, peu importe leur structure chimique[3]. De plus, puisque les propriétés rhéologiques de ces liquides sont contrôlées par la longueur de chaînes, leur viscosité peut être variée sur plusieurs ordres de grandeur. Ceci sera mis à profit dans la suite de ce travail pour étudier le comportement des liquides dans des situations expérimentalement non accessibles pour les liquides constitués de petites molécules.

3. Bien sûr, les valeurs des paramètres physiques comme T_g peuvent être très différentes.

Chapitre 2

Frottement des polymères

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux polymères à l'état liquide ou sous forme d'élastomères réticulés. Les matériaux polymères peuvent se trouver à l'état liquide lorsqu'ils se trouvent au-dessus de leur température de transition vitreuse ou en solution. Lorsqu'ils forment des élastomères, ils se comportent macroscopiquement comme des solides. Le frottement de ces matériaux sur des surfaces solides peut, par conséquent, être caractérisé sous forme liquide ou sous forme solide. Si le frottement des solides est une notion souvent rencontrée en mécanique, le frottement des liquides n'est souvent pas directement évoqué dans les manuels d'hydrodynamique. En effet, les contraintes de frottement d'un liquide sur une surface sont, en général, beaucoup plus importantes que les contraintes mises en jeu dans son écoulement. Le liquide, cisaillé dans une couche limite, reste donc immobile près de la paroi. Le cas des fluides complexes, dont font partie les liquides de polymère, est différent, car les contraintes de cisaillement peuvent atteindre ou dépasser la limite à partir de laquelle le liquide se met en mouvement près de l'interface et y dissipe de l'énergie par frottement.

Dans ce chapitre, nous présentons un état de l'art de la littérature sur le glissement et le frottement des liquides de polymère et sur le frottement des élastomères réticulés. Nous nous concentrons particulièrement sur des systèmes modèles dont la physico-chimie est bien contrôlée afin d'identifier les origines moléculaires du frottement.

2.1 Généralités sur le glissement des liquides

2.1.1 Hypothèse de Navier

Pour résoudre analytiquement ou numériquement un problème de mécanique des fluides, il est nécessaire de connaître le comportement du fluide près des parois. La condition généralement utilisée est l'hypothèse de non-glissement. Celle-ci suppose que la vitesse tangentielle relative du fluide au niveau d'une paroi est nulle. Si cette hypothèse est bien vérifiée dans la plupart des situations courantes, elle n'est, d'un point de vue microscopique, pas évidente au premier abord. Ainsi Henri Navier, en introduisant en 1823 la notion de viscosité dans son *Mémoire sur les lois du mouvement des fluides* [6] comme « l'action proportionnelle à la vitesse qui s'établit entre deux molécules du fluide », s'est également intéressé aux « actions exercées entre les molécules du fluide et celles des parois solides ». De la même façon qu'il a fait l'hypothèse d'une réponse linéaire pour la viscosité, il a supposé « une action proportionnelle à la vitesse entre la paroi et le fluide », c'est-à-dire [1] :

$$\sigma_{\text{fluide}\to\text{surface}} = kV, \tag{2.1}$$

où $\sigma_{\text{fluide}\to\text{surface}}$ est la contrainte tangentielle exercée par le fluide sur la surface, V est la vitesse relative du fluide près de la paroi, appelée vitesse de glissement et k est un coefficient de

1. Navier note E la grandeur que nous notons ici k.

frottement qui caractérise l'interaction fluide/paroi. Navier, en s'appuyant sur des expériences de Girard, probablement erronées [62], détermine une valeur de k pour l'eau sur le cuivre : $k = 2,5$ kg·m^{-1}·s^{-1}. Il se convainc ainsi que le glissement a un effet sensible, voire prépondérant [2], dans nombre d'écoulements. Dans les décennies qui ont suivi, la question du glissement a été l'objet de discussions par Poisson, Stokes, Hagen, Poiseuille avant que l'idée que la vitesse des liquides est nulle à la paroi finisse par être acceptée au vu des résultats expérimentaux de l'époque [62].

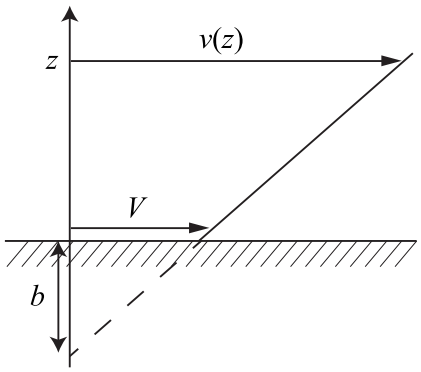


FIGURE 2.1 – Profil de vitesse $v(z)$ d'un écoulement près d'une paroi en présence de glissement à la vitesse V. La longueur de glissement est notée b.

La grandeur qui est souvent utilisée pour caractériser le glissement est la *longueur de Navier* ou *longueur de glissement*, notée b, définie comme la distance derrière la paroi jusqu'à laquelle le profil de vitesse devrait être extrapolé pour que celui-ci s'annule (voir figure 2.1). Cette longueur est reliée à V par :

$$b = V \Big/ \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z}\Big|_{z=0} \tag{2.2}$$

D'autre part, l'hypothèse d'une réponse linéaire dans le fluide donne :

$$\sigma(z) = \eta \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z}\Big|_{z} \tag{2.3}$$

La contrainte tangentielle dans le fluide étant continue, il vient :

$$b = \frac{\eta}{k} \tag{2.4}$$

La longueur de glissement est donc proportionnelle à la viscosité du fluide et inversement proportionnelle au coefficient de frottement, qui lui même dépend des natures chimiques du liquide et de la surface. Il faut noter que la longueur de Navier est une grandeur qui combine une propriété de volume, la viscosité, et une propriété interfaciale, le coefficient de frottement.

2.1.2 Glissement des liquides simples

La question de la condition aux limites pour les fluides simples (*i.e.* constitués de petites molécules) a refait surface vers la fin du XXe siècle lorsque les progrès des techniques expérimentales [63–68] et numériques [69–73] ont permis de venir sonder cet effet à des échelles nanométriques. À ces échelles, la condition de non-glissement n'est pas strictement vraie. Les longueurs de glissement peuvent parfois atteindre quelques dizaines, voir centaines, de nanomètres [64,66,74]. Le glissement dépend fortement d'un grand nombre de paramètres tels que la rugosité de la surface, les propriétés de mouillage du fluide ou les natures chimiques du liquide et de la surface. La figure 2.2 représente les longueurs de glissement de plusieurs liquides simples

2. Il fait apparaître un nombre adimensionné dans ses équations : kR/η, où R est une taille caractéristique.

en fonction de l'angle de contact entre le liquide et la surface. Le glissement est d'autant plus important que l'affinité avec la surface est faible. Dans les gammes de taux de cisaillement accessibles aux expériences, les longueurs de glissement semblent majoritairement indépendantes du taux de cisaillement [75] bien qu'une dépendance soit prédite théoriquement par Priezjev *et al.* [72]. Les résultats expérimentaux et les simulations numériques décrivent la même tendance, mais avec un écart d'un ordre de grandeur sur les valeurs numériques. L'origine de cet écart n'est pas comprise à ce jour [75].

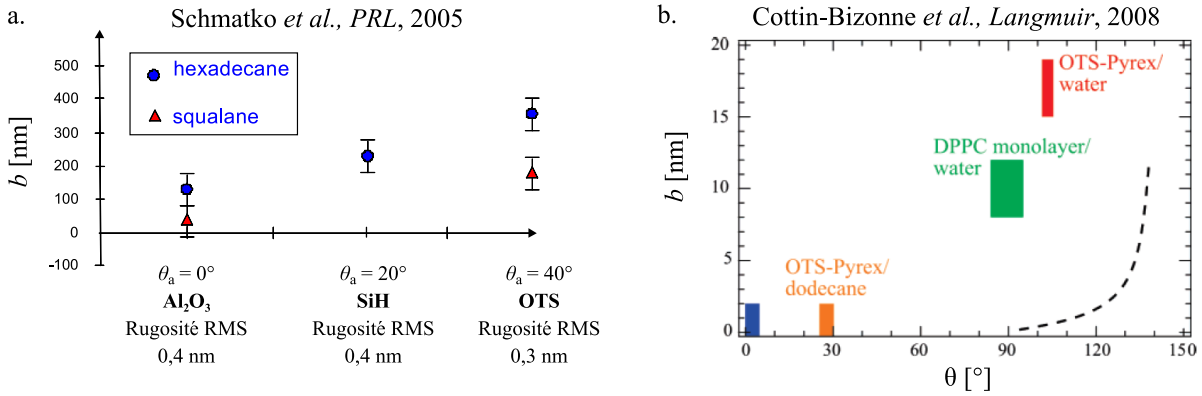


FIGURE 2.2 – Longueur de glissement en fonction des angles de contact de (a) l'hexadécane du squalane et (b) de l'eau sur différentes surfaces . La courbe noire en pointillé correspond à des simulations numériques de dynamique moléculaire. Ces figures sont reproduites de Schmatko *et al.* [66] et Cottin-Bizonne *et al.* [76].

2.2 Glissement des fondus de polymère

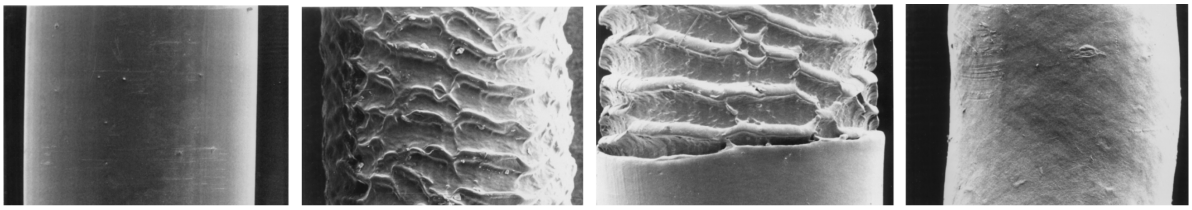
Contrairement au cas des liquides simples pour lesquels le glissement ne devient sensible que dans le cas d'écoulements nanométriques, les longueurs de glissement des fondus de polymère peuvent atteindre des échelles millimétriques. Le glissement a alors un effet non négligeable sur les propriétés des écoulements.

2.2.1 Instabilité d'extrusion et premiers indices expérimentaux

Certains processus industriels qui mettent en jeux des écoulements de fondus de polymère à l'échelle de quelques millimètres doivent prendre en compte l'effet du glissement [77–81]. C'est le cas de l'extrusion dans lequel un écoulement est forcé au travers d'une buse de faible diamètre [3]. Cette technique est utilisée dans des procédés industriels de mise en forme des matériaux polymères. Elle repose sur l'utilisation d'une vis sans fin tournant dans un fourreau chauffé, qui provoque la fusion, convoie et met en pression le polymère avant que celui-ci soit injecté [4] à travers une buse dans une filière ou un moule. Dès 1945, il a été remarqué que le débit d'extrusion est limité par un phénomène d'instabilité qui se développe en sortie de la buse et conduit à des états de surfaces non satisfaisants. La figure 2.3 représente les états de surface d'un extrudat de polyéthylène pour différents débits. Après un régime stable (1) dans lequel les surfaces sont lisses, il apparaît avec l'augmentation de la pression de sortie un régime dit « peau de requin » (2) dans lequel les surfaces sont rugueuses. Vient ensuite un régime à contrainte de cisaillement constante (3) alternant les zones lisses et rugueuses. Enfin, avant que l'extrudat ne se fracture complètement, les surfaces deviennent relativement lisses et présentent de faibles oscillations (4). Les premiers indices expérimentaux que ces instabilités sont corrélées au glissement du fondu

3. Pour l'impression 3D, le diamètre est typiquement de 0,3 mm.
4. Avec un taux de cisaillement qui peut atteindre 100 s^{-1}.

de polymère sur les bords de la buse datent de 1961. Le régime 3 correspondrait alors à un régime de stick-slip tandis que dans le régime 4, le fondu glisse sur les parois de la buse de façon globalement uniforme [82].



1 - lisse 2 - peau de requin 3 - stick-slip 4 - oscillant

FIGURE 2.3 – Photographie d'extrudats de polyéthylène basse densité en sortie de buse dans des régimes de taux de cisaillement croissants. Cette figure est reproduite de Denn [81].

2.2.2 Modèle de de Gennes du glissement idéal

En 1979, P.-G. de Gennes s'est intéressé du point de vue théorique au glissement d'un fondu de polymère sur une surface idéale, c'est-à-dire non adsorbante [83]. Il a fait l'hypothèse que sur ce type de surface, le coefficient de frottement $k_{\text{idéal}}$ d'un fondu de polymère ne dépend pas du caractère polymérique du liquide. Ce coefficient est le même pour un fluide simple constitué de monomères ou pour un fluide constitué des mêmes monomères, attachés entre eux pour former des chaînes enchevêtrées (voir figure 2.4). En utilisant l'équation 2.4 et en notant, η_1, η_P, b_1 et b_P respectivement les viscosités et les longueurs de glissement du fluide de monomères et du fondu constitué de chaînes comportant chacune P monomères, il vient :

$$b_P = b_1 \frac{\eta_P}{\eta_1} \tag{2.5}$$

Pour un fondu enchevêtré, le modèle de reptation (voir paragraphe 1.2.4) donne alors :

$$b_P = b_1 \frac{P^3}{N_e^2} \tag{2.6}$$

Afin de quantifier les longueurs de glissement de fondus de polymère, de Gennes a proposé d'estimer grossièrement la longueur du glissement du fluide de monomères comme étant de l'ordre de grandeur de la taille des molécules, soit $b_1 \approx a \approx 0,3$ nm [5]. Pour des chaînes comportant 2000 unités, ceci conduit à une longueur de glissement de plusieurs dizaines de micromètres, c'est-à-dire plusieurs ordre de grandeur au-dessus de ce qui peut être observé dans le cas des fluides simples. Comme ces longueurs sont proches des diamètres des buses d'extrusion, ce phénomène peut expliquer la présence du régime de grand glissement observable dans les instabilités d'extrusion.

2.2.3 Méthodes de mesure du glissement pour les fluides de polymère

Les premières mesures de glissement de fluides de polymère ont été réalisées de façon indirecte. En effet, si le glissement n'est pas pris en compte lors des expériences de rhéologie, les propriétés de ces liquides peuvent sembler dépendre de la géométrie de l'écoulement, par exemple l'épaisseur de la cellule du rhéomètre utilisé. Par conséquent, des mesures dans des géométries plan/plan ou dans des capillaires de diamètres variables permettent de déduire les propriétés de glissement [84–87]. D'autres méthodes plus directes ont, par la suite, vu le jour. En voici une liste non exhaustive :

5. Notons qu'à cette époque, il n'existait pas de résultats expérimentaux ou numériques fiables sur le glissement des liquides simples.

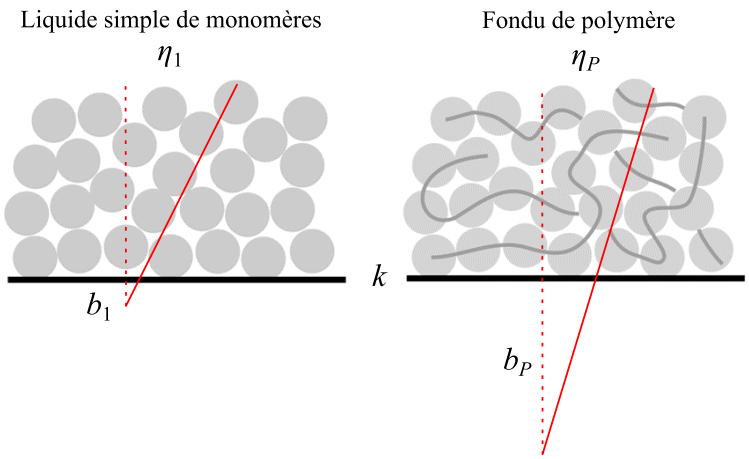


FIGURE 2.4 – Schéma du modèle de de Gennes. Un liquide simple de viscosité η_1 et un fondu de polymère de viscosité η_P s'écoulent sur une même surface. De Gennes a postulé que les coefficients de frottement k de ces deux liquides sont identiques.

— **Photolyse en onde évanescente.** La méthode développée dans l'équipe de L. Léger au début des années 90 [5, 88–90] repose sur l'impression, par photolyse, de franges d'interférences à l'interface entre une surface solide et un fluide fluorescent. Le motif est imprimé dans une zone du liquide de quelques centaines de nanomètres près d'une paroi grâce à l'utilisation d'ondes évanescentes. La mesure, lors de l'écoulement du fluide, du déplacement de ce motif permet la mesure précise des vitesses de glissement. Cette méthode est particulièrement adaptée à la mesure de longueur de glissement inférieures à 10 µm.

— **Photolyse en volume.** Une autre méthode, proche et complémentaire de la précédente a été développée par la suite dans le groupe de L. Léger [89–91]. Cette dernière est plus adaptée pour la mesure de longueur de glissement supérieure au micromètre. Elle repose sur l'impression, par photolyse, d'une ligne dans toute l'épaisseur du fluide. L'étude de l'évolution du profil d'intensité de fluorescence lorsque le fluide est cisaillé permet de mesurer les longueurs de glissement aux parois. Le principe de cette méthode est détaillé au paragraphe 4.1.3. Elle a par la suite été adaptée par l'équipe de Bodiguel [31, 32, 92] pour des écoulements de Poiseuille dans des canaux micro ou nanofluidiques.

— **Suivi de particules.** Des méthodes de suivi de particules micrométriques immergées dans un fluide ont été utilisées pour mesurer le glissement [93–95].

— **Dynamique de démouillage.** L'influence du glissement sur la dynamique de démouillage de films de polymère fondu a été remarquée dès 1994 par Redon *et al.* [96]. Ce phénomène a donné lieu, dans l'équipe de K. Jacobs, à des mesures quantitatives à partir des années 2010 pour le PS [97–101]. Le taux de cisaillement peut être modifié en effectuant des mesures à différentes températures. La gamme sondée va de 10^{-4} à 10^{-1} s^{-1} ce qui, pour les fondus étudiés, permet de rester dans le régime newtonien [99].

— **Dynamique d'évolution de microstructures.** Une méthode s'appliquant aux polymères vitreux à température ambiante a été développée par les groupes de K. Dalnoki-Veress et de K. Jacobs dans les années 2010 [99, 100, 102–104]. Le principe est de créer des structures vitreuses hors équilibre tel que des gouttes, des bords de film, des perles sur des surfaces puis de laisser ces structures s'équilibrer à une température à laquelle le polymère est à l'état fondu. L'étude par microscopie à force atomique de la forme des microstructures à différentes étapes de l'équilibration permet de mesurer quantitativement le glissement. Les taux de cisaillement mis en jeu sont du même ordre, ou plus faibles, que pour la méthode précédente.

2.2.4 Transition de glissement

Le glissement des fondus de polymère est un phénomène complexe et n'est en général pas bien décrit par l'hypothèse de réponse linéaire de Navier. L'existence des instabilités d'extrusion est une preuve que des phénomènes non linéaires peuvent apparaître. Migler *et al.* [5] ont montré en 1993 l'existence d'une transition de glissement due à la présence de chaînes irréversiblement accrochées aux parois. La figure 2.5 représente la vitesse de glissement en fonction du taux de cisaillement pour un fondu de PDMS en présence de chaînes adsorbées sur les surfaces. Aux faibles taux de cisaillement, la présence de ces chaînes limite fortement le glissement. Lorsque la contrainte exercée par le liquide sur la paroi augmente, il apparaît une transition non linéaire et le glissement augmente. Finalement le système entre dans un régime de glissement idéal dans lequel l'hypothèse de Navier et le modèle de de Gennes s'appliquent.

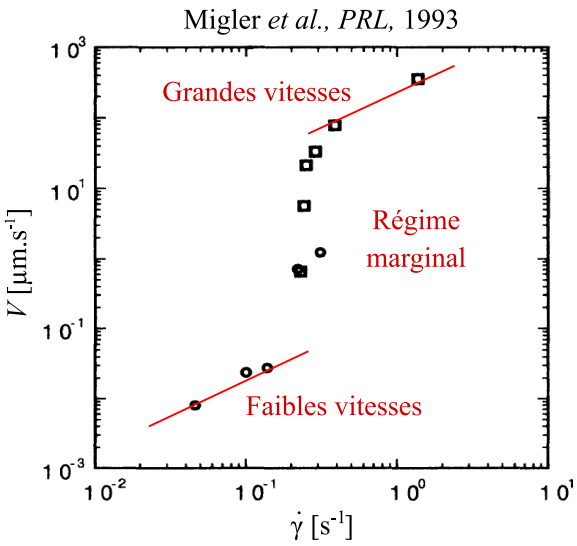


FIGURE 2.5 – Vitesse de glissement en fonction du taux de cisaillement pour un fondu de PDMS de masse molaire 960 kg·mol^{-1} glissant sur une surface recouverte d'une monocouche d'OTS. L'absorption de chaînes libres sur cette surface conduit à une transition de glissement. Cette figure est reproduite de Migler *et al.* [5].

2.2.4.1 Modèle de de Gennes et Brochard de la transition de glissement

Immédiatement après la mise en évidence expérimentale de cette transition, un modèle a été proposé par de P.-G. de Gennes et F. Brochard [8] puis affiné avec A. Adjari et C. Gay [19,105–107]. Ce modèle est illustré par la figure 2.6. Un fondu de chaînes comportant P monomères s'écoule sur une surface sur laquelle sont greffées avec une densité Σ des chaînes comportant N monomères.

Régime de faibles vitesses de glissement. Si le taux de cisaillement dans le fluide est assez faible, les chaînes libres et les chaînes greffées sont enchevêtrées, l'écoulement exerce alors une force, notée $\mathcal{F}_\mathrm{v}$ sur chaque chaîne greffée. Pour une densité de greffage faible, il est possible, a priori, de considérer les chaînes comme indépendantes. Une chaîne greffée est enchevêtrée avec X chaînes libres qui exercent chacune une force f. La force totale est donc :

$$\mathcal{F}_\mathrm{v} = fX \tag{2.7}$$

C. Gay a postulé que X est donné par le nombre d'enchevêtrements disponibles sur la chaîne greffée, soit N/N_e. C'est le modèle de captage des *enchevêtrements binaires* [19]. Cela est valable sous deux conditions :

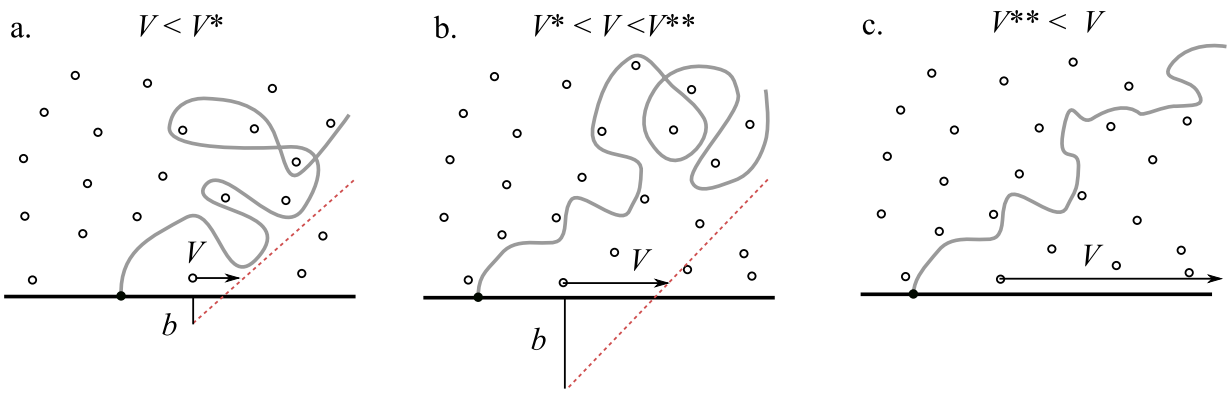


FIGURE 2.6 – Déformation d'une chaîne greffée en contact avec un fondu sous l'effet du cisaillement. Trois régimes sont visibles en fonction de la vitesse de glissement V : (a) À faible vitesse ($V < V^*$), la chaîne greffée est complètement enchevêtrée avec le fondu. (b) Pour $V^* < V < V^{**}$, la chaîne prend la forme d'une tige étirée et une fleur enchevêtrée dont la taille dépend de V. C'est le régime marginal. (c) Aux grandes vitesses de glissement ($V > V^{**}$), la chaîne est complètement désenchevêtrée du fondu et le frottement est faible.

— la densité de greffage est assez faible pour que chaque chaîne greffée puisse être considérée comme indépendante.

— le nombre d'enchevêtrements disponible est inférieur au nombre de chaînes libres présentes. C'est-à-dire que les chaînes greffées ont un indice de polymérisation inférieur à N_e^2.

La force f exercée par une chaîne libre sur une chaîne greffée provient du frottement lors du coulissement d'une chaîne sur l'autre. Comme la chaîne libre comporte P/N_e enchevêtrements, elle se déplace dans son tube à la vitesse $V_{tube} = (P/N_e)V$ (voir paragraphe 1.2.4). La puissance dissipée par frottement sur les autres chaînes est donc :

$$\mathcal{P}_{\text{frottement}} = \zeta_R V_{tube}^2 = a\eta_1 P V_{tube}^2 = a\eta_P V^2 \tag{2.8}$$

La force f correspond aussi à celle exercée par l'écoulement sur une chaîne libre. La puissance apportée par l'écoulement est $P_{\text{écoulement}} = fV$. D'où $f = a\eta_P V$. Ainsi :

$$\mathcal{F}_v = a\eta_P \frac{N}{N_e} V \tag{2.9}$$

La longueur de glissement, b_0, est donc :

$$b_0 = \frac{\eta_P V}{\sigma_{\text{fluide}\to\text{surface}}} = \frac{\eta_P V}{\nu \mathcal{F}_v} \tag{2.10}$$

$$b_0 = \frac{N_e}{a\nu N} \tag{2.11}$$

qui est de l'ordre de la dizaine ou la centaine de nanomètres. La force $\mathcal{F}_v$ appliquée par l'écoulement sur une chaîne greffée commence à la déformer lorsqu'elle domine par rapport à l'effet de l'agitation thermique $k_B T/(aN^{1/2})$ (voir figure 2.6.a). Comme cette force n'est pas répartie sur la chaîne de manière uniforme, celle-ci prend la forme d'un chapelet de blobs en forme de « trompette » plus fin près du point d'ancrage [105] là où la force cumulée est la plus importante. Cette déformation n'a, au départ, pas d'effet sur la longueur de glissement.

Régime marginal. Lorsque la vitesse de glissement dépasse une valeur V^*, la force $\mathcal{F}_v$ devient suffisante pour que la taille des blobs les plus proches du point d'ancrage se réduise à $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$. La chaîne prend alors la forme d'une « tige » de blobs de taille Λ_e qui ne subit qu'une faible force directe de la part du fondu et d'une « fleur » à son extrémité, enchevêtrée

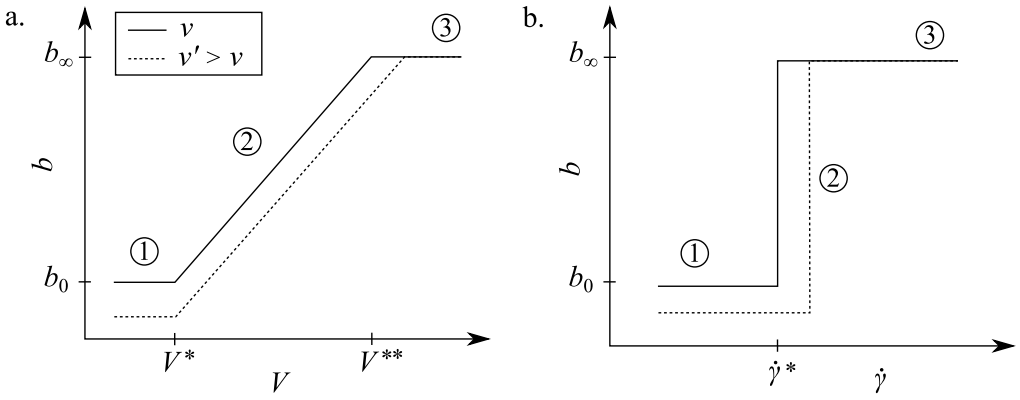


FIGURE 2.7 – Prédictions du modèle de de Gennes-Brochard de la transition de glissement pour la longueur de glissement en fonction de la vitesse de glissement (a) et du taux de cisaillement (b). Les régimes de faibles vitesses de glissement ①, marginal ② et de grandes vitesses de glissement ③ sont visibles. La courbe en trait plein correspond à une densité de greffage ν tandis que la courbe en pointillé correspond à une densité de greffage $\nu' > \nu$.

avec le fondu (voir figure 2.6.b), qui concentre la force $\mathcal{F}_\mathrm{v}$ égale à [105] :

$$\mathcal{F}_\mathrm{v} = \frac{k_\mathrm{B}T}{\Lambda_\mathrm{e}} \tag{2.12}$$

La vitesse critique d'entrée dans ce régime est, d'après l'équation 2.9 :

$$V^* = \frac{k_\mathrm{B}T}{a^2\eta_P} N_\mathrm{e}^{1/2} N^{-1} \tag{2.13}$$

Dans ce régime, dit *marginal*, la chaîne greffée n'est plus que marginalement enchevêtrée avec le fondu et la force totale qui s'applique reste constante. Par conséquent, le taux de cisaillement est constant dans ce régime, égal à $\dot\gamma^*$:

$$\dot\gamma^* = \frac{\sigma_{\text{fluide}\to\text{surface}}}{\eta_P} = \frac{\nu\mathcal{F}_\mathrm{v}}{\eta_P} \tag{2.14}$$

$$\dot\gamma^* = \nu\frac{k_\mathrm{B}T}{\eta_P\Lambda_\mathrm{e}} \tag{2.15}$$

La longueur de glissement augmente linéairement avec la vitesse :

$$b(V) = \frac{\eta_P\Lambda_\mathrm{e}}{\nu k_\mathrm{B}T} V \tag{2.16}$$

Régime de grandes vitesses de glissement. À partir d'une certaine vitesse de glissement V^{**}, les chaînes du fondu se déplacent trop vite pour que les enchevêtrements aient le temps de se former. Ceci correspond à :

$$V^{**} = \frac{\Lambda_\mathrm{e}}{\tau_\text{reptation}} = \frac{kT}{a\Lambda_\mathrm{e}\eta_P} \tag{2.17}$$

Les chaînes greffées sont complètement étirées et désenchevêtrées du fondu (voir figure 2.6.c). le frottement de Rouse sur ces dernières est faible [8] et le glissement correspond à la situation idéale décrite au paragraphe 2.2.2. La longueur de glissement b_∞ est constante, égale à :

$$b_\infty = \frac{\eta}{k_\text{idéal}} \tag{2.18}$$

Les prédictions de ce modèle pour la longueur de glissement sont résumées graphiquement sur la figure 2.7.

Régime de greffage saturant. Lorsque la densité de greffage est trop importante pour que les chaînes greffées puissent être considérées comme indépendantes, le modèle de captage des enchevêtrements binaires utilisé précédemment n'est plus valable. Le greffage est dit *saturant*. Ce régime apparaît pour $\nu > \nu_c$ avec :

$$\nu_c = a^{-2} N_e N^{-1} P^{-1/2} \tag{2.19}$$

Le nombre X de chaînes libres enchevêtrées avec chaque chaîne greffée dépend alors de leur conformation et donc de la vitesse de glissement. Brochard *et al.* [107] ont calculé que cela conduit à une dépendance de V^* proportionnelle à la densité de greffage : $V^* \propto \nu$. Quand la densité de greffage devient très importante, les effets collectifs sont difficiles à modéliser et il n'existe pas de prédiction théorique claire du comportement.

2.2.4.2 Résultats expérimentaux

La transition de glissement dans les fondus de polymère a été observée expérimentalement et étudiée sur différents systèmes. Nous présentons ici quelques résultats sur le sujet pour des fondus de PDMS, de styrène-butadiène-rubber (SBR), de polyéthylène (PE) et de PS.

Fondus de PDMS. K. Migler, G. Massey et É. Durliat ont étudié le glissement de fondus de PDMS ($P > N_e$) sur des couches adsorbées et greffées de PDMS en faisant varier la masse molaire des chaînes libres, des chaînes greffées et la densité de greffage.

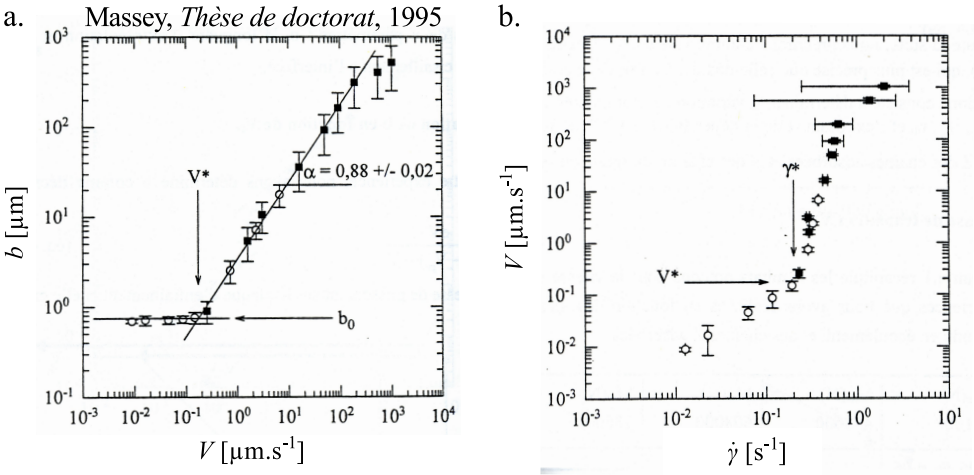


FIGURE 2.8 – (a) Longueur de glissement en fonction de la vitesse de glissement et (b) vitesse de glissement en fonction du taux de cisaillement pour un fondu de PDMS de masse molaire 608 kg·mol^{-1} sur une couche de PDMS adsorbée peu densément de même masse molaire. Le glissement a été mesuré par la méthode de photolyse en onde évanescente (cercles blancs) ou par la méthode de photolyse en volume (carrés noirs). Cette figure est extraite de la thèse de G. Massey [108].

G. Massey [89, 108] a étudié ce glissement sur des couches adsorbées dans le régime champignon, c'est-à-dire pour une faible densité de chaînes adsorbées. Les figures 2.8.a et 2.8.b représentent respectivement la longueur de glissement en fonction de la vitesse de glissement et la vitesse de glissement en fonction du taux de cisaillement pour un fondu de masse molaire 608 kg·mol^{-1} sur une couche de PDMS adsorbée peu densément de même masse molaire. Deux régimes sont nettement visibles : un régime de faibles vitesses de glissement dans lequel b est constant et, à partir de V^*, un régime dans lequel b augmente avec V en suivant une loi de puissance d'exposant 0,88. Ce second régime correspond au régime marginal décrit par de Gennes et Brochard. L'exposant est différent de 1. Ceci pourrait être attribué au fait que les chaînes de surface sont ici adsorbées et non greffées par une extrémité. Ceci conduit à une transition moins

abrupte. Le régime de grandes vitesses de glissement n'est pas nettement visible. G. Massey a étudié en détail la dépendance du seuil V^* avec l'indice de polymérisation des chaînes libres P et des chaînes de surface N pour une gamme de masses molaires allant de 321 à 962 kg·mol^{-1}. Il a montré que $V^* \approx N^{-1}P^{-3,3}$ ce qui est en accord avec la théorie (voir éq. 2.13).

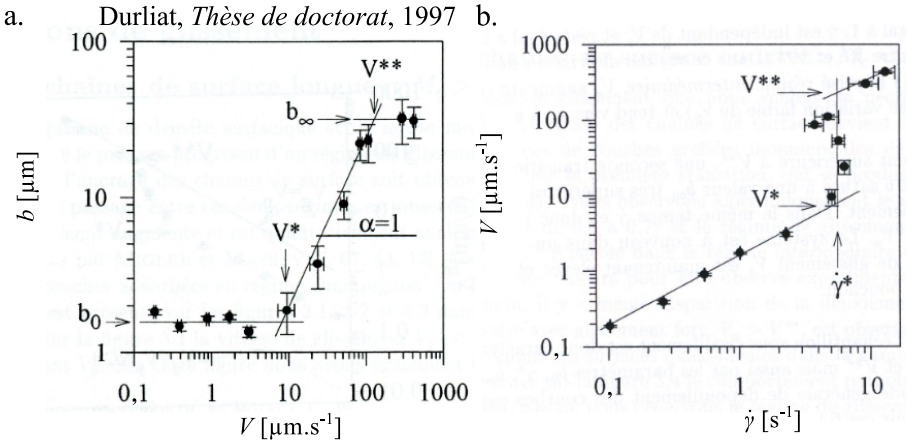


FIGURE 2.9 – (a) Longueur de glissement en fonction de la vitesse de glissement et (b) vitesse de glissement en fonction du taux de cisaillement pour un fondu de PDMS de masse molaire 970 kg·mol^{-1} sur une couche monomodale de PDMS de masse molaire 96 kg·mol^{-1} greffée avec une densité $\Sigma = \nu/a^2 = 0,0055$. Cette figure est extraite de la thèse de É. Durliat [109].

É. Durliat a étudié le glissement sur des couches greffées monomodales ou bimodales (complétées par une couche greffée dense de chaînes courtes). Les figures 2.9.a et 2.9.b représentent respectivement la longueur de glissement en fonction de la vitesse de glissement et la vitesse de glissement en fonction du taux de cisaillement pour un fondu de masse molaire 970 kg·mol^{-1} sur une couche greffée monomodale de PDMS de masse molaire 96 kg·mol^{-1} avec une densité $\Sigma = a^2\nu = 0,0055$. Les trois régimes de glissement décrit par la théorie sont visibles. Cette fois b dépend linéairement de V dans le régime marginal comme attendu (cf. éq. 2.16). É. Durliat a également mesuré directement les contraintes de frottement au cours de la transition à l'aide d'un capteur de force. Ces deux types de mesures indépendantes conduisent aux mêmes seuils en vitesse. Il s'est particulièrement intéressé à l'influence de la masse molaire des chaînes greffées et à leur densité de greffage sur le glissement. La figure 2.10.a représente le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^*$ d'entrée dans le régime marginal en fonction de la densité de greffage adimensionnée $\Sigma = a^2\nu$ pour un fondu de masse molaire 790 kg·mol^{-1} sur des couches greffées composées de chaînes de PDMS de masses molaires allant de 55 à 170 kg·mol^{-1}. Les couches bimodales sont complétées par un greffage dense de chaînes de 5 kg·mol^{-1} afin de masquer l'interaction du substrat de silice (SiO_2) ou de saphir (Al_2O_3) avec les chaînes libres. Les résultats obtenus pour les couches monomodales et bimodales se raccordent vers $\Sigma = 0,01$. L'utilisation de couches bimodales semble indispensable pour étudier le régime de faible densité de greffage. En effet dans le cas de couches monomodales de densités inférieures, le taux de cisaillement critique sature. Ceci est probablement dû à l'adsorption de chaînes libres du fondu sur les surfaces. Le seuil du régime rhéofluidifiant du fondu étudié est $\dot{\gamma}_c \approx 2$ s^{-1}. Pour pouvoir comparer ces données brutes au modèle de de Gennes et Brochard, il est donc nécessaire de s'intéresser à la grandeur $\sigma^* = \eta(\dot{\gamma}^*)\dot{\gamma}^*$ qui correspond à la contrainte d'entrée dans le régime marginal (voir figure 2.10.b). Il apparaît alors pour $\Sigma < 0,01$ un régime dans lequel $\dot{\gamma}^*$ augmente linéairement avec Σ en accord avec l'éq. 2.15. Pour des densités de greffage supérieures, la contrainte seuil sature et devient indépendante de Σ.

Fondus de Styrene Butadiene Rubber. En adaptant le dispositif utilisé par G. Massey et É. Durliat, J. Vasquez s'est intéressé au glissement de fondus de SBR sur des couches de SBR adsorbées ou greffées, et sur des couches adsorbées de PDMS ou de copolymères SBR-

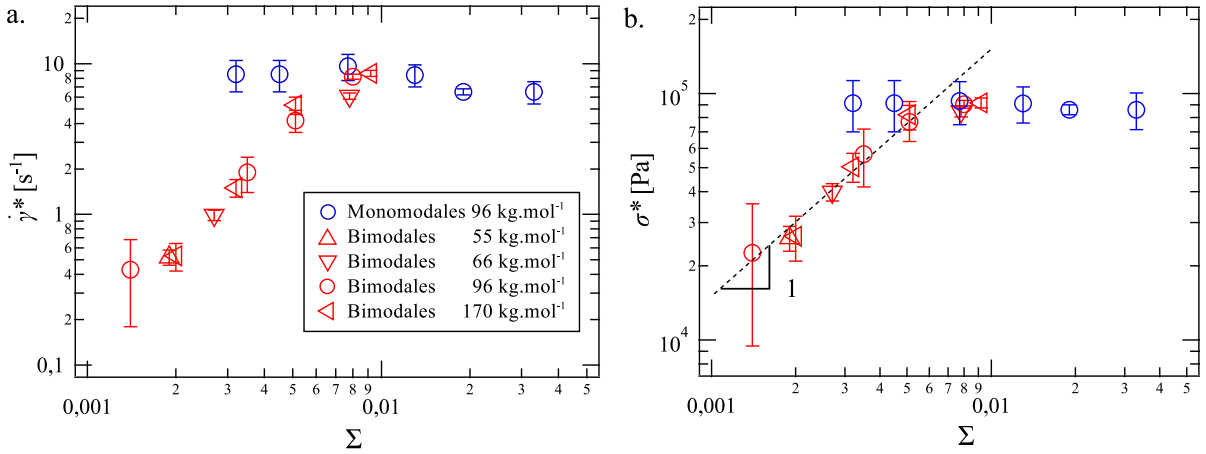


FIGURE 2.10 – (a) Taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^*$ et (b) contrainte seuil σ^* d'entrée dans le régime marginal pour un fondu de PDMS de masse molaire 790 kg·mol^{-1} glissant sur des couches greffées de PDMS de masses molaires allant de 55 à 170 kg·mol^{-1} avec une densité de greffage adimentionnée Σ et pour les couches bimodales, complétées par un greffage dense de chaînes de PDMS de masse molaire 5 kg·mol^{-1}. Les données sont extraites de la thèse de É. Durliat [109].

PDMS [91]. Dans tous les cas, il a observé une transition entre un régime de faibles vitesses de glissement et un régime d'écoulement bouchon. J. Vasquez s'est particulièrement attaché à mesurer directement les contraintes de frottement à l'aide d'un capteur de force. il a montré que le régime marginal dans lequel le frottement est non linéaire se fait à contrainte de frottement σ^* constante.

Fondus de polyéthylène. Wang et Drda ont étudié en 1996 [85, 86, 110] la transition de glissement dans des fondus enchevêtrés de PE haute densité (constitués de chaînes linéaires) à des températures allant de 180 à 260 °C. Les mesures ont été réalisées dans des capillaires cylindriques en acier en mesurant à la fois la pression appliquée, ce qui donne accès à la contrainte, et le débit qui donne accès au taux de cisaillement apparent. La figure 2.11.a représente le taux de cisaillement apparent en fonction de la contrainte pour différentes températures. Une transition, attribuée au glissement, est bien visible. La contrainte seuil σ^* de cette transition augmente linéairement avec la température. Les auteurs ont vérifié que cet effet était indépendant du diamètre du capillaire et ont remarqué que la contrainte seuil varie comme la racine de la masse molaire du fondu.

Fondus de polybutadiène. Mhetar *et al.* [93, 94] ont étudié la transition de glissement de fondus enchevêtrés de 1,4-polybutadiène (PB) sur diverses surfaces par une méthode de suivi de particules. Ils ont observé une transition de glissement à contrainte σ^* constante entre une régime de faibles vitesses de glissement et un régime de glissement fort. La contrainte seuil semble indépendante de la masse molaire du fondu. Ceci est compatible avec la modèle de Brochard. La figure 2.11.b représente la vitesse de glissement sur une surface de silice multipliée par $(M_\mathrm{w}/67000)^{1,94}$ en fonction de la contrainte. Les données correspondant à des masses molaires différentes tombent sur la même courbe maîtresse, en particulier dans le premier régime de frottement linéaire dans lequel $V \propto \sigma$. Cette dépendance en masse molaire n'est pas celle attendue dans le modèle de Brochard. Les auteurs interprètent ce régime comme une gamme de vitesse dans laquelle le mécanisme de rétractation de bras dans un réseau figé domine. La transition correspond alors à un régime dans lequel les chaînes n'ont plus le temps de se rétracter et s'étirent progressivement.

Par ailleurs, Derail *et al.* [112] ont étudié, à l'aide d'un machine à force de surface, l'écoulement d'un fondu de polybutadiène de masse molaire 10 kg·mol^{-1} sur des couches adsorbées du même polymère. L'écoulement est provoqué par de faibles oscillations d'une sphère proche d'une surface plane. Les auteurs se sont particulièrement attachés, en étudiant l'effet du confinement,

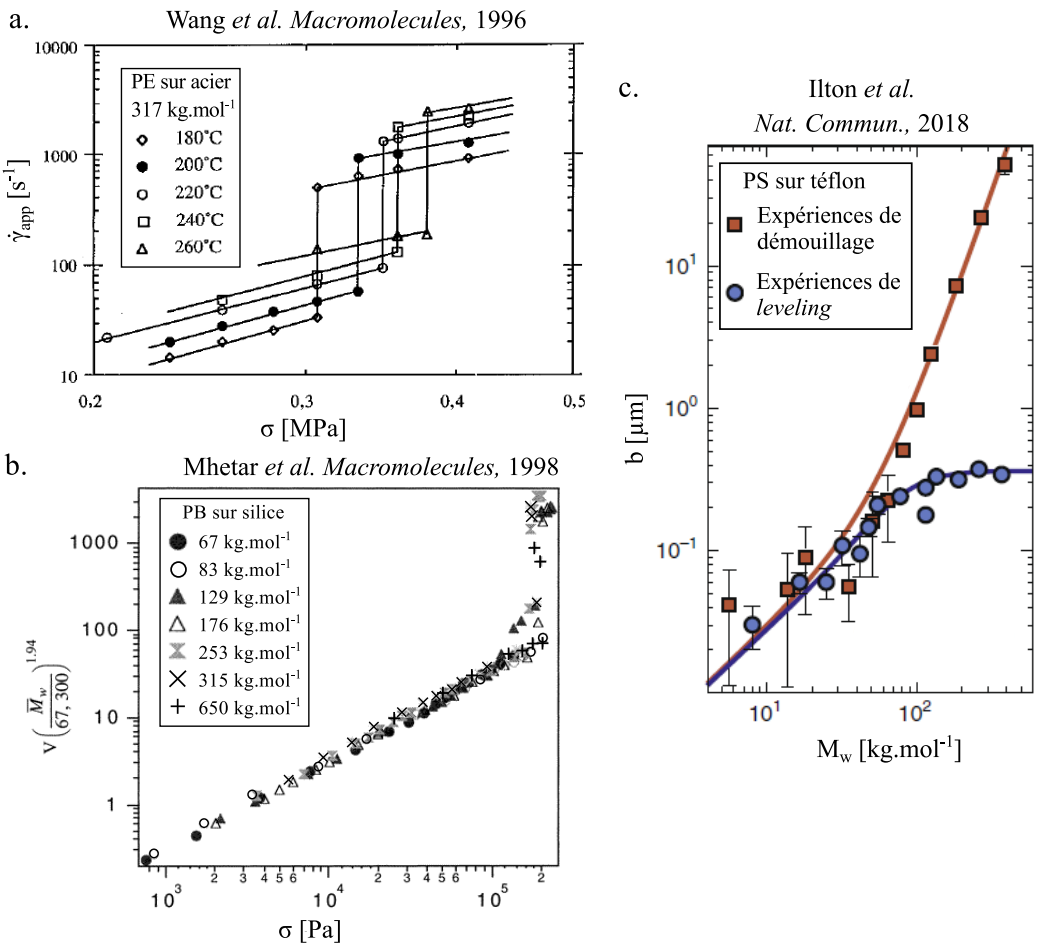


FIGURE 2.11 – (a) Taux de cisaillement apparent en fonction de la contrainte appliquée pour un fondu de PE de masse molaire 317 kg·mol^{-1} s'écoulant dans un capillaire en acier de 1 mm de diamètre à différentes températures. Figure extraite de Wang *et al.* [85] (b) Vitesse de glissement sur une surface de silice multipliée par $(M_{\mathrm{w}}/67000)^{1,94}$ en fonction de la contrainte tangentielle pour des fondus de PB de masses molaires variables. Figure extraite de Mhetar *et al.* [93]. (c) Longueur de glissement en fonction de la masse molaire de fondus de PS sur une surface couverte de téflon mesurée par deux méthodes correspondant à des taux de cisaillement différents. Figure extraite de Ilton *et al.* [111].

à mesurer la complaisance, c'est-à-dire l'inverse du module d'élasticité, des couches adsorbées. Ils ont observé que la complaisance de ces couches est beaucoup plus importante que celle du matériau en volume. L'interprétation de ces résultats est liée à la dynamique plus lente des chaînes adsorbées et à la grande polydispersité des boucles et des queues. Ces mesures sont très sensibles à l'effet de glissement du fondu sur les surfaces. Les auteurs ont pu exclure avec certitude que la longueur de glissement soit de l'ordre ou supérieure à 1 nm. Ceci peut probablement s'expliquer par la présence d'enchevêtrements entre les chaînes libres et les chaînes de surface. L'amplitude des écoulements et les taux de cisaillement mis en jeu sont trop faibles pour conduire au désenchevêtrement et à une transition de glissement.

Fondus de polystyrène. L'évolution de la conformation lors de la transition de glissement de chaînes greffées de PS enchevêtrées avec un fondu a été étudiée au sein du groupe par A. Chennevière [7] par réflectivité de neutrons. Il a montré que le régime de grandes vitesses de glissement correspond à un découplage entre les chaînes greffées et les chaînes libres. Ces résultats sont décrits plus en détail au paragraphe 5.1.

Le glissement de fondus de PS sur des surfaces de téflon a été étudié par ailleurs par Bäum-

chen *et al.* [102], en particulier dans le régime de grandes vitesses de glissement, par l'étude du démouillage de films nanométriques. Ces résultats sont détaillés dans le paragraphe 2.2.5.2. Les longueurs de glissement en fonction de la masse molaire sont représentées en rouge sur la figure 2.11.c. Très récemment, Ilton *et al.* [111] ont effectué des mesures de glissement sur le même système en utilisant une méthode légèrement différente, appelée *leveling*, qui consiste elle aussi à mesurer la dynamique de retour à l'équilibre de microstructures initialement vitreuses. Cette méthode met en jeu des taux de cisaillement de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} s^{-1} ce qui est environ deux ordres de grandeur plus faible que pour la dynamique de démouillage. La longueur de glissement en fonction de la masse molaire mesurée par cette méthode est représentée en bleu sur la figure 2.11.c. La dépendance en masse molaire de b apparaît très différente. Cette limitation est interprétée comme étant due à la présence de chaînes adsorbées enchevêtrées avec les chaînes libres à bas taux de cisaillement. Le mécanisme proposé pour la transition est différent de celui de de Gennes et Brochard. La transition serait due à la désorption des chaînes adsorbées aux plus grands taux de cisaillement. Les données de glissement en elles même ne permettent pas de trancher. L'argument principal sur lequel s'appuient les auteurs est qu'aucune couche de chaînes adsorbées n'est visible par réflectivité X ou de neutrons.

2.2.4.3 Simulations numériques

Très récemment des simulations numériques de dynamique moléculaire ont été réalisées par Jeong *et al.* [113] afin de mieux comprendre les mécanismes moléculaires de la transition de glissement. Les systèmes étudiés sont des fondus de PE $(C_2H_4)_n$ non enchevêtrés ($C_{30}H_{62}$) et enchevêtrés ($C_{178}H_{358}$ et $C_{400}H_{802}$) dans une géométrie de cisaillement simple entre deux plaques distantes de h. Les figures 2.12.a et 2.12.b représentent le rapport de la vitesse de glissement V sur la vitesse de la plaque supérieure V_{cis} en fonction du rapport du taux de cisaillement sur le taux de cisaillement critique du régime rhéofluidifiant $\dot{\gamma}_c$. Trois régimes sont visibles. Dans le premier, la vitesse de glissement augmente rapidement avec le taux de cisaillement. Ceci correspond à un alignement progressif des chaînes adsorbées sur la surface. Ensuite V diminue pour les fondus enchevêtrés. Les auteurs lient cet effet au desenchevêtrement qui a lieu à ces taux de cisaillement plus grand que $\dot{\gamma}_c$. Enfin le glissement augmente à nouveau. Ceci est corrélé à la désorption des chaînes de surface. Les auteurs ont comparé les résultats de leurs

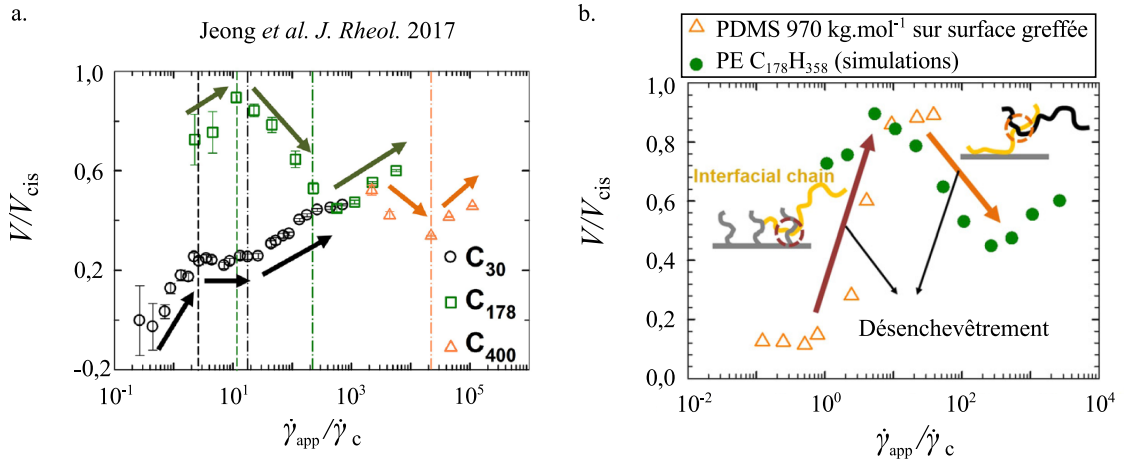


FIGURE 2.12 – Simulations de dynamique moléculaire sur des fondus de PE. (a) Rapport de la vitesse de glissement V sur la vitesse de cisaillement de la plaque supérieure V_{cis} en fonction du rapport $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c$ pour des fondus de masses molaires différentes. (b) Comparaison entre les données expérimentales de Léger *et al.* [114] concernant un fondu de PDMS de masse molaire 970 kg·mol^{-1} s'écoulant sur une couche greffée de chaînes de masse molaire 96 kg·mol^{-1} et les simulations numériques sur un fondu enchevêtré de PE. Figures extraites de Jeong *et al.* [113].

simulations aux données expérimentales obtenues par Léger *et al.* [114] sur des fondus de PDMS (voir figure 2.12.b). Le régime marginal dans lequel les chaînes de surface se désenchevêtrent progressivement des chaînes de volume est visible dans les deux cas. En revanche, les expériences ne se sont pas concentrées sur le régime de fort taux de cisaillement dans lequel les simulations indiquent que la réduction des enchevêtrements dans le volume conduit à la diminution de la contrainte appliquée par le fluide à la paroi et donc de l'effet de glissement.

2.2.5 Glissement idéal

Le glissement idéal correspond au régime de grandes vitesses de glissement décrit précédemment. Celui-ci est difficile à observer en pratique, car il faut aller au-delà le régime marginal dû à l'adsorption de chaînes sur les surfaces ($V > V^*$). Cela requiert soit des fondus de grandes viscosités, soit des surfaces peu adsorbantes.

2.2.5.1 Effet de la nature de la surface

Il est attendu, d'après le modèle de de Gennes, que le phénomène de glissement soit contrôlé par un coefficient de frottement qui dépend a priori des natures chimiques du liquide et de la surface.

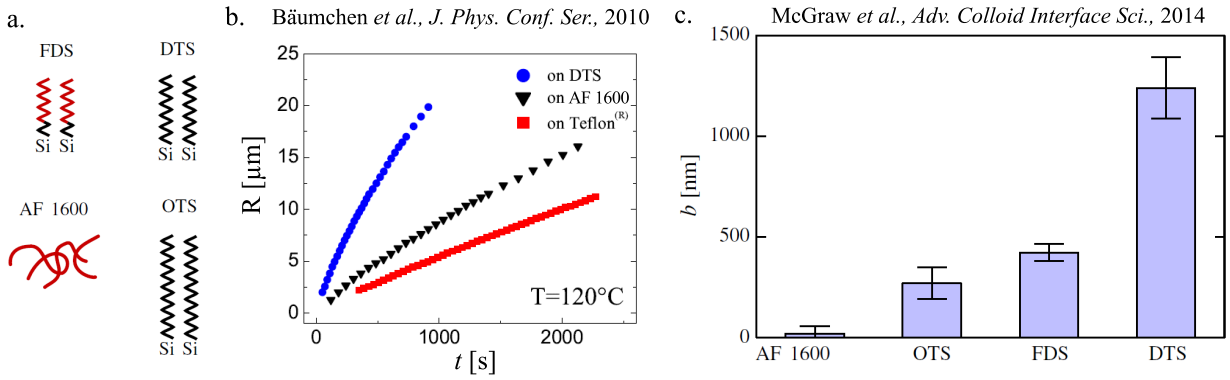


FIGURE 2.13 – Effet de la nature de la surface sur le glissement idéal d'un fondu de PS de masse molaire 13 kg·mol^{-1}. (a) Schéma représentant les différents traitements de surface utilisés : AF 1600 est un polymère fluoré (téflon), OTS et DTS sont des silanes formant des chaînes de 18 et 12 carbones. FDS est un silane fluoré. (b) Évolution du rayon de trous lors du démouillage de films de PS sur différentes surfaces. Figure extraite de Bäumchen *et al.* [98]. (c) Longueur de glissement du PS en fonction du traitement de surface mesuré par l'analyse de la forme du bord du film lors du démouillage. Figure extraite de McGraw *et al.* [103].

Le glissement de fondus de PS sur diverses surfaces a été étudié dans la littérature au travers de l'analyse, par microscopie optique et à force atomique, de la dynamique de démouillage de films [99,102,104]. La figure 2.13.a représente les différents traitements appliqués sur les surfaces sur lesquelles le glissement a été mesuré : des monocouches greffées de silanes carbonés (OTS et DTS) ou fluorés (FDS) et des couches de polymère fluoré (téflon : AF 1600). Bäumchen *et al.* [98] ont constaté que le démouillage du PS est plus rapide sur des surfaces couvertes de DTS que d'OTS ou de téflon (voir figure 2.13.b). Ceci est le signe d'un glissement plus important. McGraw *et al.* [103] ont mesuré les longueurs de glissement en analysant la forme des bords de films (voir figure 2.13.c). La tendance est identique. L'écart en longueur de glissement entre les surfaces de téflon et de DTS est d'un ordre de grandeur. Ce résultat est, en apparence, en contradiction avec l'idée que la longueur de glissement est d'autant plus grande que l'affinité du liquide avec le solide est faible. En effet l'angle de contact du PS fondu sur le téflon (88 ± 2 °) est supérieure à l'angle de contact sur une couche de silane (68 ± 2 °). Un tel écart a déjà été

observé par Newby *et al.* [115, 116] et Amouroux *et al.* [117] sur le détachement par glissement d'adhésif sur des surfaces.

2.2.5.2 Effet de la masse molaire

L'effet de glissement idéal prédit par de Gennes doit dépendre directement de la viscosité des fondus et par conséquent de la masse molaire des chaînes qui le composent. La dépendance de la longueur de glissement avec la masse molaire a été étudiée pour le PE par Wang *et al.* [86], pour le 1,4-polybutadiène (PB) par Mhetar *et al.* [93] et par Boukany *et al.* [118] et pour le PS par Bäumchen *et al.* [99, 102]. Il apparaît, pour $M > M_e$, que la longueur de glissement

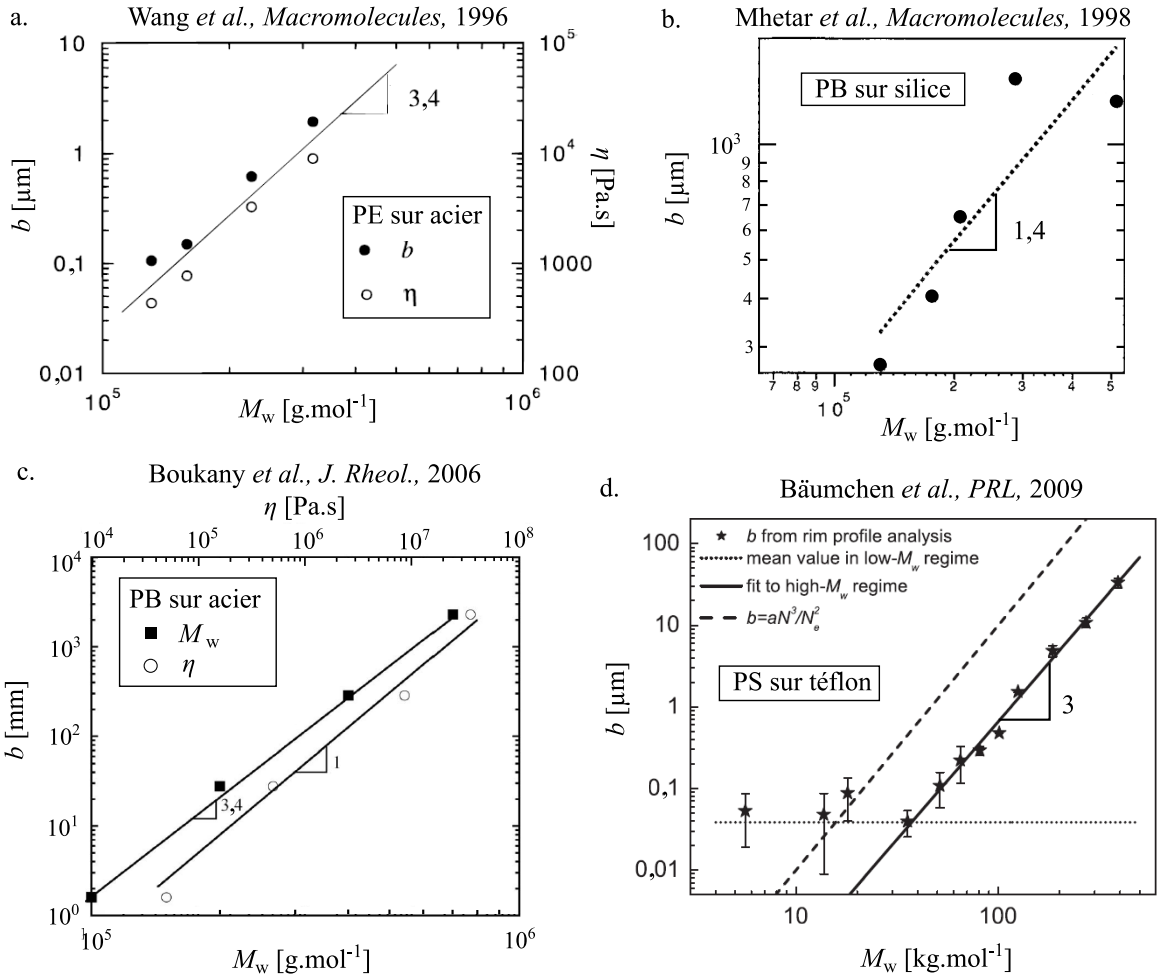


FIGURE 2.14 – Dépendance en masse molaire de la longueur de glissement de fondus de polymère (a) de PE à 200 °C sur une surface d'acier, (b) de PB sur une surface de silice, (c) de PB à 25 °C sur une surface d'acier et (d) de PS sur une surface recouverte de polymère fluoré (A 1600). Figures extraites de Wang *et al.* [86], Mhetar *et al.* [93], Boukany *et al.* [118] et Bämchen *et al.* [99, 102]

dépend fortement de la masse molaire. Pour le PE, b suit parfaitement l'évolution de la viscosité $b \propto \eta$ (voir figure 2.14.a). Il est possible de déterminer un coefficient de frottement à 200 °C sur l'acier $k_{\mathrm{PE-acier}} = 4,5 \times 10^6$ kg·m^{-1}·s^{-1}. Pour le PB sur la silice, Mhetar *et al.* [93] ont mesuré une dépendance plus faible en masse molaire : $b \propto M^{1,4}$. Il est probable que ceci soit dû à des défauts dans les surfaces utilisées. En revanche, Boukany *et al.* [118] ont bien rapporté une longueur de glissement proportionnelle à la viscosité. Le coefficient de frottement du PB à 25 °C sur l'acier est $k_{\mathrm{PB-acier}} = 2 \times 10^7$ kg·m^{-1}·s^{-1}. Enfin pour le PS, b dépend de la masse molaire à la puissance 3, ceci correspond à la dépendance en masse molaire de la viscosité pour

des fondus enchevêtrés. Pour les masses molaires plus faibles que M_e, la longueur de glissement du PS semble indépendante de la masse molaire alors que la viscosité en dépend linéairement dans ce régime. Notons que puisque la technique utilisée est le suivi de la dynamique d'évolution de microstructures, les mesures pour différentes masses molaires ont dues être réalisées à des températures différentes. Les auteurs ne sont pas parvenus à reproduire ces résultats sur des surfaces d'OTS ou de DTS [119]. Ce point sera discuté au paragraphe 2.2.5.3.

Différentes interprétations ont été proposées pour l'origine moléculaire du coefficient de frottement. S.-Q. Wang a émis l'idée que celui-ci soit le rapport d'une viscosité interfaciale η_i et de l'épaisseur d'une couche interfaciale a_i [120]. Pour un fondu désenchevêtré des chaînes de surface, il estime l'épaisseur de la couche interfaciale à la taille d'un enchevêtrement Λ_e et sa viscosité η_i à la viscosité de Rouse d'un fondu composé de chaînes de masse molaire M_e. Ceci conduit à :

$$k \sim \frac{\eta_i}{a_i} \sim \frac{\eta(M_e)}{\Lambda_e} \tag{2.20}$$

Soit pour la longueur de glissement à :

$$b \sim \left(\frac{M}{M_e}\right)^{3,3} \Lambda_e \sim a\frac{P^{3,3}}{N_e^{2,8}} \tag{2.21}$$

Pour le PE, ceci donne, avec $M_e \sim 1250$ g·mol^{-1} [121] et $\eta(M_e) \sim 5$ mPa·s^{-1} [122], $k \sim 3 \times 10^5$ kg·m^{-1}·s^{-1}, ce qui est environ un ordre de grandeur plus faible que la valeur mesurée. Pour le PB, $M_e \sim 2300$ g·mol^{-1} [33] et $\eta(M_e) \sim 1,4$ Pa·s^{-1} donnent une valeur de $k \sim 4 \times 10^8$ kg·m^{-1}·s^{-1}, soit un ordre de grandeur plus grand que la valeur mesurée. Notons que cette description correspond à une situation dans laquelle le glissement serait un phénomène apparent causé par la présence d'une couche interfaciale de plus faible viscosité que le fondu et qui, par conséquent, est cisaillée plus fortement. Les modèles à deux couches de ce type seront discutés plus en détail pour les solutions de polymère au paragraphe 2.3.2.2. Cette description ne rend pas compte de l'effet de la nature chimique de la surface sur le glissement.

Bäumchen *et al.* [102] ont proposé une interprétation différente. L'estimation du coefficient de frottement de de Gennes en 1979 [83] est donnée par le rapport de la viscosité du fluide de monomère sur la taille d'un monomère : $b \sim \eta_1/a$. Ceci conduit à :

$$b \sim a\frac{P^{3,3}}{N_e^2} \tag{2.22}$$

Cette prédiction ne diffère de celle de Wang que par la puissance de N_e. Pour le PS, avec $N_e = 163$ [123], ceci conduit à un écart de plus d'un ordre de grandeur avec les données expérimentales (voir figure 2.14.d). Les auteurs ont proposé que ceci soit dû à une réduction du nombre d'enchevêtrements près la paroi en remplaçant N_e par $N_e' = 517$ dans l'équation 2.22. Pour cela, ils s'appuient sur des arguments développés par Brown et Russel [124] selon lesquels la densité d'enchevêtrements doit être modifiée près des interfaces à cause de la conformation particulière des chaînes et de la réduction du volume disponible. Cette réduction du nombre d'enchevêtrements pourrait dépendre de la nature chimique de la surface.

Il apparaît nettement dans la littérature que la longueur de glissement d'un fondu de polymère est proportionnelle à sa viscosité. Le coefficient de frottement est par conséquent indépendant de la masse molaire du fondu. Cependant l'origine moléculaire de ce coefficient reste une question débattue dans la communauté.

2.2.5.3 Effet de la température

La question de la dépendance en température du glissement des fondus de polymère est intéressante dans le sens où elle n'est pas directement prédite par le modèle de de Gennes. En effet, si la décroissance de la viscosité avec la température est en général bien connue et

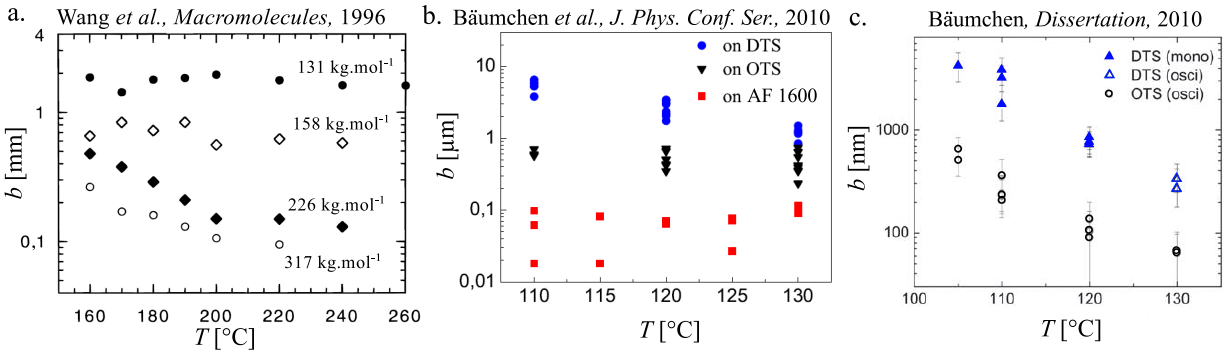


FIGURE 2.15 – Dépendance en température de la longueur de glissement. (a) Pour des fondus de PE de masse molaire variable. Figure extraite de Wang *et al.* [86]. (b, c) Pour des fondus de PS de masse molaire 13 kg·mol^{-1} sur des surfaces couvertes de téflon ou de monocouches d'OTS ou DTS. Figures extraites de Bäumchen *et al.* [98, 119].

caractérisée, la question de la dépendance en température du coefficient de frottement est plus complexe.

Wang *et al.* [86] ont étudié l'effet de la température sur le glissement de fondus de PE de masses molaires variables (voir figure 2.15.a). Ils ont observé des longueurs de glissement constantes ou décroissantes avec la température selon la masse molaire. Les auteurs interprètent l'effet de décroissance comme une anomalie due à la formation de mésophase sous l'effet du cisaillement. Bäumchen *et al.* [98] ont étudié l'effet de la température sur le glissement de fondus de PS sur différentes surfaces. La longueur de glissement est décroissante sur des surfaces couvertes de DTS et d'OTS et sensiblement constante sur des surfaces couvertes de téflon. L'origine de ces dépendances en température n'est pas bien comprise.

2.2.6 Conclusion sur le glissement des fondus

Au vu des résultats de la littérature, il apparaît que le glissement des fondus de polymère est un phénomène complexe. La présence de chaînes de polymère adsorbées sur les surfaces donne lieu à un régime de frottement non linéaire et à une transition de glissement entre un régime de fort frottement et un régime de glissement idéal. L'étude expérimentale de systèmes bien contrôlés chimiquement composés de chaînes greffées par une extrémité a permis de comprendre les détails de cette transition et de vérifier les prédictions théoriques de de Gennes et Brochard. Dans le régime de glissement idéal, la relation de Navier $b = \eta/k$ semble bien vérifiée. Les coefficients de frottement dépendent de la nature chimique de la surface solide, mais pas de la masse molaire du polymère. Ceci est compatible avec le modèle de de Gennes. La dépendance en température en revanche dépend du système considéré et apparaît plus difficile à rationaliser.

2.3 Glissement des solutions de polymère non chargé

Dès les années 30, les rhéologues ont remarqué que des solutions de polymère peuvent présenter un effet de glissement non négligeable [125, 126]. La compréhension de ce phénomène est d'intérêt industriel. En effet, les solutions de polymère de grandes masses molaires dans l'eau sont utilisées, par exemple, comme fluide d'injection pour la récupération assistée du pétrole [127, 128]. Pour pousser l'huile dans la roche poreuse tout en évitant des phénomènes de digitation visqueuse, il est nécessaire d'utiliser un fluide visqueux dont le coût doit, par ailleurs, être minimal. Ceci est permis par l'emploi de solutions de polyélectrolytes de grandes masses molaires : les polyacrylamides partiellement hydrolysés (HPAM). Cependant, aussi bien le glissement de ce liquide que son adsorption sur les parois de la roche ont un effet important sur

l'efficacité de la méthode de récupération assistée. À ce jour, ces propriétés, difficiles à caractériser, ne sont pas bien comprises. Les solutions de polymère se trouvent aussi dans une grande variété en biologie. Le liquide synovial, présent dans les articulations, est une solution de polymère dans l'eau constituée d'un grand nombre de polysaccharides comme la lubricine [129]. La question du glissement de ce liquide sur le cartilage et l'effet de la présence de chaînes adsorbées reste ouverte et est importante pour mieux comprendre les impressionnantes performances de la lubrification biologique. Des systèmes mieux contrôlés comme des solutions d'ADN dans l'eau ont été caractérisés et des transitions de glissement en présence d'adsorption ont été observées et étudiées en détail [130, 131]. Dans ce travail, nous nous limitons au cas des solutions de polymère non chargé dont les propriétés rhéologiques et l'interaction avec les surfaces sont moins complexes que celles des polyélectrolytes.

