



HAL
open science

Propriétés mécaniques et nanotribologiques de monocouches auto-assemblées de microgels de poly(NIPAM) cationique en milieux aqueux

Pierre Vialar

► **To cite this version:**

Pierre Vialar. Propriétés mécaniques et nanotribologiques de monocouches auto-assemblées de microgels de poly(NIPAM) cationique en milieux aqueux. Polymères. Université de Bordeaux; Université de Montréal (1978-..), 2018. Français. NNT: 2018BORD0225 . tel-02008351

HAL Id: tel-02008351

<https://theses.hal.science/tel-02008351>

Submitted on 5 Feb 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée à

L'Université de Bordeaux

L'Université de Montréal

École Doctorale des Sciences Chimiques

Département de Chimie

Par

Pierre VIALAR

Pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : polymères

Propriétés mécaniques et nanotribologiques de monocouches auto-assemblées de microgels de poly(NIPAM) cationique en milieux aqueux

Date de dépôt : 9 octobre 2018

Date de soutenance : 22 novembre 2018

Devant la commission d'examen formée de

M.	Carlos Drummond	Directeur de Recherches, CNRS	Codirecteur de thèse
Mme	Suzanne Giasson	Professeure, UdeM	Codirectrice de thèse
M.	Nicholas Spencer	Professeur, ETHZ	Rapporteur
M.	Antoine Chateauminois	Directeur de Recherches, ESPCI	Rapporteur
Mme	Cécile Zakri	Professeure, UB	Examinatrice
M.	Xavier Banquy	Professeur, UdeM	Examineur

Table des matières

Abréviations	7
Introduction.....	15
Chapitre I – Généralités et Contexte.....	21
I-A. Hydrogels et microgels.....	23
I-B. Le poly(N-isopropylacrylamide)	26
I-C. Forces de surface et matière molle.....	31
I-D. Intérêts et applications de couches de microgels de pNIPAM	39
I-E. Objectifs général et spécifiques	42
Chapitre II – Méthodologie	45
II-A. Matériel.....	47
II-B. Techniques de caractérisation	49
II-B.1. Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS).....	49
II-B.1.1. Principe fondamental de la diffusion.....	49
II-B.1.2. Principe de la mesure	49
II-B.2. Mobilité électrophorétique et charge électrique.....	52
II-B.3. Microbalance à cristal de quartz (QCM).....	55
II-B.3.1. Fonctionnement de la mesure.....	55
II-B.3.2. Exploitation des résultats	57
II-B.4. Microscope à force atomique (AFM).....	59
II-B.5. Appareil de forces de surface (SFA).....	61
II-B.5.1. Considérations générales.....	61
II-B.5.2. Principe de l'interféromètre Fabry-Perot	65
II-B.5.3. Principes mécaniques du SFA	69
Chapitre III – Résultats et discussion.....	73
III-A. Synthèse et caractérisation du pNIPAM sous différentes formes.....	75
III-A.1. Le pNIPAM linéaire cationique	75

III-A.2. Les différents microgels	86
III-A.2.1. Microgels de pNIPAM simples (MPNS).....	86
III-A.2.2. Microgels de pNIPAM rigides (MPNR).....	90
III-A.2.3. Microgels de pNIPAM cœur-écorce (MPNCE)	93
III-A.3. Effet des sels TPB et NaNO ₃	95
III-A.3.1. Effets du TPB sur le pNIPAM linéaire neutre	95
III-A.3.3. Effets de TPB et NaNO ₃ sur les microgels MPNS et MPNR.....	99
III-B. Greffage des microgels sur des substrats rigides.....	104
III-B.1. Les substrats	104
III-B.2. Greffage physique	105
III-B.3. Greffage chimique	106
III-B.3.1. Activation des surfaces	107
III-B.3.2. Différentes fonctionnalisations des substrats	108
III-B.3.3. Fonctionnalisation avec l'EHTES et l'ECHETES.....	114
III-B.3.4. Dépôt des microgels	119
III-B.4. Récapitulatif du protocole de greffage	126
III-C. Caractérisation mécanique et nanotribologique des couches de microgels.....	127
III-C.1. Mesures de microbalance à cristal de quartz dissipative.....	128
III-C.1.1. Approche qualitative.....	128
III-C.1.2. Approche quantitative	136
III-C.1.3. Récapitulatif	141
III-C.2. Mesure des forces de surface statiques.....	142
III-C.2.1. Effet de la température	144
III-C.2.2. Effet de la nature des microgels, MPNS ou MPNR	151
III-C.2.3. Effet de la nature du greffage, physisorption ou chimisorption	153
III-C.2.4. Effet de la nature du sel, NaNO ₃ ou TPB.....	162
III-C.2.5. Récapitulatif	164

III-C.3. Forces de surface dynamiques	165
III-C.3.1. Étude des MPNS physisorbés en présence de NaNO ₃	167
III-C.3.2. Effet de la nature des sels, NaNO ₃ ou TPB.....	175
III-C.3.3. Effet du taux de réticulation des microgels	177
III-C.3.4. Effet de la nature du greffage, physisorption ou chimisorption	179
III-C.3.5. Récapitulatif	191
III-D. Discussion des résultats	193
III-D.1. Force de lift.....	193
III-D.1.1. Détermination expérimentale	193
III-D.1.2. Modélisation.....	201
III-D.1.3. Approche par le Nombre de Péclet	206
III-D.2. Plateau de force de friction.....	209
Conclusion	219
Annexes	225
Annexe 1 : Protocole de synthèse	227
Annexe 2 : Protocole de préparation des échantillons SFA	227
Références bibliographiques.....	229

Abréviations

Produits chimiques

AEMH	<u>H</u> ydrochlorure de 2- <u>a</u> mino <u>e</u> thyl <u>m</u> éthacrylate
DEG	<u>D</u> iéthylène <u>G</u> lycol
EDC	1- <u>e</u> thyl-3-(3- <u>d</u> iméthylaminopropyl) <u>c</u> arbodiimide
HCl	Acide chlorhydrique
MBA	N,N'- <u>m</u> éthylène <u>b</u> isacryl <u>a</u> mide
NaOH	Hydroxyde de sodium
NHS	<u>N</u> - <u>H</u> ydroxy <u>s</u> uccinimide
NIPAM	<u>N</u> - <u>i</u> sopropyl <u>a</u> cryl <u>a</u> mide
PAA	<u>p</u> oly(<u>a</u> cide <u>a</u> crylique)
PDMS	<u>p</u> oly(<u>d</u> i <u>m</u> éthyl <u>s</u> ulfo <u>x</u> ide)
pNIPAM	<u>p</u> oly(<u>N</u> - <u>i</u> sopropyl <u>a</u> cryl <u>a</u> mide)
TPB	<u>T</u> étra <u>p</u> hényl <u>b</u> orate de sodium, NaPh ₄ B
V50	Dihydrochlorure de 2,2-azobis(2-amidinopropane)

Produits synthétisés

MPNS	<u>M</u> icrogels de <u>p</u> NIPAM <u>s</u> imples
MPNR	<u>M</u> icrogels de <u>p</u> NIPAM <u>r</u> igides
MPNCE	<u>M</u> icrogels de <u>p</u> NIPAM <u>c</u> œur- <u>e</u> corce
PNL-N1.6	<u>p</u> NIPAM <u>l</u> inéaire comportant 1.6%w de monomère aminé
PNL-N2.6	<u>p</u> NIPAM <u>l</u> inéaire comportant 2.6%w de monomère aminé

Techniques

AFM	<u>A</u> tom <u>i</u> c <u>F</u> orce <u>M</u> icroscopy, ou microscopie à force atomique
DLS	<u>D</u> ynamic <u>L</u> ight <u>S</u> cattering, ou diffusion dynamique de la lumière
DSC	<u>D</u> ifferential <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry, ou calorimétrie différentielle à balayage
QCM	<u>Q</u> uartz <u>C</u> ystal <u>M</u> icrobalance, ou microbalance à quartz
SFA	<u>S</u> urface <u>F</u> orces <u>A</u> pparatus, ou appareil de forces de surface
SLS	<u>S</u> tatic <u>L</u> ight <u>S</u> cattering, ou diffusion statique de la lumière
UV-vis	Spectrophotométrie <u>U</u> ltraviolets - <u>V</u> isible

Autres

ADN	<u>A</u> cide <u>D</u> ésoxyribo <u>n</u> ucléique
EHD	<u>E</u> lasto <u>h</u> ydro <u>d</u> ynamique
FECO	<u>F</u> ringe of <u>E</u> qual <u>C</u> hromatic <u>O</u> rd <u>e</u> r, ou frange d'ordre chromatique égal
G	Energie de Gibbs, ou énergie libre
k	constante de Boltzmann, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
LCST	<u>L</u> ower <u>C</u> ritical <u>S</u> olution <u>T</u> emperature, ou température basse critique de solution
S	Entropie
T	<u>T</u> empérature
PTT	<u>P</u> hase <u>T</u> ransition <u>T</u> emperature, ou température de transition de phase
Δ	Différentiel
%v	Fraction volumique
%w	Fraction massique

“Once you eliminate the impossible, whatever remains, no matter how improbable, must be the truth.”

– Sir Arthur Conan Doyle

Ce travail a été rendu possible grâce à plusieurs personnes, sur plusieurs continents et je tiens à les en remercier chaleureusement.

En premier lieu, bien évidemment, mes deux directeurs : Suzanne et Carlos. Il va de soi que ce projet n'aurait jamais vu le jour sans vous, mais ce sont vos qualités personnelles et de directeurs qui m'ont permis de me surpasser et d'achever cette tâche immense. Merci de m'avoir accepté comme étudiant, de vous être battus pour que je puisse venir (et rester !) à l'Université de Montréal et prolonger le calendrier à Bordeaux, et dans tous ces autres moments où les universités révélaient quelques incompatibilités.

Plus spécifiquement, Suzanne, merci, car grâce à cette thèse, j'ai pu migrer dans la ville dans la ville dont je rêvais depuis des années, grandir plus que je ne l'aurais cru possible (professionnellement comme personnellement parlant), et faire quelques-unes des plus belles rencontres de ma vie. Merci également de m'avoir tant appris sur le métier, et de m'avoir laissé une si grande autonomie. Et encore merci pour tous ces repas à l'Oliverie – je m'en délecte encore !

Chef, merci pour tout. Plus qu'un directeur, tu as été un mentor. Toujours le bon mot pour me ressaisir dans les moments difficiles, me féliciter quand j'en avais besoin et me motiver quand je n'arrivais plus à avancer. Tu es un exemple à suivre.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury, Nicholas Spencer, Antoine Chateauminois, Xavier Banquy et Cécile Zakry, pour avoir lu et critiqué cette thèse.

Merci à Hassan, pour m'avoir formé à l'AFM, et avoir fait de moi « un grand expert » en la matière (pour te citer). J'espère que ces quelques lignes te feront aussi chaud au cœur qu'une chocolatine, sinon, je sais ce qu'il me reste à faire.

Je prends aussi le temps de glisser un mot à M. Bernard Berdeu : sans votre petit mail, cette thèse ne serait pas. Je vous dois beaucoup.

Un immense merci à Lucie, qui m'a montré comment apprivoiser le SFA, qui a partagé ses froides journées d'hiver avec moi pour seule compagnie, et avec qui on se soutenait quand on en avait gros. Et encore félicitations pour tes deux petits monstres, vu comme tu t'es bien occupée de moi, je n'ai aucun doute sur le fait que tu es une maman extraordinaire.

Nico, merci pour les spectres RMN.

Je remercie également toutes les étudiantes et tous les étudiants (et post-docs et ex-étudiants) avec qui j'ai passé du temps, au détour d'un café, d'une cigarette ou d'un coin de hotte. Après 4 ans dans deux laboratoires, la liste est longue, alors je vais tâcher de n'oublier personne (je suis à peu près certain que c'est le cas, ce n'est pas contre vous, ma mémoire n'est plus ce qu'elle était) : Marie, Vincent, Alexander, Eric, Charly, Gilles, Maxime, Alberto, Antoine, Fiona, Alain, Medhi, Fanny, Line, Sofia, Anaëlle, Yohann, Mathieu, Michael, Heather, Frantz, Mayada, Katerina, Sophie, Margot, Anandi. Je suis heureux d'avoir rencontré chacun d'entre vous, et je vous souhaite le meilleur pour la suite.

Merci aussi à Nathalie, mon rayon de soleil quotidien, ma confidente, et mon amie.

Merci au 260, et à toutes les rencontres que j'y ai faites, pour la plus belle année de ma vie.

Merci à Gauvin pour toutes ces belles discussions le midi, pour ces soirées emplies de courage, et pour m'avoir prêté ton zetasizer (on en avait un en fait).

Merci à mes copains Thomas et Cyril, qui m'ont montré comment on fait une thèse en 3 ans. Et qui débarquent par surprise de l'autre côté de la planète. Et pour tout un tas d'autres raisons, mais cette thèse est déjà bien assez longue.

Bien sûr, je remercie mon collègue, mon ami, Toby pour tout ce qu'il a fait pour moi, et pour tout le temps qu'on a passé ensemble. J'ai hâte de te revoir, j'espère que tes princesses et tes chats vont bien, et surtout, j'espère que tu ne m'en voudras pas de m'être payé ta tête jusqu'au bout.

Merci à mes trois frères, qui se reconnaîtront, et sauront pourquoi.

Je tiens aussi à remercier mes parents, et ma sœur, pour votre soutien et votre amour inépuisables.

Enfin, Lola, et nos petites boules d'amour, merci de m'avoir soutenu et donné le sourire dans les moments les plus difficiles.

Introduction

La nature, dans toute sa splendeur, est à l'origine de l'inspiration des plus grandes découvertes et inventions de l'espèce humaine. C'est en regardant les oiseaux voler que nous avons cherché à créer des machines nous permettant de nous déplacer dans les airs, en voyant la foudre frapper le sol que nous avons eu l'idée de maîtriser l'électricité, et paraît-il qu'une simple pomme serait à l'origine des lois de la physique que nous appliquons toujours aujourd'hui. Aujourd'hui encore, nous cherchons à comprendre et à reproduire la qualité, la durabilité et l'efficacité de systèmes naturels, comme par exemple l'hydrophobicité des feuilles de lotus,¹ l'adhésion des geckos² ou encore l'incroyable solidité de la soie d'araignée.³ Cependant, il existe encore certains systèmes que nous n'avons pas su reproduire, à cause de leur complexité et du manque de modèles adaptés décrivant l'intégralité des phénomènes mis en jeu. Un de ces systèmes, qui nous intéresse particulièrement dans le cadre de ce projet, est le système articulaire des mammifères. En effet, les articulations permettent une excellente lubrification qui sert encore de référence aujourd'hui, dans un milieu très sollicité (les articulations sont engagées à longueur de journée), avec une efficacité durable sur la vie de l'animal concerné. En prenant l'exemple l'articulation coxo-fémorale (soit la hanche) d'un être humain en bonne santé, elle est sollicitée pendant environ deux tiers de la journée, sur toute sa vie, soit en moyenne 80 ans. Et si nous connaissons la composition des systèmes articulaires,⁴ la description des phénomènes responsables de la qualité des articulations comme systèmes lubrifiants a beaucoup évolué au cours des années, et reste un sujet d'actualité.⁵⁻¹⁰

Le domaine de la science qui s'intéresse à l'étude des systèmes en friction et lubrifiants est la tribologie, que son étymologie grecque décrit parfaitement : *logos*, l'étude, et *tribein*, le frottement. Le moteur du projet que nous rapportons dans cette thèse s'inscrit dans ce domaine, mais de façon plus spécifique : nous nous intéressons à des systèmes nanométriques, nous parlons alors de *nanotribologie*. L'intérêt de cette spécification est qu'elle permet d'observer des phénomènes précis, qui n'interviennent qu'aux plus petites échelles, jusqu'à l'interaction moléculaire voire atomique, mais dont les conséquences peuvent se ressentir jusqu'à l'échelle macroscopique.¹¹ Les études nanotribologiques sont donc cruciales pour mettre à jour de nouveaux phénomènes et comportements de surfaces en friction, qui en retour peuvent faire avancer la compréhension de systèmes plus complexes, tels que les articulations.

C'est donc dans le but de faire avancer les connaissances scientifiques dans le domaine de la nanotribologie des surfaces molles que nous avons entrepris le projet décrit dans la présente thèse. Pour cela, nous avons sélectionné un système jusqu'alors peu étudié : des monocouches de microgels de pNIPAM auto-assemblées. Nous avons basé ce choix sur plusieurs

critères interdépendants : nous voulons étudier les propriétés nanotribologiques de la matière molle, de surcroît en milieu aqueux, et nous nous sommes donc tournés vers les hydrogels, qui ont déjà été étudiés, y compris au sein de notre groupe. Toutefois, les études tribologiques avec ces matériaux sont limitées car les hydrogels s'abîment sous l'effet de la friction, ce qui cause une destruction globale de l'échantillon.¹² Pour pallier ce problème, nous avons choisi d'utiliser des particules discrètes, les microgels, dans l'espoir qu'un endommagement ne se propage pas à l'intégralité de la couche, mais reste au contraire localisé aux particules concernées qui peuvent être arrachées puis évacuées du contact sans que les propriétés de la couche ne soient affectées. Enfin, le choix du pNIPAM repose d'une part sur le fait que nous avons dans le groupe une expertise avec ce polymère qui présente une grande modulabilité,¹³⁻¹⁶ et d'autre part sur le fait que le pNIPAM est un polymère thermosensible dans l'eau : plusieurs de ses propriétés changent en variant la température. Cela présente un intérêt dans le cadre de notre projet, puisque cela nous permet de faire varier les propriétés de la couche que nous étudions en modifiant la température avec l'appareil que nous utilisons pour les mesures nanotribologiques, l'Appareil de Forces de Surface (SFA). Ainsi, il est possible de modifier les propriétés de notre système en minimisant les risques de contamination et d'endommagement, tout en maintenant une excellente comparabilité, puisqu'il s'agit toujours du même échantillon.

L'objectif principal de cette étude est d'élucider le mécanisme sous-jacent aux propriétés nanotribologiques des monocouches de microgels afin de pouvoir mieux contrôler leur comportement et par conséquent, de développer de nouveaux matériaux aux propriétés modulables.

Pour cela, nous avons développé nos systèmes expérimentaux dans leur intégralité, depuis la synthèse des microgels jusqu'aux protocoles de greffage, qui doivent tous deux suivre un cahier des charges spécifique, que nous avons également définis. Les paramètres que nous souhaitons étudier sont la rigidité des microgels, la nature du greffage des microgels sur substrats (à savoir une adsorption physique ou chimique), la température, la force ionique et la nature du sel ajouté. L'aspect sur lequel nous avons le moins de marge de manœuvre est le substrat utilisé pour les expériences avec le SFA : le mica. Il s'agit d'un matériau relativement inerte chimiquement mais qui se charge négativement dans l'eau. Comme nous souhaitons quantifier les propriétés des couches de microgels, il nous faut limiter au maximum les modifications de surface du mica, afin d'éviter au maximum d'altérer les résultats avec les propriétés d'une couche tierce entre le mica et les microgels. Cela signifie dans le cas du greffage physique, il

nous faut des microgels qui soient capables de s'adsorber sur le mica nu, et dans le cas du greffage chimique, il nous faut le minimum d'épaisseur de molécules fonctionnelles, ce que nous ferons en proposant une nouvelle molécule de greffage. Connaissant ces contraintes concernant le substrat et les greffages, nous pouvons déterminer le cahier des charges microgels : afin de s'adsorber sur le mica nu dans l'eau, ils doivent être cationiques, et présenter des fonctions chimiques réactives pour permettre le greffage chimique. En outre, il doit être possible de modifier leur rigidité via le taux de réticulation sans pour autant instiller des changements drastiques dans le microgel, notamment concernant la thermosensibilité et la taille des particules.

C'est à partir de ces contraintes que nous avons entamé notre projet, que nous rapportons ici dans l'ordre chronologique, puisqu'il s'agit également du déroulement cohérent de la construction et de l'analyse de nos systèmes : synthèse des microgels, greffage, analyse tribologique. Le lecteur pourra ainsi suivre notre démarche intellectuelle au cours des différentes étapes de notre projet.

Le présent manuscrit de thèse sera donc composé de la façon suivante : d'abord un chapitre de bibliographie qui permettra détailler les connaissances nécessaires à la compréhension de notre projet, d'établir le paysage scientifique dans lequel il s'inscrit, et au terme duquel nous ferons un récapitulatif des objectifs à la lumière de cette étude. S'en suivra un chapitre de méthodologie, qui décrira notamment les principes des différents techniques utilisées au cours du projet, et particulièrement de l'Appareil de Forces de Surface. Ensuite, nous aborderons les résultats et discussions allant de pair, que nous avons divisé en trois parties. La première traitera la caractérisation des différentes synthèses de microgels que nous avons effectuées, et du comportement de ces microgels en solution. La seconde concernera les différentes méthodes de greffage, et plus spécifiquement l'élaboration et l'optimisation du protocole de greffage chimique avec une nouvelle molécule d'ancrage, en utilisant l'expertise développée au sein du groupe.¹⁷⁻²⁰ La dernière partie, la plus importante – tant au niveau de son contenu que de son volume, portera sur l'étude des propriétés mécaniques et tribologiques de nos systèmes, d'abord à l'aide d'une Microbalance à Cristal de Quartz avec mesure de dissipation (QCM-D), puis avec l'étude des forces normales de surface à l'aide du SFA, et enfin l'investigation nanotribologique des couches suivi de la discussion des découvertes effectuées. Puis nous terminerons en concluant sur l'ensemble des résultats que nous avons relevés et sur leurs conséquences sur le domaine tribologique, synthétique comme biologique.

Enfin, nous donnerons les perspectives ouvertes à différents niveaux par ce projet et les découvertes qu'il a engendrées.

Chapitre I – Généralités et Contexte

I-A. Hydrogels et microgels

Historiquement, la première mention du terme hydrogel dans la littérature scientifique remonte à 1894, et le terme est utilisé pour décrire un gel colloïdal à base de sels inorganiques.²¹ Par la suite, la définition d'hydrogel s'est affinée, notamment en 1960 avec la publication de Wichterle et Lím, qui a posé les bases de ce qui est désormais considéré comme un hydrogel.²² Cette première synthèse, rapportée il y a plus d'un demi-siècle, en présente notamment le poly(hydroxyéthyl méthacrylate) comme une solution à l'incompatibilité entre les tissus organiques et les matériaux plastiques de l'époque. Les principales caractéristiques des hydrogels y sont décrites : il s'agit d'un réseau tridimensionnel de polymère hydrophile, capable de capturer un grand volume d'eau et perméable aux électrolytes.²² Depuis cette publication, les hydrogels sont devenus un sujet phare de la recherche, d'abord pour des applications médicales directement dans le corps des patients, puis dans un nombre grandissant de domaines où les hydrogels se démarquent, comme le prouve le nombre exponentiellement croissant de publications comprenant « hydrogel » comme mot-clé.^{21,23,24} Les applications diverses, sur lesquelles nous reviendrons par la suite, ont été rendues possibles grâce à la vaste gamme de polymères répondant aux critères d'un hydrogel, et principalement la variété de leurs propriétés chimiques et physiques.

La définition la plus succincte du terme hydrogel est : « Les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels de chaînes de polymère qui gonflent mais ne se dissolvent pas dans l'eau ».²⁵ L'IUPAC en donne une forme plus élaborée, puisqu'elle stipule qu'il s'agit d'un réseau polymérique non-fluide qui est expansé dans l'intégralité de son volume par son solvant, l'eau. Ce réseau peut être de nature chimique avec une réticulation covalente, ou physique avec liens hydrogène (ou autres interactions intermoléculaires), cristallisation, formation d'hélices, points de jonctions vitreux avec des copolymères à blocs, ou encore avec des structures lamellaires. Dans le cas de réticulation chimique, la formation du gel est irréversible, contrairement à la réticulation physique. Cette définition précise également que les gels possèdent une résistance à la déformation finie et généralement faible, point sur lequel nous rentrerons en détail plus loin.^{26,27}

Au fil des années, les hydrogels ont évolués et il est possible aujourd'hui de distinguer trois grandes classes, comme suggéré par Buwalda et al.²⁸ :

- Les hydrogels de première génération : il s'agit des matériaux du type de ceux rapportés par Witcherle et Lím. Des polymères généralement hydrosolubles réticulés en réseau tridimensionnels présentant une grande capacité de gonflement et bonnes propriétés mécaniques.²³
- Les hydrogels de seconde génération : apparus au cours des années soixante-dix, ces hydrogels ont comme principale innovation une sensibilité aux stimuli externes. Sous l'effet d'une modification du milieu, les plus courantes étant la température, le pH ou encore la force ionique, un certain nombre de propriétés propres au polymère utilisé sont modifiées. Typiquement, le taux de gonflement de l'hydrogel, ses propriétés mécaniques et son hydrophobicité peuvent varier, voire l'intégrité de l'hydrogel s'il s'agit par exemple d'un gel physique.^{23,28,29}
- Les hydrogels de troisième génération : il s'agit ici du développement le plus récent en matière d'hydrogel. Ce sont des matériaux complexes, généralement composés de copolymères, capables de répondre indépendamment et spécifiquement à différents stimuli. Pour cela, ces matériaux ont été nommés hydrogels intelligents ou multi-stimulables, puisque leurs réponses peuvent être ajustées dépendamment de l'application visée.^{21,23-25,28,30}

Les gels peuvent également être synthétisés sous forme de particules sphériques. Celles-ci sont appelées microgels si leur diamètre est compris entre 100 nm et 100 μ m, nanogels s'il est inférieur, et macrogel sinon.^{26,29} Ces particules ont évolué en parallèle des hydrogels, il est donc possible de synthétiser des microgels sensibles aux stimuli. Et c'est en raison de cette sensibilité qu'il est vital de distinguer les particules en fonction de leur diamètre, à savoir nano-, micro- et macrogels. En effet, la surface spécifique d'une particule sphérique est inversement proportionnelle à son diamètre, ainsi que son taux de diffusion, comme l'indique l'équation de la diffusion de Stokes-Einstein.³¹ Le temps requis pour qu'un stimulus atteigne le centre de la sphère est par conséquent proportionnel au carré de son diamètre.^{27,32,33} Ainsi, les nanogels sont les plus réactifs vis-à-vis un stimulus, mais présentent également les inconvénients liés à leur petite taille : complexes à manipuler, difficiles à récupérer, à analyser. En conséquence, les microgels sont le compromis idéal entre la maniabilité des macrogels et la qualité de réponse aux stimuli des nanogels. De plus, les particules de diamètre inférieur au micron ont l'avantage d'être du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde de la lumière visible. Cette propriété les rend utilisables d'une part dans des méthodes d'analyse utilisant les interactions entre particule et lumière, telles que la Diffusion Dynamique et Statique

de la Lumière (respectivement DLS et SLS) ou la mesure de la mobilité électrophorétique, et d'autre part, étend les applications au domaine de l'optique. Par exemple, un arrangement bi- ou tri-dimensionnel de particules de diamètre inférieur au micromètre permet l'obtention de couleur structurelle, propriété propre au diamètre des particules, et non à leur nature chimique.

Grâce aux différentes générations d'hydrogel et la possibilité de les synthétiser sous forme de microgels, le champ des applications possibles ne semble être limité que par l'imagination. Dans le biomédical, qui est le domaine de recherche historique des hydrogels, on trouve comme application l'ingénierie tissulaire^{19,34,35}, dont notamment la régénération osseuse³⁶, cardiaque^{37,38}, dentaire^{39,40}, et la cicatrisation d'autres tissus.⁴¹⁻⁴⁴ Les hydrogels sont également d'une grande importance pour la libération contrôlée de principes actifs^{45,46}, particulièrement en tant que lentilles de contact.⁴⁷⁻⁵⁰ En biologie, les hydrogels servent grandement en protéomique, science de l'étude des protéines cellulaires, notamment pour l'électrophorèse des protéines⁵¹⁻⁵⁴, mais également pour la culture cellulaire et bactérienne^{55,56} ou encore en tant que biosenseurs.^{16,57} Les hydrogels ont également trouvé leur place en médecine, dans l'aide au diagnostic⁵⁸, le pansement de plaies⁵⁹, la chirurgie esthétique avec par injection de gels⁶⁰⁻⁶³, ou encore en immunothérapie et vaccination en simplifiant l'utilisation de vaccins ADN.⁶⁴ D'autres milieux gagnent également à développer ces technologies, comme le secteur environnemental, qui s'est également avidement approprié les hydrogels en raison de leurs grandes capacités de dépollution.⁶⁵⁻⁷¹ Enfin, il est intéressant de noter que les hydrogels se sont d'ores et déjà installés dans nos foyers, grâce à un nombre croissant d'usages domestiques. Ils sont notamment employés dans les couches super-absorbantes⁷²⁻⁷⁴, pour l'arrosage continu de plantes⁷⁵, et entre également dans la composition de parfums⁷⁶ et de produits cosmétiques.^{77,78} Néanmoins, l'horizon des possibilités d'application des microgels ne peut s'étendre qu'en étudiant méthodiquement les propriétés physiques et chimiques de ces hydrogels. La recherche fondamentale dans ce domaine s'avère alors cruciale, étant donné l'étendue des applications possibles. C'est ici, dans le but d'élargir les connaissances sur les propriétés physico-chimiques des microgels, que s'inscrit le projet décrit dans cette thèse.

I-B. Le poly(N-isopropylacrylamide)

La gamme de polymères répondant aux critères des hydrogels et pouvant former des particules est interminable. Pour effectuer une étude en profondeur, il convient donc de se restreindre à un (ou quelques) polymères. Idéalement, un polymère ayant une sensibilité intrinsèque à un stimulus, mais permettant une altération aisée de sa composition afin de pouvoir apporter une réponse à d'autres stimuli – en soi, qu'il s'agisse d'un matériau multi-stimulable. Selon ces critères, le poly(N-isopropylacrylamide) (pNIPAM) est prometteur car il est thermosensible et facilement modulable du point de vue de sa structure chimique. En effet, d'autres monomères peuvent être incorporés sans étape supplémentaire lors de la synthèse, apportant ainsi des nouvelles propriétés. De plus de posséder une structure aussi simple et bien définie, il répond abruptement à une température généralement autour de 32°C, une des plus proche de la température biologique humaine que nous connaissons. L'ensemble de ces propriétés en font un des polymères les plus populaires et le candidat sélectionné pour notre sujet de recherche. ^{79,80}

Le pNIPAM est obtenu par polymérisation radicalaire du N-isopropylacrylamide (NIPAM), monomère dont les premiers rapports de synthèse datent de 1955, où il était d'ailleurs décrit comme un répulsif efficace contre les rongeurs.⁸¹⁻⁸⁴ Cette molécule est composée d'une fonction vinylique permettant la polymérisation, d'une fonction amide qui rend le monomère soluble dans l'eau et une fonction isopropyl apportant des propriétés hydrophobes (Figure I-1).

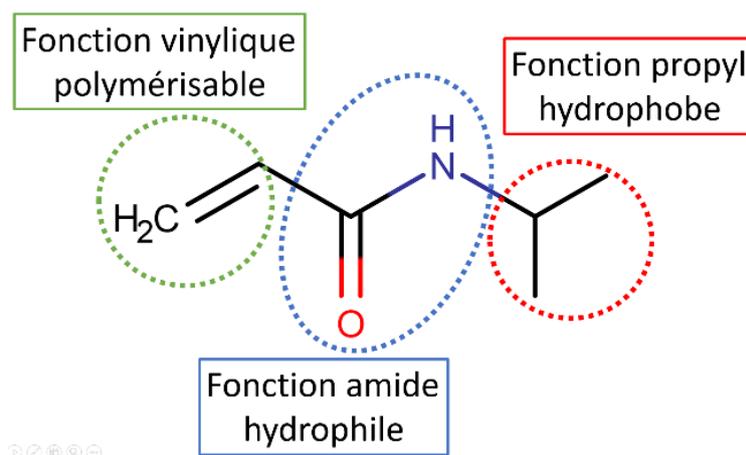


Figure I-1. Monomère de NIPAM et rôle de ses différentes fonctions.

Une fois polymérisé, le pNIPAM acquiert ses propriétés de thermosensibilité grâce aux deux fonctions amide et propyl. En effet, lorsque la température est assez basse, des liaisons hydrogène entre la fonction amide et l'eau se créent. Les interactions hydrophiles sont majoritaires et le pNIPAM est alors soluble dans l'eau. À l'inverse, lorsque la température est élevée,

ces liaisons H sont partiellement détruites et les fonctions isopropyl rendent le polymère moins hydrophile, sans le rendre complètement hydrophobe pour autant puisque l'amide conserve partiellement ses propriétés quelle que soit la température.⁸⁵ Ceci a pour conséquence que le polymère se replie sur lui-même et précipite. Le pNIPAM est en conséquence un polymère dit à température de solubilité critique basse (Lower Critical Solution Temperature, ou LCST). La LCST correspond à la température la plus basse à laquelle le polymère change de phase, c'est-à-dire qu'elle correspond au minimum du diagramme de phase représentant la température en fonction de la fraction massique en polymère (Figure I-2). En conséquence, la LCST est définie pour une concentration en pNIPAM bien précise. En revanche, il y a un changement de phase à toute concentration ; la température correspondant à ce changement est nommée Température de Transition de Phase (Phase Transition Temperature, ou PTT), qui dépend donc de la concentration. Lorsque la température de travail est inférieure à la PTT, le solvant – dans le cas du pNIPAM, l'eau – est un bon solvant, et devient un mauvais solvant lorsqu'elle est supérieure.^{79,80,86–90} Il est commun de voir dans la littérature sur le pNIPAM une confusion entre LCST et PTT, car aux faibles concentrations (généralement les concentrations de travail pour de tels polymères en solution), les deux sont proches. Toutefois, nous tenons à faire la distinction, car l'exploitation de certains de nos résultats pourraient porter à confusion.

D'un point de vue thermodynamique, le comportement d'un polymère dans un milieu donné reflète l'équilibre des interactions entre les chaînes (de façon inter- ou intramoléculaire), entre les chaînes et le solvant, et entre les molécules du solvant.⁹¹ L'eau étant une molécule possédant des interactions solvant-solvant particulièrement fortes, le comportement du pNIPAM est régi par sa capacité à perturber la structure partielle de l'eau. Pour cela, les fonctions hydrophiles et l'eau s'ordonnent de façon à former des liaisons hydrogènes,⁹² mais l'eau doit se réorganiser davantage au voisinage des fonctions apolaires, puisqu'elle ne peut y former de liaisons hydrogène. Cet effet hydrophobe entraîne une diminution de l'entropie au cours du mélange (soit ΔS négatif).^{93,94} Ainsi, lorsque la température est élevée, le terme entropique l'emporte sur l'enthalpie exothermique des liens hydrogènes formés entre les groupes polaires du polymère et les molécules d'eau, qui sont la force motrice de la dissolution. En conséquence, l'énergie libre du mélange ΔG_m devient positive menant à une séparation de phase au-dessus de la PTT (Figure I-2); et si la concentration locale en polymère est suffisamment élevée, il précipite.^{80,95}

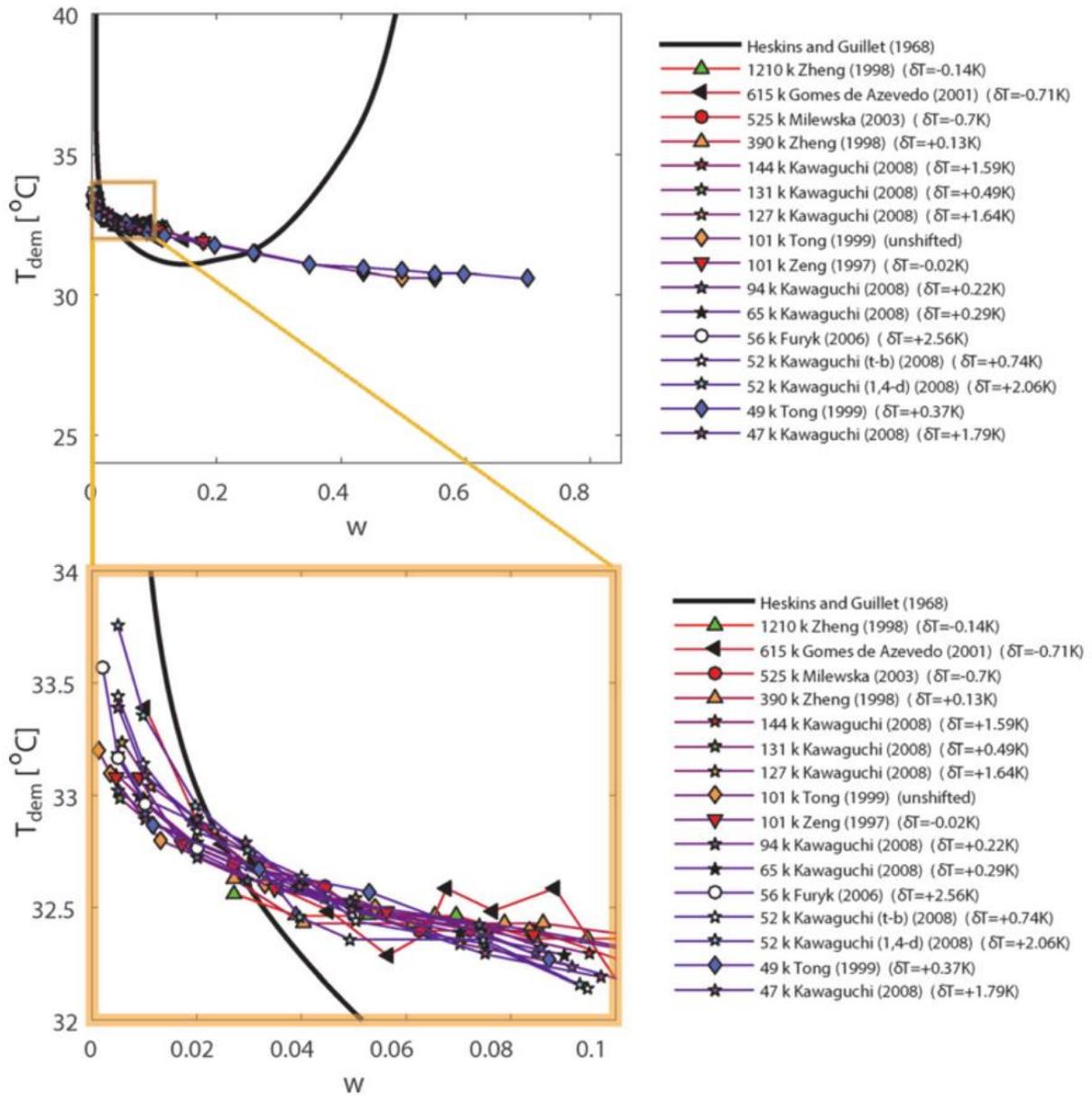


Figure I-2. Diagrammes de phases empiriques du pNIPAM sur 40 ans de recherche. Température de démixtion en ordonnée, pourcentage massique de polymère en abscisse. Avec la permission de ⁹⁵.

Il est également couramment accepté que la PTT du pNIPAM soit comprise entre 30 et 35°C et est sensible à la nature, la structure et l'environnement du pNIPAM.⁸⁰ La préparation du polymère a donc un impact crucial sur son comportement. Or, de multiples méthodes de synthèse ont été rapportées dans la littérature : initiation par radicaux libres en solution organique⁹⁶⁻⁹⁸ et aqueuse^{13,14,16,90,99-101}, par voie rédox en milieu aqueux¹⁰²⁻¹⁰⁴, polymérisation ionique¹⁰⁵, ou encore par irradiation^{106,107}. De plus, le pNIPAM est considéré comme un échafaudage pour développer des matériaux intelligents ou multi-stimulables, car il est aisé d'ajouter un ou plusieurs co-monomères lors de la synthèse.⁸⁰ Ils permettent d'apporter une sensibilité à un nouveau stimulus (pH^{108,109}, molécule tierce^{110,111}, lumière¹¹²), de modifier la

charge^{13,14} ou l'hydrophobicité du pNIPAM.¹¹³ En revanche, les quantités de co-monomère doivent rester les plus faibles possible, afin de minimiser leur impact sur la PTT et la conformation du polymère. Les co-monomères hydrophiles ayant tendance à augmenter la PTT et la distance chaîne à chaîne, et inversement pour les hydrophobes.⁸⁰

La conformation du polymère a également un impact sur son comportement lors de la transition de la PTT : par exemple, un pNIPAM linéaire va précipiter, alors qu'un microgel restera stable. Or le pNIPAM offre une grande marge de manœuvre quant à sa conformation. Il a été synthétisé sous la forme de chaînes linéaires^{80,103,105,107}, hydrogels macroscopiques^{114,115}, microgels simples^{13,29,90,99,116,117} et complexes^{16,100,101}, latex^{118,119}, films fins¹⁰⁴, membranes¹²⁰, et revêtements¹²¹. Toutefois, les formes retrouvées majoritairement dans la littérature sont les chaînes simples, les hydrogels et les microgels. Dans le cas des chaînes simples, lorsque la température est élevée au-dessus de la PTT, leur mobilité permet d'atteindre les conditions de concentration locale menant à la précipitation. Ainsi, les solutions de pNIPAM présentent, lorsqu'on les chauffe, un point trouble lors de la précipitation des chaînes. Ainsi, mesurer la température d'apparition du point trouble revient à déterminer la PTT, ce qui peut être fait visuellement, par spectrophotométrie UV-visible, ainsi qu'avec la DSC, la transition entraînant une variation de la capacité thermique de la solution (Figure I-3).⁸⁰ Dans le cas des hydrogels et microgels chauffés au dessus de leur PTT, la réticulation limite la mobilité des chaînes dans le gel, ce qui ne permet pas nécessairement d'atteindre les conditions de précipitation du polymère. Néanmoins, le polymère se réorganise et les chaînes se replient pour minimiser l'énergie libre du mélange. En conséquence, le volume du gel diminue : il se contracte, et ce faisant, évacue de l'eau. Cette transition est accompagnée de plusieurs modifications des propriétés du gel ou microgel : l'indice optique augmente et se rapproche de celui du polymère, ce qui donne aux solutions de microgels une apparence plus turbide, car la diffusion de Mie est accentuée par l'écart d'indice optique entre solvant et particules.⁸⁰ La rigidité des gels varie également, et se traduit généralement par une augmentation du module d'Young avec l'élévation de la température, bien que certains travaux montrent une diminution importante de ce dernier autour de la PTT.⁹⁹ En outre, la diminution de volume de la particule entraîne, dans le cas de microgels fonctionnalisés, une augmentation de la densité des

fonctions en surface – ce qui par exemple mène à une augmentation de la mobilité électrophorétique lorsque la particule porte des charges.¹⁴

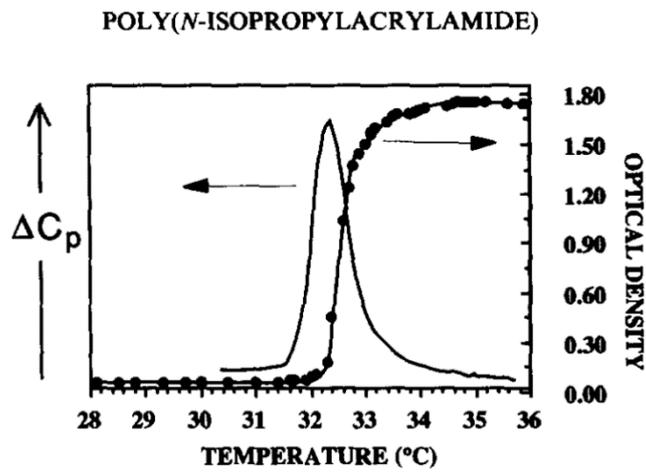


Figure I-3. Mesure du point trouble et de la capacité calorifique d'une solution de pNIPAM en fonction de la température, dans le but de déterminer la PTT. Avec la permission de ⁸⁰.

I-C. Forces de surface et matière molle

Le terme *matière molle* a été proposé dans les années 70 par Madeleine Veyssié « [...] pour désigner tout ce qui va des matières plastiques aux bulles de savon, en passant par les gels, les élastomères, les cristaux liquides, les crèmes cosmétiques, les boues, les pâtes céramiques, etc. »¹²² Si l'expression a d'abord été utilisée sur le ton de l'humour, elle s'est répandue, y compris chez nos collègues anglo-saxons qui lui préféraient le terme de *fluides complexes*, à tel point qu'un journal portant son nom littéral, *Soft Matter*, est né sous la tutelle de la Royal Society of Chemistry. Il est toutefois évident que définir avec exactitude ce qu'est la matière molle n'est pas une mince affaire, étant donné la quantité de systèmes physico-chimiques variés qu'elle regroupe. Néanmoins, il est aujourd'hui considéré que le point commun à tous ces systèmes sert de critère de définition : il s'agit de matériaux dont les énergies d'interaction entre les constituants sont comparables à l'énergie thermique kT à température ambiante – soit généralement les liaisons H, forces électrostatiques et autres interactions de Van der Waals.¹²³ Pierre-Gilles de Gennes, lors de la présentation des prix Nobel de physique de 1991, avance également que la matière molle possède deux caractéristiques majeures : ¹²⁴

- La complexité, en référence à l'évolution de la matière condensée au cours du 20^{ème} siècle avec le développement de systèmes tels que les polymères, tensioactifs et cristaux liquides.
- La flexibilité, dans le sens où la matière molle permet typiquement d'atteindre facilement des changements drastiques de ses propriétés mécaniques.

Cette « flexibilité » réfère à l'ordre de grandeur des énergies du système, puisqu'une réorganisation ou changement de conformation peut avoir lieu sous l'effet d'une variation externe faible (température, pression, concentration, contrainte mécanique, électrique, radiative, etc...), comme mentionné précédemment pour le pNIPAM. Il est en outre possible de relever d'autres caractéristiques intéressantes des systèmes de la matière molle. D'abord, les tailles caractéristiques des objets composant le système sont comprises entre le nanomètre et la centaine de nanomètre, soit de la chaîne de polymère à la nanoparticule, en passant par les protéines et les différents systèmes auto-assemblés (micelles, liposomes, vésicules). Ces tailles résultent en de grandes surfaces spécifiques ; il est donc courant que les effets interfaciaux et surfaciques l'emportent sur les effets de volume. Dans la grande majorité des cas, les objets d'un même système présentent une polydispersité de forme et/ou taille, à l'exception

des protéines et certains biopolymères comme l'ADN. Ainsi, deux systèmes de même composition mais avec des polydispersités différentes peuvent avoir des propriétés physiques très différentes. Enfin, les effets entropiques ont une grande influence sur la physique de ces systèmes et il est possible que leurs propriétés soient grandement altérées lorsque les objets sont confinés, ou que leur dimensionnalité soit modifiée, par exemple en couche mince bidimensionnelle.¹²³

Les surfaces décorées de matière molle, ou *surfaces molles*, présentent de nombreux avantages, notamment un meilleur contrôle des propriétés de la surface (mouillabilité, adhésion, lubrification, protection). Il paraît alors intéressant d'aller sonder les propriétés de surfaces molles, non seulement pour voir quelles propriétés elles confèrent aux surfaces, mais également comment elles se comparent aux propriétés en volume.

Un aspect crucial des propriétés des surfaces molles est ce que l'on appelle les forces de surface, c'est-à-dire l'ensemble des forces mesurables à proximité d'une surface (hors ou en contact), qu'il s'agisse de forces répulsives, attractives, d'adhésion, de friction ou de lubrification. Si les premières réflexions de l'humanité sur la nature des forces remontent à plus d'un millénaire avant notre ère¹²⁵, nous avons désormais une classification bien mieux définie de la nature de ces forces et qui ne repose plus sur des concepts abstraits ou métaphysiques. Cette classification, résultante de la réunion de nombreux travaux, est décrite dans le livre de Jacob Israelachvili :¹²⁶

- Les forces de van der Waals : elles regroupent différents types d'interactions, les plus courantes étant les interactions entre deux multipôles induits (forces de London, aussi appelés effet de dispersion), entre deux multipôles permanents (forces de Keesom), et entre un multipôle permanent et un multipôle induit (forces de Debye). Ces forces sont généralement considérées comme faibles mais omniprésentes. Elles peuvent être attractives (entre corps identiques) comme répulsives (entre différents corps).
- Les forces électrostatiques : elles concernent tout élément possédant une charge électrique. Ce sont des forces considérées comme fortes, avec une longue portée dépendante de la force ionique. Cette portée est généralement caractérisée par la longueur de Debye. Dans l'eau pure, la longueur de Debye est d'environ 1 μm et avec 1 mM de sel monovalent elle est réduite à environ 10 nm.¹²⁷ Ces forces peuvent être attractives entre deux objets de charges opposées, ou répulsives entre deux objets de même charge.

- Les forces de solvatation, et plus spécifiquement d'hydratation lorsque le solvant est l'eau : il s'agit des forces qui poussent le solvant à s'ordonner au contact d'une surface ; elles peuvent donc être dues, entre autres, à la structure de la surface, à son hydrophobicité, ou encore à un phénomène de déplétion. Une fois encore, ces forces peuvent être attractives comme répulsives, voire oscillatoires.
- Les forces entropiques : elles sont couramment d'origine stérique et osmotique dues à des fluctuations thermiques ou associées à un phénomène de pontage entre surfaces par la présence de molécules d'adsorbant simultanément sur deux surfaces opposées. Ces phénomènes apparaissent lorsque le solvant ou des objets solutés sont confinés entre des surfaces. Ces forces sont généralement répulsives.
- Les forces chimiques de courte portée : il s'agit naturellement des liens covalents, métalliques, ioniques, mais également de répulsion stérique. Bien que généralement attractives, ces forces sont souvent répulsives aux distances les plus petites.

Les différentes forces que nous venons de décrire sont représentées schématiquement à la Figure I-4 en fonction de la distance de séparation entre deux surfaces. ¹²⁸

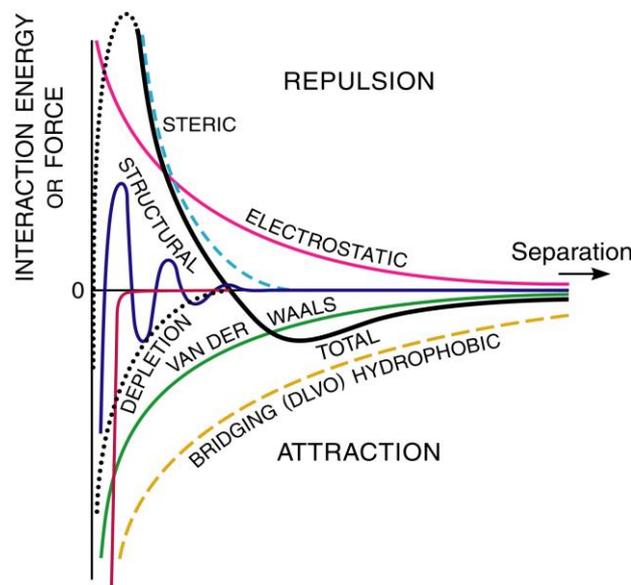


Figure I-4. Représentation schématique de l'effet de différentes forces mesurables en fonction de la distance, et de leur combinaison. Avec la permission de ¹²⁸. Les forces représentées sont

- | | |
|--|---------------------------------------|
| — : électrostatique répulsive | — — — : stérique répulsive |
| — : structurelle oscillatoire | ••••• : déplétion attractive |
| — : Van der Waals attractive | — — — : pontage hydrophobe attractive |
| — : résultante répulsive à courte portée et attractive à longue portée | |

Une autre catégorie de forces à laquelle nous voulons nous intéresser plus en détail sont les forces hors équilibre : ces sont les forces de friction et de lubrification, les forces hydrodynamiques, visqueuses, ou encore de cisaillement. Ces forces sont observées lorsqu'au moins un des objets du système est en mouvement imposé. Elles peuvent être attractives comme répulsives, dépendamment de la nature des corps impliqués et des conditions externes comme la force externe exercée pour la mise en mouvement et la vitesse du mouvement. L'étude et la compréhension des forces de friction constitue une partie importante de cette thèse. Il s'agit de forces qui apparaissent à l'interface de contact entre deux surfaces, et seulement en réponse à un mouvement ou à une autre force.¹²⁶ En conséquence, elles dépendent généralement de la vitesse de déplacement relative des surfaces et de la charge appliquée (la force normale contraignant les surfaces à rester en contact). Cette dépendance avec la charge, lorsque linéaire, est généralement caractérisée par un coefficient de friction μ , qui est le rapport entre la force de friction et la charge pour une vitesse donnée :¹²⁹

$$\mu = \frac{F_{friction}}{F_{normale}} \quad (I)$$

Les valeurs de ce nombre adimensionnel permettent de donner une idée de l'importance de la friction dans un système, et varient généralement sur quatre ordres de grandeur, entre 10^{-3} et 10. Pour donner quelques exemples :

- Les cartilages dans les articulations mammaliennes ont un coefficient de friction de $0,003 \pm 0,0015$. Ce sont des valeurs de référence qu'on vise à reproduire dans des systèmes non biologiques.^{130,131}
- Le coefficient de friction entre deux pièces d'aluminium est autour de $1,5 \pm 0,75$ – il s'agit d'une friction importante, qui génère beaucoup de chaleur (comme souvent entre deux métaux).¹²⁶
- Dans le cas des hydrogels, les coefficients de friction sont très variables car extrêmement dépendant de la nature du gel et de celle de la surface en contact. Néanmoins, les valeurs habituelles pour des matériaux de synthèse de ce type peuvent être appréhendés grâce à la courbe de Stribeck typique suivante (Figure I-5). Cette courbe représente le coefficient de friction en fonction d'un nombre adimensionnel (nombre de Sommerfeld) qui est proportionnel au produit de la vitesse de glissement et de la viscosité du fluide divisé par la charge appliquée. Cette courbe décrit quatre régimes de lubrification, qui dépendent de la séparation entre les deux surfaces, et par extension de la charge appliquée. Notons que la courbe de Stribeck n'a pas été établie pour les

hydrogels, mais qu'il est possible d'associer le comportement de ces derniers à la courbe, ne serait-ce que pour avoir une idée du comportement tribologique des surfaces étudiées en fonction de la compression.¹²⁹

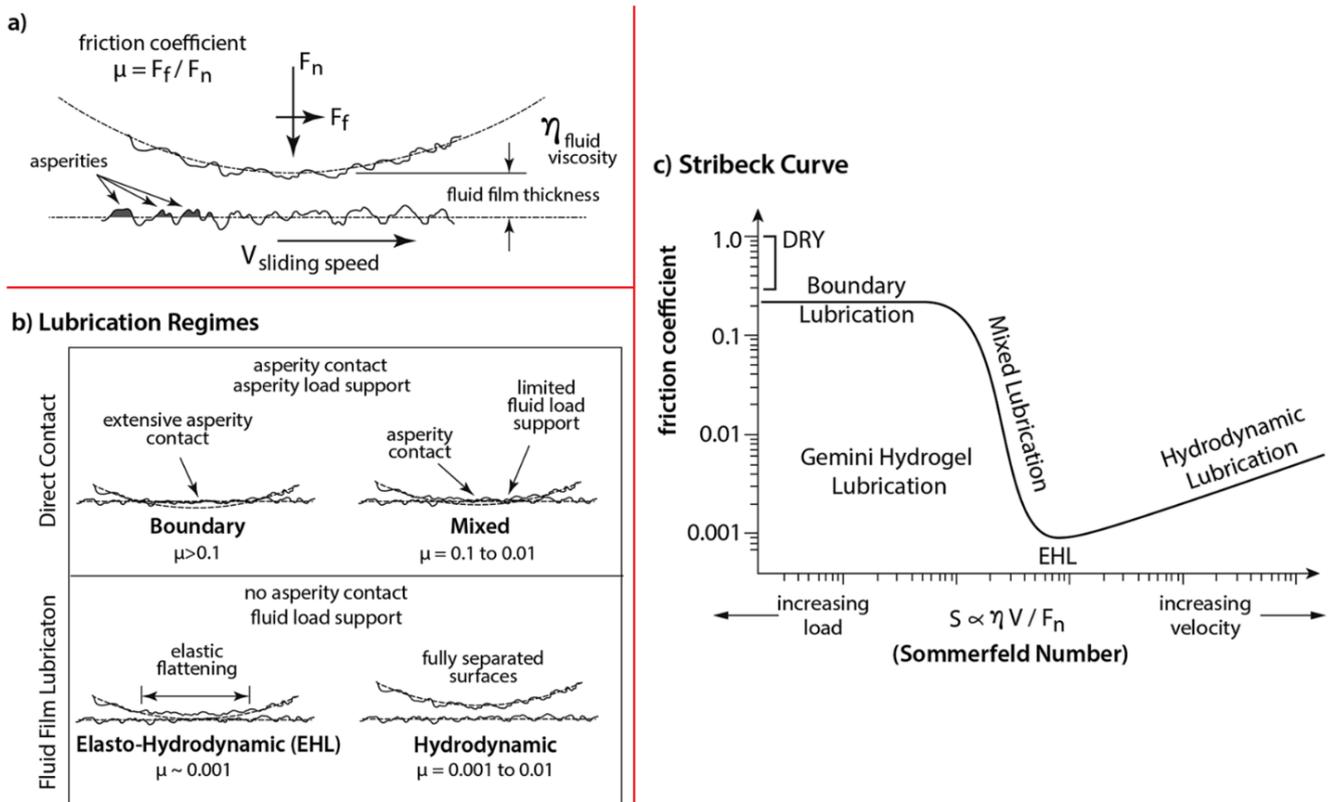


Figure I-5. a) Schéma d'une interface lubrifiée en glissement, représentant les variables pertinentes : la charge appliquée F_N , la force de friction F_f , la vitesse de glissement V et la viscosité η .

b) Les quatre régimes classiques de lubrification entre deux surfaces d'un même hydrogel, en fonction de la séparation entre les surfaces.

c) Une courbe de Stribeck typique pour deux surfaces d'hydrogel en contact, avec les différents régimes de lubrification identifiés.

Avec la permission de ¹²⁹.

Les différentes forces de surface décrites dans le présent chapitre permettent de comprendre et d'expliquer le moteur derrière l'auto-assemblage d'objets (molécules, polymères, nanoparticules, protéines, etc.) à la surface de substrats, la nature et la robustesse des interactions engendrées, mais également le comportement des couches formées. Elles ne sont toutefois pas propres aux surfaces molles, puisqu'elles peuvent être observées dans d'autres circonstances, par exemple avec des surfaces dures, des interfaces liquide-liquide, ou entre des micro- ou nanoparticules.

Il existe une force particulière qui n'apparaît que dans le cas de la matière élastique et déformable : cette force est appelée force de « lift » – littéralement force de soulèvement, mais à défaut d'une terminologie française, nous continuerons à la nommer force de lift par la suite.¹³²⁻¹³⁶ Cette force n'est observable que lorsque la couche concernée est déformable. De plus, elle dépend des conditions de cisaillement (charge appliquée et vitesse).¹³⁷

Ce phénomène de force de lift est au cœur de sujets de recherche d'actualité, car il s'agit d'un effet fondamental dans ce que l'on appelle « l'élastohydrodynamique » (EHD), concept clé dans l'étude de la matière molle sous sollicitation.¹³⁸⁻¹⁴⁰ En effet, l'EHD est cruciale dans les milieux de la rhéologie, microfluidique et tribologie, mais également dans la compréhension de problématiques de biophysique comme la lubrification dans les joints synoviaux, le déplacement de microorganismes et la circulation sanguine dans les capillaires dans lesquels l'EHD existe.¹⁴¹⁻¹⁴⁴ Si l'effet de force de lift a été adressé théoriquement,^{135,145} il n'a été que très peu investigué expérimentalement,¹⁴⁶ d'où l'importance de son étude dans cette thèse.

Revenons plus en détail sur la nature de cette force de lift, et ses causes. Lorsqu'un objet (une sphère ou un cylindre) se déplace le long d'une surface rigide dans un fluide (dans le cas du cylindre, son axe de révolution doit être parallèle au plan et perpendiculaire à la direction du mouvement), cela engendre une variation de pression symétrique autour du point le plus étroit de l'interstice entre l'objet et le plan. En raison de la variation de débit imposée par la variation de l'interstice, la pression augmente devant l'objet en mouvement et diminue à l'arrière. Lorsque qu'au moins une des deux surfaces impliquées a des propriétés viscoélastiques, ce profil de pression déforme la couche, l'attirant lorsque la pression est négative et la repoussant lorsqu'elle est positive. Cela modifie le profil de pression de façon asymétrique qui génère une pression positive sous l'objet et par conséquent, une force de lift qui vient soulever l'objet (Figure I-6).¹³⁵

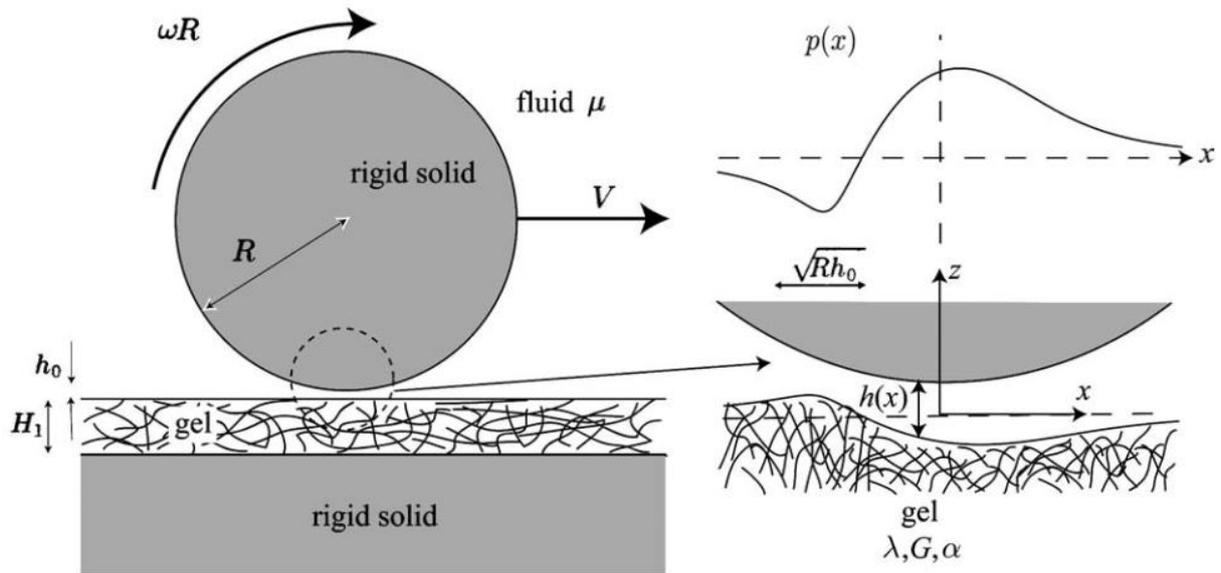


Figure I-6. Représentation schématique du mouvement d'un objet (sphère ou cylindre) de rayon R , en translation à la vitesse V , dans un liquide de viscosité μ , au voisinage d'une couche molle de gel d'épaisseur H_1 , déposé sur une surface rigide. La distribution asymétrique de la pression comprime le gel lorsque celle-ci est positive, et l'attire lorsqu'elle est négative. Cela brise la symétrie du profil de séparation $h(x)$, donnant ainsi naissance à une force hydrodynamique répulsive : la force de lift. Avec la permission de ¹³⁵.

Ainsi, il est possible de modéliser la force de lift mathématiquement, en fonction des différents paramètres mis en jeu dans le système, dans le cas d'une couche molle mince d'un matériau solide compressible et élastique : ¹³⁵

$$F_{Lift} = \frac{\mu^2 V^2 H_1 R^2}{E h_0^3} \quad (II)$$

Avec μ la viscosité du fluide, V la vitesse de déplacement de l'objet (sphère ou cylindre), H_1 l'épaisseur de la couche non perturbée, R le rayon de l'objet, E le module élastique de la couche, h_0 la séparation entre l'objet et la couche.

Il apparaît que la force de lift dépend du carré de la vitesse de cisaillement et de la viscosité du fluide, et diminue rapidement si la distance de séparation augmente entre l'objet et la couche. Il est important de noter que dans ces modèles, la distance h_0 ne varie pas sous l'effet de la force de lift : le système est donc à distance de séparation constante mais à force normale variable.

Un point important à soulever de ces modèles est qu'il est mathématiquement équivalent d'avoir la couche molle déposée sur le plan rigide, sur l'objet rigide, ou sur les deux (Figure I-7).