2.3.1 Transition de glissement

2.3.1.1 Observations expérimentales

En 1949, Toms [132] a remarqué que des solutions de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dans le monochlorobenzène glissent sur des surfaces métalliques d'autant plus qu'elles sont concentrées et que la contrainte tangentielle est importante. Beaucoup plus récemment, Methar *et al.* [95] et Sanchez-Reyes *et al.* [133] ont étudié la transition de glissement due à la présence de chaînes adsorbées pour des solutions de PS dans le diéthylphthalate (DEP). La figure 2.16.a représente la longueur de glissement en fonction de la contrainte tangentielle pour l'une de ces solutions. Sur une surface de silice, b augmente avec la contrainte jusqu'à atteindre un régime de grandes vitesses de glissement où b est constante. Sur une monocouche d'OTS, aucune transition n'est visible dans la gamme de contrainte explorée et seul le régime de grandes vitesses de glissement est observable. Au cours de la transition, la vitesse de glissement augmente comme σ^2. La transition est par conséquent moins abrupte que celle observée pour des fondus de PDMS, pour laquelle la transition se fait à contrainte presque constante (voir figures 2.8.b et 2.9.b). La figure 2.16.b montre l'effet de la rugosité de la surface sur la transition de glissement. La rugosité réduit fortement l'amplitude du glissement dans le régime de grandes vitesses de glissement.

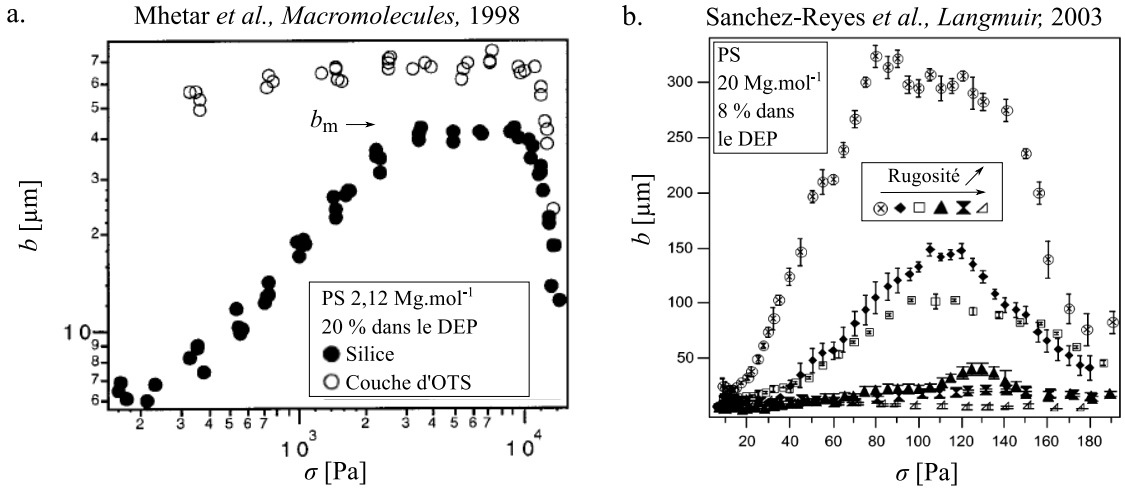


FIGURE 2.16 – Longueur de glissement de solutions de PS dans le DEP en fonction de la contrainte tangentielle. (a) Solution à 20 % de PS de masse molaire 2,12 Mg·mol^{-1} sur une surface de silice et sur une couche d'OTS. Figure extraite de Mhetar *et al.* [95]. (b) Solution à 8 % de PS de masse molaire 20 Mg·mol^{-1} sur des surfaces d'acier ou de titane de rugosités variables. Figure extraite de Sanchez-Reyes *et al.* [133].

2.3.1.2 Modélisation

A. Chennevière a proposé dans sa thèse une adaptation du modèle de de Gennes et Brochard des fondus, décrit au paragraphe 2.2.4.1, aux solutions semi-diluées de polymère non chargé [38]. Le mécanisme du régime marginal est identique. Le diamètre du tube d'Edwards Λ_e est remplacé par la taille d'un blob ξ. L'équation 2.15 devient :

$$\dot{\gamma}^* = \nu \frac{k_B T}{\eta_\phi \xi} = \nu \frac{k_B T}{a \eta_s} P^{-3} \phi^{-3} \tag{2.23}$$

L'adaptation de l'ensemble du modèle dans le régime chaînes greffées indépendantes conduit aux mêmes trois régimes. Les limites en V de ces régimes sont :

$$V < V^* \Rightarrow \begin{cases} \sigma_0 = a\eta_s \nu N P^3 \phi^{17/4} V \\ b_0 = (a\nu)^{-1} N^{-1} \phi^{-1/2} \end{cases} \tag{2.24}$$

$$V^* = \frac{kT}{a^2 \eta_s} N^{-1} P^{-3} \phi^{-7/2} \tag{2.25}$$

$$V^* < V < V^{**} \Rightarrow \begin{cases} \sigma^* = \frac{kT}{a} \nu \phi^{3/4} \\ \gamma^* = \frac{kT}{a\eta_s} \nu P^{-3} \phi^{-3} \\ b^* = \frac{a\eta_s}{kT} \nu^{-1} P^3 \phi^3 V \end{cases} \tag{2.26}$$

$$V^{**} = \frac{kT}{a^2 \eta_s} P^{-3} \phi^{-9/4} \tag{2.27}$$

Pour des vitesses supérieures à V^{**}, le temps caractéristique de rupture des enchevêtrements par coulissement de la chaîne dans son tube provoqué par l'écoulement est inférieur au temps caractéristique de création de nouveaux enchevêtrement par diffusion, *i.e.* le temps de reptation. Les chaînes libres se désenchevêtrent de la couche greffée. La contrainte σ^{**} due au frottement de la solution sur les blobs de la brosse est alors :

$$\sigma^{**} = a\eta_s \nu N \phi^{1/2} V \tag{2.28}$$

Cette contrainte ne domine par forcément sur celle due au frottement des blobs de la solution sur la paroi σ_{sol}. Ceci sera discuté au paragraphe 2.3.2.3. La longueur de glissement dans ce régime de grandes vitesses de glissement est :

$$b^{**} = \frac{\eta_\phi V}{\sigma^{**} + \sigma_{sol}} \tag{2.29}$$

Les résultats des expériences de Methar *et al.* [95] conduites sur deux masses molaires à deux concentrations, si elles suivent les tendances, ne s'expliquent pas facilement dans le cadre de ce modèle. En effet les densités de chaînes adsorbées ne sont pas connues et les solutions se trouvent dans le régime rhéofluidifiant dans la gamme de taux de cisaillement analysée par les auteurs.

2.3.2 Glissement idéal

De la même façon que pour les fondus, en l'absence de chaînes adsorbées ou à grand taux de cisaillement, les solutions de polymère peuvent manifester un effet de glissement important.

2.3.2.1 Observations

Il est visible sur la figure 2.16.a, qu'à partir d'une certaine contrainte, un régime de glissement idéal est atteint dans lequel la longueur de glissement est constante. Les figures 2.17.a et 2.17.b compilent les valeurs de b dans ce régime mesurées par Mhetar *et al.* [95] et Sanchez-Reyes *et al.* [133] pour des solutions de PS dans le DEP. La longueur de glissement dépend de

la concentration comme $b \propto \phi^2$ pour les données de Mhetar et de façon sensiblement linéaire pour Sanchez-Reyes. La dépendance en masse molaire à concentration fixée ($\phi = 0,1$) est sub-linéaire. Ces résultats sont difficiles à interpréter, car les solutions se trouvent dans le régime rhéofluidifiant.

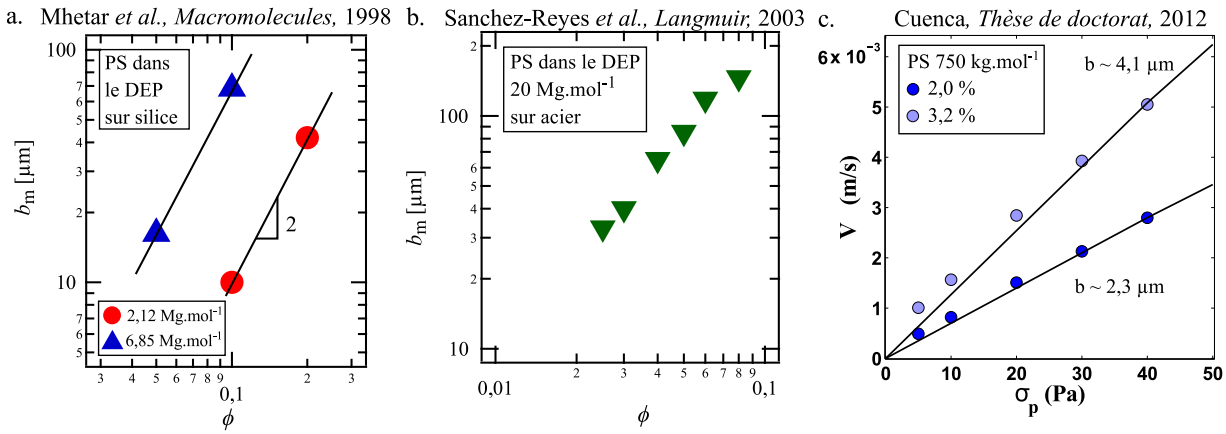


FIGURE 2.17 – (a, b) Longueur de glissement de solutions de PS dans le DEP dans le régime de grandes vitesses de glissement en fonction de la fraction volumique en PS sur des surfaces de (a) silice et (b) d'acier. Ces figures ont été réalisées à partir des données de Mhetar *et al.* [95] et Sanchez-Reyes *et al.* [133]. (c) Vitesse de glissement en fonction de la contrainte tangentielle pour des solutions de PS de masse molaire 750 kg·mol^{-1} dans le DEP. Cette figure est extraite de la thèse de A. Cuenca [134].

Durant sa thèse, A. Cuenca [31] a conduit des expériences préliminaires sur le glissement de solutions semi-diluées [6] de PS dans le DEP. Ces résultats sont représentés sur la figure 2.17.c. Ici aussi b semble à peu près proportionnel à ϕ. À partir des données de rhéologie des solutions de PS (voir paragraphe 1.5.4), il est possible d'estimer que ces données se trouvent dans le régime newtonien. Ce système est prometteur, mais la quantité de données est trop faible pour être analysée.

2.3.2.2 Modèle de couche de déplétion

Dès les premières observations de glissement des solutions de polymère en 1931, il a été postulé que cet effet provient d'une inhomogénéité de la solution près de l'interface [125]. Le modèle le plus simple consiste à supposer que le liquide glisse sur une couche de solvant pur d'épaisseur δ (voir figure 2.18.a). Le glissement est alors un phénomène apparent et le liquide ne glisse pas réellement à l'échelle moléculaire. Ce modèle est crédible, car si la surface est répulsive pour la solution, c'est-à-dire que les interactions sont moins favorables avec le polymère qu'avec le solvant, il peut se former une couche de déplétion à la surface [1]. Dans le régime semi-dilué, une approche en loi d'échelle prédit que l'épaisseur de la couche de déplétion doit être proportionnelle à la taille des blobs [135] :

$$\delta(\phi) \propto \xi(\phi) \sim a\phi^{-5/4} \tag{2.30}$$

Cette couche de déplétion a été observée expérimentalement par Ausserre *et al.* [136] pour des solutions de xanthane dans l'eau sur de la silice et par Lee *et al.* [137] pour des solutions de PS dans le toluène à l'interface liquide-air (voir figures 2.19.a et 2.19.b). Son épaisseur suit bien l'équation 2.30.

6. La fraction de premier recouvrement peut être grossièrement estimée à 0,6 %.

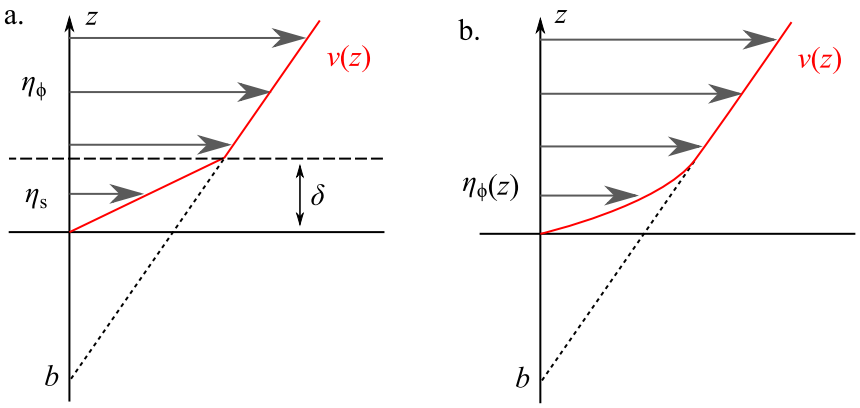


FIGURE 2.18 – Schéma du profil de vitesse $v(z)$ d'une solution de polymère. La longueur de glissement apparente est b. (a) Modèle à deux couches : la solution de viscosité η_ϕ et une couche d'épaisseur δ et de viscosité η_s près de la surface. (b) Modèle continu. La viscosité $\eta_\phi(z)$ diminue près de la surface.

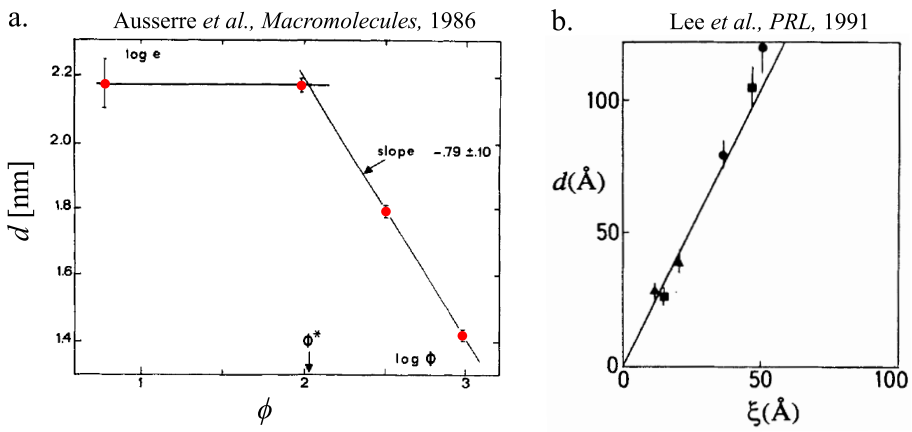


FIGURE 2.19 – Mise en évidence expérimentale de la couche de déplétion dans les solutions semi-diluées de polymère. (a) Épaisseur de la couche de déplétion en fonction de la fraction volumique d'une solution de xanthane dans l'eau sur une surface répulsive de silice. Figure reproduite de Ausserré *et al.* [136]. (b) Épaisseur de la couche de déplétion en fonction de la taille des blobs pour une solution de PS dans le toluène à l'interface avec l'air. Figure reproduite de Lee *et al.* [137].

La longueur de glissement peut être estimée en égalisant la contrainte dans la solution et dans la couche de déplétion :

$$\sigma = \eta_\phi \frac{v_{z=\delta}}{b+\delta} \tag{2.31}$$

$$\sigma = \eta_s \frac{v_{z=\delta}}{\delta} \tag{2.32}$$

Ceci conduit à :

$$b = \delta(\phi)\left(\frac{\eta_\phi}{\eta_s} - 1\right) \tag{2.33}$$

Soit :

$$b \sim aP^3\phi^{5/2} \tag{2.34}$$

Bien sûr, le modèle à deux couches est grossier, la concentration en polymère et donc la viscosité sont continues près de l'interface (voir figure 2.18.b). Cependant, ce raffinement change peu les lois d'échelle [138]. La question de la façon dont évolue cette couche de déplétion sous cisaillement, en particulier dans le régime rhéofludifiant est ouverte.

2.3.2.3 Modèle de frottement des blobs

Si la surface n'est pas répulsive, aucune couche de déplétion n'est attendue. Supposons que la dissipation se fasse au niveau de la dernière couche de blobs, d'épaisseur ξ. La taille ξ correspond aussi à l'échelle d'écrantage des interactions hydrodynamiques [1]. En volume, la dissipation qui intervient lors de la diffusion d'une chaîne de polymère en solution semi-diluée est donnée par le frottement entre les blobs qui est, pour chacun, égal à la force de traînée d'une sphère de taille ξ dans le solvant pur. Par conséquent le coefficient de frottement interfacial peut être estimé à [38] :

$$k = \frac{\eta_s}{\xi} \sim \frac{\eta_s}{a}\phi^{3/4} \tag{2.35}$$

Ce qui conduit à :

$$b \sim aP^3\phi^{5/2} \tag{2.36}$$

Notons que cette prédiction est identique à celle de l'équation 2.34 donnée par le modèle de couche de déplétion.

2.3.3 Conclusion sur le glissement des solutions

Si le glissement des solutions de polyélectrolytes a fait l'objet de nombreuses études du fait de son intérêt industriel, le glissement des solutions de polymère non chargé a été relativement peu étudié et est encore mal compris. Pourtant ce sujet pourrait servir de tremplin à une meilleure compréhension de systèmes plus complexes. Le grand nombre de paramètres qui peuvent avoir une influence sur le glissement : la nature de la surface, sa rugosité, la présence d'adsorption, etc. rendent les observations macroscopiques difficiles à relier aux détails moléculaires des liquides et des surfaces. Il apparaît cependant dans la littérature qu'un régime de glissement fort est observable pour des solutions semi-diluées de polymère de grande masse molaire.

2.4 Frottement des élastomères réticulés

Les élastomères réticulés sont utilisés dans nombre de situations pratiques dans lesquelles la question du frottement de ces matériaux est un enjeu. Par exemple les pneumatiques d'automobiles ou d'avion, les essuie-glaces ou les dispositifs antidérapants des prothèses de membres. Le frottement des élastomères réticulés, à cause de leur déformabilité, n'obéit pas aux mêmes lois que celle des solides peu déformables comme les métaux ou les plastiques amorphes. Dans cette partie, nous détaillons quelques résultats de la littérature sur le frottement d'élastomères réticulés de PDMS.

2.4.1 Généralités sur le frottement solide

À l'échelle macroscopique, lors d'un déplacement continu, le frottement des solides est en général bien décrit par les lois phénoménologiques de Coulomb, la force de frottement F est proportionnelle à la force normale N (voir figure 2.20) :

$$F = \mu_d N \tag{2.37}$$

Où μ_d est appelé coefficient de frottement [7] dynamique. Il dépend de la nature des deux objets en frottement. Cette grandeur est peu dépendante de la vitesse de glissement [139]. Une conséquence de cette loi est que la force de frottement est indépendante de l'aire apparente de contact entre les deux objets. Ce paradoxe a été résolu par des modèles microscopiques de Tabor, pour les matériaux plastiques, et Bowden et Tabor [140], pour les matériaux élastiques. La solution réside dans le fait que l'aire réelle de contact, que nous noterons A, est différente de l'aire

7. Ce coefficient de frottement n'a pas la même dimension que celui défini par Navier dans le cas d'un fluide.

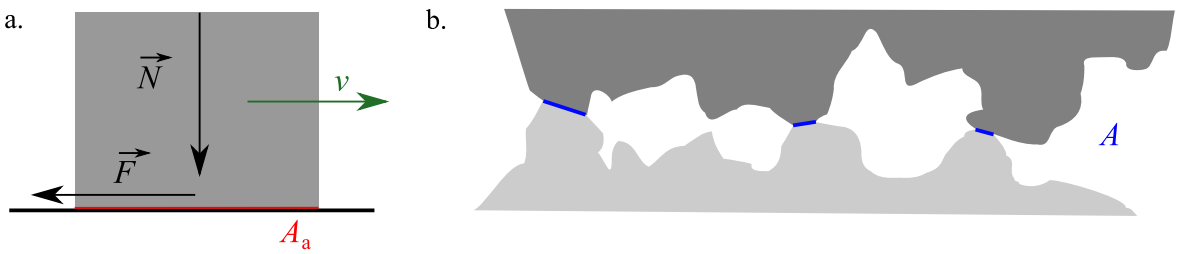


FIGURE 2.20 – (a) Schéma d'un objet exerçant une force normale $\vec{N}$ sur une surface avec une aire de contact apparente A_a. Cet objet se déplace à la vitesse v, et subit une force de frottement $\vec{F}$ de la part de la surface. (b) Schéma du contact entre deux solides à l'échelle microscopique. Le contact réel, dont l'aire est A se fait au niveau des aspérités qui se déforment de manière plastique ou élastique.

apparente de contact A_a, car le contact entre deux objets se fait à une échelle beaucoup plus petite que la dimension des objets (voir figure 2.20.b). La force de frottement est, comme attendu, proportionnelle à l'aire réelle de contact qui elle-même dépend de façon sensiblement linéaire, dans un grand nombre de cas, de la force normale. Ceci permet de comprendre l'origine des lois de Coulomb.

2.4.2 Frottement des matériaux déformables

Les matériaux déformables ne respectent en général pas les lois de Coulomb. C'est le cas des pneumatiques des automobiles pour lesquels la largeur du pneu a un effet sur l'adhérence du véhicule sur la route. Pour ces matériaux, l'aire réelle se rapproche de l'aire apparente de contact et n'est plus proportionnelle à la force normale. Le comportement des élastomères réticulés a été étudié expérimentalement dès les années 40 sur du caoutchouc commercial [141, 142]. En 2008, Chateauminois *et al.* [143] ont étudié le frottement d'une lentille de verre lisse sur une surface plane d'élastomère réticulé de PDMS. Ils ont été capables de mesurer directement la distribution spatiale de la contrainte de cisaillement. Celle-ci est uniforme sur l'ensemble du mono-contact. Ceci signifie que le paramètre pertinent pour décrire le frottement d'un élastomère formant un mono contact est la contrainte de frottement σ.

2.4.3 Frottement sur des couches greffées

Récemment le frottement d'élastomères réticulés a été analysé dans des systèmes modèles bien contrôlés chimiquement [144–147]. L. Bureau [146] et C. Cohen [27, 147] ont mesuré au sein du groupe le frottement d'une lentille hémisphérique de PDMS réticulée sur une pastille de Si couverte d'une couche greffée de chaînes courtes de PDMS (de masse molaire 5 kg·mol^{-1}). Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 2.21.a. Son fonctionnement est très proche du nanotribomètre présenté au paragraphe 3.6. L'aire de contact est directement mesurée l'aide d'un microscope et la force de frottement est déterminée par la mesure de la déformation d'un ressort bilame. La figure 2.21.b représente la force de frottement en fonction de l'aire réelle de contact pour une vitesse de glissement $V = 8,72$ µm·s^{-1}. Il apparaît que cette force dépend linéairement de l'aire de contact. Ici encore il est pertinent de caractériser le frottement de ces matériaux en utilisant la contrainte de frottement :

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{2.38}$$

La figure 2.21.c représente la contrainte de frottement en fonction de la vitesse de glissement. Contrairement à ce qui est observé habituellement pour le frottement des solides, l'effet de la vitesse est très important. La dépendance est affine de la forme :

$$\sigma(V) = \sigma_0 + kV \tag{2.39}$$

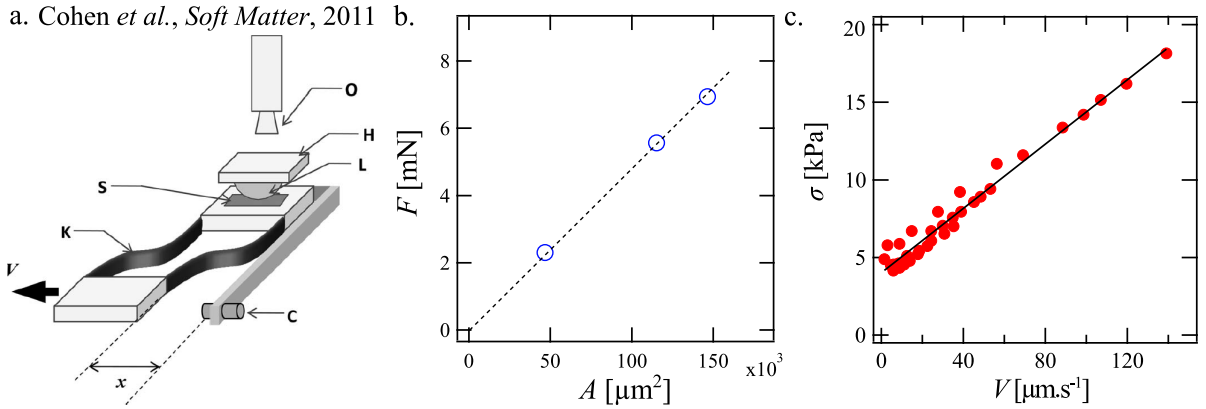


FIGURE 2.21 – (a) Schéma du dispositif utilisé par C. Cohen et L. Bureau pour mesurer le frottement d'élastomères réticulés de PDMS. Une lentille de PDMS (L), accrochée à un support (H), est mise en contact avec une surface plane (S). Ce substrat est translaté à une vitesse fixée V par l'intermédiaire d'un ressort bilame (K). La déflexion x de ce ressort, mesurée à l'aide d'un capteur capacitif (C), permet d'accéder à la force de frottement F. L'aire de contact est mesurée par un microscope optique (O). (b) Force de frottement en fonction de l'aire de contact pour un déplacement de la lentille à une vitesse $V = 8,72$ µm·s^{-1}. (c) Contrainte de frottement $\sigma = F/A$ en fonction de la vitesse V de la lentille. Ces figures sont extraites de Cohen *et al.* [147].

Où k est un coefficient de frottement et σ_0 est la contrainte de frottement statique. Cette dernière grandeur est assez sensible aux défauts de la surface. Dans le cas du frottement d'un élastomère de PDMS sur une couche greffée de chaînes courtes de PDMS, la valeur du coefficient de frottement est $k = 1,0 \pm 0,1 \times 10^8$ kg·m^{-1}·s^{-1}. Casoli *et al.* [144] ont rapporté un comportement identique sur des systèmes similaires. Ceux-ci, ainsi que L. Bureau et C. Cohen, ont par ailleurs étudié le frottement d'élastomères de PDMS sur des couches greffées de chaînes longues de PDMS. Les contraintes de frottement y sont beaucoup plus importantes et dépendent plus faiblement de la vitesse [144, 146, 147]. L. Bureau a montré que de manière similaire à la transition de glissement dans les fondus (voir figure 2.10.b), la contrainte de frottement augmente linéairement avec la densité de chaînes greffées puis sature aux alentours de $\Sigma = 5 \times 10^{-3}$. F. Brochard, A. Ajdari et M. Rubinstein [106, 148] ont modélisé ces systèmes. L'approche est très proche de celle développée pour le glissement des fondus (voir paragraphe 2.2.4.1). La différence principale provient du fait que le mécanisme de relâchement des contraintes n'est ici pas disponible. La relaxation des chaînes ne peut se faire que par rétractation de bras dans leurs tubes. Le temps caractéristique dépend alors exponentiellement de la longueur des chaînes et non plus comme une loi de puissance. Ce modèle décrit bien les données expérimentales à faible densité de greffage. Aux plus grandes densités, les effets collectifs des chaînes greffées doivent être pris en compte. Le modèle de Vilmin *et al.* [149] décrit ce régime et donne une estimation de la densité de greffage à laquelle la saturation apparaît, en bon accord avec les données expérimentales.

2.4.4 Effet de la température

L'effet de la température sur le frottement des élastomères réticulés a été étudié depuis longtemps par Schallamach [142,150], Grosch [151] et plus tard par Ronsin *et al.* [152] et Vorvolakos *et al.* [145]. Ces derniers ont étudié le frottement de lentilles hémisphériques de PDMS réticulées sur des surfaces couvertes d'une monocouche d'hexadecylsiloxane greffé. La figure 2.22.a représente la contrainte de frottement en fonction de la vitesse pour différentes températures. Celle-ci diminue quand la température augmente. La gamme de vitesse de glissement sondée est ici très importante. La contrainte commence par augmenter avec la vitesse avant d'atteindre un plateau, puis elle chute. Pour expliquer ces résultats, les auteurs s'appuient sur un modèle développé par

Schallamach [153], Chernyak et Leonov [154] selon lequel la dissipation par frottement provient de l'adsorption réversible sur la surface de portions de chaînes de polymère qui s'étirent jusqu'à se décrocher. La force nécessaire pour décrocher une chaîne augmente avec la vitesse, car celles-ci disposent de moins de temps pour dissiper de l'énergie en relaxant entre le détachement et une nouvelle adsorption. D'autre part, à haute vitesse, le nombre de chaînes qui peuvent s'adsorber se réduit ce qui conduit à une diminution de la contrainte de frottement. Le mécanisme d'ad-

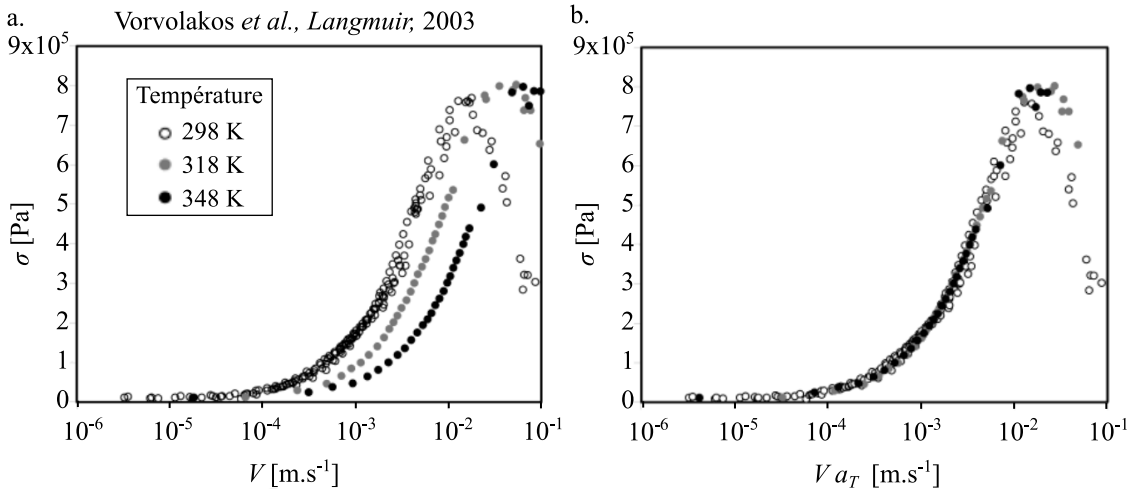


FIGURE 2.22 – Contrainte de frottement d'un élastomère de PDMS sur une surface couverte d'une monocouche d'hexadecylsiloxane pour différentes températures en fonction (a) de la vitesse de glissement et (b) du produit de la vitesse de glissement et d'un facteur de décalage arrhenien. Ces figures sont reproduites de Vorvolakos *et al.* [145].

sorption des chaînes est un processus thermiquement activé qui doit dépendre le la température selon une loi d'Arrhénius. Ceci est bien vérifié sur la figure 2.22.b qui représente σ en fonction de $\log(a_T V)$ avec :

$$\log(a_T) = \frac{E_\mathrm{a}}{2,3R}\left[\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right] \tag{2.40}$$

Toutes les données se trouvent sur une courbe maîtresse, ce qui permet de déterminer l'énergie d'activation pour le frottement : $E_\mathrm{a}^\mathrm{frottement} = 25\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$. Notons que cette énergie est différente de celle de la viscosité du PDMS fondu $E_\mathrm{a}^\mathrm{viscosité} = 15\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$ [155].

2.4.5 Conclusion sur le frottement des élastomères réticulés

Il apparaît que le frottement des élastomères réticulés est proche du frottement des liquides. En effet, dans les deux cas l'effet de frottement est caractérisé par une contrainte tangentielle à l'interface. Cette contrainte dépend, dans certains régimes, linéairement de la vitesse ce qui conduit à l'apparition d'un coefficient de frottement k. Dans le chapitre 4, nous tenterons de comparer quantitativement le frottement des liquides et polymères et le frottement des élastomères réticulés de même nature chimique.

Chapitre 3

Matériels et méthodes

L'étude expérimentale de la dynamique des polymères aux interfaces nécessite un bon contrôle de la physico-chimie des surfaces et des polymères. Ce chapitre présente les différentes techniques utilisées afin de caractériser les matériaux polymères et les surfaces. Il détaille les protocoles de modification de surfaces mis en œuvre pour modifier les propriétés de frottement ou d'adhésion ou pour greffer des chaînes de polymère.

3.1 Polymères modèles

Dans ce travail, deux polymères modèles linéaires et non chargés ont été utilisés : le polystyrène (PS, voir Figure 3.1.a) et le polydiméthylsiloxane (PDMS, voir Figure 3.1.b). Les caractéristiques de ces polymères sont résumées dans le tableau 3.1.

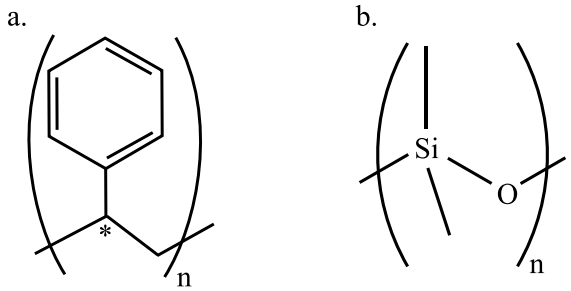


FIGURE 3.1 – (a) Formule topologique du polystyrène (PS), l'étoile signale le carbone asymétrique. (b) Formule topologique du polydimethylsiloxane (PDMS).

	M_0 [g·mol^{-1}]	ρ [g·cm^{-3}]	a [nm]	M_e [g·mol^{-1}]	T_g [K]
PS	104	1,04	0,55	13 000	373
PDMS	74	0,965	0,50	9 600	150

TABLE 3.1 – Caractéristiques des polymères modèles utilisés [33]. M_0 est la masse molaire d'un monomère. ρ est la masse volumique du matériau. a est la taille d'un monomère déterminée par $a^3 = M/(\mu\mathcal{N}_A)$. M_e est la masse molaire moyenne entre enchevêtrements [156]. T_g est la température de transition vitreuse [157].

3.1.1 Polystyrène

Le PS est un polymère de formule brute $(C_8H_8)_n$ (voir Figure 3.1.a), amorphe à température ambiante. Chaque monomère comporte un carbone asymétrique (voir figure 3.1.a) dont la configuration est aléatoire, on dit que le polymère est *atactique*. Ceci explique l'impossibilité du PS à cristalliser. Sa transition vitreuse, dont la température est proche de 100 °C, est très étudiée dans la littérature. Le PS est utilisé dans de nombreuses applications telles que l'emballage, l'isolation thermique ou électrique, l'automobile ou le mobilier. C'est un thermoplastique dur et cassant qui peut être mis en forme par extrusion, par thermoformage ou par injection. Il est souvent associé à du caoutchouc butadiène avec lequel il forme un matériau biphasé appelé « polystyrène choc » dont la résistance aux chocs est excellente [2].

3.1.2 Polydiméthylsiloxane

Le PDMS est un polymère de formule brute $(C_6H_6OSi)_n$ (voir Figure 3.1.b), liquide à température ambiante, appartenant à la famille des silicones. C'est un polymère résistant bien à l'oxydation et à la dégradation thermique. Sa température de transition vitreuse est basse, égale à -123 °C. Sous forme de liquide, il est utilisé comme lubrifiant, fluide d'amortissement, liquide caloporteur ou anti-mousse. Il peut être réticulé pour former un matériau élastomère dont les propriétés sont contrôlées par la densité en point de réticulation ou la présence de charge. Ces élastomères servent de joints, de moules, de revêtements, etc. [2] ou de circuits microfluidiques. Sa biocompatibilité autorise son utilisation comme implant médical ou agent cosmétique à l'état liquide ou réticulé.

3.2 Outils de caractérisation des matériaux polymères

Afin d'interpréter les résultats des chapitres suivants sur la dynamique des liquides de polymère aux interfaces, il est nécessaire de bien connaître les propriétés des échantillons de polymère utilisés (en particulier leur distribution en masse molaire, leurs propriétés rhéologiques et, dans le cas des solutions, la qualité des solvants). Les techniques d'analyse de ces propriétés sont présentées ici.

3.2.1 Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ou chromatographie par perméation de gel (GPC) permet de mesurer la distribution en masse molaire d'un échantillon de polymère [158].

3.2.1.1 Principe

Cette technique consiste à injecter avec un débit constant de 1 $mL{\cdot}min^{-1}$ une solution diluée de polymère en bon solvant dans une colonne remplie de billes poreuses de silice. La concentration en polymère en sortie de la colonne est mesurée au cours du temps à l'aide d'un réfractomètre. Les tailles des pores de la colonne sont distribuées de façon à balayer les rayons de giration des pelotes formées par les chaînes à caractériser. Les chaînes les plus courtes forment des pelotes plus petites qui vont diffuser dans un plus grand nombre de pores que les chaînes longues. Elles mettent par conséquent plus de temps à traverser la colonne. Si le système a été correctement étalonné, il est donc possible d'extraire la distribution en degré de polymérisation d'un échantillon de polymère. Le solvant généralement utilisé pour la SEC est le tétradydrofurane (THF), mais ce dernier n'est pas utilisable pour le PDMS, car leurs indices optiques sont trop proches. C'est donc le toluène qui a été utilisé ici comme solvant.

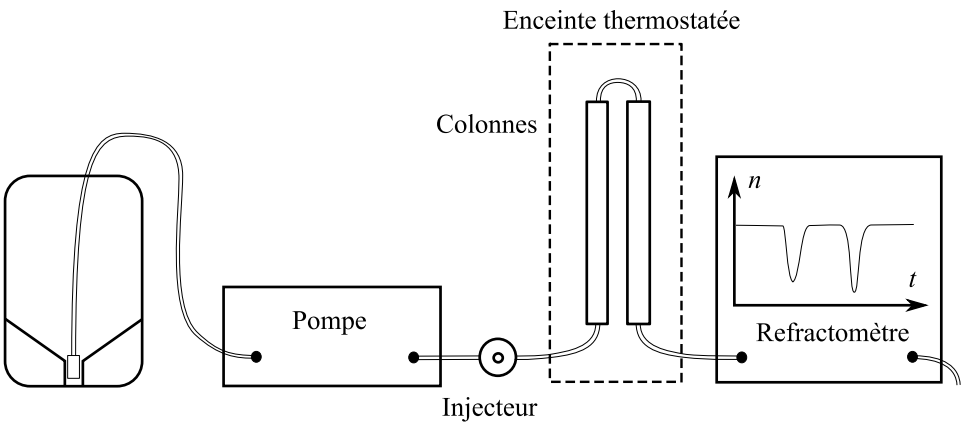


FIGURE 3.2 – Schéma de principe de la SEC. Une pompe injecte dans la colonne un solvant à un débit de 1 mL·min^{-1}. Un injecteur permet d'ajouter à un instant $t = 0$ la solution de polymère à caractériser. L'enregistrement de l'indice de réfraction en fonction du temps en sortie de la colonne est démarré au même instant.

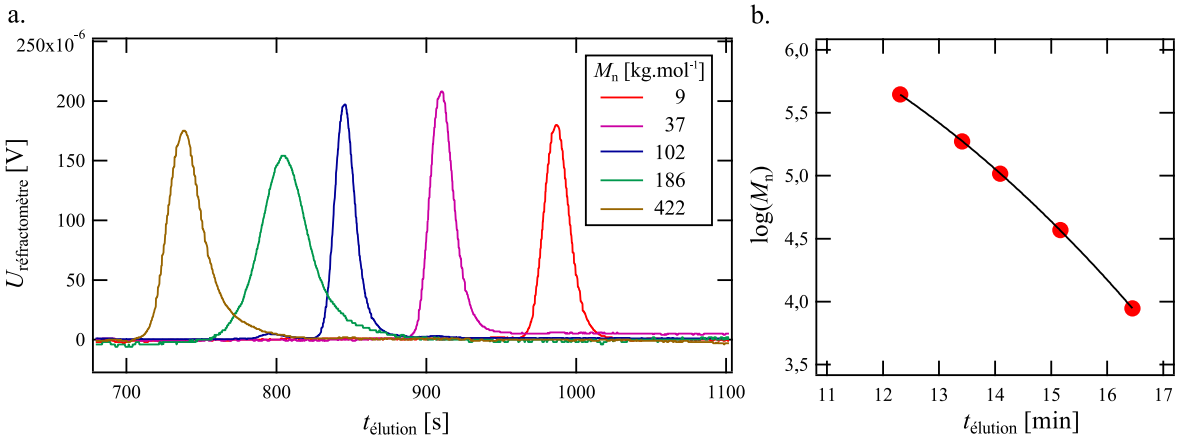


FIGURE 3.3 – (a) Courbes brutes de la tension $U_{\text{réfractomètre}}$ fournie par le réfractomètre en fonction du temps d'élution $t_{\text{élution}}$ pour des fractions étroites de PS de masses molaires 9, 37, 102, 186 et 422 kg·mol^{-1}. (b) Courbe d'étalonnage représentant le logarithme de la masse des chaînes en fonction du temps d'élution. La courbe noire est un ajustement polynomial du second degré.

3.2.1.2 Étalonnage

Dans le cas du PS, la colonne peut facilement être étalonnée à l'aide de fractions très faiblement polydisperses disponibles dans le commerce. Les courbes brutes correspondant à l'analyse par SEC de ces fractions sont visibles sur la figure 3.3.a conduisant à la courbe d'étalonnage de la figure 3.3.b. Les masses molaires de ces fractions ont été déterminées par le fabricant en utilisant la mesure du rayon de giration par diffusion de la lumière. Dans le cas du PDMS, en revanche il n'existe pas d'échantillons peu polydisperses dans le commerce. Peu de laboratoires sont équipés d'une SEC fonctionnant au toluène utilisant à un système de diffusion de la lumière. Nous avons donc utilisé un étalonnage en « PS équivalent » qui consiste à convertir l'étalonnage effectué sur le PS en étalonnage pour le PDMS en écrivant l'égalité des volumes hydrodynamiques.

$$\log M_{\text{PDMS}} = \frac{1 + a_1}{1 + a_2} \log M_{\text{PS}} + \frac{1}{1 + a_2} \log \frac{K_1}{K_2} \tag{3.1}$$

Où les viscosités intrinsèques du PS et du PDMS sont données par $[\eta_{\mathrm{PS}}] = K_1 M^{a_1}$ et $[\eta_{\mathrm{PDMS}}] = K_2 M^{a_2}$. Ces viscosités dans le toluène à 25°C sont [159] :

$$\eta_{\mathrm{PS}}/(\mathrm{mL} \cdot \mathrm{g}^{-1}) = 1,18 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,718} \tag{3.2}$$

$$\eta_{\mathrm{PDMS}}/(\mathrm{mL} \cdot \mathrm{g}^{-1}) = 1,36 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,69} \tag{3.3}$$

3.2.2 Rhéométrie

Les propriétés rhéologiques des liquides de polymère ont été caractérisées [17] à l'aide de rhéomètres Ares Discovery DHR à l'Institut de chimie et des matériaux Paris-est de Thiais et Anton Paar Physica-MCR 302 au Laboratoire de physique des solides et au Laboratoire Léon Brillouin du CEA Saclay. La faible quantité des échantillons disponible et leur grande viscosité imposent l'utilisation d'une géométrie cône-plan. Dans cette géométrie, schématisée sur la figure 3.4, le liquide est disposé entre un plan fixe, dont la température est contrôlée par un module Peltier, et un cône tronqué de diamètre d et d'angle α. Le couple C appliqué par le cône sur le liquide est mesuré précisément à l'aide d'une balance de torsion. La rhéologie du matériau peut être caractérisée de deux manières différentes. Dans la première, la mesure sous écoulement, le cône est mis en rotation continue à une vitesse de cisaillement $\omega = 2\pi f$ fixée et le couple C est enregistré en régime stationnaire. La géométrie cône-plan est alors particulièrement intéressante, car le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est constant dans tout l'échantillon :

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi f}{\tan \alpha} \tag{3.4}$$

En faisant varier la fréquence f, la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ peut être mesurée.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{6C\alpha}{\pi^2 f d^3} = \frac{12C}{\pi \dot{\gamma} d^3} \tag{3.5}$$

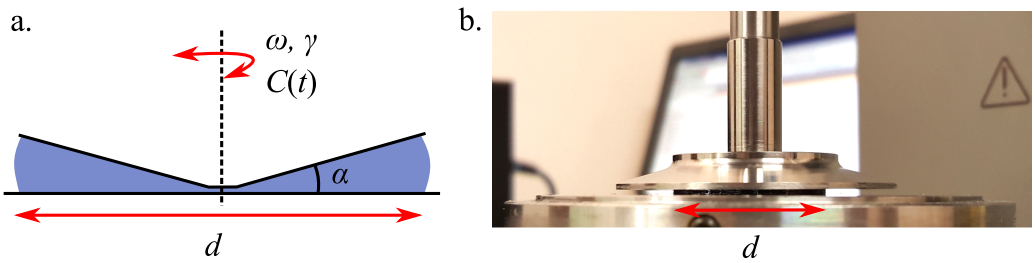


FIGURE 3.4 – (a) Schéma d'un rhéomètre cône-plan de diamètre d et d'angle α. Le cône oscille à la pulsation ω avec une amplitude γ tandis que le couple $C(t)$ est mesuré. (b) Photographie d'un fondu en place dans un cône-plan d'angle $\alpha = 2$ °, l'échantillon n'occupe qu'une fraction du diamètre du cône.

Dans la seconde méthode, la mesure sous oscillation, le cône oscille à la pulsation ω avec une amplitude γ choisie de façon à obtenir une réponse linéaire du matériau. Les signaux sinusoïdaux de la déformation du fluide $\gamma(t) = \tilde{\gamma}$ et du couple $C(t) = \tilde{C}$ sont enregistrés. Ces deux quantités sont liées par les modules de stockage G' et de perte G'' : $\tilde{C} = (G' + iG'')\tilde{\gamma}$. Ces mesures sont répétées pour différentes pulsations ω, ce qui conduit à la mesure du module de la viscosité complexe $|\eta^*(\omega)|$ défini comme :

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{|G'(\omega) + iG''(\omega)|}{\omega} \tag{3.6}$$

La loi phénoménologique de Cox-Merx [160] stipule que les mesures sous écoulement et sous oscillation donnent accès à des grandeurs équivalentes :

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma}) \tag{3.7}$$

La mesure sous oscillation étant plus simple à mettre en oeuvre, les propriétés rhéologiques ont été caractérisées dans ce travail essentiellement par cette méthode.

3.2.3 Diffusion de neutrons aux petits angles

La diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) [161, 162] est une méthode qui permet d'obtenir des informations sur la structure en volume à l'échelle nanométrique d'échantillons, par exemple des solutions de polymère. Le principe de cette méthode est décrit en détail au paragraphe 5.2.1. L'appareil utilisé est le spectromètre PAXY du Laboratoire Léon Brillouin (LLB). Les neutrons sont produits par le réacteur Orphée du CEA Saclay. Un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ est obtenu par un passage à travers un monochromateur rotatif qui sélectionne les neutrons se déplaçant à une vitesse $v = h/(m_{\text{neutron}}\lambda)$ fixée.

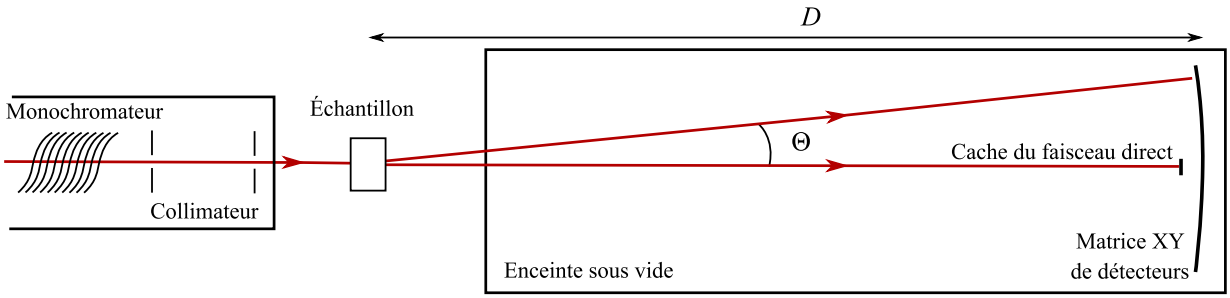


FIGURE 3.5 – Schéma du spectromètre PAXY du LLB. Un faisceau de neutrons passe par un monochromateur rotatif puis par un collimateur à fentes avant d'être diffusé par l'échantillon. L'intensité du signal est mesurée à distance D par une matrice de détecteurs.

La figure 3.5 donne un schéma de principe du spectromètre. PAXY est composé d'un collimateur à deux fentes permettant de modeler un faisceau parallèle. Les neutrons qui sont diffusés par l'échantillon avec un angle Θ sont détectés sur une matrice 2D circulaire, composée de 15 500 détecteurs individuels, se trouvant à une distance D de l'échantillon. Dans le cas d'échantillons isotropes, le spectre $I(q)$ est obtenu en intégrant le signal sur les cercles à Θ constant correspondant à des vecteurs d'onde $q = 2\pi\Theta/\lambda$. En pratique, la diffusion peut être mesurée sur une large gamme de vecteurs d'onde en effectuant des mesures à des longueurs d'onde et des distances différentes, par exemple $\lambda = 6$ Å, $D = 1$ m ou $\lambda = 8,5$ Å, $D = 5$ m. Les échantillons sont disposés dans des cuves en quartz [1] de 2 mm d'épaisseur.

3.3 Outils de caractérisation des surfaces

Les films de polymère et les couches greffées, dont la fabrication est détaillée à la fin de ce chapitre, doivent être précisément caractérisés. Les méthodes utilisées à cette fin, l'ellipsométrie, la réflectivité de rayons X et de neutrons sont présentées dans cette partie.

3.3.1 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique particulièrement adaptée pour mesurer des épaisseurs de couches, transparentes dans le visible, comprises entre 1 nm et 500 nm. Cette technique est également utilisée pour la mesure de la température de transition vitreuse de films fins de PS détaillée au paragraphe A.2.1.

1. L'utilisation du quartz permet de limiter la diffusion incohérente.

3.3.1.1 Principe

Le principe de l'ellipsométrie consiste à mesurer le changement de polarisation d'une onde lumineuse introduit par une réflexion à la surface d'un échantillon [163]. Les structures à caractériser sont des empilements de couches nanométriques dont les propriétés optiques sont isotropes. Lors d'une réflexion sur une telle structure, il existe deux états de polarisation orthogonaux qui ne sont pas modifiés : l'un est polarisé linéairement dans la direction parallèle au plan d'incidence (noté p) et l'autre dans la direction parallèle à la surface (noté s). En décomposant les champs électriques des rayons incidents et réfléchis suivant les directions de ces états propres ($\vec{E}^{\mathrm{i}}_{\mathrm{p}}$, $\vec{E}^{\mathrm{r}}_{\mathrm{p}}$, $\vec{E}^{\mathrm{i}}_{\mathrm{s}}$ et $\vec{\mathrm{E}}^{\mathrm{r}}_{\mathrm{s}}$) comme sur la figure 3.6, il est possible de définir les coefficients de réflectivité complexes $r_{\mathrm{p}} = E^{\mathrm{r}}_{\mathrm{p}}/E^{\mathrm{i}}_{\mathrm{p}}$ et $r_{\mathrm{s}} = E^{\mathrm{r}}_{\mathrm{s}}/E^{\mathrm{i}}_{\mathrm{s}}$ qui traduisent la modification des intensités et des phases des ondes polarisées p et s lors de la réflexion sur l'échantillon. N'importe quel état de polarisation peut ensuite être décomposé sur ces états propres. Les coefficients r_{p} et r_{s} étant différents, les états de polarisations quelconques se retrouvent ainsi modifiés lors de la réflexion.

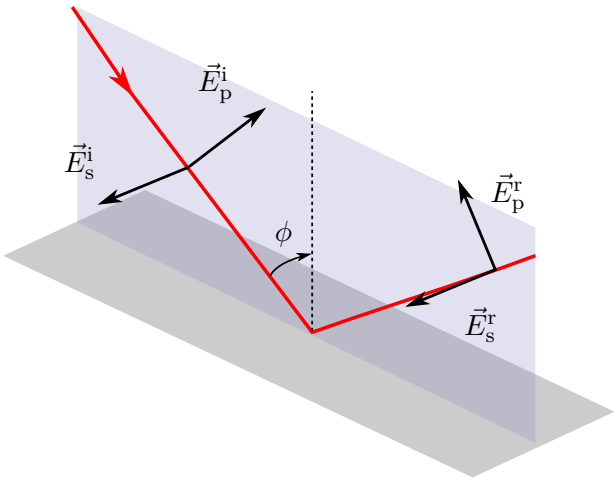


FIGURE 3.6 – Onde polarisée arrivant avec un angle d'incidence ϕ sur une interface entre deux milieux isotropes. Les états propres de polarisation p et s ne sont pas modifiés lors de la réflexion.

3.3.1.2 Ellipsomètre à annulation

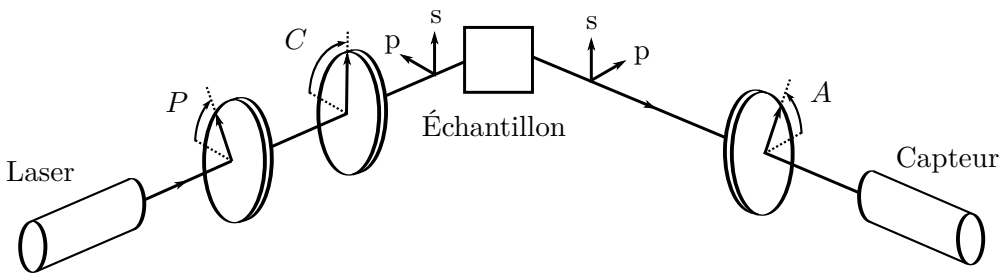


FIGURE 3.7 – Configuration de l'ellipsomètre à annulation utilisé. Les angles P et A représentent les angles entre les axes passants du polariseur et de l'analyseur et le plan d'incidence, l'angle C est l'angle entre l'axe rapide de la lame quart d'onde et le plan d'incidence.

L'ellipsomètre utilisé dans ce travail est un appareil commercial de marque Accurion, modèle EP3. Il est composé d'un laser à 658 nm suivi d'un polariseur et d'une lame quart d'onde précédant l'échantillon puis d'un analyseur suivi d'un capteur CCD (voir figure 3.7). Cet ellipsomètre est dit « à annulation », sa technique de mesure consiste à ajuster les positions du polariseur et de la lame $\lambda/4$ afin d'obtenir un faisceau incident polarisé de telle façon que l'effet de la réflexion

sur l'échantillon soit de transformer cette polarisation en polarisation linéaire. Le faisceau réfléchi est ensuite éteint grâce à l'analyseur. Un minimum d'intensité est mesuré par le capteur CCD et les angles P, C et A des trois lames par rapport au plan d'incidence sont enregistrés. Cette méthode d'annulation, bien que plus lente que la méthode photométrique, permet une grande précision et une excellente reproductibilité.

En réalité, le minimum d'intensité peut être atteint pour quatre triplets des angles (P, C, A) (voir [163] p. 167). La mesure d'un seul de ces triplets permet en théorie de caractériser l'échantillon. Cependant, le fait de mesurer indépendamment chacune des quatre extinctions permet de s'affranchir des erreurs systématiques. C'est cette méthode, dite *4 zones*, qui est utilisée. De ces mesures sont extraits les angles ellipsométriques Δ et Ψ reliés au rapport des coefficients de réflectivité de l'échantillon suivant ses états propres :

$$\frac{r_\mathrm{p}}{r_\mathrm{s}} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \tag{3.8}$$

3.3.1.3 Inversion et mesure d'épaisseurs

Il n'est pas possible de déduire directement la structure de l'échantillon à partir des seules valeurs de Δ et Ψ mesurées. Un modèle de l'échantillon doit être postulé dont un ou plusieurs paramètres pourront être extraits des données expérimentales. L'échantillon est modélisé par une succession de couches, chacune caractérisée par son indice optique complexe $n + ik$ et son épaisseur. À cela s'ajoutent les indices du milieu ambiant et du substrat. En dehors de quelques cas particuliers, il n'est pas possible d'inverser ce modèle afin d'obtenir une expression analytique reliant l'un des paramètres du modèle aux angles Δ et Ψ. En revanche, il est possible de calculer $\Delta_\mathrm{modèle}$ et $\Psi_\mathrm{modèle}$ puis de chercher numériquement quelles valeurs des paramètres permettent de s'approcher le mieux des données expérimentales. Le Tableau 3.2 donne les indices de réfraction complexes à température ambiante utilisés pour réaliser les inversions.

Matériau	n(658 nm)	Source
PS	1,586	[164]
PDMS	1,400	[33]
Silane	1,431	Sigma-Aldrich
SiO_2	1,456	[165]
Si	3,833 + 0,014i	[166]

TABLE 3.2 – Indices de réfraction complexes, à température ambiante pour $\lambda = 658$ nm, utilisés pour l'inversion des données ellipsométriques.

3.3.2 Réflectivité de rayons X

La réflectivité de rayons X permet, en plus de mesurer des épaisseurs de couches nanométriques comme l'ellipsométrie, de caractériser leurs rugosités [167].

Le coefficient de réflexion spéculaire R d'un faisceau de rayons X monochromatique est mesuré en fonction de son angle d'incidence θ. La fonction $R(\theta)$ est appelée le spectre de réflectivité. Le réflectomètre utilisé est appareil commercial de marque XENOCS Xenss 2.0 fonctionnant à $\lambda = 1,54$ Å en configuration $\theta/2\theta$ représentée sur le schéma de la figure 3.8.a. De la même façon que pour les mesures ellipsométriques, le problème n'est en général pas inversible et il est nécessaire de postuler un modèle de la structure à caractériser dont les paramètres libres seront ajustés sur les données expérimentales. Un exemple de spectre de réflectivité est présenté sur la figure 3.8.b pour une monocouche d'OTS fabriquée suivant le protocole du paragraphe 3.4.3.2.

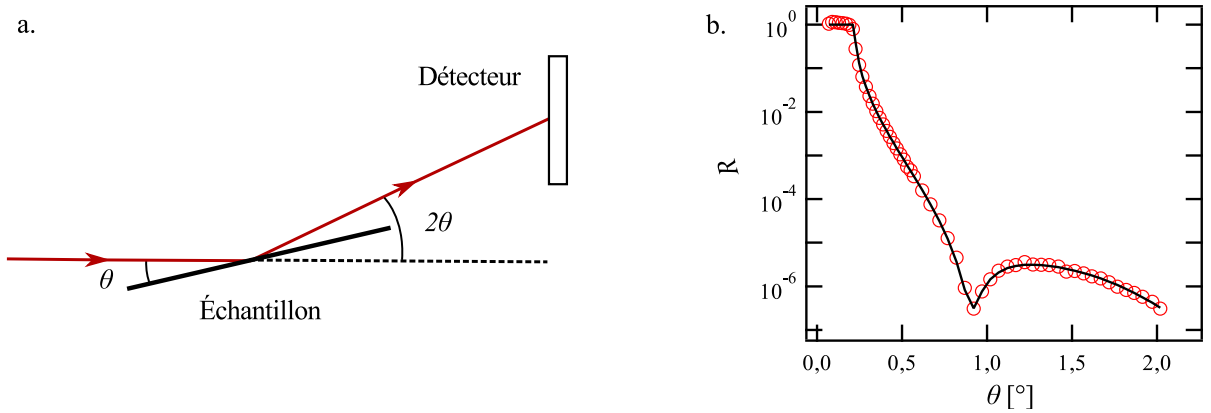


FIGURE 3.8 – (a) Principe d'un réflectomètre $\theta/2\theta$. Le faisceau de rayons X arrive avec un angle d'incidence θ sur l'échantillon. L'intensité de la réflectivité spéculaire est mesurée par une matrice de détecteurs. (b) Spectre de réflectivité d'une monocouche d'OTS et l'ajustement correspondant. Cet ajustement correspond à une couche d'épaisseur 2,6 nm et de rugosité 0,6 nm.

3.3.3 Mesure d'angles de contact

Une méthode rapide permettant d'évaluer la qualité de couches auto assemblées de silane est la mesure de l'hystérèse de l'angle de contact d'un liquide sur ces surfaces.

Si le liquide ne mouille pas totalement la surface sur laquelle il est déposé, il prend la forme d'une goutte dont l'angle θ avec le substrat est appelé angle de contact [168]. À cause des imperfections de la surface qui tendent à accrocher la ligne de contact, cette grandeur dépend de l'histoire de la goutte et prend en pratique une valeur comprise entre deux bornes θ_a et θ_r. L'angle θ_a, appelé angle d'avancée, correspond à l'angle pris par la goutte lors de l'avancée de la ligne de contact (voir figure 3.9.a). L'angle θ_r correspond à la reculée de cette ligne. L'écart $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ est appelé l'*hystérèse* de l'angle de contact.

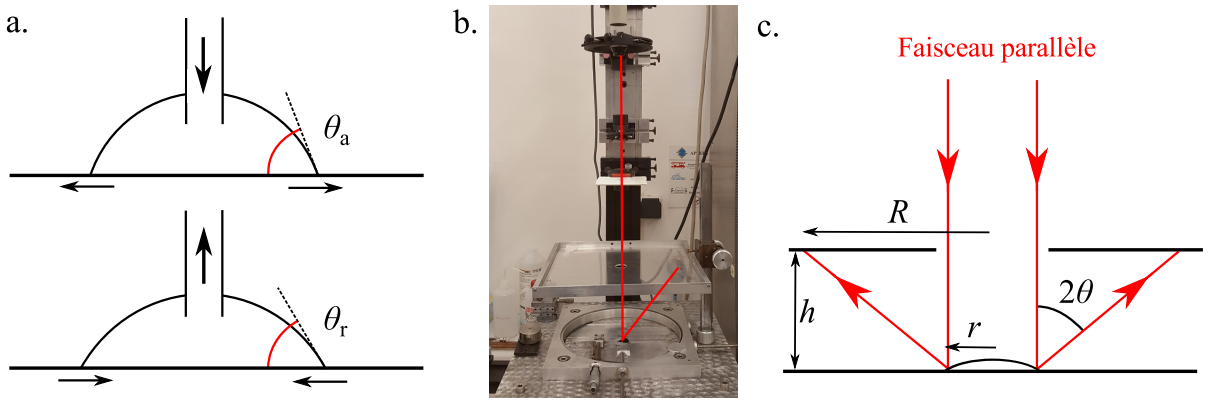


FIGURE 3.9 – (a) Angles de contact à l'avancée θ_a et à la reculée θ_r entre une surface et une goutte de liquide dont le volume est modifié. (b) Photographie du dispositif expérimental utilisé pour la mesure des angles de contact. (c) Principe de la mesure : un faisceau laser parallèle se réfléchit sur une goutte de liquide de rayon r. Cette réflexion image la ligne de contact sur un écran placé à une distance h. Le rayon de l'image R est lié à l'angle de contact θ par l'équation 3.9.

Le dispositif utilisé pour la mesure des angles de contact dans ce travail a été développé par Allain *et al.* [169] et est illustré par les figures 3.9.b et c. Un faisceau laser parallèle se réfléchit sur une goutte de liquide de rayon r. Cette réflexion image la ligne de contact sur un écran placé à une distance h. Le rayon R de l'image, qui peut être facilement mesuré, est lié à l'angle de

contact θ par :

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{h}{R-r}\right) \tag{3.9}$$

La goutte est liée à une seringue contrôlée par une vis micrométrique qui permet de se placer dans une situation d'avancée ou de reculée de la ligne de contact en injectant ou en aspirant du liquide de façon continue.

3.4 Modifications physico-chimiques des surfaces

Afin d'analyser la dynamique des polymères aux interfaces, il peut être intéressant de faire varier l'affinité des polymères avec les surfaces, par exemple en y greffant des molécules de silane, ou des chaînes de polymère dont la dynamique sera différente de celle des chaînes libres.

3.4.1 Nettoyage des surfaces

Les surfaces utilisées sont des pastilles de Si (*wafers*) ou des blocs de silice amorphe. Les pastilles sont ici des galettes monocristallines dont la surface est coupée suivant le plan atomique 100 puis polie. Elles sont naturellement recouvertes d'une couche d'oxyde de Si (SiO_2) de quelques nanomètres d'épaisseur. Les galettes utilisées font 2 pouces de diamètre et 500 µm ou 3 mm d'épaisseur selon les besoins des expériences. Les premiers sont faciles à découper à l'aide d'une pointe diamant et peu onéreux tandis que les seconds sont rigides et garantissent une surface plane à l'échelle du centimètre. Les blocs de silice sont fabriqués sur mesure par l'entreprise Fichou et sont polis jusqu'à obtenir une rugosité inférieure à 0,2 nm.

Les surfaces de silice (SiO_2) à l'échelle moléculaire présentent deux types de groupements, des ponts siloxanes peu réactifs et des groupements silanols plus réactifs [170]. À température ambiante, ces surfaces sont de plus recouvertes d'une fine couche de molécules d'eau [171]. Avant d'être utilisées, elles doivent être débarrassées de tout résidu organique. Ceux-ci peuvent par exemple provenir de la dernière étape de polissage à l'usine. Nous disposons pour cela de différentes méthodes que nous présentons ici.

3.4.1.1 Nettoyage au mélange piranha

Le mélange piranha est parfaitement adapté pour le nettoyage des résidus organiques [172]. Il s'agit d'un mélange 3 :1 en volume d'acide sulfurique à 99 % et d'eau oxygénée à 30 %. Cette solution ne peut pas être conservée et doit être préparée juste avant son utilisation. La réaction entre ces deux composants est exothermique et porte rapidement le mélange à ébullition, c'est pourquoi celui-ci doit être effectué lentement et avec précaution dans de la verrerie supportant les chocs thermiques. Le produit de la réaction est l'acide de Caro qui est à la fois un acide fort et un oxydant puissant. Les surfaces sont plongées dans le mélange bouillant pendant une durée typique de 20 min puis sont soigneusement rincées à l'eau distillée. Le nettoyage au piranha est une étape dangereuse qui doit être effectuée sous une hotte avec des équipements de protection adaptés (visière, tablier, gants épais).

3.4.1.2 Nettoyage à l'UV Ozone

Une autre méthode de nettoyage appelée UV-Ozone consiste à exposer les surfaces à une lampe UV émettant à $\lambda_1 = 185$ nm et à $\lambda_2 = 254$ nm sous un flux de dioxygène. Les molécules de O_2 sont dissociées par les rayonnements à λ_1, ce qui conduit à la production d'ozone. Les molécules organiques à la surface sont dissociées par les rayonnements à λ_2. Les réactions entre les débris et l'ozone produisent des molécules volatiles (CO_2, H_2O, N_2) qui sont évacuées par le flux d'oxygène [173].

3.4.1.3 Régénération des surfaces par l'acide fluorhydrique

À cause de leur coût important, les pastilles de Si de 3 mm d'épaisseur sont réutilisées. Pour cela, elles doivent subir une opération appelée *etching* au cours de laquelle leur couche d'oxyde est régénérée. Le protocole est le suivant :

1. La pastille est rincée au toluène puis nettoyée à l'UV Ozone pendant 40 min [2].
2. Elle est ensuite plongée dans un bécher en téflon contenant un mélange d'acide fluorhydrique (HF) et de fluorure d'ammonium (référence du mélange : Aldrich AF 875-125, etching mixture) durant 45 s. C'est au cours de cette étape que la couche d'oxyde est dissoute par le HF. Le fluorure d'ammonium sert à rendre la réaction contrôlable en atténuant l'effet du HF.
3. Après cela, la pastille est plongée dans un bain d'eau distillée durant 2 min. À l'issue de cette étape la surface est hydrophobe et ressort sèche du bain de rinçage [3].
4. Par la suite la pastille est trempée dans un bain de mélange piranha durant 2 min afin de régénérer la couche d'oxyde, puis rincée à l'eau distillée et séchée sous un flux de gaz inerte. La surface est alors hydrophile.
5. Enfin, les étapes 2, 3 et 4 sont répétées une seconde fois.

Le HF est un composé à la fois corrosif et très toxique ce qui rend l'opération de nettoyage délicate. Il faut utiliser de faibles quantités et l'antidote du HF, le Calcium Gluconate, doit se trouver à proximité.

3.4.2 Fabrication de films de polymère

Des films de polymère d'épaisseur nanométrique, très régulier à l'échelle du centimètre, peuvent être fabriqués selon une méthode décrite dans ce paragraphe. Les films peuvent servir d'étape intermédiaire dans le greffage ou l'adsorption de polymère sur des surfaces, ou peuvent être utilisés pour l'étude de l'effet des interfaces sur la transition vitreuse du PS (voir chapitre en annexe).

La première étape de la fabrication de films de polymère est le nettoyage des pastilles de Si sur lesquels ces films seront déposés par UV Ozone pendant 45 min. Ceci permet de rendre le substrat mouillant par le polymère. Les films de polymère d'épaisseurs variant de 5 à 150 nm et reposant sur des pastilles de Si sont réalisés par *spin-coating* [174]. Une solution de polymère dans un bon solvant est préparée au moins 24 h à l'avance. Cette solution est déposée sur la pastille à l'aide d'une seringue en verre (Hamilton) sur laquelle est monté un filtre en PTFE (Carl Roth, HLL8.1) comportant des pores de 0,45 μm de diamètre (voir figure 3.10.a). La pastille est mise en rotation à une vitesse de 2000 tr·min^{-1} pendant 1 min. La solution s'étale, formant un film qui s'amincit au fur et à mesure que le solvant s'évapore. Il se forme ainsi un film de polymère dont l'épaisseur dépend de la concentration initiale de la solution et de la vitesse de rotation [174]. La figure 3.10.b donne la relation entre l'épaisseur finale et la concentration de la solution.

Les solvants utilisés pour fabriquer des films de PS et PDMS sont respectivement le toluène et le *n*-heptane [4]. Après leur fabrication, les films de PS sont recuits 24 h sous vide à 140 °C (température supérieure à T_g) ce qui permet d'atteindre un équilibre de conformation des chaînes [175]. Les films de PDMS pour lesquels T_g est largement inférieure à la température ambiante sont simplement séchés sous vide pendant 2 h.

2. Étape indispensable pour enlever les anciennes couches greffées de PS.
3. Si la surface est mouillante au HF et à l'eau c'est que les anciennes couches greffées n'ont pas été correctement détruites pendant la première étape.
4. Le toluène convient également très bien pour le PDMS. Cependant, comme le *n*-heptane n'est pas un solvant du PS, il est possible de cette manière de fabriquer un film de PDMS sur un film de PS

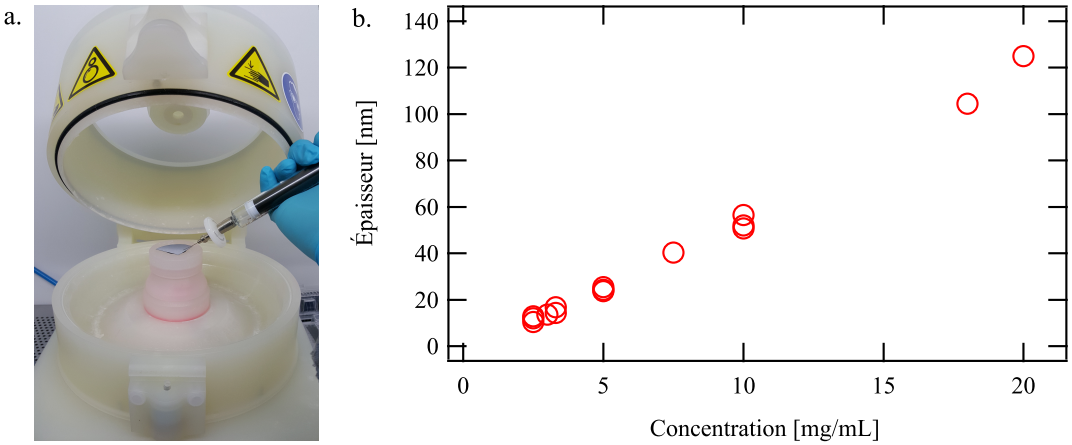


FIGURE 3.10 – (a) Photographie de la tournette servant à la fabrication des films par *spincoating*. La pastille de Si est maintenue par une ventouse pneumatique. La solution de polymère est déposée à l'aide d'une seringue et d'un filtre. (b) Épaisseur finale d'un film de PS 422 kg·mol^{-1} fabriqué par *spincoating* à 2000 tr·min^{-1} pendant 1 min en fonction de la concentration de la solution.

3.4.3 Silanisation des surfaces

3.4.3.1 Principe et intérêt

L'énergie d'interaction entre un liquide et une surface de silice peut être modifiée en accrochant sur la surface une couche dense de molécules dont la nature peut être très variable. Ces dernières doivent comporter un groupement silane qui leur permettra de former une liaison covalente avec la surface, par exemple de la forme R_3-Si-Cl. Les groupements silane peuvent facilement s'hydrolyser en silanol [171] :

$$R_3{-}Si - Cl + H_2O \rightarrow R_3{-}Si - OH + HCl \tag{3.10}$$

Ces derniers peuvent alors se condenser et s'agréger :

$$2\ R_3{-}Si - OH \rightarrow R_3{-}Si - O - Si - R_3 \tag{3.11}$$

Ces composés doivent donc impérativement être conservés à l'abri de l'humidité. Paradoxalement, ce sont ces réactions d'hydrolyse et de condensation les rendant si difficiles à conserver qui sont utilisées pour greffer ces molécules sur des surfaces de silice. Il s'agit de faire en sorte que l'hydrolyse des molécules de silane ne se produise qu'au dernier moment, lorsque celles-ci atteignent la surface. La réaction de condensation se fait alors avec les groupements silanols de la surface de silice. La monocouche auto assemblée (SAM) doit être la plus régulière et la plus dense possible. Pour ceci différents protocoles, présentés ici, peuvent être utilisés.

3.4.3.2 Silanisation en phase liquide

Pour le greffage des silanes portant des chaînes carbonées (OTS, DTS) le protocole utilisé est celui mis au point par Silberzan *et al.* [176], dans lequel l'atmosphère, la température et la quantité d'eau introduite sont bien contrôlés. Les manipulations se font dans une boîte à gants à atmosphère d'argon. Le gaz est maintenu sec par une circulation continue dans un tamis moléculaire. Le protocole, illustré par la figure 3.11, est le suivant :

— Une solution contenant 60% en volume de CCl_4 et 40% de chloroforme est préparée dans une ampoule à décanter. La solution est saturée en eau par ajout d'eau et agitation. Ceci permet d'obtenir une concentration en eau proche de 1×10^{-3} mol·L^{-1} dans le bain de silanisation.