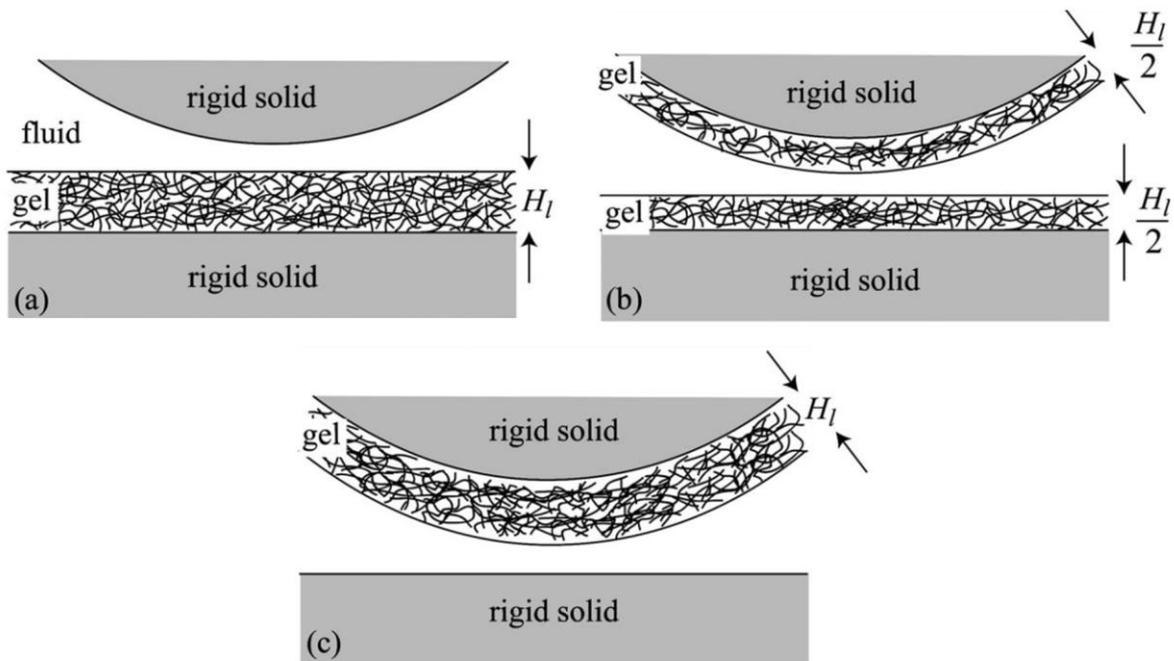


Figure I-7. Représentation schématique des différents systèmes mathématiquement équivalents dans le contexte du modèle de la force de lift. Avec la permission de ¹³⁵.

Enfin, il est important de noter que la géométrie d'une sphère sur un plan est équivalente à celle de deux cylindres de même rayon que la sphère, à condition que la distance de séparation entre les objets soit négligeable devant le rayon de courbure, et dont les axes de révolution se croisent de façon perpendiculaire : on parle alors de géométrie de cylindres croisés.¹²⁶ Il est donc possible de mesurer cette force avec un appareil de forces de surface (ou SFA pour Surface Forces Apparatus en anglais), dans le cas où elle existerait, afin de mieux la comprendre et de mettre à profit son effet sur le développement de matériaux stimulables. Le SFA sera décrit par la suite, dans le chapitre de méthodologie.

I-D. Intérêts et applications de couches de microgels de pNIPAM

Le projet décrit dans cette thèse est fondé sur l'utilisation de microgels de pNIPAM pour former des couches de matière molle dont les propriétés mécaniques et nanotribologiques peuvent être contrôlées et modulées à l'aide de stimuli externes. Les intérêts de l'utilisation de tels systèmes sont multiples, tant pour les propriétés intrinsèques des microgels que pour leurs applications potentielles, et pour la contribution qu'ils peuvent apporter aux connaissances scientifiques dans les domaines concernés. Ce sont ces intérêts qui sont abordés dans cette dernière partie d'analyse bibliographique permettant de situer le projet de cette thèse dans le paysage scientifique, ainsi que de définir ses objectifs.

Un avantage majeur de l'utilisation des microgels en surface, comparativement à une couche de gel continu, repose sur le fait que les microgels sont des particules discrètes qui peuvent être déposées à différentes densités de surface et selon différentes organisations. Par exemple, un évènement menant à l'endommagement de la couche pourrait ne concerner que le ou les microgels au voisinage de l'évènement.²⁰ Ceux-ci peuvent ensuite être évacués sans causer de dommages supplémentaires. À l'inverse, un endommagement dans une couche de gel continu crée une réaction en chaîne menant à la destruction totale de la couche au point de contact.¹² Un des objectifs de cette thèse est donc de prouver qu'un endommagement local d'une couche de microgel n'est pas critique, et n'entraîne pas la modification des propriétés tribologiques de la couche.

Un autre avantage des microgels par rapport à un gel continu est que la réponse des microgels face à des stimuli est plus rapide et franche que celle d'hydrogels continus. Ceci est dû à la surface spécifique plus importante dans le cas des microgels permettant à l'effet du stimulus de se propager très rapidement au cœur du microgel.^{27,32,33} Ceci permet de raccourcir le temps de réponse des microgels à différents stimuli que ce soit en solution ou en couche déposée sur une surface.

En résumé, le choix des microgels déposés sur une surface par rapport à un gel continu repose sur une meilleure résistance de la couche à l'endommagement et une meilleure réponse aux stimuli externes.^{20,29} Mais pour qu'il y ait réponse, il faut que ces microgels soient sensibles à un stimulus. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec des microgels de pNIPAM, car ce polymère thermosensible voit plusieurs de ses propriétés varier lorsqu'il est stimulé. La taille des microgels, leur hydrophobicité, leur densité, leur rigidité, et leur indice optique varient

tous autour de la température de transition de phase (PTT).⁸⁰ Or, nombre de ces paramètres ont une influence sur le comportement mécanique et tribologique des couches formées avec de telles particules. Ainsi, un seul système de particules nous permet d'explorer l'effet de plusieurs caractéristiques sans avoir à modifier le système.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, le pNIPAM est un polymère versatile et facilement modulable : il est possible de le réticuler,²⁷ de le charger positivement ou négativement,¹³ d'incorporer des fonctions réactives ou des senseurs¹⁶. En conséquence, il est aisé de déposer des microgels sur des surfaces, puisque nous pouvons faire appel à la force de surface attractive de notre choix pour un greffage physique – par exemple les interactions électrostatiques ou de van der Waals – ou chimique – principalement avec des liens covalents.¹²⁶ Plusieurs des objectifs de cette thèse sont d'ailleurs liés aux interactions entre microgels et substrat, puisque nous voulons :

- Élaborer un type de microgel de pNIPAM qui soit chargé positivement afin de se physisorber spontanément sur des surfaces chargées négativement dans l'eau telles que le mica et la silice. Notons que la charge portée par les microgels varie avec la température, rajoutant ainsi une propriété variable avec la température sans modifier le système
- Mettre au point un protocole de greffage chimique de ces mêmes microgels sur le mica et la silice, et sans modifier les propriétés intrinsèques des particules
- Prouver que ces surfaces avec des couches chimisorbées sont plus robustes que les physisorbées, c'est-à-dire qu'elles soient capables de subir des charges appliquées et des forces de friction plus élevées sans endommagement.
- Caractériser des différentes couches avec les comportements que nous souhaitons étudier, notamment la valeur de la PTT, la variation d'épaisseur et d'hydrophobicité avec la température, les modules mécaniques, ainsi que mesurer les forces de surface normales en fonction de la distance à la surface, et les forces de friction.

Enfin, étant donné les propriétés attendues de telles couches, nous anticipons la présence d'une force de lift au cours des expériences de cisaillement avec le SFA.¹³⁵ L'intérêt d'étudier ce phénomène est triple, pour les raisons suivantes :

- Il s'agit d'un sujet d'actualité, avec des publications théoriques sur le sujet remontant à une vingtaine d'années,¹³²⁻¹³⁵ mais celles rapportant des observations et analyses

expérimentales datant de quelques années tout au plus.^{136,146–150} Ce projet permettrait donc d'enrichir le domaine sur cet aspect, et en conséquence d'élargir les connaissances scientifiques sur ce sujet.

- Il n'y a pas à notre connaissance de travaux rapportant l'existence de cette force de lift avec des systèmes basés sur l'utilisation de microgels – les systèmes employés sont généralement des couches de polymères en brosse ou de gels continus
- Ce phénomène est très souvent étudié dans le domaine de la tribologie, avec des dispositifs expérimentaux macroscopiques,^{146,149,151} alors que dans notre cas, nous comptons utiliser le SFA, qui relève du domaine de la nanotribologie (les distances, forces et énergies impliquées sont beaucoup plus faibles), ce qui n'a été que très peu rapporté dans la littérature.^{136,140} En outre, le SFA possède un fonctionnement unique, qui permet de fixer la charge appliquée et non la distance, contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature théorique où la séparation entre les surfaces est considérée constante.

I-E. Objectifs général et spécifiques

Comme mentionné précédemment, l'**objectif principal de cette étude est d'élucider le mécanisme sous-jacent aux propriétés nanotribologiques des monocouches de microgels.**

Les objectifs spécifiques sont :

- 1) Étudier l'impact de l'élasticité des microgels sur les propriétés tribologiques
Pour cela, il faut développer un protocole de synthèse de microgels de pNIPAM avec taux de réticulation variable, qui soit fiable – c'est-à-dire menant à une seule population de nanoparticules sur plusieurs synthèses – et flexible – permettant de modifier leur composition sans modifier drastiquement les propriétés thermosensibles
- 2) Étudier la nature du greffage sur le substrat les propriétés tribologiques et sur leur résistance à l'usure.
Il faut élaborer et optimiser un protocole de greffage physique et chimique des microgels sur des surfaces compatibles avec les techniques d'analyse (telles que le mica ou la silice) afin d'obtenir des couches denses et stables.
- 3) Étudier l'effet de la nature du sel ajouté afin de mieux comprendre le rôle des charges dans le comportement des microgels : le tétraphénylborate de sodium (TPB), sel connu pour ses effets sur la charge et la PTT du pNIPAM,^{14,15} sera employé pour étudier ses effets sur la tribologie de nos systèmes. Un sel inerte, le nitrate de sodium (NaNO_3), sera utilisé comme référence, pour se placer dans les mêmes conditions de force ionique qu'avec le TPB.
- 4) Étudier l'effet de la compression, de la vitesse de cisaillement, de l'aire de contact et de la viscosité du milieu dans lequel les microgels sont immergées sur le comportement tribologique des différents systèmes étudiés afin d'établir un modèle quantitatif décrivant le comportement particulier des monocouches de particules discrètes molles. Ce modèle a pour but de mettre en lumière le mécanisme sous-jacent aux propriétés exceptionnelles des microgels dans certaines conditions.

Le *Chapitre I* (dans lequel s'inscrit la présente section) est une étude bibliographique rapportant les éléments nécessaires à la compréhension du projet détaillé dans cette thèse.

Le Chapitre II présente dans une première partie l'intégralité des produits commerciaux utilisés au cours de ce projet, puis dans une seconde partie explique en détail le principe des appareils de mesures utilisés, à savoir la Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS), l'appareil de mesure de la mobilité électrophorétique et du potentiel zêta, la Microbalance à Cristal de Quartz avec mesure de Dissipation (QCM-D), le Microscope à Force Atomique (AFM), et enfin l'Appareil de Forces de Surface (SFA) qui permet la mesure de forces normales et latérales pour de décrire les interactions hors contact, l'adhésion et le frottement entre deux surfaces.

Le *Chapitre III* rapporte les résultats obtenus au cours du projet, et la discussion de ces résultats. Il est pour cela divisé en quatre parties. La partie *III-A* détaille les différentes synthèses de microgels de pNIPAM effectuées, et la caractérisation des microgels ainsi préparés en solution dans l'eau Milli-Q, puis en présence des sels qui seront utilisés lors des expériences tribologiques, à l'aide de la DLS, de la mesure de la mobilité électrophorétique et de l'AFM. La partie *III-B* explicite les différentes méthodes de dépôt des microgels en couches supportées, l'élaboration du protocole de greffage chimique, et la caractérisation de ces greffages à l'aide de l'AFM. La partie *III-C* est centrée sur les résultats principaux de cette thèse, à savoir la caractérisation des propriétés mécaniques et tribologiques des couches de microgels. Dans une première sous-partie *III-C.1*, nous rapportons la caractérisation des couches à l'aide de la QCM-D, qui apporte des informations sur la variation d'épaisseur et d'élasticité des couches en fonction de la température, de la nature du microgel, du type de greffage, et du sel en présence. La seconde sous-partie *III-C.2* traite de l'étude des forces normales de ces couches à l'aide du SFA, et nous renseigne sur l'épaisseur, la rigidité et la robustesse des couches en fonction de la température, de la nature du microgel, du type de greffage et du sel en présence. La dernière sous-partie *III-C.3* est constituée de l'analyse tribologique des couches, c'est-à-dire de la mesure des forces lorsque les couches sont cisailées dans le plan de leur contact. Nous rapportons donc ici l'impact de la température, de la nature des microgels du type de greffage et du sel en présence sur les forces de friction. Par ailleurs, cette étude nous renseigne sur la résistance des couches à l'endommagement, et sur l'existence d'une force normale générée lors du cisaillement. Nous y observons également un comportement inhabituel de la force de friction en fonction de la charge normale appliquée (à savoir la force exercée sur les surfaces pour les maintenir en contact). La dernière partie, *III-D*, rapporte la discussion autour des résultats obtenus. Nous y traitons dans un premier temps du calcul expérimental de la force de lift, ainsi que de sa modélisation, et discutons de sa nature. Enfin, nous développons une explication pour le comportement constant de la force de friction avec la

charge normale appliquée, qui implique une déformation du substrat causée par l'interaction répulsive à longue portée des couches, et la portée limitée des forces de friction par rapport aux forces normales. En outre, nous validons cette discussion à l'aide d'un calcul de modélisation du contact.

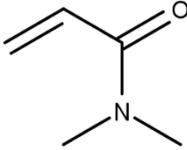
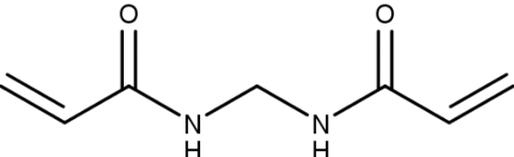
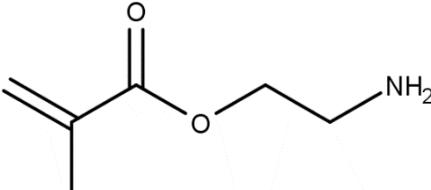
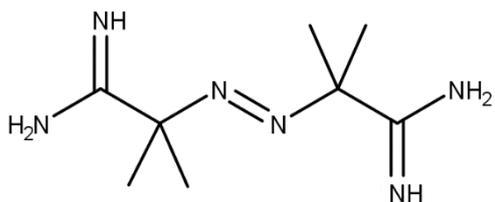
Nous concluons ce manuscrit en discutant de la portée générale des résultats. Nous présentons également de nouvelles voies de recherche possibles pour développer des systèmes innovants, et approfondir la compréhension de systèmes existants, tel que les articulations mammaliennes.

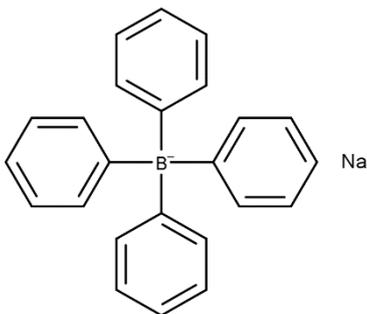
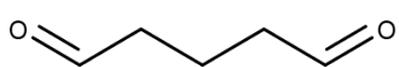
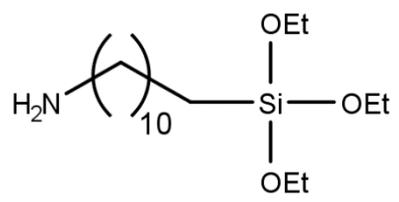
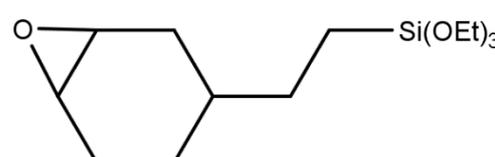
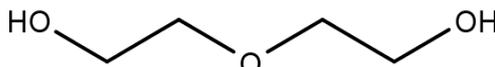
Chapitre II – Méthodologie

II-A. Matériel

L'intégralité des différents composés ou produits commerciaux employés au cours de cette thèse est référencée ci-dessous (tableau II-1). Tous ces produits ont été commandés auprès de fournisseurs réputés, à savoir Sigma-Aldrich, VWR, Merck, Fischer, et Gelest pour les silanes.

Tableau II-1. Liste des matériaux utilisés.

Nom	Abréviation	Structure	Rôle
N-isopropylacrylamide	NIPAM		Monomère
N,N'-méthylène bisacrylamide	MBA		Agent réticulant
2-aminoethyl méthacrylate	AEMH		Monomère
Dihydrochlorure de 2,2-azobis(2-amidinopropane)	V50		Amorceur
Hydroxyde de sodium	NaOH	Na^+, HO^-	Ajusteur de pH
Acide chlorhydrique	HCl	H^+, Cl^-	Ajusteur de pH
Nitrate de sodium	NaNO_3	$\text{Na}^+, \text{NO}_3^-$	Ajusteur de force ionique

Tetraphénylborate de sodium	TPB		Sel organique
Mica muscovite	Mica	$K[Si_3Al]O_{10}Al_2(OH)_2$	Substrat
Silicium	Si	Si	Substrat
Glutaraldéhyde	Glu		Modificateur de chimie de surface
11-aminoundécyl triéthoxysilane	AUTES		Modificateur de chimie de surface
[2-(3,4-époxyhexyl)éthyl]-triméthoxysilane	ECHETES		Modificateur de chimie de surface
5,6-époxyhexyl triméthoxysilane	EHTES		Modificateur de chimie de surface
Acide sulfurique	H_2SO_4	$2.H^+, SO_4^{2-}$	Composant de la solution piranha
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	HOOH	Composant de la solution piranha
Argon	Ar	Ar	Composant du plasma
Eau Milli-Q	H_2O	H_2O	Solvant, composant du plasma
Éthanol absolu	EtOH	EtOH	Solvant
Diéthylène glycol	DEG		Solvant

II-B. Techniques de caractérisation

Dans cette partie, nous présentons les techniques de caractérisation que nous avons employées au cours de ce projet. Nous abordons certains concepts théoriques reliés aux différentes techniques ainsi que le principe de mesure.

II-B.1. Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS)

II-B.1.1. Principe fondamental de la diffusion

La diffusion de la lumière est un phénomène physique dû à l'interaction non-destructive entre des particules de tailles allant de quelques nanomètres de diamètre jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres et un faisceau lumineux. Cette interaction est appelée diffusion élastique de la lumière, ou diffusion de Rayleigh, en hommage au physicien anglais John W. Rayleigh qui en a fait la découverte. Son principe est le suivant : lorsqu'une particule est éclairée par un faisceau lumineux, elle est frappée par une onde électromagnétique de longueur d'onde λ et de fréquence f , et est par conséquent soumise à un champ électrique oscillant. Cela induit une déformation de son nuage électronique faisant de la particule un dipôle oscillant à la fréquence f . La particule se met alors à diffuser l'onde électromagnétique de longueur d'onde λ et de fréquence f dans toutes les directions de l'espace. ¹⁵²

II-B.1.2. Principe de la mesure

La diffusion de la lumière peut être utilisée pour mesurer différentes caractéristiques de particules en suspension tels le coefficient de diffusion, les rayons de giration et hydrodynamique, la distribution de taille et la masse moléculaire. La Diffusion Dynamique de la Lumière, ou Dynamic Light Scattering (DLS), permet de mesurer le coefficient de diffusion D et le rayon hydrodynamique R_H pour des particules de diamètre compris entre quelques dizaines de nanomètres et un micromètre. ^{153,154}

Pour cela, on mesure à un angle fixe θ par rapport au faisceau incident l'intensité lumineuse diffusée par la solution au cours du temps. Or, les particules dans un solvant sont soumises au mouvement brownien, mouvement spontané induit par l'agitation thermique et sensible à la capacité de la particule à se mouvoir dans le milieu, ce qui est quantifié par le coefficient de diffusion D de la particule. Donc, lorsqu'une suspension est éclairée par un faisceau laser, les particules la composant se déplacent à travers le faisceau, et diffusent la lumière de manière intermittente, en créant notamment des interférences lumineuses constructrices et destructrices. Ainsi, nous enregistrons un signal d'intensité diffusée variable au cours du temps, à un

angle θ fixé, que nous exploitons par la suite pour en extraire les informations désirées (Figure II-1).¹⁵⁴

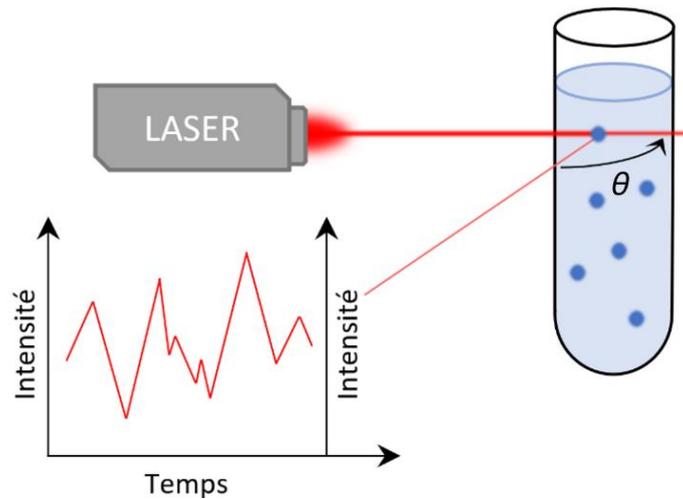


Figure II-1. Représentation schématique de l'intensité lumineuse diffusée par une solution de particules, mesurée à un angle θ au cours du temps.

Plus les particules sont petites, plus la variation de l'intensité sera rapide, puisque la mobilité brownienne des particules y est directement reliée. Pour exploiter les informations contenues dans ces données, il faut appliquer une fonction d'autocorrélation à l'intensité lumineuse diffusée en fonction du temps, qui permet de déterminer à quelles échelles de temps l'intensité lumineuse varie (Figure II-2).

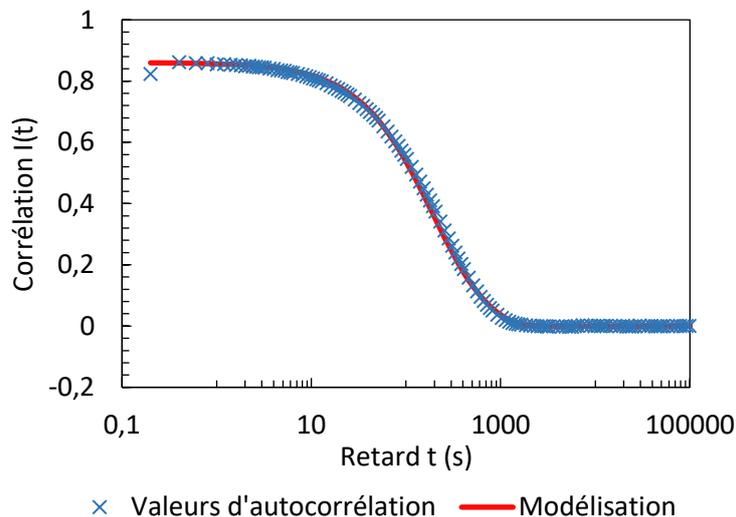


Figure II-2. Exemple typique de fonction d'autocorrélation obtenue à partir de variation d'intensité lumineuse mesurée en DLS (croix bleues), et l'exponentielle décroissante la modélisant (ligne rouge).

On applique un modèle d'exponentielle décroissante :

$$C(t) = a + b \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\alpha \right] \quad (\text{III})$$

Le terme α est un facteur d'étirement de l'exponentielle, qui décrit la polydispersité des particules. Il est important de noter que dans le cas de populations distinctes, la fonction $C(t)$ devient une somme d'exponentielles. L'ajustement de ces exponentielles mène à la valeur du temps de relaxation τ , valeur directement liée au coefficient de diffusion par la relation :

$$D = \frac{1}{2q^2\tau} \quad (\text{IV})$$

Le module de vecteur d'onde q est défini comme la différence des vecteurs du faisceau diffusé \vec{k}_d et incident \vec{k}_i :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (\text{V})$$

La norme du vecteur d'onde se calcule par la relation :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (\text{VI})$$

Dans cette équation, n est l'indice de réfraction du solvant, θ l'angle entre les faisceaux incident et mesuré, et λ la longueur d'onde.

Enfin, les particules que nous étudions dans cette thèse sont supposées sphériques. Nous pouvons donc utiliser l'équation de Stokes-Einstein, qui lie le coefficient de diffusion D et le rayon hydrodynamique R_H de la particule à la température T , à la constante de Boltzmann k_B et à la viscosité de l'eau à la température étudiée η_0 :¹⁵⁴

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_H} \quad (\text{VII})$$

II-B.2. Mobilité électrophorétique et charge électrique

Lorsqu'une particule colloïdale est chargée électriquement, un champ électrique externe appliqué peut l'affecter, et la forcer à se déplacer. La force générée par le champ électrique est contrée par la force de friction entre la particule et le solvant résultant principalement de la viscosité du solvant, permettant aux particules d'atteindre une vitesse constante. Il y a alors proportionnalité entre la vitesse de la particule \vec{v} et le champ électrique appliqué \vec{E} , et la constante de proportionnalité est nommée mobilité électrophorétique μ_e :^{155,156}

$$\vec{v} = \mu_e \vec{E} \quad (\text{VIII})$$

Notons toutefois que cette relation n'est valide que pour de faibles champs appliqués, qui sont utilisés dans les appareils de mesure tel que le Malvern Zetasizer que nous avons utilisé dans ce projet. Le mouvement des particules peut ensuite être suivi grâce à l'effet Doppler. Un faisceau laser éclaire l'échantillon, la lumière est diffusée par les particules avec une fréquence légèrement modifiée. La variation de fréquence est directement reliée à la vitesse des particules dans l'échantillon. Le calcul de la mobilité électrophorétique μ_e à partir du changement de fréquence du laser est connu sous le nom de Laser Doppler Velocimetry (LDV).¹⁵⁷ Toutefois, la vitesse des particules peut être affectée par d'autres phénomènes, notamment le mouvement Brownien (que nous utilisons pour les mesures de DLS), la sédimentation ou la convection. Pour cela, les appareils de mesure appliquent également la méthode d'analyse de phase de lumière diffusée (Phase Analysis Light Scattering, PALS) afin d'obtenir des mesures plus précises.¹⁵⁸

La mobilité électrophorétique μ_e est donc liée à la charge électrique portée par les particules. Dans le cas de particules non poreuses, il existe une relation entre la mobilité électrophorétique μ_e et le potentiel zêta ζ , définie par l'équation de Smoluchowski, et dépend de la viscosité du milieu η , la permittivité du vide ϵ_0 et la constante diélectrique du milieu ϵ_r :^{159,160}

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon_0 \epsilon_r} \mu_e \quad (\text{IX})$$

Le potentiel zêta ζ , ou potentiel électrocinétique, est un paramètre caractérisant la densité de charge en surface d'une particule colloïdale en solution.^{155,161,162} Le potentiel zêta est défini comme étant le potentiel électrique entre un point dans le volume de la solution très éloigné de la surface de la particule et le plan de glissement à la surface – là où les ions ne sont plus

immobilisés à la surface. Ce domaine, entre la surface réelle de la particule en solution et les ions mobiles non-perturbés en solution est appelée « double couche ».¹⁶³

Lorsqu'une particule ou une surface plane est immergée dans l'eau, un certain nombre de charges peut apparaître dû à la dissociation d'ions de la surface immergée (comme c'est le cas pour les ions potassium du mica par exemple), à l'ionisation de fonctions chimiques de molécules adsorbées à la surface (par exemple les acides carboxyliques ou les amines) ou à l'adsorption d'ions présents en solution.

Les travaux effectués consécutivement par Helmholtz (1879)¹⁶³, Louis Georges Gouy (1910)¹⁶⁴, David Chapman (1913)¹⁶⁵ et enfin Stern (1924)¹⁶⁶, ont permis d'établir et de perfectionner un modèle, dit de Gouy-Stern, décrivant la distribution des ions à partir de la surface de la particule jusqu'au sein de la solution dans laquelle elle est immergée. Ce modèle définit une double couche comme composée de deux domaines distincts :

- La couche de Stern, qui est délimitée par la surface réelle de la particule et le plan de glissement à partir duquel les ions peuvent se mouvoir librement. Cette couche contient le plan de Helmholtz interne (Inner Helmholtz Plane – IHP) qui est localisé au centre des ions portant la charge de la surface. Ces ions peuvent être intrinsèques à la surface, ou adsorbés. La couche contient également le plan de Helmholtz externe (Outer Helmholtz Plane – OHP), qui est localisé au centre des contre-ions adsorbés à ceux du IHP.
- La couche diffuse, qui est délimitée par le plan de glissement et le volume de la solution, où la charge globale est neutre. La distribution de charges dans cette couche diffuse est régie par la distribution de Boltzmann.

Le potentiel entre la surface et le volume de la solution évolue donc en fonction de la distance à la surface avec une valeur nulle au sein de la solution (là où le potentiel de surface des particules est négligeable) et une valeur maximale à la surface des particules (Figure II-3).

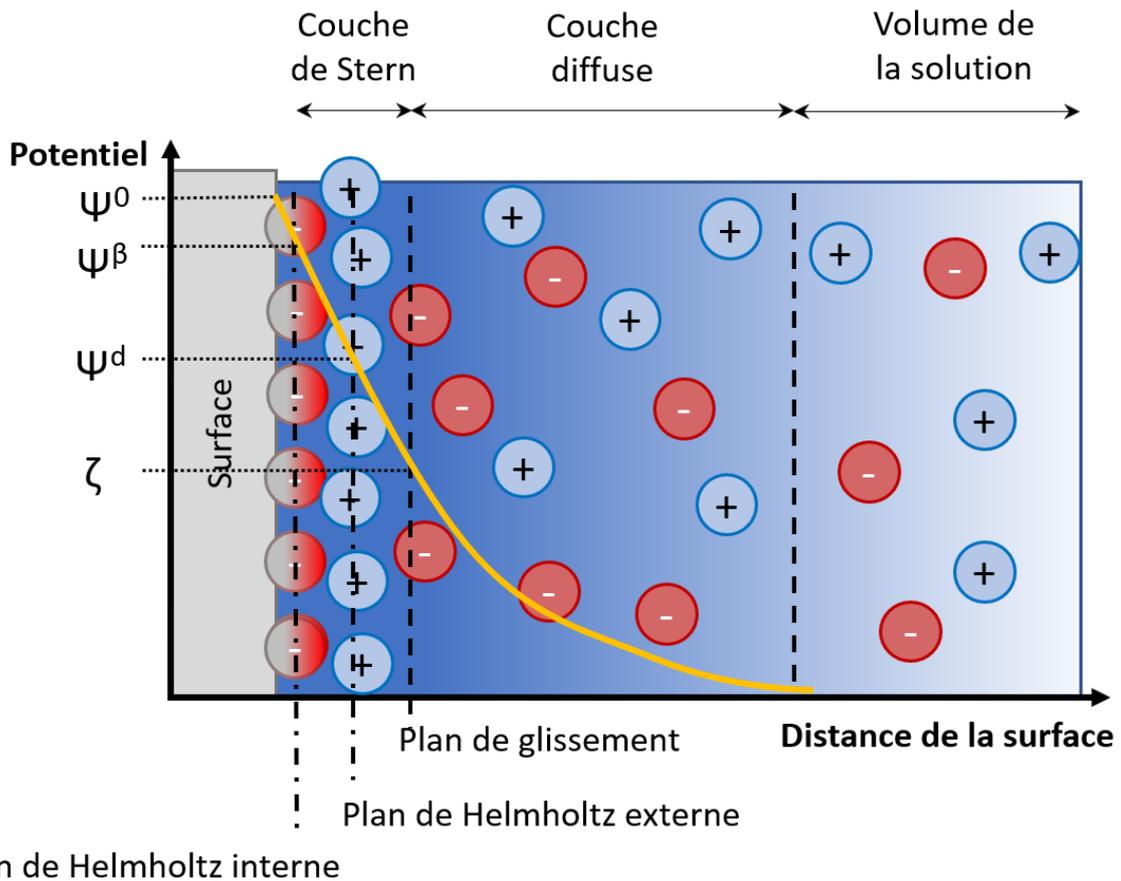


Figure II-3. Représentation schématique de la diminution du potentiel (ligne jaune) dans la couche double en fonction de la distance de la surface. Ce schéma représente arbitrairement une surface chargée négativement. Les plans d'importance (IHP, OHP, plan de glissement et plan de séparation du domaine de la couche double et du volume) sont représentés en pointillés noirs. Le potentiel zêta ζ est la valeur du potentiel au plan de glissement, à l'interface entre la couche de Stern et la couche diffuse.

Ainsi, le potentiel varie en fonction de la distance de la surface des particules chargées. En partant de la surface d'une particule, on a le potentiel de surface ψ^0 à l'interface entre le solvant et la surface, le potentiel du IHP ψ^β , le potentiel du OHP ψ^d et le potentiel zêta ζ au plan de glissement. Le potentiel zêta est donc le potentiel mesuré entre le volume et le plan de glissement qui délimite la couche de Stern et la couche diffuse, c'est-à-dire entre les deux couches de la double couche (Figure 3). D'un point de vue plus pragmatique, il s'agit du potentiel développé à l'interface entre le solide et le liquide, puisque les ions de la couche de Stern sont immobilisés à la surface et se comportent donc comme une partie de la surface. Le potentiel du plan de Helmholtz externe ψ^d est en réalité le potentiel le plus intéressant, puisqu'il représente le véritable potentiel capable d'influencer le comportement des espèces chargées dans la solution. Néanmoins, ce potentiel ne peut pas être mesuré directement, faisant du potentiel zêta un substitut adéquat. ¹⁶²

Toutefois, dans le cas des particules traitées dans ce projet de thèse, le potentiel zêta ne peut être défini en utilisant l'équation de Smoluchowski. En effet, cette formule considère une particule avec une surface bien définie, et des charges uniquement portées par cette surface (le cas idéal étant des particules de silice), ce qui n'est pas le cas de nos microgels. Leur surface n'est pas bien définie, et ils sont suffisamment poreux pour que les charges dans le volume de la particule puissent affecter la mobilité électrophorétique.¹⁶⁷

Pour ces raisons, nous présenterons dans ce manuscrit uniquement les valeurs de mobilité électrophorétique, qui suffisent à nous renseigner sur la valeur de la charge portée par les particules.

Notons également que dans l'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit, la précision de la mobilité électrophorétique obtenue est de $0,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cela signifie que l'erreur sur la mesure ne peut être inférieure à $0,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et par conséquent, nous pouvons considérer tous les potentiels zêta inférieurs à $0,5 \cdot 10^{-8}$ ou supérieurs à $-0,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ comme étant nuls.

II-B.3. Microbalance à cristal de quartz (QCM)

La microbalance à cristal de quartz – ou Quartz Crystal Microbalance (QCM) – est basée sur l'effet piézoélectrique inverse découvert par Pierre et Marie Curie à la fin du 19^{ème} siècle : l'application d'une tension sur un matériau piézoélectrique inverse – qui sont systématiquement des matériaux cristallins – mène à une déformation cristalline.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ Si la tension appliquée est alternative, la déformation est cyclique et le mouvement oscillatoire. En allant plus loin, si la fréquence du voltage appliqué atteint la fréquence de résonance du cristal ou d'un de ses harmoniques, une onde stationnaire est générée dans le cristal.¹⁶⁸ Dépendamment de l'axe cristallographique selon lequel le cristal est coupé, il peut exister plusieurs types d'oscillations.^{168,171,172}

II-B.3.1. Fonctionnement de la mesure

La QCM utilise des cristaux de coupe AT (coupe effectuée avec un angle de $35^{\circ}15'$ par rapport à l'axe de croissance du cristal), sur lequel sont déposées deux couches d'or qui servent d'électrodes et permettent d'appliquer une tension alternative. Cette tension fait vibrer le cristal avec un mode de « cisaillement de l'épaisseur » (thickness shear en anglais), ce qui se traduit par un mouvement simultané des deux surfaces du cristal, qui se déplacent antiparallèlement (Figure II-4).

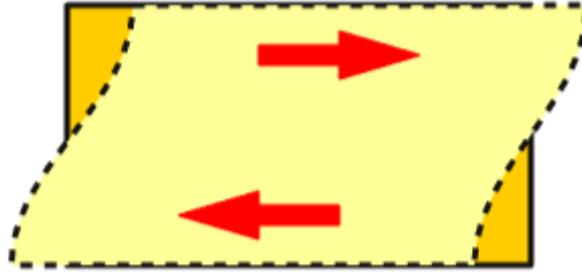


Figure II-4. Représentation schématique d'un cristal de quartz de coupe AT (vue en coupe). Le voltage alternatif appliqué génère une déformation cyclique, avec les surfaces supérieure et inférieure qui se déplacent de façon tangentielle et antiparallèle. L'amplitude de la déformation est intentionnellement exagérée, puisque l'épaisseur du cristal est de quelques centaines de micromètres, alors que l'amplitude du mouvement est de l'ordre de quelques nanomètres dans l'eau.

Une fois en résonance, les surfaces du cristal sont situées aux maxima opposés de l'onde, qui a donc une longueur d'onde de $2d/n$, où d est l'épaisseur du cristal et n l'ordre de l'harmonique. La fréquence de résonance, qui dépend également de la vitesse du son dans le quartz c , devient donc :

$$f_n = n \frac{c}{2d} \quad (\text{X})$$

Un autre paramètre qui a été mesuré au cours des expériences de QCM est la dissipation de l'onde en utilisant la méthode du « ring down » développée par Rodahl *et al*, et dénommée QCM-D. ¹⁷³ Selon cette méthode, le voltage externe appliqué au cristal est éteint de façon intermittente, et les oscillations peuvent s'atténuer librement. Le quartz étant un piézoélectrique, le signal électrique généré par les oscillations mécaniques peut être enregistré. Ainsi, avec une seule expérience, deux paramètres par ordre d'harmonique impair peuvent être enregistrés. La valeur de la dissipation D_n est liée à celle de la fréquence f_n et celle de la largeur de la bande Γ_n par l'équation suivante :

$$D_n = \frac{2\Gamma_n}{f_n} \quad (\text{XI})$$

L'utilisation de la QCM repose donc sur le dépôt de la couche à étudier sur le cristal de quartz et sur l'analyse subséquente de la variation de la fréquence et la dissipation. Ainsi, on mesure la variation de fréquence de résonance normalisée par l'ordre de l'harmonique $\Delta f_n/n$ (exprimée en Hz) et la variation de dissipation ΔD_n (sans dimension). L'ajout d'une couche affecte la valeur de la fréquence car l'épaisseur de la couche déposée h_f s'ajoute à la l'épaisseur du

cristal d , et la longueur d'onde de la fréquence de résonance devient alors $2(d + h_f)/n$. En revanche, l'effet sur la dissipation dépend du type de couche déposée sur le cristal. On distingue généralement quatre types de couches :

- Les couches continues rigides, qui n'entraînent pas de variation de la dissipation en raison de leur rigidité.
- Les couches continues molles, dont la viscoélasticité génère une dissipation de l'onde dans l'épaisseur de la couche. En principe, il est possible dans ce cas de mesurer ses modules élastique et de perte.
- Les couches discontinues rigides, ou monocouche de particules discrètes rigides, qui n'entraînent également pas de variation de la dissipation.
- Les couches discontinues non rigides, ou monocouche de particules discrètes non solidaires avec le cristal. Il s'agit du cas le plus complexe et l'interprétation des résultats est difficile et les modèles sont encore des sujets actifs de recherche.¹⁷⁴

II-B.3.2. Exploitation des résultats

D'après les résultats bruts de QCM, à savoir $\Delta f_n/n$ et ΔD_n , il est possible d'extraire un certain nombre d'informations. La QCM est à l'origine utilisée comme microbalance, car elle permet de mesurer la masse de matière déposée en couche sur le cristal, et l'épaisseur de cette couche. Cette utilisation est basé sur la relation linéaire entre les changements de la masse du résonateur et de la fréquence de résonance : ¹⁷⁴

$$\Delta f_n/n = -\frac{m_f}{C} = -\frac{\rho_f h_f}{C} \quad (\text{XII})$$

Avec m_f la masse du film adsorbé sur le cristal, ρ_f la densité du film, h_f l'épaisseur du film, et C une constante.

La constante C ne dépend que de la fréquence de résonance fondamentale f_1 (pour $n=1$) et des propriétés du cristal de quartz. Pour des cristaux de fréquence de résonance fondamentale $f_1 = 5$ MHz (valeur courante pour les cristaux disponibles commercialement,¹⁷⁵ valable pour toutes les expériences rapportées dans ce manuscrit), la valeur de C est $18 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{Hz}^{-1}$.

Dans le cas de couches dissipatives continues, il est également possible d'extraire les modules élastiques et de perte.¹⁷⁴ Pour cela, nous avons besoin de deux équations reliant les grandeurs

mesurées, à savoir la fréquence de résonance du cristal f et sa dissipation D , et les cinq grandeurs variables du modèle : la densité massique surfacique du film $\rho_f h_f$, le module élastique G' , le module de perte G'' , et les exposants α' et α'' qui reflètent la dépendance des modules vis-à-vis de la fréquence : $G'(\omega) = G'_0(\omega/\omega_0)^{\alpha'}$ et $G''(\omega) = G''_0(\omega/\omega_0)^{\alpha''}$. Ces équations sont les suivantes :

$$\Delta f_n \approx -\frac{n}{C} m_f \left(1 - n \omega_F \rho_l \eta_l \frac{G'_f}{\rho_f (G'^2_f + G''^2_f)} \right) = -\frac{n}{C} m_f \left(1 - n \omega_F \rho_l \eta_l \frac{J'_f}{\rho_f} \right) \quad (\text{XIII})$$

$$\Delta \Gamma_n \approx -\frac{n}{C} m_f n \omega_F \rho_l \eta_l \frac{G'_f}{\rho_f (G'^2_f + G''^2_f)} = -\frac{n}{C} m_f n \omega_F \rho_l \eta_l \frac{J'_f}{\rho_f} \quad (\text{XIV})$$

Avec m_f la masse de la couche, ρ_l et ρ_f les densités du solvant et de la couche, respectivement, η_l la viscosité du solvant, ω_F la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$), n l'ordre de l'harmonique de résonance, C une constante, J_f la complaisance complexe du film, $J_f = J'_f - iJ''_f = G_f^{-1}$, et donc les complaisances élastique J'_f et visqueuse J''_f :

$$J'_f = \frac{G'_f}{G'^2_f + G''^2_f} \quad (\text{XV})$$

$$J''_f = \frac{G''_f}{G'^2_f + G''^2_f} \quad (\text{XVI})$$

Il est possible de résoudre ces équations à cinq inconnues car nous mesurons Δf_n et $\Delta \Gamma_n$ pour toutes les fréquences d'harmoniques impaires jusqu'à la treizième ($n = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13$). Bien qu'expérimentalement la première harmonique est peu fiable et non utilisée car trop imprécise, nous avons tout de même 12 équations pour cinq inconnues, ce qui est suffisant pour la résolution de ces équations. En outre, le volume des microgels étant très majoritairement composé d'eau, nous pouvons appliquer l'hypothèse courante selon laquelle la densité de la couche est identique à celle de l'eau, $\rho_f = \rho_l = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Ainsi, nous pouvons grandement simplifier ces équations en les regroupant :

$$\frac{\Delta \Gamma_n}{\Delta f_n} = -n \omega_F \eta_l J'_f \quad (\text{XVII})$$

Remarquons que nous avons éliminé la dépendance de la masse déposée m_f , ainsi que de la constante C , tout en conservant six équations pour cinq inconnues. La résolution de ces équations se fait ensuite en utilisant le logiciel QTM développé par D. Johannsmann,^{176,177} et permet d'obtenir la variation de l'épaisseur de la couche et des modules en fonction de la température.¹⁷⁸

II-B.4. Microscope à force atomique (AFM)

La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy – AFM) est une méthode d'analyse permettant d'imager et de déterminer certaines caractéristiques de surface, telles que la topographie, l'élasticité, l'adhésivité ou la conductivité, le tout sur une gamme d'échelle allant de l'angström à la centaine de micromètres. La technique de l'AFM dérive de la microscopie à effet tunnel (Scanning Tunnel Microscopy – STM), développée par Binnig et Rohrer en 1983.^{179–181} La STM permet d'investiguer la surface d'un échantillon conducteur en mesurant le nombre d'électrons usant de l'effet tunnel pour passer des atomes de la surface à la pointe d'une électrode très aiguisée (le rayon de courbure est de l'ordre de la dizaine de nm).

La limitation la plus évidente de la STM est donc que la surface scannée doit être conductrice. C'est en cherchant à surmonter cela que Binnig, Quate et Gerber ont développé le microscope à force atomique.¹⁸⁰

L'AFM s'inspire du principe de la STM, puisqu'il contient également une pointe nanométrique (rayon de courbure d'environ 10 à 20 nm) venant scanner la surface étudiée. Cependant, la comparaison s'arrête là : en effet, l'AFM repose sur les interactions entre la pointe, généralement en silice, et le substrat, permettant ainsi d'imager la topographie de surface.

Pour cela, la pointe est montée sur un cantilever et pressée contre la surface qui se déforme sous l'effet de la force découlant de l'interaction entre pointe et substrat – cette déformation est appelée déflexion. La déflexion du levier est déterminée en envoyant un faisceau laser sur l'extrémité de ce cantilever ; le laser s'y réfléchit et vient frapper un photodétecteur bidimensionnel, ce qui permet de mesurer l'amplitude du mouvement du levier, soit sa déflexion (Figure II-5).

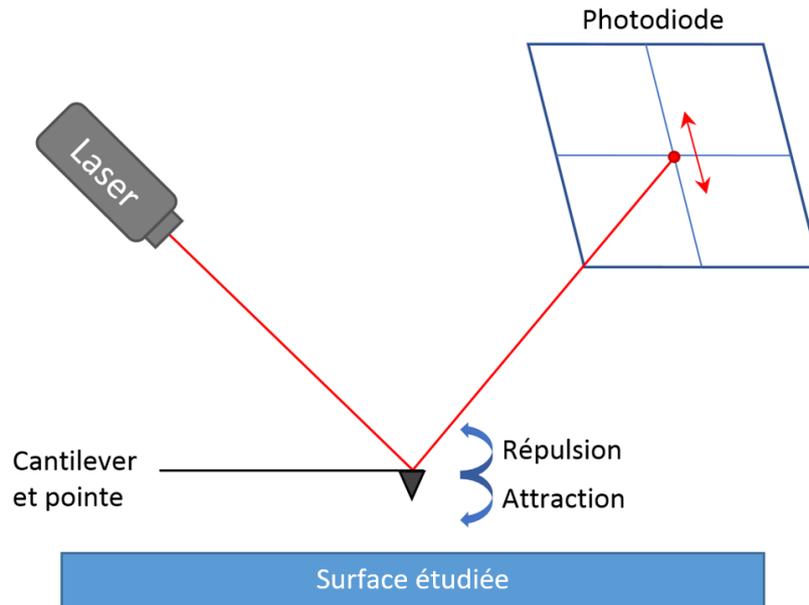


Figure II-5. Représentation schématique du principe de fonctionnement du microscope à force atomique.

Ainsi, en mettant la pointe en mouvement dans une direction tangente au substrat, il est possible d'obtenir une trace de la hauteur relative dans cette direction. Ensuite, la pointe revient à un point voisin de sa position initiale et décrit une nouvelle ligne, parallèle à la première. Le logiciel d'acquisition construit ensuite les images en apposant les lignes les unes à côté des autres. L'utilisateur peut définir le nombre de lignes qu'il souhaite pour une image – nous utilisons généralement 512 lignes, parfois 1024 (le nombre de ligne doit être une puissance de deux pour des raisons numériques).

Notons qu'avec les appareils que nous utilisons, la surface est montée sur un piézoélectrique qui permet de la déplacer verticalement. Ainsi, ce n'est pas véritablement la déflexion de la pointe qui génère les mesures topographiques, mais le mouvement de la surface (et plus exactement du piézoélectrique). La déflexion de la pointe est utilisée dans une boucle de rétroaction pour déterminer s'il est nécessaire de déplacer la surface.

La précision de la mesure d'AFM est régie par la qualité de la pointe et du cantilever. En effet, la pointe doit avoir un rayon de courbure le plus petit possible, au moins négligeable devant l'ordre de grandeur des objets que l'on souhaite mesurer. De plus, le cantilever doit avoir une fréquence de résonance importante, d'au moins quelques dizaines de kilohertz, et une raideur bien connue pour effectuer des mesures précises. Généralement, les pointes et cantilever sont en silicium ou en nitrure de silicium, et produits industriellement par gravure ou attaque chimique. Ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir aisément modifier la chimie de surface, ce qui fait une des forces de l'AFM.

En effet, la technique de l'AFM permet d'accéder à un grand nombre de protocoles grâce à l'utilisation de pointes modifiées : en biologie pour étudier des interactions entre protéines en utilisant une pointe fonctionnalisée avec lesdites protéines, en électrochimie avec une pointe conductrice, ou encore en magnétisme avec des pointes aimantées.

En outre, il existe de nombreux types de mesures qui ont été développés avec les années pour répondre à des besoins soulevés par la recherche. Dans le cadre de notre projet, nous n'avons utilisé que des pointes de silicium (qui sont les pointes les plus répandues) avec le mode « tapping » ou résonnant. Dans ce cas, le cantilever est excité à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Il vibre donc avec une amplitude imposée par l'utilisateur, et cette amplitude est mesurée grâce à la photodiode. En approchant la surface de la pointe, cette amplitude varie puisque la pointe entre en interaction avec le substrat. La boucle d'asservissement permet donc de corriger cette variation d'amplitude en déplaçant la hauteur de la surface, ce qui nous permet d'effectuer les mesures topographiques. Cette méthode a donc l'avantage de limiter grandement le contact entre pointe et surface, ce qui empêche l'endommagement et permet de s'affranchir des forces de friction. Toutes les images présentées dans ce manuscrit ont été enregistrées avec cette méthode.

II-B.5. Appareil de forces de surface (SFA)

II-B.5.1. Considérations générales

Le SFA est un appareil qui découle de recherches et de développements de plusieurs groupes de recherches depuis le milieu du 20^{ème} siècle. En 1954, Derjaguin *et al* ont introduit pour la première fois un « appareil de mesure de forces ». ¹⁸² Ils utilisent pour cela une sphère contre un plan dans le vide, les deux étant en verre, et mesurent la distance de séparation par interférométrie, et la force par un système de microbalance. Les distances ainsi mesurées ne peuvent être inférieures à 100 nm en raison de la rugosité importante du verre. Par la suite, Bailey et Courtney-Pratt améliorent l'appareil et la technique en introduisant l'utilisation de surfaces de mica, une géométrie de cylindre croisés, et un interféromètre de Fabry Perrot, ¹⁸³ le tout étant finalement adapté par Tabor, Winterton et Israelachvili en collant des surfaces de mica avec une face argentée sur des lentilles de verre. ^{184,185} Les surfaces sont désormais mises en mouvement par un translateur piézoélectrique, permettant de mesurer les interactions avec une précision bien plus grande et les séparations avec une résolution de l'ordre de l'angström, et menant ainsi à l'établissement des premiers profils de force. En 1973, Tabor et Israelachvili

ont également rapporté le développement d'un appareil permettant la mesure de forces de friction entre deux surfaces,¹⁸⁶ avant d'être perfectionné pour étudier des surfaces immergées.¹⁸⁷

Le substrat utilisé préférentiellement dans le SFA est le mica muscovite en raison de son extrêmement faible rugosité qui permet de mesurer des distances allant jusqu'à l'angström, et de sa transparence lorsque son épaisseur devient inférieure à quelques dizaines de micromètres. Les surfaces utilisées dans le SFA ont généralement une épaisseur de l'ordre de quelques micromètres, permettant l'utilisation de l'interférométrie optique. Le mica est un matériau biréfringent, ce qui signifie qu'il possède deux indices de réfraction. Les expressions de dispersion des composantes β et γ sont :¹⁸⁷

$$\mu_{\beta} = 1.5846 + \frac{4.76 \times 10^5}{\lambda^2} \quad (\text{XVIII})$$

$$\mu_{\gamma} = 1.5794 + \frac{4.76 \times 10^5}{\lambda^2} \quad (\text{XIX})$$

Les feuillets de mica sont collés sur des lentilles cylindriques en verre de même rayon de courbure, et celles-ci sont disposées de façon que les axes de révolution des cylindres soient perpendiculaires (Figure II-6).

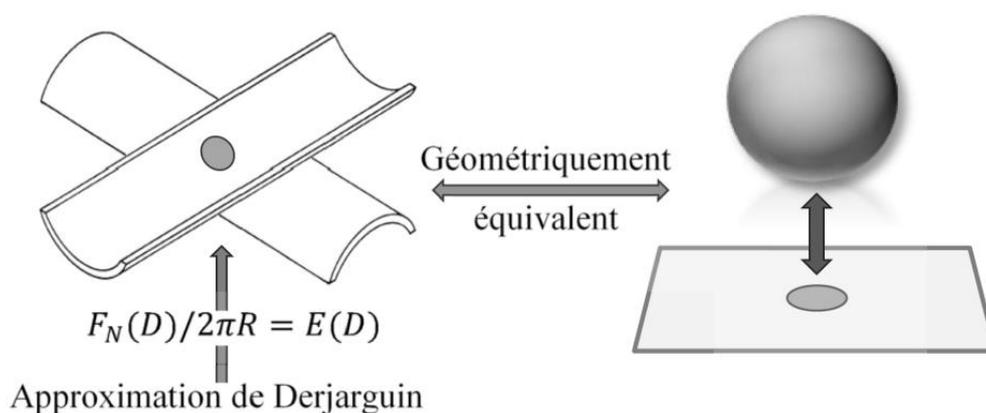


Figure II-6. Représentation schématique de la géométrie « cylindres croisés » et son équivalence géométrique. Avec la permission de¹⁸⁸.

Cette configuration en cylindres croisés est essentielle car elle permet d'avoir un contact ponctuel, elle est équivalente mathématiquement à celle d'une sphère sur un plan, et grâce à l'approximation de Derjaguin,^{126,189} permet de lier la force normale mesurée et l'énergie de surface :

$$E(D) = \frac{f_N(D)}{2\pi R} \quad (\text{XX})$$

Avec $E(D)$ l'énergie en fonction de la distance de séparation D pour des surfaces planes, $f_N(D)$ la force normale en fonction de la distance de séparation D , et R le rayon de courbure des cylindres.

En outre, en cas d'endommagement ou de contamination d'une des surfaces, il est possible de déplacer une des surfaces pour avoir un nouveau point de contact vierge. Notons également que sous l'effet de charge normale appliquée, les surfaces peuvent se déformer élastiquement (notamment la colle entre le mica et le cylindre) ; le contact n'est alors plus ponctuel, mais une surface circulaire.

L'originalité de cette technique réside la mesure de la séparation entre les deux surfaces, qui s'effectue par interférométrie optique. Pour ce faire, une couche d'argent d'environ 50 nm est déposée sur les surfaces de mica, sur la face collée sur les lentilles de verre. Ainsi, lorsqu'elles sont traversées par la lumière, les surfaces créent un interféromètre de Fabry-Perrot. Des franges d'interférence sont créées, appelées franges d'ordre chromatique égal (Fringes of Equal Chromatic Order, FECO) et lorsque les surfaces s'approchent, les longueurs d'onde de ces franges se décalent (Figure II-7). Il est possible à l'aide des franges de calculer la séparation entre les surfaces et l'indice de réfraction du film confiné entre les surfaces de mica. La théorie de l'interféromètre sera abordée plus loin.

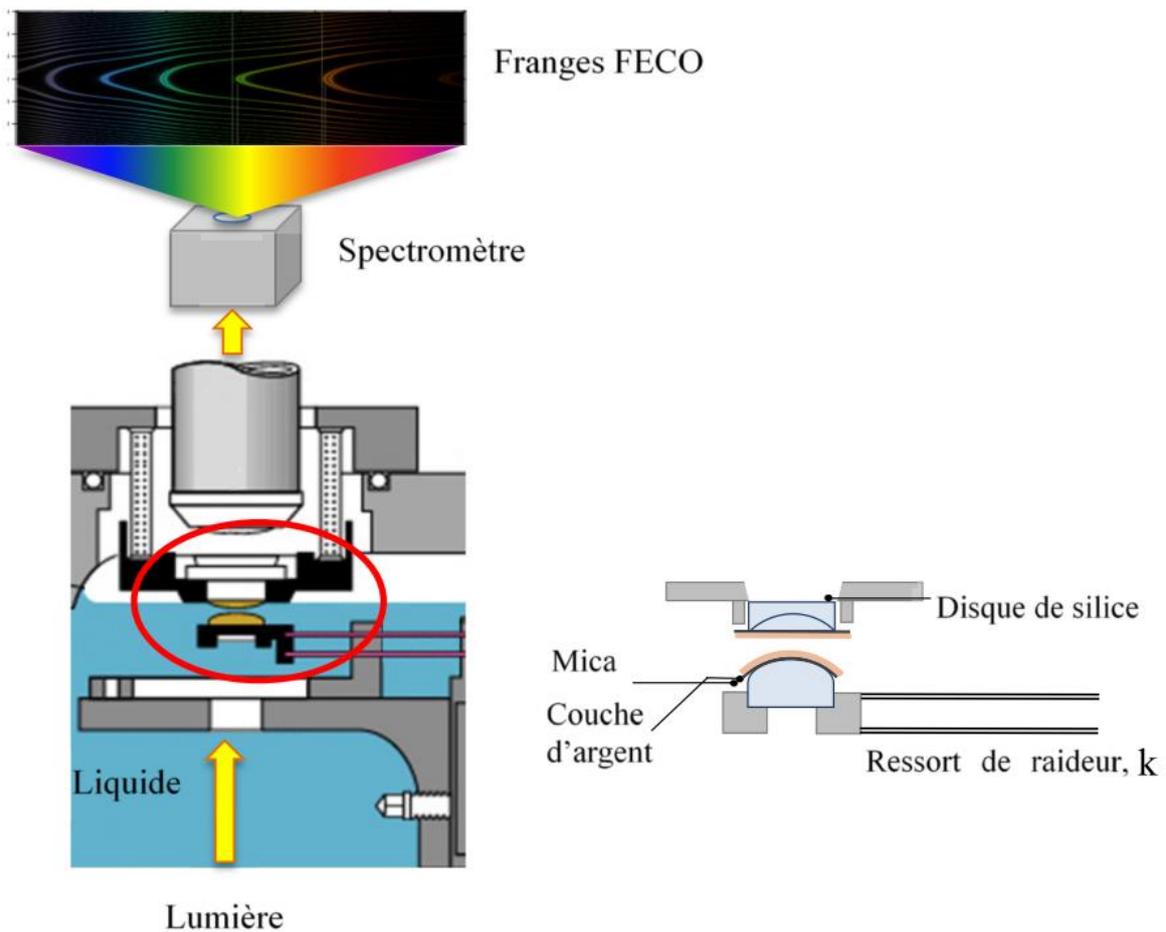


Figure II-7. Représentation schématique de l'appareil de mesure de forces de surface. Avec la permission de ¹⁸⁸.

La forme des franges est également une conséquence de la géométrie cylindres croisés du contact. En calibrant la caméra pour convertir le nombre de pixels en dimension réelle, il est possible de calculer les rayons de courbure des cylindres localement au point de contact, de détecter tout endommagement et aussi de mesurer l'aire d'un contact. En effet, lorsque les deux surfaces sont en contact, le sommet des franges s'aplatit proportionnellement au diamètre de l'aire de contact. La valeur de cette aire de contact est essentielle pour normaliser la contrainte exercée, et ainsi s'affranchir des caractéristiques géométriques propres à chaque expérience et pouvoir alors comparer plusieurs études entre elles.

Le SFA que nous utilisons a été modifié pour réaliser les mesures tribologiques, c'est-à-dire étudier le comportement des surfaces en contact sous cisaillement. Simplement, un actuateur piézoélectrique assure le mouvement tangentiel de la surface inférieure. La force de friction est obtenue en mesurant la déformation des ressorts verticaux supportant la surface supérieure (Figure II-8), grâce à des jauges de contrainte fixées sur ces ressorts sur lesquelles nous reviendrons par la suite.

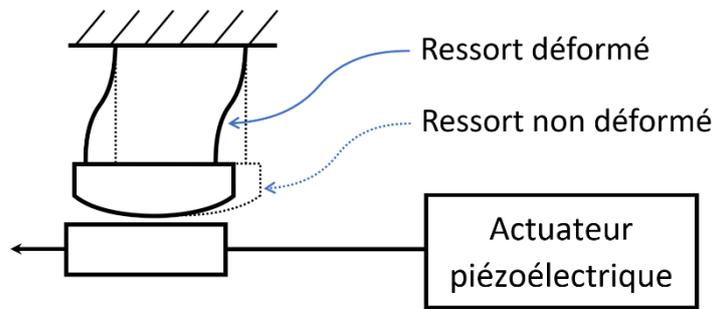


Figure II-8. Représentation schématique du fonctionnement des mesures tribologiques du SFA.

Du point de vue pratique, nous appliquons une charge normale sur les surfaces en rapprochant les surfaces l'une de l'autre, puis la surface inférieure est déplacée latéralement selon des cycles (mouvement imposé triangulaire) à une vitesse constante que nous imposons par deux paramètres, la fréquence et l'amplitude du mouvement. Si le déplacement induit des forces de cisaillement, nous observons une déflexion du ressort vertical qui est mesurée par le signal électrique des jauges de contrainte. L'intégralité des éléments (surfaces, ressorts, jauges, actuateur piézoélectrique) est située dans la chambre fermée du SFA dans laquelle est injectée la solution à étudier. ¹⁹⁰

II-B.5.2. Principe de l'interféromètre Fabry-Perot

Comme nous l'avons soulevé précédemment, la mesure de la distance de séparation entre les deux surfaces du SFA se fait grâce à une technique d'interférométrie, et plus précisément grâce au fonctionnement de l'interféromètre de Fabry-Perot. Dans cette approche, deux surfaces partiellement réfléchissantes sont placées de façon à former une cavité d'épaisseur D (Figure II-9).

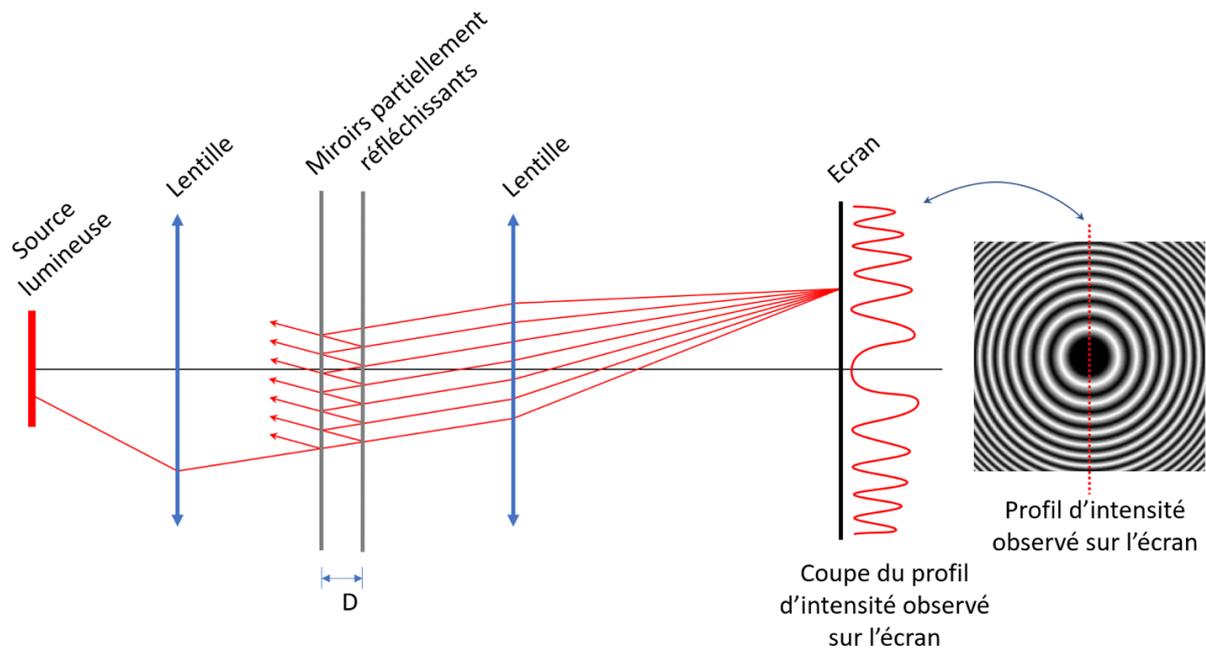


Figure II-9. Représentation schématique d'un interféromètre de Fabry-Perot. Un faisceau lumineux en provenance de la source a été choisi arbitrairement et représenté en rouge. Avec la permission de ¹⁹⁰.

Lorsque cette cavité est éclairée avec une lumière blanche, seulement une partie de la lumière est transmise car un phénomène d'interférences et de réflexions multiples prend lieu entre les interfaces. Une partie des rayons réfléchis est transmise. Comme ils n'ont pas parcouru le même chemin optique, ils présentent un déphasage φ et interfèrent, créant des franges d'interférence. Notons que le faisceau incident est transmis pour des valeurs limitées d'angle d'incidence θ , seules certaines longueurs d'onde sont transmises. Ceci est exprimé par l'équation de la transmittance T obtenue pour un interféromètre de Fabry-Perot à une couche : ¹⁹¹

$$\frac{1}{T} = 1 + \frac{4R}{(1 - R)^2} \sin^2 \left(\frac{2\pi nD}{\lambda \cos(\theta)} \right) \quad (\text{XXI})$$

Avec R la réflectivité des surfaces, λ la longueur d'onde, θ l'angle d'incidence, et D la séparation entre les miroirs.