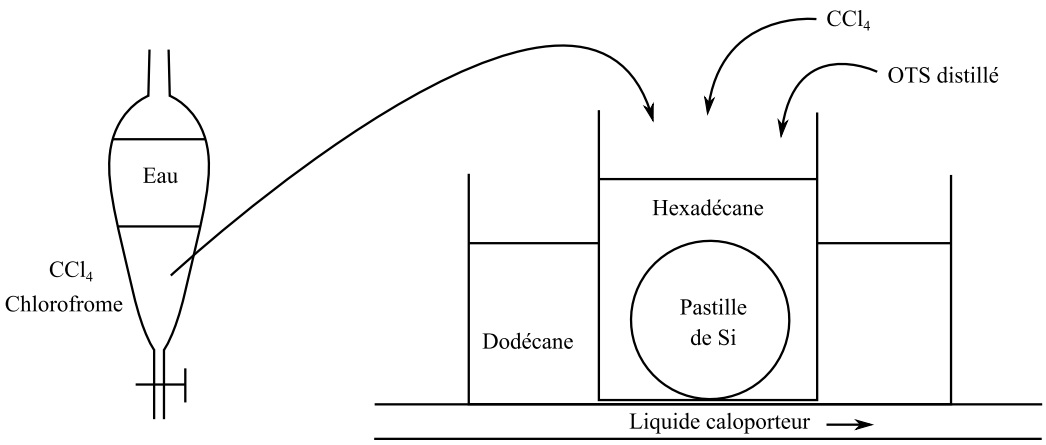


FIGURE 3.11 – Schéma de la silanisation en phase liquide. Une pastille de Si est plongée dans un bain d'hexadécane, de CCl_4, de chloroforme et d'OTS dont la température et la fraction en eau sont contrôlées. Cette opération se fait dans une boîte à gants remplie d'argon.

— Une solution composée de 7 mL de la solution précédente, de 10 mL de CC_4 et de 70 mL d'hexadécane anhydre est préparée dans la boîte à gants dans un bécher dont les parois auront idéalement été préalablement grossièrement silanisées.

— La température du bécher est fixée à 18 °C environ, proche de la température de fusion du dodécane, par une circulation de fluide réfrigérant.

— Les pastilles de Si sont nettoyées par UV Ozone pendant 30 min.

— Quelques mL d'OTS sont distillés [5] sous vide dans une petite colonne préalablement pyranisée et séchée au moins 24 h à 250 °C. Le distillat est recueilli dans un petit ballon rempli d'argon. Cette étape, qui permet de se débarrasser des molécules d'OTS réticulées à cause de l'humidité, est nécessaire même lorsque le flacon d'OTS est neuf.

— Au dernier moment, 300 µL d'OTS distillé (6 gouttes) sont introduits dans le bécher. Les pastilles de Si sont trempées dans la solution de silane pendant 5 min puis sont placées dans un bain de lavage d'hexadécane.

— Après rinçage au toluène et séchage sous vide, les surfaces sont caractérisées par une mesure d'angle de contact du dodecane.

Nous avons obtenu par ce moyen de bonnes surfaces silanisées présentant un angle d'avancée de $\theta_a = 34$ ° et une hystérèse inférieure à 1 °.

3.4.3.3 Silanisation en phase vapeur

Une autre voie de silanisation, utilisée pour la fabrication des couches de précurseur de greffage, consiste à faire passer les molécules de silane en phase vapeur puis à les condenser sur la surface [27, 38, 109, 177]. Le protocole est le suivant :

— Un dessiccateur contenant un petit cristallisoir et un support en verre est nettoyé au piranha [6] et conservé au sec dans un four à 200°C.

— Les surfaces sont nettoyées par une exposition à l'UV Ozone pendant 45 min. Le dessiccateur est extrait du four, rempli d'argon et laissé à refroidir 20 min avant la fin du nettoyage.

5. Comme la colonne est petite, il faut l'isoler avec du papier aluminium. Le chauffage se fait à l'aide d'un pistolet thermique. Il n'est pas anormal que le silane jaunisse lors du chauffage.

6. Il n'est pas utile de piraniser le dessiccateur à chaque silanisation, un rinçage au toluène suffit.

FIGURE 3.12 – Silanisation en phase vapeur. Étape d'évaporation sous vide du silane par chauffage à l'aide d'un décapeur thermique.

— Quelques gouttes de silane sont déposées au dernier moment dans le cristallisoir. La quantité doit être suffisante pour couvrir les surfaces, mais assez faible pour ne pas condenser sous forme de gouttes. Pour un petit dessiccateur, 4 gouttes est un optimal tandis que 15-20 gouttes sont nécessaires pour un grand dessiccateur. La pastille de Si est ensuite déposée sur le support de verre.

— Le dessiccateur est scellé à l'aide de graisse de rodage (GE Bayer Silicones, baysilone paste [7]). L'ensemble est déposé dans un bac contenant un fond d'eau froide [8]. Le vide y est fait durant 5 min à l'aide d'une pompe à palette.

— Le dessiccateur est isolé puis déposé sur une plaque chauffante. Le bas du dessiccateur est chauffé à l'aide d'un pistolet thermique pour vaporiser le silane. La remontée du silane sur les parois du cristallisoir doit être visible. L'opération de chauffage ne dure pas plus de 10 min. Il n'est pas nécessaire que la couche de silane soit visible sur les surfaces.

— À l'issue d'un temps variable, qui dépend de la molécule à greffer, la pastille est extraite du dessiccateur puis rincée au toluène et à l'isopropanol afin d'évacuer les molécules n'ayant pas réagi. Enfin, la surface est séchée sous vide.

3.4.4 Greffage de polymères sur une surface

L'objectif du greffage est d'accrocher de façon covalente des chaînes de polymère sur une surface par une extrémité. Il existe pour ceci deux méthodes principales : le *grafting-from* et le *grafting-to*. La méthode de *grafting-from* consiste à polymériser les chaînes directement sur la surface, ce qui permet d'obtenir des densités de greffage très importantes. L'inconvénient de cette méthode est la difficulté d'obtenir des chaînes monodisperses et de déterminer précisément leur longueur. La méthode utilisée dans ce travail est la *grafting-to* dans laquelle des chaînes préalablement fonctionnalisées à une de leurs extrémités réagissent avec des groupements présents sur la surface. Les groupements réactifs en surface sont obtenus par le greffage préalable d'une monocouche auto assemblée (SAM) de précurseurs courts : des silanes. Dans les paragraphes suivants, les protocoles de greffage du PS et du PDMS sur des surfaces de silice sont présentés.

7. La marque de la graisse a son importance, par exemple si le dessiccateur a été fermé avec de la graisse Dow Corning High vacuum, il est très difficile à ouvrir.

8. Pour ne pas risquer que le silane ne parte dans la pompe si le dessiccateur est encore trop chaud.

3.4.4.1 Greffage du PS ou du PDMS amino terminé

Le greffage de chaînes de PS est réalisé à l'aide de chaînes de PS mono-amino terminé, sur des SAM d'époxy-silane. Nous avons aussi employé cette technique pour le PDMS. Cette voie de greffage, illustrée par la figure 3.13, a été mise au point dans l'équipe d'É. Drockenmuller. Les chaînes de PS-NH_2 ont été synthétisées par A. Chennevière [38]. Les chaînes de PDMS-NH_2 ont été achetées chez Polymer Source.

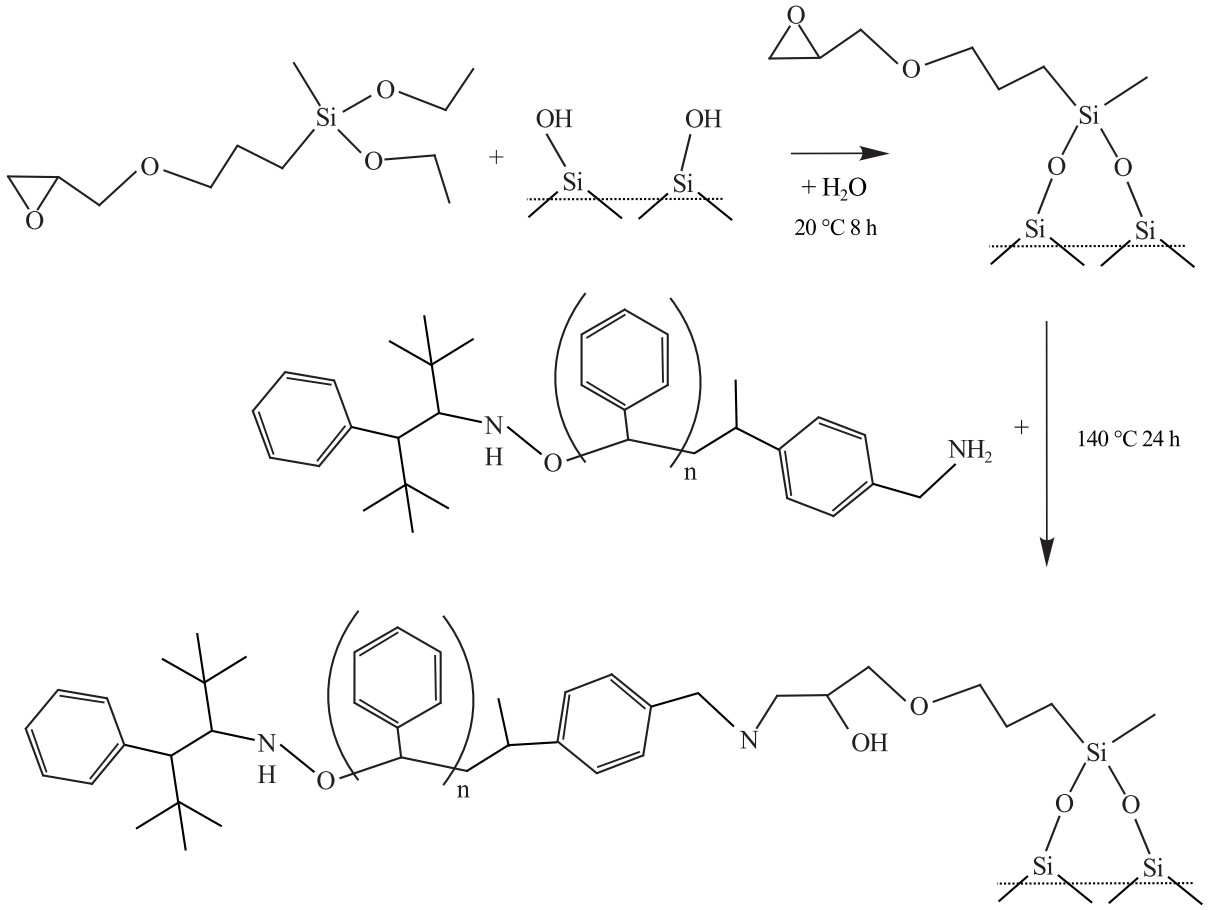


FIGURE 3.13 – Réactions de greffage du PS amino terminé. Les groupements siloxanes de l'epoxy-silane réagissent avec les silanols de surface ce qui conduit au greffage du précurseur. Le PS fonctionnalisé est greffé par la réaction de son groupement amine sur le groupement epoxy du précurseur.

Les molécules d'époxy-silane (diethoxy(3-glycidyloxypropyl)methylsilane, Sigma) comportent un groupement silane à l'une de leurs extrémités et un groupement époxy à l'autre. Elles sont greffées grâce au protocole de silanisation en phase vapeur présenté au paragraphe 3.4.3.3. Le temps de réaction entre le silane et la surface est de 18 h. L'épaisseur finale de la monocouche, mesurée par ellipsométrie, est typiquement 0,9 nm. Pour le PS, un film de polymère présentant une extrémité fonctionnalisée (PS-NH_2) d'environ 100 nm d'épaisseur est déposé par *spin-coating* sur une SAM fraîchement fabriquée. Pour le PDMS, une goutte de liquide est disposée entre la surface et plaque de silice séparées par des cales de 10 µm. La réaction entre les groupements epoxy de la monocouche et les groupements amines des chaînes de polymère se fait dans un four sous vide à 140 °C pendant une durée typique de 24 h. Cette réaction est sous contrôle cinétique, le choix du temps de réaction permet ainsi de choisir la densité de greffage des chaînes à la surface. Une fois la réaction stoppée, les chaînes de polymère fonctionnalisé n'ayant pas réagi sont évacuées par agitation dans un bain de toluène pendant 48 h. L'épaisseur de la couche greffée obtenue est mesurée par ellipsométrie (les épaisseurs de la couche d'oxyde de Si et de

silane précédemment mesurées étant incluses dans le modèle) après séchage sous vide. Par la suite un film de PS pourra être déposé sur la couche greffée par *spin-coating*. Un recuit sous vide de 24 h à 140 °C permet l'interpénétration entre les deux couches [175] et la relaxation des contraintes dues au spin-coating [38].

3.4.4.2 Greffage du PDMS vinyl terminé

La quasi-totalité des couches greffées de PDMS utilisées dans ce travail a été réalisée par la voie que nous présentons ici. Le PDMS est greffé à partir de chaînes de PDMS mono-vinyl terminés et de SAM de chloro-silane [27,38,60,109,177,178]. Les molécules de silanes utilisées sont des oligomères du PDMS comportant 3 monomères et terminés à une extrémité par un groupement Si-Cl et de l'autre par un groupement Si-H. Elles ne sont pas disponibles commercialement et doivent être synthétisées. L'ensemble des étapes est résumé par la figure 3.14.

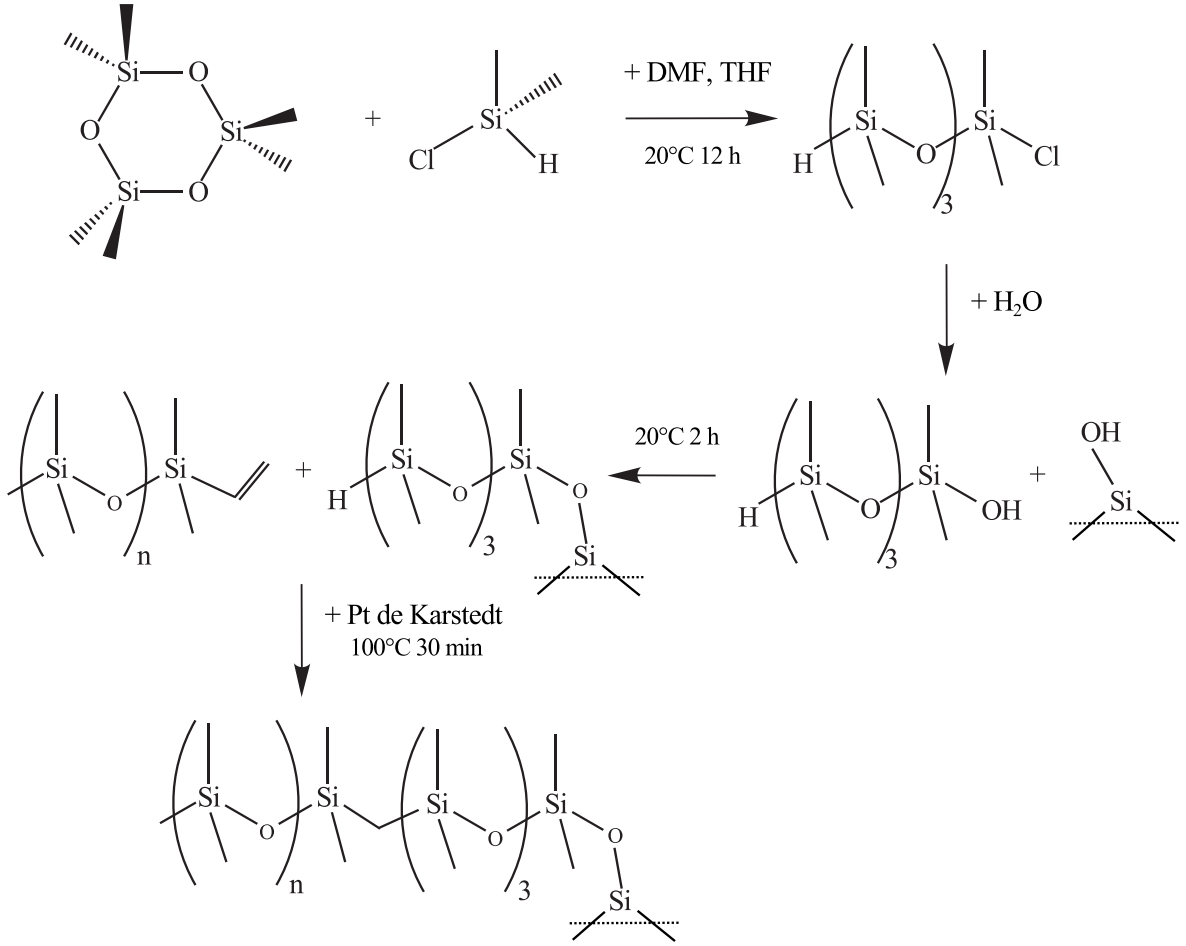


FIGURE 3.14 – Réactions de greffage du PDMS vinyl terminé. Un oligomère de PDMS est synthétisé par réaction du chlorodiméthylsilane sur l'hexamethylcyclotrisiloxane. Ce précurseur est greffé à la surface de SiO_2. Les chaînes de PDMS sont greffées par la réaction de leurs extrémités vinyl terminées avec ce précurseur.

Synthèse de l'oligomère Si-H terminé. L'oligomère Si-H terminé est synthétisé à partir de l'hexamethylcyclotrisiloxane (D3), une molécule cyclique composée de 3 monomères de PDMS. Ce cycle est ouvert dans du THF par un chlorodiméthylsilane. La réaction, catalysée par la diméthylformamide (DMF), se fait en atmosphère anhydre, car l'eau est un poison de la réaction et le produit est sensible à l'hydrolyse. Le protocole, illustré par la figure 3.15 est le suivant :

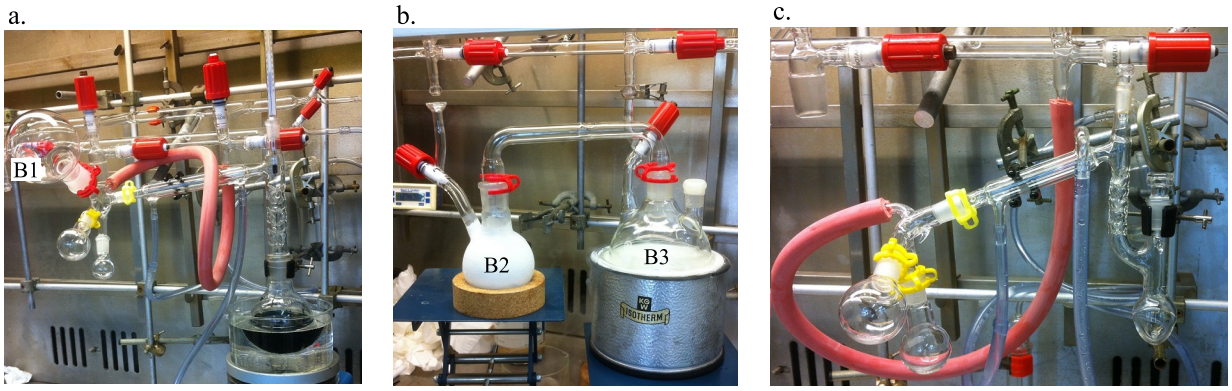


FIGURE 3.15 – Synthèse de l'oligomère Si-H terminé. (a) Distillation sous argon du mélange THF/benzophénone. (b) Sublimation sous vide du D3 initialement placé dans le ballon B2 et solidification dans le ballon B3. (c) Distillation sous vide de l'oligomère.

— Quelques jours avant la synthèse, toute la verrerie est nettoyée au piranha, séchée à l'eau distillée puis stockée dans un four à 200°C pour la préserver de l'humidité. Juste avant d'être utilisée, elle est mise sous vide, chauffée au pistolet thermique puis passée sous argon. Ce procédé est répété plusieurs fois [179].

— Au minimum 48 h avant la synthèse, le THF est séché sur sodium/benzophénone. Environ 250 mL de tetrahydrofurane (99.85%, Extra Dry, Unstabilized, AcroSeal, Fisher Scientific) sont introduits dans un ballon avec une spatule de benzophénone (99+%, Fisher Scientific) ainsi que l'équivalent de 1 cm^3 de sodium sous forme de fins copeaux découpés. La couche d'huile qui sert au stockage du sodium est préalablement lavée au toluène anhydre [9]. Le ballon est rempli d'argon puis scellé. Le tout est mis à l'agitation [10] pendant quelques jours. Le sodium réagit avec la benzophénone pour former un radical cétyle de couleur bleue qui peut réagir avec l'eau présente dans le solvant. Quand la couleur bleue persiste, cela signifie que le solvant est sec [11].

— La synthèse se fait à l'aide d'une double rampe en verre, l'une sous vide et l'autre sous argon. La rampe à vide est munie d'un piège à azote liquide dont le rôle est de liquéfier les composés aspirés par la pompe avant qu'ils n'atteignent celle-ci. Juste avant le début de la synthèse, la rampe est mise sous vide et chauffée légèrement au pistolet thermique pour enlever l'humidité, puis le piège est mis en service [12].

— La première étape de la synthèse est la purification des réactifs : la distillation du THF et la sublimation du D3. La verrerie servant à la distillation est montée au dernier moment et au sortir du four [13]. La rampe est mise sous Ar [14] puis le ballon contenant le THF sec est monté sur la colonne de distillation. De la pierre ponce séchée au four est introduite dans ce ballon pour réguler l'ébullition et assurer l'agitation. La distillation du THF pour le séparer de la benzophénone et du sodium se fait sous argon [15] (voir figure 3.15.a). Il passe à 64-66 °C en tête de colonne. Les premières et dernières gouttes du distillat sont

9. Le sodium restant est neutralisé dans l'éthanol.
10. Il ne faut pas lancer l'agitation avant que le ballon soit scellé.
11. Si tout se passe bien, la solution devient bleue en moins d'une heure.
12. Il est plus prudent de faire le vide dans la rampe avant de refroidir le piège pour ne pas risquer d'y piéger de l'oxygène liquide qui pouvait réagir violemment au contact des solvants organiques.
13. Il faut prévoir un ballon de garde.
14. Le risque durant la synthèse est que l'huile silicone dans lequel bulle l'argon en sortie de la rampe remonte dans celle-ci. Ceci peut arriver très facilement lorsque qu'un montage sous vide passe sous argon, mais aussi lorsque le montage est sous argon et que le débit gaz n'est pas assez important.
15. Il ne faut pas essayer de passer sous vide avant de faire rentrer l'argon au risque de faire buller violemment le mélange.

orientées vers un petit ballon poubelle tandis que le reste est distillé dans un ballon bicol B1 de 250 mL dont le second col porte une jupe en silicone.

— L'étape suivante de la synthèse est le séchage de l'hexamethylcyclotrisiloxane (D3, T_f = 60 °C, T_v = 134 °C). Environ 14 g de D3 (Aldrich 98%) sont introduits dans un ballon bicol B2 de 250 mL comportant une tétine. Ce ballon ne doit pas être trop chaud pour ne pas risquer d'évaporer le D3. Quelques copeaux de sodium sont ajoutés pour sécher le D3, puis le ballon est scellé. Le D3 est liquéfié à l'aide d'un pistolet thermique pour favoriser la mise en contact avec le sodium, puis recristallisé sur les parois du ballon. Le D3 sec doit ensuite être purifié par sublimation et solidification dans un second ballon. Pour cela, le ballon est connecté par un tube en U à un ballon tricol B3 portant une jupe en silicone et une tétine reliée à la rampe (voir figure 3.15.b), puis le vide est fait dans l'ensemble. Pour éviter de perdre de D3 dans le piège, le ballon B2 contenant le D3 est plongé dans un bain d'azote liquide. Quand le vide est correct, le tricol B3 est plongé dans l'azote liquide, puis le ballon B2 est réchauffé à l'aide d'un sèche-cheveux sous vide dynamique [16]. Ainsi le D3 se sublime et se recondense sur les parois froides du tricol B3. Le tricol est repassé sous argon et réchauffé avant de déconnecter le bicol B2 pour ne pas condenser l'humidité de l'air pendant l'ouverture.

— Le tricol B3 de réaction contenant le D3 sec est connecté au bicol B1 contenant le THF sec à l'aide d'une canule puis la pression est diminuée dans le tricol pour aspirer le THF. Après découplage, 0,8 mL de DMF puis 10,4 mL de chlorodimethylsilane sont ajoutés à l'aide d'une seringue [17], puis le tricol est laissé sous agitation pendant environ 20 h.

— Une fois la réaction terminée, le produit de la réaction doit être séparé des autres sous produits et des réactifs en excès. Le contenu du tricol est transféré dans le montage de distillation utilisé la veille. La distillation est faite sous argon pour enlever le THF (T_v = 66 °C) et le chlorodimethylsilane ($T_v = 34,7$ °C) restant. Ensuite le ballon est refroidi à température ambiante et la DMF est distillée sous vide dynamique [18]. Une fois que le mélange ne dégaze plus, il est transféré dans une petite colonne de distillation sous argon (voir figure 3.15c). Le vide est fait dans le montage [19], puis le mélange est chauffé doucement avec un sèche-cheveux pour faire passer l'oligomère.

À l'issue de la synthèse, l'oligomère est caractérisé par RMN du proton dans le chloroforme deutéré [20] puis conservé au réfrigérateur dans plusieurs flacons remplis d'argon. Le spectre RMN est visible sur la figure 3.16 et permet de vérifier que le groupement Si-H est bien présent et n'est pas hydrolysé en Si-OH.

Silanisation en phase vapeur Les molécules de silanes synthétisées sont greffées aux surfaces de silice grâce au protocole de silanisation en phase vapeur présenté au paragraphe 3.4.3.3. T. Schmatko a montré que le temps de réaction conduisant à la plus faible rugosité de la couche d'oligomère mesurée par réflectivité X est 2 h. Ceci correspond à une monocouche complètement formée, c'est-à-dire à une épaisseur de 1,5 nm. Si la réaction se poursuit, l'épaisseur et la rugosité augmentent [177]. La couche est rincée au THF anhydre prélevé sous argon afin de ne pas risquer d'hydrolyser prématurément les groupements Si-H.

Réaction de greffage La réaction entre les groupements Si-Cl de la monocouche et les groupements vinyl des chaînes fonctionnalisées est catalysée par la platine de Karstedt. Une solution

16. Idéalement, les deux ballons devraient être isolés de la rampe durant cette étape pour ne pas risquer de perdre du D3 dans le piège, mais en pratique l'étanchéité du montage ne permet pas de conserver un vide suffisant.

17. Il faut conserver les parties en verre et les aiguilles des seringues au four pour qu'elles soient sèches.

18. Il faux prendre garde à ce que le dégazage ne provoque pas le passage en bloc du liquide dans le condenseur. Mieux vaut insister longuement sur la distillation du THF à pression atmosphérique avant de passer sous vide.

19. Attention, le dégazage peut être violent.

20. Le tube doit être rempli juste avant le caractérisation pour ne pas hydrolyser le produit au contact du chloroforme qui est loin d'être anhydre.

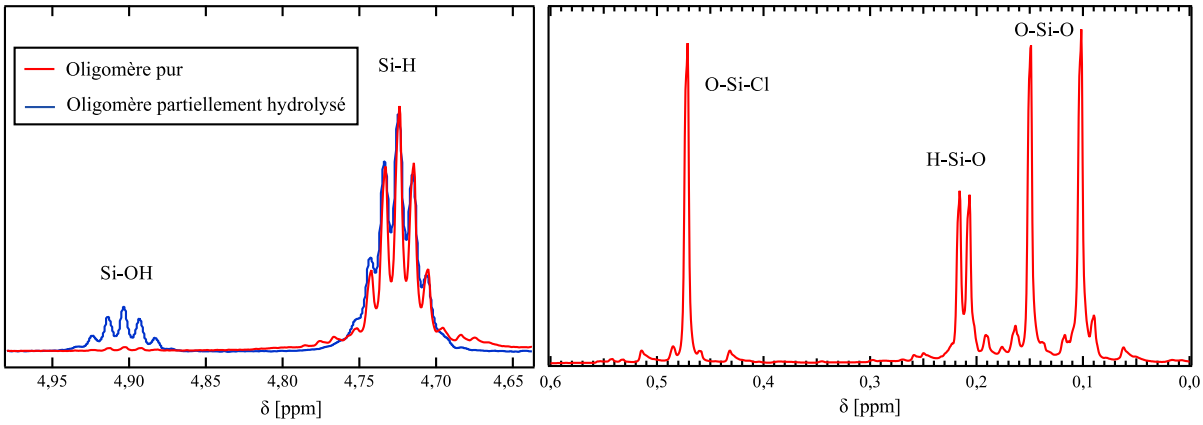


FIGURE 3.16 – Spectre RMN de l'oligomère Si-H terminé pur et partiellement hydrolysé. La différence est bien visible à 4,9 ppm.

contenant 20 ppm de Pt par rapport au PDMS est préparée à l'avance dans l'octane. Pour obtenir des couches greffées les plus denses possible, l'octane doit ensuite être évaporé. Une fine couche de la solution est déposée sur la surface silanisée qui est placée au four à 100 °C pendant 30 min. Pour terminer la surface est rincée au toluène, séchée sous vide et l'épaisseur à sec z^* de la couche greffée est mesurée par ellipsométrie.

3.4.5 Adsorption de polymères sur une surface

Une autre manière que le greffage d'obtenir des couches constituées de chaînes accrochées au substrat est l'adsorption. Ces couches, bien qu'elles présentent des portions de chaînes bien moins contrôlées que les couches greffées, sont plus faciles à fabriquer.

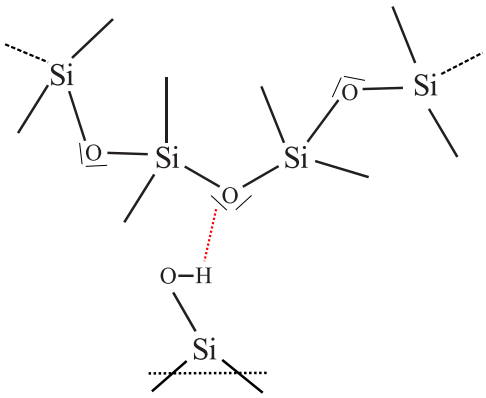


FIGURE 3.17 – Schéma d'une liaison H (en rouge) entre un groupe silanol d'une surface de silice et une liaison siloxane d'une chaîne de PDMS.

Le PDMS s'adsorbe très facilement sur l'oxyde de Si en formant des liaisons H entre les silanols de surface et les siloxanes des chaînes (voir figure 3.17) [60, 180]. Cette adsorption est quasiment irréversible. Les groupements de terminaisons des chaînes jouent aussi un rôle. Deruelle *et al.* [178] ont montré que le PDMS di-hydroxyle terminé s'adsorbent plus que le PDMS tri-méthyle terminé. La cinétique d'adsorption est lente et peut être contrôlée par la température. Une adsorption maximale sera obtenue en pratique à partir d'un fondu après un chauffage de 24 h à 150 °C. L'adsorption à partir d'une solution (par exemple dans l'octane) permet un meilleur contrôle. En effet l'épaisseur de la couche sèche obtenue est proportionnelle à $M_a^{1/2}\phi^{7/8}$ où M_a est la masse moléculaire des chaînes adsorbées et ϕ est la fraction volumique de la solution [109]. De la même façon que pour les couches greffées, les surfaces sont lavées

par un bain sous agitation dans le toluène de 48 h avant que leurs épaisseurs à sec ne soient mesurées.

3.5 Fractionnement de polymères par précipitation

Le PDMS linéaire se trouve commercialement sous forme d'huile de viscosité bien contrôlée, ces huiles sont utilisées directement par les industriels comme fluides thermostatiques, lubrifiants, fluides hydrauliques, etc. Leur indice de polymolécularité est important. Cependant, il est possible d'obtenir des échantillons de PDMS de faible polymolécularité par fractionnement de ces huiles.

3.5.1 Principe

Le fractionnement par précipitation repose sur le fait que, pour des raisons entropiques, les chaînes de polymère courtes sont plus solubles que les chaînes longues dans un mauvais solvant [181]. En utilisant un solvant de qualité bien choisie, il est par conséquent possible de séparer les chaînes en fonction de leur degré de polymérisation. Afin de faire varier la qualité du solvant, et donc la longueur des chaînes qui y seront solubles, un couple bon solvant / mauvais solvant, ici le toluène / méthanol, est utilisé. Le toluène est un bon solvant du PDMS tandis que le méthanol est un mauvais solvant à température ambiante, sa température θ_{solvant} est d'environ 30-40 °C. Le protocole, illustré par la figure 3.18, est le suivant :

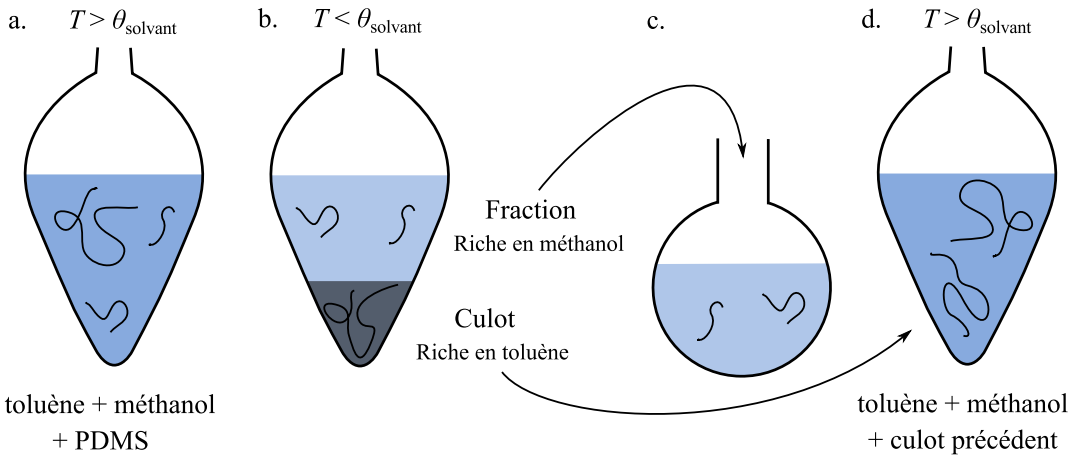


FIGURE 3.18 – Principe du fractionnement par précipitation. (a) Un mélange de toluène, méthanol et PDMS est porté au-dessus de la température θ du mélange de solvants. (b) En refroidissant le mélange démixe avec un surnageant riche en méthanol contenant les chaînes courtes (la fraction) et un culot riche en toluène contenant les chaînes longues (le culot). (c) Le surnageant est prélevé dans un ballon d'où le solvant sera récupéré. (d) Au culot est ajouté un nouveau mélange de toluène et de méthanol et les opérations précédentes sont répétées.

— Dans une ampoule de verre, 25 g d'huile commerciale est solubilisée dans un volume V_{t} de toluène. Un volume $V_{\text{m 1}}$ de méthanol est ajouté. L'ampoule est plongée dans un bain de plusieurs dizaines de litres d'eau thermostatée à 40 °C $> \theta_{\text{solvant}}$.

— Lorsque l'équilibre thermique est atteint, l'ampoule est agitée de façon à obtenir un mélange homogène (voir figure 3.18 a).

— Le chauffage du bain est coupé et l'ensemble refroidit en quelques heures jusqu'à température ambiante, le mélange est laissé à décanter pendant 24 à 48 h.

— Le mélange doit désormais comporter deux phases, le culot, constitué de toluène et de chaînes longues et un surnageant composé de toluène, du méthanol et de chaînes courtes

qui forment la fraction n°1 (cf figure 3.18 b). Le surnageant est délicatement prélevé à l'aide d'une pipette et d'une pompe et transféré dans un ballon.

— La majorité du solvant est évaporé dans un évaporateur rotatif à 40 °C sous une pression de 100 mbar. Puis le contenu du ballon encore liquide est transféré progressivement dans un flacon et le reste du solvant est évaporé sous vide dans une étuve à 60 °C.

— Des volumes V_t de toluène et V_m de méthanol sont ajoutés au culot et le protocole est répété pour l'obtention des fractions 2, 3, 4, etc. En diminuant à chaque étape la quantité V_m de méthanol afin de solubiliser des chaînes de plus en plus longues.

3.5.2 Réalisation pratique

n	V_t (mL)	V_m (mL)	Fraction (M_n - $Đ$)	Culot (M_n - $Đ$)
1	750	250	/	484k - 1,33
2	750	240	/	617k - 1,23
3	375	115	501k - 1,19	685k - 1,22

Table 3.3 – Volumes de toluène V_t et de méthanol V_m utilisés lors des différentes étapes du fractionnement. Les masses molaires M_n, exprimées en kg·mol^{-1}, et les indices de polymolécularité $Đ$ des fractions et des culots sont précisés.

Afin de pouvoir réaliser des mesures de glissement sur des fondus et solutions de PDMS, il est nécessaire de disposer de fractions de faibles indices de polymolécularité et de chaînes les plus longues possible. C'est pourquoi le fractionnement de l'huile silicone la plus visqueuse disponible dans le commerce a été réalisée. Il s'agit de l'huile ABCR Petrarch PS349.5 silanol terminée de viscosité 800 000 - 1 000 000 mm^2·s^{-1} à 25 °C. La distribution en masses moléculaires est représentée en rouge sur la figure 3.19, soit M_n = 313 kg·mol^{-1} et $Đ$ = 1,60. Les volumes de toluène et de méthanol utilisés lors des différentes étapes du fractionnement sont résumés dans le tableau 3.3. Les distributions en masses moléculaires des culots successifs sont visibles sur la figure 3.19. À l'issue du fractionnement une fraction de PDMS de masse M_n = 685 kg·mol^{-1} et d'indice de polymolécularité $Đ$ = 1,22 a été obtenue.

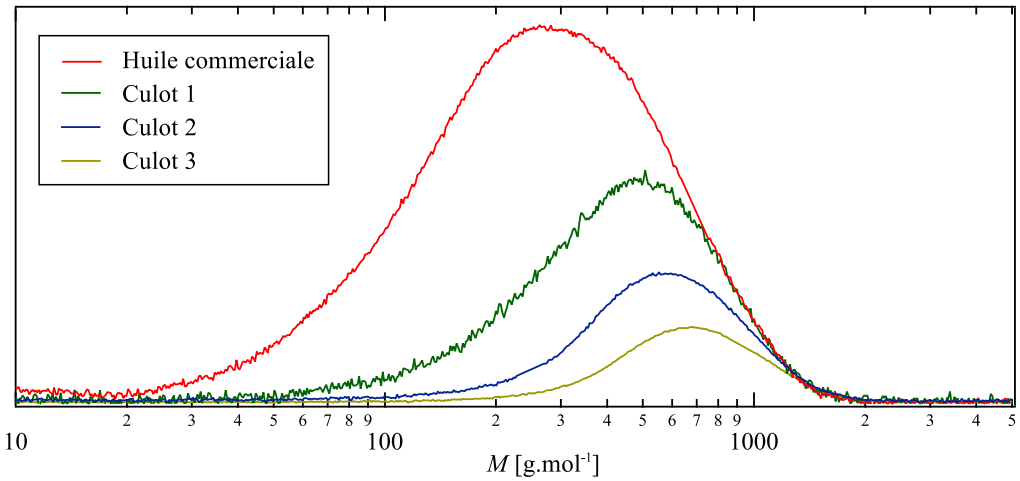


Figure 3.19 – Distributions en masse moléculaire de l'huile commerciale ABCR Petrarch PS349.5 (en rouge) et des culots successifs du fractionnement détaillé dans le tableau 3.3.

3.6 Mesure du frottement d'un élastomère sur une surface

Les mesures de frottement d'un élastomère de PDMS présentées dans ce travail au chapitre 4 ont été réalisées à l'aide d'un dispositif expérimental développé au sein de l'équipe appelé *nanotribomètre*. Cet appareil est une évolution de celui utilisé précédemment par L. Bureau [146] et C. Cohen [27, 147]. Les améliorations principales sont l'ajout d'un dispositif de mesure de la force normale et d'une platine chauffante.

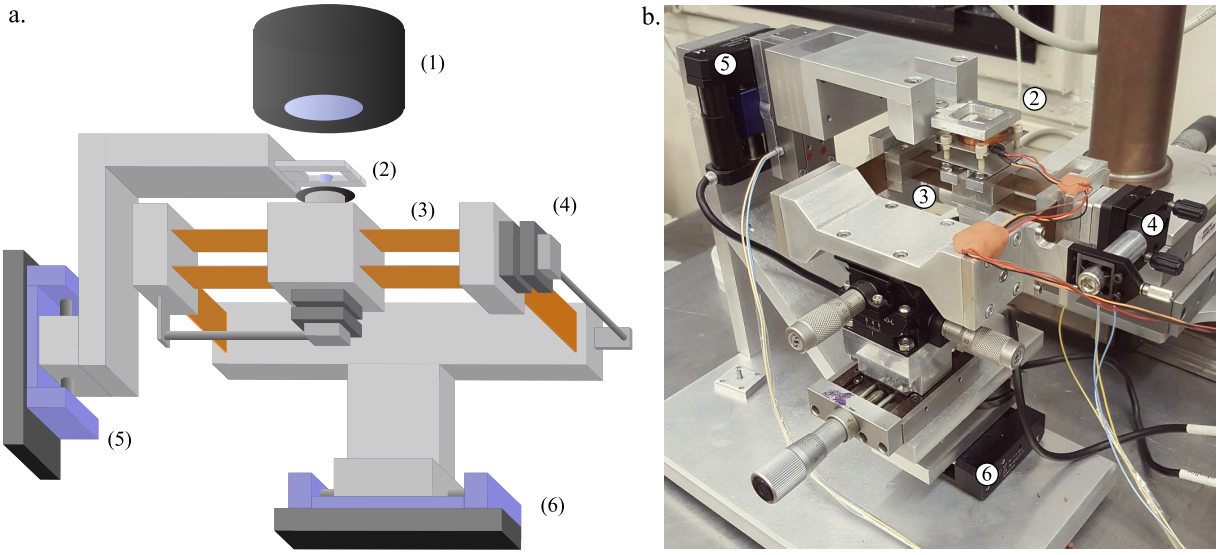
3.6.1 Présentation du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (voir figure 3.20) permet de mesurer la force de frottement, la force normale et l'aire de contact entre une surface plane et une lentille hémisphérique transparente. Il est constitué de trois parties :

— Un télescope (Questar QM100) et une caméra (Sony XCD-SX90) ① qui permet d'observer la zone de contact entre la lentille et la surface durant le déplacement de cette dernière.

— Un support transparent qui porte la lentille ②. Celui-ci est monté sur une platine motorisée (PI M-111.1DG) ⑤ qui peut se déplacer verticalement.

— Une platine chauffante sur laquelle est fixée une pastille de Si ② qui constitue la surface plane. Celle-ci est montée sur un ressort quadrilame vertical en bronze de Be ③ dont le déplacement est mesuré par un capteur capacitif (PI D-100.00). Ceci permet de mesurer la force normale exercée sur la surface par la lentille. Cet ensemble est monté sur un ressort bilame latéral (de raideur $k = 520$ N·m^{-1}) qui, par la mesure de son déplacement à l'aide d'un second capteur capacitif ④, permet de mesurer la force tangentielle de frottement. Le tout est lié à une platine motorisée ⑥ qui permet d'imposer un déplacement latéral.



1. Télescope.
2. Porte lentille.
3. Ressort quadrilame du capteur de force normale.
4. Capteur capacitif de déplacement permettant la mesure de la force tangentielle.
5. Platine de déplacement vertical.
6. Platine de déplacement horizontale

FIGURE 3.20 – Schéma de principe (a) et photographie (b) du nanotribomètre. Ce dispositif permet de mesurer la force de frottement, la force normale et l'aire de contact entre une surface plane et une lentille hémisphérique transparente.

Les lentilles sont constituées de PDMS de masse molaire 18 kg·mol^{-1} réticulé et ont été fabriquées par C. Cohen selon la méthode décrite dans Cohen *et al.* [147].

Les capteurs de force sont étalonnés à l'aide de masselottes calibrées de 1 g à 50 g. Pour le capteur de force normale, les masses sont simplement déposées sur la platine. Pour le capteur

de force tangentielle, un fil et une poulie constituée d'un roulement à billes sont utilisés pour appliquer une force connue sur le capteur. La précision est alors limitée par le frottement dans la poulie.

3.6.2 Analyse de l'aire de contact

L'aire de contact est déterminée à l'aide des images prises au travers du télescope au cours de l'expérience. Pour les surfaces utilisées dans ce travail, les forces de frottement sont assez faibles pour que la lentille ne soit que faiblement déformée. La zone de contact reste circulaire tout au long de l'expérience. Le traitement des images est réalisé automatiquement en python et repose sur les étapes suivantes :

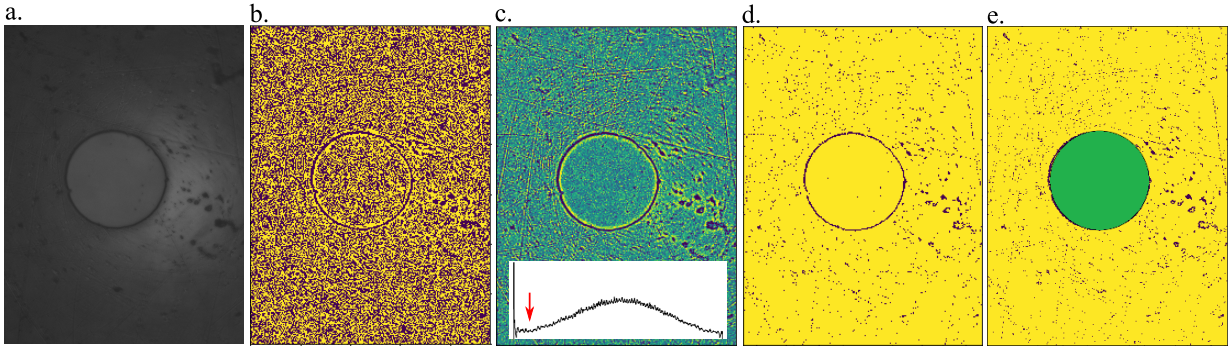


FIGURE 3.21 – (a) Exemple d'image de la zone de contact entre une lentille de PDMS et une surface plane. Le traitement de cette image (b, c, d) permet d'ajuster un disque (e en vert) sur la zone de contact afin de déterminer son aire A.

— À l'image initiale (voir figure 3.21.a), de taille 1280×960 px^2, est appliqué un seuillage local, par section de 15×15 px^2. Ceci permet d'obtenir une image binaire (voir figure 3.21.b).

— Un filtre gaussien d'écart type 1 px est appliqué afin d'éliminer le bruit introduit par l'étape précédente (voir figure 3.21.c).

— La distribution des valeurs sur cette image (voir histogramme sur la figure 3.21.c) est bimodale et se décompose en un pic proche de zéro qui contient la majorité du bruit et une distribution plus large qui contient le signal. Un nouveau seuillage est réalisé en utilisant la valeur du minimum entre les deux pics (flèche rouge) [182]. Ceci conduit à l'image de la figure 3.21.d.

— C'est sur cette image binaire débruitée qu'est ajusté un cercle dont le rayon et la position sont des paramètres ajustables. La méthode RANSAC, qui permet d'ignorer complètement les points aberrants, est utilisée. Le résultat est visible sur la figure 3.21.e sous la forme d'un disque vert.

Cette méthode de traitement est robuste et permet de traiter efficacement des images prises dans des conditions d'illuminations et de contrastes très variables.

3.6.3 Mesure de la contrainte de frottement

La figure 3.22.a schématise le déroulement typique d'une expérience de frottement. Les figures 3.22.b, 3.22.c et 3.22.d représentent le déplacement latéral de la lentille, la force de frottement et l'aire de contact. Ces données correspondent à une expérience de frottement réalisée entre une lentille de PDMS réticulée et une surface couverte d'OTS à une température de 50 °C. La lentille n'est initialement pas en contact avec la surface. Ceci permet de vérifier que la force tangentielle n'est pas modifiée lorsque le contact est créé. Par la suite, la lentille reste immobile durant 20 s. L'aire de contact relaxe rapidement vers une valeur d'équilibre. À $t = 32$ s, la

lentille est déplacée latéralement à une vitesse fixée de 10 µm·s^{-1}. Après 15 s, le mouvement est stoppé. La force relaxe et atteint un plateau. Le contact est rompu afin de vérifier que la force tangentielle n'est pas modifiée par rapport à la valeur initiale.

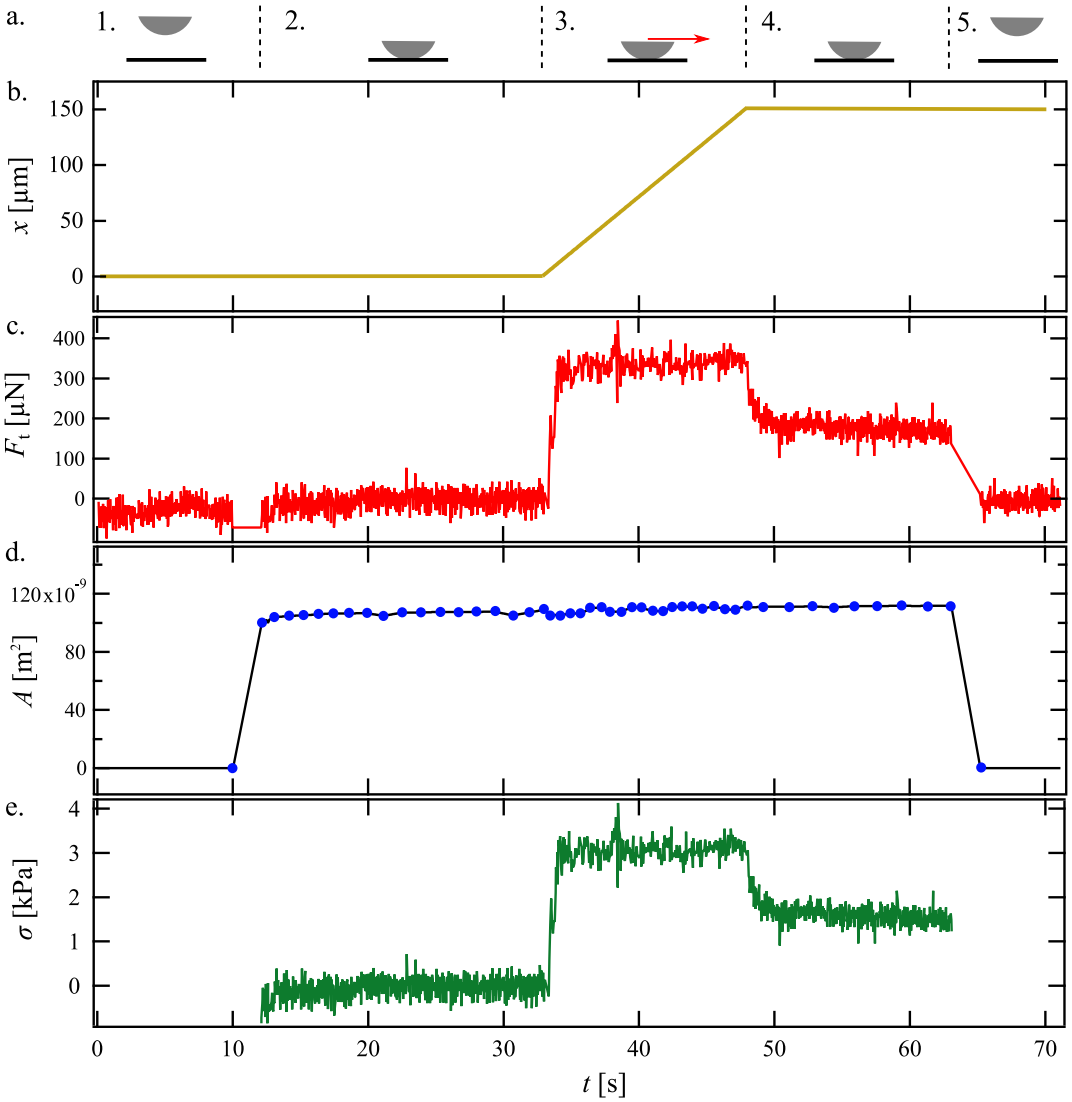


FIGURE 3.22 – Exemple de mesure de la contrainte de frottement à une température de 50 °C et à la vitesse de 10 µm·s^{-1} entre une lentille de PDMS réticulée et une surface couverte d'OTS. (a) Schéma des étapes de la mesure : 1. la lentille n'est pas en contact avec la surface, 2. le contact est réalisé, 3. la lentille est déplacée à vitesse constante, 4. le mouvement est stoppé, 5. le contact est rompu. (b) Déplacement latéral x imposé. (c) Force tangentielle F_t. (d) Aire de contact A entre la lentille et la surface. (e) Contrainte de frottement $\sigma = F_t/A$ calculée à partir des mesures précédentes.

Comme la lentille de PDMS est un matériau très déformable, la force de frottement est proportionnelle à l'aire de contact et non à la force normale [27, 147]. C'est pourquoi la grandeur pertinente que nous souhaitons mesurer est la contrainte de frottement $\sigma = F_t/A$ (voir figure 3.22.e). Les images à partir desquelles les aires de contact sont déterminées ne sont pas enregistrées de façon synchrone avec les mesures de force. Pour calculer la contrainte de frottement, les aires de contact sont par conséquent interpolées linéairement entre les mesures. L'extraction de la contrainte de frottement permet de s'affranchir du défaut de parallélisme entre la surface plane et la direction de déplacement de la lentille. En effet, il est visible sur les figures 3.22.c et 3.22.d que la force tangentielle et l'aire de contact augmentent légèrement au

cours du déplacement.

Chapitre 4

Résultats sur le glissement de liquides de polymère

Lorsqu'un liquide s'écoule sur une surface, la condition aux limites de la vitesse n'est en général pas strictement nulle à l'échelle nanométrique. Pour les fluides complexes que sont les liquides de polymère, le glissement du fluide sur la paroi solide peut être la source principale de dissipation dans l'écoulement, et ce même à l'échelle macroscopique. Le glissement de ces fluides est fortement influencé par la présence de chaînes de polymère accrochées à la surface. Ceci conduit le coefficient de frottement, qui caractérise l'effet de glissement du liquide sur la paroi, à dépendre de la vitesse de glissement [5,8]. À fort taux de cisaillement, les chaînes libres se désenchevêtrent des chaînes liées à la paroi ce qui provoque une transition vers un régime de frottement faible, linéaire, qui avait été initialement décrit par de Gennes dès 1979 [83]. Son hypothèse principale était que le coefficient de frottement est une grandeur locale fixée par le frottement des monomères. Si un certain nombre de résultats expérimentaux de la littérature sont en accord avec les prédictions de ce modèle, il n'existe pas de consensus sur le mécanisme moléculaire du frottement. Nous nous proposons ici d'étudier l'effet de paramètres comme le taux de cisaillement, la nature chimique des surfaces ou la température sur le glissement de fondus ou de solutions de polymère. Nous espérons que ceci pourra nous permettre d'identifier avec plus de précision les mécanismes du glissement.

Pour commencer, nous décrivons les améliorations que nous avons apportées au dispositif de mesure du glissement. Nous en détaillons les avantages et les limites. Par la suite, nous présentons et nous discutons nos résultats expérimentaux sur le glissement des fondus et des solutions concentrées de polymère et sur l'effet de l'adsorption et sur le glissement de ces deux systèmes. Ces travaux ont donné lieu à deux articles publiés respectivement dans Macromolecules [183] et ACS Macro Letters [184] et à un article soumis disponible sur Arxiv [185].

4.1 Mesure du glissement par suivi d'un motif photolysé

La méthode de mesure de glissement utilisée dans ce travail repose sur le suivi d'un motif photolysé dans un fluide fluorescent. Cette méthode a été initialement développée dans le groupe de L. Léger au Laboratoire de physique de la matière condensée au Collège de France.

4.1.1 Fluorescence et photolyse

Les molécules fluorescentes ont la capacité d'émettre un rayonnement à une longueur d'onde λ_e lorsqu'elles sont excitées à une longueur d'onde $\lambda_0 < \lambda_e$. Ce rayonnement a pour effet de faire passer certains électrons de la molécule dans un état excité. Ceux-ci peuvent ensuite relaxer très rapidement de manière radiative. Le temps typique de désexcitation est inférieur à 10^{-7} s. Tant

que l'intensité du rayonnement incident est faible, que la concentration en sondes fluorescentes est peu importante, et que l'épaisseur de l'échantillon est inférieure à la longueur d'absorption optique du milieu, l'intensité de fluorescence est proportionnelle au rayonnement incident. Le rendement quantique, c'est-à-dire le rapport du nombre de photons émis par fluorescence sur le nombre de photons absorbés, dépend de la nature chimique de la molécule fluorescente et de son environnement immédiat.

Dans le cas de certaines molécules, l'effet de fluorescence peut être détruit par une illumination de forte puissance. Ceci provoque des transitions de configuration qui inhibent les processus de désexcitation radiatifs. Ce phénomène est appelé *photolyse* ou *photoblanchiement*. Les mécanismes précis de photolyse dépendent de la sonde fluorescente considérée et sont en général mal compris. La diminution de l'intensité de fluorescence $I_{\text{fluo}}(t)$ dépend exponentiellement du temps et de l'intensité du rayonnement incident I_0 :

$$I_{\text{fluo}}(t) \propto e^{-KI_0 t} \tag{4.1}$$

Où K est une constante décrivant l'efficacité de la photolyse, qui dépend en particulier de λ_0. Dans ce travail, les fluides de polymère sont rendus fluorescents par le marquage de certaines

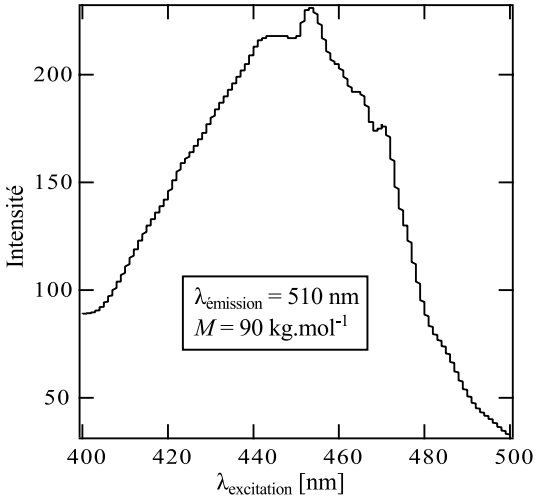


FIGURE 4.1 – Spectre d'excitation du PDMS-diNBD terminé de masse molaire 90 kg·mol^{-1} pour une émission de fluorescence à $\lambda_e = 510$ nm. Cette figure est reproduite de la thèse C. Cohen [27].

extrémités de chaînes par des sondes fluorescentes, ici des groupements 7-nitrobenz,2-oxa, 1,3-diazole (NBD). Le marquage des chaînes de PDMS-diNBD a été réalisé par C. Cohen et E. Drockenmuller et est décrite dans Cohen *et al.* [186]. L'émission de fluorescence du NBD se fait à $\lambda_e = 510$ nm. Le rendement est maximal pour une excitation à $\lambda_0 = 453$ nm (voir figure 4.1). Le marquage des chaînes de PS-diNBD a été effectué par I. Antoniuk. Les liquides utilisés par la suite sont constitués d'un mélange de chaînes marquées et non marquées afin que la concentration volumique en sondes fluorescentes soit proche de 10^{-6}. Ceci correspond à une fraction en chaînes marquées de typiquement 0,5 %. Les sondes fluorescentes étant de taille comparable à celle d'un monomère de PDMS ou de PS, il est raisonnable de supposer que leur présence ne perturbe que très faiblement l'écoulement.

4.1.2 Principe de la mesure de glissement

Un motif peut être imprimé dans le liquide fluorescent par photolyse et suivi sous écoulement pour mesurer les vitesses de glissement du fluide sur les parois. Dans ce travail, la diffusion des marqueurs n'est pas un problème. Le coefficient de diffusion de molécules marquées dans les

fondus de PDMS est inférieur à 10^{-15} m^2·s^{-1} [14]. Ceci correspond à un temps caractéristique de diffusion d'une trentaine d'heures pour un motif d'une taille typique de 10 µm. Une goutte

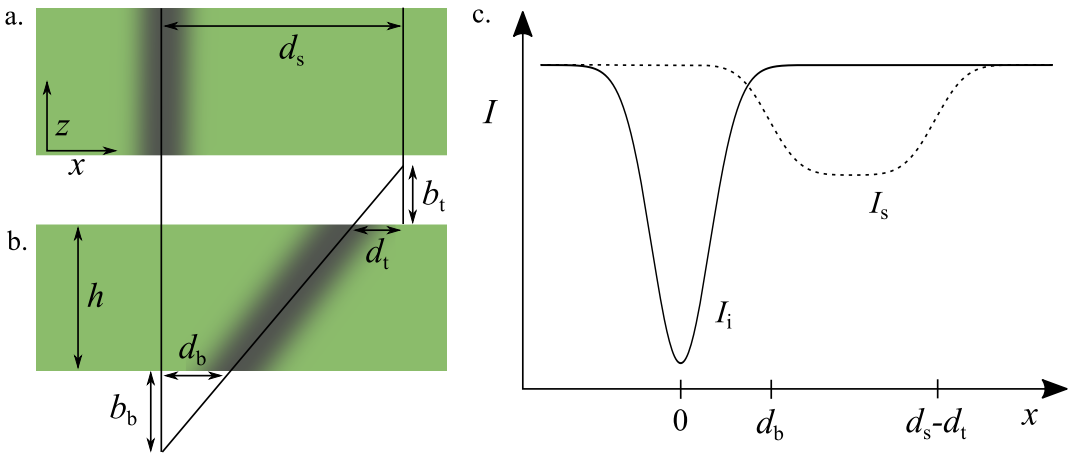


FIGURE 4.2 – Principe de la vélocimétrie par suivi de motif photolysé. (a) Une ligne verticale est photolysée dans un fluide de polymère fluorescent d'épaisseur h. Son intensité I_i intégrée sur l'axe z apparaît en traits pleins sur le graphique (c). (b) Le fluide a été cisaillé sur une distance d_s. Il a glissé sur les parois en haut et en bas sur des distances de d_t et d_b respectivement. L'intensité correspondante est représentée en tirets sur le graphique (c).

du fluide de diamètre centimétrique est disposée entre deux plaques parallèles transparentes séparées d'une distance h. La figure 4.2.a représente un schéma vu de coté [1] du motif photolysé qui prend la forme d'une ligne verticale. Le signal de fluorescence est mesuré par le haut sous la forme d'un profil $I_i(x)$ intégré sur la direction z. L'allure de ce profil est représentée sur la figure 4.2.c en trait plein. Le laser émet dans le mode TEM$_{00}$ dans lequel le profil du faisceau est gaussien. L'hypothèse que le phénomène de photolyse est linéaire conduit à :

$$I_i^G(x) = I_0 - A \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma_0^2}\right) \tag{4.2}$$

où I_0, A et σ_0 sont des paramètres ajustables. Le liquide est ensuite cisaillé par le déplacement de la plaque supérieure sur une distance d_s à la vitesse V_{cis}. Au cours de l'écoulement, le liquide glisse sur les parois inférieures et supérieures sur des distances d_b et d_t respectivement (voir figure 4.2.b). Le taux de cisaillement ressenti par le fluide est :

$$\dot{\gamma} = \frac{d_s - d_t - d_b}{t_s h} \tag{4.3}$$

Où $t_s = d_s/V_{cis}$ est la durée du cisaillement. Les longueurs de glissement, b_b et b_t, sont liées aux distances de glissement par :

$$b_b = \frac{d_b h}{d_s - d_t - d_b}, \qquad b_t = \frac{d_t h}{d_s - d_t - d_b} \tag{4.4}$$

Comme l'écoulement est laminaire, le profil de fluorescence après cisaillement $I_s(x)$ est donné par :

$$I_s(x) = \frac{1}{h}\int_0^h I_i(x - d(z))\mathrm{d}z \tag{4.5}$$

En supposant un profil initial gaussien de l'eq. 4.2, il vient :

$$I_s^G(x) = I_0 - B\left[\mathrm{erf}\left(\frac{x - d_b}{\sqrt{2}\sigma_0}\right) - \mathrm{erf}\left(\frac{x - d_s + d_t}{\sqrt{2}\sigma_0}\right)\right] \tag{4.6}$$

1. Cette vue est une coupe du système et n'est pas accessible à l'expérience.

avec :

$$B = \frac{A\sigma_0\sqrt{\pi}}{2(d_\mathrm{s} - d_\mathrm{t} - d_\mathrm{b})}$$

L'allure de ce profil est représentée en pointillés sur la figure 4.2.c. L'analyse de sa forme permet de déduire les valeurs de d_t et d_b et donc les longueurs de glissement.

4.1.3 Présentation de l'expérience originale

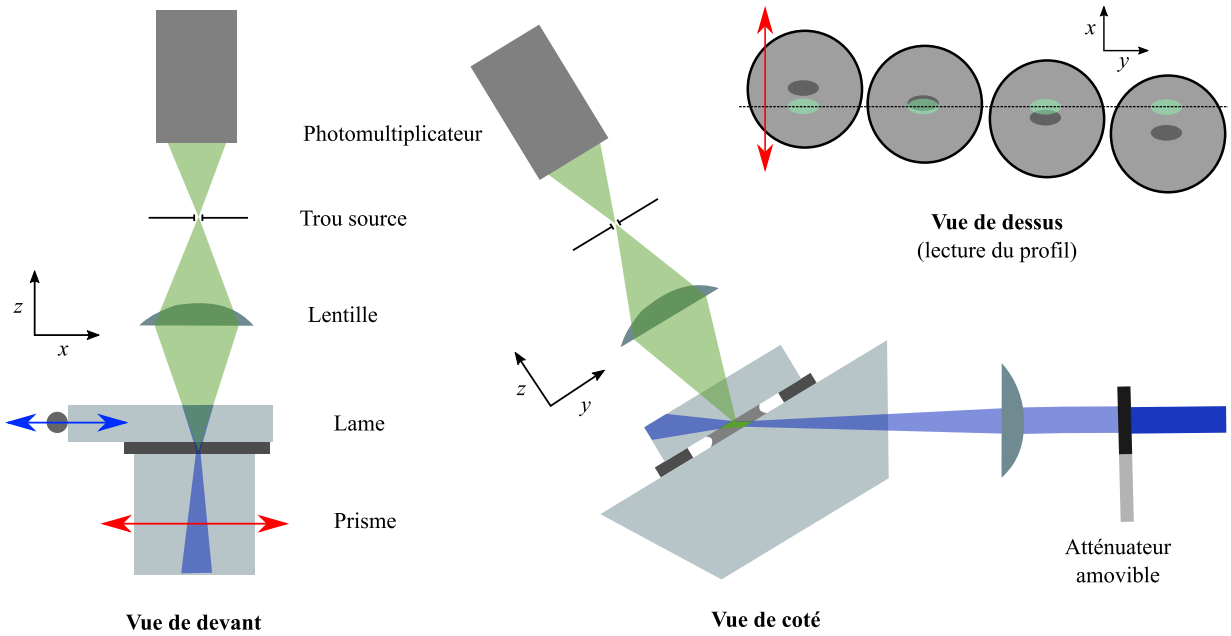
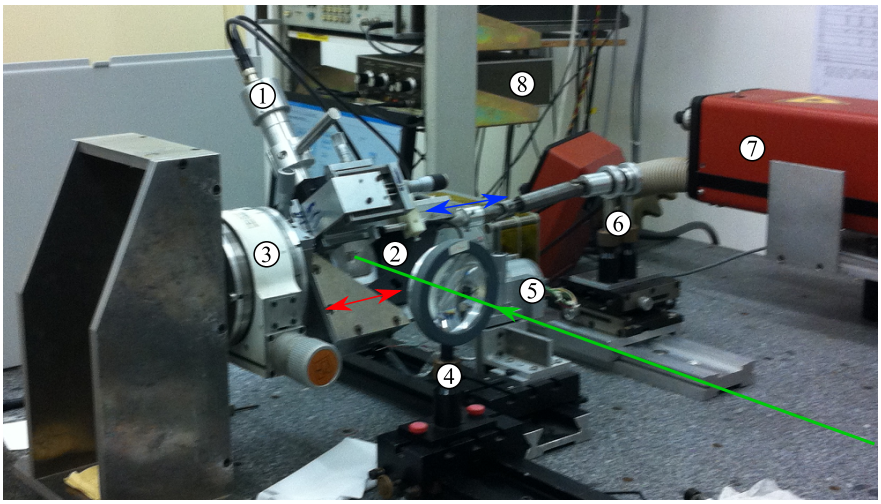


FIGURE 4.3 – Schéma de l'expérience originale de mesure de glissement de fondus de polymère telle que développée par D. Frot [88], G. Massey [108], É. Durliat [109], J. Vasquez [91] et A. Chennevière [38]. La vue de dessus illustre la phase de lecture du profil. La zone photolysée est représentée en gris foncé et la zone dans laquelle la fluorescence est excitée en vert. Le système se déplace en bloc selon la flèche rouge.

L'expérience originale a été développée au laboratoire de physique de la matière condensée à partir de 1991 par D. Frot [88], K. Migler [5], G. Massey [89, 108], É. Durliat [4, 90, 109], J. Vasquez [91] puis a été remontée en 2006 au laboratoire de physique des solides et remise en état de fonctionnement par A. Chennevière [38]. Le schéma de la figure 4.3 représente la configuration de l'expérience. Celle-ci a été conçue de façon à pouvoir être utilisée aussi bien dans la configuration « en volume » décrite au paragraphe précédent ou en configuration « onde évanescente » mentionnée au paragraphe 2.2.3. Ici nous décrivons uniquement la première configuration.

Le fluide est disposé entre un prisme de silice en bas et une lame de silice en haut. Les deux surfaces sont séparées par une distance $h = 10$ µm à l'aide de cales. L'échantillon est éclairé par le dessous au travers du prisme par un faisceau focalisé à l'aide d'une lentille convergente de distance focale 15 cm. La source de lumière utilisée est un laser à Argon ionisé (Innova 90C) émettant à la longueur d'onde $\lambda = 458$ nm avec une puissance typique de 100 mW. Un atténuateur amovible permet soit d'illuminer l'échantillon avec une faible puissance afin d'exciter la fluorescence, soit de l'illuminer avec une forte puissance pour photolyser le motif. Le signal de fluorescence est mesuré à l'aide d'un photomultiplicateur (PM). Le faisceau laser et le PM sont fixes. Le profil de fluorescence est mesuré par le déplacement de l'ensemble de l'échantillon (prisme + liquide + lame) dans la direction x à l'aide d'un moteur pas-à-pas (flèche rouge sur la figure 4.3). Le fluide peut être cisaillé par le déplacement de la lame supérieure par rapport



1. Photomultiplicateur
2. Porte échantillon
3. Goniomètre
4. Lentille de focalisation
5. Moteur de déplacement en bloc
6. Transmission du moteur de cisaillement
7. Laser Innova 90C
8. Convertiseur courant-tension pour le PM.

FIGURE 4.4 – Photographie de l'expérience originale de vélocimétrie. Les flèches bleues et rouges indiquent respectivement les directions du cisaillement et du déplacement en bloc. Le chemin du faisceau laser est noté en vert.

au prisme à l'aide d'un second moteur pas-à-pas (flèche bleue sur la figure 4.3). Les positions de l'échantillon et de la lame supérieure sont mesurées par des capteurs LVDT (Linear Variable Differential Transformer). Une mesure se déroule de la façon suivante :

— Le faisceau étant atténué, l'échantillon se déplace en bloc devant le PM selon l'axe x et le signal délivré par le PM est enregistré. Ceci permet de vérifier que l'intensité est initialement uniforme.

— Alors que l'échantillon se trouve à la position $x = 0$, l'atténuateur est écarté durant 800 ms. Le faisceau focalisé, dont le diamètre $2\sigma_0 \sim 30$ µm est supérieur à l'épaisseur h de l'échantillon, s'imprime dans le fluide fluorescent.

— L'échantillon est à nouveau déplacé en bloc. Le profil initial I_i, correspondant à la convolution entre le faisceau de lecture et le motif photolysé est mesuré (voir la vue de dessus de la figure 4.3). L'expression de l'équation 4.2 est ajustée sur ce profil afin de déterminer les valeurs de I_0, A et σ_0.

— La lame supérieure est déplacée par rapport au prisme sur une distance d_s dans la direction x. Ceci a pour effet de cisailler le liquide. La distance d_s est mesurée à l'aide du capteur de position.

— Enfin, le profil après cisaillement I_s est mesuré par un nouveau déplacement en bloc de l'échantillon. L'expression de l'équation 4.6 est ajustée sur ce profil en utilisant les valeurs de I_0, A, σ_0 et d_s déterminées précédemment. Ceci permet la détermination indépendante de d_b et d_t.

Des exemples de profils mesurés à l'aide de cette technique sont représentés sur la figure 4.5.

4.1.4 Développement d'un dispositif d'imagerie

Les progrès réalisés en matière d'imagerie ces dernières années rendent possible le remplacement du PM par un vrai dispositif d'imagerie. Nous avons réutilisé le dispositif décrit précédemment auquel nous avons apporté les modifications suivantes :

— La position de l'échantillon est bloquée en position horizontale. Un système de miroir est ajouté afin de guider le faisceau incident jusqu'au liquide.

— Le moteur permettant la translation en bloc du système selon x est supprimé.

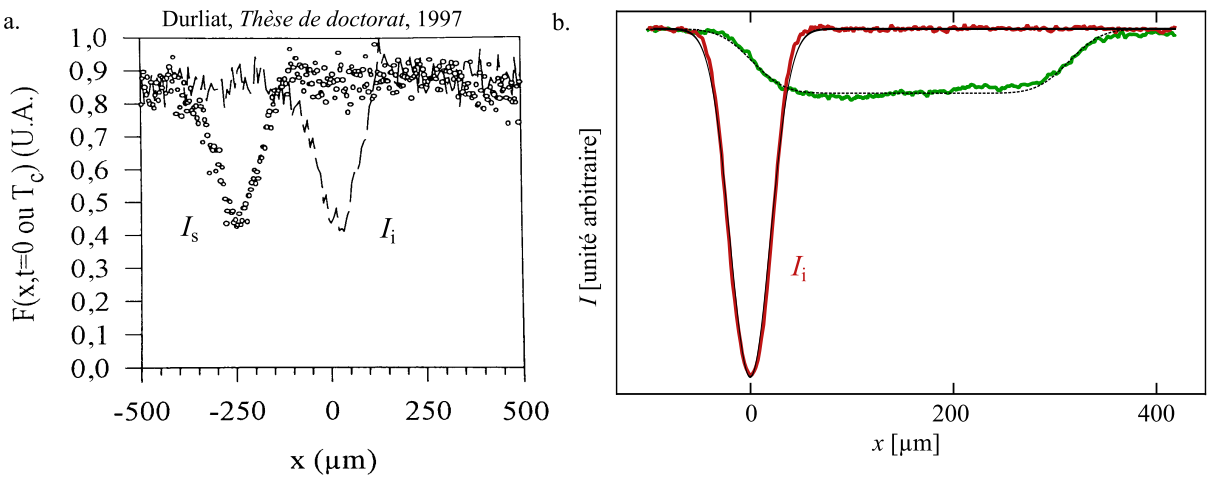


FIGURE 4.5 – Données brutes d'expériences de glissement. (a) Fondu de PDMS en écoulement bouchon. Figure extraite de la thèse d'É. Durliat [109]. (b) Solution de PDMS de masse molaire 96 kg·mol^{-1} à 38 % dans la 47V20 sur une couche greffée de PDMS de masse molaire 2 kg·mol^{-1}. La lame a été déplacée de $d_s = 300$ µm à $V_{cis} = 160$ µm·s^{-1}. Les courbes $I_i(x)$ et $I_s(x)$ apparaissent respectivement en rouge et vert. L'ajustement en pointillé correspond au cas sans glissement.