Pour mesurer l'épaisseur du film confiné dans le cas du SFA, il faut adapter le modèle au système représenté à la Figure II-10.

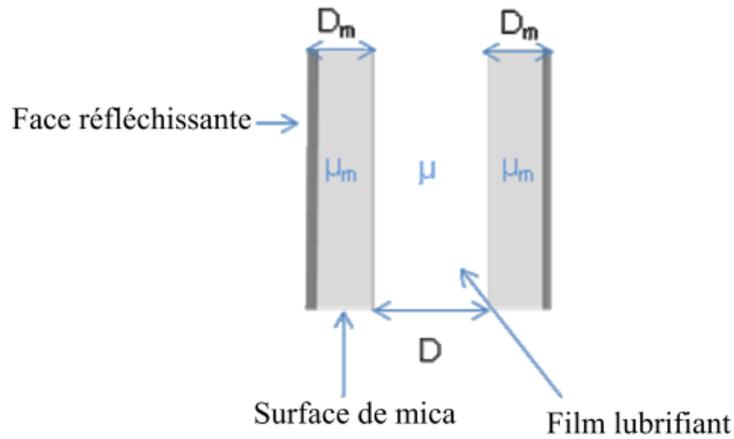


Figure II-10. Représentation schématique de l'interféromètre à trois couches correspondant à la configuration du SFA. Avec la permission de ¹⁹⁰.

Dans ce cas, les rayons sont partiellement réfléchis sur la face argentée du mica. La lumière transmise est focalisée sur la fente d'un spectromètre qui sépare les différentes longueurs d'onde. Nous visualisons ainsi des franges colorées et brillantes correspondant chacune à un ordre d'interférence n (Figure II-11).

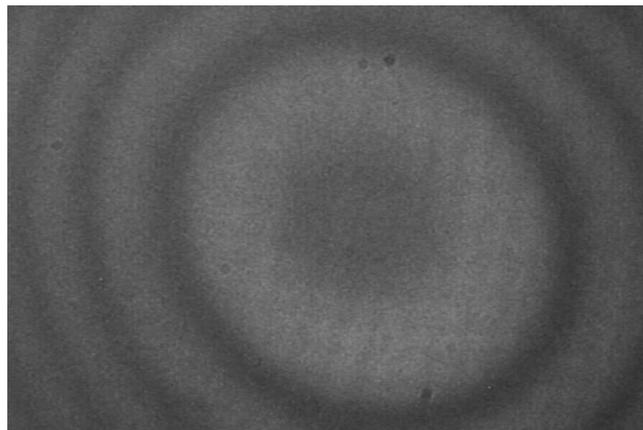


Figure II-11. Anneaux de Newton enregistrés par une caméra en noir et blanc, avant passage dans le spectromètre. Les anneaux sont dus à la géométrie des surfaces du SFA, cylindres croisés équivalents à une sphère sur un plan. Avec la permission de ¹⁹⁰.

Il faut donc considérer un modèle symétrique à trois couches : deux feuillets de mica de même épaisseur D_m et d'indice de réfraction μ_m , séparés par un film liquide d'épaisseur D et d'indice de réfraction μ . Pour s'affranchir de l'épaisseur des surfaces de mica et connaître ainsi précisément l'épaisseur du film confiné D , il faut mesurer la longueur d'onde λ_n^0 d'ordre n , et λ_{n-1}^0 d'ordre $n - 1$ dans l'air, lorsque les deux surfaces de mica sont en contact, c'est-à-dire lorsque $D = 0$. Il est alors possible de calculer l'épaisseur des feuillets de mica :

$$D_m = \frac{1}{2} \frac{n\lambda_n^0}{4\mu_m} \quad (\text{XXII})$$

À partir de ce modèle, il a été démontré que le déplacement de la frange d'ordre n dépend de l'indice de réfraction du milieu et de l'épaisseur, lorsque les surfaces sont séparées par la distance D .¹²⁶ L'équation suivante est alors vérifiée :

$$\tan\left(\frac{2\pi}{\lambda}\mu D\right) = \frac{2\mu \cdot \sin\left(n\pi \frac{\Delta\lambda_n}{\lambda}\right)}{(1 + \mu^2)\cos\left(n\pi \frac{\Delta\lambda_n}{\lambda}\right) \pm (\mu^2 - 1)} \quad (\text{XXIII})$$

Avec n l'ordre d'interférence tel que :

$$n = \frac{\lambda_{n-1}^0}{\lambda_{n-1}^0 - \lambda_n^0} \quad (\text{XXIV})$$

$$\Delta\lambda_n = \lambda_n - \lambda_n^0 \quad (\text{XXV})$$

Dans l'expression précédente, le signe \pm au dénominateur dépend de la parité des franges étudiées (Figure 19). Le signe + correspond à une frange d'ordre n pair alors que le signe - à une frange d'ordre n impair. Pour connaître la séparation, il suffit alors de mesurer la longueur d'onde λ_n d'une frange choisie lors de la mesure du contact dans l'air. Pour l'indice de réfraction du milieu, nous ferons l'approximation qu'il est égal à celui de l'eau, en fonction de la température. Notons tout de même qu'il est possible de calculer cet indice de réfraction en mesurant les longueurs d'onde de deux franges consécutives, paire et impaire, identifiées lors du contact dans l'air. Également, comme le mica est biréfringent, il possède deux indices de réfraction. Les calculs peuvent s'effectuer en utilisant l'un ou l'autre, ou la moyenne des deux, à condition de bien se référer à la frange correspondante, β et γ , ou à leur centre (Figure II-12).

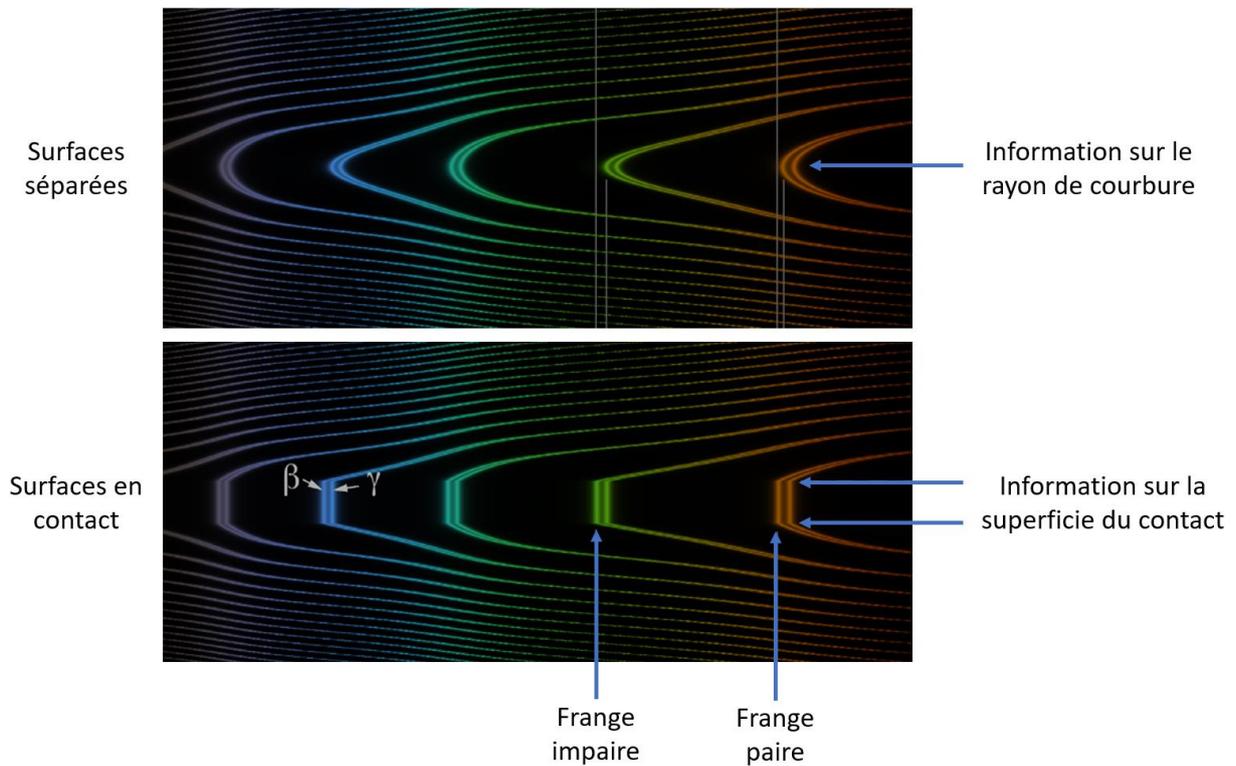


Figure II-12. Franges d'ordre chromatique égal (FECO) obtenues après passage du faisceau lumineux dans l'interféromètre du SFA, et séparation des longueurs d'onde par le spectromètre. Nous pouvons observer ici l'effet déformant du contact sur les franges, la duplication des franges due à la biréfringence du mica, et l'effet de l'ordre sur la forme de la frange.

II-B.5.3. Principes mécaniques du SFA

Dans cette partie, nous décrivons les principes sur lesquels reposent les mesures des forces normales et tangentielles. Elles sont obtenues à l'aide de montages mécaniques comprenant des éléments piézoélectriques et des ressorts double-cantilever. Les forces sont calculées au moyen de la loi de Hooke, et pour le ressort normal, la force sera référée par le terme de charge normale appliquée :

$$F_{ressort} = k\Delta x \quad (\text{XXVI})$$

Avec k la raideur du ressort, et Δx sa déflexion (soit l'écart entre sa position non-déformée et sa position d'équilibre).

Mesure des forces normales

L'expérience de mesure des forces normales s'effectue grâce à un mouvement vertical de la surface inférieure (Figure II-7), assuré par un translateur piézoélectrique E-750 PI. Un ressort double lame de constante de raideur K connue ($530,6 \text{ N.m}^{-1}$), supportant la surface inférieure, est défléchi lorsqu'une force s'exerce entre les surfaces, imposant ainsi la charge normale appliquée. La valeur de la déflexion s'obtient en mesurant l'écart de distance imposée par le piézoélectrique et la distance parcourue par les surfaces.

Il est alors possible de construire un profil de force normale, qui décrit l'évolution de la force en fonction de la distance de séparation. Pour cela, il faut imposer un déplacement avec le translateur piézoélectrique et mesurer le déplacement des surfaces à l'aide des franges d'interférence. Ainsi, nous avons enregistré le déplacement imposé par le piézoélectrique et la séparation des surfaces, ce qui nous permet de calculer la déflexion du ressort à chaque séparation, et donc la force de surface, et permet de construire le profil de force (Figure II-13). La grandeur exprimée en ordonnée sur les profils de force est généralement la force normalisée par le rayon de courbure moyen des surfaces au point de contact, pour les deux raisons suivantes :

- S'affranchir du rayon de courbure car il varie à chaque expérience et/ou à chaque position explorée. Les expériences peuvent ainsi être comparées entre elles.
- Relier la force à l'énergie d'interaction par unité d'aire pour une surface plane, E , puisque dans une configuration de cylindres croisés, nous pouvons appliquer l'approximation de Derjaguin (Équation XX).

Notons que dans certains cas, notamment en présence d'interactions attractives, le montage mécanique peut présenter une instabilité qui se traduit par un saut au niveau des profils de force. En effet, lorsque la dérivée première de la force devient localement supérieure à la constante de raideur du ressort $\partial f / \partial D > k$, il y a alors apparition d'une instabilité mécanique. Les surfaces se meuvent spontanément à une position où cette inégalité n'est plus vérifiée. Dans cette zone d'instabilité, les forces ne peuvent pas être mesurées parce qu'aucune distance ne peut être mesurée.

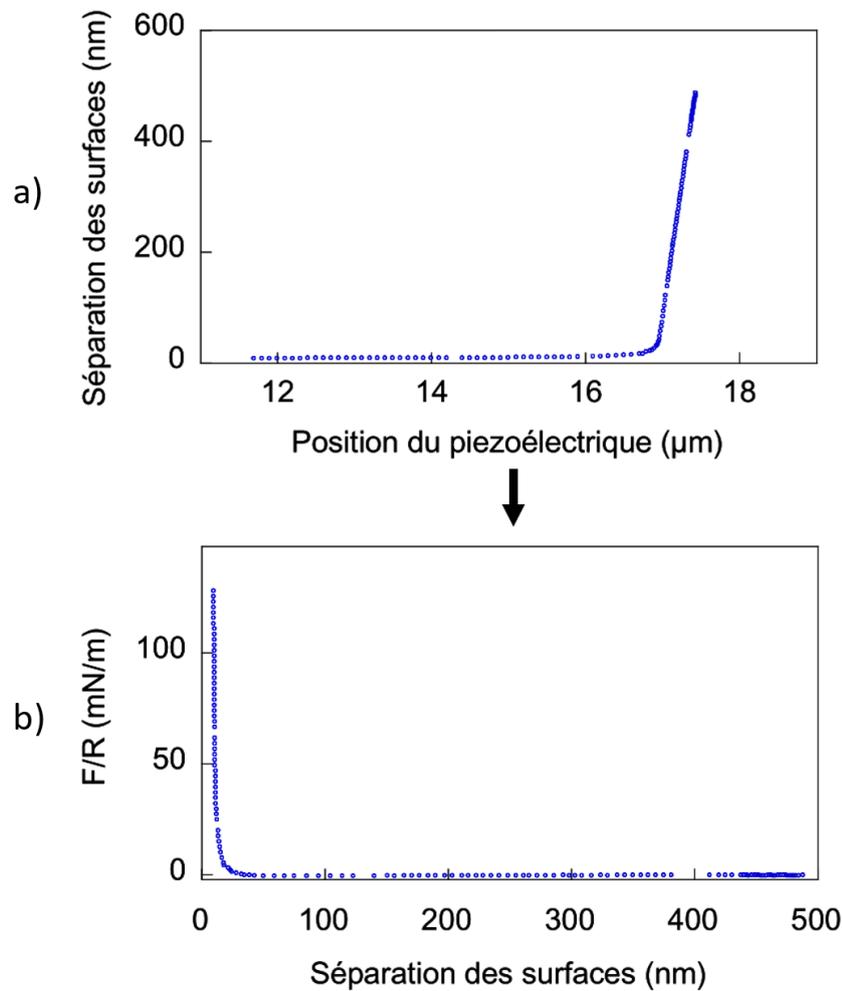


Figure II-13. Exploitation des données obtenues expérimentalement (a) pour construire un profil de force (b). Avec la permission de ¹⁹⁰.

Mesures des forces latérales

Pour étudier le comportement tribologique des surfaces, un mouvement latéral est appliqué à la surface inférieure, sous une charge normale déterminée, et la surface supérieure est montée sur des ressorts qui permettent de mesurer la force latérale exercée sur la surface supérieure par le mouvement de la surface inférieure. Le déplacement de la surface inférieure est assuré par un actuateur à quatre lames sectorisées. Chacune de ces lames est constituée de deux céramiques piézoélectriques qui sont liées entre elles avec une polarité inversée. Ainsi, lorsqu'une tension est appliquée à la lame, une face s'étire tandis que l'autre se contracte, induisant une déformation latérale de l'actuateur. Dans notre cas, nous souhaitons un déplacement latéral le plus linéaire possible. Chaque lame est alors sectorisée et chaque demi-face est connectée électriquement à celle qui lui est opposée diagonalement. Lorsqu'elles sont mises sous tension, une moitié fléchit dans un sens et l'autre dans le sens opposé, la surface

est alors déplacée quasiment linéairement sans mouvement de rotation de ses extrémités comme l'illustre la Figure II-14.

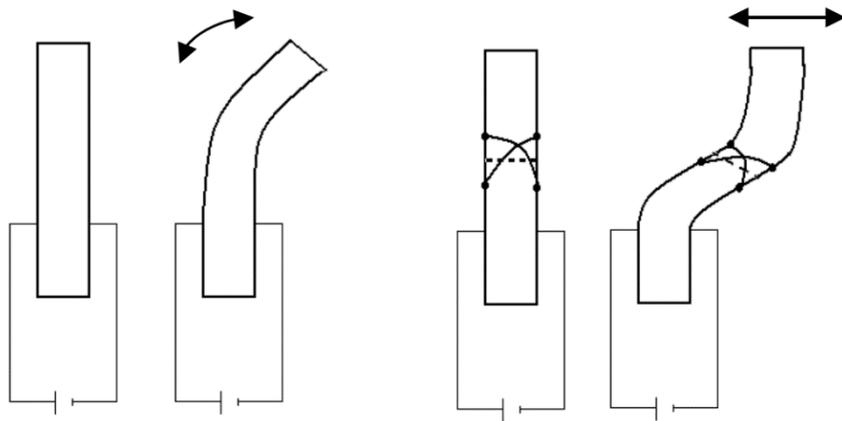


Figure II-14. Fonctionnement d'une lame d'actuateur, à gauche non sectorisé, à droite sectorisé. Avec la permission de ¹⁹⁰.

Dans le montage que nous avons utilisé pour ce projet, les quatre lames sont montées parallèlement afin d'avoir la capacité de déformation nécessaire pour surmonter le frottement quand il est présent. Notons également que l'actuateur est coulé dans du polydiméthylsulfure (PDMS) qui est un polymère solide, très souple et imperméable. Cela permet d'isoler les éléments piézoélectriques et ainsi de travailler en solution. Les caractéristiques du déplacement dépendent de l'actuateur : dans notre cas, des cycles d'amplitude fixée sont imposés périodiquement sur une gamme d'amplitude de 0,1 à 40 V, produisant les déplacements latéraux entre 200 nm et 20 μ m, à des fréquences pouvant varier entre 0,001 et 2 Hz.

Le déplacement des lames de l'actuateur induit donc le mouvement de la surface inférieure. Les forces de frictions ne peuvent cependant être mesurées que si cette surface inférieure est en interaction avec la surface supérieure. Dans le cas où des forces sont générées, elles sont mesurées à l'aide d'un module appelé « friction device » (ou dispositif de mesure de friction), constitué d'un double ressort, qui supporte cette surface (Figure II-8). Les déflexions du cantilever sont mesurées par des jauges de déformation piézorésistantes, collées sur le ressort qui subissent un changement de conductibilité lorsqu'elles sont soumises à une déformation. Ces jauges de contrainte sont fixées sur le double ressort et sont câblées pour former un pont de Wheatstone adapté pour mesurer de très faibles variations de résistance. Nous obtenons alors un signal électrique, qu'il faut convertir d'abord en déflexion puis en force de friction à l'aide de calibrations préalables. Un signal électrique triangulaire est appliqué à l'actuateur pour assurer le déplacement de la surface inférieure sous la forme de cycles d'aller-retour à vitesse constante. ¹⁹⁰

Chapitre III – Résultats et discussion

Dans ce chapitre seront abordées en intégralité les expériences effectuées au cours de ce projet, et leurs résultats avancés et discutés. La première partie abordera les travaux de synthèse de différents microgels de pNIPAM, ainsi que les caractérisations associées dans le volume des solutions. Dans la seconde partie, nous détaillerons la fonctionnalisation de surfaces avec les microgels synthétisés. Enfin, nous rentrerons au cœur des propriétés mécaniques et nanotribologiques de ces surfaces molles en rapportant et discutant les différents comportements relevés à l'aide de la QCM-D et du SFA.

III-A. Synthèse et caractérisation du pNIPAM sous différentes formes

Cette première partie détaillera les travaux de synthèse et de caractérisation effectués en solutions aqueuses, avec d'abord un pNIPAM linéaire cationique, puis avec trois microgels de pNIPAM. Enfin, nous aborderons les effets de différents sels sur le comportement de ces polymères, et les applications auxquelles ils donnent accès.

III-A.1. Le pNIPAM linéaire cationique

Un projet de recherche d'importance de notre groupe s'est penché sur l'effet de deux sels organiques – le tétraphénylborate de sodium (TPB), NaPh_4B , et le chlorure de tétraphénylarsonium, Ph_4AsCl – sur du pNIPAM linéaire neutre et des microgels cationiques et anioniques, dans les deux cas en solution aqueuse.^{14,15} Il a ainsi été relevé que l'anion Ph_4B^- imposait une conformation nanoparticulaire au pNIPAM lors de l'élévation de la température, et que les nanoparticules ainsi auto-assemblées présentaient un diamètre dépendant de la concentration en sel (Figure III-1.a).¹⁵ La formation de nanoparticules s'observe également à l'œil nu, puisque les solutions montrent l'apparition d'une turbidité blanche due à la diffusion de Mie, contrairement à la précipitation attendue du polymère. De plus, à certaines concentrations, les solutions prennent une couleur bleutée, caractéristique des nanoparticules de petite taille diffusant les longueurs d'ondes les plus énergétiques de la lumière visible, jusqu'à une disparition totale de la teinte pour les particules les plus petites (Figure III-1.b).

Toutefois, cet auto-assemblage sous la forme de nanoparticules est réversible : en abaissant la température sous la PTT, le pNIPAM repasse en solution. S'il était possible de conserver la conformation nanoparticulaire à toute température, il s'agirait alors d'un procédé de synthèse de microgels offrant un contrôle fin du diamètre de ces derniers. Dans cette optique, nous

avons décidé de mettre au point un pNIPAM pouvant être réticulé *in-situ*, lorsque le polymère s'auto-assemble à haute température en présence de TPB. De plus, nous voulions qu'il puisse également compléter la série de résultats précitée,¹⁴ donc qu'il s'agisse d'un pNIPAM linéaire chargé, de masse molaire comprise entre 20 et 40 kg.mol⁻¹, et également qu'il puisse aisément se physisorber sur le mica, substrat chargé négativement en milieu aqueux, afin de pouvoir être étudié à l'aide du SFA.

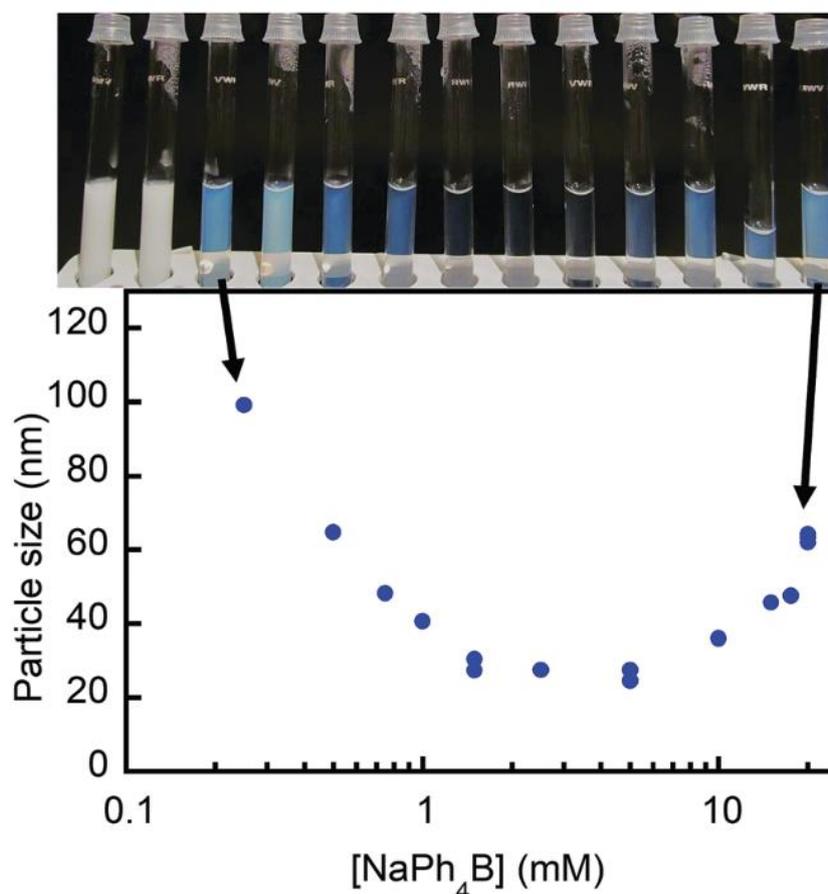


Figure III-1. Évolution du diamètre hydrodynamique R_H des nanoparticules auto-assemblées de pNIPAM neutre commercial ($M_w = 20-40$ kg/mol) en fonction de la concentration en NaPh_4B à 45°C , avec une photographie de l'aspect des solutions correspondant aux valeurs des diamètres mesurées. Avec la permission de ¹⁵

Un pNIPAM linéaire cationique, dont les charges seraient portées par des amines primaires, répond à ces critères. En reprenant la synthèse de microgels élaborée auparavant,^{13,14} un protocole de synthèse peut être facilement mis au point pour un polymère linéaire, étant donné qu'il suffit de retirer le réticulant et de maintenir la même fraction de monomère aminé que dans la synthèse d'origine. La quantité d'amorceur quant à elle régit la masse molaire du polymère. Deux synthèses ont ainsi été effectuées afin d'évaluer l'effet de la quantité de mono-

mère aminé sur les particules auto-assemblées en présence de TPB, avec les proportions reportées dans le Tableau III-1. Les polymères synthétisés sont nommés PNL-N1.6 et PNL-N2.6, pour poly(NIPAM) Linéaire contenant 1,6% (respectivement 2,6%) de monomère aminé, l'AEMH (Figure III-2).

Tableau III-1. Fractions massiques utilisées pour les deux synthèses de pNIPAM cationique linéaire.

Rôle		NIPAM	AEMH	V50	Masse molaire théorique
		Monomère thermosensible	Monomère aminé	Amorceur	
Fraction massique	PNL-N1.6	96,4%	1,6%	1,0%	27 332 g.mol ⁻¹
	PNL-N2.6	97,4%	2,6%	1,0%	27 664 g.mol ⁻¹

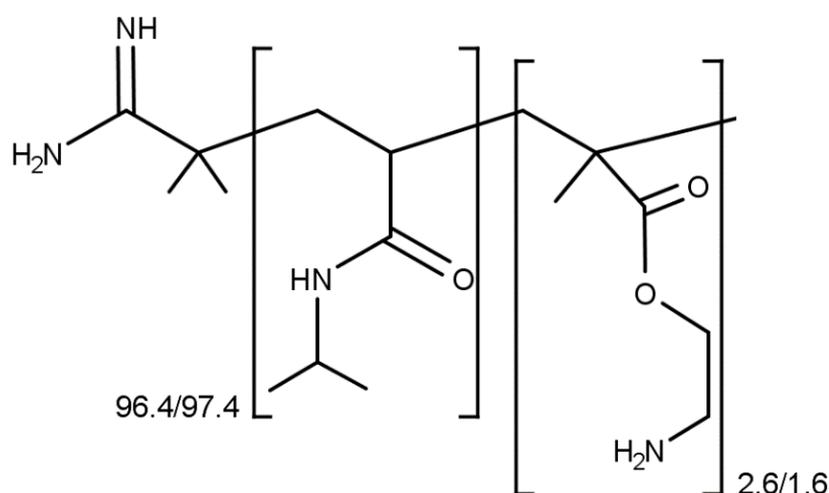


Figure III-2. Représentation des copolymères linéaires statistiques PNL-N1.6 et PNL-N2.6.

Les deux monomères doivent être dissous dans un grand volume d'eau Milli-Q (5mL par gramme de NIPAM), puis cette solution doit être chauffée à reflux à 75°C et dégazée avec un gaz neutre comme l'argon ou l'azote pendant une heure. En parallèle, l'amorceur (V50) doit être dissous dans un petit volume d'eau Milli-Q (environ 5%v de la solution de monomères), également chauffé à 75°C et dégazé, ainsi que protégé de la lumière ; toutefois, 15 minutes peuvent suffire si le volume est de l'ordre de la dizaine de millilitres. La solution d'amorceur doit ensuite être injectée dans le réacteur, sous agitation magnétique moyenne (environ 500 tours/min), toujours sous flux de gaz et à 75°C, pendant 4 heures. La solution de pNIPAM est ensuite filtrée sur papier filtre ou entonnoir Büchner, puis purifiée par dialyse, avec une membrane de porosité limitante aux masses molaires supérieures à 10 kDa. Le protocole de synthèse exhaustif est détaillé en annexe.

La bonne réalisation de la synthèse peut être vérifiée visuellement en faisant varier la température de la solution autour de la PTT – soit au-dessus de 40°C pour s’assurer de la transition complète. Si la solution devient trouble à haute température et claire à l’ambiante (Figure III-3), cela indique qu’un pNIPAM thermosensible a bel et bien été synthétisé.

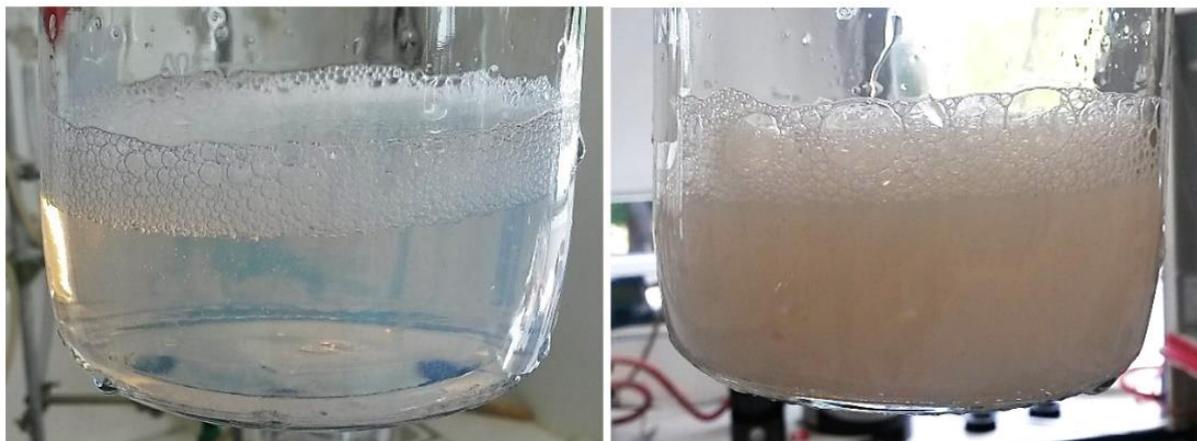


Figure III-3. Évolution de l’aspect de solutions de pNIPAM cationique à température ambiante (gauche) et 40°C (droite).

La DLS n’étant pas une méthode fiable et adaptée pour le pNIPAM linéaire car sous la PTT, il s’agit d’une solution de polymère diluée ne diffusant pas, et au-dessus le polymère précipite macroscopiquement. La caractérisation n’a été faite qu’en présence de sels NaPh₄B qui mène à la formation spontanée des nanoparticules à température élevée.

Dans ce but, de multiples solutions ont été préparées avec chaque polymère, à une fraction massique constante de 0,1%w, et à différentes concentrations en TPB (0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1, 2, 3, 3,6, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 mM). Les concentrations plus élevées menant à la précipitation (Figure III-4).



Figure III-4. Précipitation de PNL-N2.6 chauffé à 45° en présence de 10 mM de NaPh₄B.

Les diamètres hydrodynamiques des particules ont été mesurés à 45°C grâce à la DLS (Figure III-5). Ces résultats montrent que le pNIPAM cationique conserve son comportement d’auto-assemblage à haute température en présence de NaPh₄B. Cependant, la taille des particules est bien plus importante que dans le cas du pNIPAM neutre dont le diamètre varie entre 20

et 100 nm, et ne forme pas de « puits » idéal comme nous l'avons observé avec le pNIPAM neutre (Figure III-1.a). Ce changement est attribué aux interactions entre les amines primaires chargées positivement et les anions Ph_4B^- , ce qui est confirmé par la différence de comportement entre les deux PNL : plus la part de monomère aminé dans le polymère est importante, et plus la taille de nanoparticules auto-assemblées augmente. Toutefois, il reste possible de contrôler leur diamètre avec la concentration en sel, entre 105 et 125 nm pour PNL-N1.6 et entre 120 et 250 nm pour PNL-N2.6 (Figure III-5).

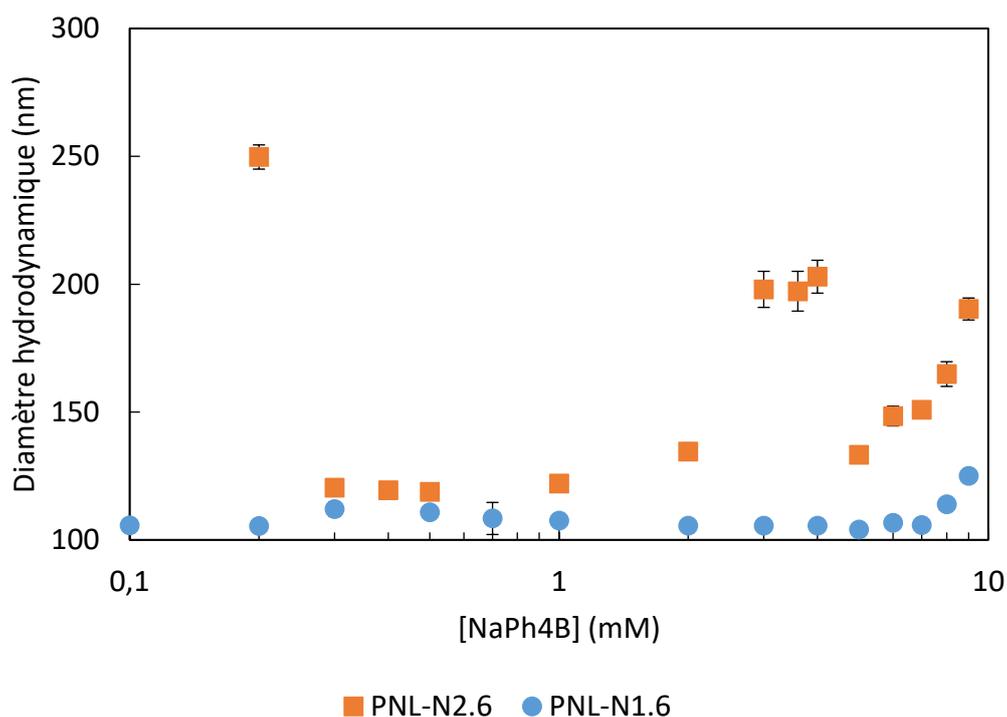


Figure III-5. Évolution de la taille des particules auto-assemblées de PNL-N1.6 et PNL-N2.6 à 0,1%w et 45°C en fonction de la concentration en NaPh_4B .

Afin de confirmer que l'anion Ph_4B^- se comporte bien comme dans les travaux rapportés précédemment,¹⁴ à savoir qu'ils s'adsorbent en surface de la particule et ainsi la stabilisent, de la mobilité électrophorétique des particules formées par les PNL-N1.6 a été également mesurée (Figure III-6). Il apparaît que les particules ont une mobilité électrophorétique négative, décroissante à mesure que la concentration en TPB augmente, et ce malgré les charges positives du pNIPAM apportées par l'AEMH et l'amorceur V50. Ce résultat est donc totalement en accord avec ceux de la publication, qui montrent d'une part que le TPB conduit à l'auto-assemblage en nanoparticules, et d'autre part qu'il induit une inversion de charge dans le cas de microgels cationiques.

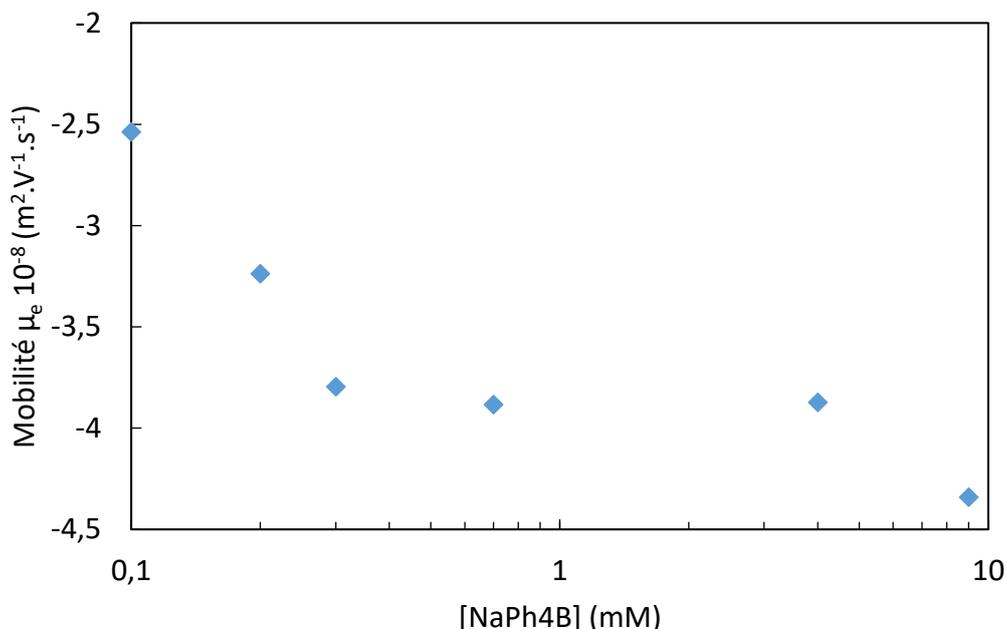


Figure III-6. Évolution de la mobilité électrophorétique des nanoparticules auto-assemblées par PNL-N1.6 à 45°C en fonction de la concentration en NaPh4B.

Maintenant que ces pNIPAM linéaires cationiques ont été synthétisés, et que leur comportement en présence de TPB a été caractérisé et confirmé comme attendu, l'étape suivante est de mettre au point une réticulation in-situ qui bloquera les chaînes de PNL constituant les particules dans leur conformation particulière à toute température. Pour cela, il faut trouver un agent réticulant qui puisse réagir avec les amines primaires des PNL, et également qui minimise la modification des propriétés des nanoparticules, c'est-à-dire que les fonctions chimiques formées par la réticulation soient proches des fonctions déjà présentes dans le polymère, à savoir des amines primaires, des amides et des chaînes carbonées. Répondant à ces critères, nous trouvons les diacides carboxyliques linéaires comme candidats idéaux (Figure III-7). En effet, les acides carboxyliques réagissent avec les amines primaires et forment des amides, fonctions déjà existantes dans le NIPAM.

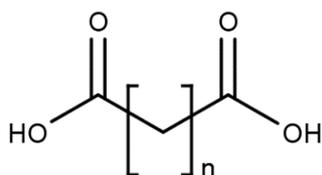


Figure III-7. Représentation d'un diacide linéaire.

Afin de permettre la réticulation, c'est-à-dire la réaction d'un diacide avec deux chaînes de PNL, il faut que la chaîne carbonée du diacide soit suffisamment longue et mobile pour pouvoir se lier à chaque extrémité sans occasionner de gêne stérique entre les chaînes. Sur un plan

plus pratique, des diacides avec des chaînes carbonées très longues sont difficiles à dissoudre dans l'eau pure à cause de la grande hydrophobicité apportée par les carbones. En conséquence, nous avons décidé d'employer l'acide adipique, ou acide hexanedioïque, composé de six carbones (Figure III-8).

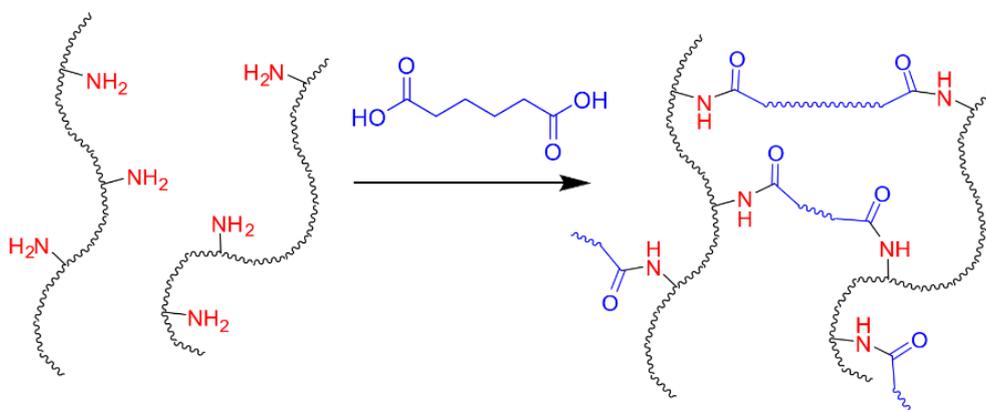


Figure III-8. Représentation de la réaction de réticulation des PNL avec l'acide hexanedioïque.

La réticulation peut donc être effectuée par simple mélange des particules de PNL auto-assemblées et de l'acide adipique. Notons que la réticulation ne peut avoir lieu qu'au sein des particules auto-assemblées, puisqu'il faut que les amines aient une proximité suffisamment importante pour que le diacide puisse ponter les deux chaînes (nous n'excluons pas la possibilité de réactions de réticulation inter-particulaires, mais celles-ci sont hautement improbables comparées aux réactions intra-particulaires). Il faut dans un premier temps estimer la concentration en amines libres dans la solution en se basant sur la quantité d'AEMH introduit lors de la synthèse, puis préparer des solutions de diacide à différents équivalents stœchiométriques en amines. Dans le cas de PNL-N2.6 à 0,1%w (resp. PNL-N1.6), cela correspond à environ 0,16 mM de sites aminés (resp. 0,10 mM), et donc à une concentration de 0,08 mM en acide adipique (resp. 0,05 mM) pour un équivalent stœchiométrique. Le PNL-N2.6 a été mélangé avec 1, 2 et 10 équivalents et le PNL-N1.6 avec 1 et 2 équivalents, selon le protocole suivant : à la solution de PNL choisi (0,1%w) est ajouté le TPB à 1 mM, puis elle est chauffée à 50°C à reflux pendant une heure. En parallèle, la solution d'acide adipique à la concentration souhaitée est également chauffée à 50°C. L'acide adipique est ensuite injecté dans le réacteur, puis le mélange est maintenu à 50°C sous agitation pendant 6 heures, et enfin, la solution est filtrée, puis analysé en DLS et par électrophorèse afin d'obtenir la taille et la mobilité électrophorétique (Figures III-9 et III-10).

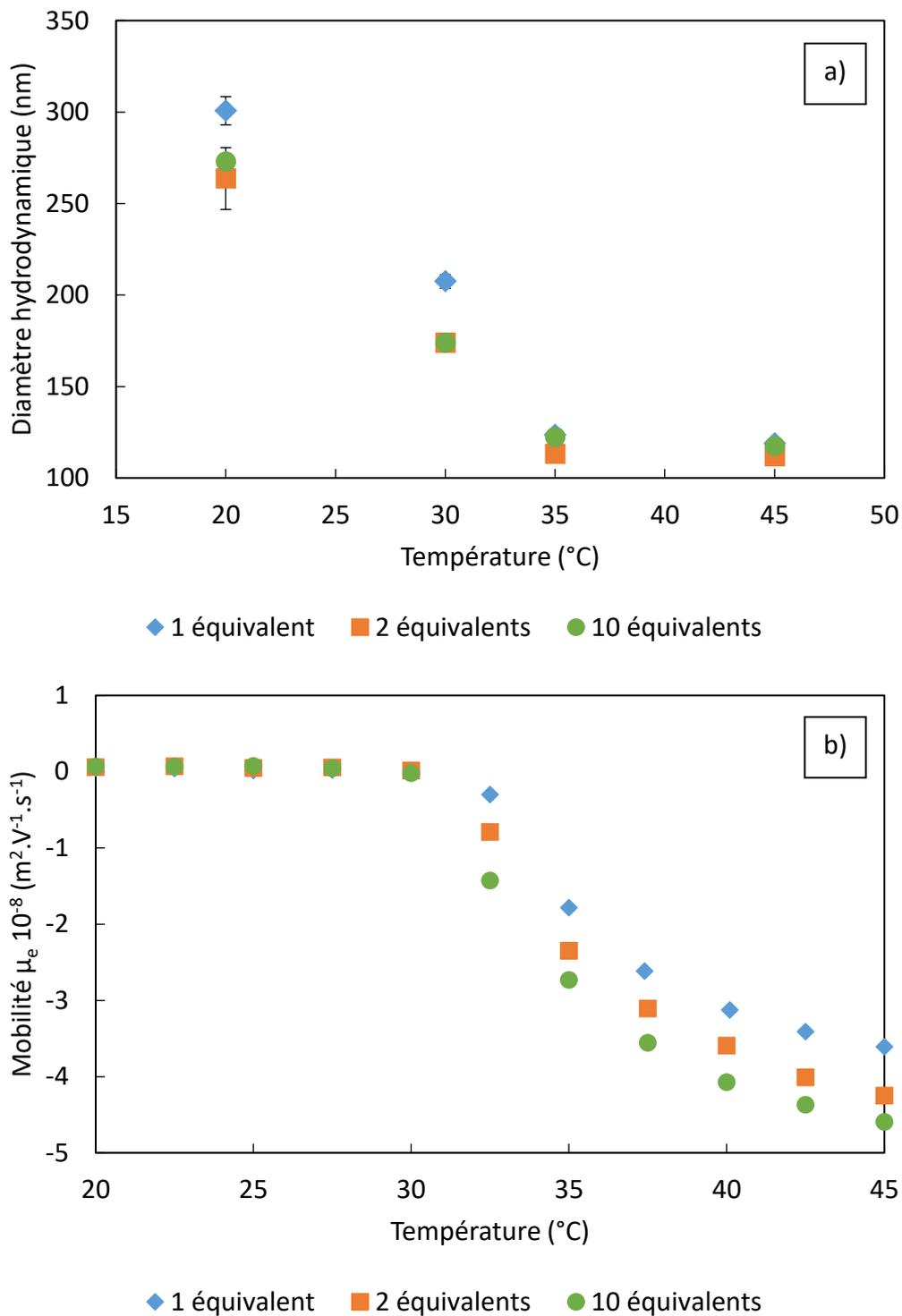


Figure III-9. Évolution du diamètre hydrodynamique (a) et de la mobilité électrophorétique (b) de PNL-N2.6 en présence de 1 mM de TPB après réaction avec 1, 2 et 10 équivalents d'acide adipique en fonction de la température.

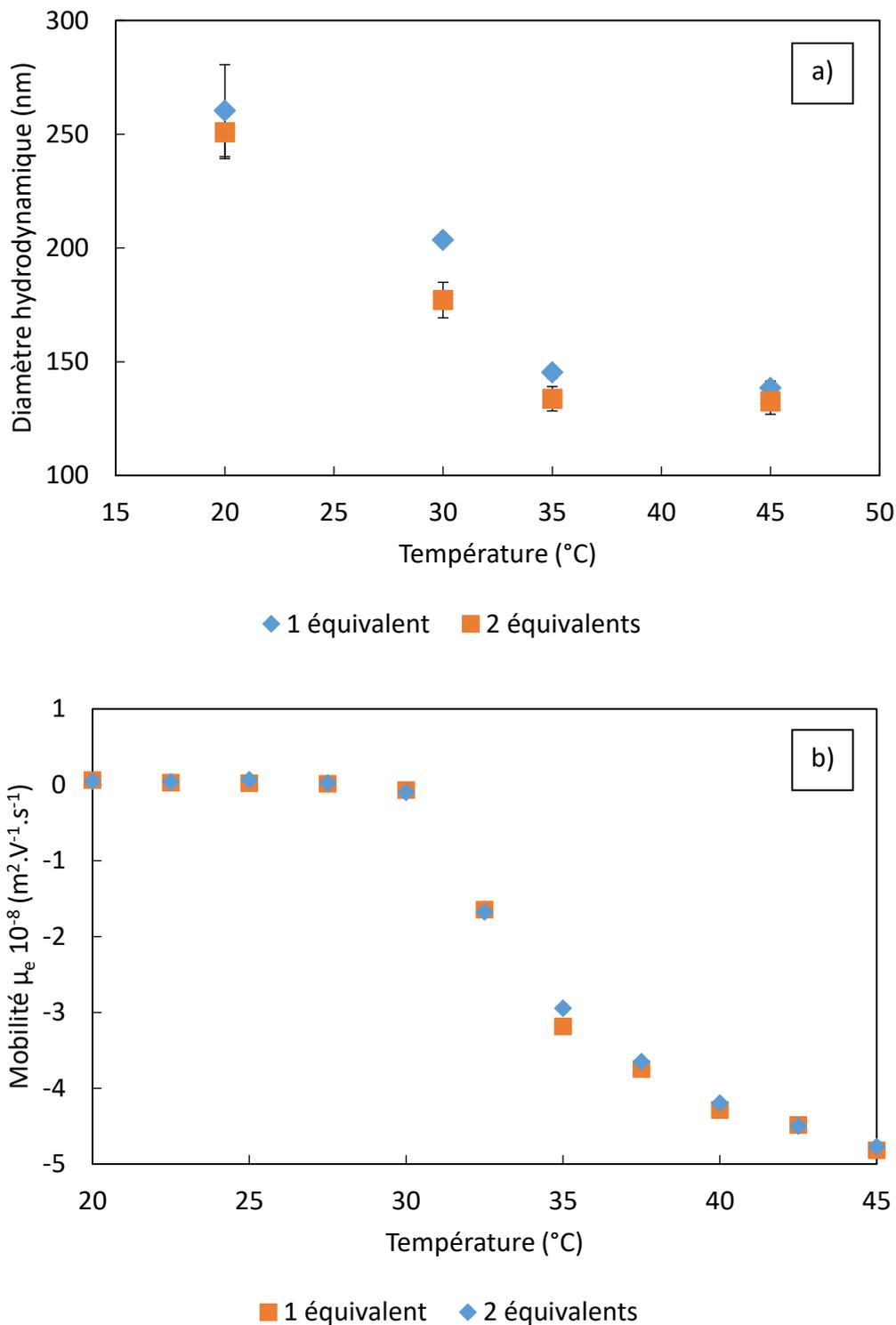


Figure III-10. Évolution du diamètre hydrodynamique (a) et de la mobilité électrophorétique (b) de PNL-N1.6 en présence de 1mM de TPB après réaction avec 1 et 2 équivalents d'acide adipique en fonction de la température.

De ces mesures, plusieurs résultats satisfaisants sont observables. Tout d'abord, des particules de quelques centaines de nanomètres sont visibles sous la PTT après refroidissement, ce qui signifie qu'il y a bien un maintien de la structure formée lorsque la température est élevée en présence de TPB. En outre, la taille des particules à haute température est comparable à celle

avant la réticulation in-situ (pour la même concentration en TPB), suggérant ainsi que le mélange avec l'acide adipique ne modifie pas leur structure. Ensuite, nous voyons que les équivalents choisis n'influencent que très peu le diamètre à température ambiante : la seule variation observée est dans le cas de PNL-N2.6 avec un équivalent de diacide, ce qui semble montrer que la réticulation n'est pas maximale. En revanche, l'excès important de diacide (2 comme 10 équivalents) ne modifie pas la taille, et ne semble pas empêcher la réticulation. Enfin, la mobilité électrophorétique varie légèrement, et semble diminuer à mesure que la concentration en diacide augmente, ce qui est cohérent avec le fait que les diacides sont porteurs de charges négatives dans l'eau.

Pour continuer la caractérisation de ces microgels, des mesures AFM ont été effectuées. Pour cela, un substrat chargé positivement doit être élaboré afin de permettre une adsorption physique des microgels chargés négativement par la présence de TPB. Nous avons ainsi décidé de déposer une couche d'or par évaporation sur une gaufre de silicium, puis de fonctionnaliser la couche d'or avec de la cystamine, un disulfure amino-organique, en faisant ainsi un substrat aminé chargé positivement. La physisorption peut ensuite se faire par simple immersion de la surface dans la solution de microgels, étant donné que ceux-ci sont chargés négativement comme le prouvent les mesures de mobilité électrophorétique. Des images AFM peuvent ainsi être enregistrées ; néanmoins, ces images ont été faites dans l'eau, afin de s'assurer de la présence des microgels en milieu aqueux, et pas seulement après séchage des surfaces (Figure III-11). Ces images nous montrent qu'il y a bien des microgels qui se déposent à la surface, de taille comparable à celle mesurée en DLS, mais avec une très faible densité de greffage. Il y a aussi dépôt d'objets beaucoup plus petits et non circulaires – très certainement des chaînes libres de PNL n'ayant pas été réticulées, et qui ne sont pas observables en DLS.

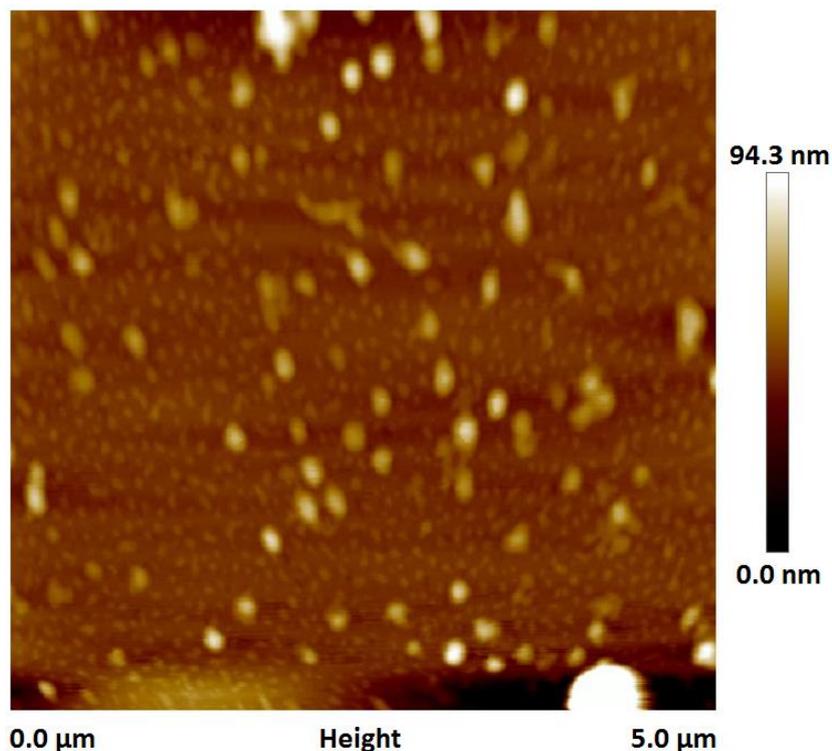


Figure III-11. Image AFM de microgels de PNL-N2.6 réticulés *in-situ* avec 2 équivalents d'acide adipique, à 45°C et en présence de 1 mM de TPB, obtenues en tapping mode dans l'eau sur un substrat de mica.

Nous avons également cherché à observer si le comportement de ces microgels changeait avec le pH, hypothèse basée sur la présence de fonctions acides carboxyliques et amines dans les microgels. Les surfaces ont donc été imagées en AFM dans l'eau, mais à pH 4, par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique. Aucune structure bien définie n'est alors apparue, ce qui a été également confirmé par DLS et mesure de la mobilité électrophorétique. De plus, un film de polymère s'est formé sur la pointe AFM après les mesures (Figure III-12).



Figure III-12. Photo de la pointe d'AFM utilisée pour imager les microgels de PNL-N2.6 réticulés après avoir baissé le pH à 4 – un film de polymère est clairement visible au centre du cantilever.

Cela signifie que les microgels se désagrègent à pH plus acide que le pKa de l'acide adipique, lorsque les fonctions carboxyliques sont protonées. La réticulation n'est donc pas de nature chimique, mais physique : les interactions électrostatiques entre les fonctions carboxylate des diacides et ammonium des chaînes de PNL permettent le maintien de la structure particulière des microgels à toute température. L'absence de réticulation chimique peut s'expliquer par le fait que la réaction d'amidification demande plus d'énergie qu'apportée en chauffant la solution à 45°C. Il faudrait donc activer les acides carboxyliques avec, par exemple, des cycles NHS. Nous n'avons pas exploré cette voie. Également, d'autres agents réticulant sont envisageables, notamment le glutaraldéhyde et des diépoxydes. Cependant, ces agents forment des fonctions différentes de l'amide (imine pour le glutaraldéhyde, β -aminoalcool pour les époxyde). Il s'agit donc d'une voie intéressante et toujours favorable, mais nécessitant plus de temps et d'investissement que nous n'en avons pour ce projet de thèse. Nous nous sommes donc concentrés sur une approche plus « classique » de la synthèse des microgels.

III-A.2. Les différents microgels

III-A.2.1. Microgels de pNIPAM simples (MPNS)

Comme décrit dans les objectifs de cette thèse, nous avons synthétisé des microgels cationiques de pNIPAM afin de les caractériser en solution et d'étudier leur comportement tribologique une fois immobilisés en monocouches bidimensionnelles supportées. Pour cela, nous nous sommes encore une fois basés sur les travaux réalisés conjointement avec Delfi Bastos-González^{13,14} pour les premières conditions de réactions à utiliser. La première synthèse que nous souhaitons rapporter ici est donc celle de microgels cationiques auxquels nous nous référerons comme « simples », ou MPNS pour microgels de pNIPAM simples. Le protocole de synthèse est quasiment identique à celui énoncé précédemment pour le pNIPAM linéaire, cette fois en conservant l'agent réticulant (Tableau III-2, Figure III-13) : les trois monomères doivent être dissous dans un grand volume d'eau Milli-Q (50 mL par gramme de NIPAM), puis cette solution chauffée à reflux à 75°C et dégazée pendant une heure. Remarquons que le volume d'eau est plus important que pour le pNIPAM linéaire car la polymérisation peut s'effectuer dans tout le volume (et non sous forme de nano- ou micro-particules, comme nous le désirons) si la concentration en monomère est trop élevée, formant alors un hydrogel continu. En parallèle, l'amorceur (V50) doit être dissous dans un petit volume d'eau Milli-Q (environ 5%v de la solution de monomères), également chauffé à 75°C et dégazé, ainsi que protégé de

la lumière. Cette solution doit ensuite être injectée dans le réacteur, toujours sous flux de gaz et à 75°C, pendant 4 heures. La solution de microgels est ensuite filtrée sur papier filtre ou entonnoir Büchner, puis purifiée par dialyse, avec une membrane de porosité limitante aux masses molaires supérieures à 10 kDa. Le protocole de synthèse exhaustif est détaillé en annexe 1.

Tableau III-2. Proportions des différents réactifs nécessaires à la synthèse de MPNS.

Monomère	NIPAM	AEMH	MBA	V50
Caractéristique	Monomère thermosensible	Monomère aminé	Agent réticulant	Amorceur
Fraction massique	93,6%	2,5%	1,6%	2,2%

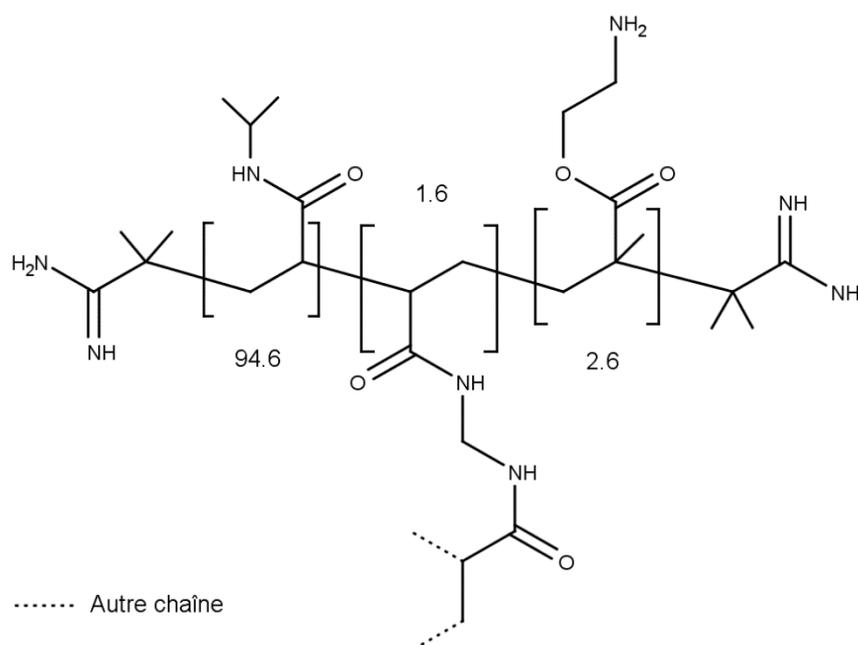


Figure III-13. Représentation des copolymères statistiques tridimensionnels composant les microgels cationiques MPNS.

Une fois la synthèse et la purification terminées, les étapes de caractérisation, par DLS, mesure de la mobilité électrophorétique et imagerie AFM, ont été réalisées. Les mesures effectuées avec la DLS apportent de multiples informations. Tout d'abord, elles permettent la mesure du rayon hydrodynamique en fonction de la température (Figure III-14), et par extension la mesure de la PTT, mais également elles apportent des informations sur la polydispersité et le nombre de population de tailles différentes, qui sont des critères permettant de juger de la

réussite de la synthèse. Dans le cas des microgels MPNS, le diamètre des particules varie entre 220 et 100 nm entre 25 et 60°C, avec une PTT à 36°C. Cela confirme que ces nanoparticules sont thermosensibles et très probablement chargées étant donné que la PTT est à 36°C, soit 4°C plus haut que ce qui est communément accepté pour le pNIPAM. D'autre part, une seule population de particules a été détectée, et la largeur des pics à mi-hauteur varie entre 15 nm à 25°C et 6 nm à 60°C. Ces caractéristiques suggèrent la réussite de la synthèse des microgels.

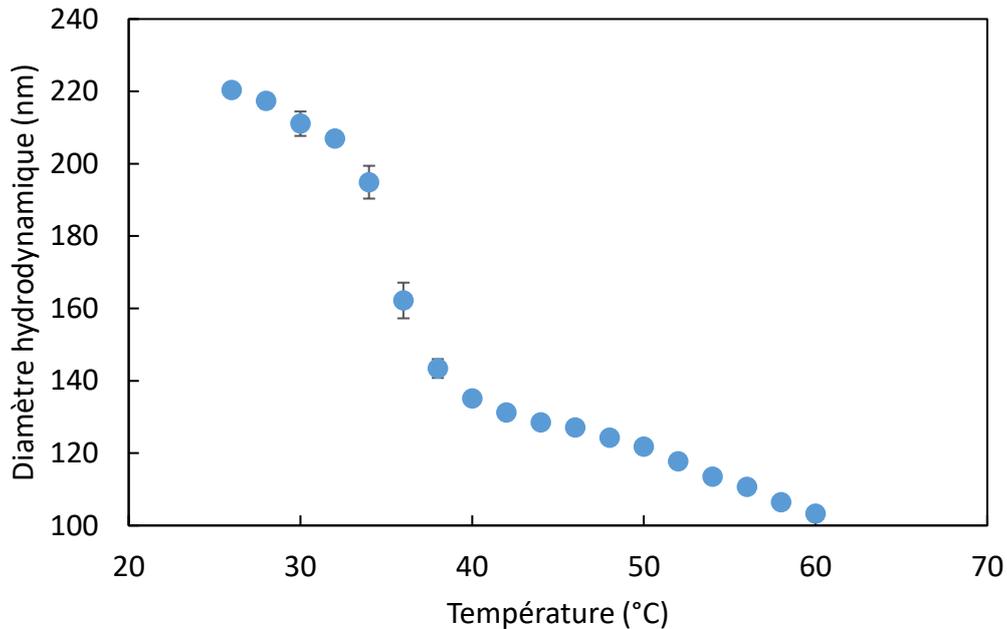


Figure III-14. Évolution du diamètre hydrodynamique des MPNS en fonction de la température mesuré par DLS.

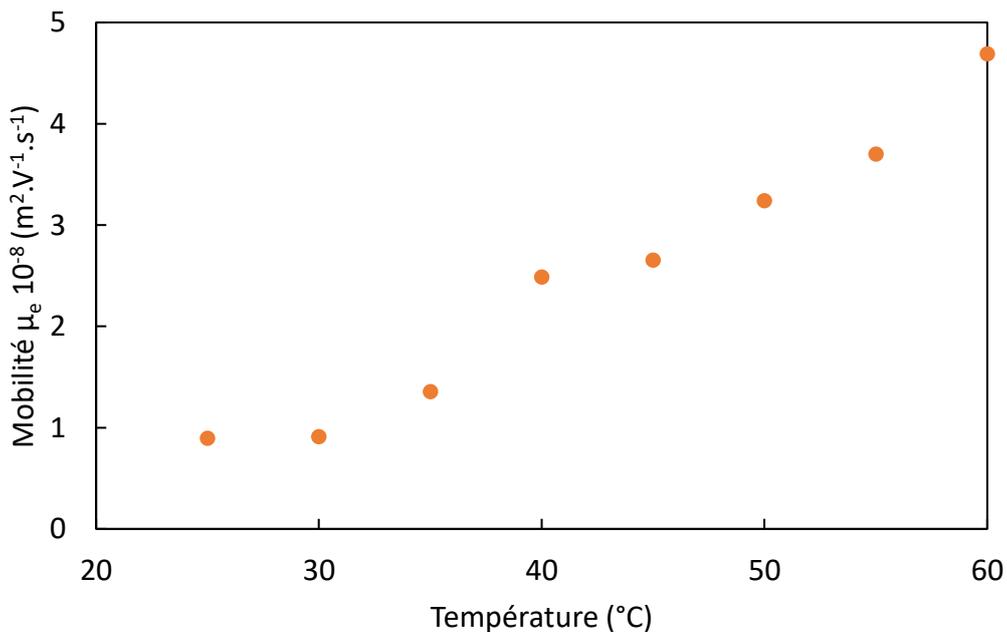


Figure III-15. Évolution de la mobilité électrophorétique des MPNS en fonction de la température.