— Le PM est remplacé par un microscope [2] constitué d'un objectif x10 à grande distance de travail (Mitutoyo, 20 mm focale, O.N. 0,28, Plan Apo Corrigé Infini), d'une lentille de tube (Mitutoyo MT-1, 200 mm focale) et d'un appareil photographique Nikon D3200. Une platine 3 axes permet de régler manuellement la position du microscope.

— La lentille fixe utilisée pour focaliser le faisceau incident dans l'échantillon est montée sur une roue à filtres motorisée (Thorlabs FW102C).

— Le moteur pas-à-pas utilisé pour le cisaillement est remplacé par un moteur récent (Radiospares, moteur pas-à-pas bipolaire hybride, 1,6 nm 1,8 °, 4 fils, 24 V) et une carte de commande supportant les micropas (Sanmotion, BS1D200).

Deux configurations ont été développées. Celles-ci sont schématisées sur la figure 4.6. Dans la configuration « transmission », le liquide est disposé entre deux surfaces transparentes et le faisceau incident entre dans le liquide depuis le prisme en silice qui constitue la surface inférieure. La fluorescence est visualisée depuis le haut au travers de la lame de silice. Dans la configuration « réflexion », la surface inférieure est constituée d'une pastille de Si d'épaisseur 3 ou 5 mm. Le faisceau incident entre dans l'échantillon par le haut au travers d'un prisme de silice. Le schéma de la figure 4.7 montre la nouvelle disposition. Des photographies du dispositif dans les deux configurations sont visibles sur la figure 4.8. Le dispositif permet deux modes de fonctionnement : le mode de lecture et le mode d'écriture. Ces deux modes sont représentés sur les figures 4.7.a et 4.7.b respectivement. Dans le mode de lecture, la lentille de focalisation et l'atténuateur sont écartés. Le faisceau entre dans l'échantillon avec un diamètre d'environ 2 mm et illumine toute la zone couverte par le microscope ($1,5 \times 2,2$ mm). Comme le faisceau est défocalisé, l'intensité est insuffisante pour photolyser. Les figures 4.9.a et 4.9.c représentent des images brutes de fluorescence prises dans ce mode. Une acquisition consiste en l'enregistrement de trois images ayant chacune un temps de pose de 1 s. Le gain de l'appareil (ISO) est réglé de façon à ne pas saturer le capteur. Sur chaque photo, l'intensité des pixels est codée sur 3 canaux (RGB) sur 8 bits soit 256 valeurs. Les canaux verts des trois images sont sommés pour former une image au format TIFF 32 bits. Chaque pixel possède une valeur entière comprise entre 0

2. Une description détaillée du microscope peut être trouvée sur le site de F. Boulogne (https ://share.sciunto.org/).

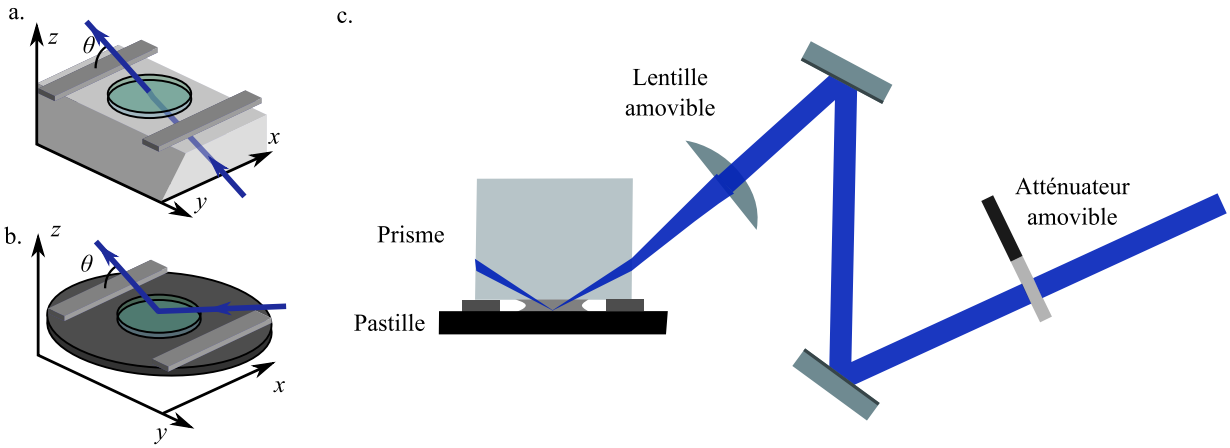


FIGURE 4.6 – (a) et (b) Schémas des deux configurations disponibles. La surface supérieure n'est pas représentée. Le faisceau entre dans le liquide depuis la surface inférieure (configuration « transmission ») ou depuis la surface supérieure (configuration « réflexion ») avec un angle θ par rapport à la surface. (c) Schéma de l'expérience dans la configuration « réflexion ». La surface inférieure est une pastille de Si.

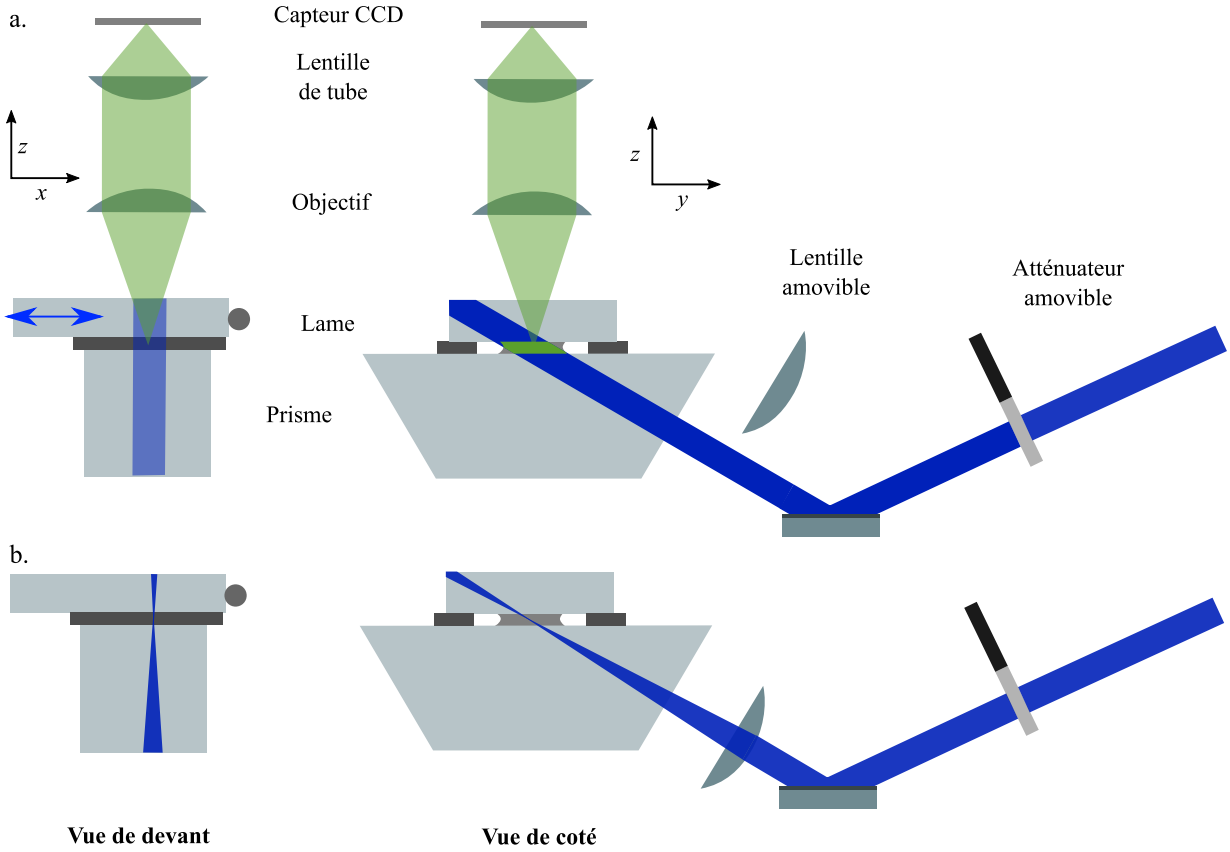


FIGURE 4.7 – Schéma de l'expérience de mesure de glissement après l'ajout du dispositif d'imagerie en configuration « réflexion ». (a) Mode de lecture. (b) Mode d'écriture.

et 765. Dans le mode d'écriture, le faisceau est focalisé dans l'échantillon et forme une tache de diamètre 30 µm environ. Si l'atténuateur est présent, une photo de cette tache de fluorescence peut être enregistrée comme visible sur la figure 4.9b. L'atténuateur est écarté pour imprimer cette tache dans le liquide par photolyse.

Une mesure de glissement se déroule de la façon suivante :

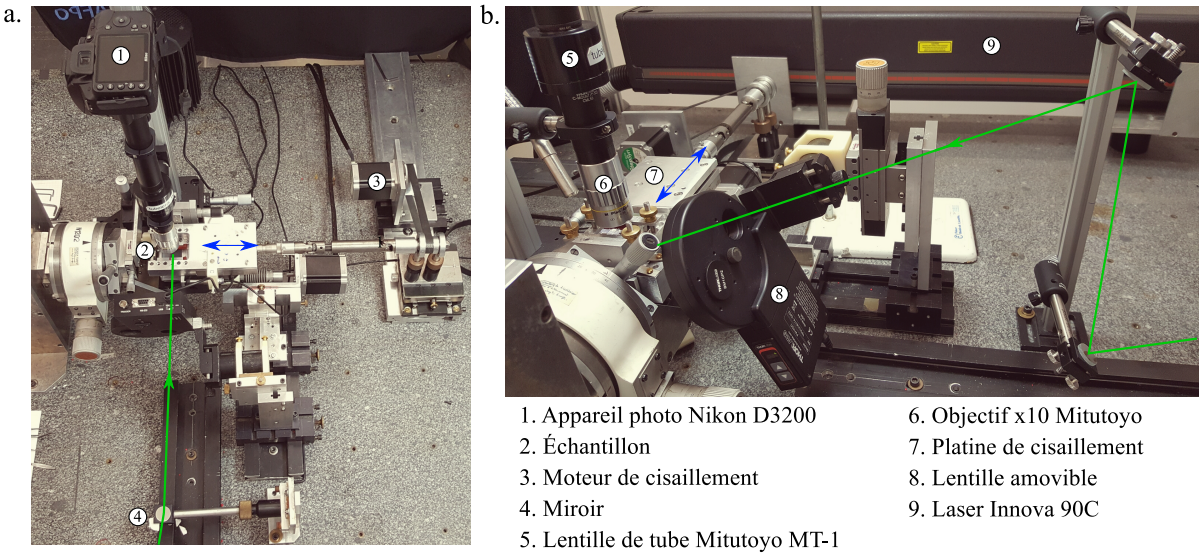


FIGURE 4.8 – Photographies de l'expérience de vélocimétrie. (a) Configuration « transmission ». (b) Configuration « réflexion ». Les flèches bleues indiquent la direction du cisaillement. Le chemin du faisceau laser est noté en vert.

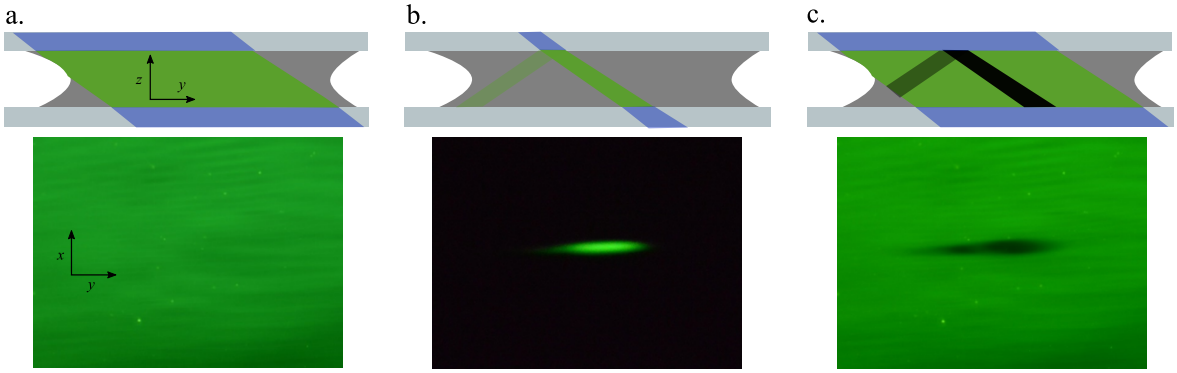


FIGURE 4.9 – Schémas et images de fluorescence de la procédure de création du motif photolysé. (a) Dans le mode de lecture, une image de la fluorescence initiale est enregistrée. (b) Dans le mode d'écriture, le faisceau est focalisé et sa forme est imprimée par photolyse. (c) En mode de lecture, l'image du motif photolysé est enregistrée.

— En mode lecture, une image du fond de fluorescence est enregistrée (voir figure 4.9.a). Cette étape permet de vérifier l'absence de poussières diffusantes.

— En mode écriture, le faisceau est positionné à l'endroit souhaité à l'aide des vis de réglage des miroirs. Une photo de sa forme est enregistrée (voir figure 4.9.b). L'atténuateur est écarté durant 800 ms afin de photolyser le motif.

— Dans le mode lecture, la forme du motif photolysé est enregistrée (voir figure 4.9.c).

— La lame ou le prisme supérieur est déplacé sur une distance d_s à la vitesse V_{cis} afin de cisailler le liquide.

— Toujours en mode lecture, la forme du motif cisaillé est enregistrée.

Afin d'améliorer la qualité du traitement, l'image de fond est soustraite aux images du motif initial et cisaillé. L'épaisseur h du liquide est imposée à l'aide de cales dont l'épaisseur varie entre 10 µm et 250 µm. Ces cales peuvent être en nickel ou en polyester (Therpane). D'après l'équation 4.4, l'incertitude sur h se répercute directement sur les longueurs de glissement. Cette épaisseur doit donc être mesurée précisément. La mesure est effectuée par spectroscopie en

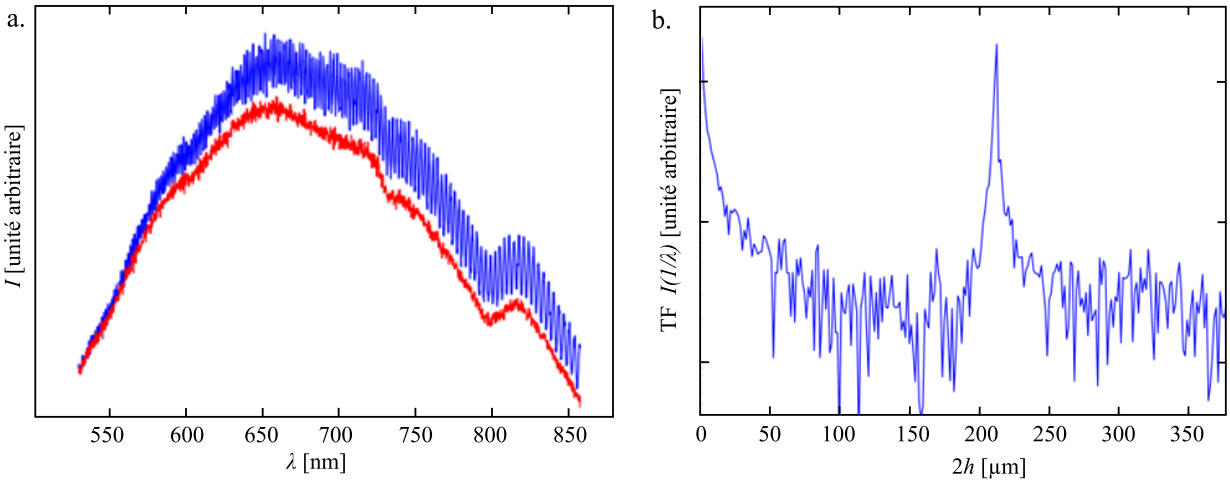


FIGURE 4.10 – Mesure de l'épaisseur h par spectroscopie en incidence normale. (a) Spectres de réflexion sur une surface semi-infinie de silice (en rouge) et sur l'échantillon d'épaisseur h (en bleu). (b) Transformée de Fourier de $I(1/\lambda)$, le pic correspond à $2h$ soit ici $h = 106$ µm.

lumière blanche en incidence normale à l'aide d'un spectromètre USB (ocean optics USB4000). Le spectre en réflexion est mesuré par le haut en plusieurs points autour de la goutte de liquide. Un spectre typique est visible sur la figure 4.10.a. À la longueur d'onde λ, le déphasage entre un rayon réfléchi par l'interface supérieure et un rayon réfléchi par l'interface inférieure est $\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}2h$. Ces interférences sont constructives pour $\Delta\phi = p2\pi$ où p est un entier, c'est-à-dire pour $1/\lambda = p\frac{1}{2h}$. La détermination de h est faite en calculant numériquement la transformée de Fourier de $I(1/\lambda)/I_0(1/\lambda)$ (voir figure 4.10.b). Le pic correspond à la valeur de $2h$. Cette méthode permet de déterminer h avec une incertitude de 2 à 3 µm.

4.1.5 Méthode de mesure intégrée sur z

L'ajout d'un dispositif d'imagerie permet deux méthodes de mesure du glissement. La première que nous présentons, la méthode intégrée sur z, correspond simplement à la méthode historique décrite au paragraphe 4.1.2. La figure 4.11 représente des exemples d'images avant et après cisaillement ainsi que les profils correspondants obtenus par intégration de ces images selon l'axe y. Le traitement de ces profils est identique à ce qui est décrit au paragraphe 4.1.3.

Précision de la méthode. Pour que la mesure soit précise, il est nécessaire que le motif soit suffisamment cisaillé afin que d_b et $d_\mathrm{s} - d_\mathrm{t}$ soient séparés d'au moins $2\sigma_0$. Une manière de rendre cette condition plus facile à vérifier est d'empêcher le glissement sur la paroi supérieure. Si $b_\mathrm{t} \ll h$, le rapport b_b/h est donné par :

$$\frac{b_\mathrm{b}}{h} = \frac{1}{d_\mathrm{s}/d_\mathrm{b} - 1} \tag{4.7}$$

Par conséquent, l'incertitude relative sur b_b/h : $\frac{\delta(b_\mathrm{b}/h)}{b_\mathrm{b}/h}$ est minimale lorsque $b_\mathrm{b} = h$. L'incertitude sur d_b peut être estimée à $\delta(d_\mathrm{b}) = 2$ µm. Ceci conduit à une incertitude de 3 % sur b_b/h. Cette incertitude augmente fortement quand d_b s'approche de d_s et que le profil est peu déformé. Afin de rester sous la barre des 20 %, b_b/h doit être inférieur à 20. Il n'existe pas réellement de limite haute pour h, par conséquent de grandes longueurs de glissement peuvent être mesurées précisément. D'autre part, pour mesurer un faible glissement, il est nécessaire que h soit faible. Les hauteurs minimales de cales utilisées sont 10 µm. Dans ce cas, la distance de cisaillement d_s est limitée, car l'intensité finale du profil, et donc le rapport signal sur bruit, est inversement proportionnelle à d_s. Pour $d_\mathrm{s} = 200$ µm, la valeur minimale de b_b qui peut être mesurée avec une incertitude inférieure à 20 % est 0,5 µm. Au niveau de la surface supérieure, l'incertitude

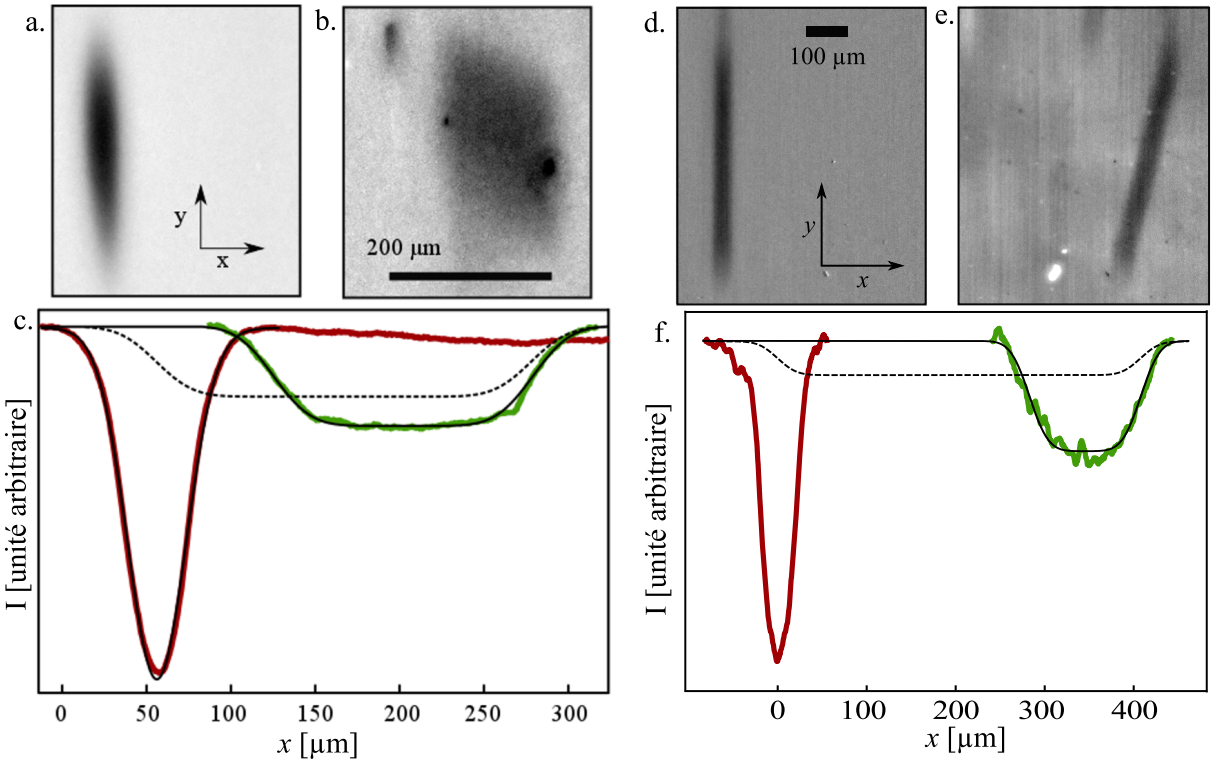


FIGURE 4.11 – Exemples d'images de fluorescence avant et après cisaillement et profils correspondants. (a, b) Fondu de PDMS de masse molaire 435 kg·mol^{-1} pour une épaisseur de $h = 10$ µm et un cisaillement de $d_s = 200$ µm. (d, e) Fondu de PDMS de masse molaire 610 kg·mol^{-1} pour une épaisseur de $h = 100$ µm et un cisaillement de $d_s = 408 \pm 5$ µm. (c, f) Profils obtenus par intégrations des images suivant la direction y. Les profils initiaux sont en rouge, les profils cisaillés sont en vert. Les courbes en traits pleins sont des ajustements. Les courbes en tirets sont les profils cisaillés en cas de non glissement. Les longueurs de glissement en bas sont respectivement $4,5 \pm 0,5$ µm et 225 ± 20 µm. Les longueurs de glissement en haut sont nulles.

sur le glissement est plus importante, car elle est limitée par l'incertitude sur d_s, $\delta(d_s) = 5$ µm. Dans ce travail, toutes les mesures de glissement ont été réalisées sur la surface inférieure. Des traitements ont été appliqués sur les surfaces supérieures afin d'y empêcher tout glissement. Pour les liquides de PDMS, la surface de silice est simplement nettoyée au piranha. L'adsorption est rapide et importante (voir figure 4.35.a) ce qui empêche le glissement [89].

Effet de la diffusion. La diffusion des molécules marquées dans le fluide n'est pas prise en compte dans l'analyse des données décrite précédemment. La diffusion a pour effet d'élargir les profils ce qui est peut-être confondu avec une réduction de l'effet de glissement. Puisque dans le cas présent, les profils sont intégrés sur les directions y et z, il n'y a pas d'effet d'amplification de la diffusion dû au cisaillement [31, 187]. La largeur minimale des profils est $\sigma_0 = 15$ µm. Par conséquent, la diffusion a un effet sur l'incertitude sur b lorsque le coefficient de diffusion D est supérieur à :

$$D_{\max} = \frac{(\sigma_0 + \delta(d_b))^2 - \sigma_0^2}{\tau + t_s} \tag{4.8}$$

où $\tau = 10$ s est le temps minimal nécessaire pour acquérir une image. La durée de cisaillement maximale utilisée dans cette étude est de l'ordre de 60 s. Ceci conduit à $D_{\max} = 10^{-12}$ m^2·s^{-1}. Le coefficient de diffusion des chaînes marquées de PDMS [14] est inférieur à 10^{-15} m^2·s^{-1} $\ll$ $D_{\max}$. Ceci justifie que le phénomène de diffusion peut être négligé dans l'analyse. Le taux de cisaillement minimum qui peut être appliqué correspond à $t_s \approx 1000$ min soit $\dot{\gamma}_{\min} = 2 \times 10^{-5}$ s^{-1} pour $d_s - d_t - d_b = 100$ µm.

L'imagerie permet la mesure du glissement selon la même méthode d'analyse des profils que celle utilisée par Massey et Durliat [4, 89, 90, 108, 109]. Les avantages apportés par cette modification sont les suivants :

— L'échantillon reste fixe ce qui simplifie la partie mécanique du dispositif et permet d'éviter qu'un jeu dans la transmission du mouvement puisse être confondu avec un effet de glissement.

— Les poussières et les éléments diffusants sont directement visibles à l'aide du microscope et peuvent être évités.

— La fracture du fondu due à un cisaillement trop important est immédiatement visible.

— Le rapport signal sur bruit est amélioré avec un appareil photo reflex commercial. L'utilisation d'une caméra CCD refroidie pourrait permettre de gagner plusieurs ordres de grandeur en sensibilité et/ou d'augmenter la fréquence d'acquisition.

4.1.6 Méthode de mesure résolue en z

L'ajout d'un dispositif d'imagerie rend possible une nouvelle méthode d'analyse des données afin de mesurer le glissement. Cette méthode, résolue en z, permet la mesure directe du champ de déplacement au sein du liquide. Cette méthode peut être appliquée sous deux conditions :

— L'épaisseur du liquide h est supérieure au diamètre du motif $2\sigma_0$. Ici cette condition correspond à $h > 30$ µm.

— L'angle θ entre le faisceau et la surface dans le plan (y, z) est inférieur à $\arctan(h/\sigma_0)$ (voir figures 4.6.a et 4.6.b). Dans la suite, θ est compris entre 9 et 15 °.

Le motif photolysé prend la forme d'une ligne verticale dans le plan (x, z) comme sur le schéma de la figure 4.2.a et d'une ligne penchée dans le plan (y, z) comme sur le schéma de la figure 4.12.a. Vue de dessus à l'aide du microscope, ce motif forme une ligne, bien visible sur la figure 4.11.d.

La première étape de l'analyse des données consiste en la mesure précise[3] de la valeur de θ. Cette mesure peut être réalisée sur l'image du faisceau prise lors de la phase d'écriture juste avant la photolyse. Une telle image est représentée sur la figure 4.12.b. Lors de cette phase, le faisceau laser se réfléchi sur la surface supérieure avec un coefficient de réflexion R ce qui conduit à l'impression d'une deuxième ligne moins intense, mais visible sur l'image. La figure 4.12.c représente le profil d'intensité de fluorescence selon y dans le mode d'écriture. Cette courbe est obtenue par intégration selon x de l'image brute. Comme le faisceau est gaussien, ce profil peut être modélisé de la façon suivante :

$$I(y) \propto \left[\mathrm{erf}\left(\frac{y-y_0}{\sqrt{2}\sigma}\right) - \mathrm{erf}\left(\frac{y-y_0+d}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right] + R\left[\mathrm{erf}\left(\frac{y-y_0+d}{\sqrt{2}\sigma}\right) - \mathrm{erf}\left(\frac{y-y_0+2d}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right] \quad (4.9)$$

Où y_0 est la position à laquelle le faisceau entre dans l'échantillon, σ est un paramètre lié à la largeur du faisceau par $\sigma = \sigma_0/\sin\theta$, R est le coefficient de réflexion sur la seconde surface et d est la longueur projetée de la ligne, soit :

$$d = \frac{h}{\tan\theta} \quad (4.10)$$

En pratique l'atténuation n'est pas négligeable et il est nécessaire d'introduire un autre paramètre α qui caractérise une atténuation de type Beer-Lambert.

$$I_{\text{atténué}}(y) = I(y)e^{-\alpha(y-y_0)} \quad (4.11)$$

Le profil est ajusté par l'expression de $I_{\text{atténué}}(y)$ avec comme paramètres libres y_0, d, σ, R et α. Cet ajustement est visible sur la figure 4.12.c et conduit à la détermination de θ. Le fait que le

3. Cette valeur change de quelques degrés lors de chaque expérience, car le faisceau est légèrement déplacé entre chaque mesure

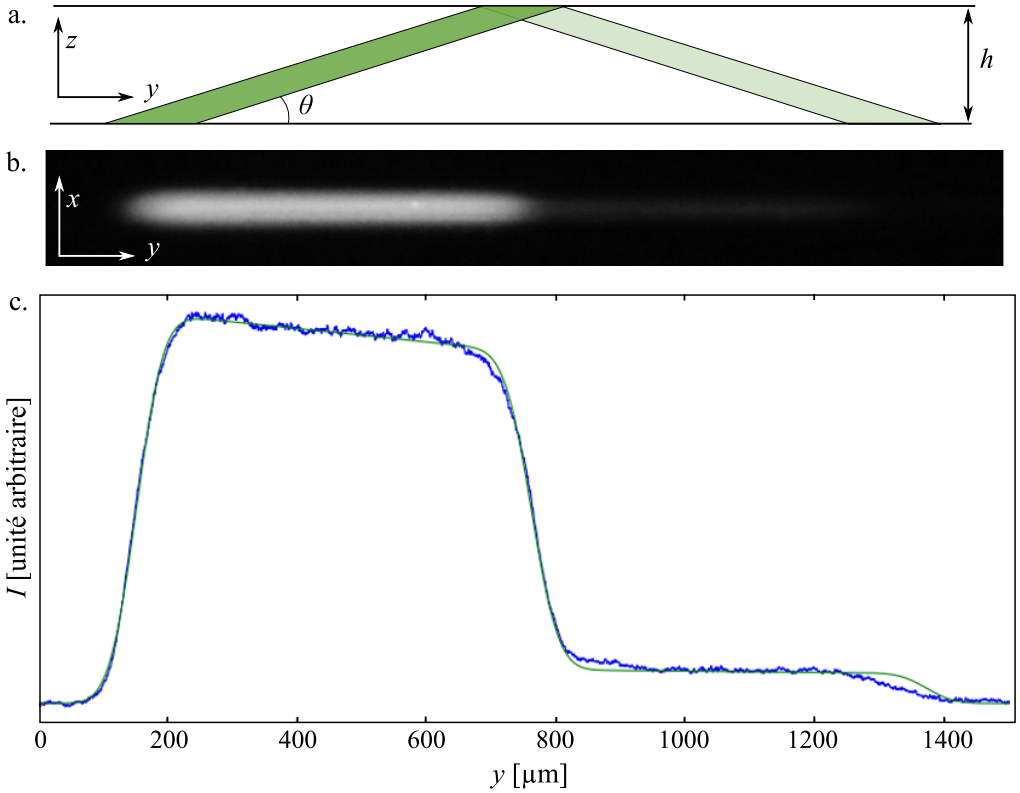


FIGURE 4.12 – (a) Schéma du faisceau d'écriture dans la plan (y, z) pénétrant dans l'échantillon par la surface inférieure avec un angle θ. Le faisceau se réfléchit sur la surface supérieure. (b) Image du faisceau lors de la phase d'écriture avant la photolyse. (c) Profil selon y de la fluorescence obtenu par intégration selon x de l'image précédente. L'ajustement par l'équation 4.9 est représenté en vert, les paramètres sont $d = 610$ µm, $\sigma = 33$ µm, $R = 0,10$ et $\alpha = 1,8 \times 10^{-4}$ µm^{-1}.

motif photolysé consiste en une ligne penchée permet de lier son évolution à une position y fixée, visible sur les images, au déplacement du fluide à une altitude $z = (y - y_0)\tan\theta$. Ainsi le champ de déplacement peut être reconstruit. La figure 4.13.a représente les images des figures 4.11.d et 4.11.e superposées. Pour chaque valeur de y les profils selon x sont extraits. Ceux-ci sont visibles en rouge et vert sur la figure 4.13.b. Ils sont chacun ajustés par une gaussienne et leurs centres x_i et x_s sont enregistrés. Les courbes $x_\mathrm{i}(y)$ et $x_\mathrm{s}(y)$ sont représentés en rouge et en vert sur les images. Le champ de déplacement est ensuite déterminé par :

$$d(z) = (x_\mathrm{s} - x_\mathrm{i})|_{y=y_0+z\ \mathrm{cotan}\theta} \tag{4.12}$$

La figure 4.13.c représente le champ de déplacement correspondant.

Précision de la méthode. Cette méthode présente l'avantage d'être moins sensible à la présence de poussières sur les surfaces que la méthode intégrée sur z car elle n'implique pas d'intégration sur les images. Par conséquent le déplacement total d_s n'est limité que par le champ du microscope. À partir d'un ajustement linéaire sur le champ de déplacement, il est possible d'extraire $d(0) = d_b$ et la pente a (voir figure 4.13c). Les incertitudes sur ces paramètres sont typiquement $\delta(d_b) = 0,5$ µm et $\delta(a) = 1 \times 10^{-3}$. Pour de faibles valeurs de d_s, l'incertitude sur d_b a un fort effet sur $\delta(b_\mathrm{b}/h)$. Celle-ci reste inférieure à 2 % tant que $d_\mathrm{s} < 300$ µm et atteint 1 % pour $d_\mathrm{s} = 600 - 700$ µm. Contrairement à la méthode intégrée sur z, il n'est pas nécessaire de connaître précisément la valeur de d_s pour mesurer la longueur de glissement sur la surface inférieure b_b. Ceci contribue grandement à l'amélioration de la précision. Ici l'incertitude sur b_b est limitée par l'incertitude sur h, $\delta(h) = 3$ µm.

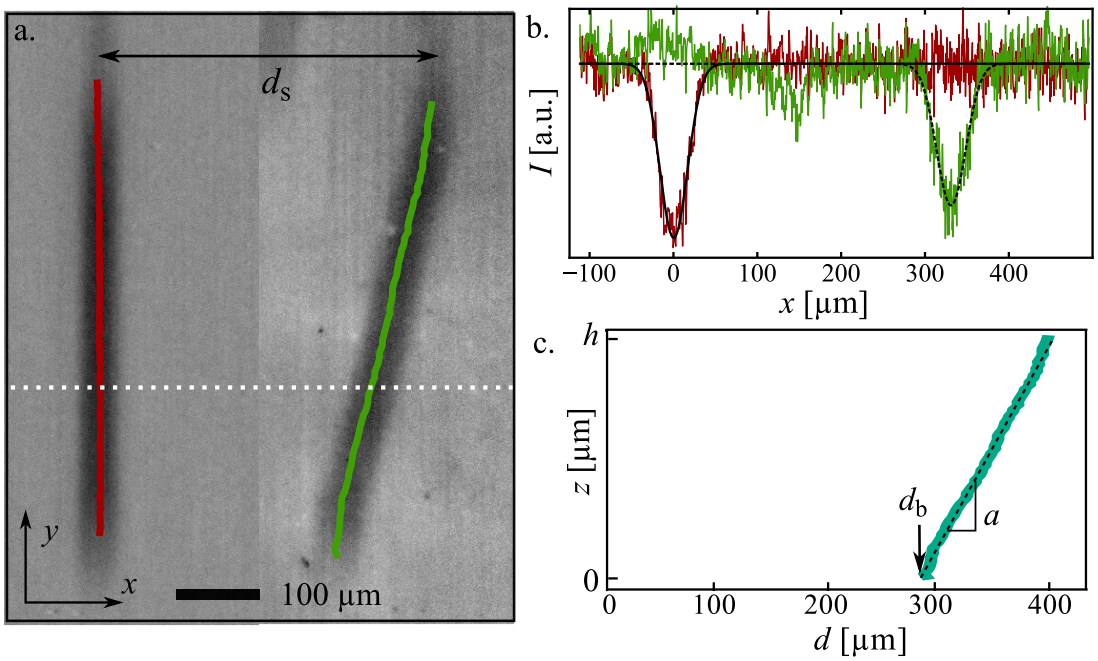


FIGURE 4.13 – Détermination directe du champ de déplacement dans un fondu de PDMS obtenu en suivant le déplacement de coupes du motif avant et après cisaillement. (a) Superposition des images brutes des figures 4.11d et 4.11e. La moitié gauche est l'image initiale, la moitié droite est l'image après cisaillement. (b) Coupes de l'image initiale (en rouge) et de l'image cisaillée (en vert) pour une position y notée par une ligne blanche pointillée sur (a). Ces profils sont ajustés par des gaussiennes. (c) Champ de déplacement $d(z)$ obtenu par les ajustements sur toutes les coupes. Ceci correspond à $b_b/h = 2,39 \pm 0,03$ soit $b_b = 239 \pm 7$ µm.

Effet de la diffusion. Ici aussi, la diffusion des chaînes marquées peut gêner la mesure du glissement. La diffusion verticale avant et pendant la phase de cisaillement a tendance à modifier la forme du motif et fait perdre la possibilité de suivre les couches de fluide. La condition suffisante sur le coefficient diffusion reste la même que celle exprimée pour la méthode précédente et est bien vérifiée dans ce travail. Il est possible de s'assurer sur les profils de la figure 4.13.b que la diffusion n'a pas d'effet en vérifiant que la largeur des profils avant et après cisaillement n'est pas modifiée. La figure 4.14 représente les champs de déplacement obtenus pour le même fondu cisaillé à la vitesse $V_{cis} = 1300$ µm·s^{-1} sur des distances d_s allant de 204 µm à 816 µm. Le glissement sur la surface supérieure est nul. Les ajustements linéaires sur chacun de ces profils permettent de déterminer graphiquement la valeur de b_b. Il apparaît que ces quatre mesures donnent les mêmes valeurs pour $b_b = 239 \pm 7$ µm ce qui illustre la très bonne reproductibilité de la méthode.

4.1.7 Conclusion sur l'amélioration

L'ajout d'un dispositif d'imagerie sur l'expérience de mesure de glissement par suivi d'un motif photolysé a permis une amélioration conséquente de la précision. Les deux méthodes d'analyse présentées ici sont complémentaires. La méthode résolue en z permet la mesure directe du champ de déplacement et est particulièrement adaptée pour mesurer de grandes longueurs de glissement (de 50 µm à 1000 µm dans la configuration actuelle). La méthode intégrée sur z autorise l'utilisation de petites épaisseurs de cales et la mesure des longueurs de glissement comprises entre 0,5 µm et 50 µm à des taux de cisaillement pouvant atteindre 150 s^{-1}.

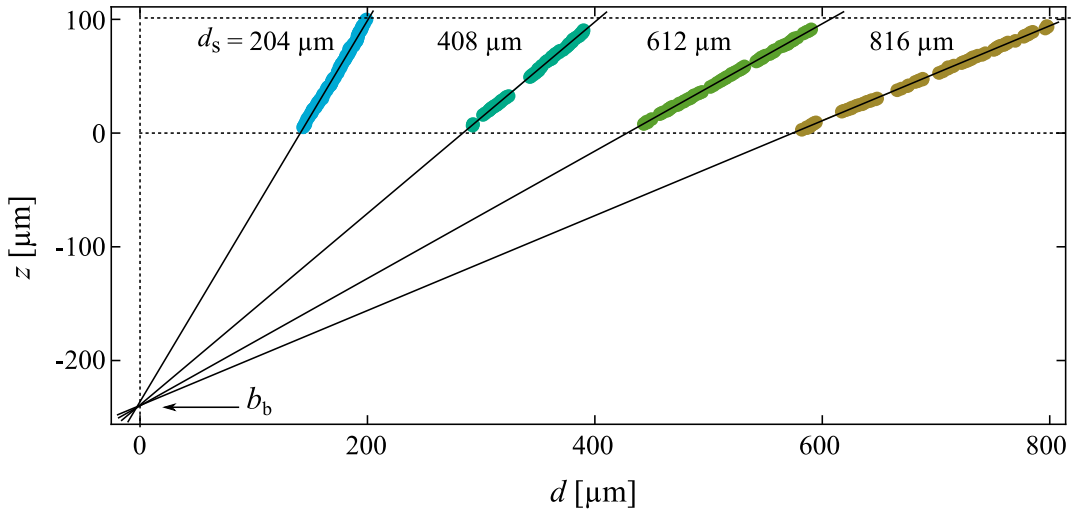


FIGURE 4.14 – Champs de déplacement dans un fondu de PDMS de masse molaire 610 kg·mol^{-1} glissant sur la surface inférieure constituée d'une couche greffée de PDMS. Les déplacements de la paroi supérieure sont d_s = 204, 408, 612 et 816 µm. Ces courbes donnent des valeurs de $b_b/h = 2,39 \pm 0,03$ c'est-à-dire $b_b = 239 \pm 7$ µm.

4.2 Glissement idéal des fondus de PDMS

Le dispositif expérimental présenté précédemment est parfaitement adapté à l'étude du glissement idéal des fondus de PDMS de grande masse moléculaire ($M_n > 500$ kg·mol^{-1}). En effet, il est visible sur la figure 2.5 du chapitre 2 reproduite de Migler *et al.* [5], que la longueur de glissement pour un fondu de PDMS de masse molaire 960 kg·mol^{-1} sur une surface d'OTS atteint au minimum 200 – 300 µm pour des taux de cisaillement importants. Dans cette partie nous nous concentrons particulièrement sur l'étude du glissement idéal de fondus de PDMS à grand taux de cisaillement sur différentes surfaces et à différentes températures.

4.2.1 Effet de la viscosité

Pour commencer, nous étudions l'influence de la viscosité des fondus de PDMS sur le glissement idéal sur des surfaces peu adsorbantes constituées de chaînes courtes de PDMS greffées. La masse molaire de ces chaînes, 2 kg·mol^{-1}, est inférieure à M_e. Celles-ci ne peuvent par conséquent pas s'enchevêtrer avec les chaînes libres. L'épaisseur à sec des couches greffées est $z^* = 3,2$ nm. Ceci correspond à une densité de greffage de 10^{18} m^{-2}, *i.e.* 1 nm^{-2}. L'épaisseur à sec z^* est intermédiaire entre le rayon de giration gaussien ($\sim$ 2 nm) et la longueur des chaînes étirées ($\sim$ 4 nm). Cette couche greffée se trouve donc dans le régime de brosses et doit former une barrière relativement importante à l'adsorption des chaînes libres. Les fondus de PDMS dont le glissement est étudié ici sont constitués de chaînes tri-méthyl terminées obtenues par fractionnement d'une huile silicone commerciale (Petrarch PS047.5). Ce fractionnement a été réalisé dans les années 90. Les masses molaires et les indices de polymolécularité des trois fondus utilisés sont détaillés dans le tableau 4.1. À ces fondus sont ajoutés 0,5 % de chaînes de masse molaire 321 kg·mol^{-1} ($Đ$ = 1,18) marquées à leurs deux extrémités par des groupements NBD. Les mesures de glissement sont effectuées par la méthode résolue en z décrite précédemment avec des cales de $h = 100$ µm d'épaisseur. Quelques images brutes sont représentées sur la figure 4.15. Elles correspondent à des mesures de longueur de glissement allant de 230 µm à 700 µm.

La totalité des mesures de longueur de glissement réalisées sur les trois fondus est représentée sur la figure 4.16 en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ ressenti par le liquide. Les longueurs de glissement dépendent de la masse molaire des fondus. Celles-ci sont d'autant plus grandes que les chaînes sont longues. Pour chacun des fondus, deux régimes sont observables : aux faibles

M_n [kg·mol^{-1}]	609	787	962
$Đ$	1,15	1,22	1,27
$\dot{\gamma}_c$ [s^{-1}]	2,2	1,0	0,6
$\eta(\dot{\gamma}_c)$ [kPa·s]	23	51	92

TABLE 4.1 – Caractéristiques des fondus de PDMS utilisés. M_n est la masse molaire moyenne en nombre, $Đ$ est l'indice de polymolécularité, $\dot{\gamma}_c$ et $\eta(\dot{\gamma}_c)$ sont le taux de cisaillement critique d'entrée dans le régime rhéofluidifiant et la viscosité du fondu correspondante à 22 °C. Ces données sont extrapolées à partir des données de la figure 4.17.

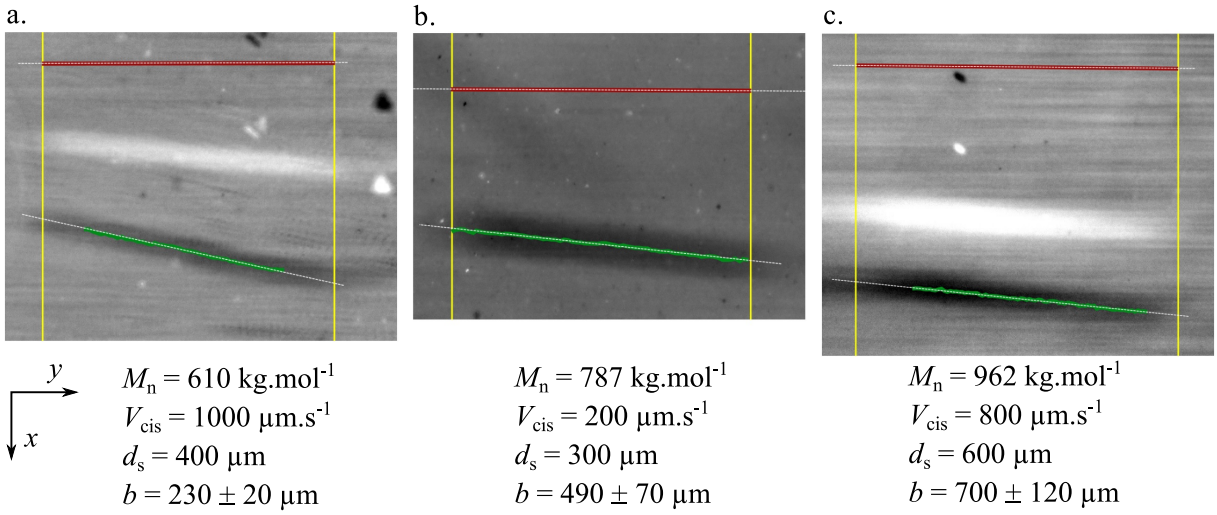


FIGURE 4.15 – Extrait des données brutes des mesures de glissement conduites sur des fondus de PDMS de masses molaires différentes. Seules les images après cisaillement sont représentées. Les lignes jaunes notent les positions de y_0 et $y_0 + d$. Les courbes rouges et vertes représentent les positions du motif photolysé avant et après cisaillement. Les droites en tirets blancs sont des ajustements linéaires. Les taches blanches sur les images (a) et (c) sont des artéfacts dus à l'étape de soustraction du fond d'image précédentes qui correspondent à des distances de cisaillement plus faibles.

taux de cisaillement, $b(\dot{\gamma})$ est croissant. À partir d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^\star$ qui dépend de l'échantillon, les longueurs de glissement deviennent faiblement décroissantes.

Cette transition de glissement correspond à celle étudiée en détail par Migler *et al.* [5] et Massey *et al.* [89]. Elle est due à la présence de chaînes adsorbées sur la surface [107] qui se désenchevêtrent progressivement avec les chaînes libres du fondu sous l'effet du cisaillement. À cause de la grande polydispersité des boucles et des queues formées par les chaînes adsorbées, la transition est plus progressive que ce qui est observé pour les chaînes greffées à une extrémité. Pour des taux de cisaillement suffisamment importants, les chaînes adsorbées sont complètement découplées des chaînes libres et les longueurs de glissement devraient devenir indépendantes de $\dot{\gamma}$, d'après le modèle de de Gennes pour le glissement idéal :

$$b = \frac{\eta}{k}. \tag{4.13}$$

Il apparaît en réalité que les longueurs de glissement restent dépendantes du taux de cisaillement. Pour analyser ces données, il est intéressant de connaître le comportement rhéologique des fondus. Malheureusement nous ne disposions d'échantillons de PDMS qu'en très faibles quantités (quelques dizaines de milligrammes). Nous avons donc réalisé le fractionnement d'une huile commerciale afin d'obtenir un volume suffisant de fondu de PDMS de masse molaire 685 kg·mol^{-1}

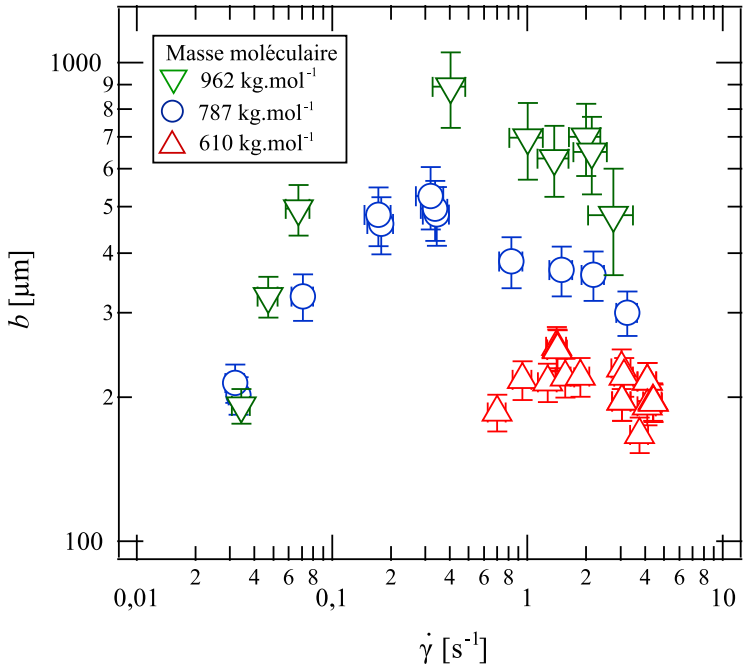


FIGURE 4.16 – Longueur de glissement en fonction du taux de cisaillement ressenti par le liquide pour des fondus de PDMS de masses molaires 609, 787 et 962 kg·mol^{-1} sur une surface de silice couverte d'une couche de chaînes greffées de PDMS de masse molaire 2 kg·mol^{-1}.

et d'indice de polymolécularité $Đ = 1{,}22$ (voir paragraphe 3.5). Les propriétés rhéologiques de ce matériau ont été caractérisées au CEA par Marion Grzelka. La figure 4.17 représente en noir la viscosité en fonction de la pulsation d'excitation. Nous avons par ailleurs mesuré les distributions en masse molaire par SEC (voir paragraphe 3.2.1) des fondus de 685 kg·mol^{-1} et de 787 kg·mol^{-1} afin de vérifier que les valeurs relatives des masses molaires sont correctes. Les courbes de viscosité des trois fondus, visibles sur la figure 4.17, ont été extrapolées à partir des données expérimentales en utilisant les lois de puissance suivantes :

$$\eta(M_\mathrm{n}) \propto M_\mathrm{n}^3 \tag{4.14}$$

$$\dot{\gamma}_\mathrm{c}(M_\mathrm{n}) \propto M_\mathrm{n}^{-3} \tag{4.15}$$

Notons que dans l'article publié dans ACS Macro Letters [184] nous avions obtenu les données rhéologiques de manière légèrement différente. Nous nous étions reposés sur des mesures réalisées en 1997 à l'ECPM de Strasbourg directement sur un échantillon du fondu de 787 kg·mol^{-1} en géométrie plan-plan. Cela conduit à une prédiction pour la viscosité inférieure de quelques dizaines de %. Par souci de cohérence avec la suite de ce travail, nous avons choisi d'utiliser les données que nous avons nous-mêmes obtenues. Il apparaît que les taux de cisaillement $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$ sont proches de $\dot{\gamma}_\mathrm{c}$ et du régime rhéofluidifiant. Puisque dans la gamme de taux de cisaillement considéré, la viscosité n'est pas constante, l'équation 4.13 du glissement idéal devient :

$$b(\dot{\gamma}) = \frac{\eta(\dot{\gamma})}{k} \tag{4.16}$$

La figure 4.18 représente les longueurs de glissement en fonction de la viscosité du fondu au taux de cisaillement à laquelle a été réalisée la mesure de glissement. L'incertitude sur $\dot{\gamma}$ se propage sur l'incertitude sur η. Il apparaît nettement que les longueurs de glissement sont proportionnelles à la viscosité, d'une part pour chaque fondu lorsque la viscosité varie sous l'effet du cisaillement et plus généralement pour les trois fondus dont les viscosités sont réparties sur une décade. Un ajustement linéaire de ces données permet de mesurer la valeur du coefficient de frottement : $k_\mathrm{fondu} = (10 \pm 3) \times 10^7$ kg·m^{-1}·s^{-1}.

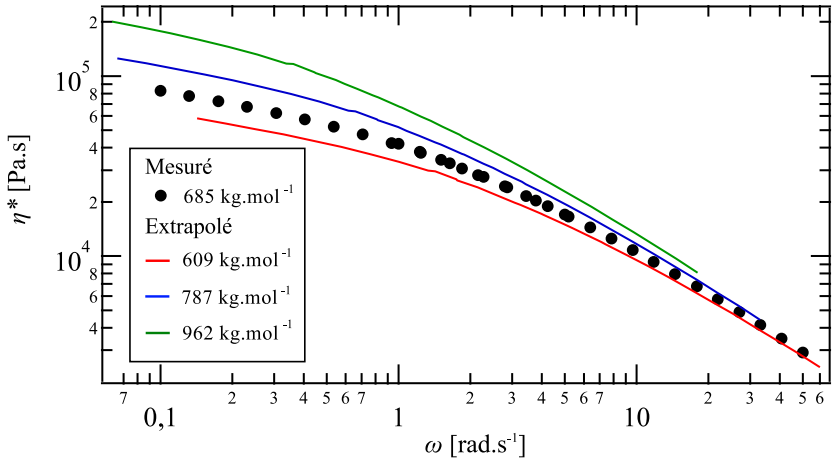


FIGURE 4.17 – Viscosité à 22 °C des fondus de PDMS utilisés dans ce travail en fonction de la pulsation d'excitation. Ces données ont été mesurées pour un fondu de 685 kg·mol^{-1} sous oscillation dans une géométrie cône-plan. Les données correspondant aux autres fondus ont été extrapolées à l'aide des équations 4.14 et 4.15.

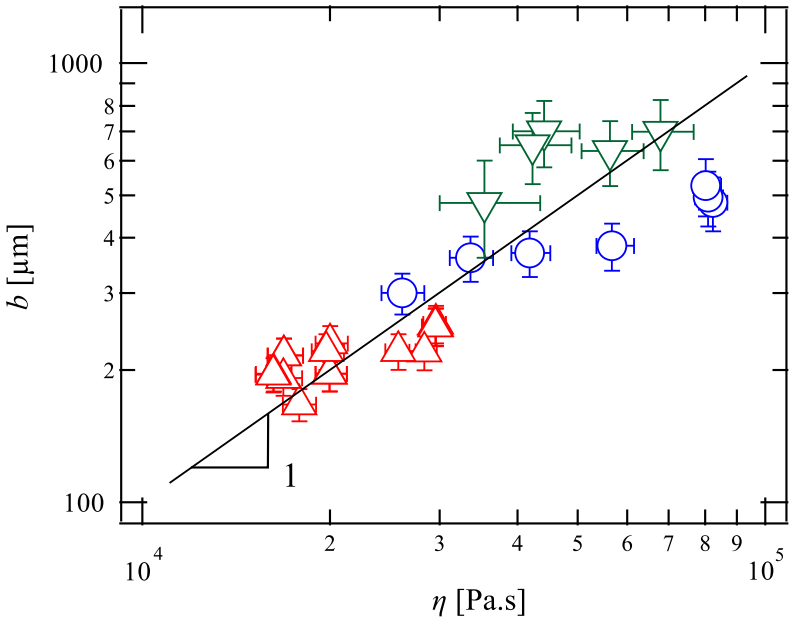


FIGURE 4.18 – Longueur de glissement en fonction de la viscosité au taux de cisaillement auquel b a été mesuré. La droite noire est un ajustement linéaire des données qui permet d'extraire le coefficient de frottement k_{fondu}. La légende des marqueurs est la même que pour la figure 4.16.

Ceci constitue une preuve directe de la validité de l'hypothèse de Navier d'une réponse linéaire à l'interface et donc d'un coefficient de frottement k indépendant du taux de cisaillement. Cela montre de plus que le coefficient de frottement est indépendant de la longueur des chaînes en accord avec les hypothèses formulées par de Gennes en 1979 [83]. Il a été proposé que dans le cas d'un liquide de polymère s'écoulant sur une brosse constituée du même polymère, le frottement soit principalement dû au frottement entre les monomères [105, 107]. Le frottement entre monomères étant caractérisée par ζ_0, le coefficient de frottement s'exprimerait alors comme :

$$k_{\text{fondu}} = A\frac{\zeta_0}{a^2} \tag{4.17}$$

Où A est un paramètre géométrique inconnu. Dans le suite nous supposerons que $A = 1$. Avec $a = 0,5$ nm, ceci conduit à $\zeta_0 = 25 \times 10^{-12}$ N·s·m^{-1}. Cette valeur peut être comparée aux

valeurs de ζ_0 pour le PDMS mesurées indépendamment. En 1964, Barlow *et al.* [155] ont extrait ce paramètre de mesures rhéologiques conduites sur des fondus de PDMS. Ceci conduit à des valeurs comprises entre 8,6 et $9,0 \times 10^{-12}$ N·s·m^{-1}. Des mesures de diffusion dans les fondus de PDMS conduisent au même ordre de grandeur [14, 146]. Ces valeurs sont compatibles avec la valeur déterminée par les mesures de glissement étant donné que le préfacteur numérique A dans l'équation 4.17 n'est pas connu. Dans son modèle de 1979, de Gennes proposait d'estimer le coefficient de frottement d'un fluide de monomère comme $k = \eta_1/a$ où η_1 est la viscosité du fluide de monomère. L'équation 4.13 peut se réécrire pour un fluide simple de monomère comme :

$$b_1 = \frac{\eta_1}{k} \tag{4.18}$$

L'estimation de de Gennes revient donc à supposer que b_1, la longueur de glissement, est de l'ordre de la taille des molécules a. Au vu des connaissances actuelles, cette estimation ne semble pas raisonnable, car d'une part des mesures de glissement sur des fluides simples ont montré que b pouvait atteindre de grandes valeurs (par exemple 300 nm pour l'hexadécane sur des surfaces très peu rugueuses [66]) et d'autre part des simulations numériques prédisent des longueurs de glissement bien inférieures au nanomètre pour des liquides mouillant la surface [69, 70, 72, 73]. Dans le cas que nous étudions ici, la viscosité du fluide de monomère peut être grossièrement estimée à $\eta_1 \approx 1$ mPa·s. Ceci conduit à $b_1 \approx 10^{-11}$ m. Cette valeur correspond ainsi à une fraction de taille de molécule.

4.2.2 Lien avec le frottement des élastomères réticulés

Afin d'analyser plus en détail l'origine moléculaire du frottement des fondus de PDMS, nous comparons les mesures de contraintes de frottement au frottement d'élastomères réticulés de PDMS. Ces deux systèmes sont semblables à l'échelle des monomères. Ils sont tous deux constitués de chaînes de PDMS, accrochées entre elles pour l'élastomère ou simplement enchevêtrées pour le fondu. Bureau [146] et Cohen [188], ont étudié le frottement d'élastomères réticulés de PDMS sur les mêmes surfaces de chaînes courtes de PDMS greffées sur lesquelles nous avons étudié le glissement des fondus. Comme détaillé au paragraphe 2.4.3, le frottement des élastomères réticulés n'est pas caractérisé par un coefficient de frottement solide, car l'aire réelle de contact, et donc la force de frottement, n'est pas proportionnelle à la force normale. L'élastomère étant très déformable, celui-ci forme un monocontact avec la surface. La grandeur pertinente qui caractérise le frottement est la contrainte de frottement σ. Cette contrainte a été mesurée en fonction de la vitesse de glissement V par Bureau *et al.* [146] et Cohen *et al.* [147] du même groupe et de façon indépendante par Casoli *et al.* [144]. Les auteurs rapportent une dépendance affine de la contrainte de frottement avec la vitesse de glissement sous la forme :

$$\sigma(V) = \sigma_0 + k_{\text{frottement}} V \tag{4.19}$$

Où σ_0 dépend de la qualité de la surface et varie légèrement d'un échantillon à l'autre. Cette valeur correspond à la contrainte de frottement résiduelle lorsque le déplacement de l'élastomère est stoppé. Les données de $\sigma(V) - \sigma_0$ extraites de [188] sont reproduites sur la figure 4.19 (marqueurs gris). La contrainte de frottement exercée par un fondu de polymère peut être calculée à partir des mesures de glissement en utilisant l'expression dérivée de l'équation 4.13 :

$$\sigma = \frac{\eta}{Vb} \tag{4.20}$$

Ces contraintes de frottement des fondus sont représentées sur la figure 4.19 par des marqueurs de couleur. Seules les données correspondant au régime désenchevêtré de glissement idéal ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$) sont montrées. Il est bien visible que l'ensemble des données de frottement des fondus et des élastomères réticulés se trouvent sur une même courbe maîtresse. Pour des raisons pratiques, il n'a pas été possible d'explorer la même gamme de vitesse pour les deux expériences. En effet,

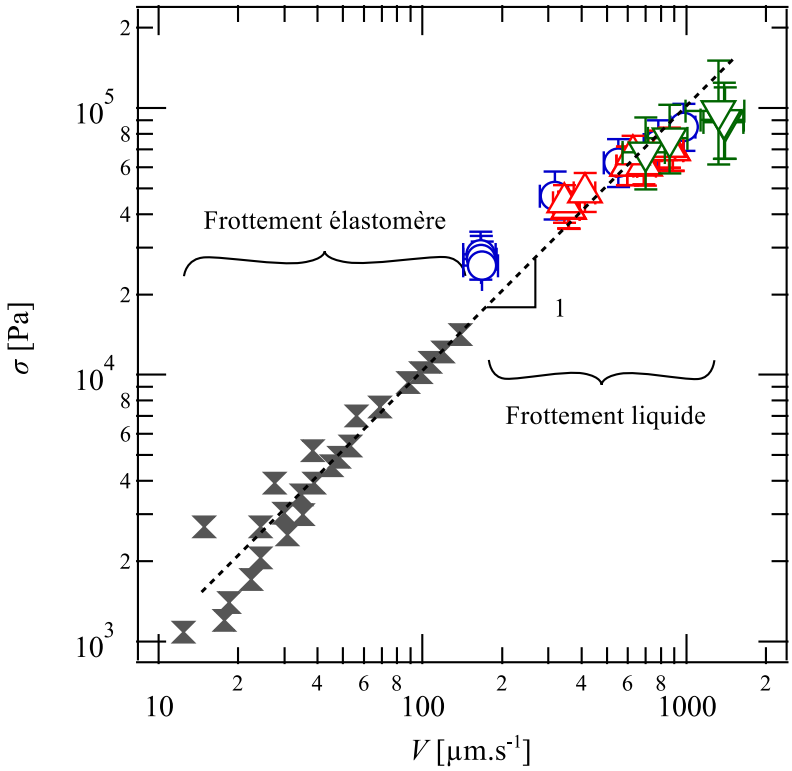


FIGURE 4.19 – Contrainte de frottement exercée par des fondus de PDMS ou des élastomères réticulés de PDMS en fonction de la vitesse de glissement sur une couche greffée de PDMS de masse molaire 2 kg·mol^{-1}. Les marqueurs vides correspondent aux fondus de PDMS. La légende est identique à celle de la figure 4.18. Les marqueurs pleins correspondent aux données de frottement d'un élastomère réticulé reproduites de la thèse de C. Cohen [27, 188]. Pour ces données, la contrainte résiduelle σ_0 a été soustraite.

les mesures de glissement sont limitées aux faibles vitesses par la transition de glissement et les mesures de frottement des élastomères sont limitées aux grandes vitesses par l'apparition d'onde de Schallamach à l'interface qui perturbent le mono contact [150]. Un ajustement linéaire des données est représenté par une droite en tirets. Le coefficient de frottement qui pourrait être extrait des seules données de frottement élastomère est $k_{\text{élastomère}} = (10,2 \pm 0,7) \times 10^7$ kg·m^{-1}·s^{-1} parfaitement compatible avec $k_{\text{fondu}} = (10 \pm 3) \times 10^7$ kg·m^{-1}·s^{-1}.

Le frottement d'un liquide de PDMS sur une surface constituée de chaînes courtes de PDMS greffées est donc quantitativement identique au frottement solide d'un élastomère réticulé de PDMS sur la même surface. Ceci constitue une autre preuve directe de l'hypothèse de de Gennes selon laquelle le frottement d'un fondu de polymère est un phénomène local contrôlé par le frottement des monomères sur la surface.

4.2.3 Effet de la nature de la surface

Dans cette partie, nous analysons l'effet de la nature chimique de la surface sur le frottement d'un fondu de PDMS. Les surfaces utilisées sont schématisées sur la figure 4.20. Leurs paramètres moléculaires sont détaillés dans le tableau 4.2. Il s'agit, en plus de la couche greffée de PDMS étudiée dans la partie précédente, d'une couche auto assemblée de trichloro-octadécylsilane (OTS) présentant une très faible hystérésis de mouillage au dodécane ($\Delta\theta < 1$ °), d'une couche greffée de PS et d'un film de PS déposé sur un substrat de Si. Ces deux dernières couches se trouvent à l'état vitreux à température ambiante. Le glissement d'un fondu de PDMS de masse molaire 610 kg·mol^{-1} a été mesuré à température ambiante sur ces quatre surfaces.

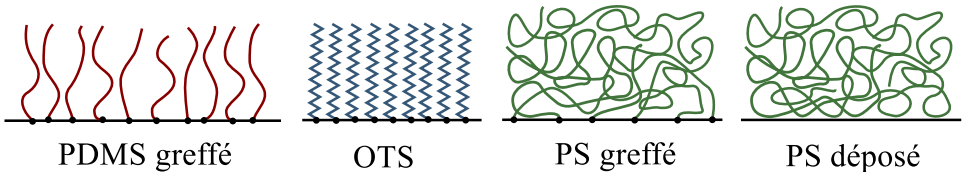


FIGURE 4.20 – Schémas des différentes surfaces utilisées : une couche greffée de PDMS, une couche auto assemblée d'OTS, une couche greffée de PS et un film de PS déposé. Les paramètres moléculaires de ces couches sont détaillés dans le tableau 4.2.

	M [g·mol^{-1}]	h [nm]
PDMS greffé	2×10^3	3,2
OTS	284	2,6
PS greffé	350×10^3	5,8
PS déposé	422×10^3	105

TABLE 4.2 – Paramètres moléculaires des surfaces utilisées. M est la masse molaire des molécules greffées ou déposées. h est l'épaisseur à sec de la couche.

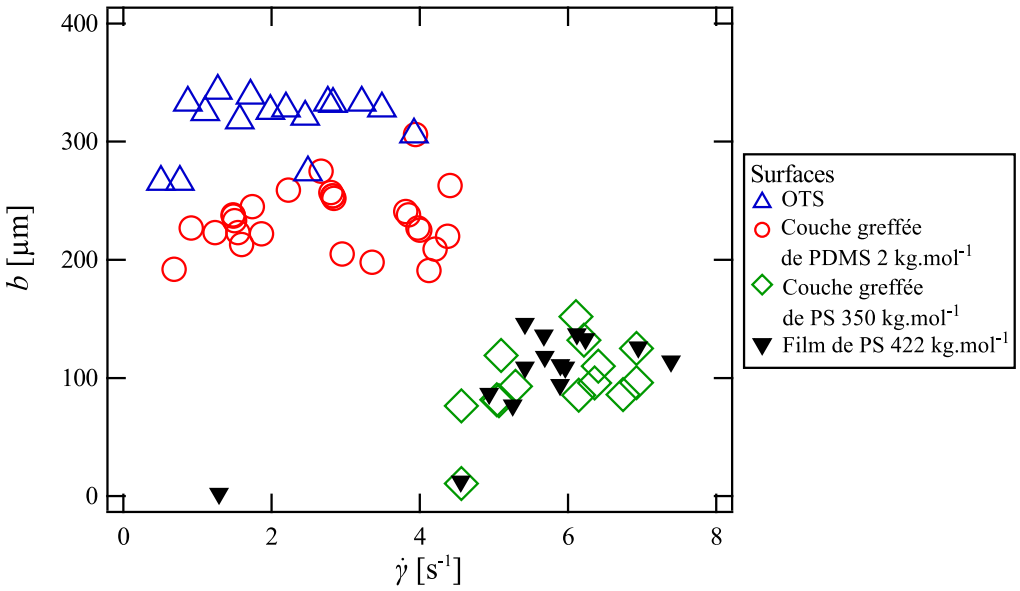


FIGURE 4.21 – Longueur de glissement d'un fondu de PDMS de masse molaire 610 kg·mol^{-1} sur différentes surfaces en fonction du taux de cisaillement.

La figure 4.21 représente les longueurs de glissement en fonction du taux de cisaillement. Il apparaît que les longueurs de glissement sont plus importantes sur la surface d'OTS que sur la couche greffée de PDMS. Le frottement y est donc plus faible. Le frottement du fondu sur les deux surfaces constituées de PS sont identiques. Nous avons vérifié que l'épaisseur du film de PS n'était pas modifiée après l'expérience. Sur ces surfaces, le seuil $\dot{\gamma}^* \approx 4,5$ s^{-1} de la transition de glissement est beaucoup plus important que sur les surfaces précédentes.

Les longueurs de glissement sont plus faibles, mais à ces taux de cisaillement, l'effet rhéofluidiant du fondu est important. Il est donc difficile de comparer les mesures sur les surfaces de PS aux surfaces de PDMS et d'OTS. Nous constatons cependant que la nature chimique de la surface a un effet notable sur les longueurs de glissement et donc sur le coefficient de frottement du fondu sur la surface. Ceci sera discuté plus en détail au paragraphe suivant.

4.2.4 Dépendance en température du frottement

Afin de mieux comprendre les mécanismes moléculaires qui sont à l'œuvre dans le frottement des fondus, il est intéressant d'analyser la dépendance en température de l'effet de glissement. Afin d'effectuer ces mesures, nous avons disposé l'ensemble de l'expérience dans une boîte en carton. Une circulation d'air chaud est assurée par convection naturelle entre le bas d'un côté de la boîte et le haut de l'extrémité opposée. La mesure du glissement est réalisée lorsqu'un régime permanent de température est atteint (après environ 1 h). Ce dispositif permet d'atteindre des températures de près de 50 °C, à 2 °C près. D'autre part, la climatisation de la pièce permet de descendre à la température de 17 °C. Nous avons étudié l'effet de la température sur le frottement de fondus de PDMS sur une surface d'OTS et sur une couche greffée de PDMS de masse molaire 2 kg·mol^{-1} et nous avons comparé ces résultats avec des mesures de frottement d'élastomères réticulés de PDMS sur les mêmes surfaces. Les mesures de glissement de fondus sur la couche greffée de PDMS ont été réalisées avec Marion Grzelka. La couche greffée a été fabriquée à partir de PDMS-NH_2 terminé (voir paragraphe 3.4.4.1). Les mesures de frottement des élastomères sur les deux surfaces ont été réalisées avec Jian Zhang lors de son stage de M1 en 2017.

La figure 4.22.a représente les longueurs de glissement d'un fondu de PDMS de masse molaire 685 kg·mol^{-1} sur la surface d'OTS et sur la couche greffée de PDMS en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures comprises entre 17,4 °C et 50 °C. La figure 4.22.b représente les mêmes données en fonction du taux de cisaillement ressenti par le liquide. Les longueurs de glissement sont nettement plus importantes sur la surface d'OTS que sur la couche greffée de PDMS. Sur la surface d'OTS, pour chaque température, les longueurs de glissement diminuent légèrement quand le taux de cisaillement augmente. Sur cette surface, les longueurs de glissement dépendent de la température. À un taux de cisaillement fixé, $b(T)$ est croissant. L'écart est d'environ 40 % entre 17,4 °C et 46 °C. Sur la couche greffée de PDMS, les éventuelles variations avec la température sont sensiblement plus faibles que sur l'OTS. Elle sont inférieures ou de l'ordre des barres d'incertitudes.

Dans ces expériences, nous nous sommes intéressés uniquement au régime de grandes vitesses de glissement. Une transition de glissement était systématiquement présente à plus faible taux de cisaillement. Celle-ci est probablement due à la présence de chaînes adsorbées. Ceci nous a contraints à effectuer des mesures à des vitesses de cisaillement, et donc à des taux de cisaillement, relativement élevés. Ceci s'est révélé plus contraignant sur la couche greffée de PDMS que sur la couche d'OTS. Aux taux de cisaillement atteints sur cette surface, la mesure du glissement devient délicate, car le fondu se fracture très rapidement lors du cisaillement. La fracture est en général adhésive, c'est-à-dire qu'elle se situe à l'interface entre le liquide et le solide. Ceci est probablement dû aux effets viscoélastiques qui interviennent à ces taux de cisaillement. La mise en mouvement de l'écoulement est soudaine et la réponse élastique du matériau aux temps courts peut expliquer cette rupture adhésive.

Le fait que b soit plus important sur l'OTS que sur la couche greffée de PDMS est compatible avec ce que nous avions observé pour un fondu d'une autre masse molaire sur la figure 4.21. La lente décroissance de $b(\dot{\gamma})$ correspond à ce qui était présenté au paragraphe 4.2.1. Cette diminution est liée à une chute de la viscosité à l'approche du régime rhéofluifiant. L'augmentation des longueurs de glissement avec la température peut sembler paradoxale au premier abord, car nous avons vu précédemment que les longueurs de glissement sont proportionnelles à la viscosité du liquide et que cette grandeur décroît avec la température. Nous reviendrons sur ce point dans la suite. À ce stade, la dépendance en température de l'effet de glissement apparaît complexe et fortement dépendante de la nature chimique de la surface solide.