Ensuite, les mesures de mobilité électrophorétique confirment la réussite de la formation de microgels cationiques, puisque ces derniers présentent une mobilité électrophorétique positive de $0,9 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C , qui augmente comme attendu à $4,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à mesure que la température augmente jusqu'à 60°C (Figure III-15). Cette élévation de mobilité est due à la diminution du volume des particules, entraînant ainsi une augmentation de la densité de charge à la surface. Cette mesure confirme également la valeur de la PTT à 36°C .

La dernière étape de caractérisation effectuée consiste à immerger une surface de mica fraîchement clivée dans une solution de MPNS à 0,1%w à 50°C pendant une heure, à la sécher à l'azote et à imager cette surface en AFM. Cette méthode permet de confirmer les résultats obtenus avec la DLS et la mesure de la mobilité électrophorétique. En effet, le mica immergé dans l'eau est chargé négativement et les microgels cationiques s'adsorbent donc physiquement de manière spontanée via des interactions électrostatiques. L'imagerie AFM permet ensuite de mesurer le diamètre des microgels à sec – via une méthode différente de la DLS qui donne le diamètre hydrodynamique – et de juger de la polydispersité de la population. Nous trouvons ainsi des particules d'environ 100 nm de diamètre avec une faible disparité de taille (Figure III-16).

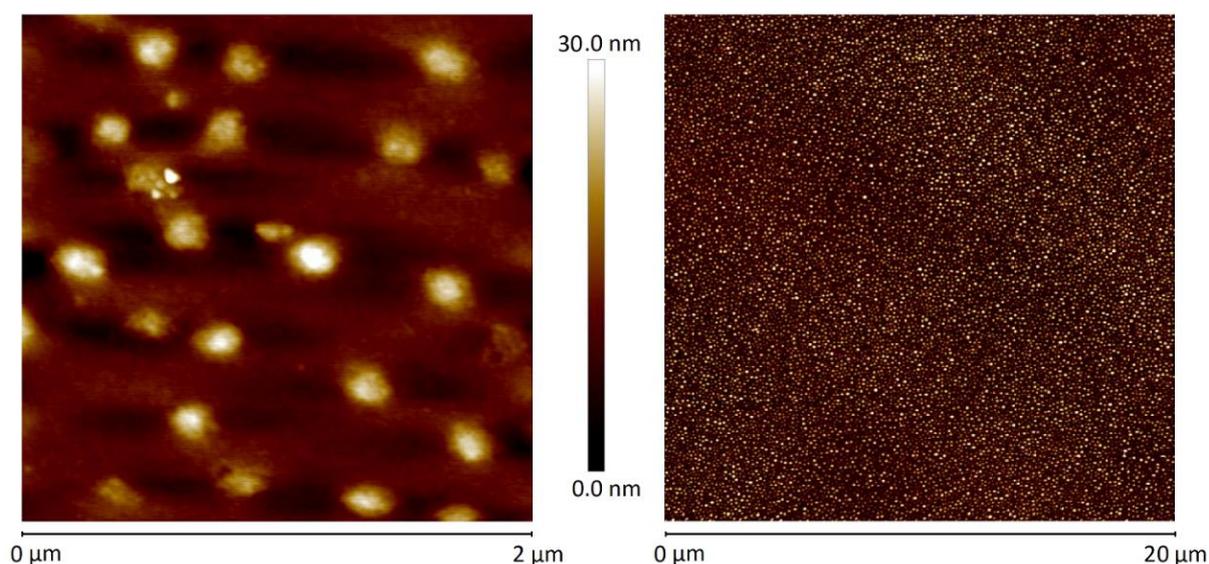


Figure III-16. Images AFM de 2 et 20 μm de côté de microgels MPNS physisorbés sur un substrat de mica, obtenues en tapping mode dans l'air.

III-A.2.2. Microgels de pNIPAM rigides (MPNR)

La seconde synthèse effectuée pour ce projet est celle de microgels cationiques simples plus rigides que ceux décrits précédemment, qui seront dénommés microgels de pNIPAM rigides (MPNR). Dans ce but, nous avons utilisé encore une fois le même protocole de synthèse, mais en multipliant par trois la quantité de MBA (Tableau III-3), augmentant ainsi le taux de réticulation et donc par extension la rigidité des microgels. En effet, plus le microgel est réticulé, plus le nombre de conformations possibles pour les chaînes le composant est limité – il devient moins déformable, c'est-à-dire plus rigide. Le but principal de cette synthèse est de comparer les propriétés caractéristiques et comportement des microgels de pNIPAM en solution et immobilisés sur des substrats en fonction de leur module élastique.

Tableau III-3. Proportions des différents réactifs nécessaires à la synthèse de MPNR.

Monomère	NIPAM	AEMH	MBA	V50
Rôle	Monomère thermosensible	Monomère aminé	Agent réticulant	Amorceur
Fraction massique	90,3%	2,5%	5,0%	2,1%

Les trois monomères doivent être dissous dans un grand volume d'eau Milli-Q (50 mL par gramme de NIPAM), chauffés à 75°C et dégazés pendant une heure. En parallèle, l'amorceur (V50) doit être dissous dans un petit volume d'eau Milli-Q (environ 5%v de la solution de monomères), également chauffé à 75°C et dégazé, ainsi que protégé de la lumière. Cette solution doit ensuite être injectée dans le réacteur, toujours sous flux de gaz et à 75°C, pendant 4 heures. La solution de microgels est ensuite filtrée sur papier filtre ou entonnoir Büchner, puis purifiée par dialyse, avec une membrane de porosité limitante aux masses molaires supérieures à 10 kDa. Le protocole de synthèse exhaustif est détaillé en annexe 1.

Après la synthèse et purification, une première observation visible à l'œil peut être faite : les solutions de MPNS et MPNR n'ont pas la même teinte à 25°C pour une même concentration de 0.1%w (Figure III-17). Ceci s'explique par une différence d'indice optique entre les particules dans ces conditions. Or, le volume des microgels étant majoritairement composés d'eau, leur indice optique est proche de celui de l'eau et s'en éloigne si la concentration locale en polymère augmente. La différence d'indice optique est donc indicative d'une plus grande densité de polymère dans les particules MPNR à cause de la plus grande réticulation au cœur⁹⁰, et par incidence, de la réussite de la synthèse de microgels plus réticulés, et donc plus rigides.



Figure III-17. Solution de MPNS (gauche) et MPNR (droite) à 0.1%w à température ambiante.

Ensuite, le diamètre hydrodynamique et la mobilité électrophorétique des MPNR ont été mesurés et comparés avec celui des MPNS. L'augmentation du taux de réticulation a eu plusieurs effets (Figure III-18) : d'abord sur le diamètre qui a augmenté de 70 nm par rapport aux MPNS, variant ainsi entre 290 nm à 25°C et 170 nm à 60°C. Également, alors que la valeur de la PTT n'a pas changé et est toujours à 36°C, la transition de phase pour sa part est moins nette avec les MPNR, ce qui est dû au fait que le polymère modifie sa conformation moins facilement, comportement en accord avec une plus grande rigidité. De plus, la synthèse n'a produit qu'une population de taille de particules, avec une faible polydispersité comparable à celle des MPNS avec un pic de distribution variant entre 24 nm à 25°C et 6 nm à 60°C. Concernant la mobilité électrophorétique à 25°C, elle est plus élevée ($1,9 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) que celle des MPNS ($0,9 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) mais comparable à partir de la PTT (avec un écart de $0,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ce qui est considéré comme étant dans la précision de l'appareil, pour atteindre $4,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 60°C. Ces résultats de mobilité sont intéressants car ils indiquent que les charges positives portées par les amines sont plus accessibles à température ambiante dans le cas des MPNR. Cela implique que des molécules de monomère aminé se sont favorablement distribués vers l'extérieur de la particule. L'explication la plus plausible pour cela est que la réactivité du MBA, déjà connue comme étant supérieure à celle du NIPAM,⁹⁰ est également supérieure à celle de l'AEMH.

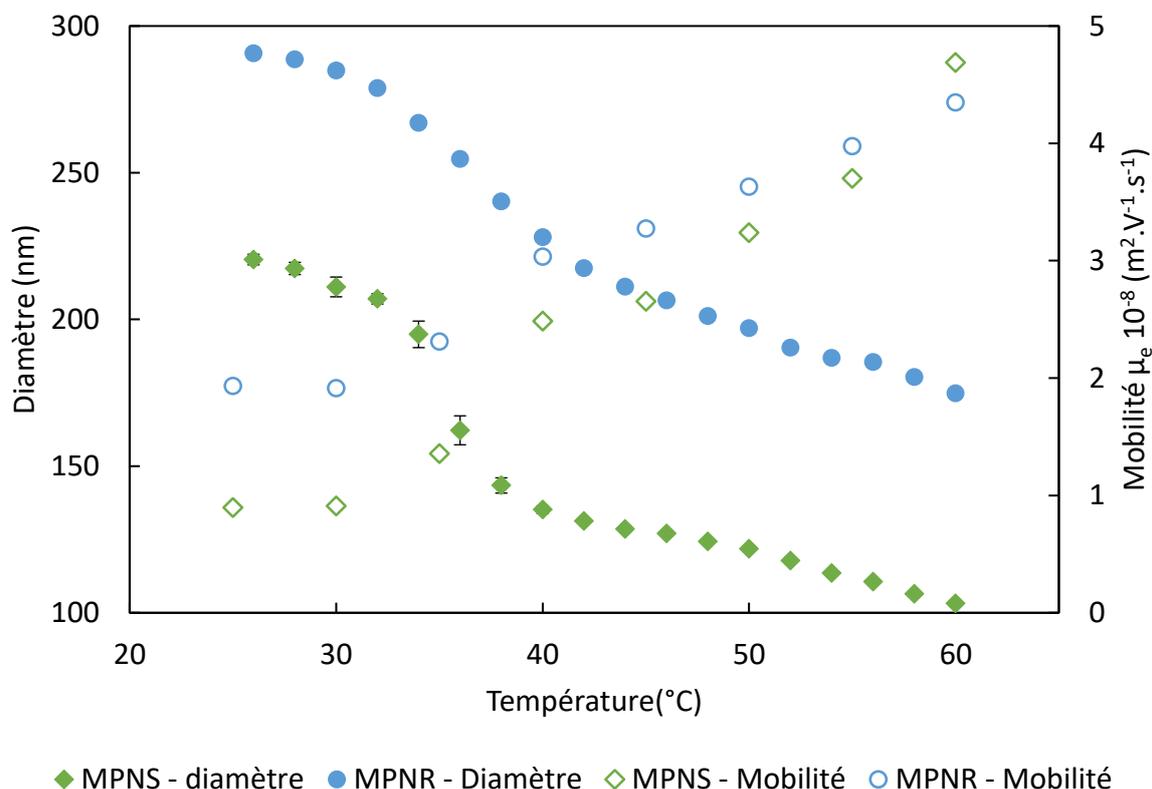


Figure III-18. Évolution du diamètre hydrodynamique (symboles pleins) et de la mobilité électrophorétique (symboles creux) des particules MPNS (losanges verts) et MPNR (cercles bleus).

Les MPNR ont aussi été imagés en AFM en suivant le même protocole de préparation des surfaces que les MPNS, soit physisorbés sur un substrat de mica fraîchement clivé (Figure III-19). Dans l'ensemble, la synthèse de ces MPNR a été un succès, puisque leur taux de réticulation est supérieur à celui des MPNS, tout en conservant une taille et une charge comparable, ne modifiant ainsi pas d'autres caractéristiques critiques que leur taux de réticulation.

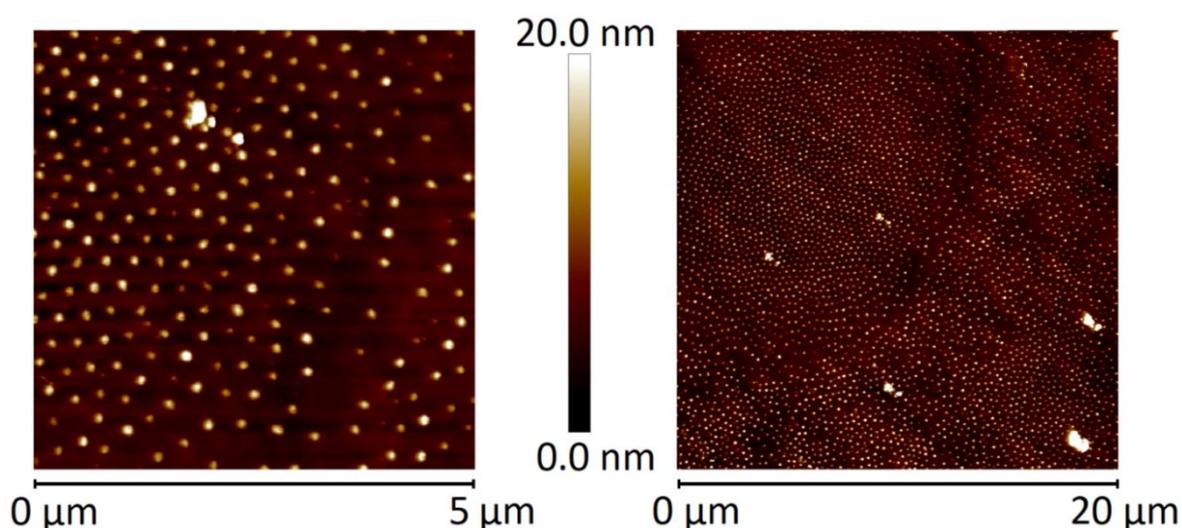


Figure III-19. Images AFM de 5 et 20 μm des microgels MPNR physisorbés sur un substrat de mica, obtenues en tapping mode dans l'air.

III-A.2.3. Microgels de pNIPAM cœur-écorce (MPNCE)

Une troisième synthèse a été tentée, cette fois pour créer des microgels de pNIPAM cœur-écorce, ou MPNCE, avec comme cœur les MPNS sur lesquels une écorce enrichie en monomère aminé est greffée. L'intérêt d'une telle synthèse est d'augmenter le nombre et la disponibilité des amines primaires à la surface des particules, les rendant ainsi plus chargées et également plus réactives pour les étapes de greffage chimique en surface que nous aborderons par la suite. Pour mettre au point le protocole de cette synthèse, des travaux de Andrew L. Lyon *et al* ont servi de source d'inspiration et de base pour l'étape de synthèse des écorces,¹⁰⁰ les particules MPNS étant utilisées comme cœur (Tableau III-4). La très haute proportion en amorceur, comparée aux synthèses précédentes, est là pour limiter la formation de nouvelles longues chaînes de polymères. En effet, le but de cette étape est de rajouter une couche de charges en surface sans augmenter drastiquement la taille des microgels. Pour ce faire, il faut donc limiter l'étape de propagation. La synthèse des cœurs correspond à celle des MPNS après purification. Pour la synthèse des écorces, il faut dissoudre les trois monomères dans une solution de MPNS à 1%w (40 mL pour 100 mg de NIPAM) puis la chauffer à 75°C et la dégazer pendant une heure. En parallèle, il faut dissoudre l'amorceur dans de l'eau (environ 10%v de la solution de monomères), chauffer cette solution et la dégazer. L'amorceur peut ensuite être injecté dans le réacteur en maintenant la température et le flux d'azote pendant 4h. La solution est ensuite filtrée sur papier et purifiée par dialyse, à l'instar des synthèses précédentes. Le protocole exhaustif est détaillé en annexe 1.

Tableau III-4. Proportions des différents réactifs nécessaires aux deux étapes de synthèse des MPNCE.

Monomère		NIPAM	AEMH	MBA	V50
Caractéristique		Monomère thermosensible	Monomère aminé	Agent réticulant	Amorceur
Fraction massique	Cœur	93,6%	2,5%	1,6%	2,2%
	Écorce	54,5%	8,5%	5,4%	31,7%

La première observation faite après les étapes de purification est que la solution de MPNCE est plus opaque à température ambiante que celle de MPNS, sans toutefois l'être autant que celle de MPNR. Cela semble indiquer que les microgels servant de cœurs ont bien été modifiés lors de la synthèse et que les particules ont été densifiées, voire rigidifiées, étant donné que l'indice optique des particules a été suffisamment modifié pour impacter l'aspect de la solution. En revanche, cela ne permet pas de conclure sur la réussite de la synthèse d'une écorce.

Les mesures du diamètre hydrodynamique et de la mobilité électrophorétique apportent plus d'éléments de réponse à ce sujet. Le diamètre reste inchangé à température ambiante à 220 nm mais présente 20 nm de plus que celui des MPNS à 45°C, soit environ 125 nm (Figure III-20). De même, la mobilité électrophorétique est comparable à celle des MPNS, entre $0,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C et $3,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 45°C. Même s'il semble y avoir une légère baisse de mobilité après la synthèse de l'écorce, elle reste inférieure à $0,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et se retrouve donc dans la précision de l'appareil. En revanche, la PTT est maintenue à 36°C et reste toujours aussi franche. Les monomères ajoutés pour la synthèse de l'écorce semblent donc bien avoir réagi, mais n'ont pas formé l'écorce ciblée car un diamètre plus élevé est mesuré au-dessus de la PTT mais pas en dessous, et la mobilité électrophorétique n'a pas été modifiée comme attendu. L'explication la plus plausible est qu'une grande partie de la réaction ait eu lieu dans le volume de la particule et non à sa surface, rigidifiant ainsi le centre de la particule, ce qui pourrait expliquer la variation d'indice optique et de diamètre à température élevée, tout en conservant la charge accessible et le diamètre à température ambiante.

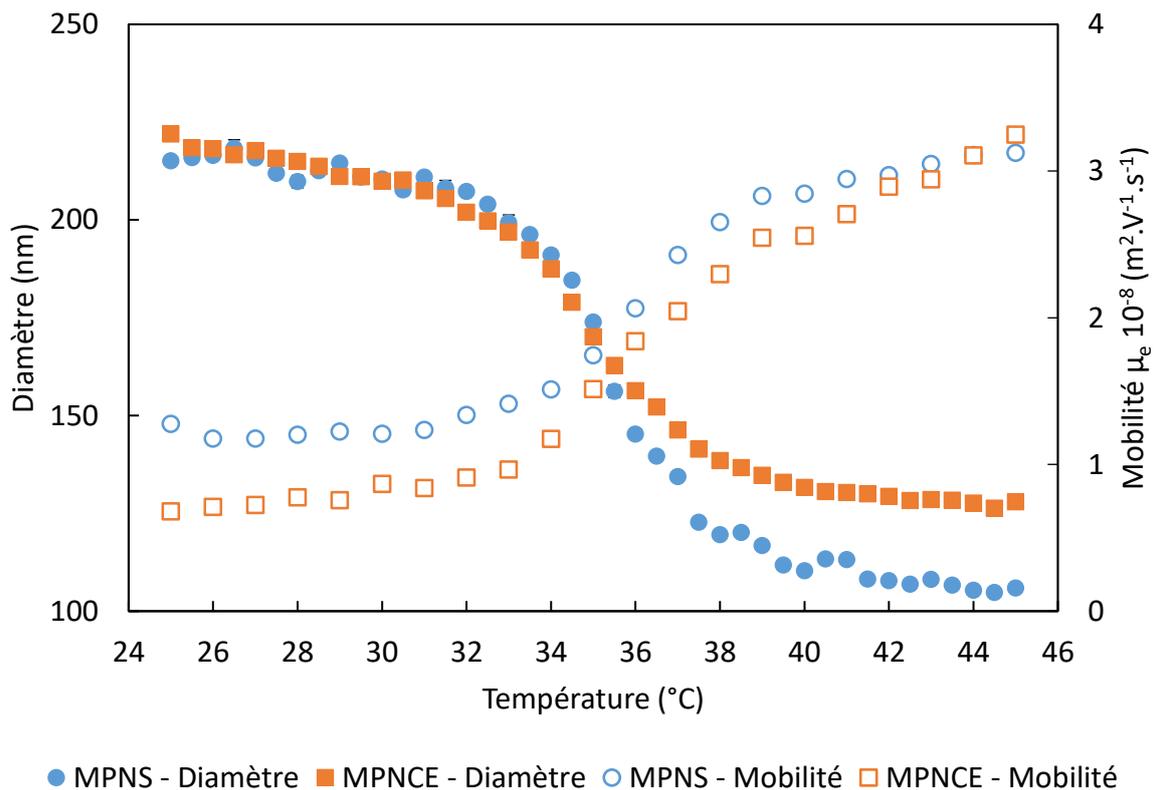


Figure III-20. Évolution du diamètre hydrodynamique (symboles pleins) et de la mobilité électrophorétique (symboles creux) des particules MPNCE (orange) et de leurs coeurs MPNS (bleu).

Puisque les particules MPNCE ne possèdent pas les caractéristiques désirées, à savoir une fine écorce riche en amines entraînant une augmentation de la mobilité électrophorétique à toute température, elles n'ont pas été utilisées dans la suite du projet. Cependant, elles ne méritent pas de tomber dans l'oubli car certaines propriétés ont été modifiées, et si l'explication donnée ci-dessus s'avérait confirmée, il pourrait s'agir là d'une méthode relativement simple pour générer des microgels contenant deux polymères distincts. En effet, en remplaçant le NIPAM (ou une partie) par un autre monomère, il serait alors possible d'obtenir des microgels plus complexes, offrant de nouvelles possibilités : sensibilité à un second stimulus, deux PTT et différents sites réactifs.

III-A.3. Effet des sels TPB et NaNO_3

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons vu que le TPB influençait la conformation du pNIPAM neutre lors de l'élévation de la température de la solution en induisant un auto-assemblage sous forme de nanoparticules. À la suite de la mise en évidence de ce comportement, nous avons tenté de synthétiser un pNIPAM linéaire pouvant être réticulé à posteriori, les PNL. En revanche, nous n'avons pas étudié les effets de ces sel sur nos polymères.

III-A.3.1. Effets du TPB sur le pNIPAM linéaire neutre

Comme présenté au début de ce chapitre, des travaux réalisés précédemment au sein du groupe ont montré que le pNIPAM linéaire neutre chauffé au-dessus de sa PTT en présence de TPB forme spontanément des nanoparticules dont le diamètre est contrôlé par la concentration dudit sel (Figure III-1). Des travaux effectués par Leonor Pérez-Fuentes *et al* sur des microgels chargés en présence de TPB montrent que les changements de comportement, à savoir une diminution de la PTT et une inversion de charge apparente des particules, sont dus à l'adsorption forte des anions tetraphenylborate sur les chaînes de pNIPAM.¹⁴ Des modèles numériques montrent même que les chaînes de pNIPAM s'enroulent autour des anions, les incorporant ainsi complètement à leur structure (Figure III-21).

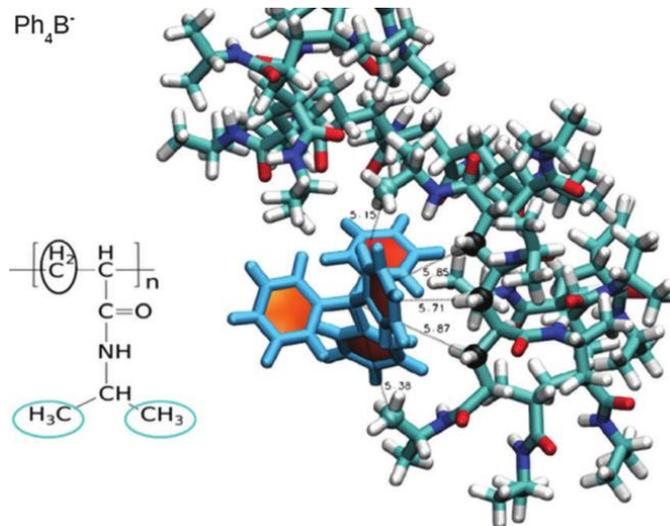


Figure III-21. Capture d'image de la simulation d'interaction entre le pNIPAM et l'anion TPB. Avec la permission ¹⁴.

En suivant cette logique, il paraît évident que le diamètre des particules formées au-dessus de la PTT est contrôlé par le nombre d'anions s'adsorbant sur les chaînes :

- Aux faibles concentrations, il a peu d'anions de TPB qui s'adsorbent sur les chaînes, chacun faisant néanmoins diminuer légèrement la tension interfaciale entre l'eau et le polymère, ce qui entraîne d'abord la formation des particules, puis la diminution de leur taille.
- A la concentration critique, pour laquelle la taille des particules atteint le minimum, l'adsorption du TPB sur les particules est maximale. La tension interfaciale entre l'eau et le polymère est donc minimale, ce qui engendre la valeur minimale du diamètre, et les répulsions électrostatiques inter-particulaires sont maximales, ce qui maximise la stabilité colloïdale de la suspension.
- Aux concentrations plus élevées, la concentration en sel effective en solution augmente, et le phénomène d'écrantage prend effet. La répulsion électrostatique entre les particules est réduite, et il peut y avoir coalescence des particules, d'où l'augmentation du diamètre.¹⁹² En outre, il est possible que la concentration en anions dans les particules soit supérieure à celle dans la solution, induisant un phénomène d'osmose qui attire de l'eau dans les particules, les faisant s'expandre.

Ceci explique ainsi la forme de « puits » dans la variation de la taille des particules observée à la Figure III-1. Toutefois, ce comportement soulève une question importante : est-ce véritablement la concentration en TPB qui régit cette propriété, ou plutôt le rapport entre quantité de TPB et de pNIPAM ?

Pour y répondre, du pNIPAM linéaire neutre commercial a été mélangé à différentes fractions massiques (0,01%w, 0,1%w et 1,0%w) avec du TPB à différentes concentrations (0,1, 1, 4, 5, 10, 20 et 50 mM), puis chaque solution a été analysée en DLS (Figure III-22). La première observation qui peut être rapportée est que la forme de puits des courbes ne semble pas dépendre de la fraction massique en pNIPAM : à mesure que la concentration en TPB augmente, il y a toujours diminution de la taille des particules formées, atteinte d'un minimum, puis augmentation jusqu'à la déstabilisation totale du système, puisque le pNIPAM précipite aux concentrations élevées, et qu'il n'y a donc plus de particules observables. C'est notamment le cas lorsque la concentration en TPB atteint 50 mM : les mesures de DLS ne sont plus fiables car les agrégats formés sont trop gros (au moins quelques micromètres) et ne sont donc pas représentés à la Figure III-22. Cette précipitation est due à un écrantage trop important des forces répulsives entre les particules pour empêcher la coalescence puis la précipitation. Pour les petites concentrations en TPB, soit inférieures ou égales à 1 mM, il n'y a pas de changement de la taille observable en fonction de la fraction massique en pNIPAM. À l'inverse, lorsque les concentrations sont plus grandes, à partir de 4 mM, un écart de plus en plus marqué est visible en fonction de la fraction massique de pNIPAM, la taille des nanoparticules diminuant à mesure que la fraction massique augmente.

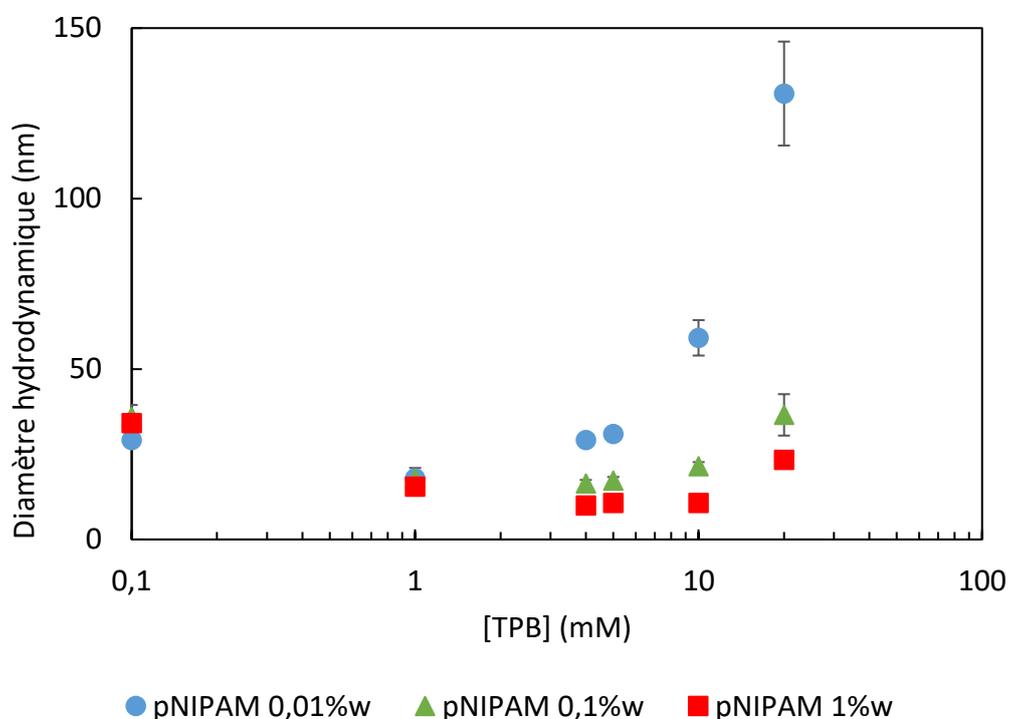


Figure III-22. Mesures DLS des diamètres hydrodynamiques de particules auto-assemblées de pNIPAM linéaire neutre à différentes fractions massiques à 45°C en fonction de la concentration en TPB.

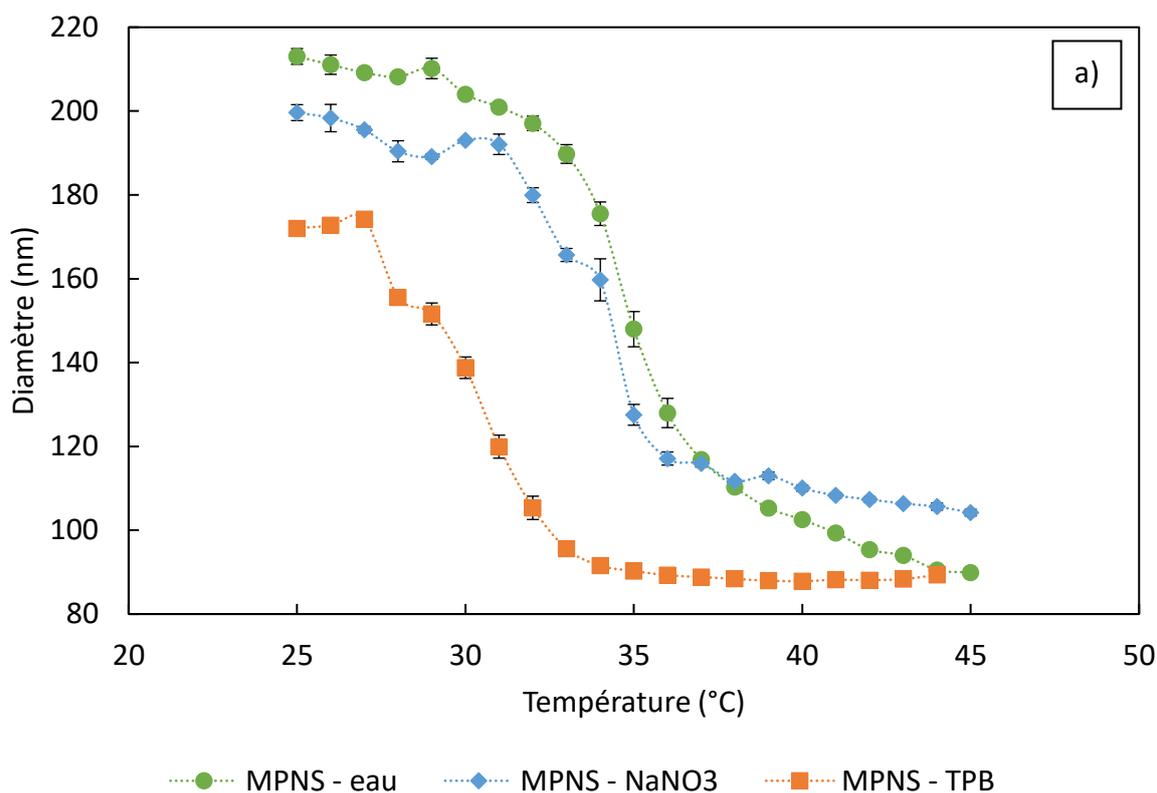
Ce comportement est en accord avec l'hypothèse émise précédemment : plus il y a de chaînes de pNIPAM disponibles pour une quantité d'anions fixe, plus la concentration effective de TPB en solution est basse, car une part plus importante des anions est adsorbée par le polymère. Le phénomène d'écrantage est donc amoindri si la concentration en pNIPAM est importante, limitant par conséquent la coalescence, et donc l'augmentation de la taille des particules avec la concentration en sel. Également, il peut être avancé que plus le nombre d'anions disponibles pour une quantité de pNIPAM fixe est grand, plus le nombre d'anions venant s'adsorber augmente, entraînant une plus grande répulsion électrostatique au sein de la particule, et donc un diamètre à l'équilibre plus important. Enfin, ces résultats montrent que la valeur de la concentration en TPB au minimum du puits varie en fonction de la fraction massique en polymère, sur environ un ordre de grandeur : à 0,01%w, la taille minimale est obtenue pour 1 mM en TPB, et à 1,0%w, elle est entre 5 et 10 mM. Encore une fois, ceci corrèle bien avec l'explication précédente : plus il y a de pNIPAM en solution, plus il faut d'anions TPB pour atteindre l'équilibre entre stabilisation interfaciale maximale, absence d'écrantage, et répulsion électrostatique intra-particulaire minimale.