Pour analyser plus en détail ces résultats, il est nécessaire de connaître les dépendances en température des propriétés rhéologiques du liquide. Celles-ci ont été caractérisées directement sur le fondu de masse molaire 685 kg·mol^{-1} dans un rhéomètre disposant d'une cellule fermée contrôlée en température. Les résultats sont visibles sur la figure 4.23.a pour les températures de

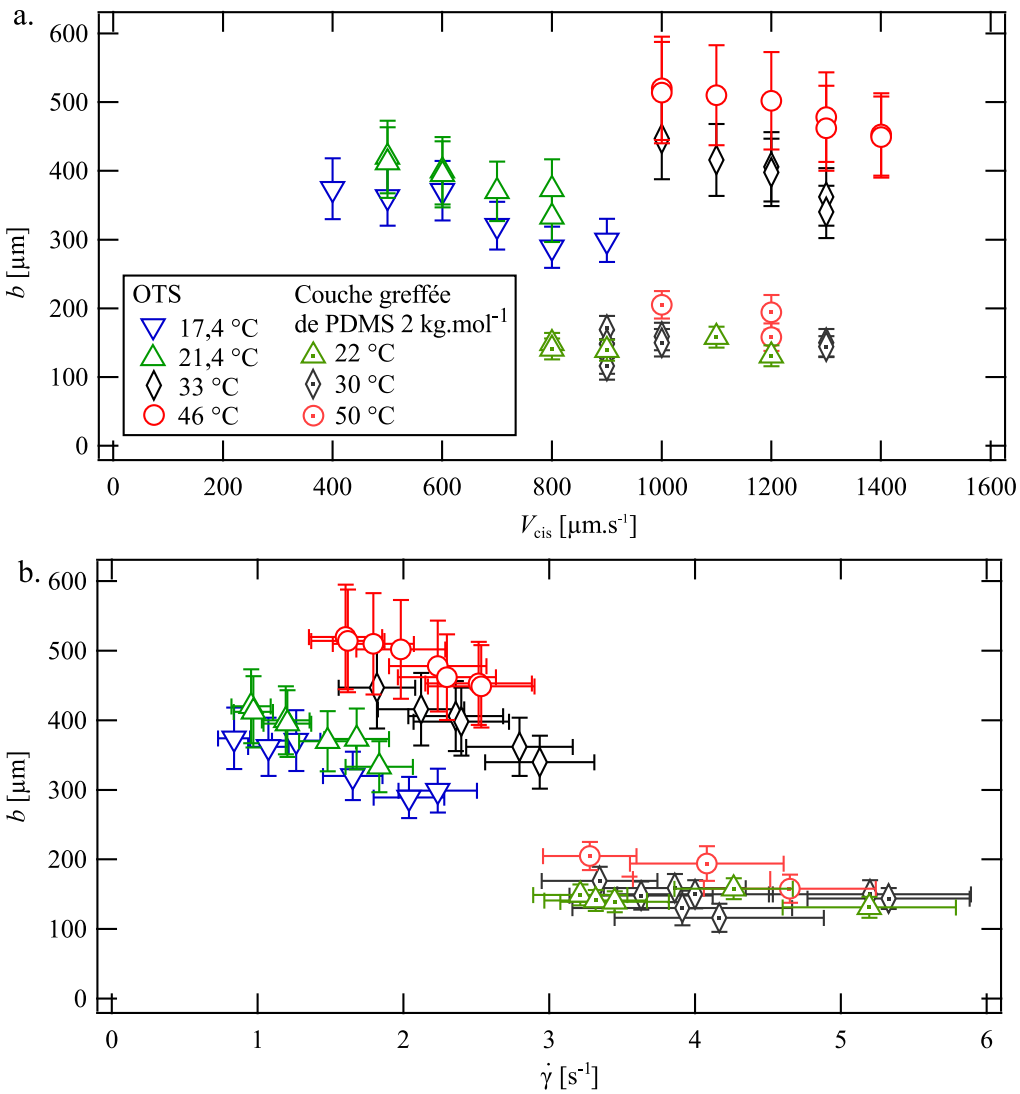


FIGURE 4.22 – Longueur de glissement d'un fondu de PDMS de masse molaire 685 kg·mol^{-1} sur une surface d'OTS (marqueurs vides) et sur une couche greffée de PDMS de masse molaire 2 kg·mol^{-1} (marqueurs pleins) en fonction de la vitesse de cisaillement (a) et du taux de cisaillement (b) à différentes températures.

17, 30 et 50 °C. Une mesure a également été réalisée à 22 °C, mais n'est pas représentée ici pour des raisons de lisibilité. Comme attendu, la viscosité du fondu diminue quand la température augmente. Nous pouvons noter que, à l'entrée dans le régime rhéofluidifiant qui correspond à la gamme de taux de cisaillement qui nous intéresse, la dépendance en température de la viscosité dépend de la pulsation d'excitation. Afin de connaître les propriétés rhéologiques du fondu aux températures intermédiaires de 17,4, 21,4, 33 et 46 °C, nous avons interpolé linéairement les données expérimentales (voir figure 4.23.b).

Ces mesures permettent de tracer les figures 4.24.a et 4.24.b qui représentent les longueurs de glissement en fonction de la viscosité respectivement sur la surface d'OTS et sur la couche greffée de PDMS. Pour chaque température, les longueurs de glissement sont proportionnelles à la viscosité. Les ajustements linéaires sur chaque jeu de données sont représentés par des droites en tirets. Ceci est en cohérence avec les résultats de la figure 4.18. Plus précisément, la dépendance est de la forme $b(\eta) = 1/k_{\text{fondu}} \times \eta$. Le coefficient de frottement du liquide sur la surface solide peut ainsi être déterminé. Les incertitudes sur ce coefficient sont plus grandes pour la couche greffée de PDMS que pour la surface d'OTS, car les longueurs de glissement sont

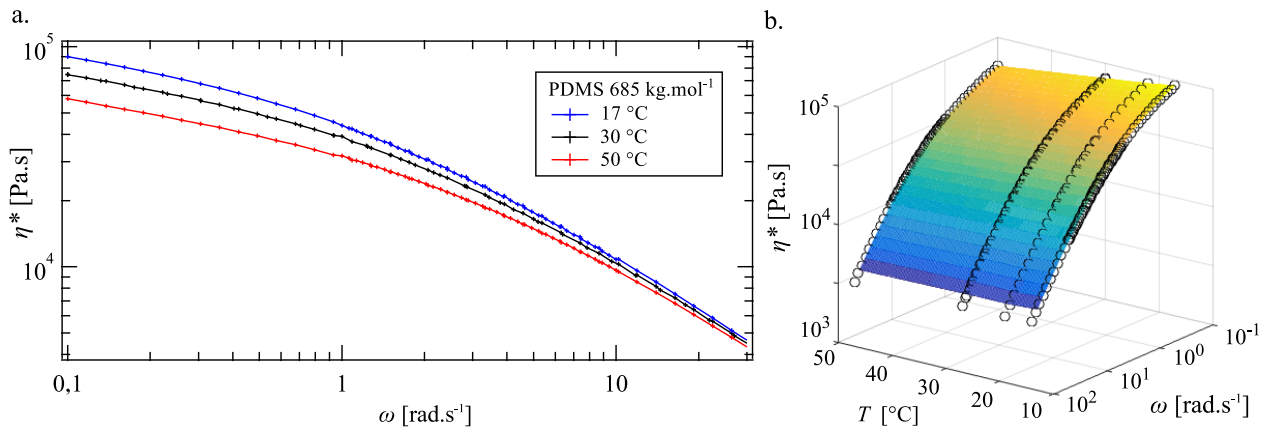


FIGURE 4.23 – (a) Viscosité d'un fondu de PDMS de masse molaire 685 kg·mol^{-1} en fonction de la pulsation d'excitation à différentes températures. (b) Ensemble des données expérimentales de viscosité (en noir) en fonction de la température et de la pulsation d'excitation. La surface colorée est une interpolation linéaire à 2D qui est utilisée dans la suite pour obtenir la viscosité du fondu à une température et à un taux de cisaillement quelconque.

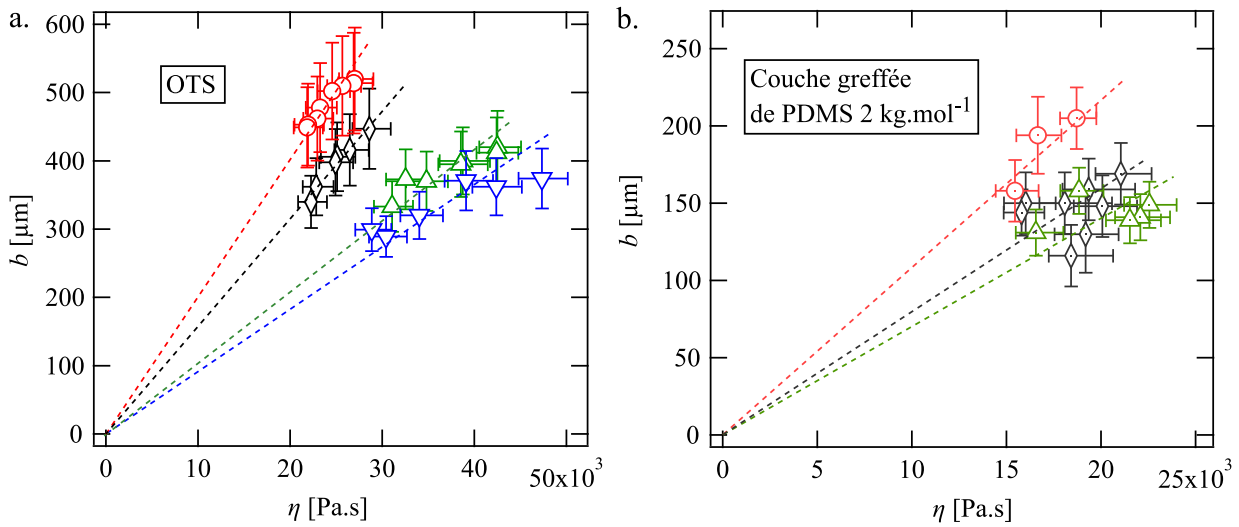


FIGURE 4.24 – Longueur de glissement d'un fondu de PDMS de masse molaire 685 kg·mol^{-1} sur (a) une surface d'OTS et sur (b) une couche greffée de PDMS de masse molaire 2 kg·mol^{-1} en fonction de la viscosité du fondu au taux de cisaillement auquel la mesure de glissement a été réalisée. Les droites en tirets sont des ajustements linéaires des données. La légende est identique à celle de la figure 4.22.

plus faibles et les taux de cisaillement sont plus importants ce qui conduit à des viscosités plus faibles. Les coefficients de frottement sur les deux surfaces dépendent de la température, et plus précisément décroissent avec la température.

Par conséquent, les longueurs de glissement sont données par le rapport de deux fonctions décroissantes de la température : la viscosité et le coefficient de frottement.

$$b(T) = \frac{\eta(T)}{k(T)} \tag{4.21}$$

Ceci permet de mieux comprendre pourquoi d'une part $b(T)$ peut éventuellement être croissante tout en restant proportionnelle à $\eta(T)$ qui elle est décroissante et d'autre part pourquoi la monotonie de la dépendance en température de b dépend de la surface.

Dans la partie 4.2.2, nous avions fait le lien entre le glissement des fondus de PDMS sur

une surface et le frottement d'un élastomère réticulé sur la même surface. Nous avons effectué la même comparaison en fonction de la température. Pour cela nous avons mesuré le frottement d'une lentille réticulée de PDMS sur une surface d'OTS et sur une couche greffée de PDMS de masse molaire 2 kg·mol^{-1} pour différentes vitesses de glissement et à différentes températures. Ces mesures ont été réalisées à l'aide du nanotribomère dont le fonctionnement est détaillé au paragraphe 3.6. La figure 4.25 représente un exemple de données brutes de frottement sur une surface d'OTS à la température de 50 °C pour différentes vitesses de déplacement de l'élastomère. La contrainte de frottement dans le régime permanent augmente avec la vitesse. Lors de l'arrêt du déplacement de la lentille, vers $t = 30$ s, la contrainte relaxe vers une valeur non nulle σ_0. L'ensemble des résultats du frottement élastomère sont présentés sur la figure 4.26. Nous nous

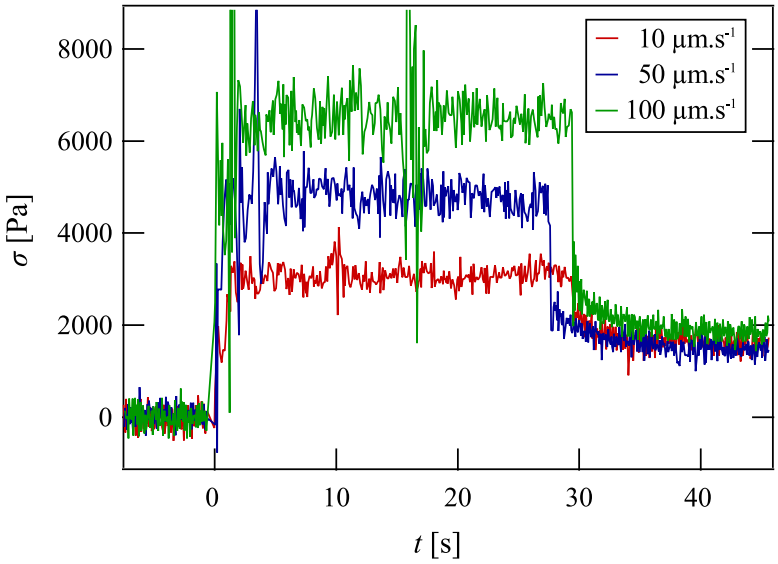


FIGURE 4.25 – Contrainte de frottement mesurée entre une lentille réticulée de PDMS et une surface d'OTS avec une aire de contact de $A = 1,2 \times 10^{-7}$ m^2 pour différentes vitesses de glissement à la température de 50 °C. Le mouvement débute à $t = 0$ s et se termine vers $t = 30$ s.

sommes limités à des vitesses de glissement inférieures à 100 µm·s^{-1} sur l'OTS et 200 µm·s^{-1} sur le PDMS afin d'éviter l'apparition d'ondes de Schallamach [150]. Les contraintes de frottement sont nettement plus faibles, environ d'un facteur deux, sur la surface d'OTS que sur la couche greffée de PDMS. La dépendance en vitesse de la contrainte de frottement est affine de la forme $\sigma = \sigma_0 + kV$ de la même façon que ce qui avait été mesuré sur les couches greffées de PDMS par Bureau [146] et Cohen [147]. Les droites en tirets sont des ajustements affines à chaque température qui conduisent à la détermination du coefficient de frottement $k_{\text{élastomère}}$. Ici aussi, les coefficients de frottement décroissent avec la température.

La figure 4.27.a présente l'ensemble des coefficients de frottement mesurés pour le fondu de PDMS (marqueurs vides) et pour un élastomère réticulé de PDMS (marqueurs pleins) sur les deux surfaces en fonction de la température. Le frottement d'un fondu de PDMS sur une surface solide apparaît quantitativement identique au frottement d'un élastomère de PDMS sur la même surface, et ce pour différentes températures. Notons qu'il n'y a aucun paramètre ajustable dans l'analyse et la comparaison de ces données. Tous les coefficients de frottement diminuent avec la température. Dans le cas du frottement de l'élastomère, pour lequel la précision est meilleure, il est visible que la dépendance en température varie selon la nature chimique de la surface. Le coefficient de frottement décroît plus rapidement sur l'OTS que sur la couche greffée de PDMS.

Dans le paragraphe 2.4.4, nous avions vu que la dépendance en température du frottement des élastomères réticulés avait déjà fait l'objet de plusieurs études. Vorvolakos *et al.* [145] ont

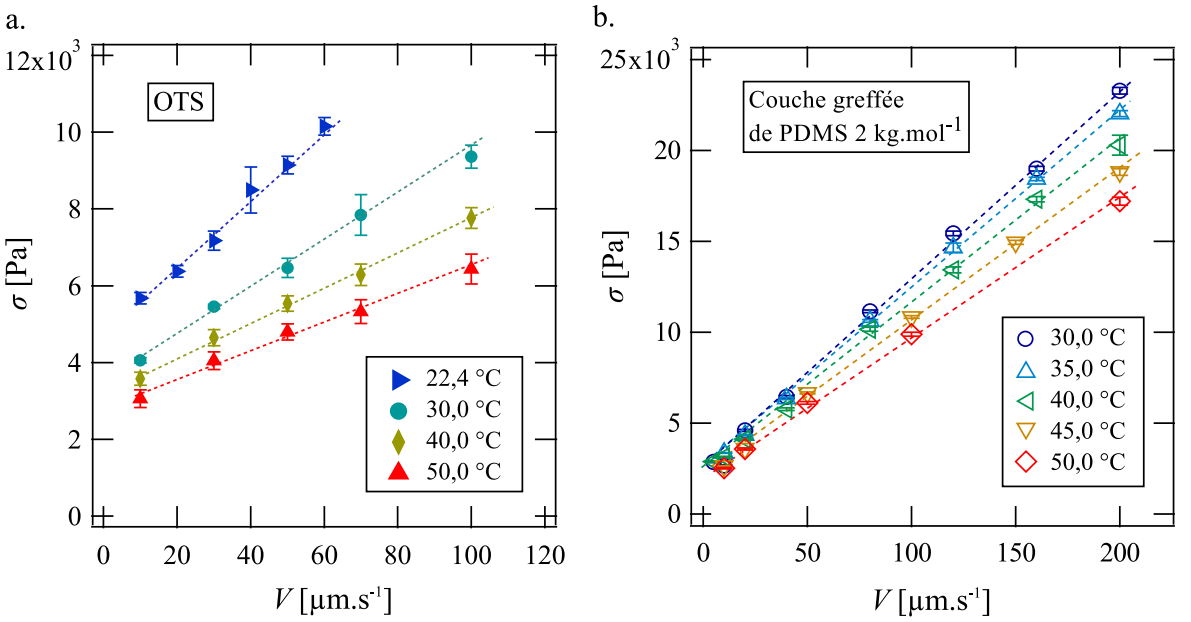


FIGURE 4.26 – Contrainte de frottement entre une lentille réticulée de PDMS et (a) une surface d'OTS ou (b) une couche greffée de PDMS de masse molaire 2 kg·mol^{-1} en fonction de la vitesse de glissement à différentes températures. Les droites en tirets sont des ajustements linéaires des données.

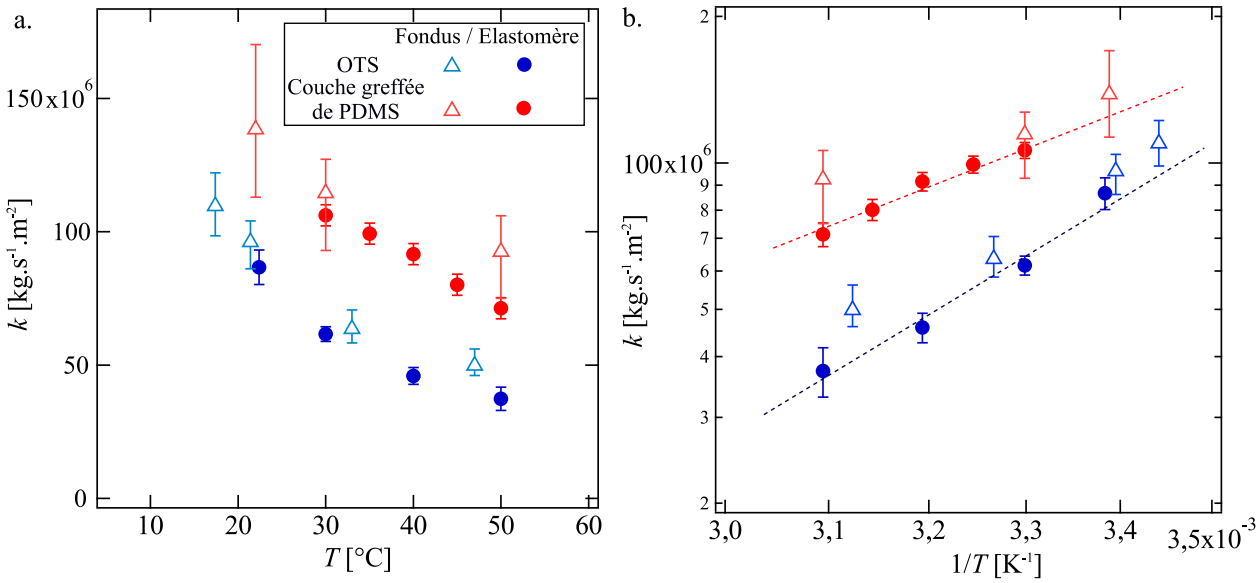


FIGURE 4.27 – (a) Coefficient de frottement d'une lentille réticulée de PDMS (marqueurs pleins) et d'un fondu de PDMS (marqueurs vides) sur une surface d'OTS (en bleu) ou sur une couche greffée de PDMS de masse molaire 2 kg·mol^{-1} (en rouge) en fonction de la température. (b) Coefficient de frottement en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température exprimée en kelvin pour les mêmes données. Les droites en tirets représentent des processus activés thermiquement d'énergie d'activation 15 kJ·mol^{-1} (en rouge) et 23 kJ·mol^{-1} (en bleu).

étudié spécifiquement le frottement d'un élastomère de PDMS sur une monocouche autoassemblée d'hexadecylsiloxane. À la température de 45 °C, les auteurs ont mesuré une contrainte de frottement $\sigma(65\ \mu\text{m·s}^{-1}) = 11$ kPa. Ces résultats se placent entre ceux que nous avons obtenus sur l'OTS et sur la couche greffée de PDMS. Ils ont de plus rapporté une dépendance arhénienne

de la contrainte de frottement. C'est-à-dire que :

$$k \propto \exp\left(\frac{E_\mathrm{a}}{RT}\right) \tag{4.22}$$

Où $R = \mathcal{N}_\mathrm{A} k_\mathrm{B} = 8,314$ J·mol^{-1}·K^{-1} est la constante des gaz parfaits et E_a est une énergie molaire, appelée énergie d'activation. Les auteurs ont proposé un modèle moléculaire de processus thermiquement activé dans lequel les chaînes de l'élastomère s'adsorbent temporairement sur la paroi (voir paragraphe 2.4.4). Sur la couche d'hexadecylsiloxane, ils ont mesuré une énergie d'activation de 25 kJ·mol^{-1}. La figure 4.27.b représente les données de la figure 4.27.a tracées en échelle logarithmique pour k en fonction de $1/T$. Les droites en tirets correspondent à des processus thermiquement activés décrits par l'équation 4.22. Nous mesurons des énergies d'activation de 23 kJ·mol^{-1} sur l'OTS et 15 kJ·mol^{-1} sur la couche greffée de PDMS. La viscosité des fondus est également considérée comme un processus thermiquement activé (pour des températures grandes devant la température de transition vitreuse ce qui est bien vérifié pour le PDMS). Dans ce cas :

$$\eta(T) \propto \exp\left(\frac{E_\mathrm{visqueux}}{RT}\right) \tag{4.23}$$

L'énergie d'activation des fondus de PDMS dans le régime newtonien est bien connue dans la littérature ($E_\mathrm{visqueux} = 15$ kJ·mol^{-1}) [155, 189]. Par conséquent la dépendance en température de la longueur de glissement peut s'écrire comme :

$$b(T) \propto \exp\left(\frac{E_\mathrm{visqueux} - E_\mathrm{frottement}}{RT}\right) \tag{4.24}$$

Cette dépendance est le résultat d'une comparaison entre les énergies d'activation des processus moléculaires ayant lieu au sein du fondu E_visqueux et ceux ayant lieu à l'interface $E_\mathrm{frottement}$. Dans le cas du frottement du PDMS sur l'OTS, $E_\mathrm{visqueux} < E_\mathrm{frottement}$, ce qui conduit à une longueur de glissement croissante avec la température. En revanche pour le frottement sur une couche greffée de PDMS, idéalement $E_\mathrm{visqueux} = E_\mathrm{frottement}$. Cela n'est pas un hasard. Dans les deux cas, la dépendance en température est liée à celle du coefficient de frottement monomérique $\zeta_0(T)$. Ceci implique que sur cette surface b est indépendante de la température. Malheureusement, nous ne sommes pas en capacité de réaliser directement cette observation. En effet les mesures présentées sur la figure 4.22.b correspondent au régime rhéofluidifiant dans laquelle la viscosité dépend moins fortement de la température que dans le plateau newtonien (voir figure 4.23). L'énergie d'activation de la viscosité est donc plus faible que 15 kJ·mol^{-1} et b devrait augmenter légèrement avec la température. Ceci est compatible avec les observations de la figure 4.22.b bien que la dispersion des mesures empêchent une discussion plus poussée.

4.2.5 Conclusion

Pour conclure sur ce sujet, nous avons montré qu'il est possible de contrôler la dépendance en température du glissement d'un fondu de polymère en jouant sur la nature chimique de la surface solide. En effet, les longueurs de glissement sont le fruit d'une compétition entre une propriété de volume, la viscosité, et une propriété de surface, le coefficient de frottement. Ces propriétés sont toutes deux des processus activés thermiquement, mais dont les énergies d'activation sont a priori différentes. Ainsi, sur une surface d'OTS le coefficient de frottement décroît plus rapidement avec la température que la viscosité. Ceci conduit à une longueur de glissement croissante avec T. En revanche sur une couche greffée de PDMS qui constitue un système symétrique (les natures chimiques du liquide et du solide sont identiques), le coefficient de frottement décroît sous l'effet de la température au même rythme que la viscosité. Sur cette surface, il est attendu que les longueurs de glissement ne dépendent pas de la température.

Ces résultats peuvent être mis en perspectives avec des observations de la littérature sur d'autres systèmes. Bäumchen *et al.* [99, 102] ont observé des longueurs de glissement de fondus

de PS sensiblement constantes sur une surface de téflon et décroissantes sur des surfaces d'OTS et de DTS. Ils ont utilisé le fait que b soit indépendante de la température sur le téflon pour mesurer b en fonction de la masse molaire du fondu sur une gamme étendue. En effet, dans la méthode qu'ils utilisent, les mesures ne peuvent être réalisées que dans une gamme de viscosité limitée. Par conséquent, il leur est nécessaire de faire varier la température entre 120 et 155 °C puis de rassembler ces données pour lier la longueur de glissement à la masse molaire. Ceci fonctionne parfaitement sur une surface de téflon pour laquelle les auteurs retrouvent la dépendance attendue $b \propto M^3$. En revanche, cela ne fonctionne pas sur les surfaces d'OTS ou de DTS, car b dépend à la fois de la masse molaire et de la température [119]. D'autre part, nous pouvons remarquer que suivant la nature de la surface, la température et le taux de cisaillement peuvent avoir un effet important sur les longueurs de glissement tandis que la viscosité du liquide reste inchangée. Par exemple sur l'OTS pour $\eta = 29$ kPa·s, $b(T = 33\ °\text{C}, \dot{\gamma} = 1,8\ \text{s}^{-1}) = 450$ µm et $b(T = 17,4\ °\text{C}, \dot{\gamma} = 2,2\ \text{s}^{-1}) = 300$ µm. Ceci est à rapprocher de l'observation Bäumchen *et al.* [99,102] selon laquelle les longueurs de glissement peuvent varier de façon importante à viscosité constante pour des masses molaires et des températures différentes. C'est sur cet argument que les auteurs ont établi l'idée selon laquelle le glissement n'est pas contrôlé par la viscosité du liquide, mais par la densité locale d'enchevêtrements (voir paragraphe 2.2.5.2). La piste alternative que nous proposons dans ce travail ne nécessite pas d'introduire cette idée de réduction du nombre d'enchevêtrements près de la surface.

4.3 Effet de l'adsorption sur la transition de glissement d'un liquide de polymère

Le glissement de liquides de polymère sur une surface est fortement influencé par la présence de chaînes de polymère adsorbées sur cette surface (voir paragraphe 2.2.4). Dans cette partie nous étudions l'évolution dans le temps du glissement, corrélée à la cinétique d'adsorption de chaînes sur une surface. Nous nous sommes intéressés à deux systèmes : un fondu de PDMS en contact avec une couche greffée dense de chaînes courtes de PDMS (voir figure 4.28.a) et une solution de PS en contact avec une surface de SiO_2 (voir figure 4.28.b) [4]. Afin d'effectuer une

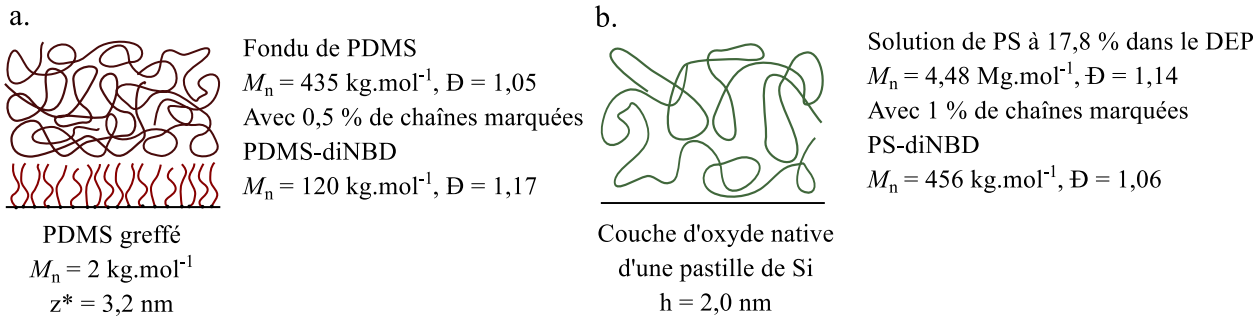


FIGURE 4.28 – Schémas des systèmes sur lesquels a été étudié l'effet de la cinétique d'adsorption sur le glissement. (a) Fondu de PDMS sur une couche greffée de PDMS. (b) Solution de PS sur une surface de silice.

mesure de glissement précise sur la surface d'intérêt, il est nécessaire d'empêcher le glissement sur la surface supérieure (voir paragraphe 4.1.5). Pour le fondu de PDMS, celle-ci est une surface de silice piranisée sur laquelle l'adsorption est forte. Dans le cas de la solution de PS, des chaînes de PS de masse molaire 218 kg·mol^{-1} ont été greffée sur le prisme de silice qui constitue la surface supérieure. L'épaisseur finale de la couche n'est pas connue, mais est comprise entre 5 et 10 nm.

4. Cette solution a été fabriquée à l'aide d'un autre solvant volatil (du toluène ou du THF) qui est évaporé par la suite.

Les chaînes de surfaces sont enchevêtrées avec les chaînes de volume ce qui rend le glissement faible aux taux de cisaillement considérés.

4.3.1 Évolution de la transition de glissement

Des mesures de glissement ont été réalisées sur ces systèmes après des temps variables de contact entre le liquide et la surface. C'est la méthode de mesure intégrée sur z (voir paragraphe 4.1.5) qui a été utilisée. La hauteur des cales séparant les deux surfaces était $h = 10$ µm pour le fondu de PDMS et $h = 36$ µm pour la solution de PS. La figure 4.29 représente des

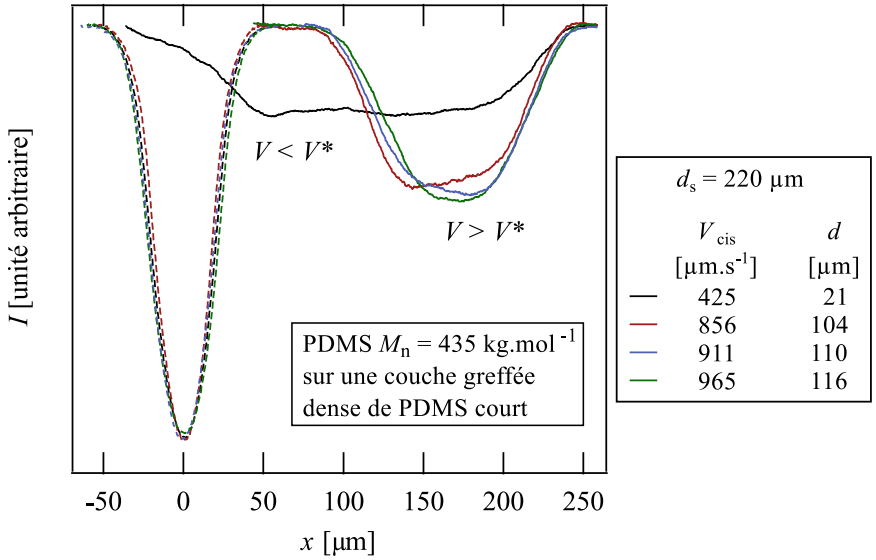


FIGURE 4.29 – Profils d'intensité des motifs photolysés avant (tirets) et après cisaillement (traits pleins) pour un fondu de PDMS de masse molaire 435 kg·mol^{-1} cisaillé à des vitesses V_{cis} allant de 425 à 965 µm·s^{-1}. Ceci correspond à des vitesses de glissement inférieures et supérieures à V^*. La distance sur laquelle le motif a glissé est notée d et est donnée dans la légende.

données brutes typiques sous la forme de profils d'intensité de fluorescence avant et après cisaillement dans le cas du fondu de PDMS 1 h après la mise en contact du liquide avec la surface. Ces mesures ont été réalisées pour des vitesses de cisaillement $V_{\text{cisaillement}}$ croissantes et pour une distance cisaillée fixe de $d_{\text{s}} = 220$ µm. Une transition de glissement est visible sur ces profils. En effet, la distance d sur laquelle le motif glisse sur la surface augmente fortement à partir d'une certaine vitesse de glissement V^*.

La figure 4.30.a représente la longueur de glissement b en fonction de la vitesse de cisaillement pour des temps de contact allant de 1 h, 24 h et 48 h. Une mesure a été tentée après 72 h, mais a conduit à la fracture du fondu. Il est bien visible que b croit fortement avec $V_{\text{cisaillement}}$ et que le temps de contact a un effet sur le glissement. La vitesse de cisaillement nécessaire pour atteindre une certaine longueur de glissement est d'autant plus grande que le contact a été créé depuis longtemps. La figure 4.30.b correspond aux mêmes données tracées en fonction du taux de cisaillement ressenti par le liquide $\dot{\gamma}$. L'incertitude absolue sur le calcul de $\dot{\gamma}$ est dominée par l'incertitude sur l'épaisseur h du liquide qui est proche de 10 %. Cependant comme cette épaisseur n'a pas changé au cours de l'expérience, l'incertitude relative entre les mesures n'est que de l'ordre de 0,5 s^{-1} ce qui permet de les comparer. Pour chaque temps de contact, il existe un régime dans lequel l'augmentation de la longueur de glissement se fait à taux de cisaillement constant. Ce taux de cisaillement, noté $\dot{\gamma}^*$, augmente avec le temps de contact. Le régime de grandes vitesses de glissement n'est pas visible à cause des limitations du dispositif expérimental en termes de vitesse de cisaillement. Pour un temps de contact de 1 h, un point correspondant à un taux de cisaillement plus faible que $\dot{\gamma}^*$ est visible.

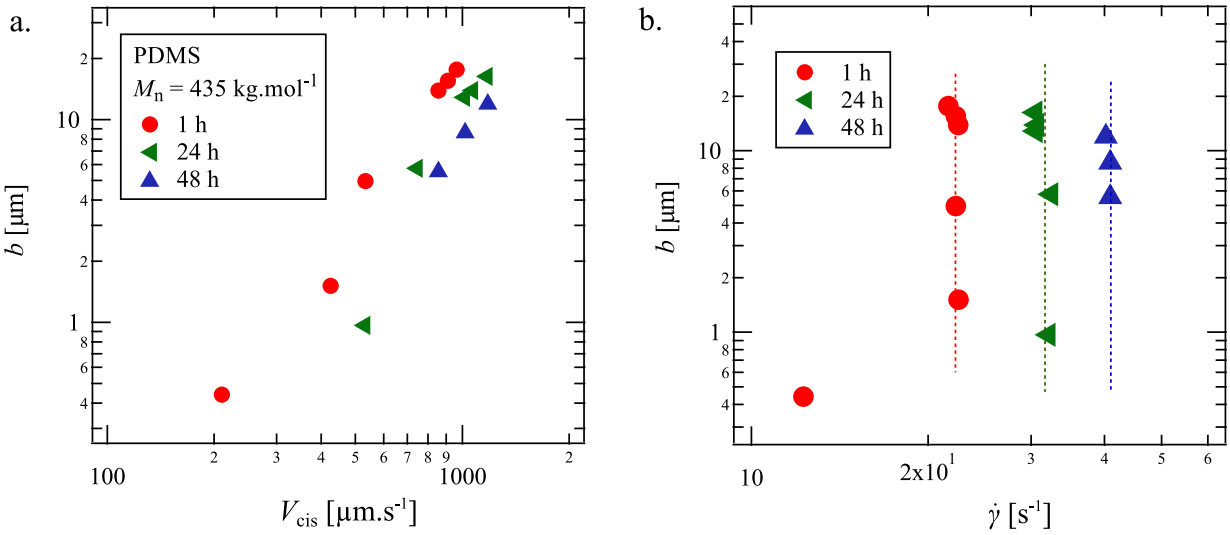


FIGURE 4.30 – Longueur de glissement d'un fondu de PDMS de masse molaire 435 kg·mol^{-1} sur une couche greffée dense de PDMS de masse molaire 2 kg·mol^{-1} en fonction (a) de la vitesse de cisaillement et (b) du taux de cisaillement pour différents temps de contact entre le fondu et une couche greffée de PDMS.

Nous avons mené le même type d'expérience sur une solution de PS. La figure 4.31.a représente la vitesse de glissement en fonction de la vitesse de cisaillement pour des temps de contact de 1 h et 54 h entre le liquide et la surface de silice. La figure 4.31.b représente la longueur de glissement en fonction du taux de cisaillement pour les mêmes données. Après 1 h de contact, b est sensiblement indépendant de $\dot{\gamma}$ et prend une valeur proche de 9 ± 1 µm. Après 54 h de contact, trois régimes sont nettement observables : à faible taux de cisaillement, un régime de faibles vitesses de glissement avec $b = 2 \pm 1$ µm. Une transition brusque à partir de $\dot{\gamma}^*$ suivi d'un régime de grandes vitesses de glissement qui rejoint les valeurs mesurées après 1 h. Ici encore, le temps de contact entre le liquide et la surface a un effet sur le glissement. Nous avons

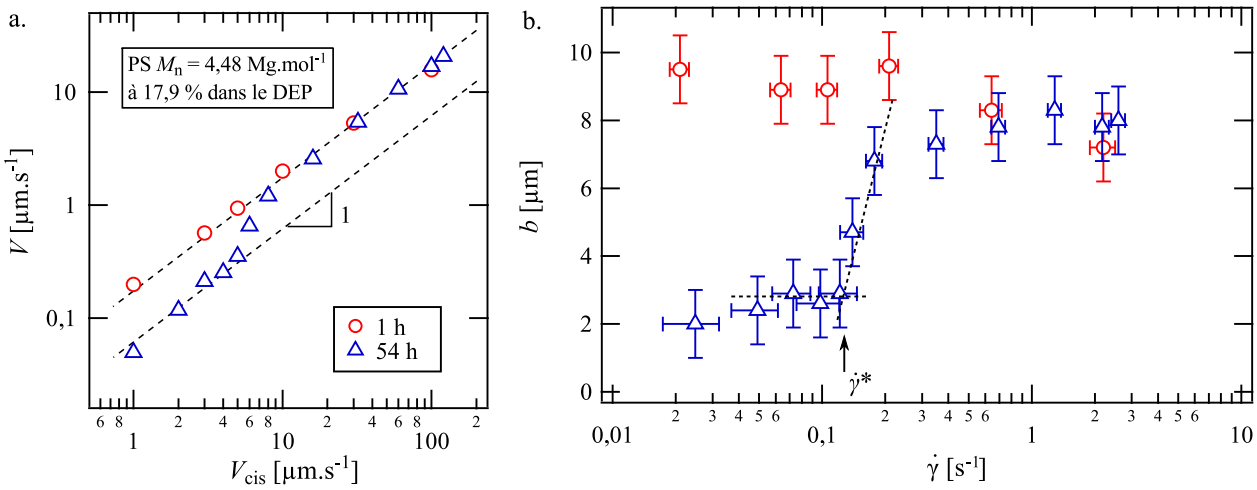


FIGURE 4.31 – (a) Vitesse de glissement d'une solution de PS de masse molaire 4, 48 Mg·mol^{-1} à 17,9 % dans le DEP sur une surface de silice en de la vitesse de cisaillement après des temps de contact de 1 h et 54 h avec la surface de silice. (b) Longueur de glissement en fonction du taux de cisaillement pour les mêmes données.

réalisé des mesures systématiques pour des temps de contact compris entre 1 h et 222 h. Ces données sont représentées sur la figure 4.32. À partir de 54 h, une transition de glissement est

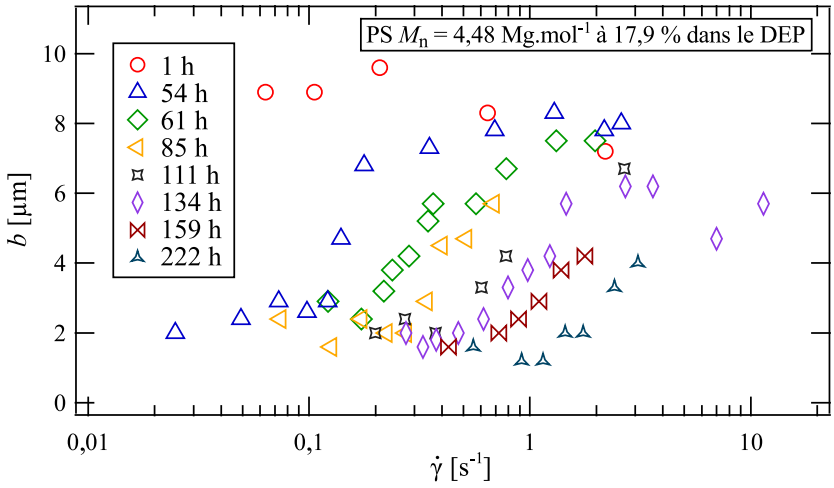


FIGURE 4.32 – Longueur de glissement d'une solution de PS de masse molaire $4,48$ Mg·mol^{-1} à 17,9 % dans le DEP sur une surface de silice en fonction du taux de cisaillement après des temps de contact avec la surface de silice allant de 1 à 222 h.

systématiquement visible et le seuil $\dot{\gamma}^*$ augmente avec le temps de contact. La transition semble de moins en moins abrupte au fur et à mesure qu'elle se décale vers les plus grands taux de cisaillement.

Les figures 4.33.a et 4.33.c représentent le taux de cisaillement critique de début de la transition en fonction du temps de contact entre le liquide et la surface pour le fondu de PDMS et la solution de PS respectivement. Pour la solution de PS, le comportement dans les premières heures du contact n'a pas pu être caractérisé à cause de la limite de sensibilité du dispositif expérimental qui empêche, en l'état, de cisailler le liquide avec une vitesse inférieure à 1 µm·s^{-1}.

Les transitions de glissement visibles sur le fondu de PDMS et sur la solution de PS correspondent à celles décrites dans la littérature [89, 95]. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}^*$ correspond à l'entrée dans le régime marginal. Le fait que pour les solutions de PS, la transition ne se fasse pas exactement à taux de cisaillement constant n'est pas surprenant. Un comportement similaire avait déjà été observé pour des fondus de PDMS de grandes masses molaires glissant sur des couches adsorbées [89, 108]. La grandeur pertinente pour caractériser la transition de glissement est la contrainte de frottement critique d'entrée dans le régime marginal :

$$\sigma^* = \eta(\dot{\gamma}^*)\dot{\gamma}^* \tag{4.25}$$

Afin de calculer cette grandeur, il est nécessaire de connaître la viscosité des liquides de polymère utilisés. Pour cela nous avons réalisé des mesures de rhéologie en géométrie cône-plan sous oscillations. Les résultats sont visibles sur les figures 4.34.a et 4.34.b pour le fondu de PDMS et la solution de PS respectivement. Il apparaît que les taux de cisaillement mis en jeu dans les expériences de glissement sont grands, ou de l'ordre, du taux de cisaillement critique d'entrée dans le régime rhéofluidifiant $\dot{\gamma}_c$. Ce dernier vaut environ 15 s^{-1} pour le fondu de PDMS et 0,01 s^{-1} pour la solution de PS. Dans cette gamme de cisaillement, la viscosité est par conséquent fortement dépendante du taux de cisaillement. Ceci doit être pris en compte dans le calcul de σ^*. Les figures 4.33.b et 4.33.d représentent l'évolution de la contrainte critique pour le fondu de PDMS et pour la solution de PS. Les comportements du fondu et de la solution semblent assez similaires.

4.3.2 Cinétique d'adsorption du PDMS

Afin de modéliser l'évolution dans le temps de la transition de glissement, nous avons par ailleurs étudié la cinétique d'adsorption du fondu de PDMS et de la solution de PS sur les

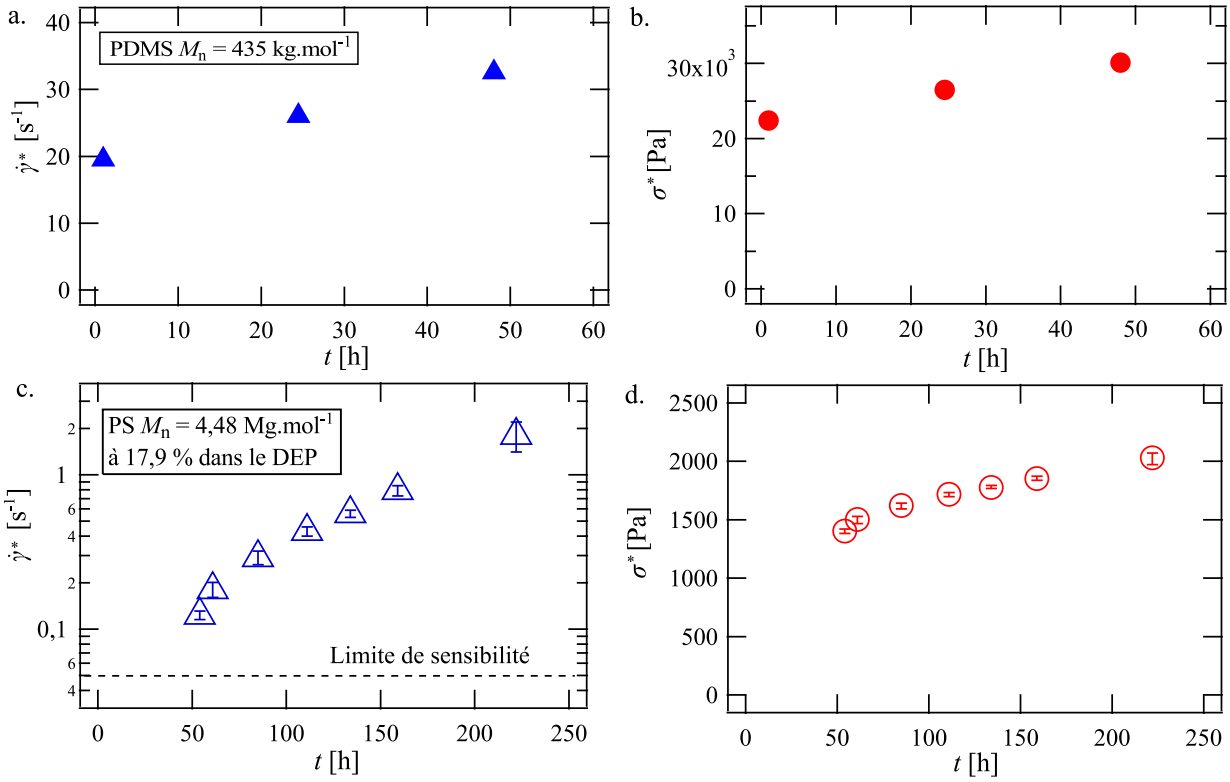


FIGURE 4.33 – Évolution du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^*$ et de la contrainte critique σ^* d'entrée dans le régime marginal pour (a, b) un fondu de PDMS de masse molaire 435 kg·mol^{-1} sur une couche greffée dense de PDMS de masse molaire 2 kg·mol^{-1} et pour (c, d) une solution de PS de masse molaire 4, 48 Mg·mol^{-1} à 17,9 % dans le DEP sur une surface de silice.

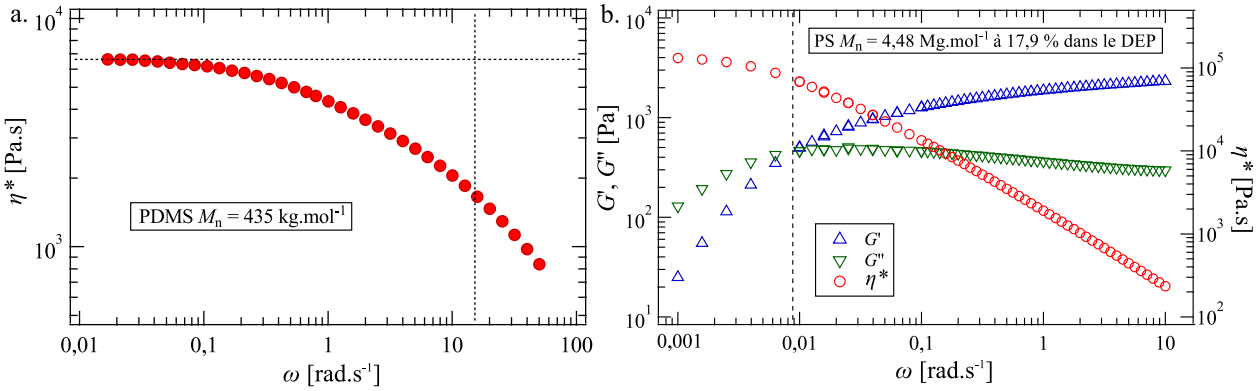


FIGURE 4.34 – Viscosité à 20 °C (a) d'un fondu de PDMS de masse molaire 435 kg·mol^{-1} et (b) d'une solution de PS de masse molaire 4, 48 Mg·mol^{-1} à 17,9 % dans le DEP en fonction de la pulsation angulaire d'excitation.

surfaces utilisées pour les expériences de glissement. Ces expériences ont été réalisées de la façon suivante : des gouttes du liquide sont déposées sur des pastilles de Si couverte d'une couche native d'oxyde ou d'une couche greffée de PDMS. Ces surfaces sont identiques à celles utilisées pour les mesures de glissement. L'épaisseur de ces couches avait préalablement été mesurée par ellipsométrie. Les pastilles sont conservées à température ambiante pendant une durée variable, puis sont rincées abondamment au toluène et placées dans un bain sous agitation pendant 1 h. Enfin, l'échantillon est séché sous vide pendant 15 min et l'épaisseur résiduelle de polymère, notée h, est mesurée par ellipsométrie.

Les figures 4.35.a et figures 4.35.b représentent l'évolution de l'épaisseur de la couche adsorbée

à partir du fondu de PDMS sur la couche d'oxyde d'une pastille de Si et sur une couche greffée de PDMS respectivement. L'adsorption sur l'oxyde de Si est rapide et importante. L'épaisseur atteint 30 nm au bout d'une trentaine d'heures puis augmente lentement par la suite. Sur la couche greffée, l'adsorption est 20 fois plus faible et plus lente. Ceci justifie l'utilisation de ces surfaces comme surfaces peu adsorbantes que nous avons faite au paragraphe 4.2.1. La figure 4.35.c représente les mêmes expériences menées sur la solution de PS sur la couche d'oxyde d'une pastille de Si. Comme pour le PDMS, deux régimes sont visibles : un régime rapide durant les premières heures puis une adsorption lente et régulière à partir de 30 h. La densité de chaînes

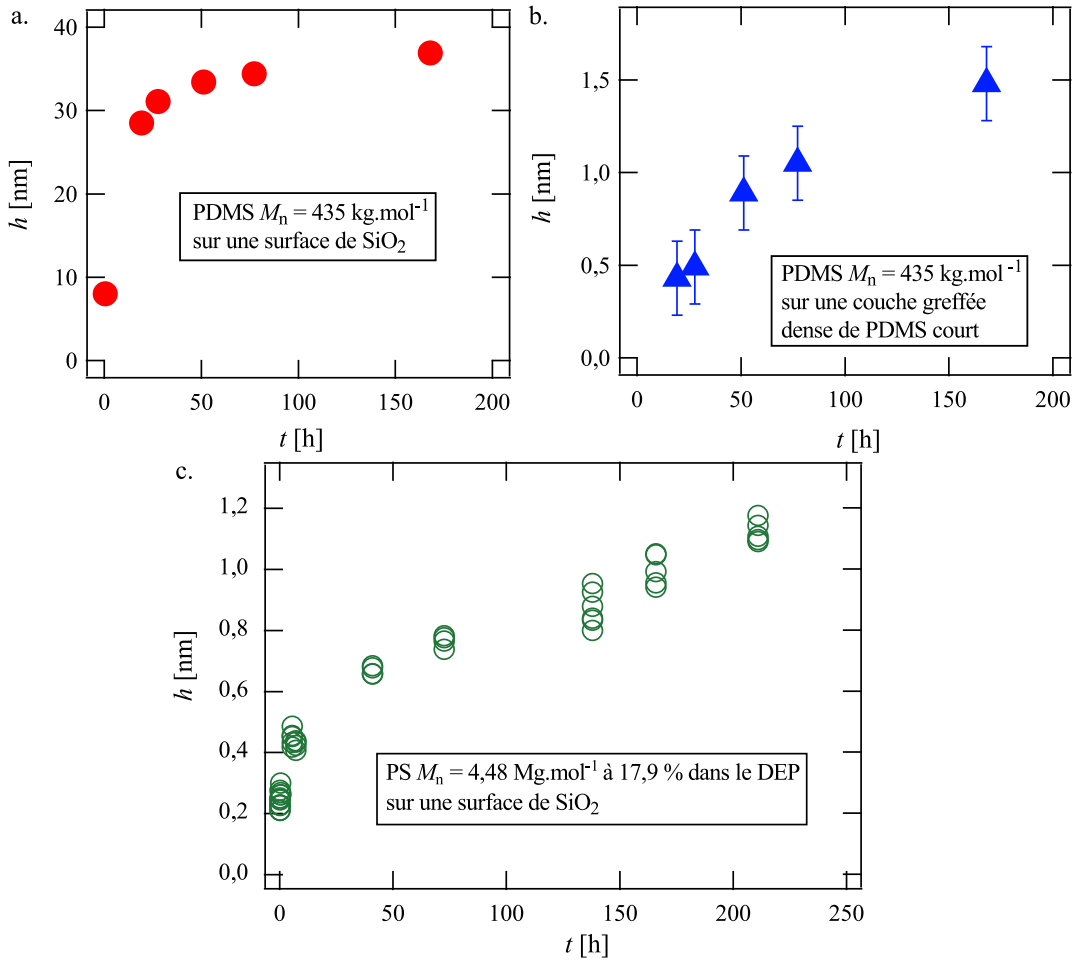


FIGURE 4.35 – (a, b) Épaisseur à sec de la couche de PDMS de masse molaire 435 kg·mol^{-1} adsorbée (a) sur une pastille de Si et (b) sur une couche greffée de PDMS en fonction du temps de contact entre le fondu et la surface. (c) Épaisseur à sec de la couche de PS de masse molaire 4,48 Mg·mol^{-1} adsorbée sur une pastille de Si.

adsorbées ν est liée à l'épaisseur de la couche sèche par :

$$\nu = h\frac{\rho \mathcal{N}_A}{M_n} \tag{4.26}$$

Où ρ est la masse volumique du matériau, prise égale à 965 kg·m^{-3} pour le PDMS et 1040 kg·m^{-3} pour le PS.

4.3.3 Lien entre transition de glissement et adsorption

La mesure indépendante de la cinétique d'adsorption permet d'analyser de manière quantitative l'évolution de la transition de glissement. La figure 4.36.a représente la contrainte critique

de la transition de glissement en fonction de la densité de chaînes adsorbées pour le fondu de PDMS. Ces densités ont été interpolées à partir des données de la figure 4.35.b. Les barres d'erreurs noires donnent l'incertitude relative tandis que la barre d'erreur grise donne une estimation de l'incertitude absolue.

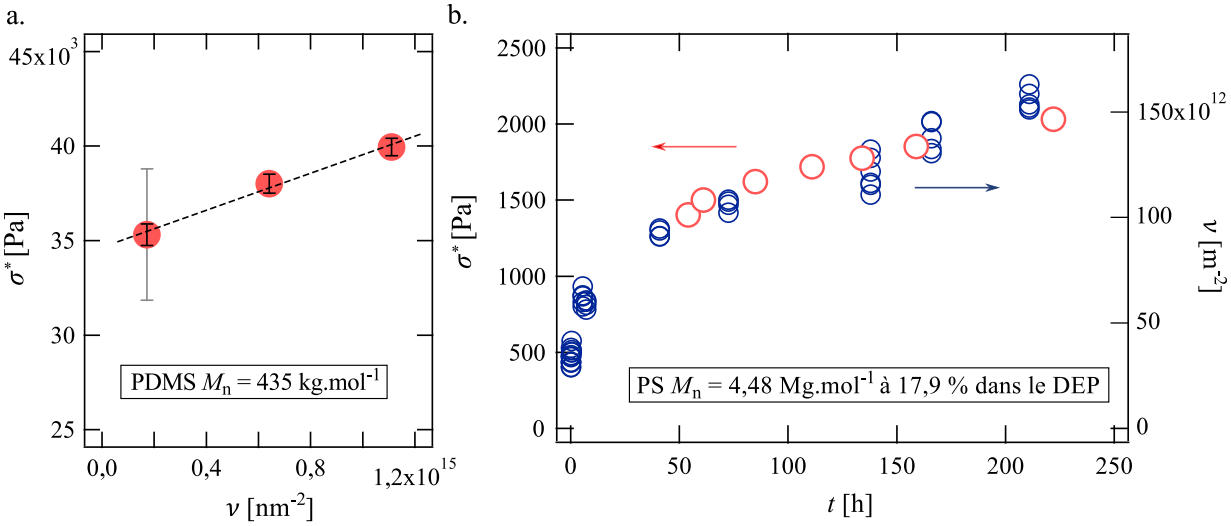


FIGURE 4.36 – (a) Contrainte critique d'entrée dans le régime marginal σ^* pour un fondu de PDMS de masse molaire 435 kg·mol^{-1} en fonction de la densité de chaînes adsorbées sur la surface. Les barres d'erreurs rouges représentent l'incertitude relative entre les différentes mesures. La barre d'erreur grise correspond à l'incertitude absolue. La droite noire est un ajustement linéaire. (b) Contrainte critique d'entrée dans le régime marginal et densité de chaînes adsorbées sur la surface pour une solution de PS de masse molaire $4,48$ Mg·mol^{-1} à 17,9 % dans le DEP en fonction du temps de contact entre le liquide et la surface.

Dans la gamme étudiée, la relation entre σ^* et ν apparaît affine de la forme $\dot{\gamma}^*\eta(\dot{\gamma}^*) = A \times \nu + B$ avec $A = 4,9 \pm 0,7 \times 10^{-12}$ N et $B = 3,5 \times 10^4$ Pa. Le modèle de de Gennes et Brochard prévoit :

$$\sigma^* = \nu \frac{k_\mathrm{B}T}{\Lambda_\mathrm{e}} \tag{4.27}$$

En effet, aucune transition ne doit avoir lieu s'il n'y a pas de chaînes adsorbées sur la surface. Ceci pourrait être dû à des effets non linéaires apparaissant à faibles densités. Pour le PDMS, le diamètre du tube d'Edwards peut être estimé à $\Lambda_\mathrm{e} = 2,6$ nm [105]. Ceci conduit à $A_\mathrm{th} \approx 1,5 \times 10^{-12}$ N. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur mesurée. Elle n'est que trois fois plus petite. De plus, le modèle correspond à des chaînes greffées par une extrémité. Des chaînes adsorbées, en revanche, peuvent présenter chacune deux extrémités. Ceci pourrait expliquer un facteur deux d'écart. Le modèle, qui se concentre sur l'effet des chaînes greffées sur le frottement interfacial, ne prévoit pas d'ordonnée à l'origine. Nous ne comprenons actuellement pas ce décalage.

La figure 4.36.b représente sur le même graphique, l'évolution de la contrainte critique d'entrée dans le régime marginal et de la densité en chaînes adsorbées. Ces deux grandeurs évoluent au même rythme : $\sigma^* = F^* \times \nu$, conformément au modèle de de Gennes et Brochard. La valeur de la force critique F^* à partir de laquelle une chaîne adsorbée commence à se décomposer en une tige et une fleur (voir paragraphe 2.2.4), peut être estimée à 15 $\pm$ 2 pN. Il est intéressant de comparer cette valeur à l'estimation donnée par la théorie $F^* = k_\mathrm{B}T/\xi$. Des expériences de diffusion de neutrons sur des solutions de PS dans le THF (un autre bon solvant du PS), que nous présentons au paragraphe 5.2.2, ont montré qu'à une concentration volumique de 20 %, la taille des blobs est de l'ordre de 4 Å. Ceci conduit à une force de 10 pN, du même ordre de grandeur que la valeur déterminée expérimentalement. Ces résultats peuvent également être

rapprochés de mesures réalisées par AFM de la force nécessaire pour étirer une chaîne de PS diluée en bon solvant [190, 191]. Ces chaînes commencent à s'étirer autour de 10-20 pN et sont complètement étirées vers 50-100 pN.

4.3.4 Conclusion

Cette étude conduite sur deux systèmes : un fondu de PDMS et une solution de PS, montre que l'évolution dans le temps de la transition de glissement est liée à la cinétique d'adsorption de chaînes de polymère du liquide sur les surfaces. Cette adsorption, bien que faible, a un effet très important sur le glissement des liquides de polymère. Il est intéressant de noter que cette transition apparaît à partir d'un taux de cisaillement $\dot{\gamma}^*$ proportionnel à la densité en chaînes adsorbées et inversement proportionnel à la viscosité du liquide :

$$\dot{\gamma}^* \propto \frac{\nu}{\eta} \tag{4.28}$$

En pratique sur un système liquide/surface fixé, après un temps de contact donné, la densité d'adsorption est déterminée. L'objectif est de dépasser $\dot{\gamma}^*$ afin d'étudier le régime de grandes vitesses de glissement.

La viscosité d'un liquide de polymère croit fortement avec sa masse molaire. Par conséquent, pour des masses molaires plus faibles que celles étudiées dans ce travail, la transition de glissement est plus gênante. Et ce même pour une adsorption beaucoup plus faible. Supposons que nous disposions de surface beaucoup moins adsorbante que celles que nous avons étudiées ici et qu' en étudiant le glissement d'un fondu de PDMS de masse molaire 200 kg·mol^{-1}, nous mesurions un seuil $\dot{\gamma}^* \sim 1$ s^{-1}. Cela signifierait que la densité d'adsorption serait 200 fois inférieure à celle de notre système. Soit une épaisseur de couche adsorbée de moins de 0,1 Å. Les épaisseurs de couches adsorbées dans ce travail se trouvent déjà proches de la limite de ce qui est mesurable par ellipsométrie, réflectivité de neutrons ou de rayons X. Il n'y a pas d'espoir de pouvoir mesurer directement une adsorption aussi faible. Ceci nous semble important, car la question de savoir si une transition de glissement est forcément imputable à une adsorption irréversible fait l'objet d'un débat [111] (voir paragraphe 2.2.4.2). Dans ce cadre le fait que la présence de chaînes adsorbées ne soit pas directement observable a été utilisé comme argument en faveur de l'idée selon laquelle le mécanisme de la transition correspond à une dynamique d'adsorption/désorption. Bien sûr, nous ne prétendons pas être capable d'extrapoler les seuils que nous mesurons sur les fondus de PDMS aux fondus de PS. Cependant, la sensibilité extrême du frottement interfacial à la présence de quelques chaînes adsorbées que nous mettons en évidence pointe l'intérêt potentiel de mesures de frottement pour caractériser une surface.

4.4 Glissement idéal de solutions concentrées de PDMS

Dans une partie précédente, nous avons vu que le glissement des fondus de polymère est un phénomène contrôlé par la viscosité de ces liquides et un coefficient de frottement qui ne dépend que des natures chimiques du liquide de la surface, mais qui surtout est une quantité locale. Dans cette partie nous nous intéressons au cas des solutions de polymère. Le glissement des solutions de polymère non chargé a déjà fait l'objet d'études dans la littérature (voir paragraphe 2.3). Des dépendances variables en concentration des longueurs de glissement ont été rapportées [95, 133] et les modèles utilisés pour décrire le glissement sont très différents de ceux appliqués aux fondus [138]. La question à laquelle nous avons cherché à répondre est la suivante : le glissement des solutions repose-t-il sur les mêmes mécanismes moléculaires que le glissement des fondus ? Si ce n'est pas le cas, la question se pose de savoir comment se fait la transition entre ces deux systèmes.

Les systèmes que nous étudions ici sont des solutions de PDMS de masse molaire 685 kg·mol^{-1} ($Đ = 1{,}22$) et 787 kg·mol^{-1} ($Đ = 1{,}22$) dans une huile silicone (47V20). Cette huile commerciale

de viscosité 2 mPa.s est composée de chaînes de PDMS de masse molaire 2 kg·mol^{-1} environ. Par conséquent les natures chimiques du solvant et du soluté sont les mêmes. Ces solutions contiennent environ 1 % de chaînes di-NBD terminées de masse molaire 320 kg·mol^{-1} ($Đ = 1{,}18$). Les fractions volumiques utilisées vont de 0,20 à 1. Notons que même pour $\phi = 0,95$, nous appelons ici « solvant » la 47V20 présente à seulement 5 % et « soluté » les chaînes longues de PDMS. Ceci permettra de discuter plus facilement de la limite vers des solutions plus diluées. Ces systèmes correspondent à des solutions concentrées. Bien sûr il aurait été très intéressant d'étudier le cas de solutions semi-diluées, cependant nous avons vu précédemment que l'adsorption de chaînes de polymère sur les surfaces a un effet important sur le glissement, et cela d'autant plus important que la viscosité du liquide est faible. Comme nous nous intéressons au régime de grandes vitesses de glissement, nous avons été limités à l'étude de solutions concentrées dont la viscosité reste importante. Ce point sera discuté plus en détail dans la suite.

4.4.1 Mesures de glissement

Les figures 4.37.a et 4.37.b présentent les longueurs de glissement de solutions de PDMS de masses molaires 685 et 787 kg·mol^{-1} respectivement sur des couches d'OTS en fonction du taux de cisaillement. Pour les solutions de 787 kg·mol^{-1}, la température de l'expérience n'était pas contrôlée. Pour les solutions de 685 kg·mol^{-1}, la température de la pièce a été gardée constante à 21 ± 1° C. Le régime de grandes vitesses de glissement est systématiquement visible. Les longueurs de glissement augmentent avec la concentration. Sur la figure 4.37.b des transitions de glissement sont bien visibles. Il est clair que cette transition se décale vers les plus grands taux de cisaillement lorsque la concentration diminue. Pour $\phi = 0,202$, la limite du dispositif expérimental en termes de vitesse de cisaillement est atteinte.

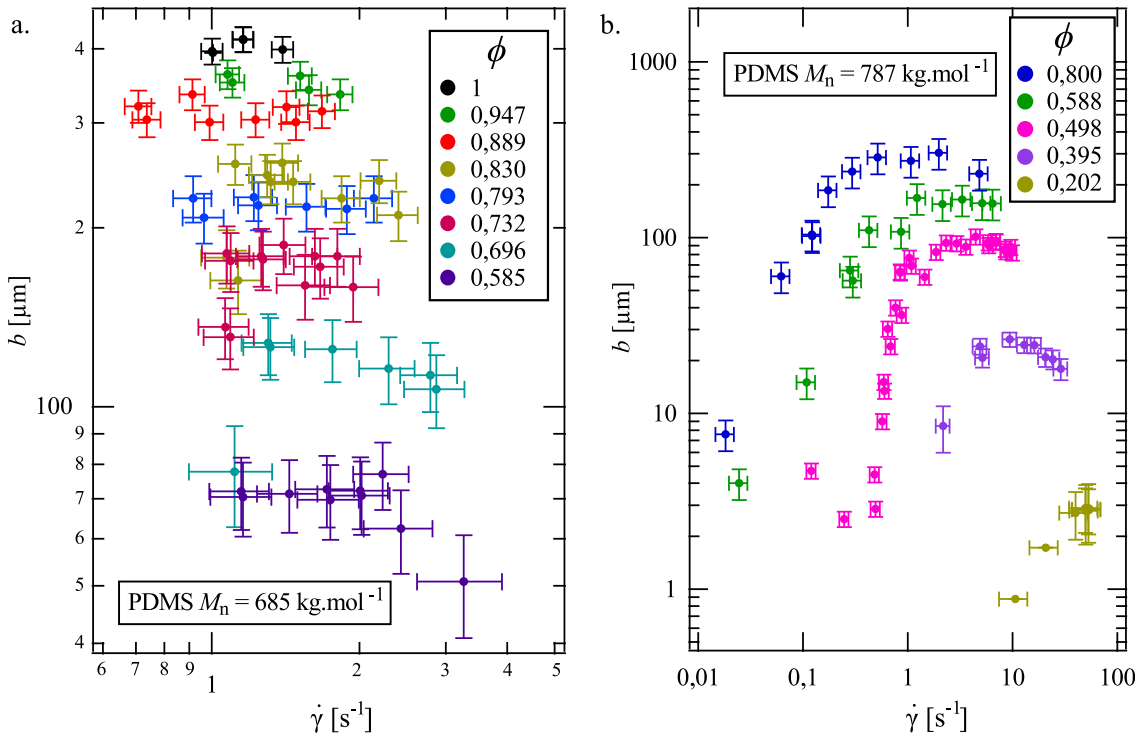


FIGURE 4.37 – Résultats bruts de la longueur de glissement de solutions de PDMS de masse molaire (a) 685 kg·mol^{-1} et (b) 787 kg·mol^{-1} dans la 47V20 sur des couches d'OTS en fonction du taux de cisaillement.

4.4.2 Rhéologie des solutions concentrées

Contrairement aux solutions semi-diluées, les propriétés rhéologiques des solutions concentrées de polymère n'obéissent pas à des lois d'échelles simples. À cause des faibles quantités de matériau de grandes masses molaires dont nous disposions, nous avons réalisé des mesures de viscosité de solutions concentrées de PDMS de masse molaire moyenne en nombre 350 kg·mol^{-1} ($Đ$ = 1,06). Ces mesures ont été réalisées à température ambiante en géométrie cône-plan. Les figures 4.38.a, figures 4.38.b et figures 4.38.c représentent respectivement le module de stockage, le module de perte et la viscosité de ces solutions en fonction de la pulsation d'excitation pour des fractions volumiques allant de 1 à 0,20. Afin de connaître les viscosités des solutions utilisées

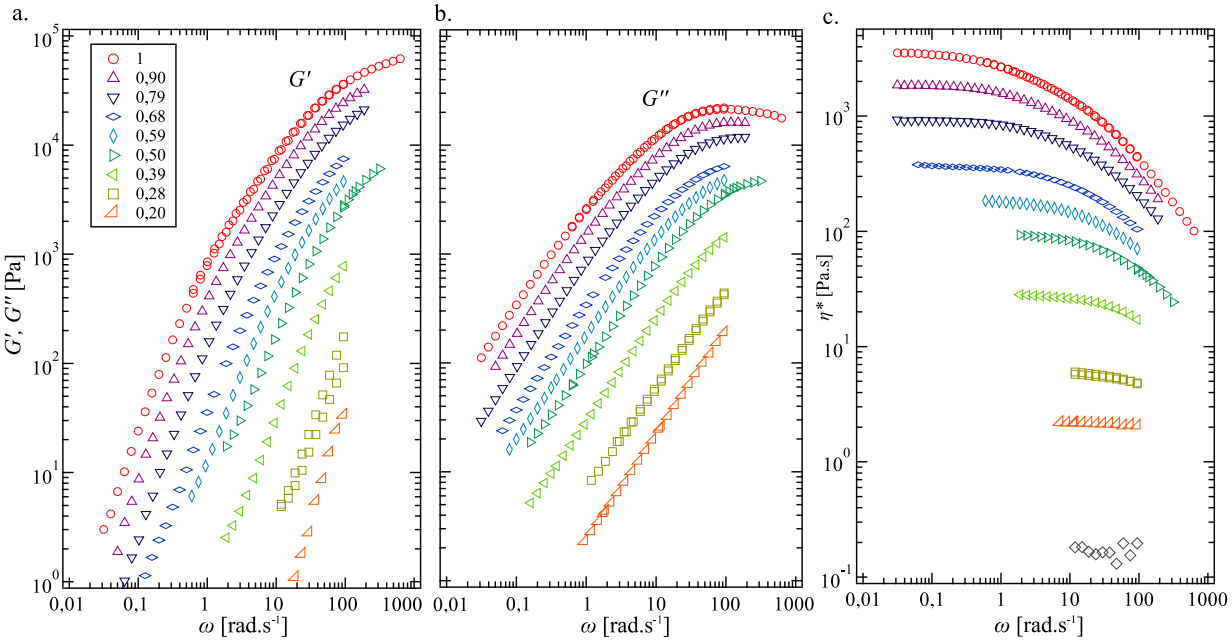


FIGURE 4.38 – Données de rhéologie mesurées à 20 °C sur des solutions de PDMS de masse molaire M_n =350 kg·mol^{-1} ($Đ$ = 1,06) dans la 47V20. (a) Module de stockage, (b) module de perte et (c) viscosité en fonction de la pulsation angulaire d'excitation.

pour les mesures de glissement, il est nécessaire d'interpoler ces données. En effet, ces dernières correspondent à des fractions volumiques et à des taux de cisaillement légèrement différents. Pour cela nous avons interpolé linéairement la fonction de deux variables $\eta(\omega, \phi)$ issue des données de la figure 4.38.c. La figure 4.39 représente ces données dans le plan (ω, ϕ) ainsi que les courbes de niveau de la surface interpolée. Afin d'extrapoler ces données aux solutions de masses molaires 685 kg·mol^{-1} et 787 kg·mol^{-1}, les facteurs de corrections sur η et sur ω ont été mesurés directement sur les courbes de rhéologie des fondus (voir figure 4.17).

4.4.3 Discussion

La figure 4.40 représente les longueurs de glissement de liquides de PDMS sur une surface couverte d'OTS en fonction de la viscosité de ces liquides. Les marqueurs pleins correspondent aux fondus tandis que les marqueurs vides représentent les solutions concentrées de PDMS dans la 47V20. Les deux masses molaires utilisées peuvent être distinguées par la couleur : rouge pour le 685 kg·mol^{-1} et bleu pour le 787 kg·mol^{-1}. La ligne en pointillé de pente 1 correspond à une dépendance linéaire. Elle situe la dépendance trouvée au paragraphe 4.2.1 dans le cas des fondus. Il apparaît clairement que les solutions de polymère, même très concentrées, s'éloignent de cette dépendance linéaire. De plus les solutions constituées de chaînes de masses molaires différentes ne se superposent pas. Ceci signifie que, contrairement au cas des fondus, le glissement des

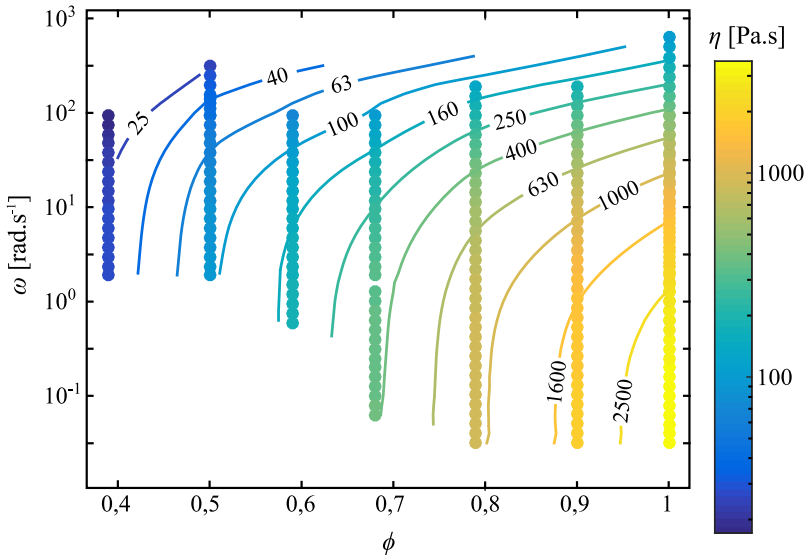


FIGURE 4.39 – Viscosité d'une solution de PDMS de masse molaire 350 kg·mol^{-1} dans la 47V20 en fonction de la fraction volumique ϕ et de la pulsation d'excitation ω. Les marqueurs correspondent aux données expérimentales. Les courbes de niveau situent la surface interpolée.

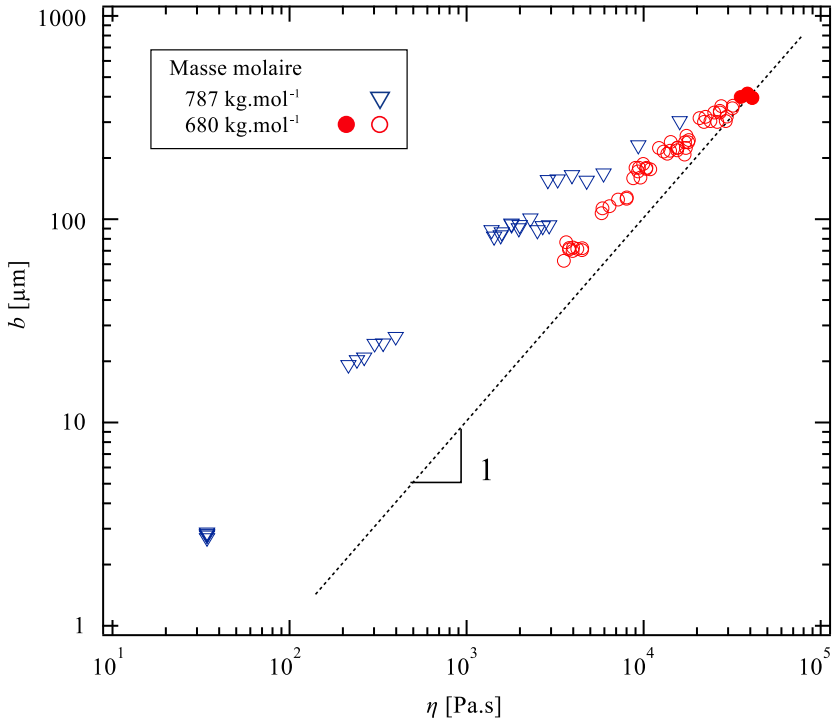


FIGURE 4.40 – Longueur de glissement de liquides de PDMS sur une surface couverte d'OTS en fonction de la viscosité de ces liquides. Les marqueurs pleins correspondent aux fondus tandis que les marqueurs vides représentent les solutions concentrées de PDMS dans la 47V20. Les rouges et bleus correspondent respectivement à chaînes de PDMS de masses molaires 685 et 787 kg·mol^{-1}.

solutions n'est pas uniquement fixé par la viscosité du liquide et les natures chimiques du liquide et de la surface. Le coefficient de frottement dépend de la fraction volumique de la solution :

$$k(\phi) = \frac{\eta(\phi)}{b(\phi)} \tag{4.29}$$

Ce coefficient de frottement peut être calculé pour toutes les données expérimentales.

La figure 4.41 représente k en fonction de la fraction volumique pour les solutions concentrées. Il est très net ici que le coefficient de frottement dépend de la fraction volumique des solutions.

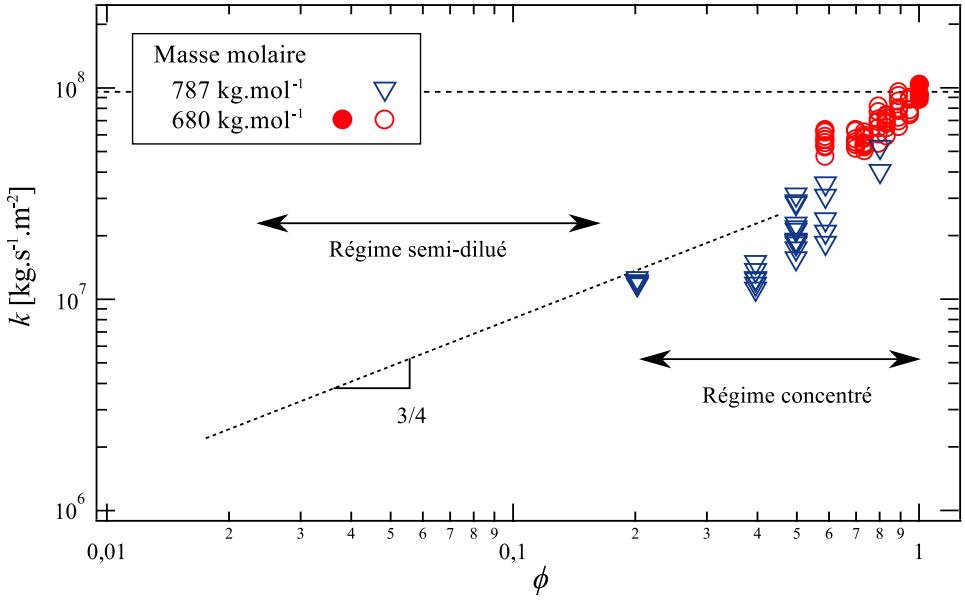


FIGURE 4.41 – Coefficient de frottement des solutions de PDMS dans la 47V20 sur une surface couverte d'OTS en fonction de le la fraction volumique de la solution.

Les deux solutions constituées de chaînes de masses molaires différentes ne semblent pas se raccorder. À partir du fondu, le coefficient de frottement diminue lorsque du solvant est ajouté. Pour une solution concentrée à 20 %, le coefficient est environ 10 fois plus faible que pour un fondu. Nous pouvons noter que le coefficient de frottement commence à diminuer dès l'ajout d'une très faible quantité de solvant.

La présence de transitions de glissement sur la figure 4.37.b montrent que des chaînes de PDMS s'adsorbent sur la couche d'OTS. Il est difficile de savoir si cela signifie que la surface est attractive pour le polymère ou que les chaînes s'adsorbent sur la surface de silice sous-jacente dans des défauts de la couche. C'est pourquoi il n'est pas évident de trancher entre un modèle de couche de déplétion ou un modèle de frottement des blobs. Nous avons vu au paragraphe 2.3.2.3 que ces deux modèles donnent lieu à la même prédiction en loi d'échelle pour le coefficient de frottement d'une solution semi-diluée en fonction de la fraction volumique :

$$k = \frac{\eta_s}{\xi} \propto \phi^{3/4} \tag{4.30}$$

Dans le régime de solutions concentrées, il n'est pas attendu que cette loi est vérifiée. Cependant, le raccord avec celle-ci peut être observable. La droite en pointillés sur la figure 4.41 correspond à cette dépendance en loi d'échelle. Les données expérimentales semblent d'y raccorder à partir d'une fraction volumique de 50 %. La viscosité du solvant, la 47V20 est de $\eta_s = 20$ mPa·s. L'ajustement conduit à $\xi(\phi = 0,2) \approx 2 - 3$ nm. Au paragraphe 5.2.2, nous avons mesuré par diffusion de neutrons aux petits angles la taille des blobs pour des solutions de PS dans le THF. Pour une fraction volumique de 20 %, $\xi \approx 4$ nm. Bien sûr ces systèmes sont différents, mais il est intéressant de noter que les ordres de grandeur sont comparables.

Comme les mesures sur les solutions de 787 kg·mol^{-1} n'ont pas été réalisées à température contrôlée, il est difficile d'être sûr que le fait que les coefficients de frottement pour les deux masses molaires ne se raccordent pas a un sens physique.

4.4.4 Conclusion et perspectives

Nous avons mesuré le glissement de solutions concentrées de PDMS sur des surfaces couvertes d'OTS. Les mécanismes moléculaires à l'origine du frottement sont différents de ceux des fondus. Le coefficient de frottement n'est plus une grandeur locale à l'échelle des monomères, mais reste probablement local à l'échelle des blobs. Le système que nous avons étudié a la particularité d'être composé d'un solvant identique chimiquement au soluté : ceux-ci ne se distinguent que par leurs indices de polymérisation. Par conséquent, aucune différence n'est introduite au niveau du frottement à l'échelle des monomères. Pour les solutions, le coefficient de frottement que nous mesurons augmente avec la fraction volumique. Pour les grandes concentrations, le coefficient de frottement se raccorde de manière continue au cas des fondus que nous avons étudié précédemment. Des modèles de frottement des blobs de la solution sur la surface ou de couche de déplétion sont compatibles avec les données à l'approche du régime semi-dilué.

Cette étude demande à être approfondie. Il serait très intéressant de pouvoir étudier expérimentalement le cas de solutions semi-diluées. Ceci n'a pas été possible ici, car une transition de glissement, due à la présence de chaînes adsorbées apparaît à partir d'un taux de cisaillement $\dot{\gamma}^*$ qui augmente quand la viscosité, et donc la concentration des solutions, diminuent. Une solution à ce problème serait d'étudier un système dans lequel l'adsorption est beaucoup plus faible. Comme nous l'avons vu au paragraphe 4.3, c'est le cas des solutions de PS dans le

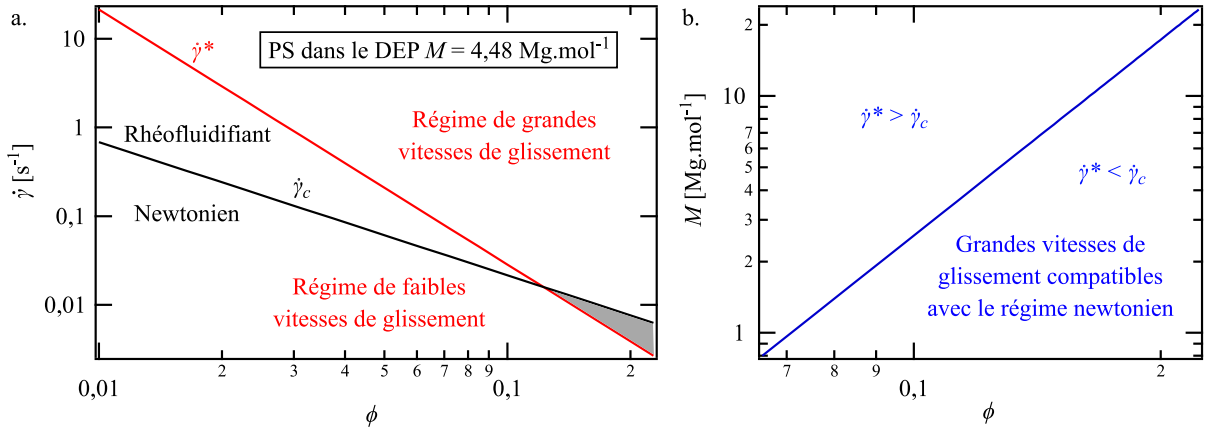


FIGURE 4.42 – (a) Taux de cisaillement d'entrée dans le régime marginal $\dot{\gamma}^*$ (en rouge) et taux de cisaillement critique du régime rhéofluidifiant $\dot{\gamma}_c$ (en noir) en fonction de la fraction volumique pour une solution de PS de masse molaire 4,48 Mg·mol^{-1} dans le DEP sur la silice après un temps de contact de quelques heures. (b) Limite $\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma}_c$ en fonction de la masse molaire (en ordonnée) et de la fraction volumique (en abscisse) pour une solution de PS dans le DEP. Ces régimes ont été extrapolés par des lois d'échelle à l'aide des données de la partie 4.3.

DEP sur des surfaces de silice. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de conduire des expériences systématiques sur ce système. Il faut noter que pour ces solutions très visqueuses, la limite du régime rhéofluidifiant est très facilement atteinte (voir figure 4.34.b). Il conviendrait de trouver un jeu de paramètres (fraction volumique, masse molaire) qui permet d'étudier le glissement idéal de solutions semi-diluées dans le régime newtonien. Nous pouvons tenter d'extrapoler les données dont nous disposons afin de donner des indications dans la recherche de ce jeu de paramètres. À partir de la figure 4.36.b, il est possible d'extrapoler que après un contact de quelques heures sur la silice, la contrainte seuil de la transition de glissement se situe aux alentours de $\sigma^* = 800$ Pa pour une solution à 17,9 % de PS de masse molaire 4,48 Mg·mol^{-1}.

Le seuil en taux de cisaillement γ^* dépend de la concentration et de la masse molaire car, à la fois la viscosité et l'épaisseur de la couche adsorbée en dépendent [109,192]. En utilisant des lois d'échelle, il est possible d'estimer grossièrement cette dépendance. La figure 4.42.a représente par une droite rouge la limite extrapolée $\dot{\gamma}^*$ entre le régime de faibles vitesses de glissement causé par la présence de chaînes adsorbées sur la surface et le régime de grandes vitesses de glissement. Par ailleurs la dépendance du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ d'entrée dans le régime rhéofluidifiant peut aussi être extrapolée. Cette limite est représentée par une droite noire sur la figure. Le régime dans lequel il serait idéal de se placer afin d'étudier dans les meilleures conditions le glissement des solutions de polymère se trouve à la fois dans le régime de grandes vitesses de glissement et dans le régime newtonien ($\dot{\gamma}^* < \dot{\gamma}_c$). Ceci correspond à la zone grisée sur la figure 4.42.a. La figure 4.42.b représente en bleu la droite $\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma}_c$ en fonction de la masse molaire et la concentration des chaînes. Nous pouvons voir que pour espérer atteindre le régime qui nous intéresse, il est nécessaire, soit d'utiliser des chaînes de faibles masses molaires, soit des concentrations élevées. Il faut garder à l'esprit qu'il existe d'autres contraintes liées à la méthode de mesure du glissement : les longueurs de glissement doivent être assez importantes pour être mesurables et la diffusion des chaînes marquées doit rester faible durant l'étape de cisaillement. Cette étude constitue une partie du travail de thèse de M. Grzelka.

4.5 Conclusion sur le glissement des liquides de polymère

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre était de tenter d'identifier les mécanismes moléculaires de frottement des liquides polymères sur des surfaces solides à partir de l'étude expérimentale de systèmes modèles dont la physico-chimie de surface bien contrôlée. Pour cela nous avons apporté des améliorations à un dispositif de mesure du glissement qui repose sur l'utilisation d'un liquide fluorescent et photolysable. La modification principale est l'ajout d'un dispositif d'imagerie. Ceci donne accès à une nouvelle méthode de traitement des données qui permet d'extraire le profil de déplacement du liquide sous cisaillement. À l'aide de ce dispositif, nous avons étudié l'influence de la nature chimique de la surface, de la viscosité et de la température sur le glissement de fondus de PDMS. Il est apparu que la quantité généralement utilisée pour caractériser le glissement : la longueur de glissement, est donnée par le rapport d'une caractéristique volumique du liquide, sa viscosité, et d'un coefficient de frottement entre le liquide et la surface comme prédit par Navier. Par conséquent, le paramètre le plus intéressant du point de vue du mécanisme du glissement est ce coefficient de frottement. Celui-ci dépend de la nature chimique de la surface et du liquide. La contribution principale de ce travail est de montrer que ce coefficient de frottement, pour un liquide de PDMS, est le même que celui d'un élastomère réticulé de PDMS sur la même surface. Ceci illustre le caractère local et monomérique du mécanisme moléculaire du frottement. Nous avons par ailleurs montré que la dépendance en température du glissement pouvait être contrôlée par le choix de la nature chimique de la surface. Partant des fondus, nous avons étudié le glissement de solutions concentrées de PDMS. Pour ces systèmes, le mécanisme de glissement est apparu complètement différent de celui des fondus. Ces liquides ne se comportent pas à la manière de fondus moins visqueux. La longueur de glissement n'est plus simplement proportionnelle à la viscosité du liquide. Le coefficient de frottement n'est plus une quantité locale à l'échelle des monomères, mais devient dépendant de la concentration de la solution. Ceci conduit en réalité à une dissipation par frottement sensiblement plus faible que le frottement des monomères. Enfin, nous nous sommes intéressés à la transition de glissement dans les fondus de PDMS et les solutions de PS causée par la présence de chaînes adsorbées sur les surfaces. Nous avons lié la cinétique d'adsorption des chaînes du liquide sur la surface solide à l'évolution dans le temps du seuil de la transition. Ce seuil, qui correspond au désenchevêtrement progressif des chaînes de surface avec le liquide augmente avec le temps de contact entre le liquide et la surface. Comme nous avons accès de manière indépendante aux densités de chaînes adsorbées, cette étude est l'occasion de confronter le modèle de de Gennes

Brochard à des expériences en particulier dans le cas d'une solution de polymère.

Chapitre 5

Résultats préliminaires sur la conformation sous cisaillement de solutions de polymère aux interfaces

5.1 Introduction et motivation

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, la présence de chaînes de polymère adsorbées ou greffées sur des surfaces peut avoir un effet important sur le frottement des liquides de polymère. En particulier, elles peuvent conduire à une transition de glissement entre un régime de fort frottement à basse vitesse et un régime de faible frottement à grande vitesse. Le mécanisme proposé dans le modèle de de Gennes et Brochard [8], qui est apparu en bon accord avec les observations expérimentales [5,108,109], repose sur le désenchevêtrement progressif entre les chaînes de surface et les chaînes de volume sous l'effet du cisaillement. Si les prédictions de ce modèle à l'échelle macroscopique peuvent être testées, il est plus difficile de vérifier que le mécanisme proposé à l'échelle moléculaire est proche de la réalité. En 2016, Chennevière *et al.* [7, 38] ont étudié par réflectivité de neutrons, la conformation sous cisaillement de chaînes greffées enchevêtrées avec un fondu de PS. Ils ont mesuré l'évolution du profil de densité des chaînes greffées sous l'effet du cisaillement (voir figure 5.1.a). L'expulsion des chaînes libres de la couche greffée cisaillée lors de la transition a été directement observée.

La réflectivité de neutrons permet d'observer séparément les chaînes libres et greffées à l'aide de la variation de contraste provoquée par l'utilisation de chaînes greffées hydrogénées (PS-H) et de chaînes libres deutérées (PS-D). En effet, les neutrons, électriquement neutres, interagissent avec la matière par l'intermédiaire des noyaux et sont sensibles, en particulier, à leur composition isotopique. L'interaction d'un neutron avec un noyau est caractérisée par une grandeur appelée longueur de diffusion cohérente neutronique, notée b [161, 162]. Pour des neutrons thermiques, dont les longueurs d'onde sont supérieures à $\lambda = 6$ Å, le milieu peut être considéré comme continu et caractérisé par une densité de longueur de diffusion (SLD), notée ρ_n et définie par :

$$\rho_\mathrm{n} = \frac{\sum_i b_i}{\delta V}, \tag{5.1}$$

où la somme porte sur les noyaux présents dans le volume moléculaire δV. Le PS-H et le PS-D ont des SLD très différentes, respectivement $1{,}40\times10^{-6}$ et $6{,}42\times10^{-6}$ Å^{-2}. En revanche, le comportement de ces composés à l'échelle moléculaire est très proche, bien que pas strictement identique [193]. L'utilisation des neutrons offre donc la possibilité d'étudier directement le mécanisme de la transition de glissement dans les liquides de polymère.

La conformation sous cisaillement par un solvant pur de chaînes greffées de PS a fait l'objet d'études dans les années 2000 [195, 196]. Aucun effet du cisaillement n'a été observé même à des

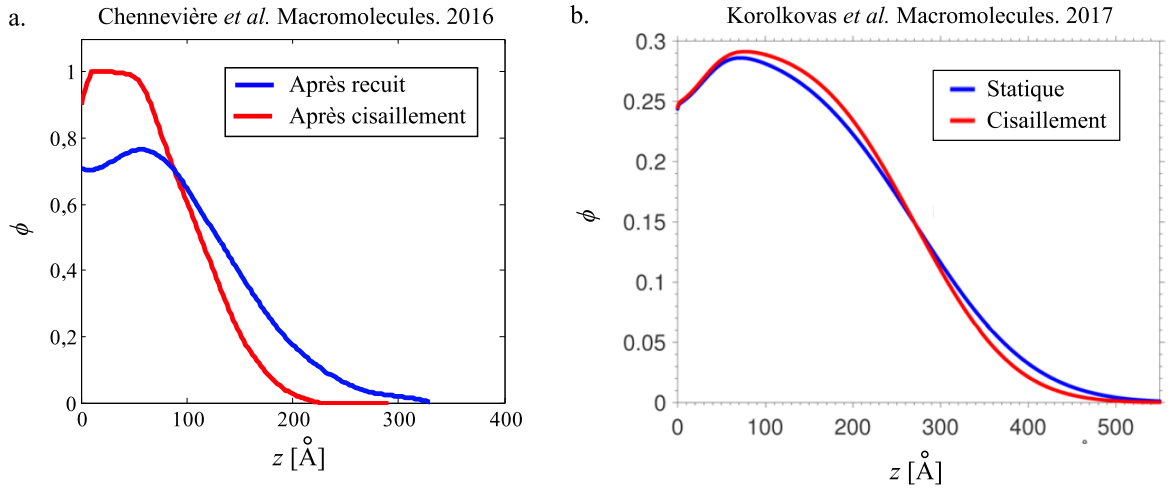


FIGURE 5.1 – (a) Profils de densité de chaînes greffées (PS-H de masse molaire 204 kg·mol^{-1} avec une densité $\Sigma = 0,01$) en contact avec un fondu (PS-D de masse molaire 327 kg·mol^{-1}) après cisaillement et après recuit. Figure extraite de Chennevière *et al.* [7]. (b) Profils de densité des chaînes greffées (PS-H de masse molaire 218 kg·mol^{-1} avec une densité $\Sigma = 0,016$) en contact avec une solution (PS-D de masse molaire 575 kg·mol^{-1} à 30 % dans le DEP-H). Ce profil est calculé à partir du profil de densité des chaînes libres en faisant l'hypothèse que la concentration en homogène. Figure extraite de Korolkovas *et al.* [194].

taux de cisaillement de 130 000 s^{-1}. La conformation de chaînes greffées de PS cisaillées par une solution de PS dans le diethylphtalate (DEP) a été étudiée, numériquement et expérimentalement par réflectivité de neutrons par Korolkovas *et al.* [194] (voir figure 5.1.b). La présence d'un troisième composé, le solvant, rend l'interprétation des données de réflectivité de neutrons complexe. Les auteurs ont exploité le fait que l'indice neutronique du DEP hydrogéné est le même que celui des chaînes de PS-H greffées (voir tableau 5.1). Ces deux composés sont donc indistinguables du point de vue des neutrons. Ils ont ainsi pu mesurer l'évolution sous cisaillement du profil de concentration des chaînes libres de PS-D de la solution. Pour des taux de cisaillement supérieurs à l'inverse du temps de reptation de la solution, ils ont observé une faible évolution du profil dans le sens d'une réduction de l'interpénétration entre les chaînes greffées et les chaînes libres. Afin de calculer le profil de la figure 5.1.b, les auteurs ont fait l'hypothèse que la concentration de la solution est homogène dans tout l'échantillon. Le même effet, d'amplitude comparable, a été observé pour une couche greffée relativement peu dense fabriquée par une approche de *grafting to* et pour une brosse dense fabriquée par *grafting from*. Les auteurs en concluent que l'effet est gouverné par les chaînes libres.

Dans ce travail, nous proposons d'utiliser les possibilités offertes par la variation de contraste neutronique pour mesurer indépendamment les profils de concentration des chaînes greffées et des chaînes libres lors de la transition de glissement d'une solution de polymère. Le principe de cette méthode est illustré par la figure 5.2. L'idée est de faire varier la SLD du solvant afin de masquer sélectivement les chaînes greffées ou les chaînes libres. Ces deux configurations permettent de mesurer la répartition spatiale des trois composants du système. En pratique la SLD du solvant est modifiée est utilisant un mélange de molécules hydrogénées et deutérées. La SLD du mélange $\rho_{n\ \mathrm{Solvant}}$ est donnée par :

$$\rho_{n\ \mathrm{Solvant}} = \psi\rho_{n\ \mathrm{Solvant-H}} + (1-\psi)\rho_{n\ \mathrm{Solvant-D}} \tag{5.2}$$

Où ψ est la fraction volumique en solvant hydrogéné. La méthode décrite ici est utilisable si les SLD des polymères sont comprises entre les SLD des solvants hydrogéné $\rho_{n\ \mathrm{Solvant-H}}$ et deutéré $\rho_{n\ \mathrm{Solvant-D}}$:

$$\rho_{n\ \mathrm{Solvant-H}} < \rho_{n\ \mathrm{PS-H}},\ \rho_{n\ \mathrm{PS-D}} < \rho_{n\ \mathrm{Solvant-D}} \tag{5.3}$$

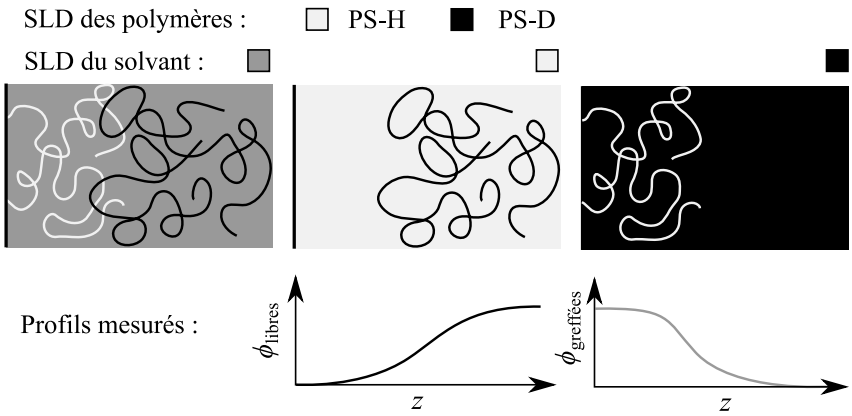


FIGURE 5.2 – Schéma de principe de la variation de contraste. La SLD du solvant peut être adaptée afin de masquer sélectivement les chaînes greffées ou les chaînes libres. Ceci permet de mesurer indépendamment les profils de densité des chaînes libres et greffées.

Cette condition est bien vérifiée pour le tétrahydrofurane (THF) et pour le diméthylformamide (DMF) (voir tableau 5.1). En revanche elle ne l'est pas pour le DEP. Les résultats présentés dans ce chapitre sont préliminaires.

	formule chimique	ρ [g · cm^{-3}]	ρ_{n} [$\times 10^{-6}$ Å^{-2}]
Silicium	Si_n	2,33	2,07
PS-H	$(C_8H_8)_n$	1,04	1,40
PS-D	$(C_8D_8)_n$	1,13	6,42
DEP-H	$C_{12}H_{14}O_4$	1,12	1,54
THF-H	C_4H_8O	0,889	0,18
THF-D	C_4D_8O	0,985	6,36
DMF-H	C_3H_7NO	0,944	0,69
DMF-D	C_3D_7NO	1,03	6,33

TABLE 5.1 – Caractéristiques des molécules utilisées. ρ est la masse volumique et ρ_{n} est la densité de longueur de diffusion neutronique (SLD).

5.2 Caractérisation des solutions de PS par diffusion de neutrons aux petits angles

La première étape de ce travail a été de vérifier que le THF et la DMF sont de bons solvants de PS et de situer la limite entre le régime semi-dilué et le régime concentré. La qualité du solvant peut être caractérisée en étudiant la conformation statique de chaînes de polymère en solution par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS). Cette technique permet d'étudier la matière en volume à des échelles nanométriques.

5.2.1 Généralités sur la diffusion de neutrons

Lorsqu'une onde neutronique rencontre un matériau, elle est diffusée dans toutes les directions avec une intensité $I(\vec{q})$ où $\vec{q}$ est appelé vecteur d'onde de diffusion (voir figure 5.3). La norme de ce vecteur d'onde est reliée à l'angle Θ entre la direction de l'onde incidente et la direction d'observation par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \sim \frac{2\pi\Theta}{\lambda} \tag{5.4}$$

Car en SANS, l'approximation $\Theta \ll 1$ est bien vérifiée.

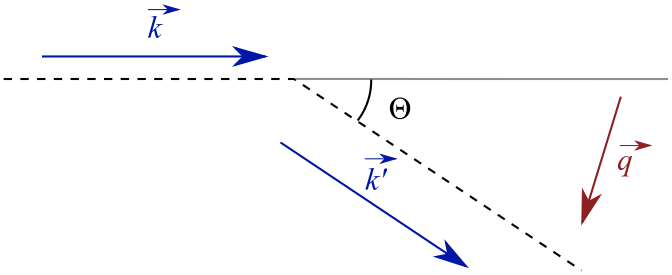


FIGURE 5.3 – Schéma d'une onde incidente de vecteur d'onde $\vec{k}$ diffusé par un point O. Un signal est observé dans la direction faisant un angle Θ avec l'onde incidente. Le vecteur d'onde correspondant est $\vec{k'}$. Ceci conduit à un vecteur d'onde de diffusion $\vec{q} = \vec{k'} - \vec{k}$.

Pour une solution contenant des solutés i répartis dans l'espace avec une fraction volumique $\phi_i(\vec{r})$ dans un solvant, la densité locale de longueur de diffusion peut s'exprimer comme :

$$\rho_{\mathrm{n}}(\vec{r}) = \rho_{\mathrm{n}}^{\mathrm{solvant}} + \sum_i \mathcal{C}_i \phi_i(\vec{r}) \tag{5.5}$$

Où $\mathcal{C}_i$ est le contraste du soluté i dans le solvant donné par $\mathcal{C}_i = \rho_{\mathrm{n}}^{\mathrm{soluté}\ i} - \rho_{\mathrm{n}}^{\mathrm{solvant}}$. Les neutrons sont diffusés par les inhomogénéités de densité de longueur de diffusion du milieu. C'est pourquoi il est intéressant de considérer les fluctuations de concentration des solutés $\delta\phi_i(\vec{r}) = \phi_i(\vec{r}) - \bar{\phi}_i(\vec{r})$. L'intensité diffusée par la solution est donnée par :

$$I(\vec{q}) = \int \left[\sum_{i,j} \mathcal{C}_{i,j}^2 g_{i,j}(\vec{r}) \right] e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \mathrm{d}\vec{r} \tag{5.6}$$

Où $g_{i,j}(\vec{r})$ est la fonction de corrélation des fluctuations de concentration :

$$g_{i,j}(\vec{r}) = < \delta\phi_i(\vec{0})\delta\phi_j(\vec{r}) > \tag{5.7}$$

En notant $\tilde{g}_{i,j}(q)$ la transformée de Fourier de la fonction de corrélation, il vient :

$$I(q) = \sum_{i,j} \mathcal{C}_{i,j}^2 \tilde{g}_{i,j}(q) \tag{5.8}$$

Dans le cas particulier d'un soluté unique, l'intensité diffusée est simplement :

$$I(q) = \mathcal{C}^2 \tilde{g}(q) \tag{5.9}$$

La mesure du spectre de diffusion d'une solution permet par conséquent de mesurer directement la fonction de corrélation des fluctuations de concentration, liée pour une solution de polymère à la conformation des chaînes.

5.2.2 Résultats sur les solutions dans le THF

La liste et les caractéristiques des solutions de PS dans le THF utilisées ici sont donnés dans le tableau 5.2. Il s'agit de solutions de PS-H dans le THF-D de concentrations allant de 5 % à 30 %, d'une solution de PS-D à 20 % dans le THF-D et d'une solution de PS-H et PS-D dans un mélange de THF-H et THF-D (ZAC). La masse moléculaire des PS-D et PS-H utilisés est $M_{\mathrm{n}} = 402$ kg·mol^{-1} avec un indice de polymolécularité $Đ = 1{,}05$.

Nom	PS	THF	$\phi_{\text{prép}}$	$n_{\text{H}}/n_{\text{D}}$	ϕ_{mes}
5 %	100% H	100% D	0,05	0,05	
10 %	100% H	100% D	0,10	0,10	
15 %	100% H	100% D	0,15	0,15	
20 %	100% H	100% D	0,20	0,20	0,31
30 %	100% H	100% D	0,30	0,30	0,35
CM 20 %	100% D	100% D	0,20	1,0	
ZAC 20 %	50% H / 50 % D	60% H / 40% D	0,20	0,53	0,27

TABLE 5.2 – Caractéristiques des échantillons mesurés. Les colonnes PS et THF précisent les parts volumiques de molécules hydrogénées et deutérées. $\phi_{\text{prép}}$ est la fraction volumique en polymère lors de la préparation. $n_{\text{H}}/n_{\text{D}}$ est le rapport entre les nombres d'atomes d'hydrogènes et de deutérium dans la solution calculé à partir de $\phi_{\text{prép}}$. ϕ_{mes} est la fraction volumique en polymère mesurée par transmission de neutrons.

5.2.2.1 Diffusion par une solution semi-diluée

Comme détaillé au paragraphe 1.5.3, de Gennes a montré qu'une solution semi-diluée de polymère peut être considérée comme un ensemble de blobs dont la taille est donnée par la longueur d'écrantage des interactions de volume exclu, ξ. À l'intérieur d'un blob, les portions de chaînes interagissent par des interactions de volume exclu et se comportent comme des chaînes isolées en bon solvant. La fonction de corrélation pour $r < \xi$ et sa transformée de Fourier pour $q > \xi^{-1}$ valent alors ([1] p. 43) :

$$g(r) \propto \frac{1}{r^{4/3}a^{5/3}}, \qquad \tilde{g}(q) \propto \frac{1}{(qa)^{5/3}} \tag{5.10}$$

La solution se compose d'un ensemble dense de blobs formant des chaînes idéales de la même façon qu'un fondu. Aux échelles supérieures à la longueur d'écrantage $r > \xi$, la forme suivante peut être postulée pour la fonction de corrélation des monomères ([1] p. 85) :

$$g(r) = \frac{\phi}{\delta V}\frac{\xi}{r}\exp(-r/\xi) \tag{5.11}$$

Il vient alors pour $q < \xi^{-1}$:

$$I(q) = I_0\mathcal{C}^2\frac{\phi}{\delta V}\xi\frac{1}{q^2+\xi^{-2}} \tag{5.12}$$

À partir des données de Léger *et al.* [37] sur la mesure de la diffusion de chaînes de PS en solution semi-diluée dans le benzène, il est possible d'évaluer grossièrement la fraction de premier recouvrement ϕ^* pour la masse moléculaire utilisée à $\phi^*(422\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}) = 1\ \%$ [1]. Les échantillons réalisés ont tous des concentrations supérieures et se trouvent donc dans le régime semi-dilué.

Le spectre de diffusion d'une solution de PS-H à $\phi = 0,05$ dans le THF-D est visible sur la figure 5.4.a. Pour de grands vecteurs d'onde, c'est-à-dire aux petites échelles spatiales, l'intensité diffusée suit une loi d'échelle d'exposant -5/3. Ceci correspond au comportement d'une chaîne en bon solvant décrit par l'équation 5.10.

Sur la figure 5.4.b, l'inverse de l'intensité diffusée en fonction de q^2 a été tracée. L'équation 5.12 donne :

$$\frac{1}{I(q)} = \frac{\delta V}{I_0\mathcal{C}^2\phi\xi}(q^2+\xi^{-2}) = \alpha q^2 + \beta \tag{5.13}$$

Cette équation est bien vérifiée pour les faibles valeurs de q, c'est-à-dire aux échelles spatiales plus grandes que ξ. Un ajustement linéaire permet de déterminer la taille des blobs $\xi = \sqrt{\alpha/\beta} = 20,7$ Å.

1. Cette quantité dépend du solvant, mais l'ordre de grandeur doit être valide.

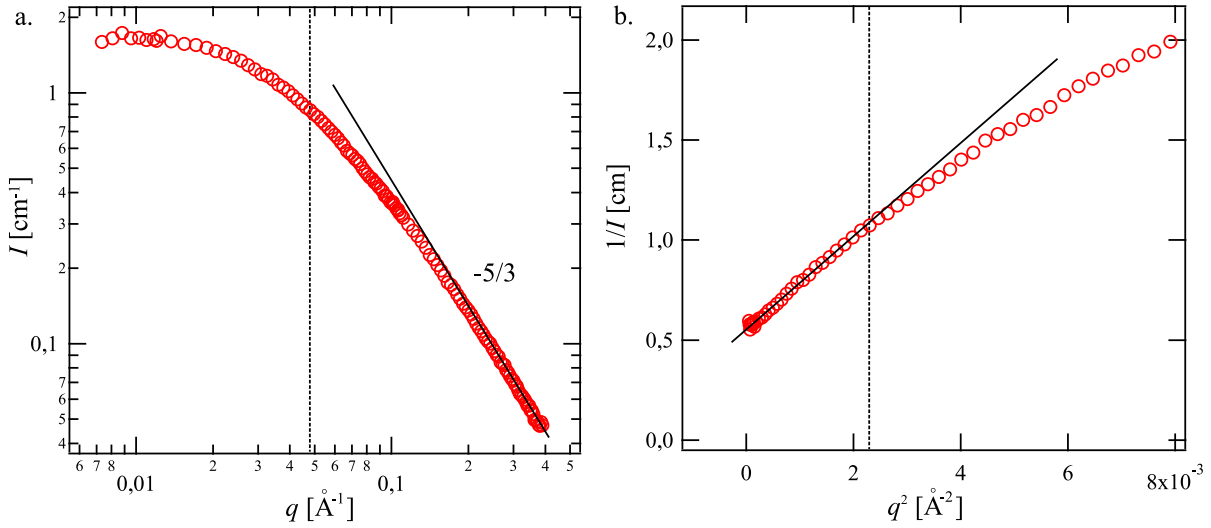


FIGURE 5.4 – Résultats des expériences de SANS sur une solution de PS-H à $\phi = 0,05$ dans le THF-D. (a) Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde q, la droite en traits pleins correspond à un exposant -5/3. (b) Inverse de l'intensité diffusée en fonction de q^2. La droite est un ajustement linéaire pour $q < \xi^{-1}$. Les droites verticales pointillées correspondent à $q = \xi^{-1}$ avec $\xi = 20,7$ Å.

5.2.2.2 Mesure des concentrations par transmission de neutrons

Les concentrations $\phi_{\text{prép}}$ données dans le tableau 5.2 sont celles fixées lors de la préparation des échantillons. Cependant, le THF étant un solvant très volatil, il est possible que ces concentrations aient augmenté pendant le remplissage des cuves. Ceci est particulièrement vrai pour les solutions concentrées à 20 % et 30 % qui ont été difficiles à transférer du fait de leur viscosité importante.

Les mesures de transmission du faisceau de neutrons, nécessaires au traitement des données brutes de diffusion peuvent également être utilisées pour vérifier les valeurs des concentrations $\phi_{\text{prép}}$. En effet la transmission $\mathcal{T}$ est donnée par :

$$\mathcal{T} = e^{-\Sigma d} \tag{5.14}$$

Où d est l'épaisseur de la cuve et Σ est la somme de la diffusion cohérente à $q = 0$ Å^{-1}, incohérente, et de l'adsorption due à l'échantillon. Σ doit dépendre linéairement des quantités de noyaux H et D présents dans l'échantillon :

$$\Sigma = \Sigma_0 + n_{\text{H}}\Sigma_{\text{H}} + n_{\text{D}}\Sigma_{\text{D}} \tag{5.15}$$

Ceci est vrai si la diffusion inélastique est négligée. Seul le coefficient d'adsorption dépend linéairement de la composition. C'est principalement ce qui est mesuré ici si la diffusion multiple est négligeable. Le logarithme de $\mathcal{T}$ est donc relié linéairement au rapport des quantités de noyaux H et D.

$$\log \mathcal{T} = A + B\frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{D}}} \tag{5.16}$$

Sur la figure 5.5, la transmission a été tracée en échelle logarithmique en fonction de $n_{\text{H}}/n_{\text{D}}$ calculé à partir de $\phi_{\text{prép}}$ sauf pour l'échantillon ZAC pour laquelle c'est la concentration mesurée par diffusion $\phi_{\text{diff}} = 0,27$ (voir paragraphe 5.2.2.5) qui a été utilisée. Il apparaît que la relation 5.16 est bien vérifiée sauf pour les échantillons concentrés à 20 % et 30 %. À partir de l'ajustement réalisé sur les autres points, il est possible de corriger ces données. Les concentrations corrigées sont notées ϕ_{mes} et sont données dans le tableau 5.2.

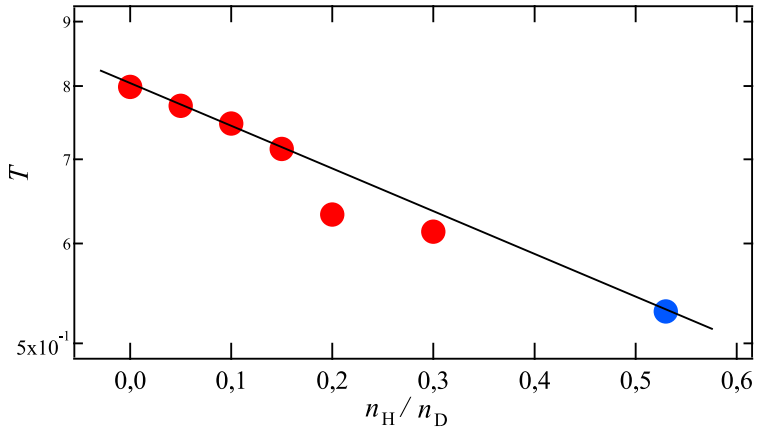


FIGURE 5.5 – Transmission des échantillons en échelle logarithmique en fonction du rapport de la quantité de noyaux d'hydrogène et de deutérium. Pour les points rouges, ce rapport est calculé à partir de $\phi_{\text{prép}}$. Pour le point bleu, il est calculé à partir des mesures de diffusion (voir paragraphe 5.2.2.5).

5.2.2.3 Dépendance en concentration de la longueur d'écrantage

Les résultats bruts des expériences de diffusion menées sur les différentes concentrations sont visibles sur la figure 5.6. Les tracés de $1/I(q)$ en fonction de q^2 qui permettent de déterminer les longueurs d'écrantage $\xi(\phi)$ sont visibles sur la figure 5.7. Les longueurs d'écrantage déduites

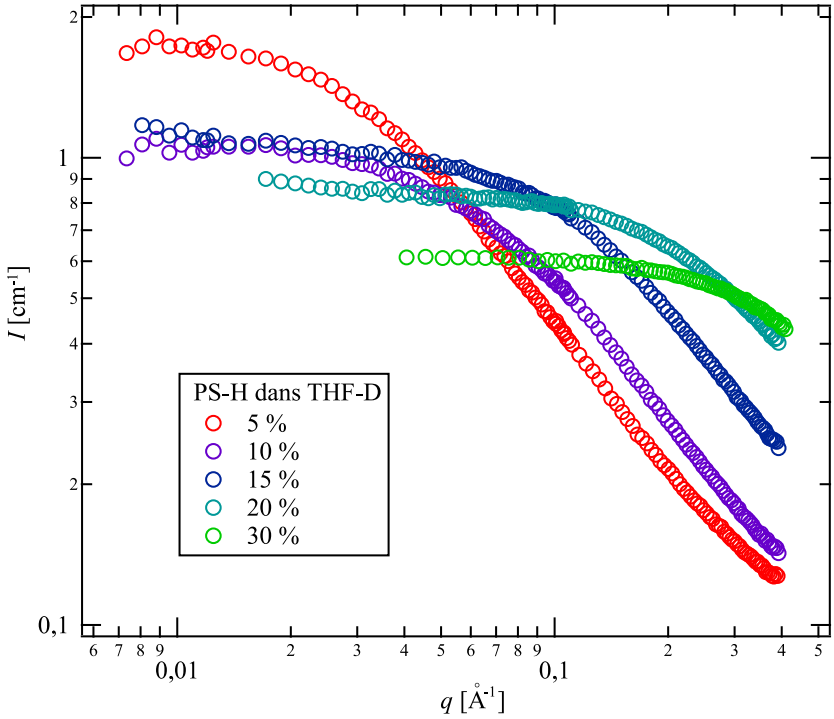


FIGURE 5.6 – Spectres bruts de diffusion des solutions de PS-H dans le THF-D pour des fractions volumiques allant de 5 % à 30 %.

de ces expériences en fonction de la fraction volumique sont représentées sur la figure 5.8. Le comportement attendu par les lois d'échelles est :

$$\xi \propto \phi^{-3/4} \tag{5.17}$$

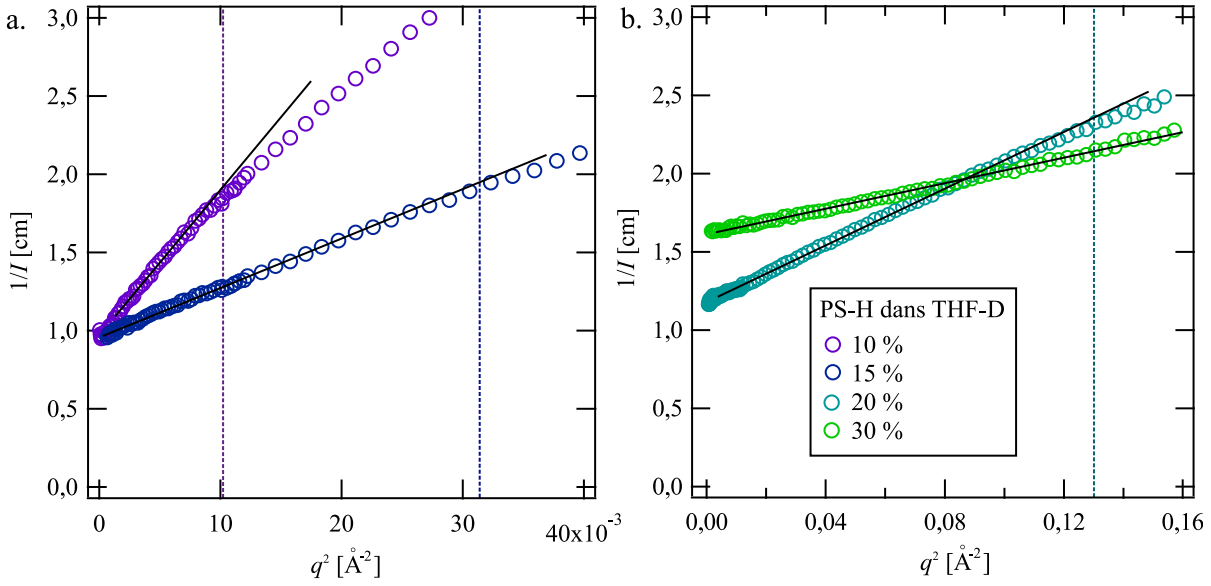


FIGURE 5.7 – Inverse de l'intensité diffusée en fonction de q^2. Les droites en traits pleins sont des ajustements linéaires et les droites en pointillées marquent la position des $q = \xi(\phi)^{-1}$.

Il apparaît que ceci est bien vérifié pour des fractions volumiques inférieures à 10 %. Pour des concentrations plus importantes, la solution commence à s'éloigner du régime semi-dilué et les lois d'échelles ne sont plus applicables.

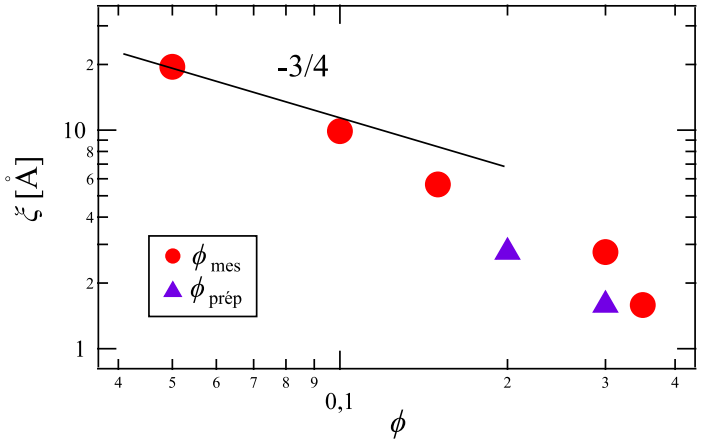


FIGURE 5.8 – Longueur d'écrantage ξ en fonction de la fraction volumique en PS dans le THF. La droite noire représente une loi d'échelle d'exposant -3/4.

5.2.2.4 Vérification de la suppression de contraste

Les SLD du PS-D et du THF-D sont très proches. Cette propriété va être utilisée pour masquer certaines chaînes dans des expériences de réflectivité. La diffusion de neutrons par une solution de PS-D à 20 % dans le THF-D a été mesurée afin de vérifier cette suppression de contraste. Les données sont représentées sur la figure 5.9. La diffusion est importante pour les faibles valeurs de q à cause de la présence d'impuretés dans la solution. La comparaison avec la diffusion par le PS-H dans le THF-D permet de vérifier que le contraste est effectivement très faible.

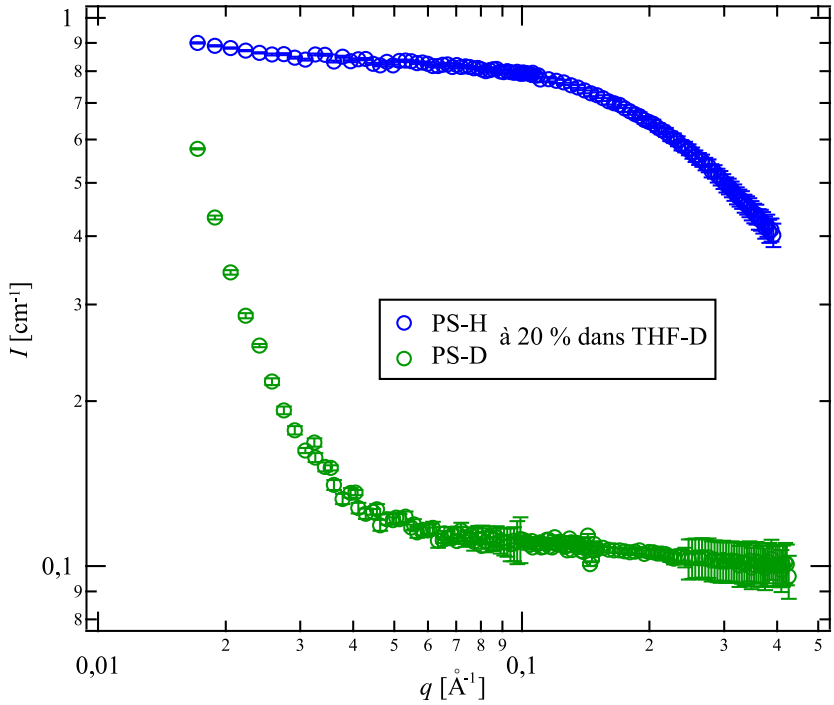


FIGURE 5.9 – Spectre de diffusion de solutions de PS-H et de PS-D à 20 % en volume dans le THF-D.

5.2.2.5 Facteur de forme d'une chaîne

Dans les expériences décrites précédemment, nous avons mesuré la fonction de corrélation $\tilde{g}(q)$ entre monomères dans une solution semi-diluée. Cette fonction peut être décomposée en deux termes correspondant aux corrélations intra chaînes et inter chaînes :

$$\tilde{g}(q) = \phi\tilde{g}_1(q) + \phi^2\tilde{g}_2(q) \tag{5.18}$$

Où $\tilde{g}_1(q)$ est le facteur de forme d'une chaîne unique en solution semi-diluée, c'est-à-dire la fonction de corrélation entre monomères d'une même chaîne. À l'aide d'expériences de diffusion de neutrons, il est possible d'extraire ce facteur de forme d'un chaîne. Pour cela, il faut considérer une solution contenant à la fois des chaînes hydrogénées et des chaînes deutérées de même indice de polymérisation. En notant $\mathcal{C}_\mathrm{H}$ et $\mathcal{C}_\mathrm{D}$ leurs contrastes respectifs, l'équation 5.8 donne :

$$I(q) = \mathcal{C}_\mathrm{H}^2\tilde{g}_\mathrm{H,H}(q) + 2\mathcal{C}_\mathrm{H}\mathcal{C}_\mathrm{D}\tilde{g}_\mathrm{H,D}(q) + \mathcal{C}_\mathrm{D}^2\tilde{g}_\mathrm{D,D}(q) \tag{5.19}$$

Avec ϕ la fraction volumique en chaînes et x la fraction des chaînes H, les facteurs de structure partiels peuvent être décomposés en :

$$\begin{cases} \tilde{g}_\mathrm{H,H}(q) = x\phi\tilde{g}_1(q) + x^2\phi^2\tilde{g}_2(q) \\ \tilde{g}_\mathrm{H,D}(q) = x(1-x)\phi^2\tilde{g}_2(q) \\ \tilde{g}_\mathrm{D,D}(q) = (1-x)\phi\tilde{g}_1(q) + (1-x)^2\phi^2\tilde{g}_2(q) \end{cases} \tag{5.20}$$

L'intensité diffusée devient :

$$I(q) = [x\mathcal{C}_\mathrm{H}^2 + (1-x)\mathcal{C}_\mathrm{D}^2]\phi\tilde{g}_1(q) + [x\mathcal{C}_\mathrm{H} + (1-x)\mathcal{C}_\mathrm{D}]^2\phi^2\tilde{g}_2(q) \tag{5.21}$$

En choisissant bien les caractéristiques de la solution, il est possible d'annuler le second terme. C'est la condition de « zero average contaste » (ZAC) ([162] p. 159). En fixant $x = 0,5$, cette condition revient à $\mathcal{C}_\mathrm{H} = -\mathcal{C}_\mathrm{D}$. Dans le cas du PS dans le THF, ceci impose $\rho_\mathrm{n}^\mathrm{solvant} = 3,91 \times 10^{-6}$ Å^{-2}, c'est-à-dire un solvant composé de 40 % de THF-D et 60 % de THF-H.

Puisque la fonction de corrélation d'une chaîne unique est accessible, le comportement à grande échelle ($q < \xi^{-1}$) doit désormais correspondre à celui d'une chaîne de conformation gaussienne. Cette situation a été étudiée par Debye qui a exprimé l'intensité diffusée par une chaîne idéale monodisperse de rayon de giration R_g :

$$I(q) = 2\frac{e^{-Z} + Z - 1}{Z^2}\mathcal{C}^2\phi V, \qquad Z = (qR_g)^2 \tag{5.22}$$

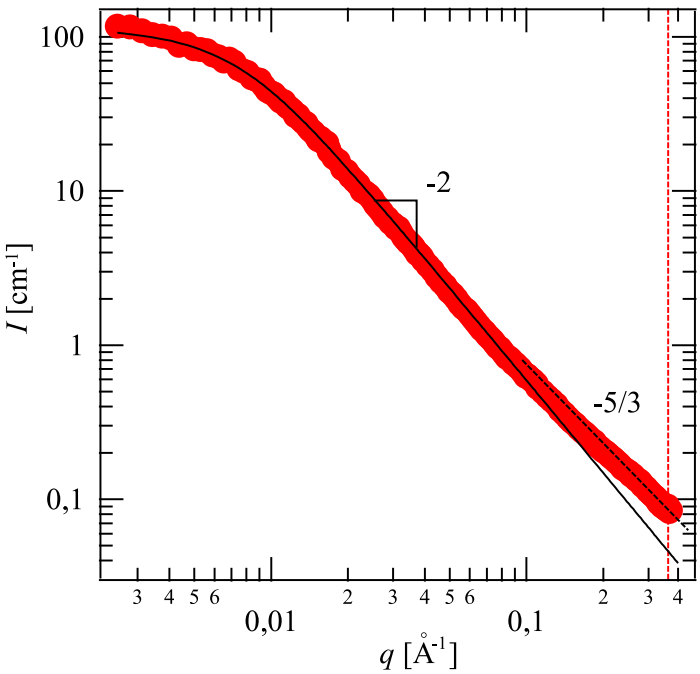


FIGURE 5.10 – Spectre de diffusion d'une solution de PS à 20 % dans le THF en condition de ZAC. La courbe en noir correspond à un ajustement du modèle de Debye, la courbe en pointillés rouge marque la position $q = \xi^{-1}$ mesurée précédemment et la courbe en tirets noirs correspond à un exposant -5/3.

Le spectre de diffusion d'une solution à 20 % dans la condition du ZAC est visible sur la figure 5.10. L'ajustement du modèle de Debye pour les faibles q conduit à $R_g = 20$ nm. Pour cette concentration, la taille d'un blob $\xi = 2,8$ Å est de l'ordre de la taille d'un monomère. L'indice de polymérisation des chaînes est $N = 4060$. La valeur de $R_g/\sqrt{N} = 3,2$ Å est effectivement proche de la taille d'un monomère. L'ajustement permet aussi la mesure de $\phi\mathcal{C}^2V = 115,2$ cm^{-1}. Ceci conduit à $\phi_{\text{mes}} = 0,27$, valeur à comparer à la concentration lors de la préparation : $\phi_{\text{prép}} = 0,20$.

5.2.3 Résultats sur les solutions dans la DMF

Nous avons également cherché à caractériser la qualité de la DMF comme solvant pour le PS. Pour ceci nous avons préparé des solutions de PS-H de masse molaire 70 kg·mol^{-1} dans la DMF-D ayant des concentrations volumiques de 0,35 % et 0,70 %. La fraction de premier recouvrement ϕ^* pour la masse moléculaire utilisée peut être estimée à $\phi^*(70 \text{ kg·mol}^{-1}) = 3,5$ % [37]. Cette valeur est respectivement 10 et 5 fois supérieure à la concentration des solutions étudiées. Ces dernières se trouvent par conséquent dans le régime dilué.

Les spectres de diffusion de ces solutions sont visibles sur la figure 5.11. Ces spectres suivent une loi de puissance de -5/3 correspondants à la conformation d'une chaîne gonflée en bon solvant. La DMF est donc un bon solvant du PS.

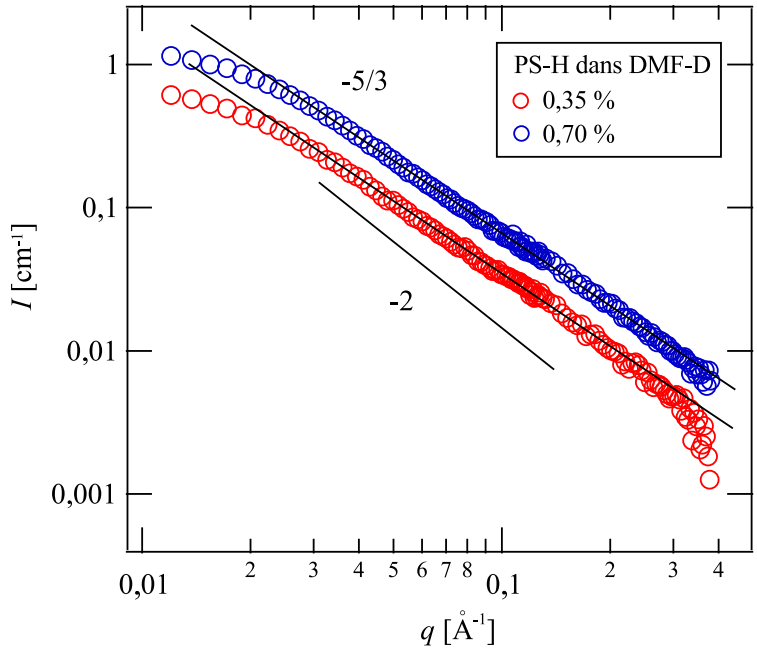


FIGURE 5.11 – Spectres de diffusion des solutions diluées de PS-H de masse molaire 70 kg·mol^{-1} de fractions volumiques 0,35 % et 0,70 % dans la DMF-D. Les droites en traits plein correspondent à un exposant -5/3. La droite en tirets correspond à un exposant -2.

5.2.4 Conclusion

Les expériences de SANS présentées ici ont permis de caractériser en détail le comportement du PS en solution semi-diluée et concentrée dans le THF. Nous avons identifié le THF comme un bon solvant du PS et nous avons mesuré la dépendance en concentration de la taille des blobs. Ceci permet en particulier d'identifier la limite haute du régime semi-dilué. Enfin que nous avons identifié la DMF comme un bon solvant du PS en étudiant des solutions diluées. Cette étude justifie l'utilisation de ces solvants dans les parties suivantes de ce chapitre.

5.3 Conformation sous cisaillement de chaînes greffées en solution

5.3.1 Généralités sur la réflectivité de neutrons

La réflectivité de neutrons consiste à mesurer le spectre de réflectivité d'un faisceau de neutrons sur une surface plane. Ce spectre contient des informations sur l'organisation de la matière dans la direction normale à la surface, notée z, sur une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres. Du point de vue des neutrons thermiques, le matériau sondé se présente comme un milieu continu d'indice de réfraction neuronique $n(z)$ lié à la SLD du matériau $\rho_{\mathrm{n}}(z)$ par :

$$n(z) = \sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{\pi}\rho_{\mathrm{n}}(z)} \tag{5.23}$$

Considérons le cas particulier, illustré par la figure 5.12.a, d'un dioptre séparant deux milieux homogènes de SDL ρ_{n}^1 et ρ_{n}^2 respectivement. Un faisceau incident se réfléchit sur le dioptre en faisant un angle θ avec la surface[2]. L'analogie avec les lois de l'optique géométrique et

2. Ici l'angle d'incidence est défini par rapport à la surface et non par rapport à la normale comme cela est généralement fait en optique.

l'équation 5.23 permettent de montrer que la réflexion est totale pour un angle $\theta < \theta_c$ avec :

$$\sin^2(\theta_c) = \frac{\lambda^2}{\pi}(\rho_n^2 - \rho_n^1) \tag{5.24}$$

La variable généralement utilisée pour la réflectivité de neutrons est norme du vecteur d'onde de diffusion q. Cette grandeur est liée à l'angle θ et à la longueur d'onde λ par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta \tag{5.25}$$

Notons que cette géométrie, illustrée par la figure 5.3.b, est identique à celle étudiée au paragraphe 5.2.1 (voir figure 5.3.a) pour peu que $\Theta = 2\theta$. La condition de réflexion totale devient $q < q_c$ avec :

$$q_c^2 = 16\pi(\rho_n^2 - \rho_n^1) \tag{5.26}$$

Ainsi sous cette condition, le coefficient de réflexion en intensité $R(q)$ vaut 1. En dehors du régime de réflexion totale, le coefficient de réflexion peut être calculé à l'aide des formules de Fresnel ([162] p. 92). Un spectre de réflectivité correspondant à cette géométrie est tracé sur la figure 5.12.b. Dans le cas $q \gg q_c$, $R(q)$ peut être approximé à :

$$R(q) \simeq 16\pi^2\left(\frac{q_c}{q}\right)^4 \tag{5.27}$$

C'est pourquoi il peut être intéressant de représenter les données de réflectivité en traçant Rq^4 en fonction de q (voir figure 5.12.c).

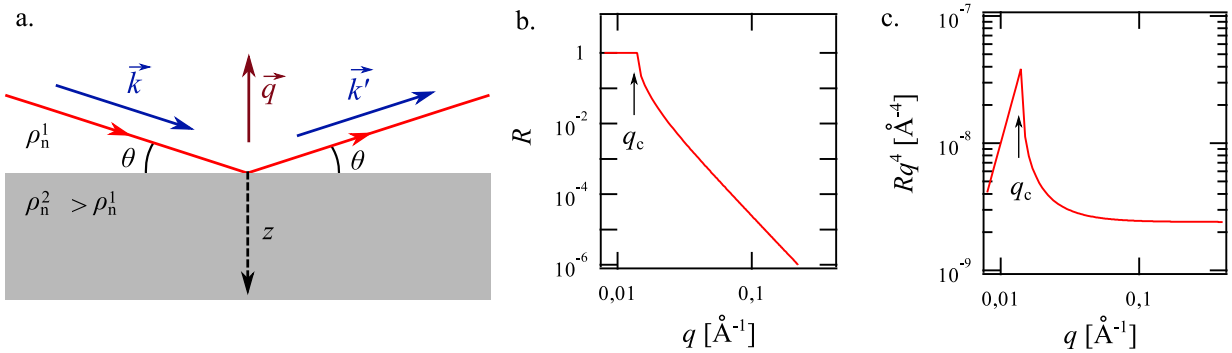


FIGURE 5.12 – (a) Schéma d'une situation de réflexion totale d'un faisceau de neutrons à l'interface entre deux milieux homogènes de SLD ρ_n^1 et ρ_n^2. (b) Spectre de réflectivité calculé pour la géométrie du schéma précédent. (c) Spectre de réflectivité précédent tracé en $Rq^4(q)$.

De manière plus générale, le spectre de réflectivité $R(q)$ est lié à la répartition de la matière, $\rho_n(z)$ mais sa mesure ne permet pas de la déterminer de façon univoque [3]. En pratique, la méthode utilisée pour remonter à des informations sur la structure de l'échantillon à partir du spectre est similaire à celle présentée pour l'analyse des données ellipsométriques au paragraphe 3.3.1.3. Un modèle $\rho_{n\ \text{modèle}}(z)$ est postulé puis est ajusté aux données expérimentales par itération au travers du calcul numérique de $R_{\text{modèle}}(q)$. Cette étape est réalisée à l'aide d'un programme développé en python par A. Chennevière et M. Grzelka. Ce programme permet de modéliser le milieu par une succession de couches dont les SLD peuvent être constantes ou variables dans l'espace. Cette variation peut être modélisée par une fonction analytique (une parabole ou une exponentielle par exemple) ou par des *splines*. La définition de fonction par splines consiste à imposer la SLD en certains points et à en déduire une fonction $\mathcal{C}^\infty$ définie par des polynômes de degré 3. La position et la SLD de chacun de ces points peuvent être

3. Car seule l'intensité du signal réfléchi est mesurée, sa phase reste inconnue.

des paramètres libres de l'ajustement. La grande force de ce programme est d'assurer, lors de l'ajustement, la continuité de la SLD entre les différentes couches du modèle. Ceci assure en particulier que l'extrémité de la couche greffée se raccorde continûment à la SLD de la solution en volume. Ce programme permet également de fixer des limites physiques aux variations de SLD : si la fonction spline conduit à une valeur non physique, celle-ci sera écrêtée. Cette méthode de modélisation par des fonctions continues est particulièrement adaptée à des systèmes sans interfaces nettes comme les polymères greffés interpénétrés avec une solution.

5.3.2 Réflectomètre à temps de vol

L'appareil utilisé dans ce travail est le spectromètre en temps de vol EROS du Laboratoire Léon Brillouin (voir figure 5.13.a). Son principe de fonctionnement repose sur le fait que la vitesse v des neutrons thermiques, de l'ordre de 300 m·s^{-1}, est faible devant la vitesse des ondes électromagnétiques. Un faisceau polychromatique de neutrons est haché de façon à former des impulsions d'une durée typique 50 ms. La mesure se fait à angle d'incidence θ fixé. Le signal reçu par le détecteur après réflexion sur l'échantillon est échantillonné dans le temps et l'intensité est mesurée en fonction du temps de vol des neutrons (voir figure 5.13.b). Comme la vitesse et par conséquent le temps de vol des neutrons dépendent de leur longueur d'onde (selon $v = h/(m_{\text{neutron}}\lambda)$) un spectre $R(q)$ peut être obtenu. En pratique cela requiert une procédure d'étalonnage complexe.

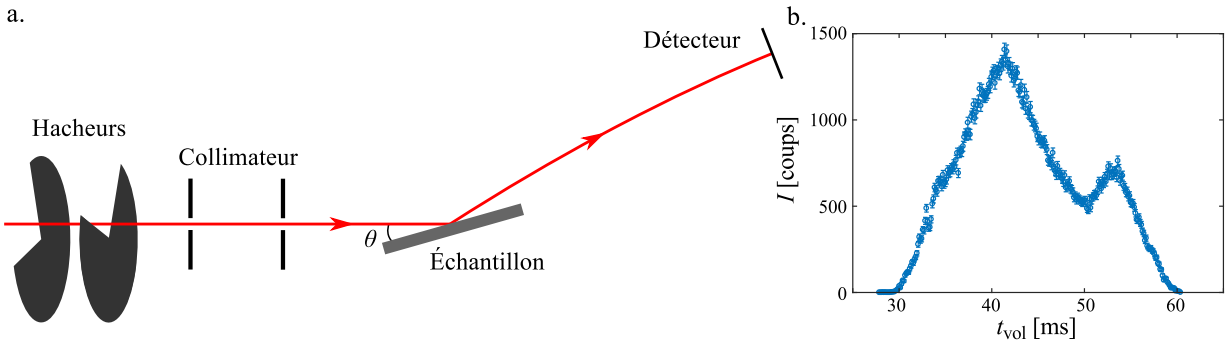


FIGURE 5.13 – (a) Schéma du réflectomètre en temps de vol EROS du LLB. (b) Exemple de données brutes provenant du détecteur. Intensité en fonction du temps de vol depuis le hacheur, intégré sur un grand nombre de cycles.

5.3.3 Dispositif de cisaillement

Afin de mesurer la conformation sous cisaillement de couches greffées de PS, nous avons mis au point un dispositif permettant de cisailler une solution de polymère en continu lors d'une expérience de réflectivité. Le dispositif de cisaillement, présenté sur la figure 5.14, est constitué d'un cône de diamètre 25 mm et d'angle 2,8° accouplé à un moteur pas-à-pas (Radiospares, Moteur pas-à-pas Bipolaire Hybride, 1,6 nm 1,8°, 4 fils, 24 V). La surface du cône a été sablée afin d'empêcher tout glissement. Le moteur est commandé par une carte (Sanmotion, BS1D200) interfacée par un ordinateur à l'aide d'un microcontrôleur Arduino. La gamme de vitesses de rotation accessibles va de 0,1 à 100 tr·min^{-1}. Ceci correspond à des taux de cisaillement sous le cône de 0,2 s^{-1} à 200 s^{-1}. Le cône n'est pas tronqué et est amené en contact avec le substrat formé par une pastille de Si de 3 à 5 mm d'épaisseur sur laquelle se trouve la couche de polymère greffée. Une enceinte étanche en PTFE est disposée autour du cône, en contact avec la pastille. L'étanchéité au niveau de l'axe est assurée par un joint en téflon. Un trou taraudé dans la cellule permet le remplissage de liquide à l'aide d'une micropipette. L'ouverture est refermée par une vis en PTFE et un joint en téflon. Le faisceau de neutrons incident est horizontal et arrive dans

l'échantillon par le dessous de la pastille de Si afin de profiter du plateau de réflectivité totale. Le dispositif est incliné d'un angle typiquement égal à $\theta = 1°$.

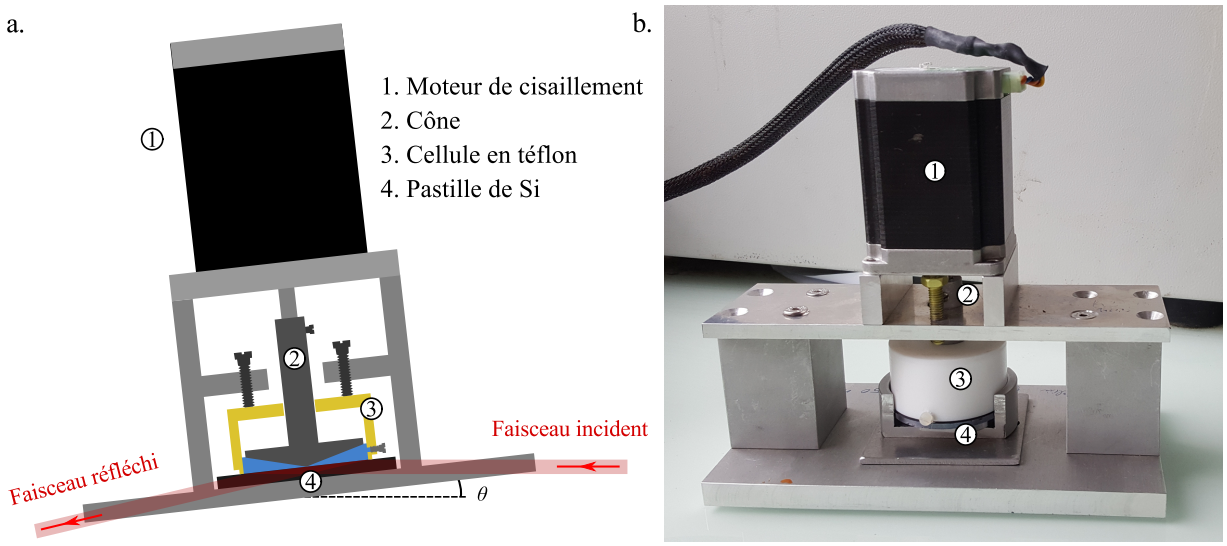


FIGURE 5.14 – Schéma (a) et photographie (b) du dispositif de cisaillement de solution de polymère. L'ensemble est placé sous le faisceau de neutrons.

5.3.4 Résultats

Ce travail a été réalisé avec M. Grzelka et A. Chennevière. Au cours des expériences préliminaires que nous avons menées afin d'identifier les paramètres moléculaires adaptés, il est apparu un certain nombre de problèmes expérimentaux :

— Le THF est un solvant trop volatil étant donné l'étanchéité limitée de la cellule de cisaillement et les longs temps d'intégration du signal nécessaires (une trentaine d'heures pour explorer plusieurs taux de cisaillement). Sa pression de vapeur saturante à 20° C est de 20 kPa. L'évaporation est bien visible au cours de l'expérience par le déplacement du vecteur d'onde critique q_c pour une solution de PS-D dans le THF-H. Nous avons résolu ce problème en utilisant la DMF comme solvant dont la pression de vapeur saturante à 20° C n'est que de 400 Pa. Au cours de chaque expérience, l'étanchéité de la cellule a été vérifiée en pesant la cellule avant et après l'expérience. L'évaporation est inférieure à 3 % pour 30 h.

— Le signal de réflectivité est très sensible à la présence d'une couche de PS-D sèche qui peut se déposer au niveau du joint entre la cellule et la pastille de Si. En effet le vecteur d'onde critique pour cette couche est plus grand que pour le système que nous voulons étudier. Ceci conduit à l'apparition d'une bosse (vers $q = 0,014$ Å^{-1}) dont l'intensité évolue au cours de l'expérience à cause de l'évaporation progressive du solvant dans cette couche. Une fois que ce problème a été identifié, il a pu être évité en nettoyant soigneusement l'extérieur de la cellule.

— Le mode de remplissage de la cellule limite la viscosité de la solution de polymère qui peut être utilisée.

La configuration des échantillons utilisés dans ce travail est résumée sur la figure 5.15. L'analyse a été conduite sur deux couches greffées constituées de chaînes de PS-H de masse molaire moyenne en nombre 218 kg·mol^{-1} et d'indice de polymolécularité $Đ = 1{,}28$ et de densités de greffage différentes. Après rinçage à l'agitation durant 72 h dans le toluène, l'épaisseur à sec z^* de ces couches étaient de 2,8 nm et de 7,3 nm. Dans la suite ces échantillons sont nommés 218k-2,8 nm et 218k-7,3 nm respectivement. La solution en contact avec les couches greffées était constituée

de PS-D de masse molaire moyenne en nombre 180 kg·mol^{-1} et d'indice de polymolécularité $Đ = 1{,}09$ (Polymer Source) dans la DMF avec une concentration volumique de 30 %. Le masquage des chaînes libres a été réalisé par l'utilisation de DMF-D pure comme solvant. En effet les SLD du PS-D $\rho_{\text{n PS-D}} = 6,42 \times 10^{-6}$ Å^{-2} et de la DMF-D : $\rho_{\text{n DMF-D}} = 6,33 \times 10^{-6}$ Å^{-2} sont proches. Pour le masquage des chaînes greffées, le solvant était constitué d'un mélange à 12,8 % en volume de DMF-D dans la DMF-H.

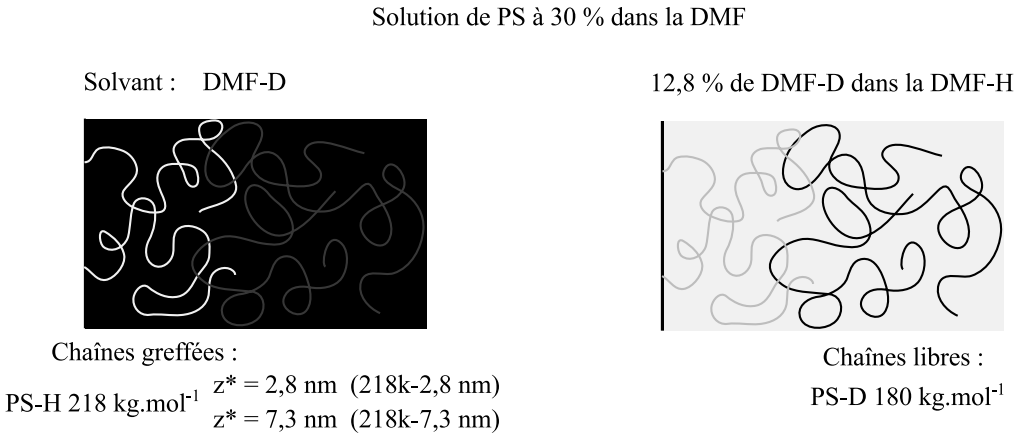


FIGURE 5.15 – Configuration des échantillons utilisés dans ce travail. Le masquage des chaînes greffées ou des chaînes libres est réalisé en changeant la proportion de molécules hydrogénées dans le solvant.

	$t_{\text{réaction}}$ [h]	z^* [nm]	Σ
218k-2,8 nm	3	2,8	$2,7 \times 10^{-3}$
218k-7,3 nm	78	7,3	$7,0 \times 10^{-3}$

TABLE 5.3 – Caractéristiques des couches greffées utilisées. Celles-ci ont été fabriquées à partir de chaînes de PS de masse molaire 218 kg·mol^{-1} NH_2 terminées qui ont réagit durant un temps $t_{\text{réaction}}$ à 140° C avec une monocouche d'epoxysilane (voir paragraphe 3.4.4.1). La mesure de l'épaisseur à sec des couches z^* permet de calculer la densité de greffage adimensionnée Σ.

Afin d'assurer le mélange, les solutions ont été précisaillées durant 15 min à 5 s^{-1}. Les mesures ont été réalisées dans chaque configuration en suivant la progression suivante en taux de cisaillement : 0 s^{-1} ; 2,5 s^{-1} ; 0 s^{-1} ; 5 s^{-1} ; 0 s^{-1} ; 10 s^{-1} ; 0 s^{-1} ; 25 s^{-1} ; 0 s^{-1}. Les temps d'intégration pour chaque taux de cisaillement ont été adaptés suivant la configuration afin d'obtenir un rapport signal sur bruit acceptable. Pour chaque configuration, les spectres sont apparus indépendants du taux de cisaillement et n'ont pas évolué au cours de l'expérience. Des spectres bruts de réflectivité pour la couche greffée 218k-7,3 nm en l'absence de cisaillement sont représentés sur la figure 5.16. Les plateaux de réflectivité pour $q < q_c$ sont bien visibles. Dans la configuration de chaînes greffées masquées, la quantité de matière hydrogénée est plus importante. Ceci conduit à un bruit de fond incohérent, visible aux alentours de $q = 0,1$ s^{-1}, plus important. Les spectres de réflectivité pour les deux couches greffées, tracés en $Rq^4(q)$, sont visibles sur la figure 5.17. Ici encore, le bruit de fond incohérent qui n'a pas été soustrait à cette étape est nettement visible dans la configuration de chaînes greffées masquées et conduit à une remontée à grand q. Par souci de clarté, seuls les taux de cisaillement à 0 s^{-1} et 25 s^{-1} sont représentés. Pour la configuration en chaînes libres masquées, le vecteur d'onde critique attendu est $q_c = (16\pi(6,36-2,07)\times 10^{-6})^{1/2} = 0,0147$ Å^{-1}, très proche de la valeur mesurée 0,0145 Å^{-1}. Pour la configuration en chaînes greffées masquées, la valeur attendue $q_c = (16\pi(0,3 \times 6,42 + 0,7 \times 1,40 - 2,07) \times 10^{-6})^{1/2} = 0,0054$ Å^{-1} est sensiblement différente de ce qui est mesuré

$0,0067 \pm 0,0002$ Å^{-1}. Cependant cette valeur est très dépendante de la concentration de la solution. Une concentration de 28,5 % plutôt que 30 % conduirait à la valeur mesurée.

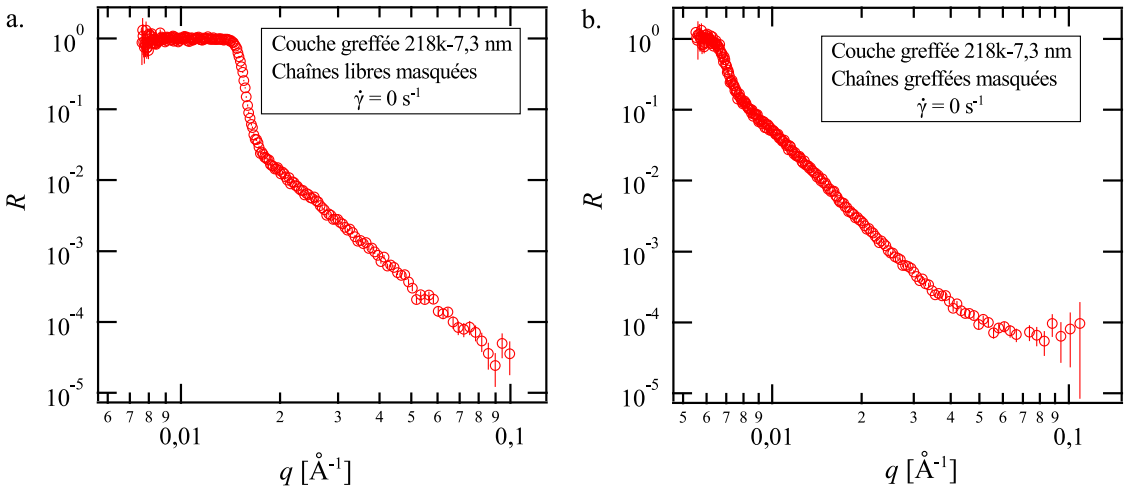


FIGURE 5.16 – Spectres bruts de réflectivité pour une solution de PS-D de masse molaire 180 kg·mol^{-1} à 30 % en volume dans la DMF en contact avec la couche greffée 218k-7,3 nm en l'absence de cisaillement.

Les profils de concentration ajustés à partir des spectres de réflectivités sont représentés en rouge sur la figure 5.18 pour la configuration en chaînes libres masquées. Dans la configuration chaînes greffées masquées, seul le spectre de la couche greffée 218k-7,3 nm a pu être ajusté. L'ajustement et le profil correspondant sont visibles sur la figure 5.19. La figure 5.20 représente l'ensemble des profils ainsi, pour la couche greffée 218k-7,3 nm, que la somme des profils des chaînes libres et greffées.

5.3.5 Profils d'équilibre dans la littérature

Lee *et al.* [49, 54] ont étudié de manière systématique un système très proche du notre composé de solutions de PS de masses molaires 8, 43 et 400 kg·mol^{-1} dans le benzoate d'éthyle (BE) en contact avec des chaînes de PS liées à une interface. Ces dernières sont en réalité des copolymères composés d'une partie PS de masse molaire 169 kg·mol^{-1} et d'une partie PDMS de masse molaire 21 kg·mol^{-1}. Le BE est un bon solvant du PS, mais un mauvais solvant du PDMS. Par conséquent, les copolymères viennent se placer à l'interface libre avec l'air, la partie PDMS dans l'air et la partie PS dans le liquide. L'avantage de cette méthode est que la densité de chaînes liées Σ peut être variée simplement et continûment à l'aide d'une cuve de Langmuir. Ce dispositif permet d'ajuster la surface de l'interface libre entre le liquide et l'air. Bien sûr, les chaînes liées à l'interface ne le sont pas aussi fortement que dans le cas d'un greffage covalent et il n'est pas possible de cisailler ces couches sans les détruire. Cela permet cependant l'étude du cas statique. La SLD du BE est identique à celle des chaînes de PS-H. Dans un premier temps, les auteurs ont étudié le cas de chaînes libres hydrogénées et de chaînes liées deutérées [54]. Ceci permet de mesurer le profil de concentration des chaînes liées. Les auteurs ont étudié le diagramme de conformation des chaînes de surface (voir paragraphe 1.6.1.2) pour des fractions volumiques comprises entre 2 et 12 % et des densités de greffage Σ allant de 5×10^{-6} à 6×10^{-5}. Ils ont retrouvé l'existence de trois régimes prédits théoriquement :

— Aux faibles fractions volumiques et aux grandes densités de greffage, les couches liées ne sont pas perturbées par la présence des chaînes libres. Leur conformation est celle de couches gonflées par un bon solvant pur.

— Lorsque la fraction volumique de la solution augmente ou que la densité de greffage diminue, la conformation des chaînes attachées commence à subir l'effet de la présence des

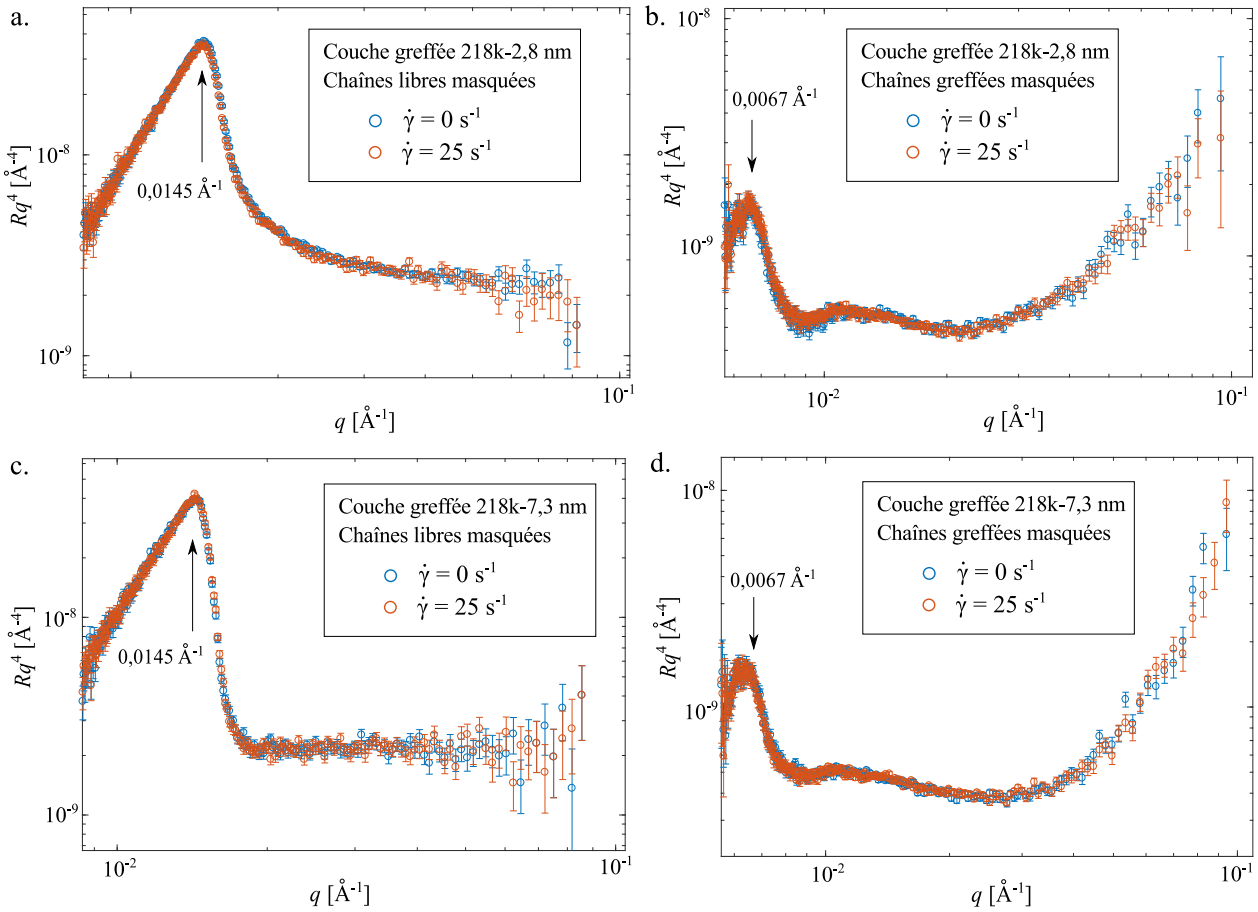


FIGURE 5.17 – Ensemble des spectres de réflectivité représentés en $Rq^4(q)$ pour une solution de PS-D de masse molaire 180 kg·mol^{-1} à 30 % en volume dans la DMF en contact avec des couches greffées. Les marqueurs bleus correspondent au cas non cisaillé, les marqueurs orange correspondent à un cisaillement continu à un taux de cisaillement de 25 s^{-1}.

chaînes libres. Celles-ci cependant, ne peuvent pénétrer les couches liées. La concentration dans ces couches est supérieure à la concentration de la solution.

— Enfin pour des fractions volumiques assez importantes ou pour de faibles densités de greffage, la fraction volumique s'égalise entre la couche liée et la solution. Les chaînes libres commencent à pénétrer complètement la couche. Dans ce régime, l'égalité des pressions osmotiques doit être vérifiée.

Par la suite les auteurs ont conduit une étude dans les deux contrastes [49] : celui décrit précédemment qui donne accès au profil des chaînes liées, et la configuration inverse composée de chaînes libres deutérées et de chaînes liées hydrogénées qui donne accès au profil des chaînes libres. Dans ce cadre ils se sont limités à l'étude d'une solution concentrée à $\phi = 6$ %. Cette étude détaillée fait apparaître les limites de la vision en loi d'échelle de de Gennes [48] et des approches en champs moyens comme la SCFT. En effet, même dans le régime dans lequel la fraction volumique est plus grande dans la couche liée que dans la solution et où il n'est pas attendu que les chaînes libres pénètrent cette couche, les profils montrent une présence non négligeable de chaînes libres près de l'interface. Ceci est particulièrement vrai pour les chaînes libres de plus grandes masses molaires (400 kg·mol^{-1}). Un exemple de profil est représenté sur la figure 1.13.b. Sa forme est très éloignée de ce qui est prédit par la SCFT. Depuis ces profils ont pu être retrouvés numériquement par une approche fondée sur la SCFT par Pepin *et al.* [197]. Il semble difficile d'extrapoler les résultats de Lee *et al.* afin de situer notre propre système dans le diagramme de conformation car les fractions volumiques sont trop éloignées. Cependant il est

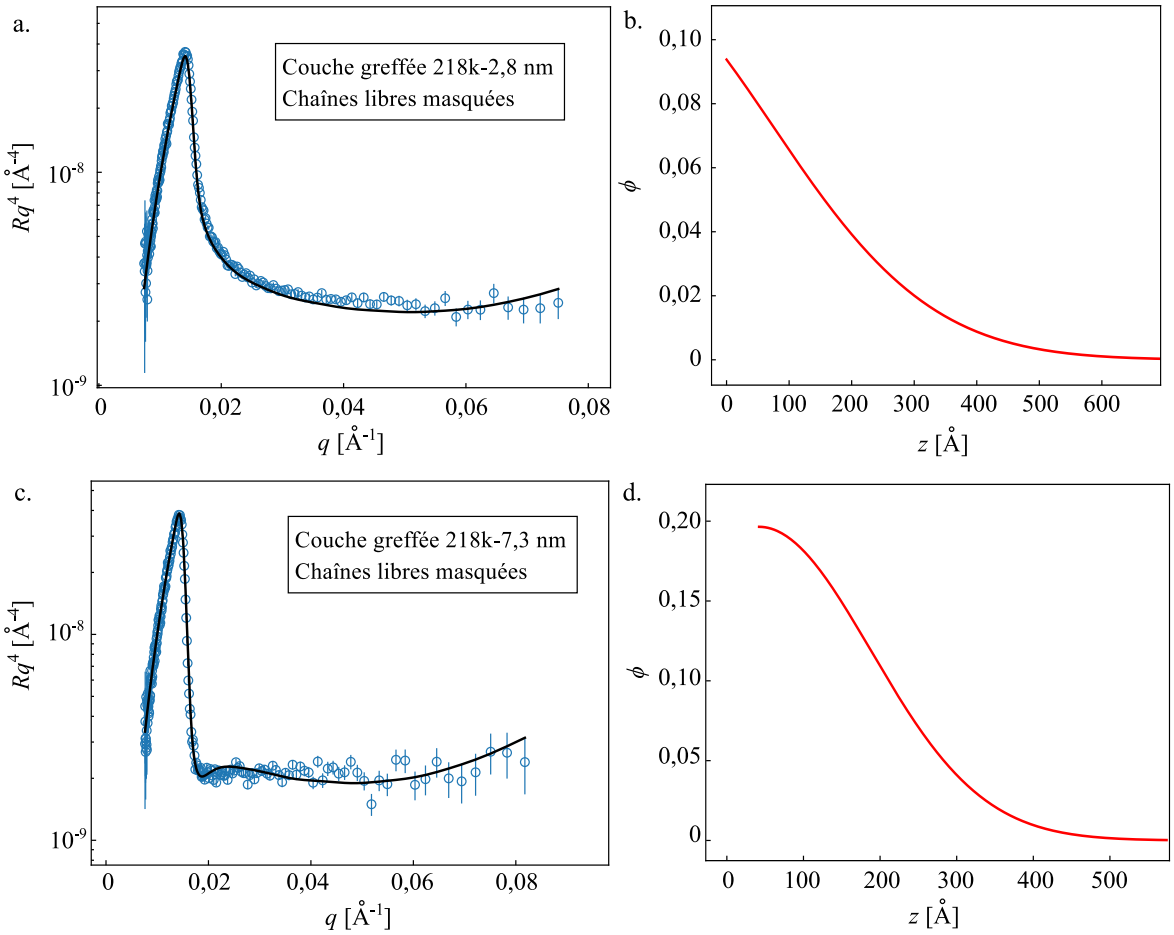


FIGURE 5.18 – (a, c) Spectres bruts pour $\dot{\gamma} = 0\ \mathrm{s}^{-1}$ pour les couches greffées (a) 218k-2,8 nm et (c) 218k-7,3 nm dans la configuration de chaînes libres masquées. Les ajustements sont représentés en noir. (b, d) Profils de densité des chaînes greffées correspondant aux ajustements.

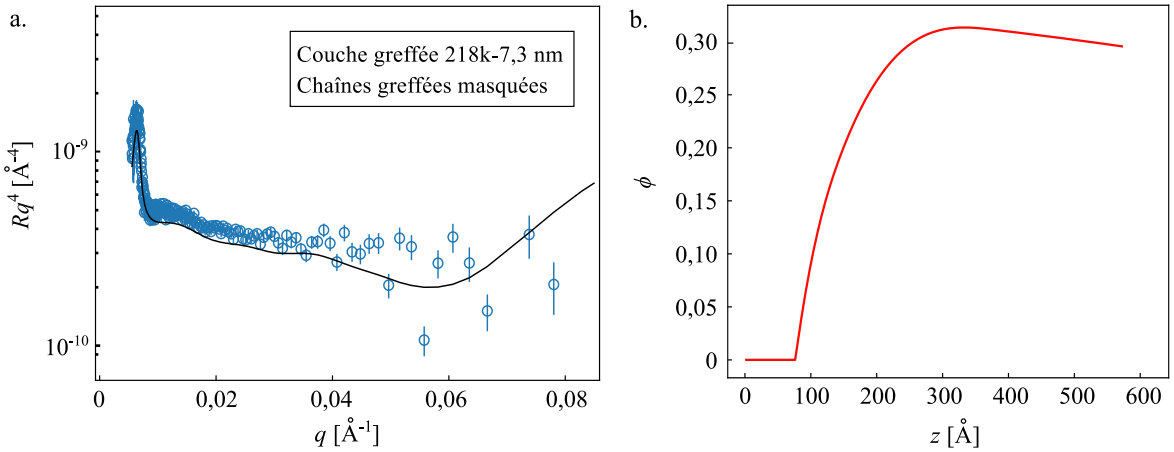


FIGURE 5.19 – (a) Spectre brut pour $\dot{\gamma} = 0\ \mathrm{s}^{-1}$ pour la couche greffée 218k-7,3 nm dans la configuration de chaînes greffées masquées. Le fond incohérent (6×10^{-5}) a été soustrait. L'ajustement est représenté en noir. (b) Profil de densité des chaînes libres correspondant à l'ajustement.

intéressant de noter que les expériences et les simulations [197] montrent une interpénétration entre chaînes libres et chaînes liées plus importante qu'attendue par une approche en loi d'échelle. Il est indispensable dans notre étude que l'interpénétration soit suffisante afin d'espérer voir un

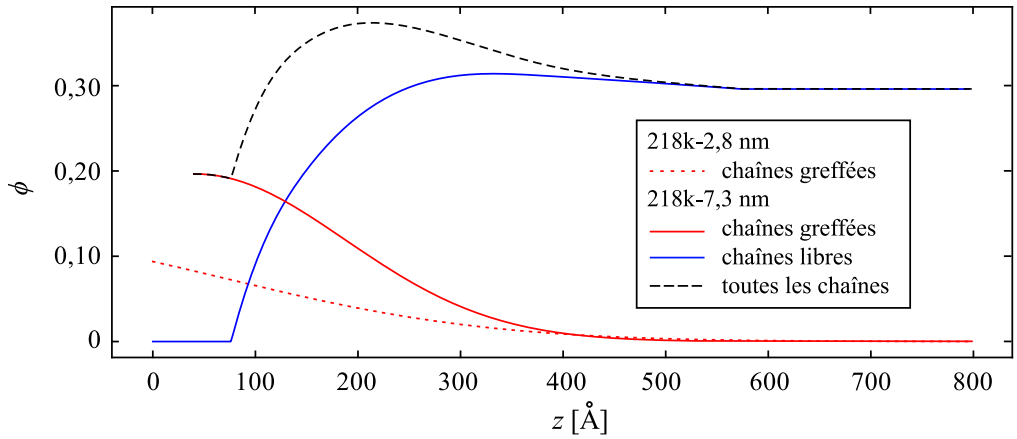


FIGURE 5.20 – Profils de densité des chaînes greffées (en rouge) pour les deux couches greffées, et des chaînes libres (en bleu) pour la couche 218k-7,7 nm. Pour cette couche, la somme des profils, correspondant à l'ensemble des chaînes, est représentée en tirets noirs.

effet du cisaillement. En revanche tout cela ne nous permet pas de mieux comprendre pourquoi la fraction volumique apparaît plus faible dans notre couche greffée que dans la solution.

5.3.6 Discussion des résultats

Profils d'équilibre. Comme attendu, l'extension, l'aire sous le profil et la concentration à la surface $\phi(z = 0)$ de la couche greffée 218k-2,8 nm sont plus faibles que pour la couche 218k-7,3 nm. Pour cette dernière, les chaînes libres ne pénètrent pas jusqu'à la surface, mais sont interpénétrées avec la couche greffée sur environ 20 nm. Cette distance est supérieure à la taille des blobs (de l'ordre de quelques nanomètres) et par conséquent suffisante pour permettre l'enchevêtrement des chaînes libres et greffées. De manière surprenante, la concentration en polymère près de la surface, visible sur le profil correspondant à la somme des chaînes libres et greffées, est nettement plus faible que dans le volume. La pression osmotique devrait tendre au contraire à comprimer la couche là où les chaînes libres ne peuvent pénétrer [48]. Il est nécessaire de préciser que c'est la même couche greffée qui a servi aux mesures successives des deux configurations [4]. Il est possible que le rinçage de la couche entre les deux mesures n'ait pas été suffisant. Si des chaînes libres deutérées se sont adsorbées sur la surface, elles occuperaient du volume près de la surface, mais seraient invisibles sur le profil.

Effet du cisaillement. Nous n'avons observé aucun effet du cisaillement pour des taux de cisaillement allant jusqu'à 25 s^{-1}. Comme la DMF est un solvant volatil, il est délicat de mesurer les propriétés rhéologiques de solutions concentrées dans un rhéomètre cône plan classique. Le taux de cisaillement critique d'entrée dans le régime rhéofluidifiant peut être grossièrement estimé en extrapolant des mesures réalisées par Korolkovas *et al.* [194] sur une solution à 30 % en volume de PS de masse molaire moyenne en nombre 575 kg·mol^{-1} ($Đ = 1{,}09$) dans le DEP. Le taux de cisaillement critique pour cette solution est 10 s^{-1}. En supposant que $\dot{\gamma}_c \propto \eta_s^{-1} P^{-3}$. Avec $\eta_{DMF} \approx 1$ mPa·s et $\eta_{DEP} \approx 13$ mPa·s. Il vient que pour la solution utilisée dans cette étude $\dot{\gamma} \approx 4 \times 10^3$ s^{-1}. Cette valeur est 160 fois plus grande que le plus haut taux de cisaillement atteint. Korolkovas *et al.* [194] ont observé un effet du cisaillement pour $\dot{\gamma} \sim 2\dot{\gamma}_c$. Un tel taux de cisaillement n'est pas accessible avec notre dispositif. Nous avons également conduit des expériences préliminaires sur une solution à 30 % de PS de masse molaire 850 kg·mol^{-1} pour laquelle $\dot{\gamma}_c$ devrait être de l'ordre de 40 s^{-1}. Ce taux de cisaillement est accessible, mais les expériences que nous avons réalisées ne sont pas apparues reproductibles au-dessus de 25 s^{-1}. Ceci peut être dû à un effet Weissenberg de remontée de la solution dans la cellule ou à la

4. D'abord la configuration chaînes greffées masquées puis la configuration chaînes libres masquées.

fracture du liquide dans le régime rhéofluidifiant.

5.4 Conclusion et perspectives

Nous avons mené des expériences de réflectivité de neutrons sous cisaillement sur des solutions de PS dans la DMF en contact avec des couches greffées de PS. Ce système a été choisi, car il permet de masquer sélectivement les chaînes libres et les chaînes greffées et ainsi de caractériser complètement la structure de la solution près de la paroi. Après avoir vérifié les qualités de bon solvant de la DMF pour le PS par des expériences de SANS, nous avons mis au point une cellule de cisaillement qui permet de réaliser les mesures de réflectivité *in situ* malgré la volatilité du solvant. À des taux de cisaillement faibles devant le taux de cisaillement critique, nous avons été capables de mesurer des profils de concentration dans les deux configurations. Dans cette gamme, il n'apparaît pas d'effet du cisaillement. Malheureusement il n'a pas été possible d'atteindre des taux de cisaillement pour lesquels un effet de desenchevêtrement entre les chaînes libres et les chaînes greffées est attendu.

L'utilisation d'un solvant volatil et d'une cellule de cisaillement non commerciale et le fait qu'il est nécessaire d'atteindre des taux de cisaillement de l'ordre du taux de cisaillement critique rendent ces expériences très délicates. Pour que ces taux de cisaillement soient atteignables en pratique, il est nécessaire d'étudier des solutions de beaucoup plus grandes viscosités que celle que nous avons utilisée ici. Afin d'éviter les effets parasites, peut être qu'une autre géométrie de cisaillement devrait être imaginée. Par exemple un dispositif plan-plan alternatif avec une acquisition synchronisée.

Conclusion générale

L'objectif général de ce travail de thèse était d'identifier les mécanismes moléculaires à l'origine du glissement d'un liquide de polymère sur une surface solide. Ce liquide peut aussi bien être un polymère pur fondu qu'une solution de polymère. Nous nous sommes concentrés ici sur des systèmes constitués de polymères modèles : le PDMS et le PS. Ceux-ci ont l'avantage de présenter une dynamique en volume dont la physique est bien comprise. Leur chimie est bien maîtrisée ce qui permet de disposer de systèmes modèles. Nous nous sommes attachés à étudier l'écoulement de ces liquides sur des surfaces dont la physico-chimie est bien maîtrisée.

La plus grande partie de ce travail a porté sur l'étude d'écoulements de cisaillement pur au cours desquels les longueurs de glissement et les taux de cisaillement réels peuvent être mesurés. La méthode de mesure repose sur l'utilisation d'un liquide fluorescent photolysable. Un motif est imprimé dans le liquide par photolyse et suivi durant l'écoulement. Ce dispositif a été développé au sein du groupe durant les années 90. Nous avons procédé à des modifications techniques afin de mettre à profit les progrès réalisés durant ces 20 dernières années sur les capteurs optiques et le traitement numérique de données. Le dispositif de mesure de la fluorescence par photomultiplicateur a été remplacé par un système d'imagerie composé d'un microscope et d'un capteur CCD. Ce changement donne accès à une nouvelle méthode d'analyse des données qui permet la reconstruction du champ de déplacement dans le liquide [183]. Celle-ci est particulièrement adaptée à la mesure de longueur de glissement de plusieurs centaines de micromètres. La méthode déjà existante, qui repose sur l'analyse de profils de fluorescence, reste accessible et est intéressante pour la mesure de longueur de glissement de quelques micromètres. Nous avons utilisé ce dispositif pour mesurer le glissement de fondus de PDMS sur diverses surfaces : une couche greffée de chaînes courtes de PDMS, une mono-couche autoassemblée de silane (OTS) et une couche greffée ou un film de PS. L'objectif commun était de limiter au maximum l'adsorption des chaînes du liquide et ainsi d'étudier le régime de grandes vitesses de glissement. Sur toutes les surfaces, nous avons cependant constaté une faible adsorption qui conduit à une transition de glissement à petit taux de cisaillement. En étudiant l'influence de la masse molaire des fondus sur le glissement idéal sur une couche greffée de PDMS, nous avons vérifié sur ce système que la longueur de glissement est proportionnelle à la viscosité. Nous avons montré que cette relation reste vraie lorsque le fondu approche du régime rhéofluidifiant.

En effectuant des mesures à différentes températures comprises entre 17 et 50 °C sur une couche greffée de PDMS et sur surface d'OTS, nous avons montré que les longueurs de glissement et leur dépendance en température dépendent de la nature chimique de la surface. Le mécanisme moléculaire du frottement proposé par de Gennes [83] repose sur l'idée que le ce processus est contrôlé par le frottement des monomères. Afin de vérifier ceci, nous nous sommes appuyés sur des expériences de frottement entre un élastomère réticulé de PDMS et une couche greffée de PDMS réalisées précédemment [146, 147] et nous avons conduit ces mêmes expériences en fonction de la température. Il est apparu que, sur les deux surfaces, la contrainte de frottement de l'élastomère réticulé est identique à celle du liquide [184]. Ceci constitue une indication forte que le frottement est contrôlé à l'échelle locale des monomères. La mesure indépendante du

frottement sur des matériaux élastomères réticulés permet par ailleurs d'expliquer la dépendance en température de la longueur de glissement que nous observons. En cohérence avec les résultats de la littérature [145], nous avons observé que sur les deux surfaces, le frottement est un processus thermiquement activé dont l'énergie d'activation est dépendante des natures chimiques du liquide et de la surface. La longueur de glissement est fixée par le rapport de la viscosité et du coefficient de frottement. Par conséquent sa dépendance en température est déterminée par la différence des énergies d'activation de ces deux processus. Ceci permet de mieux comprendre pourquoi, suivant les systèmes, celle-ci peut être croissante, décroissante ou indépendante de la température.

En partant de ce travail sur les fondus, nous avons étudié le comportement de solutions concentrées de PDMS sur des surfaces d'OTS. Il est apparu que le comportement de ces liquides est sensiblement différent de celui des fondus. À température fixée, la longueur de glissement n'est pas proportionnelle à la viscosité. Ceci implique que le coefficient de frottement dépend de la fraction volumique. Nous avons mesuré ce coefficient de frottement pour des fractions volumiques allant de 0,20 à 1. Dans le système que nous avons étudié, les natures chimiques du solvant et du soluté sont identiques. Par conséquent, le frottement ne peut plus être un mécanisme prenant place à l'échelle des monomères. Ces résultats semblent compatibles aussi bien avec un modèle de couche de déplétion qu'un modèle de frottement des blobs. Ce sujet offre de nombreuses perspectives de travail. Il serait très intéressant de prolonger cette étude pour des solutions semi-diluées de polymère dans un régime où les propriétés dynamiques sont mieux comprises. Par ailleurs l'analyse de la dépendance en température de cet effet et de l'influence de la nature chimique de la surface pourrait donner des pistes pour modéliser plus finement les mécanismes de frottement. À plus long terme, la question du comportement de polymères chargés, solubles dans l'eau, se pose. En effet ces derniers sont utilisés à l'échelle industrielle, par exemple dans les techniques de récupération assistée du pétrole. Des méthodes expérimentales proches de celles développées ici pourraient être mises en œuvre pour mesurer le glissement dans ces systèmes moins visqueux que ceux étudiés dans ce travail.

Une autre partie de ce projet a porté sur la transition de glissement dans les fondus de PDMS et les solutions de PS causée par l'adsorption des chaînes sur la paroi solide. La transition de glissement en elle-même a déjà fait l'objet d'études [89, 95, 108]. Nous avons étudié l'évolution du seuil de cette transition avec la durée de mise en contact entre le liquide et la surface. La contrainte nécessaire pour désenchevêtrer les chaînes libres des chaînes de surface augmente avec le temps de contact. Nous avons lié cette évolution avec la cinétique d'adsorption que nous avons suivi indépendamment à l'aide de mesures ellipsométriques. L'influence de la présence de ces chaînes adsorbées sur le glissement est importante et ce même si la quantité de chaînes adsorbées reste faible. Sur les solutions de polymère, la transition de glissement semble analogue à celle étudiée en détail pour les fondus. A. Chennevière avait proposé une adaptation du modèle de Brochard des fondus au cas des solutions semi-diluées [38]. La suite logique de notre travail est donc une étude plus poussée et systématique de la transition de glissement des solutions de polymère. L'utilisation de couches greffées bien contrôlées pourrait permettre d'identifier précisément les mécanismes du frottement interfacial.

La question des mécanismes moléculaires à l'origine du frottement des liquides de polymère peut être approchée de deux manières : par une analyse des dépendances des longueurs de glissement avec des paramètres pertinents (les natures chimiques du liquide et de la surface, la température ou la masse molaire du polymère par exemple), comme cela a été fait dans la première partie de ce travail, ou par la mesure directe de la conformation des chaînes de polymère près de l'interface lors du glissement. La seconde partie ce travail avait pour objectif d'étudier le glissement selon cette seconde approche à l'aide d'expériences de réflectivité de neutrons. Cette technique permet de sonder l'organisation de la matière près d'une interface et par conséquent d'étudier la conformation de chaînes greffées lors du cisaillement par une solution. En jouant sur le contraste entre les chaînes greffées, le solvant et les chaînes libres en utilisant des matériaux hydrogénés et deutérés, il est possible de mesurer indépendamment la répartition de ces trois

composants. Les résultats que nous avons obtenus sur ce sujet sont préliminaires. À faible taux de cisaillement, nous avons mesuré indépendamment les profils de concentration des chaînes libres et des chaînes greffées. Nous n'avons observé aucun effet du cisaillement. Cependant, nous ne sommes pas parvenus à atteindre des taux de cisaillement correspondant au régime rhéofluidifiant aux alentours duquel un effet de désenchevêtrement est attendu [194]. Ce travail demande à être poursuivi.

Enfin, un chapitre en annexe présente des résultats obtenus pendant le stage de master 2 qui a précédé cette thèse. Celui-ci porte sur l'effet de la présence de chaînes greffées dans un film nanométrique de PS sur sa température de transition vitreuse (T_g). Nous avons montré que la diminution de T_g qui est habituellement observée lorsque l'épaisseur de ces films devient inférieure à quelques dizaines de nanomètres [198] n'est pas affectée par la présence de chaînes greffées dans la gamme de paramètres moléculaires que nous avons étudiée [199].

Annexe A

Effet des interfaces sur la transition vitreuse dans les films fins de polymère

A.1 Introduction

Les propriétés mécaniques des films nanométriques de polymère jouent un rôle important dans le comportement de nombreux matériaux de haute performance tels que les nanocomposites, les matériaux multi-couches ou les lubrifiants. Ces matériaux sont couramment utilisés dans des conditions proches de leur température de transition vitreuse (T_g) car cette dernière modifie leurs propriétés mécaniques. Le module élastique ou la viscosité peuvent être ajustés de cette façon sur plusieurs ordres de grandeur [200]. C'est pourquoi la question de la dynamique des polymères dans des géométries confinées comme des films d'épaisseur nanométrique a donné lieu à un effort important de la part de la communauté scientifique au cours des 25 dernières années. Les recherches ont montré que la T_g d'un film de PS de 10 nm d'épaisseur pouvait être diminuée ou augmentée de plusieurs dizaines de kelvins par rapport à la valeur en volume [201]. Cet effet pourrait correspondre à des accélérations ou à des ralentissements importants de la dynamique, c'est-à-dire à des modifications substantielles des propriétés mécaniques. Toutefois l'existence de ces modifications fait encore l'objet de vifs débats [202,203] et l'origine de cet effet n'est que partiellement comprise [201]. De plus l'influence des interactions entre un film et le substrat sur lequel il est déposé reste une question ouverte.

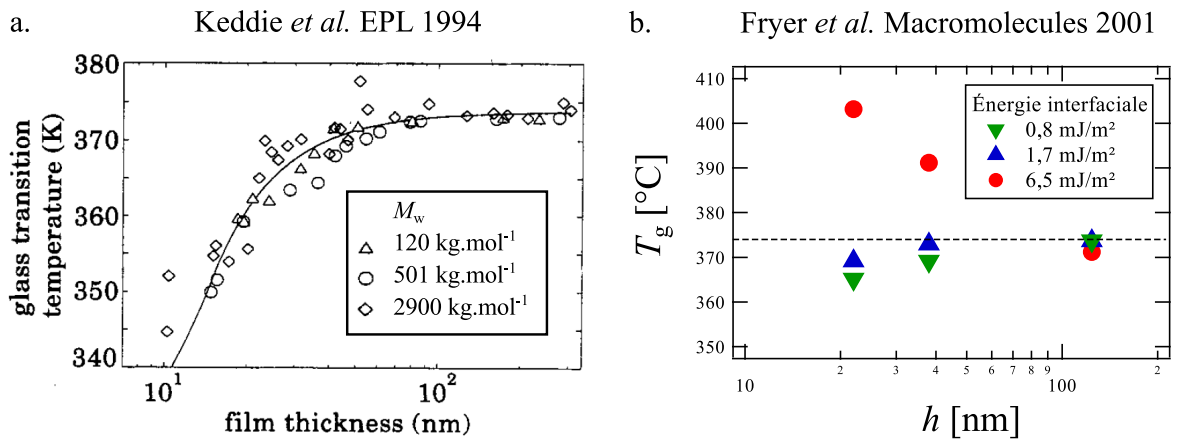


FIGURE A.1 – Résultats de la littérature sur la température de transition vitreuse moyenne de films de PS en fonction de leur épaisseur. (a) Données de Keddie *et al.* [198] pour des films constitués de PS de masse moléculaire variable. (b) Données de Fryer *et al.* [204] montrant l'effet de l'interaction avec le substrat sur T_g.

L'effet du confinement sur la T_g d'un film fin de PS a été découvert par Keddie *et al.* en 1994 [198]. Les auteurs ont mesuré, par une méthode ellipsométrique décrite en détail dans la partie A.2.1, T_g pour des films d'épaisseurs variables déposés sur la couche d'oxyde d'une pastille de Si. Leurs résultats sont reproduits sur la Figure A.1.a. Il apparaît une réduction de T_g atteignant 25 K par rapport à la valeur du matériau en volume pour des films de PS de masses moléculaires 120, 500 et 2900 kg·mol^{-1}. Cette réduction, observée pour des films d'épaisseurs inférieures à 40 nm, semble être indépendante de la masse molaire du polymère. Il est donc exclu d'attribuer cet effet au confinement des chaînes. À la suite de ce travail, de très nombreuses équipes ont reproduit ces résultats en utilisant différentes techniques expérimentales (ellipsométrie [205], diffusion Brillouin [206], analyse de fluorescence [207], spectroscopie diélectrique [208], fluorescence résolue en temps [209], etc) et les ont étendus à d'autres matériaux (*poly(methyl methacrylate)* [210], *poly(bisphenol A carbonate)* [211], *poly(2-vinylpyridine)* [212], etc). L'étude d'autres géométries que le cas d'un film supporté sur un substrat a apporté de premiers indices sur le rôle des interfaces. Il est apparu que la réduction de T_g est faible dans le cas de films recouverts d'une pellicule d'oxyde de Si [205], mais très importante pour des films auto supportés qui présentent deux interfaces libres avec l'air. Cette réduction atteint 60 K pour des films de 30 nm d'épaisseur. Cependant, contrairement aux films supportés, l'effet dépend de la masse moléculaire [205] ce qui conduit à penser que son origine pourrait être différente de celui observé par Keddie *et al.*. La question des artefacts provenant de la préparation des échantillons est arrivée tôt dans le débat [213]. Un recuit des films suffisant est nécessaire pour relaxer les contraintes dues à la fabrication, la présence résiduelle de solvant peut jouer un rôle, les films peuvent s'oxyder lors du chauffage. Il a été vérifié par Bäumchen *et al.* [213] que les résultats de la littérature sont bien reproduits pour un film de PS transféré d'une configuration auto supportée vers une situation supportée sur un substrat. Des mesures réalisées sous atmosphère contrôlée n'ont montré aucun effet particulier de l'atmosphère [214].

Le fait que la réduction de T_g dépend du nombre d'interfaces libres laisse penser que la mobilité des chaînes de polymère près des interfaces est un facteur important dans la compréhension de ce phénomène. Des expériences [202,215–219] ont montré que la transition vitreuse d'un film nanométrique ne correspond pas à une transition brusque se produisant de manière homogène dans l'épaisseur du film. L'idée avait été émise déjà par Keddie qu'en dessous de T_g(vol.), il existerait une couche d'épaisseur nanométrique, à la surface libre des films, au comportement "liquide" dont le profil de viscosité dépendrait de la température. Cette idée d'un film non homogène serait compatible avec l'apparente réduction de la T_g moyenne lorsque l'épaisseur est diminuée [220]. En effet la plupart des méthodes expérimentales utilisées pour la mesure de T_g, y compris l'ellipsométrie, donnent accès à une valeur de T_g moyennée sur l'épaisseur du film. Une mise en évidence particulièrement convaincante de l'existence d'une couche "liquide" a été apportée en 2014 par Chai *et al.* [219]. Ces auteurs ont mesuré quantitativement la mobilité de surface de films fins de PS à différentes températures en étudiant la dynamique de retour à l'équilibre d'une marche de hauteur nanométrique à la surface. Ils ont montré que sous T_g(vol.), la dynamique est bien décrite par un modèle dans lequel le film est vitreux, mais une couche "liquide" reste présente à la surface.

Ellison et Torkelson [215] ont étudié la fluorescence de films multicouches composé d'une couche de PS fluorescent de 10 à 15 nm d'épaisseur et d'une ou deux couches de PS classique. En faisant varier la position de la couche marquée dans le film, ils ont été capables de mesurer et d'analyser la distribution de T_g dans l'épaisseur du film. Ils ont rapporté pour des films plus épais que 50 nm une diminution locale de 30 K près de l'interface libre tandis que les T_g au milieu du film ou près du substrat n'étaient pas modifiées. Pour des films plus fins, la réduction proche de l'interface libre est moins importante. En particulier pour un film de 24 nm d'épaisseur, la distribution est homogène, signe que la proximité du substrat a une influence sur la dynamique près de la surface. D'autres études ont démontré un effet de l'interaction entre le film et le substrat sur la transition vitreuse. Fryer *et al.* [204] ont mesuré T_g pour des films de PS

déposés sur des couches auto assemblées d'octadecyltrichlorosilane (OTS) dont l'interaction avec le PS pouvait être modulée par une exposition aux rayons X. Ces résultats sont visibles sur la Figure A.1.b. L'énergie interfaciale a un effet important sur la dépendance de T_g avec l'épaisseur et une augmentation par rapport à T_g(vol.) est visible dans le cas d'une forte interaction. Plus récemment Roth *et al.* [221] ont montré que T_g de films de 14 nm d'épaisseur déposés sur des polymères incompatibles (PMMA et P2VP) était très proche de T_g(vol.) contrairement à ce qui est observé pour un film de même épaisseur déposé sur une pastille de Si.

Quelques modèles ont été développés afin d'expliquer ces décalages en T_g observés dans les films nanométriques. Long and Lequeux [222] ont proposé en 2001 que la transition vitreuse soit contrôlée par la percolation de domaines de dynamique lente. Ce modèle explique aussi bien la diminution de T_g par l'épaisseur finie des films par rapport à la taille des domaines que l'augmentation de T_g due à une forte interaction avec le substrat. Plus récemment, un modèle de Salez *et al.* [223] a montré que la réduction de la coopération nécessaire pour le mouvement des monomères à l'interface libre est suffisante pour expliquer les diminutions de T_g observées.

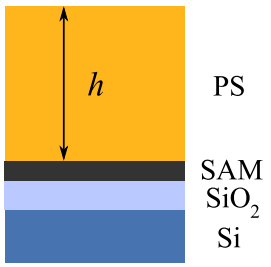
Il apparaît au travers de ces nombreuses études que les déviations T_g observées dans les films nanométriques de polymère sont liées à des phénomènes interfaciaux intervenant à la fois aux interfaces libres avec l'air sous la forme d'une augmentation de la mobilité, qu'aux interfaces solides avec un substrat pouvant conduire à un ralentissement de la dynamique. Le fait que ces effets apparaissent simultanément et que la plupart des mesures T_g correspondent à des moyennes sur l'épaisseur des films explique la grande variété des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet sur la transition vitreuse de la présence de chaînes greffées dans les films nanométriques. À l'échelle des chaînes, la dynamique d'une chaîne attachée en un point est considérablement réduite par rapport à celle d'une chaîne libre. En fonction des échelles mises en jeu dans la transition vitreuse de ces films, cette réduction de mobilité pourrait avoir un effet mesurable sur T_g. Ce travail consiste d'une part en une étude de la littérature sur le sujet et une tentative de rationalisation des résultats et d'autre part en une étude expérimentale de la transition vitreuse de couches greffées nues et sur de films constitués en partie de chaînes greffées. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans la revue European Journal of Physics E [199].

A.2 Mesure de la transition vitreuse d'un film de polymère

A.2.1 Principe de la méthode de mesure ellipsométrique

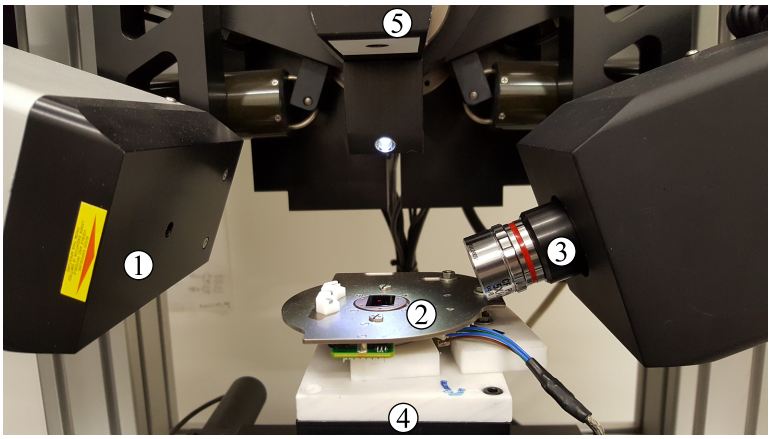
a.



b.

Couche	n	k	épaisseur typique [nm]
PS	1,587	0	10-150
PS-NH_2	1,587	0	3-10
SAM	1,431	0	0,5
SiO_2	1,465	0	1,7
Si	3,873	0,018	

FIGURE A.2 – (a) Modèle utilisé pour l'inversion des données ellipsométriques. Celui-ci consiste en une couche de PS dont l'épaisseur h est le paramètre libre dans l'inversion, une couche auto assemblée de silane (SAM) et une couche d'oxyde de Si dont les épaisseurs ont été mesurées au fur et à mesure de la fabrication de l'échantillon. L'ensemble repose sur un substrat de Si. (b) Tableau donnant les indices de réfraction $n + ik$ des différents matériaux utilisés lors de l'inversion. Les épaisseurs typiques sont également précisées.



1. Ensemble laser, polariseur et lame quart d'onde.
2. Platine chauffante et échantillon.
3. Objectif de microscope suivi d'un analyseur et d'une caméra
4. Platine motorisée 5 axes.
5. Laser et détecteur pour le réglage du parallélisme.

FIGURE A.3 – Photographie du montage expérimental permettant la mesure de T_g. L'échantillon est disposé sur une platine chauffante. Les mesures ellipsométriques sont effectuées *in situ* à l'aide d'un ellipsomètre commercial Accurion EP3.

Comme détaillé au paragraphe 3.3.1, l'ellipsométrie permet de caractériser le changement de polarisation d'une onde lumineuse à la réflexion sur un échantillon. Ce changement, qui s'exprime à l'aide des angles ellipsométriques Δ et Ψ, dépend des épaisseurs et des indices de réfraction des différentes couches qui constituent l'échantillon. Dans le cas présent, les films de PS sont modélisés de la façon suivante, illustrée sur la Figure A.2.a : le substrat de Si considéré comme un milieu semi-infini, la couche d'oxyde de Si d'épaisseur typique 2 nm, éventuellement une couche nanométrique de précurseur de greffage et enfin le film de PS. Les valeurs d'épaisseurs des films de PS sont mesurées à température ambiante par inversion des angles ellipsométriques en utilisant les paramètres donnés dans le tableau A.2.b. Ces données proviennent des références [164] pour le PS, [165] pour le SiO_2, [166] pour le Si et de Sigma Aldrich à 589 nm pour la SAM. L'échantillon est placé sur une platine de cuivre en contact avec une résistance chauffante et un thermocouple (voir Figure A.3). Un contrôleur de température (LakeShore) permet un asservissement en température et l'application d'une rampe de température, ici de 310 K à 425 K au rythme de +3 K·min^{-1}, pendant que les mesures ellipsométriques sont réalisées in situ. La densité et les indices de réfraction des différents matériaux dépendent de la température ce qui conduit à une évolution de $\Delta(T)$ et $\Psi(T)$. Le principe de la mesure de T_g repose sur le fait que les coefficients de dilatation du PS amorphe et fondu sont différents. Si l'on fait l'hypothèse que la transition vitreuse correspond à un changement brusque de l'ensemble du film, hypothèse qui sera discutée par la suite, les courbes de $\Delta(T)$ et $\Psi(T)$ doivent présenter une rupture de pente à la température T_g. Les Figures A.4.a et b représentent les données ellipsométriques brutes pour des films de PS de 120 nm et 46 nm d'épaisseur. En cohérence avec ce qui est fait dans la littérature [198, 213, 214, 224, 225], nous mesurons T_g sur la courbe $\Psi(T)$, moins sensible au bruit que $\Delta(T)$, en ajustant des droites sur les portions linéaires. Leur intersection donne ici $T_g(120\text{ nm}) = 373$ K ce qui correspond à la valeur de la littérature pour T_g(vol.) [33]. Il a été constaté expérimentalement que le contraste du changement de pente, c'est-à-dire la différence relative de pente en dessous et au-dessus de T_g, diminue avec avec l'épaisseur des films [198, 226]. Ceci est bien visible sur la Figure A.4.c. C'est pourquoi il est difficile de mesurer T_g pour des films plus fins que 10 nm à cause du bruit dans les mesures ellipsométriques.

A.2.2 Résultats sur des films nanométriques de PS

Les Figures A.4.a, b et c montrent que les changements de pente correspondants à la transition vitreuse sont décalés vers les basses températures lorsque l'épaisseur du film est réduite. La Figure A.5 représente T_g mesuré par ellipsométrie (en rouge) en fonction de l'épaisseur du film de PS. L'accord avec les données de la littérature (en gris) est bon, ce qui valide le protocole

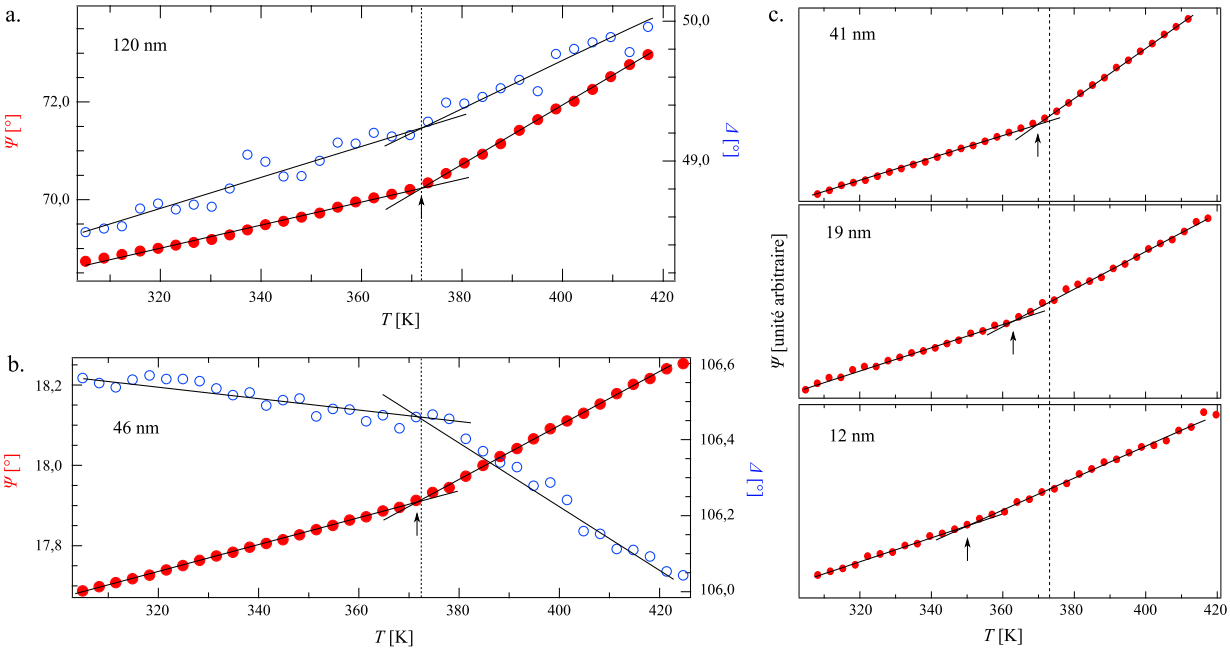


FIGURE A.4 – Évolution des angles ellipsométriques Ψ en rouge et Δ en bleu en fonction de la température lors de l'application d'une rampe à +3 K·min^{-1} pour des films de PS d'épaisseurs 120 nm (a), 46 nm (b), 41 nm, 19 nm et 12 nm (c) déposés sur des pastilles de Si. La ligne verticale en pointillé situe T_g(vol.). Les flèches verticales notent les valeurs de T_g films déterminées par l'intersection de droites (en traits pleins) ajustées sur les portions linéaires de données.

expérimental.

A.3 Effet du greffage sur la transition vitreuse de films de PS

A.3.1 Description du système

Les couches greffées utilisées dans ce travail ont été fabriquées selon la méthode de "grafting-to", dans laquelle des chaînes fonctionnalisées (PS-NH_2), d'indice de polymérisation N, de masse molaire M_N ,préalablement polymérisées sont accrochées à la surface. Cette méthode est décrite en détail au paragraphe 3.4.4.1, En pratique, dans la méthode de greffage "grafting-to", la densité de greffage est limitée à $\Sigma_{\mathrm{Et}} = N^{-1/2}$ [227, 228]. La mesure de l'épaisseur à sec des couches greffées z^* conduit à la détermination de Σ :

$$\Sigma = \frac{z^*}{Na} \tag{A.1}$$

Les systèmes étudiés ici sont schématisés sur la Figure A.6. Il s'agit de films de PS de masse $M_{P,\mathrm{n}} = 422$ kg·mol^{-1} ($Đ = 1{,}05$) déposés sur la couche d'oxyde de pastilles de Si (voir Figure A.6.a), de couches greffées nues (voir Figure A.6.b) et de couches greffées sur lesquelles ont été déposés des films de PS (voir Figure A.6.c). Dans ce dernier cas, un recuit sous vide de 24 h à 140 $^o.c$ a permis d'atteindre un équilibre d'interpénétration entre chaînes libres et greffées [175]. Le tableau A.1 donne les paramètres moléculaires des quatre couches greffées réalisés pour cette étude.

A.3.2 Étude des données de la littérature

L'effet de la présence de chaînes greffées sur la transition vitreuse de films de PS a fait l'objet d'un certain nombre d'études par différentes équipes. Nous présentons ici un bilan de ces travaux. Sauf précision contraire, ces mesures ont été réalisées par ellipsométrie.

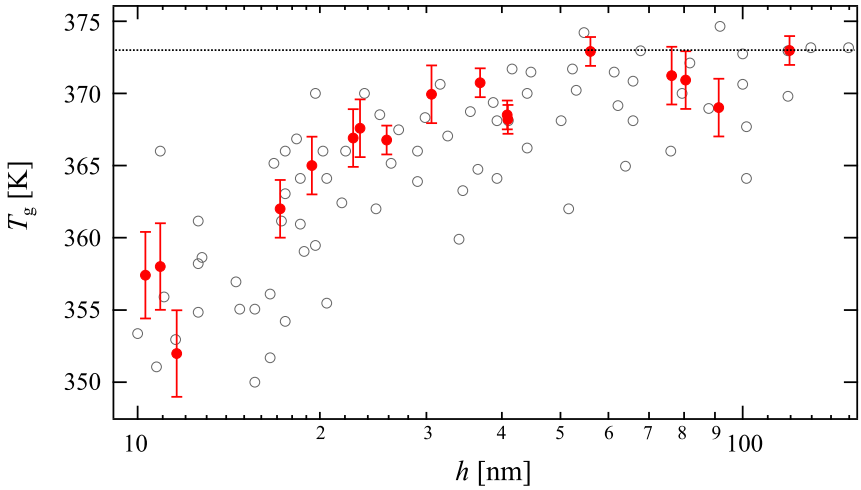


FIGURE A.5 – Température de transition vitreuse de films de PS déposés sur des pastilles de silicium en fonction de leur épaisseur. Les marqueurs rouges correspondent aux données obtenues par ellipsométrie lors de cette étude [199]. Les marqueurs gris sont des mesures de la littérature compilés par Forrest *et al.* [226]. La ligne horizontale en pointillés représente T_g(vol.).

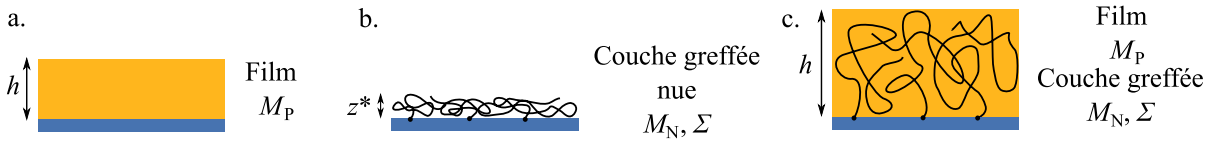


FIGURE A.6 – Schéma représentant les systèmes étudiés dans ce travail. (a) Film de masse moléculaire M_P et d'épaisseur h déposé sur la couche d'oxyde d'une pastille de Si. (b) Couche greffée sèche d'épaisseur z^* constituée de chaînes de masse moléculaire M_N accrochées à un substrat de Si avec une densité Σ. (c) Film déposé sur une couche greffée et interpénétrée avec celle-ci. L'épaisseur totale est appelée h.

— L'effet de la présence de chaînes greffées sur la transition vitreuse des films de PS a d'abord été étudié par Keddie *et al.* [229] en 1995. Ces derniers ont mesuré T_g pour des couches greffées nues de masse $M_w^N = 225$ kg·mol^{-1} avec une densité $\Sigma/\Sigma_{Et} = 0,17 - 0,32$ sur la couche d'oxyde native de substrats de Si. Compte tenu de la dispersion de leurs données (voir Figure A.7.a), il est difficile de conclure à une éventuelle influence du greffage sur T_g.

— En 2001, Tsui *et al.* [232] ont mesuré la T_g de films de PS ($M_w^P = 96$ kg·mol^{-1}) d'épaisseur 33 nm déposés sur des couches greffées constituées de copolymères de styrène et de méthyl méthacrylate ($M_w^N = 10$ kg·mol^{-1}, $\Sigma/\Sigma_{Et} = 0,46$). Dans le cas de chaînes greffées constituées uniquement de monomères de styrène, ils ont mesuré $T_g = 95 \pm 5$ ^{o}C, ce qui est équivalent à ce qui est mesuré pour un film de PS de même épaisseur totale déposé sur une couche d'oxyde.

— Tate *et al.* [231] ont étudié des films de PS sur des couches greffées avec une grande densité ($\Sigma/\Sigma_{Et} = 0,91$, $M_w^N = M_w^P = 100$ kg·mol^{-1}). Ils ont rapporté une augmentation très importante de T_g pour des épaisseurs inférieures à 100 nm comme apparent sur la Figure A.8.a. Cette augmentation, qui atteint 25 K pour des films de 40 nm n'a pas été confirmé par la suite dans la littérature.

— En 2010, Lee *et al.* [224] se sont intéressés à des films de PS ($M_w^P = 102$ kg·mol^{-1}) déposés sur des couches greffées (3,7-38 kg·mol^{-1}) de densités variables ($\Sigma/\Sigma_{Et} = 0,94 - 1,31$). La Figure A.8.b reproduit leur données de T_g en fonction de l'épaisseur du film déposé sur la couche greffée $h_{filmseul}$, à partir desquelles ils concluent à un effet significatif du greffage. Cependant, nous avons retracé sur la Figure A.8.c ces mêmes données en fonction

Nom	$M_{N,\mathrm{n}}$ (kg·mol^{-1})	$Đ$	$t_{\text{réaction}}$ (h)	z^* (nm)	Σ	Σ /Σ_{Et}
218k-8,8 nm	218	1,28	22	8,8	0,0076	0,29
215k-4,5 nm	218	1,28	2,2	4,5	0,0039	0,18
15k-7,0 nm	15,5	1,12	27,5	7	0,085	0,86
5k-3,4 nm	5	1,17	24	3,4	0,13	0,73

TABLE A.1 – Paramètres moléculaires des couches greffées fabriquées pour cette étude. $M_{N,\mathrm{n}}$ est la masse molaire moyenne en nombre des chaînes greffées et $Đ$ est leur indice de polymolécularité. $t_{\text{réaction}}$ est la durée de la réaction de greffage (voir paragraphe 3.4.4.1). z^* est l'épaisseur des couches greffées sèches mesurées par ellipsométrie. Σ est la densité de greffage adimensionnée et Σ_{Et} est la densité limite du régime de brosse.

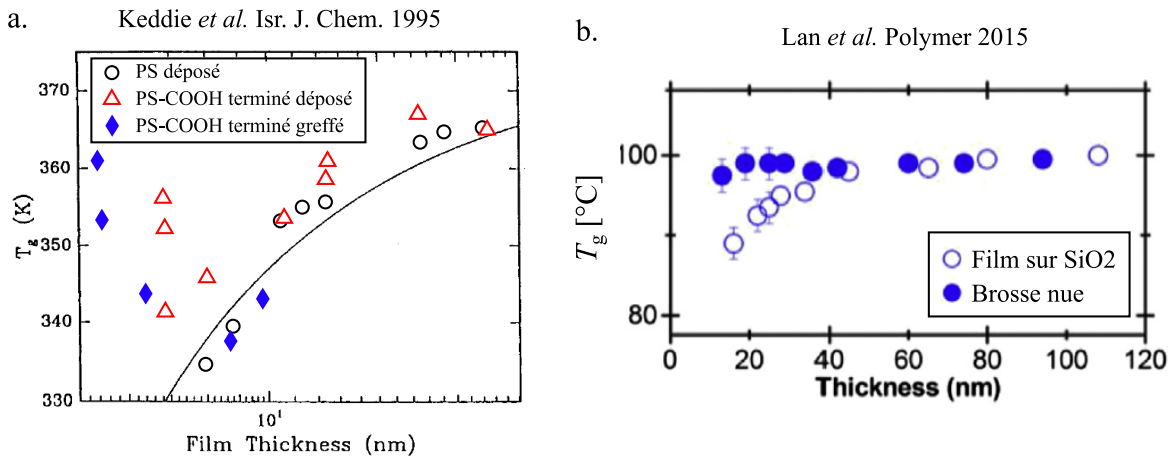


FIGURE A.7 – Résultats de la littérature sur la T_{g} moyenne de couches de PS greffées nues en fonction de leur épaisseur. (a) Données de Keddie *et al.* [229] comparant des couches greffées à des couches déposées. (b) Données de Lan *et al.* [230] comparant des brosses nues denses et des films déposés.

de l'épaisseur totale de la couche de PS $h_{\mathrm{total}} = h_{\mathrm{filmseul}} + z^*$. Dans ce cas, aucun effet des paramètres moléculaires n'est plus visible. Toutefois, les valeurs de T_{g} sont quelques dizaines de Kelvins plus faibles que les données de littérature concernant des films de PS déposés directement sur une couche d'oxyde.

— En 2011, Clough *et al.* [225] ont mesuré la T_{g} de films de PS ($M_{\mathrm{n}}^{\mathrm{P}} = 41$k) déposés sur des couches greffées ($M_{\mathrm{n}}^{\mathrm{N}} = 5$, 10 and 96 kg·mol^{-1}, $\Sigma/\Sigma_{\mathrm{Et}} = 0,69 - 0,86$) ou sur une couche d'oxyde. De la même façon que Lee *et al.*, un effet est clairement visible sur la courbe $T_{\mathrm{g}}(h_{\mathrm{filmseul}})$ reproduite sur la Figure A.8.d, mais aucun effet n'est plus visible sur la courbe $T_{\mathrm{g}}(h_{\mathrm{total}})$ de la Figure A.8.e.

— En 2013, Dinelli *et al.* [233] ont étudié la pénétration d'une pointe d'AFM à la surface d'un film de PS en fonction de la température. À partir de ces mesures, ils ont déterminé T_{g} pour des films de 30 nm d'épaisseur déposés sur différents substrats (Si-H, SiO_x) ou sur des couches greffées de densité et de longueur de chaîne variables. Ils ont rapporté la même valeur de T_{g} pour un film de chaînes courtes ($M_{\mathrm{w}}^{\mathrm{P}} = 13$ kg·mol^{-1}) deposé sur une couche d'oxyde, sur un substrat de Si-H ou sur de couches greffées ($M_{\mathrm{w}}^{\mathrm{N}} = 135$ kg·mol^{-1}, $\Sigma/\Sigma_{\mathrm{Et}} = 0,12$). En revanche, pour des films constitués de chaînes plus longues ($M_{\mathrm{w}}^{\mathrm{P}} = 483$ kg·mol^{-1}), ils ont rapporté une influence de la présence de chaînes greffées sur T_{g}, de -5 K pour des chaînes greffées courtes ($M_{\mathrm{w}}^{\mathrm{N}} = 7,5$ kg·mol^{-1}, $\Sigma/\Sigma_{\mathrm{Et}} = 0,53$) à +20 K pour des chaînes plus longues ($M_{\mathrm{w}}^{\mathrm{N}} = 135$ kg·mol^{-1}, $\Sigma/\Sigma_{\mathrm{Et}} = 0,12$).

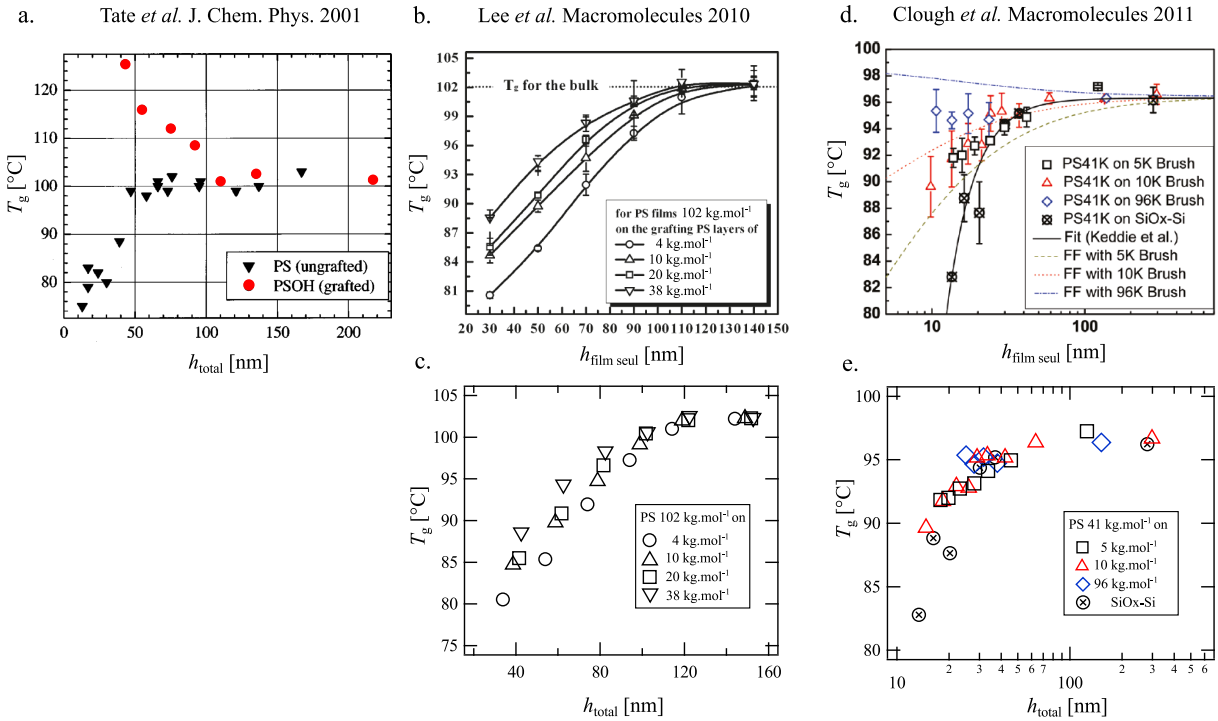


FIGURE A.8 – Résultats de la littérature sur la température de transition vitreuse moyenne de couches de PS greffées recouvertes d'un film de PS en fonction de l'épaisseur de l'ensemble h_{total} ou de l'épaisseur du film seulement $h_{\text{film seul}}$. (a) Données de Tate *et al.* [231] comparant des couches greffées recouvertes et des films déposés. (b), (c) Données de Lee *et al.* [224] comparant différentes couches greffées recouvertes. (d), (e) Données de Clough *et al.* [225] comparant des couches greffées recouvertes et des films déposés.

— Pour terminer, en 2015 Lan *et al.* [230] ont mesuré la T_g de brosses denses de PS fabriquées par une méthode de "grafting from". Ces brosses nues sont constituées de chaînes de longueurs variables $M_n^N = 23$ kg·mol^{-1} to $M_n^N = 170$ kg·mol^{-1} et de densité $\Sigma/\Sigma_{Et} > 1$. Ils ont mesuré T_g, à la fois par ellipsométrie et par la méthode de mesure développée par Ellison *et al.* [215], permettant de mesurer T_g dans certaines portions de l'épaisseur des films. Afin de comparer aux résultats de la littérature, nous considérons ici les seuls données de T_g moyennées sur l'épaisseur des films. Comme visible sur la Figure A.7.b, pour des brosses d'épaisseur supérieures à 11 nm, les auteurs n'ont pas observé d'effet de confinement sur la transition vitreuse contrairement au cas de films déposés sur une couche d'oxyde.

En résumé, certaines études [224,225,230–232] ont rapporté un effet de la présence de chaînes greffées sur la transition vitreuse de films fins de PS. Cet effet semble apparaître dans le cas de couches greffées denses ($\Sigma/\Sigma_{Et} \gtrsim 1$) proches du régime de chaînes greffées étirées dans lequel l'interpénétration entre les chaînes libres et les chaînes greffées est peu importante. La Figure A.9 représente le diagramme de phase des conformations de chaînes greffées en contact avec un fondu tel que décrit par de Gennes [48]. Les systèmes étudiés dans la littérature sont placés sur ce diagramme. Un code couleur décrit le signe de $\delta T_g = T_{g\ \text{greffé}}(h) - T_{g\ \text{deposé}}(h)$, c'est-à-dire l'effet de la présence de chaînes greffées comparé au cas d'un film de chaînes libres de même épaisseur totale.

A.3.3 Résultats

La Figure A.10 représente les données brutes $\Psi(T)$ pour trois films d'épaisseurs totales proches, comprises entre 26 nm et 30 nm. Les marqueurs rouges correspondent à un film déposé, constitués uniquement de chaînes libres tandis que les marqueurs bleus et verts correspondent

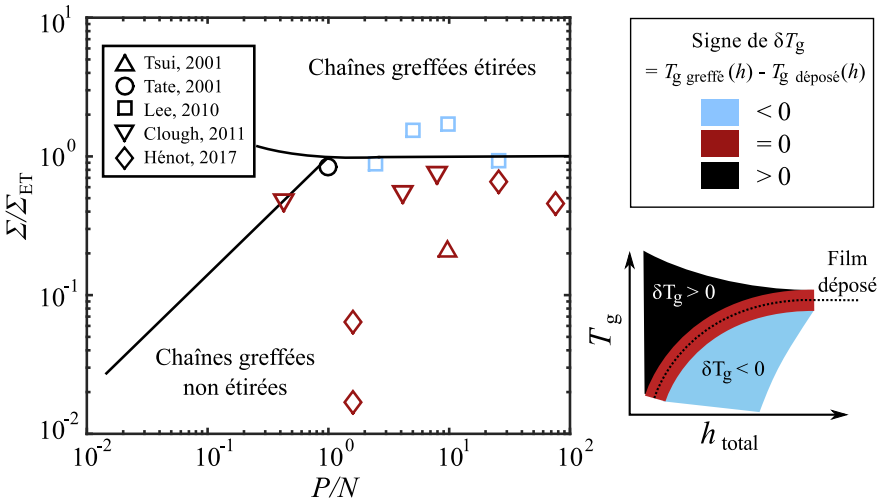


FIGURE A.9 – Diagramme de phase des conformations de chaînes greffées en contact avec un fondu. P et N sont les indices de polymérisation des chaînes libres et greffées respectivement. Σ est la densité de greffage adimensionnée et Σ_{Et} est définie par l'équation 1.48. Les systèmes étudiés dans la littérature [199, 224, 225, 231, 232] sont placés sur le schéma. La couleur des marqueurs dépend de l'effet rapporté sur T_{g} par rapport au cas d'un film de PS simplement déposé sur une pastille de Si : noir en cas d'augmentation, bleu en cas de diminution et rouge en cas d'absence d'effet.

à des films constitués à la fois de chaînes libres et respectivement de chaînes longues greffées peu densément et de chaînes courtes greffées densément. Il apparaît que la rupture de pente correspondant à T_{g} se situe pour ces trois films à la même température de 362 ± 3 K.

La Figure A.11 représente les valeurs de T_{g} mesurées pour les différentes configurations d'échantillons étudiés ici, en fonction de l'épaisseur totale des couches de PS. Les carrés rouges correspondent à des films constitués uniquement de chaînes libres (voir Figure A.6.a). Les marqueurs pleins représentent des couches constituées de chaînes libres et greffées (voir Figure A.6.c). Les marqueurs vides correspondent à des couches greffées sèches (voir Figure A.6.b). Pour ces dernières, il a été possible de manière surprenante d'observer un changement de pente mesurable sur les données brutes de ces films malgré leur grande finesse (5 - 9 nm). Nous n'avons pas d'interprétation claire de cette augmentation de contraste par rapport à des films déposés visibles sur la FigureA.12. La réduction de T_{g} par rapport au matériau en volume observée pour ces couches est cohérente avec ce qui avait été mesuré par Keddie *et al.* sur un système similaire [229]. Tous ces échantillons montrent une diminution de T_{g} lorsque l'épaisseur des films est diminuée. Pour les films de plus de 10 nm d'épaisseur, qu'il est possible de comparer directement avec les nos mesures sur les couches non greffées, il n'apparaît pas d'effet du greffage sur T_{g}. Pour les couches plus fines, en revanche, les valeurs trouvées ici sont environ 30 K supérieures aux mesures de Raegen *et al.* [214] concernant des films non greffés.

A.3.4 Rôle de l'interpénétration entre chaînes libres et greffées

Notre objectif était de sonder le rôle du couplage entre la dynamique lente des chaînes greffées et celle plus rapide des chaînes libres dans différentes configurations d'interpénétration sur la T_{g} des films confinés. En effet, si la dynamique des chaînes libres est bien décrite par le modèle de reptation, celle des chaînes greffées est différente et se rapproche plus du cas de la rétractation des bras dans les polymères en étoile. Une récente étude sur la dynamique d'interpénétration entre une brosse et un fondu a montré que le temps de cicatrisation de l'interface est dominé par le temps de rétractation exponentiel des chaînes greffées [175]. Afin de mesurer les effets de couplage entre les dynamiques des chaînes greffées et chaînes libres, il est intéressant de comparer des films

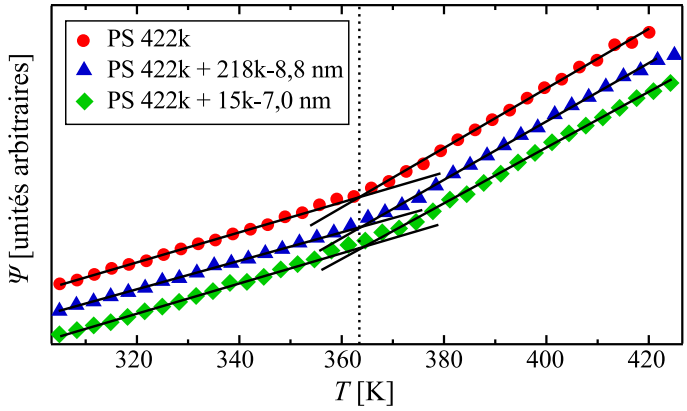


FIGURE A.10 – Dépendance de Ψ en fonction de la température pour trois films de PS ayant approximativement la même épaisseur totale, mais correspondant à différentes configurations de film-substrat. Les disques rouges correspondent à un film de 26 nm d'épaisseur directement déposé sur un substrat de Si. Les triangles bleus et les losanges verts correspondent à des films interpénétrés avec les couches greffées 218k-8,8 nm et 15k-7,0 nm respectivement (voir tableau A.1). Leurs épaisseurs totales sont 30 nm et 26 nm. Les lignes noires sont les meilleurs ajustements des portions linéaires. La ligne verticale repère la valeur de T_g définie comme l'intersection des portions linéaires.

constitués de couches greffées dont les paramètres moléculaires sont différents, mais de même épaisseur totale. Les couches greffées nommées 218k-8,8 nm et 218k-4,5 nm sont constituées de chaînes relativement longues greffées peu densément. Dans ce cas, l'interpénétration entre ces couches et le film est importante. D'autre part les couches 15k-7,0 nm et 5k-3,4 nm sont plus densément greffées et constituées de chaînes courtes. La répulsion entropique des chaînes libres y est importante [48] ce qui conduit à une faible interpénétration. L'interpénétration à l'équilibre entre une couche greffée et un fondu peut être quantifiée en calculant, à l'aide de la théorie en champs autocohérent (SCFT), le profil de densité $\Phi(z)$ en monomères appartenant aux chaînes greffées en fonction de la distance à la paroi z. Nous avons utilisé un programme réalisé par K. Shull [53] permettant ce calcul pour différentes densités de greffage, masses molaires de chaînes et épaisseur totale du système. La figure A.13 représente les profils de densité correspondant aux couches greffées utilisées dans cette étude en contact avec un fondu, le tout formant un film d'épaisseur totale 19,5 nm. Il apparaît que la répartition des chaînes greffées dans le film dépend fortement des paramètres moléculaires des couches greffées. Dans le cas de couches composées de chaînes courtes greffées densément, celles-ci restent confinées proche du substrat et empêchent la pénétration des chaînes libres. Au contraire, dans les cas de couches constituées de chaînes longues greffées peu densément, celles-ci se répartissent de façon presque uniforme dans le film et sont en particulier présentes à l'interface libre. Le fait que la présence de ces chaînes greffées n'a pas d'influence sur T_g montre que la transition vitreuse n'est pas influencée par la dynamique globale des chaînes.

A.3.5 Adsorption du PS sur les surfaces de silice

D'après la figure A.13, dans le cas d'une couche greffée de fiable densité, les chaînes du fondu peuvent pénétrer cette couche et interagir avec le substrat. Si l'interaction est attractive, une couche de chaînes adsorbées irréversiblement peut se former sur la couche d'oxyde.

Si l'adsorption du PS sur l'oxyde de Si est en général faible et sa cinétique lente, le recuit de 24 h à 140 ^{o}C subi par les échantillons peut conduire à une adsorption non négligeable. Afin de quantifier ce phénomène, des films d'au moins 100 nm d'épaisseur constitués de PS de masse molaire moyenne en nombre 44, 422 et 3840 kg·mol^{-1} ont été fabriqués sur des pastilles de Si

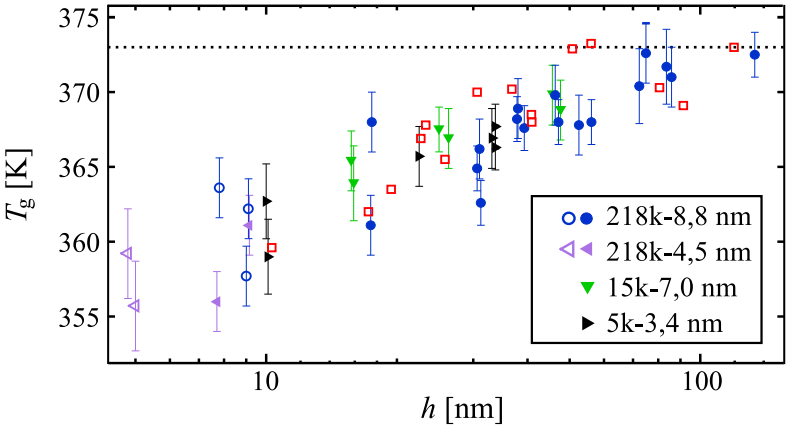


FIGURE A.11 – Température de transition vitreuse mesurée par ellipsométrie de films de PS déposé sur un substrat de Si (carrés rouges), de films de PS déposés et interpénétrés sur des couches greffées (marqueurs pleins) et de couches greffées nues (marqueurs vides). Les paramètres moléculaires de couches greffées sont décrits dans le tableau A.1. La ligne horizontale en pointillées situe T_g(vol.).

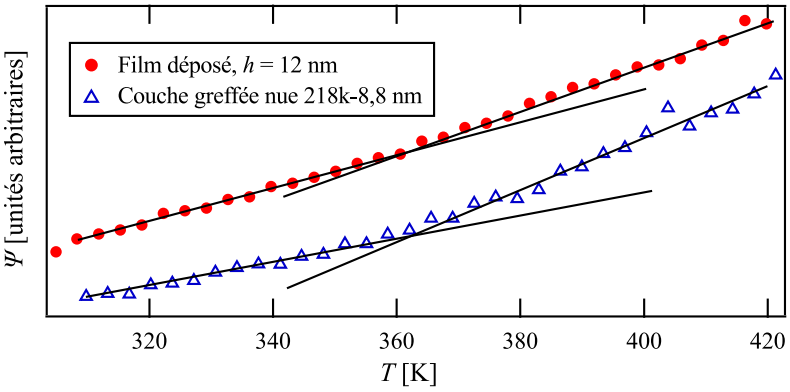


FIGURE A.12 – Dépendance de Ψ en fonction de la température pour un film déposé de 12 nm d'épaisseur (en rouge) et pour la couche greffée nue 218k-8,8 nm (en bleu). Le contraste, c'est-à-dire l'écart de pente avant et après T_g, est étonnamment important pour la couche greffée nue étant donnée sa faible épaisseur.

comportant une couche d'oxyde épaisse de 1,8 nm. Ces films ont subi le même recuit que les échantillons précédents puis ont été rincés à l'aide d'un bon solvant (toluène). L'épaisseur de la couche adsorbée sèche h_{ads} a été mesurée par ellipsométrie successivement après 3 rinçages, après un lavage dans un bain de toluène sous agitation de 18 h puis de 41 h. Les résultats sont présentés sur la figure A.14. Même après une longue période de rinçage, une couche de PS adsorbée reste présente. Son épaisseur dépend de la masse moléculaire ce qui correspond à ce qui est observé sur d'autres substrats [192]. Pour la masse molaire utilisée dans le travail, l'épaisseur de la couche résiduelle est proche de $h_{ads} = 1$ nm. Ceci n'est pas négligeable par rapport aux épaisseurs des couches greffées, bien que plus faibles. Il est par conséquent possible que des chaînes adsorbées de mobilité réduite soient également présentes dans les films déposés sur les pastilles de Si. Cela pourrait expliquer l'absence d'effet sur T_g de la présence de chaînes greffées.

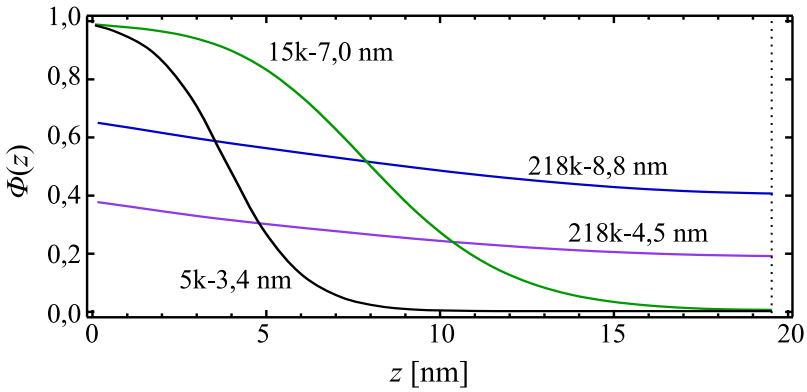


FIGURE A.13 – Profils de densité calculés par SCFT des couches greffées décrites dans le tableau A.1 en contact avec un fondu de masse moléculaire $M_P = 422$ kg·mol^{-1}. L'épaisseur totale des films est fixée à 19,5 nm. z est la distance à la paroi.

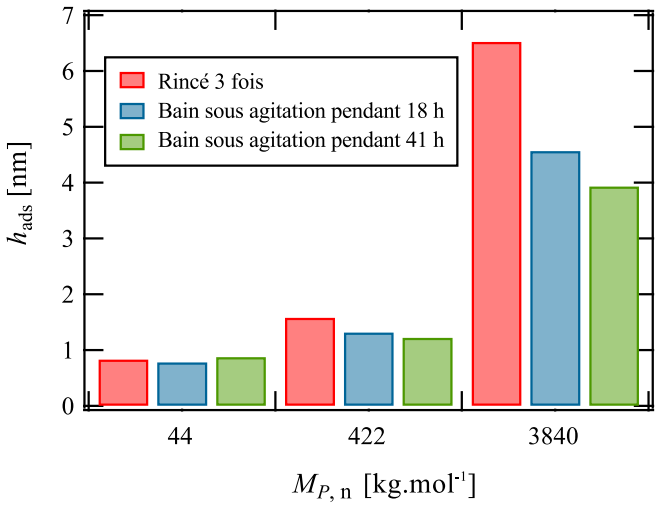


FIGURE A.14 – Épaisseurs des couches sèches de PS adsorbées sur une couche d'oxyde de Si mesurées après un simple rinçage au toluène puis après des bains sous agitation de durée totale 18 h et 41 h. Les films initiaux sont constitués de PS de masses moléculaires $M_{P,\mathrm{n}}$ et ont été recuit sous vide à 140 ^{o}C pendant 24 h.

A.3.6 Comparaison avec la littérature

Lors de l'interprétation de ces résultats, il est important de garder en mémoire le fait que la transition vitreuse reflète des changements de dynamique à des échelles locales. Ces dynamiques internes sont a priori couplées aux conformations locales des chaînes libres et greffées. Il est attendu que ces conformations locales sont influencées par la densité de greffage, en particulier pour des densités supérieures à Σ_{Et} pour lesquelles les chaînes s'étirent dans la direction normale au substrat. Cet étirement, s'il est suffisamment important, pourrait affecter notablement la dynamique interne et donc T_{g}. Pour des densités de greffage inférieures à Σ_{Et}, les chaînes tendent à garder une conformation gaussienne si elles sont en contact avec un fondu, ou bien à s'étaler sur le substrat dans le cas d'une couche sèche nue. Afin d'examiner si une telle tendance est visible dans la littérature, nous avons retracé sur la figure A.15 les données de la littérature dans un nouveau diagramme en fonction de leur densité de greffage Σ en ordonnée et de l'épaisseur de la couche greffée sèche z^* en abscisse. Contrairement à la figure A.9, il est ici possible de faire apparaître les couches greffées nues. La ligne verte situe la limite du régime de brosse avec $\Sigma = \Sigma_{\mathrm{Et}}$ en fonction de z^*_{Et} obtenue à l'aide des équations 1.48 et A.1. Il vient ainsi :

$$\Sigma = \frac{a}{z^*_{\mathrm{Et}}} \tag{A.2}$$

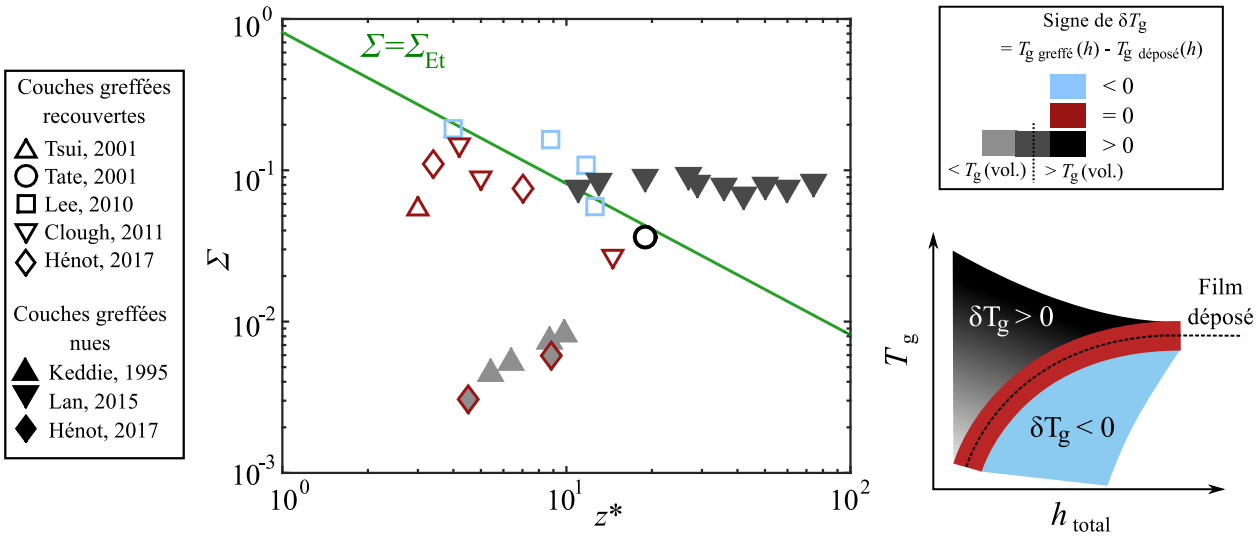


FIGURE A.15 – Diagramme représentant les données de la littérature [199, 224, 225, 229–232] en fonction de leur densité de greffage adimensionnée Σ et de l'épaisseur des couches greffées sèches z^*. Les marqueurs pleins correspondent à des couches greffées nues tandis que les marqueurs vides correspondent à des couches greffées recouvertes d'un film de chaînes libres. La ligne verte situe la limite du régime de brosse donnée par l'équation A.2. De même que sur la figure A.9, un code couleur illustre l'effet de la présence des chaînes greffées sur T_{g}. Le bleu pour une diminution, le rouge pour une absence d'effet et des teintes de gris à noir pour une augmentation. Le gris clair désigne une faible augmentation pour laquelle T_{g} reste inférieure à la valeur en volume tandis que le noir désigne un dépassement de T_{g}(vol.).

Il apparaît clairement sur cette Figure que les données de Lan *et al.* [230] correspondent à un régime de greffage bien différent des autres données, bien au-dessus de Σ_{Et}. Dans ce cas, les perturbations dues au greffage semblent assez importantes pour dominer sur l'effet antagoniste de la surface libre (dont il est attendu qu'elle accélère la dynamique à cause de la libération de contraintes locales sur le mouvement des monomères). Cette explication est cohérente avec la distribution spatiale de T_{g} rapportée par les auteurs pour ces brosses nues [230] comparées celle de films de chaînes libres [215]. Elle est également compatible avec la réduction de T_{g} qu'ils ont

observé pour une couche déposée sur une brosse lorsque l'épaisseur de la brosse est augmentée. Ceci illustre que l'effet du greffage peut, dans le cas de fortes densités de greffage, se propager sur quelques dizaines de nanomètres depuis le substrat et modifier de façon significative la T_g moyenne du film. Ceci nous aide aussi à comprendre pourquoi un effet du greffage ne semble apparaître que pour de très fines couches greffées pour les faibles densités de greffage que nous avons utilisées.

Les études des Tsui *et al.*, Clough *et al.*, compatibles avec nos résultats, ne montrent pas d'influence nette de la présence de chaînes greffées. Il semble cependant difficile de rationaliser l'ensemble de la littérature par ces arguments. Les travaux de Tate *et al.* en particulier montrent un comportement très différent bien que le rapport $\Sigma/\Sigma_{\mathrm{Et}}$ ne soit pas particulièrement plus grand que dans les autres études. D'autre part, les données de Lee *et al.* concernant des films déposés sur des couches greffées plutôt courtes et denses, font état d'une diminution de T_g dans une situation ou une faible interpénétration entre chaînes libres et greffées est attendue. Il se pourrait que dans ce cas, les courtes chaînes greffées écrantent les interactions avec le substrat pour le reste du film, conduisant en moyenne à une dynamique plus rapide.

Puisque la dynamique associée à la transition vitreuse correspond à des mouvements locaux de monomères, les perturbations associées à la présence d'une interface ont une portée limitée. Les effets de changement de conformation dus au greffage sur la transition vitreuse apparaissent faibles et sont généralement dominés par les effets du substrat ou de l'interface libre dont nous avons vu qu'ils affectaient des films de chaînes libres ou de chaînes greffés de la même façon. L'effet du greffage ne deviendrait sensible que pour de grandes densités de greffage conduisant à des chaînes fortement étirées, c'est-à-dire lorsque Σ et z^* sont tous deux grands, comme c'est le cas pour les données de Lan visible sur la figure A.15.

Enfin, un résultat surprenant que nous ne sommes pas en capacité d'interpréter en l'état est le fait qu'un changement de pente sur les courbes d'angles ellipsométriques à la transition vitreuse soit visible sur les couches greffées nues, bien que celles-ci soient bien plus fines que la limite de 10 nm qui est généralement retenue pour ce genre de mesure [226]. Il serait intéressant de mesurer directement la conformation des chaînes dans ces couches greffées, par exemple en utilisant la réflectivité de neutrons, afin de corréler les mesures de T_g à la conformation des chaînes.

A.3.7 Conclusion

Nous avons mesuré par ellipsométrie la T_g apparente de films de PS supportés sur des pastilles de Si, de couches greffées de différentes épaisseurs et densités de greffage recouvertes ou non par une couche de chaînes libres. Nous avons calculé par SCFT les profils de densité de ces couches greffées en contact avec un fondu et montré que nos échantillons recouvrent deux régimes bien différents : un régime dans lequel les chaînes greffées s'interpénètrent complètement avec les chaînes libres et atteignent la surface des films, et un régime proche des brosses sèches dans lequel les chaînes greffées restent confinées près du substrat. En accord avec la littérature nous avons mesuré une diminution de T_g par rapport à la valeur en volume lorsque l'épaisseur du film est réduite. Cette diminution est observable pour des films plus fins que 40 nm et atteint 13 K pour des films de 10 nm d'épaisseur. Nous n'avons mesuré aucun effet de la présence de chaînes greffées sur T_g. Notre conclusion, au regard de la littérature, est que les couches greffées fabriquées par une méthode de "grafting-to" n'ont pas une densité suffisante pour affecter de façon mesurable la transition vitreuse.

Bibliographie

[1] P.-G. De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics.* Cornell University Press, Cornell, 1979.

[2] M. Carrega and V. Verney. *Matières plastiques.* Dunod, Paris, 2012.

[3] Vilmin, T., Tardivat, C., Léger, L., Brown, H., and Raphaël, É. Interdigitation between surface-anchored polymer chains and an elastomer : Consequences for adhesion promotion. *Europhys. Lett.*, 68(4) :543–549, 2004. doi : 10.1209/epl/i2004-10239-9.

[4] L. Léger, H. Hervet, G. Massey, and É. Durliat. Wall slip in polymer melts. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9(37) :7719–7740, 1997. doi : 10.1088/0953-8984/9/37/006.

[5] K. B. Migler, H. Hervet, and L. Léger. Slip transition of a polymer melt under shear-stress. *Physical Review Letters*, 70(3) :287–290, 1993. doi : 10.1103/PhysRevLett.70.287.

[6] C. L. Navier. *Mémoire sur les lois du mouvement des fluides*, pages 389–440. Imprimerie royale, 1823.

[7] A. Chennevière, F. Cousin, F. Boué, É. Drockenmuller, K. R. Shull, L. Léger, and F. Restagno. Direct molecular evidence of the origin of slip of polymer melts on grafted brushes. *Macromolecules*, 49(6) :2348–2353, 2016. doi : 10.1021/acs.macromol.5b02505.

[8] F. Brochard and P.-G. De Gennes. Shear-dependent slippage at a polymer/solid interface. *Langmuir*, 8(12) :3033–3037, 1992. doi : 10.1021/la00048a030.

[9] R. F. T. Stepto. Dispersity in polymer science (iupac recommendations 2009). *Pure and Applied Chemistry*, 81(2) :351–353, 2009. doi : 10.1351/PAC-REC-08-05-02.

[10] Bluestar Silicon. *Rhodorsil Oils 47 Technical Information*, SIL 08 2012, 3-1.

[11] A. R. Khokhlov, A. Y. Grosberg, and V. S. Pande. *Statistical physics of macromolecules.* AIP-Press, Springer, 1994.

[12] J.-P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, and J. des Cloizeaux. Conformation of polymer chain in the bulk. *Macromolecules*, 7(6) :863–872, 1974. doi : 10.1021/ma60042a033.

[13] D. J. Plazek, W. Dannhauser, and J. D. Ferry. Viscoelastic dispersion of polydimethyl siloxane in the rubberlike plateau zone. *Journal of Colloid Science*, 16(2) :101 – 126, 1961. doi : 10.1016/0095-8522(61)90011-3.

[14] L. Léger, H. Hervet, P. Auroy, E. Boucher, and G. Massey. The reptation model : tests through diffusion measurements in linear polymer melts. In J-M. Piau and J-F. Agassant, editors, *Rheology for Polymer Melt Processing*, volume 5 of *Rheology Series*, pages 1–16. Elsevier, 1996. doi : 10.1016/S0169-3107(96)80002-5.

[15] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers.* Wiley, 1961.

[16] C. W. Macosko. *Rheology : Principles, Measurements, and Applications.* Wiley-VCH, New York, 1994.

[17] R. G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids.* Oxford University Press, Oxford, 1999.

[18] P. E. Rouse. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 21(7) :1272–1280, 1953. doi : 10.1063/1.1699180.

[19] C. Gay. *Nanorhéologie et autres problèmes de polymères aux interfaces.* Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1997.

[20] S. F. Edwards. Statistical mechanics with topological constraints : I. *Proceedings of the Physical Society*, 91(3) :513, 1967. doi : 10.1088/0370-1328/91/3/301.

[21] P.-G. de Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The Journal of Chemical Physics*, 55(2) :572–579, 1971. doi : 10.1063/1.1675789.

[22] P.-G. de Gennes. Molten polymers in strong flows : A nonclassical proposal. *MRS Bulletin*, 16(1) :20–21, 1991. doi : 10.1557/S0883769400057857.

[23] M. Doi and S. F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. part 1.-brownian motion in the equilibrium state. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74 :1789–1801, 1978. doi : 10.1039/F29787401789.

[24] M. Doi and S. F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. part 2.-molecular motion under flow. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74 :1802–1817, 1978. doi : 10.1039/F29787401802.

[25] M. Doi and S. F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. part 3.-the constitutive equation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74 :1818–1832, 1978. doi : 10.1039/F29787401818.

[26] M. Doi and S. F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. part 4.-rheological properties. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 75 :38–54, 1979. doi : 10.1039/F29797500038.

[27] C. Cohen. *Mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymères souples.* Thèse de doctorat, Université Paris Sud, 2011.

[28] J. W. Hoyt, J. J. Taylor, and C. D. Runge. The structure of jets of water and polymer solution in air. *Journal of Fluid Mechanics*, 63(4) :635–640, 1974. doi : 10.1017/S0022112074002102.

[29] L. De Vargas and O. Manero. On the slip phenomenon of polymeric solutions through capillaries. *Polymer Engineering & Science*, 29(18) :1232–1236, 1989. doi : 10.1002/pen.760291804.

[30] G. Chauveteau and A. Zaitoun. Basic rheological behavior of xanthan polysaccharide solutions in porous media : Effect of pore size and polymer concentration. In *Proceedings of the First European Symposium on Enhanced Oil Recovery, Bournemouth, England, Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX*, pages 197–212, 1981.

[31] A. Cuenca and H. Bodiguel. Fluorescence photobleaching to evaluate flow velocity and hydrodynamic dispersion in nanoslits. *Lab on a Chip*, 12(9) :1672, 2012. doi : 10.1039/c2lc21232c.

[32] A. Cuenca and H. Bodiguel. Submicron Flow of Polymer Solutions : Slippage Reduction due to Confinement. *Physical Review Letters*, 110(10) :108304, 2013. doi : 10.1103/PhysRevLett.110.108304.

[33] J. Mark. *Polymer Data Handbook.* Oxford University Press, Oxford, 1999.

[34] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry.* Cornell University Press, Cornell, 1953.

[35] J.-P. Cotton, B. Farnoux, and G. Jannink. Neutron Diffraction in Dilute and Semidilute Polymer Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 57(1) :290–294, 1972. doi : 10.1063/1.1677960.

[36] H. Hervet, L. Léger, and F. Rondelez. Self-diffusion in polymer solutions : A test for scaling and reptation. *Phys. Rev. Lett.*, 42 :1681–1684, 1979. doi : 10.1103/PhysRevLett.42.1681.

[37] L. Léger, H. Hervet, and F. Rondelez. Reptation in entangled polymer solutions by forced Rayleigh light scattering. *Macromolecules*, 14(6) :1732–1738, 1981.

[38] A. Chennevière. *Dynamique de chaînes de polymère greffées et glissement aux interfaces.* Thèse de doctorat, Université Paris Sud, 2014.

[39] K. Osaki, M. Fukuda, and M. Kurata. Relaxation spectra of concentrated polystyrene solutions. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 13(4) :775–786, 1975. doi : 10.1002/pol.1975.180130410.

[40] K. Osaki, M. Fukuda, S. Ohta, B. S. Kim, and M. Kurata. Nonlinear viscoelasticity of polystyrene solutions. II. Non-Newtonian viscosity. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 13(8) :1577–1589, 1975. doi : 10.1002/pol.1975.180130810.

[41] K. Osaki, S. Ohta, M. Fukuda, and M. Kurata. Nonlinear viscoelasticity of polystyrene solutions. III. Stress development at the start of steady shear flow and an experimental check of some constitutive models. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 14(9) :1701–1715, 1976. doi : 10.1002/pol.1976.180140915.

[42] M. Fukuda, K. Osaki, and M. Kurata. Nonlinear viscoelasticity of polystyrene solutions. I. Strain-dependent relaxation modulus. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 13(8) :1563–1576, 1975. doi : 10.1002/pol.1975.180130809.

[43] A. W. Mulivor and H. H. Lipowsky. Role of glycocalyx in leukocyte-endothelial cell adhesion. *American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology*, 283(4) :H1282–H1291, 2002. doi : 10.1152/ajpheart.00117.2002.

[44] T. Barraud, F. Restagno, S. Devisme, C. Creton, and L. Léger. Formation of diblock copolymers at pp/pa6 interfaces and their role in local crystalline organization under fast heating and cooling conditions. *Polymer*, 53(22) :5138 – 5145, 2012. doi : 10.1016/j.polymer.2012.08.033.

[45] S. Vuong, N. Chedozeau, J. Guilment, L. Léger, and F. Restagno. Quantitative determination of interfacial copolymers from co-extruded films. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 529 :261 – 267, 2017. doi : 10.1016/j.colsurfa.2017.05.020.

[46] B. Zhao and W. J. Brittain. Polymer brushes : surface-immobilized macromolecules. *Progress in Polymer Science*, 25(5) :677–710, 2000. doi : 10.1016/S0079-6700(00)00012-5.

[47] K. Kato, E. Uchida, E.-T. Kang, Y. Uyama, and Y. Ikada. Polymer surface with graft chains. *Progress in Polymer Science*, 28(2) :209 – 259, 2003. doi : 10.1016/S0079-6700(02)00032-1.

[48] P.-G. de Gennes. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules*, 13(5) :1069–1075, 1980. doi : 10.1021/ma60077a009.

[49] L.-T. Lee and M. S. Kent. Direct measurement of the penetration of free chains into a tethered chain layer. *Physical review letters*, 79(15) :2899, 1997. doi : 10.1103/PhysRevLett.79.2899.

[50] S. Alexander. Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description. *Journal de Physique*, 38(8) :983–987, 1977. doi : 10.1051/jphys :01977003808098300.

[51] S. T. Milner, T. A. Witten, and M. E. Cates. Theory of the grafted polymer brush. *Macromolecules*, 21(8) :2610–2619, 1988. doi : 10.1021/ma00186a051.

[52] E. B. Zhulina, O. V. Borisov, and L. Brombacher. Theory of a planar grafted chain layer immersed in a solution of mobile polymer. *Macromolecules*, 24(16) :4679–4690, 1991. doi : 10.1021/ma00016a031.

[53] K. R. Shull. Theory of end-adsorbed polymer brushes in polymeric matrices. *The Journal of Chemical Physics*, 94(8) :5723, 1991. doi : 10.1063/1.460456.

[54] L.-T. Lee, B. J. Factor, M. S. Kent, and F. Rondelez. Effects of mobile polymer concentration and chain length on the structure of tethered chains. *Physica B : Condensed Matter*, 221(1-4) :320–324, 1996. doi : 10.1016/0921-4526(95)00944-2.

[55] P.-G. de Gennes. Polymers at an interface ; a simplified view. *Advances in Colloid and Interface Science*, 27(3) :189 – 209, 1987. doi : 10.1016/0001-8686(87)85003-0.

[56] J. M. H. M. Scheutjens and G. J. Fleer. Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 2. Train, loop, and tail size distribution. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(2) :178–190, 1980. doi : 10.1021/j100439a011.

[57] O. Guiselin. Irreversible adsorption of a concentrated polymer solution. *EPL*, 17(3) :225, 1992. doi : 10.1209/0295-5075/17/3/007.

[58] L. Auvray, P. Auroy, and M. Cruz. Structure of polymer layers adsorbed from concentrated solutions. *Journal de Physique I*, 2(6) :943–954, 1992. doi : 10.1051/jp1 :1992106.

[59] L. Auvray, M. Cruz, and P. Auroy. Irreversible adsorption from concentrated polymer solutions. *Journal de Physique II*, 2(5) :1133–1140, 1992. doi : 10.1051/jp2 :1992191.

[60] C. Marzolin. *Structure et pénétrabilité de couches de polymère ancrées sur une surface.* Thèse de doctorat, Paris 6, 1995.

[61] C. Marzolin, P. Auroy, M. Deruelle, J. P. Folkers, L. Léger, and A. Menelle. Neutron reflectometry study of the segment-density profiles in end-grafted and irreversibly adsorbed layers of polymer in good solvents. *Macromolecules*, 34(25) :8694–8700, 2001. doi : 10.1021/ma010156z.

[62] S. Goldstein. *Modern developments in fluid dynamics.* Oxford at the Clarendon press, Oxford, 1938.

[63] D. Y. C. Chan and R. G. Horn. The drainage of thin liquid films between solid surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 83(10) :5311, 1985. doi : 10.1063/1.449693.

[64] R. Pit, H. Hervet, and L. Léger. Direct experimental evidence of slip in hexadecane : solid interfaces. *Physical Review Letters*, 85(5) :980–983, 2000. doi : 10.1103/PhysRevLett.85.980.

[65] C. Cottin-Bizonne, B. Cross, A. Steinberger, and E. Charlaix. Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces : Intrinsic effects and possible artifacts. *Phys. Rev. Lett.*, 94(5), 2005. doi : 10.1103/PhysRevLett.94.056102.

[66] T. Schmatko, H. Hervet, and L. Léger. Friction and slip at simple fluid-solid interfaces : The roles of the molecular shape and the solid-liquid interaction. *Physical Review Letters*, 94(24), 2005. doi : 10.1103/PhysRevLett.94.244501.

[67] C. Neto, D. R. Evans, E. Bonaccurso, H. Butt, and V. S. J. Craig. Boundary slip in Newtonian liquids : a review of experimental studies. *Reports on Progress in Physics*, 68(12) :2859–2897, 2005. doi : 10.1088/0034-4885/68/12/R05.

[68] E. Lauga, M. Brenner, and H. Stone. Microfluidics : the no-slip boundary condition. In *Springer handbook of experimental fluid mechanics*, pages 1219–1240. Springer, 2007. doi : 10.1007/978-3-540-30299-519.

[69] L. Bocquet and J.-L. Barrat. Hydrodynamic boundary conditions, correlation functions, and Kubo relations for confined fluids. *Physical Review E*, 49 :3079–3092, 1994. doi : 10.1103/PhysRevE.49.3079.

[70] P. A. Thompson and S. M. Troian. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces. *Nature*, 389 :360–362, 1997. doi : 10.1038/38686.

[71] J.-L. Barrat and L. Bocquet. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Physical Review Letters*, 82 :4671–4674, 1999. doi : 10.1103/PhysRevLett.82.4671.

[72] N. V. Priezjev and S. M. Troian. Molecular Origin and Dynamic Behavior of Slip in Sheared Polymer Films. *Physical Review Letters*, 92(1), 2004. doi : 10.1103/PhysRevLett.92.018302.

[73] L. Bocquet and J.-L. Barrat. Flow boundary conditions from nano-to micro-scales. *Soft matter*, 3(6) :685–693, 2007. doi : 10.1039/B616490K.

[74] C. Cottin-Bizonne, A. Steinberger, B. Cross, O. Raccurt, and E. Charlaix. Nanohydrodynamics : The intrinsic flow boundary condition on smooth surfaces. *Langmuir*, 24(4) :1165–1172, 2008. doi : 10.1021/la7024044.

[75] L. Bocquet and E. Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 39 :1073–1095, 2010. doi : 10.1039/B909366B.

[76] C. Cottin-Bizonne, A. Steinberger, B. Cross, O. Raccurt, and E. Charlaix. Nanohydrodynamics : The Intrinsic Flow Boundary Condition on Smooth Surfaces. *Langmuir*, 24(4) :1165–1172, 2008. doi : 10.1021/la7024044.

[77] F. J. Rielly and W. L. Price. Plastic flow in injection molds. *SPE J.*, pages 1097–101, 1961.

[78] C. J. S. Petrie and M. M. Denn. Instabilities in polymer processing. *AIChE Journal*, 22(2) :209–236, 1976. doi : 10.1002/aic.690220202.

[79] A. V. Ramamurthy. Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction. *Journal of Rheology*, 30(2) :337–357, 1986. doi : 10.1122/1.549852.

[80] D. S. Kalika and M. M. Denn. Wall slip and extrudate distortion in linear low density polyethylene. *Journal of Rheology*, 31(8) :815–834, 1987. doi : 10.1122/1.549942.

[81] M. M. Denn. Extrusion instabilities and wall slip. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 33(1) :265–287, 2001. doi : 10.1146/annurev.fluid.33.1.265.

[82] N. El Kissi and J. M. Piau. The different capillary flow regimes of entangled polydimethylsiloxane polymers : macroscopic slip at the wall, hysteresis and cork flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 37(1) :55 – 94, 1990. doi : 10.1016/0377-0257(90)80004-J.

[83] P.-G. De Gennes. écoulements viscométriques de polymères enchevêtrés. *C. R. Acad. Sc. Paris*, pages 219–220, 1979. doi : 10.1142/9789812564849_0019.

[84] S. G. Hatzikiriakos and J. M. Dealy. Wall slip of molten high density polyethylenes. ii. capillary rheometer studies. *Journal of Rheology*, 36(4) :703–741, 1992. doi : 10.1122/1.550313.

[85] S.-Q. Wang and Patrick A. Drda. Superfluid-like stick- slip transition in capillary flow of linear polyethylene melts. 1. general features. *Macromolecules*, 29(7) :2627–2632, 1996. doi : 10.1021/ma950898q.

[86] S.-Q. Wang and Patrick A. Drda. Stick- slip transition in capillary flow of polyethylene. 2. molecular weight dependence and low-temperature anomaly. *Macromolecules*, 29(11) :4115–4119, 1996. doi : 10.1021/ma951512e.

[87] S. G. Hatzikiriakos. Wall slip of molten polymers. *Progress in Polymer Science*, 37(4) :624–643, 2012. doi : 10.1016/j.progpolymsci.2011.09.004.

[88] D. Frot. *Étude expérimentale de la dynamique de polymères au voisinage d'une surface solide par recouvrement de fluorescence après photolyse en onde évanescente.* Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1991.

[89] G. Massey, H. Hervet, and L. Léger. Investigation of the slip transition at the melt polymer interface. *Europhysics Letters (EPL)*, 43(1) :83–88, 1998. doi : 10.1209/epl/i1998-00323-8.

[90] É. Durliat, H. Hervet, and L. Léger. Influence of grafting density on wall slip of a polymer melt on a polymer brush. *Europhysics Letters*, 38(5) :383–388, 1997. doi : 10.1209/epl/i1997-00255-3.

[91] J. Vasquez. *Étude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymère fondu - solide.* Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2003.

[92] F. Schembri, H. Bodiguel, and A. Colin. Velocimetry in microchannels using photobleached molecular tracers : a tool to discriminate solvent velocity in flows of suspensions. *Soft Matter*, 11(1) :169–178, 2015. doi : 10.1039/c4sm02049a.

[93] V. Mhetar and L. A. Archer. Slip in Entangled Polymer Melts. 1. General Features. *Macromolecules*, 31(24) :8607–8616, 1998. doi : 10.1021/ma980163w.

[94] V. Mhetar and L. A. Archer. Slip in Entangled Polymer Melts. 2. Effect of Surface Treatment. *Macromolecules*, 31(24) :8617–8622, 1998. doi : 10.1021/ma980130g.

[95] V. Mhetar and L. A. Archer. Slip in entangled polymer solutions. *Macromolecules*, 31(19) :6639–6649, 1998. doi : 10.1021/ma971339h.

[96] C. Redon, J. B. Brzoska, and F. Brochard-Wyart. Dewetting and slippage of microscopic polymer films. *Macromolecules*, 27(2) :468–471, 1994. doi : 10.1021/ma00080a021.

[97] O. Bäumchen and K. Jacobs. Can liquids slide ? Linking stability and dynamics of thin liquid films to microscopic material properties. *Soft Matter*, 6(24) :6028, 2010. doi : 10.1039/c0sm00078g.

[98] O. Bäumchen, M. Lessel, R. Fetzer, R. Seemann, and K. Jacobs. Sliding fluids : Dewetting experiments reveal the solid/liquid boundary condition. *Journal of Physics : Conference Series*, 216 :012002, 2010. doi : 10.1088/1742-6596/216/1/012002.

[99] O. Bäumchen, R. Fetzer, M. Klos, M. Lessel, L. Marquant, H. Hähl, and K. Jacobs. Slippage and nanorheology of thin liquid polymer films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(32) :325102, 2012. doi : 10.1088/0953-8984/24/32/325102.

[100] S. M. Sabzevari, J. D. McGraw, and P. Wood-Adams. Short chains enhance slip of highly entangled polystyrenes during thin film dewetting. *RSC Advances*, 6(94) :91163–91170, 2016. doi : 10.1039/C6RA15606A.

[101] J. D. McGraw, M. Klos, A. Bridet, H. Hähl, M. Paulus, J. M. Castillo, M. Horsch, and K. Jacobs. Influence of bidisperse self-assembled monolayer structure on the slip boundary condition of thin polymer films. *The Journal of Chemical Physics*, 146(20) :203326, 2017. doi : 10.1063/1.4978676.

[102] O. Bäumchen, R. Fetzer, and K. Jacobs. Reduced interfacial entanglement density affects the boundary conditions of polymer flow. *Physical Review Letters*, 103(24), 2009. doi : 10.1103/PhysRevLett.103.247801.

[103] J. D. McGraw, O. Bäumchen, M. Klos, S. Haefner, M. Lessel, S. Backes, and K. Jacobs. Nanofluidics of thin polymer films : Linking the slip boundary condition at solid-liquid interfaces to macroscopic pattern formation and microscopic interfacial properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 210 :13–20, 2014. doi : 10.1016/j.cis.2014.03.010.

[104] J. D. McGraw, T. S. Chan, S. Maurer, T. Salez, M. Benzaquen, É. Raphaël, M. Brinkmann, and K. Jacobs. Slip-mediated dewetting of polymer microdroplets. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(5) :1168–1173, 2016. doi : 10.1073/pnas.1513565113.

[105] A. Adjari, F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, L. Leibler, J.-L. Viovy, and M. Rubinstein. Slippage of an entangled polymer melt on a grafted surface. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 204(1) :17–39, 1994. doi : 10.1016/0378-4371(94)90415-4.

[106] A. Ajdari, F. Brochard-Wyart, C. Gay, and P.-G. De Gennes. Drag on a tethered chain moving in a polymer melt. *Journal de Physique II*, 5(4) :491, 1995. doi : 10.1051/jp2 :1995145.

[107] F. Brochard-Wyart, C. Gay, and P.-G. de Gennes. Slippage of Polymer Melts on Grafted Surfaces. *Macromolecules*, 29(1) :377–382, 1996. doi : 10.1021/ma950753j.

[108] G. Massey. *Étude expérimentale du glissement de polymères fondus sous cisaillement à une interface solide.* Thèse de doctorat, Paris 6, 1995.

[109] É. Durliat. *Étude expérimentale du glissement d'un polymère fondu sur une surface solide décorée de polymère.* Thèse de doctorat, Université Paris 6, 1997.

[110] P. P. Drda and S.-Q. Wang. Stick-slip transition at polymer melt/solid interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :2698–2701, 1995. doi : 10.1103/PhysRevLett.75.2698.

[111] M. Ilton, T. Salez, P. D. Fowler, M. Rivetti, M. Aly, M. Benzaquen, J. D. McGraw, É. Raphaël, K. Dalnoki-Veress, and O. Bäumchen. Adsorption-induced slip inhibition for polymer melts on ideal substrates. *Nature Communications*, 9 :1172, 2018. doi : 10.1038/s41467-018-03610-4.

[112] C. Derail, F. Lapique, and J.-P. Montfort. Physics of Trapped Macromolecular Chains from Surface Force Apparatus Dynamic Measurements. *Macromolecules*, 44(18) :7438–7444, 2011. doi : 10.1021/ma2009029.

[113] S. Jeong, S. Cho, J. M. Kim, and C. Baig. Molecular mechanisms of interfacial slip for polymer melts under shear flow. *Journal of Rheology*, 61(2) :253–264, 2017. doi : 10.1122/1.4974907.

[114] L. Léger. Friction mechanisms and interfacial slip at fluid–solid interfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(1) :S19, 2002. doi : 10.1088/0953-8984/15/1/303.

[115] B.-M. Z. Newby, M. K. Chaudhury, and H. R. Brown. Macroscopic evidence of the effect of interfacial slippage on adhesion. *Science*, 269(5229) :1407–1409, 1995. doi : 10.1126/science.269.5229.1407.

[116] B.-M. Z. Newby and M. K. Chaudhury. Effect of interfacial slippage on viscoelastic adhesion. *Langmuir*, 13(6) :1805–1809, 1997. doi : 10.1021/la960962c.

[117] N. Amouroux, J. Petit, and L. Léger. Role of interfacial resistance to shear stress on adhesive peel strength. *Langmuir*, 17(21) :6510–6517, 2001. doi : 10.1021/la010146r.

[118] P. E. Boukany, P. Tapadia, and S.-Q. Wang. Interfacial stick-slip transition in simple shear of entangled melts. *Journal of Rheology*, 50(5) :641–654, 2006. doi : 10.1122/1.2241989.

[119] O. Bäumchen. *Fluidics of Thin Polymer Films - Boundary Conditions and Interfacial Phenomena.* Dissertation, Universität des Saarlandes, 2010.

[120] S.-Q. Wang. *Nonlinear Polymer Rheology.* Wiley, Hoboken, 2018.

[121] V. M. Litvinov, M. E. Ries, T. W. Baughman, A. Henke, and P. P. Matloka. Chain entanglements in polyethylene melts. why is it studied again ? *Macromolecules*, 46(2) :541–547, 2013. doi :10.1021/ma302394j.

[122] D. S. Pearson, G. Ver Strate, E. Von Meerwall, and F. C. Schilling. Viscosity and self-diffusion coefficient of linear polyethylene. *Macromolecules*, 20(5) :1133–1141, 1987. doi :10.1021/ma00171a044.

[123] M. Rubinstein and R. Colby. *Polymer Physics.* Oxford University Press, New York, 2003.

[124] H. R. Brown and T. P. Russell. Entanglements at polymer surfaces and interfaces. *Macromolecules*, 29(2) :798–800, 1996. doi :10.1021/ma951123k.

[125] M. Reiner. Slippage in a Non-Newtonian Liquid. *Journal of Rheology*, 2(4) :337–350, 1931. doi : 10.1122/1.2116393.

[126] Y. Cohen and A. B. Metzner. Apparent slip flow of polymer solutions. *Journal of Rheology*, 29(1) :67–102, 1985. doi : 10.1122/1.549811.

[127] G. Chauveteau and J. Lecourtier. Propagation of polymer slugs through adsorbent porous media. *Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery, eds Stahl, GA, and Schulz, DN, Plenum Press, New York*, pages 53–68, 1988.

[128] D. A. Z. Wever, F. Picchioni, and A. A. Broekhuis. Polymers for enhanced oil recovery : A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science*, 36(11) :1558 – 1628, 2011. doi : 10.1016/j.progpolymsci.2011.05.006.

[129] A. Dėdinaitė. Biomimetic lubrication. *Soft Matter*, 8(2) :273–284, 2012. doi : 10.1039/C1SM06335A.

[130] P. E. Boukany, O. Hemminger, S.-Q. Wang, and L. J. Lee. Molecular Imaging of Slip in Entangled DNA Solution. *Physical Review Letters*, 105(2), 2010. doi : 10.1103/PhysRevLett.105.027802.

[131] O. Hemminger and P. E. Boukany. Microscopic origin of wall slip during flow of an entangled DNA solution in microfluidics : Flow induced chain stretching versus chain desorption. *Biomicrofluidics*, 11(4) :044118, 2017. doi : 10.1063/1.4991496.

[132] B. A. Toms. Detection of a wall effect in laminar flow of solutions of a linear polymer. *Journal of Colloid Science*, 4(5) :511–521, 1949. doi : 10.1016/0095-8522(49)90047-1.

[133] J. Sanchez-Reyes and L. A. Archer. Interfacial Slip Violations in Polymer Solutions : Role of Microscale Surface Roughness. *Langmuir*, 19(8) :3304–3312, 2003. doi : 10.1021/la0265326.

[134] A. Cuenca. *Écoulements de fluides complexes dans des canaux sub-microniques*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2012.

[135] P.-G. De Gennes. Polymer solutions near an interface. Adsorption and depletion layers. *Macromolecules*, 14(6) :1637–1644, 1981. doi : 10.1021/ma50007a007.

[136] D. Ausserre, H. Hervet, and F. Rondelez. Concentration dependence of the interfacial depletion layer thickness for polymer solutions in contact with nonadsorbing walls. *Macromolecules*, 19(1) :85–88, 1986. doi :10.1021/ma00155a015.

[137] L.-T. Lee, O. Guiselin, A. Lapp, B. Farnoux, and J. Penfold. Direct measurements of polymer depletion layers by neutron reflectivity. *Physical review letters*, 67(20) :2838, 1991. doi :10.1103/PhysRevLett.67.2838.

[138] R. Tuinier and T. Taniguchi. Polymer depletion-induced slip near an interface. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(2) :L9–L14, 2005. doi : 10.1088/0953-8984/17/2/L01.

[139] B. Bhushan. *Introduction to tribology*. John Wiley & Sons, Chichester, 2013.

[140] F. P. Bowden and D. Tabor. *Modern developments in fluid dynamics*. Clarendon Press, Oxford, 1950.

[141] F. L. Roth, R. L. Driscoll, and W. L. Holt. Frictional properties of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 16(1) :155–177, 1943. doi : 10.5254/1.3540095.

[142] A. Schallamach. The velocity and temperature dependence of rubber friction. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 66(5) :386, 1953. doi : 10.1088/0370-1301/66/5/306.

[143] A. Chateauminois and C. Fretigny. Local friction at a sliding interface between an elastomer and a rigid spherical probe. *The European Physical Journal E*, 27(2), 2008. doi : 10.1140/epje/i2008-10376-5.

[144] A. Casoli, M. Brendle, J. Schultz, P. Auroy, and G. Reiter. Friction induced by grafted polymeric chains. *Langmuir*, 17(2) :388–398, 2001. doi : 10.1021/la0007067.

[145] K. Vorvolakos and M. K. Chaudhury. The Effects of Molecular Weight and Temperature on the Kinetic Friction of Silicone Rubbers. *Langmuir*, 19(17) :6778–6787, 2003. doi : 10.1021/la027061q.

[146] L. Bureau and L. Léger. Sliding friction at a rubber/brush interface. *Langmuir*, 20(11) :4523–4529, 2004. doi : 10.1021/la036235g.

[147] C. Cohen, F. Restagno, C. Poulard, and L. Léger. Incidence of the molecular organization on friction at soft polymer interfaces. *Soft Matter*, 7(18) :8535, 2011. doi : 10.1039/c1sm05874f.

[148] M. Rubinstein, A. Ajdari, L. Leibler, F. Brochard-Wyart, and P.-G. De Gennes. Glissement d'un caoutchouc sur un solide greffee. *C. R. Acad. Sc. Paris*, pages 317–320, 1993.

[149] T. Vilmin and É. Raphaël. Sliding friction between an elastomer network and a grafted polymer layer : The role of cooperative effects. *EPL*, 69(6) :971, 2005. doi : 10.1209/epl/i2004-10451-7.

[150] A. Schallamach. How does rubber slide ? *Wear*, 17(4) :301–312, 1971. doi : 10.1016/0043-1648(71)90033-0.

[151] K. A. Grosch. The relation between the friction and visco-elastic properties of rubber. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 274, pages 21–39. The Royal Society, 1963. doi : 10.1098/rspa.1963.0112.

[152] O. Ronsin and K. L. Coeyrehourcq. State, rate and temperature–dependent sliding friction of elastomers. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 457(2010) :1277–1294, 2001. doi : 10.1098/rspa.2000.0718.

[153] A. Schallamach. A theory of dynamic rubber friction. *Wear*, 6(5) :375–382, 1963. doi : 10.1016/0043-1648(63)90206-0.

[154] Y. B. Chernyak and A. I. Leonov. On the theory of the adhesive friction of elastomers. *Wear*, 108(2) :105 – 138, 1986. doi : 10.1016/0043-1648(86)90092-X.

[155] A. J. Barlow, G. Harrison, and J. Lamb. Viscoelastic relaxation of polydimethylsiloxane liquids. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 282(1389) :228–251, 1964. doi : 10.1098/rspa.1964.0229.

[156] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, and A. Zirkel. Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties. *Macromolecules*, 27(17) :4639–4647, 1994. doi : 10.1021/ma00095a001.

[157] L. Aras and M. J. Richardson. The glass transition behaviour and thermodynamic properties of amorphous polystyrene. *Polymer*, 30, 1989. doi : 10.1016/0032-3861(89)90256-5.

[158] P. Combette and I. Ernoult. *Physique des polymères I. Structure, fabrication, emploi.* Hermann éditeurs, Paris, 2000.

[159] A. Lapp. *Synthèse, conformation et interactions de molécules linéaires et ramifiées de polydimethylsiloxane. Mise en évidence de lois d'universalité.* Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1987.

[160] W. P. Cox and E. H. Merz. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science*, 28(118) :619–622, 1958. doi : 10.1002/pol.1958.1202811812.

[161] Fabrice Cousin. Small angle neutron scattering. *EPJ Web of Conferences*, 104 :01004, 2015. doi : 10.1051/epjconf/201510401004.

[162] F. Cousin, C. Genix, I. Grillo, J. Jestin, and J. Oberdisse. *Neutrons et matière molle.* EDP sciences, Les Ulis, 2000.

[163] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light.* North-Holland Personal Library, 1988.

[164] N. Sultanova, S. Kasarova, and I. Nikolov. Dispersion properties of optical polymers. *Acta Physica Polonica A*, 116 :585–587, 2009. doi : 10.12693/APhysPolA.116.585.

[165] I. H. Malitson. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica. *J. Opt. Soc. Am.*, 55(10) :1205–1209, 1965. doi : 10.1364/JOSA.55.001205.

[166] M. A. Green and M. J. Keevers. Optical properties of intrinsic silicon at 300 k. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 3(3) :189–192, 1995. doi : 10.1002/pip.4670030303.

[167] J. Daillant and A. Gibaud. *X-Ray and Neutron Reflectivity : Principles and Applications.* Spinger, 1999.

[168] P.-G. de Gennes, F. Brochard-wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes.* Belin, Paris, 2005.

[169] C. Allain, D. Ausserre, and F. Rondelez. A new method for contact-angle measurements of sessile drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, 107(1) :5 – 13, 1985. doi : 10.1016/0021-9797(85)90143-2.

[170] L. T. Zhuravlev. The surface chemistry of amorphous silica. zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 173(1) :1 – 38, 2000. doi : 10.1016/S0927-7757(00)00556-2.

[171] S. de Moredon Senani. *Interaction Organosilanes / Silice de précipitation du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux.* Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2004.

[172] W. Kern and D. Puotinen. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Rev.*, 31 :187–206, 1970.

[173] J. R. Vig. UV/ozone cleaning of surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(3) :1027, 1985. doi : 10.1116/1.573115.

[174] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering and Science*, 38(12) :2039–2045, 1998. doi : 10.1002/pen.10373.

[175] A. Chennevière, É. Drockenmuller, D. Damiron, F. Cousin, F. Boué, F. Restagno, and L. Léger. Quantitative Analysis of Interdigitation Kinetics between a Polymer Melt and a Polymer Brush. *Macromolecules*, 46(17) :6955–6962, 2013. doi : 10.1021/ma4007335.

[176] P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserre, and J. J. Benattar. Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers. *Langmuir*, 7(8) :1647–1651, 1991.

[177] T. Schmatko. *Étude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction fluides simples/solide : rôle des interactions et de la rugosité à l'échelle nanométrique.* Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2003.

[178] M. Deruelle. *Les polymeres aux interfaces, application a l'adhesion solide-elastomere.* Thèse de doctorat, Paris 6, 1995.

[179] J. Leonard, B. Lygo, and G. Procter. *Advanced Practical Organic Chemistry.* Stabley Thornes, Cheltenham, 1990.

[180] R. Perkel and R. Ullman. The adsorption of polydimethylsiloxanes from solution. *Journal of Polymer Science*, 54(159) :127–148, 1961. doi : 10.1002/pol.1961.1205415911.

[181] B. Cabane and S. Hénon. *Liquides Solutions, dispersions, émulsions, gels.* Belin, Paris, 2003.

[182] C. A. Glasbey. An analysis of histogram-based thresholding algorithms. *CVGIP : Graphical Models and Image Processing*, 55(6) :532 – 537, 1993. doi : 10.1006/cgip.1993.1040.

[183] M. Hénot, A. Chennevière, É. Drockenmuller, L. Léger, and F. Restagno. Comparison of the slip of a PDMS melt on weakly adsorbing surfaces measured by a new photobleaching-based technique. *Macromolecules*, 50(14) :5592–5598, 2017. doi : 10.1021/acs.macromol.7b00601.

[184] M. Hénot, É. Drockenmuller, L. Léger, and F. Restagno. Friction of polymers : from pdms melts to pdms elastomers. *ACS Macro Letters*, 7(1) :112–115, 2018. doi : 10.1021/acsmacrolett.7b00842.

[185] M. Hénot, É. Drockenmuller, L. Léger, and F. Restagno. Sensing adsorption kinetics through slip velocity measurements of polymer melts. *ArXiv e-prints*, 2018. arXiv : 1802.00692.

[186] C. Cohen, D. Damiron, S. B. Dkhil, É. Drockenmuller, F. Restagno, and L. Léger. Synthesis of well-defined poly(dimethylsiloxane) telechelics having nitrobenzoxadiazole fluorescent chain-ends via thiol-ene coupling. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 50(9) :1827–1833, 2012. doi : 10.1002/pola.25952.

[187] G. Taylor. Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 225(1163) :473–477, 1954. doi : 10.1098/rspa.1954.0216.

[188] C. Cohen, F. Restagno, C. Poulard, and L. Léger. Incidence of the molecular organization on friction at soft polymer interfaces. *Soft Matter*, 7(18) :8535, 2011. doi : 10.1039/c1sm05874f.

[189] T. Kataoka and S. Ueda. Viscosity–molecular weight relationship for polydimethylsiloxane. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Letters*, 4(5) :317–322, 1966. doi : 10.1002/pol.1966.110040503.

[190] K. Hirotsugu, Y. Noritaka, and K. Tisato. Direct measurements of stretching force-chain ends elongation relationships of a single polystyrene chain in dilute solution. *Chemistry Letters*, 26(11) :1107–1108, 1997. doi :10.1246/cl.1997.1107.

[191] M. Radiom, P. Maroni, and M. Borkovec. Influence of Solvent Quality on the Force Response of Individual Poly(styrene) Polymer Chains. *ACS Macro Letters*, 6(10) :1052–1055, 2017. 10.1021/acsmacrolett.7b00652.

[192] C. Housmans, M. Sferrazza, and S. Napolitano. Kinetics of irreversible chain adsorption. *Macromolecules*, 47(10) :3390–3393, 2014. doi : 10.1021/ma500506r.

[193] P. F. Green and B. L. Doyle. Isotope effects on interdiffusion in blends of normal and deuterated polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :2407–2410, Nov 1986. doi : 10.1103/PhysRevLett.57.2407.

[194] A. Korolkovas, C. Rodriguez-Emmenegger, A. de los Santos Pereira, A. Chennevière, F. Restagno, M. Wolff, F. A. Adlmann, A. J. C. Dennison, and P. Gutfreund. Polymer Brush Collapse under Shear Flow. *Macromolecules*, 50(3) :1215–1224, 2017. doi : 10.1021/acs.macromol.6b02525.

[195] S. M. Baker, G. S. Smith, D. L. Anastassopoulos, C. Toprakcioglu, A. A. Vradis, and D. G. Bucknall. Structure of Polymer Brushes under Shear Flow in a Good Solvent. *Macromolecules*, 33(4) :1120–1122, 2000. doi : 10.1021/ma991499o.

[196] R. Ivkov, P. D. Butler, S. K. Satija, and L. J. Fetters. Effect of Solvent Flow on a Polymer Brush : A Neutron Reflectivity Study of the Brush Height and Chain Density Profile. *Langmuir*, 17(10) :2999–3005, 2001. doi : 10.1021/la001760q.

[197] M. P. Pépin and M. D. Whitmore. Monte Carlo and numerical self-consistent field study of systems with end-grafted and free polymers in good solvent. *The Journal of Chemical Physics*, 114(18) :8181–8195, 2001. doi : 10.1063/1.1362296.

[198] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory. Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films. *EPL (Europhysics Letters)*, 27(1) :59, 1994. doi : 10.1209/0295-5075/27/1/011.

[199] M. Hénot, A. Chennevière, É. Drockenmuller, K. Shull, L. Léger, and F. Restagno. Influence of grafting on the glass transition temperature of PS thin films. *The European Physical Journal E*, 40(11), 2017. doi : 10.1140/epje/i2017-11500-2.

[200] H. H. Kausch. *Polymer Fracture*. Springer-Verlag, 1987.

[201] M. D. Ediger and J. A. Forrest. Dynamics near Free Surfaces and the Glass Transition in Thin Polymer Films : A View to the Future. *Macromolecules*, 47(2) :471–478, 2014. doi : 10.1021/ma4017696.

[202] A. Serghei, H. Huth, C. Schick, and F. Kremer. Glassy Dynamics in Thin Polymer Layers Having a Free Upper Interface. *Macromolecules*, 41(10) :3636–3639, 2008. doi : 10.1021/ma702381t.

[203] M. Tress, M. Erber, E. U. Mapesa, H. Huth, J. Müller, A. Serghei, C. Schick, K.-J. Eichhorn, B. Voit, and F. Kremer. Glassy Dynamics and Glass Transition in Nanometric Thin Layers of Polystyrene. *Macromolecules*, 43(23) :9937–9944, 2010. doi : 10.1021/ma102031k.

[204] D. S. Fryer, R. D. Peters, E. J. Kim, J. E. Tomaszewski, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, C. C. White, and W. Wu. Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer Films on Interfacial Energy and Thickness. *Macromolecules*, 34(16) :5627–5634, 2001. doi : 10.1021/ma001932q.

[205] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, and J. R. Dutcher. Interface and chain confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films. *Physical Review E*, 56(5) :5705, 1997. doi : 10.1103/PhysRevE.56.5705.

[206] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, and J. R. Dutcher. Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films. *Physical review letters*, 77(10) :2002, 1996. doi : 10.1103/PhysRevLett.77.2002.

[207] C. J. Ellison and J. M. Torkelson. Sensing the glass transition in thin and ultrathin polymer films via fluorescence probes and labels. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 40(24) :2745–2758, 2002. doi : 10.1002/polb.10343.

[208] C. Svanberg. Glass transition relaxations in thin suspended polymer films. *Macromolecules*, 40(2) :312–315, 2007. doi : 10.1021/ma061967b.

[209] D. Kawaguchi, Y. Tateishi, and K. Tanaka. Time-resolved fluorescence analysis for dye-labeled polystyrene in thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 407 :284–287, 1 2015. doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.010.

[210] R. D. Priestley, C. J. Ellison, L. J. Broadbelt, and J. M. Torkelson. Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces, and in between. *Science*, 309(5733) :456–459, 2005. doi : 10.1126/science.1112217.

[211] H. Yin and A. Schonhals. Calorimetric glass transition of ultrathin poly(bisphenol a carbonate) films. *Soft Matter*, 8 :9132–9139, 2012. doi : 10.1039/C2SM26174J.

[212] S. Madkour, H. Yin, M. Fullbrandt, and A. Schonhals. Calorimetric evidence for a mobile surface layer in ultrathin polymeric films : poly(2-vinyl pyridine). *Soft Matter*, 11 :7942–7952, 2015. doi : 10.1039/C5SM01558H.

[213] O. Bäumchen, J. D. McGraw, J. A. Forrest, and K. Dalnoki-Veress. Reduced Glass Transition Temperatures in Thin Polymer Films : Surface Effect or Artifact ? *Physical Review Letters*, 109(5), 2012. doi : 10.1103/PhysRevLett.109.055701.

[214] A. N. Raegen, M. V. Massa, J. A. Forrest, and K. Dalnoki-Veress. Effect of atmosphere on reductions in the glass transition of thin polystyrene films. *The European Physical Journal E*, 27(4) :375–377, 2008. doi : 10.1140/epje/i2008-10394-3.

[215] C. J. Ellison and J. M. Torkelson. The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers. *Nature Materials*, 2(10) :695–700, 2003. doi : 10.1038/nmat980.

[216] Z. Fakhraai and J. A. Forrest. Measuring the surface dynamics of glassy polymers. *Science*, 319(5863) :600–604, 2008. doi : 10.1126/science.1151205.

[217] Z. Yang, Y. Fujii, F. K. Lee, C.-H. Lam, and O. K. C. Tsui. Glass transition dynamics and surface layer mobility in unentangled polystyrene films. *Science*, 328(5986) :1676–1679, 2010. doi : 10.1126/science.1184394.

[218] H. Yoon and G. B. McKenna. Substrate Effects on Glass Transition and Free Surface Viscoelasticity of Ultrathin Polystyrene Films. *Macromolecules*, 47(24) :8808–8818, 2014. doi : 10.1021/ma501630g.

[219] Y. Chai, T. Salez, J. D. McGraw, M. Benzaquen, K. Dalnoki-Veress, É. Raphaël, and J. A. Forrest. A direct quantitative measure of surface mobility in a glassy polymer. *Science*, 343(6174) :994–999, 2014. doi : 10.1126/science.1244845.

[220] J. A. Forrest and K. Dalnoki-Veress. When Does a Glass Transition Temperature Not Signify a Glass Transition ? *ACS Macro Letters*, 3(4) :310–314, 2014. doi : 10.1021/mz4006217.

[221] C. B. Roth, K. L. McNerny, W. F. Jager, and J. M. Torkelson. Eliminating the Enhanced Mobility at the Free Surface of Polystyrene : Fluorescence Studies of the Glass Transition Temperature in Thin Bilayer Films of Immiscible Polymers. *Macromolecules*, 40(7) :2568–2574, 2007. doi : 10.1021/ma062864w.

[222] D. Long and F. Lequeux. Heterogeneous dynamics at the glass transition in van der Waals liquids, in the bulk and in thin films. *The European Physical Journal E*, 4(3) :371–387, 2001. doi : 10.1007/s101890170120.

[223] T. Salez, J. Salez, K. Dalnoki-Veress, É. Raphaël, and J. A. Forrest. Cooperative strings and glassy interfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(27) :8227–8231, 2015. doi : 10.1073/pnas.1503133112.

[224] H. Lee, H. Ahn, S. Naidu, B. S. Seong, D. Yeol Ryu, D. M. Trombly, and V. Ganesan. Glass Transition Behavior of PS Films on Grafted PS Substrates. *Macromolecules*, 43(23) :9892–9898, 2010. doi : 10.1021/ma101743u.

[225] A. Clough, D. Peng, Z. Yang, and O. K. C. Tsui. Glass Transition Temperature of Polymer Films That Slip. *Macromolecules*, 44(6) :1649–1653, 2011. doi : 10.1021/ma102918s.

[226] J. A. Forrest and K. Dalnoki-Veress. The glass transition in thin polymer films. *Advances in Colloid and Interface Science*, 94(1) :167–195, 2001. doi : 10.1016/S0001-8686(01)00060-4.

[227] P. Auroy, L. Auvray, and L. Léger. Building of a grafted layer. 1. role of the concentration of free polymers in the reaction bath. *Macromolecules*, 24(18) :5158–5166, 1991. doi : 10.1021/ma00018a021.

[228] K. R. Shull. End-Adsorbed Polymer Brushes in High- and Low-Molecular Weight Matrices. *Macromolecules*, 29 :2659–2666, 1996. doi : 10.1021/ma951290k.

[229] J. L. Keddie and R. A. L. Jones. Glass Transition Behavior in Ultra-Thin Polystyrene Films. *Israel Journal of Chemistry*, 35(1) :21–26, 1995. doi : 10.1002/ijch.199500005.

[230] T. Lan and J. M. Torkelson. Substantial spatial heterogeneity and tunability of glass transition temperature observed with dense polymer brushes prepared by ARGET ATRP. *Polymer*, 64 :183–192, 2015. doi : 10.1016/j.polymer.2015.03.047.

[231] R. S. Tate, D. S. Fryer, S. Pasqualini, M. F. Montague, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey. Extraordinary elevation of the glass transition temperature of thin polymer films grafted to silicon oxide substrates. *The Journal of Chemical Physics*, 115(21) :9982, 2001. doi : 10.1063/1.1415497.

[232] O. K. C. Tsui, T. P. Russell, and C. J. Hawker. Effect of Interfacial Interactions on the Glass Transition of Polymer Thin Films. *Macromolecules*, 34(16) :5535–5539, 2001. doi : 10.1021/ma000028v.

[233] F. Dinelli, T. Sgrilli, A. Ricci, P. Baschieri, P. Pingue, M. Puttaswamy, and P. Kingshott. Use of polystyrene brushes to investigate the role of interface between substrates and thin homogeneous films. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 51(15) :1149–1156, 2013. doi : 10.1002/polb.23310.

ÉCOLE DOCTORALE
Physique en île-de-France (EDPIF)

Titre : Glissement de polymères liquides

Mots clés : glissement, frottement, fondus, polymères modèles

Résumé : L'objectif général de cette thèse était d'identifier les mécanismes moléculaires du frottement d'un fluide de polymère sur une surface solide à partir de l'écart à la condition de vitesse nulle à la paroi.
La première partie de ce travail a consisté à développer une nouvelle méthode de mesure du glissement des liquides de polymère par suivi d'un motif photolysé dans un fluide fluorescent. Cette méthode, qui est une évolution de celle utilisée précédemment dans le groupe, donne directement accès au champ de déplacement du fluide lors de l'écoulement. À l'aide de ce nouveau dispositif, nous avons étudié expérimentalement l'effet de la nature de la surface, de la viscosité du liquide et de la température sur le glissement de fondus de polymère (T>Tg). Il est apparu que l'effet de glissement est contrôlé par la viscosité des fondus et par un coefficient de frottement à l'interface qui ne dépend que des natures moléculaires du liquide et de la surface. En particulier, ce coefficient de frottement est le même pour un fondu ou pour un élastomère constitué du même polymère. La dépendance en température de cet effet est fixée par la différence des énergies d'activation des processus activés que sont la viscosité du liquide et le frottement sur la surface solide. Nous avons également étudié le cas des solutions concentrées de polymère pour lesquelles le mécanisme du frottement est différent. En effet, nous avons montré que le coefficient de frottement n'est plus une grandeur locale et dépend de la concentration de la solution. Enfin, nous nous sommes intéressés à l'évolution temporelle de la transition de glissement dans les fondus et les solutions causée par la présence de chaînes de polymère adsorbées sur les parois.

Title : Slip of liquid polymers

Keywords : slip, friction, melt, model polymers

Abstract : The goal of this work was to identify the molecular mechanisms governing the friction of a polymeric liquid on a solid surface by studying the deviation from the no-slip boundary condition.
First, we developed a new method of measurement of slip of a polymeric liquid based on the observation under shear of a pattern photobleached in a fluorescent fluid. This method, which is an evolution of one already used in the group, gives a direct access to the displacement field of the liquid under shear. Using this setup, we studied experimentally the effect of the chemical nature of the surface, of the liquid viscosity and of the temperature on the slip of polymer melt (T>Tg). It appeared that the slip effect is governed by the viscosity of the liquid and a friction coefficient which depends only on the chemical natures of the liquid and the surface. In particular this coefficient is the same for a melt and for an elastomer made of the same polymer. The temperature dependence of this effect is characterized by the difference of activation energies of viscosity of the liquid and of the friction on the solid surface that both are activated processes. We also studied the case of concentrated polymer solutions for which the molecular mechanism of friction differs. Indeed we showed that the friction coefficient is no longer a local quantity and depends on the concentration. Finally, we investigated the evolution over time of the slip transition of polymer melts and solutions which is due to the adsorption of polymer chains on the solid walls.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France