Un autre effet important du TPB sur le pNIPAM peut être relevé : la PTT du polymère varie en fonction de la concentration en sel. Ce résultat est observé en effectuant des mesures de DLS en fonction de la température à différentes concentrations en TPB : les particules qui s'auto-assemblent au passage de la PTT lors du chauffage, l'intensité lumineuse diffusée mesurée augmente drastiquement à l'approche de la PTT. Il ne s'agit en revanche pas d'une méthode aussi précise qu'avec les microgels, puisqu'avec ces derniers il est possible de suivre l'évolution de la taille, alors que dans le cas du polymère linéaire, il s'agit d'observer l'auto-assemblage des chaînes en particules. Pour cette raison, il est difficile de donner une valeur quantitative de la PTT du pNIPAM en fonction de la concentration en TPB. Néanmoins, nous avons relevé qu'en présence de 0,1 mM de TPB, la PTT augmente d'environ 4°C par rapport à sa valeur originale de 32°C pour le pNIPAM linéaire neutre. En revanche, lorsque la concentration en TPB est 1 ou 10 mM, la valeur de la PTT diminue, jusqu'à des valeurs inférieures à la valeur originale d'environ 2 à 4°C. Ce comportement est dû à la nature du TPB qui est un sel chaotrope connu.¹⁹³ À faible concentration, il s'agit d'un anion déstabilisant les interactions intra- et inter-moléculaires de molécules hydrophobes, favorisant ainsi leur dissolution dans le solvant. Il en résulte en une température de transition plus élevée que la normale. À l'inverse, lorsque la concentration en sel est suffisamment élevée, plus de 1 mM dans le cas du TPB, la PTT diminue, en suivant plus ou moins le mécanisme de la série de Hofmeister.¹⁹⁴ Ces résultats

sur l'effet du TPB sur la PTT sont donc très empiriques, mais apportent des informations qui seront importantes par la suite, notamment au cours de l'étude du comportement tribologique des microgels.

III-A.3.3. Effets de TPB et NaNO_3 sur les microgels MPNS et MPNR

Nous avons étudié les effets du tetraphénylborate de sodium (TPB) et du nitrate de sodium (NaNO_3) sur nos microgels cationiques simples et rigides (MPNS et MPNR). Le NaNO_3 est l'électrolyte utilisé pour contrôler la force ionique lors des mesures de forces d'interactions avec l'appareil de forces de surface (SFA). Des mélanges à 0,1%w en microgels avec chaque sel à la concentration de 1 mM ont été préparés. Nous avons ensuite mesuré l'évolution du diamètre et de la mobilité électrophorétique des particules en fonction de la température dans ces mélanges (Figure III-23), et avons comparé ces résultats à ceux obtenus précédemment dans l'eau pure après purification (Figure III-18).



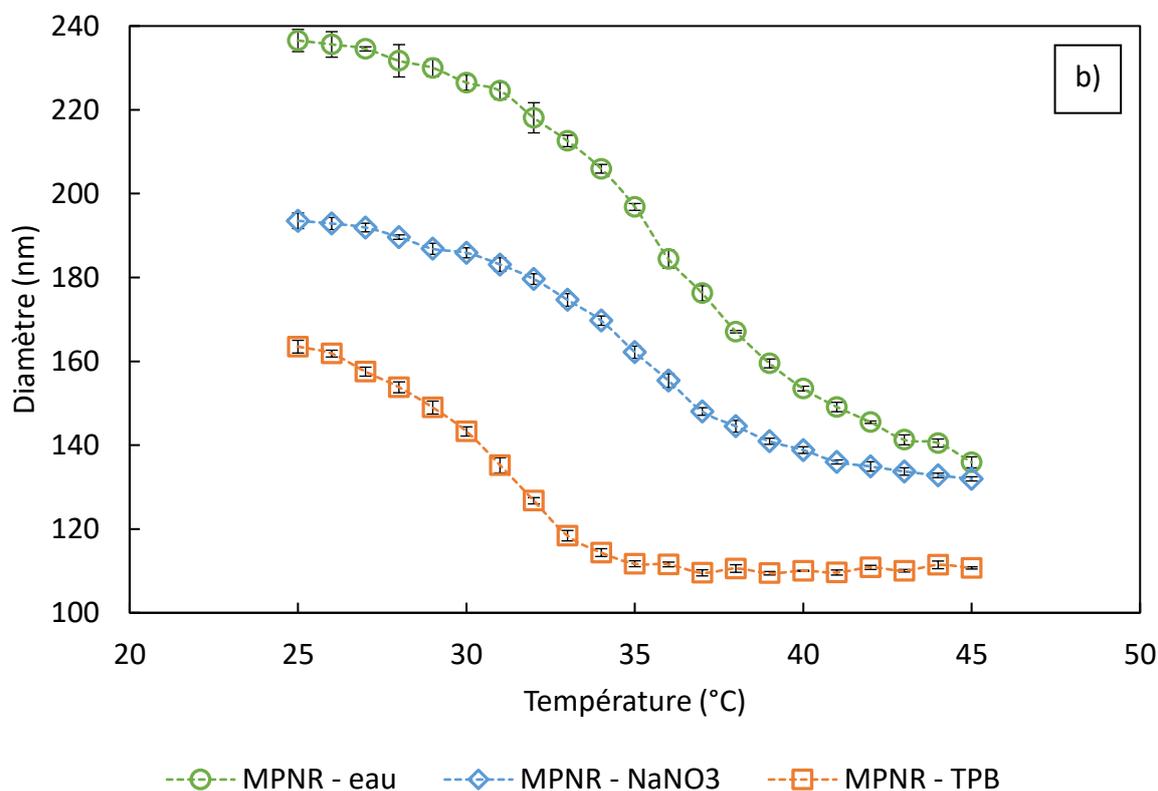


Figure III-23. Évolution du diamètre des MPNS (a) et MPNR (b) dans l'eau pure (vert), et en présence de 1 mM de NaNO₃ (bleu) et TPB (orange) en fonction de la température.

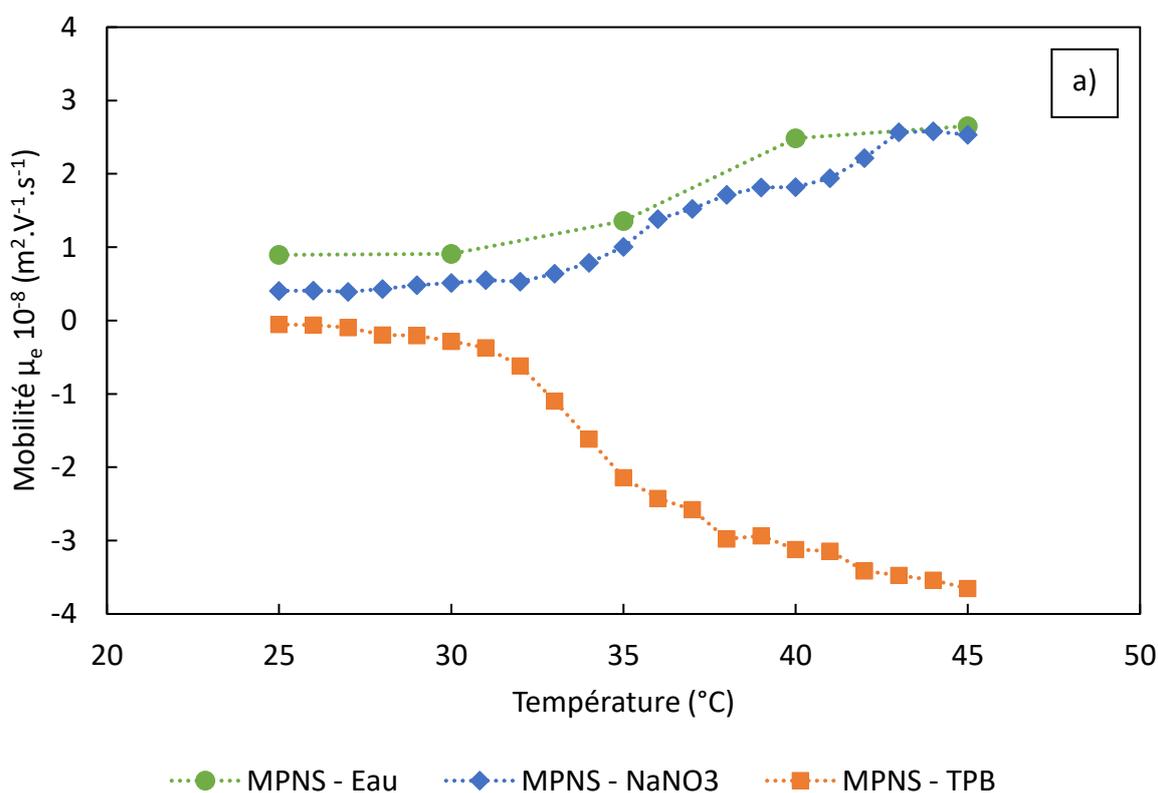
D'après ces mesures DLS, le résultat le plus évident est l'effet des sels sur le diamètre hydrodynamique. En effet, à 25°C, les MPNS (respectivement MPNR) voient leur diamètre passer de 215 nm (respectivement 240 nm) dans l'eau pure à 200 nm (respectivement 195 nm) en présence de 1 mM de NaNO₃, et 170 nm (respectivement 165 nm) en présence de 1 mM de TPB. Cela représente une diminution du diamètre d'environ 7% avec NaNO₃ et 20% avec le TPB pour les MPNS, et de 20% avec NaNO₃ et 30% avec le TPB pour les MPNR. Ce qui indique également que l'effet des sels est plus important – ou du moins plus perceptible en DLS – avec les MPNR qu'avec les MPNS. En revanche, il apparaît clairement que le NaNO₃ n'a que très peu d'influence sur le diamètre des MPNS.

Un autre effet des sels que nous pouvons relever d'après ces résultats est sur la PTT. En effet, en analysant le point d'inflexion des courbes de tendance de type sigmoïde, nous avons relevé les valeurs de PTT rapportées au Tableau III-5.

Tableau III-5. Évolution de la PTT des MPNS et MPNR en fonction du sel à 1 mM, d'après les résultats de DLS.

	Eau	NaNO ₃	TPB
MPNS	36,2 ± 0,1°C	35,0 ± 0,1°C	30,8 ± 0,2°C
MPNR	34,8 ± 0,2°C	34,1 ± 0,2°C	30,2 ± 0,2°C

Dans le cas du nitrate de sodium, les effets observés sur le diamètre et la PTT sont dus au fait que ce sel est kosmotrope,¹⁹⁵ il présente donc un comportement stabilisant pour les particules, faisant ainsi diminuer diamètre et température de transition. Dans le cas du TPB, l'abaissement du diamètre et de la PTT est causé par l'adsorption du TPB sur les chaînes de pNIPAM, qui a un effet double. D'une part, le TPB stabilise la particule dans le solvant en diminuant l'énergie interfaciale entre l'eau et la partie hydrophobe des microgels, et formant ainsi des particules de plus petit diamètre. D'autre part, il y a des interactions électrostatiques attractives intra-particulaires entre les sites aminés des microgels et les anions TPB adsorbés, ce qui diminue également la charge globale de la particule. Cela signifie qu'à 1 mM, l'effet chaotrope du TPB décrit précédemment, menant à une augmentation de la PTT, n'est déjà plus présent, et que la PTT est abaissée pour cette concentration. Notons que la diminution de PTT permettra de surmonter une limitation du SFA qui permet seulement des analyses à des températures inférieures à 35°C.



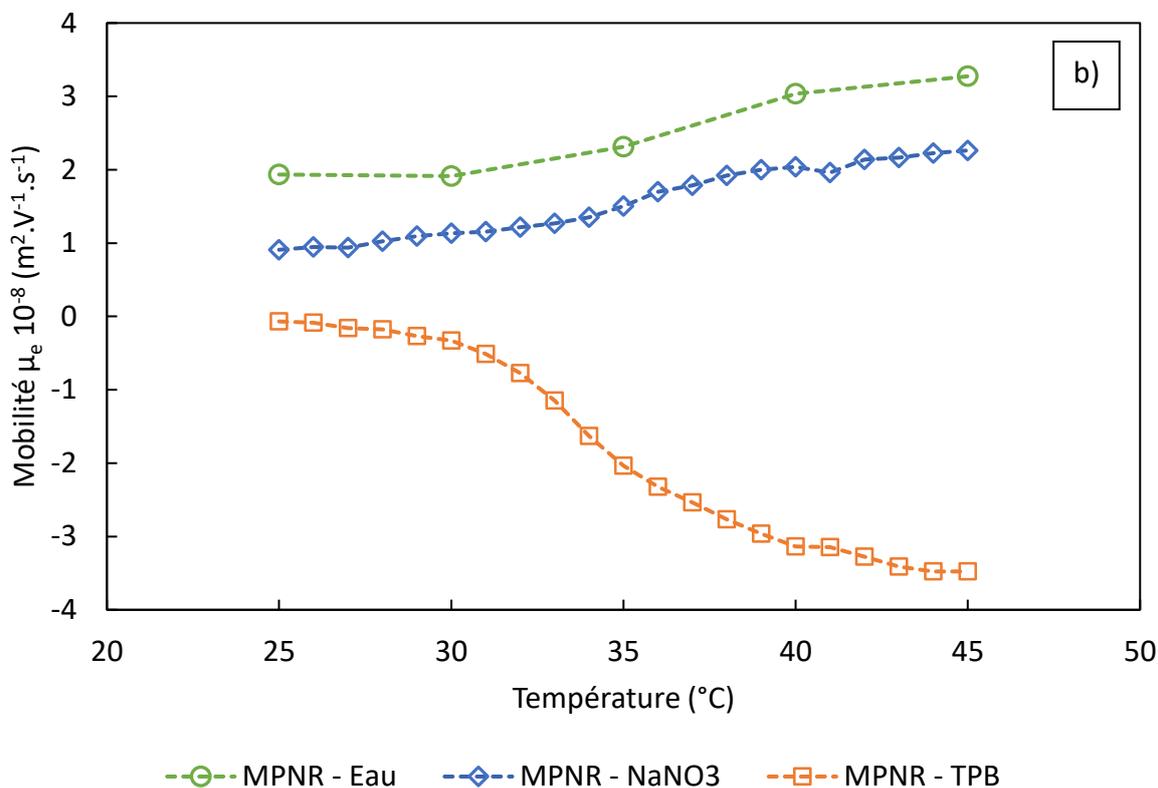


Figure III-24. Évolution de la mobilité électrophorétique des MPNS (a) et MPNR (b) dans l'eau pure (vert), et en présence de 1 mM de NaNO₃ (bleu) et TPB (orange) en fonction de la température.

Le troisième effet de ces sels sur nos microgels s'observe grâce aux mesures de mobilité électrophorétique (Figure III-24), qui montrent la légère diminution de mobilité en présence de NaNO₃ – due à l'effet d'écrantage – et l'inversion de charge des microgels avec le TPB, comme observé précédemment par Léonor Pérez-Fuentes *et al.*¹⁴ À température ambiante, la mobilité des microgels est globalement nulle à 1 mM en TPB, quel que soit le microgel considéré. Une fois la température de transition dépassée, la valeur de la mobilité électrophorétique se stabilise autour de $-3,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les deux concentrations en TPB et les deux microgels. Ces résultats indiquent d'une part que la nature du microgel, ou plus exactement le taux de réticulation, n'influence pas l'effet du TPB sur la mobilité électrophorétique. En effet, les résultats des deux microgels se superposent parfaitement pour une concentration donnée, bien que leurs valeurs de mobilité électrophorétique se distinguent en l'absence de ce sel (Figure III-25).

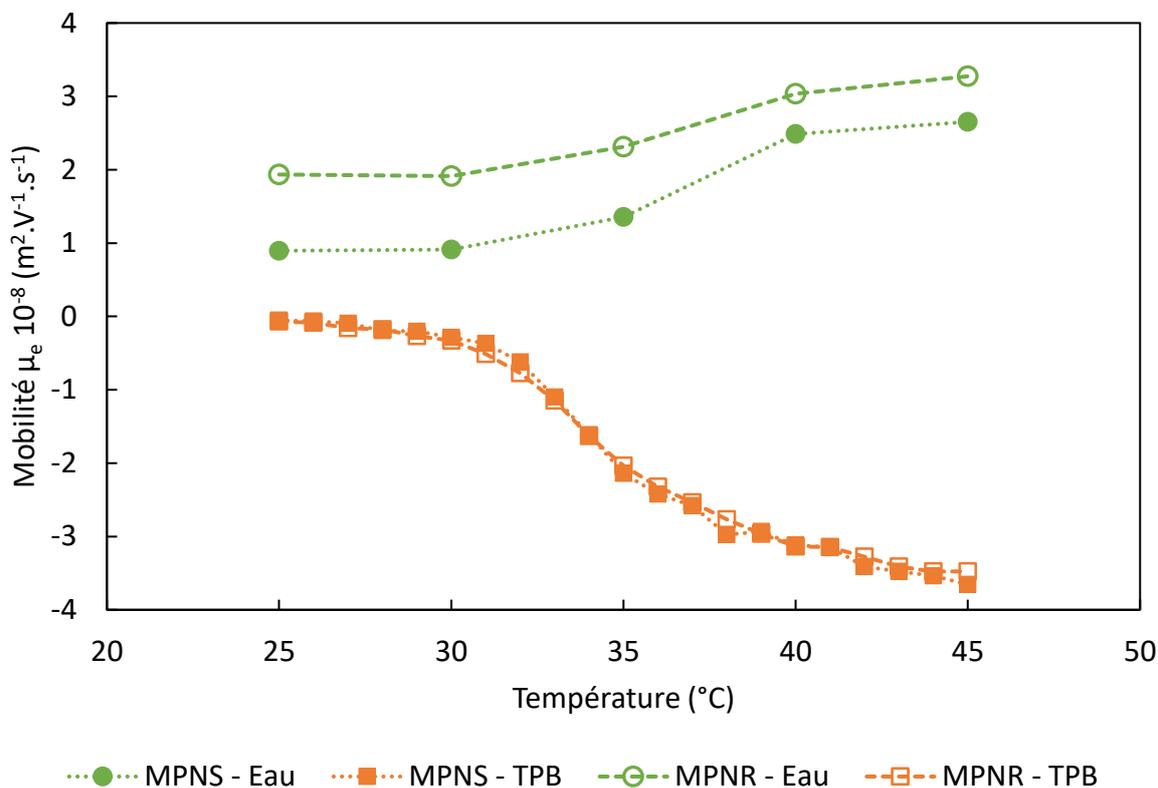


Figure III-25. Évolution de la mobilité électrophorétique des MPNS (symboles pleins) et MPNR (symboles creux) dans l'eau pure (vert), et en présence de 1 mM de TPB (orange) en fonction de la température.

En outre, l'inversion de charge pourrait s'avérer problématique par la suite lorsque les microgels seront physisorbés sur des substrats chargés négativement comme le mica ou la silice. Effectivement, la physisorption repose sur l'interaction électrostatique attractive entre les amines chargées positivement des microgels et les charges négatives du substrat. Si la présence de TPB écranter les amines, il est fort possible que les couches de microgels se désorbent, au moins partiellement. Toutefois, ces questions ne resteront pas sans réponse, et seront abordées dans la partie suivante qui traite du comportement des microgels en surface.

III-B. Greffage des microgels sur des substrats rigides

Dans cette partie seront rapportées les différentes méthodes d'immobilisation des microgels en surface, pour deux des microgels présentés précédemment, les microgels cationiques simples (MPNS) et rigides (MPNR).

Deux méthodes de greffages principales ont été employées et comparées au cours de ce projet : le greffage physique et le greffage chimique. Nous aborderons dans ce chapitre tout d'abord les substrats sur lesquels les microgels sont déposés, puis décrirons les conditions du greffage physique et ses propriétés, pour finir avec le greffage chimique, plus complexe et nécessitant une étape d'activation, puis de fonctionnalisation de la surface avant de pouvoir lier les microgels de façon covalente.

III-B.1. Les substrats

Comme cela a été décrit à la section II-B.5, l'utilisation de l'appareil de forces de surface (SFA) impose une contrainte sur le substrat à employer. S'il est possible aujourd'hui d'employer de nouveaux matériaux, le mica reste le plus largement répandu, et le plus fiable. Le mica est un cristal inorganique composé d'oxydes de silicium et d'aluminium sous forme de feuilletts bidimensionnels, et dont la cohésion est assurée par des ions potassium K^+ (Figure III-26).¹⁹⁶

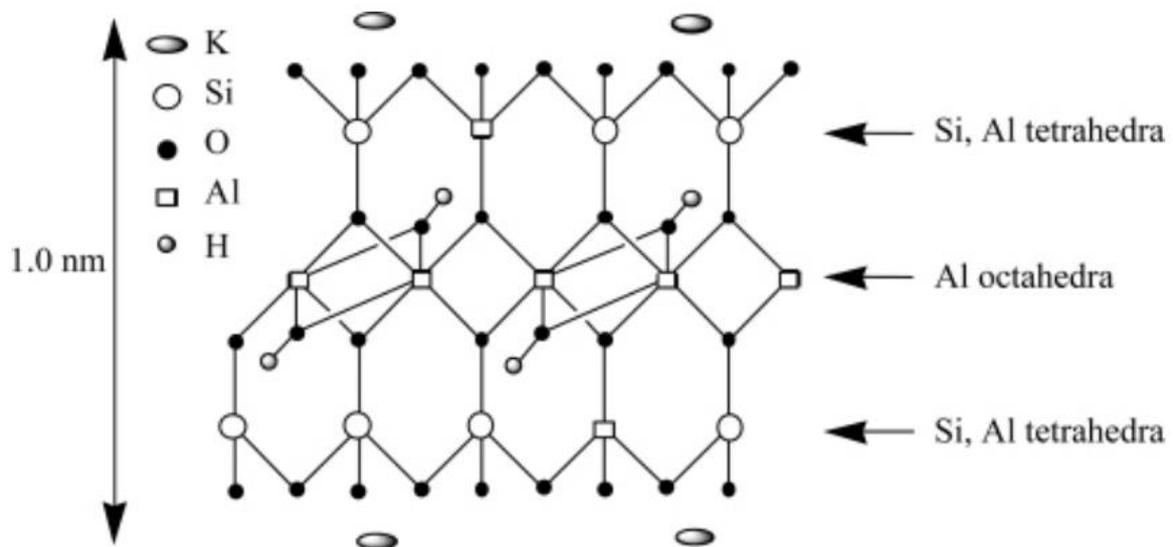


Figure III-26. Représentation de la structure cristalline planaire du mica muscovite. Avec la permission de ¹⁹⁶.

Cette structure a trois conséquences. La première est que le mica se clive en feuilletts, et que ces feuilletts peuvent être lisses à l'échelle atomique sur plusieurs cm^2 , si le plan de clivage suit bien le plan des ions K^+ , tout en présentant une épaisseur pouvant atteindre l'ordre du μm .

Ce sont par ailleurs ces propriétés qui en font un matériau si intéressant pour l'utilisation avec le SFA. La seconde conséquence est que les ions potassiums se dissocient de la structure lorsque la surface est immergée dans l'eau – conférant ainsi au mica une charge négative avec un potentiel de surface négatif de l'ordre de 100 mV (dépendamment de la salinité du milieu).^{126,197} Cette propriété a été exploitée pour la caractérisation des microgels en AFM, mais également, comme nous allons le voir par la suite, pour étudier le comportement de microgels cationiques physisorbés. La troisième conséquence est que le mica présente à sa surface des liaisons Si-O-Si qui peuvent être activées pour former des fonctions silanols Si-OH, fonctions réactives permettant la fonctionnalisation du mica, et par extension le greffage chimique par liens covalents avec les microgels.¹⁹⁶

En revanche, pour les expériences de QCM, le mica ne peut pas être utilisé. Il est cependant possible de trouver commercialement des cristaux de quartz pour QCM avec une couche de silice en surface. La silice présente le même type de fonctionnalité en surface que le mica, puisqu'il s'agit aussi d'oxydes de silicium pouvant être activés pour former des silanols. Notons que c'est également le cas avec le silicium, car il s'oxyde en surface au contact de l'air. La silice peut donc se charger également négativement dans l'eau. Si la topologie et le potentiel de surface ne sont pas identiques entre mica et silice, ce sont toutefois des matériaux suffisamment semblables pour que nous considérions les résultats obtenus avec l'un et l'autre comparables entre eux.

III-B.2. Greffage physique

Le greffage physique est le plus simple à mettre en œuvre. En effet, étant donné que les substrats que nous utilisons, la silice et le mica, se chargent négativement dans l'eau et que nos microgels sont porteurs d'amines primaires chargées, ces derniers s'adsorbent spontanément et durablement sur les surfaces via des interactions électrostatiques attractives. Le protocole est donc le suivant : la surface propre (mica fraîchement clivé ou silice nettoyée à l'UV et rincée) est immergée dans la solution de microgels désirés à 50°C pendant une heure. La température a été choisie pour être nettement supérieure à la PTT, maximisant ainsi le densité de charge en surface des particules (Figure 46) et favorisant l'adsorption. En outre, la taille des particules est minimisée, ce qui augmente la densité surfacique d'amines primaires. Les surfaces sont ensuite rincées à l'eau Milli-Q et sont prêtes à être utilisées pour l'expérience choisie – dans le cadre de ce projet, en SFA, AFM ou QCM.

Les surfaces préparées par cette méthode sont imagées en AFM afin de confirmer l'adsorption, évaluer la densité surfacique des microgels, et également s'assurer de la nature du greffage. En effet, lorsque les interactions à l'origine de l'adsorption sont de nature électrostatique, un équilibre se met en place entre les forces électrostatiques particules-particules (répulsives) et particules-substrat (attractives). Cela a pour conséquence que les particules s'organisent naturellement selon un arrangement hexagonal, observable en AFM (Figure III-27). Grâce à ces images, il est également possible de déterminer que la densité de greffage des microgels est de 9 ± 1 part/ μm^2 pour les MPNS et 10 ± 1 part/ μm^2 pour les MPNR.

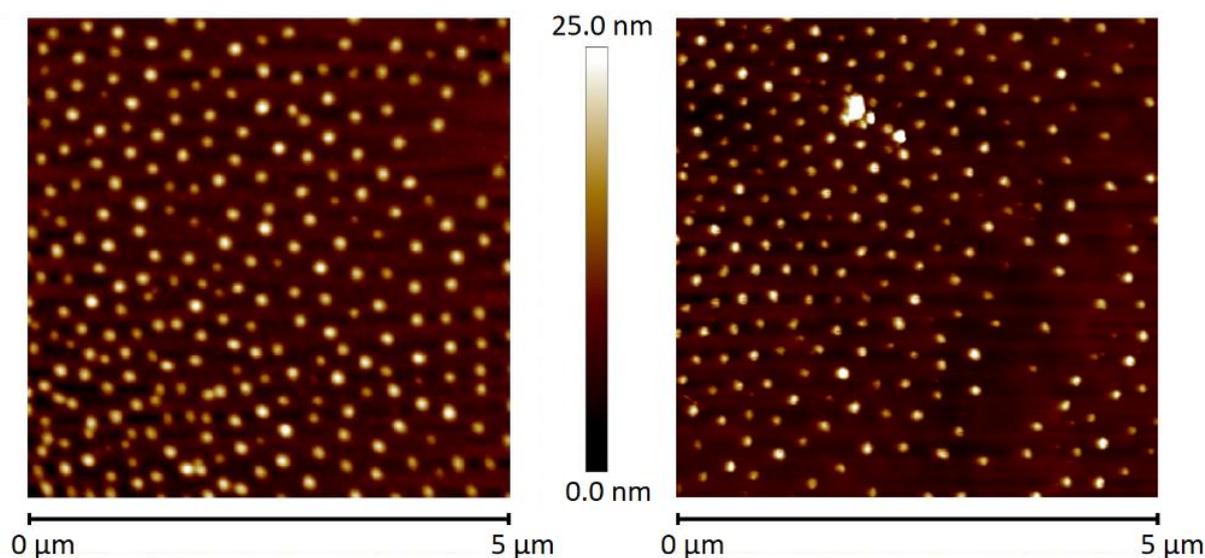


Figure III-27. Images AFM de surfaces décorées avec des MPNS (gauche) et MPNR (droite) par greffage physique, obtenues en tapping mode dans l'air. L'arrangement hexagonal est visible dans les deux cas, et les densités de greffage sont équivalentes.

III-B.3. Greffage chimique

Le greffage chimique repose sur la décoration d'une surface avec des microgels par réaction chimique entre des fonctions portées par la surface et celles portées par les microgels, menant à la formation de liens covalents. Étant donné la composition des microgels synthétisés au cours de ce projet, ce sont les amines primaires portées par les unités monomère d'AEMH qui serviront de point d'ancrage des particules avec le substrat. Cependant, ni le mica, ni la silice dans leur état naturel ne présentent de fonction réactive permettant une réaction avec une amine car il s'agit de matériaux stables et relativement inertes. Il faut donc fonctionnaliser les substrats, et pour ce faire, activer les surfaces pour générer des groupements silanols (Si-OH) réactifs par des traitements plus ou moins agressifs.

III-B.3.1. Activation des surfaces

Décrivons maintenant les méthodes d'activation de nos substrats, c'est-à-dire les réactions chimiques brisant les liaisons Si-O-Si en surface pour former des silanols Si-OH. Commençons par les substrats de silice – ces méthodes s'appliquent donc pour les gaufres de silicium et les surfaces portant de la silice comme les cristaux de quartz pour QCM et le verre. Deux méthodes d'activation ont été utilisées au cours de ce projet : la première, et une des plus répandues dans la littérature, utilise un mélange d'acide-oxydant appelée « solution piranha ». Cette solution est un mélange de trois volumes d'acide sulfurique fumant pour un volume de peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) à 30%v et doit être manipulée avec une extrême précaution. L'immersion des surfaces désirées dans cette solution à température ambiante pendant une demi-heure permet de nettoyer la surface et de former les fonctions silanols. Il faut ensuite rincer les surfaces à l'eau Milli-Q et à l'éthanol absolu abondamment, puis les sécher avec de l'azote sec, et elles sont prêtes à être utilisées pour une fonctionnalisation. Notons tout de même que les surfaces de QCM ne peuvent pas être immergées dans cette solution, car les électrodes et le cristal de quartz sont trop sensibles aux conditions extrêmement corrosives du mélange piranha.

La seconde méthode est par traitement UV-ozone : les surfaces sont irradiées par UV à haute énergie pendant 30 minutes, formant des molécules d'ozone à partir de l'oxygène de l'air. Cela permet encore une fois de nettoyer les surfaces, et d'oxyder les liaisons Si-O-Si en silanols. Après l'irradiation, les surfaces sont rincées à l'éthanol absolu, séchées à l'azote sec, et sont prêtes pour la fonctionnalisation.

Dans le cas du mica, la méthode d'activation au piranha n'est pas appropriée car elle peut mener à une détérioration non contrôlée de la surface et sa topographie et le traitement UV-ozone n'est pas suffisant pour activer des silanols, car le mica est plus stable, et par conséquent plus difficile à activer. En outre, une surface de mica fraîchement clivée est virtuellement propre – elle ne peut être que contaminée par des éléments extérieurs, comme des poussières. Pour cette raison, le mica se manipule sous hotte à flux laminaire et conservé dans des récipients scellés. La meilleure méthode pour activer le mica est l'utilisation d'un plasma humide, idéalement un mélange argon/eau¹⁹⁶, mais le mélange dioxygène/eau mène également à des résultats de qualité indifférenciable dans les expériences menées par la suite. En effet, la vapeur d'eau dans le plasma a pour rôle d'oxyder les atomes de silice pour former les silanols, alors que le second gaz, qu'il s'agisse de l'argon ou de l'oxygène, est un disrupteur de

surface : il brise les liaisons Si-O-Si, et peut éjecter des atomes comme le potassium ou des aluminium tétraédriques – les atomes d'aluminium partageant le plan de surface avec les atomes de silice (Figure III-26).^{196,198–201} Ainsi, c'est bien la combinaison des deux gaz dans le plasma qui permet l'activation du mica. D'un point de vue expérimental, pour une activation optimale, les surfaces sont exposées au plasma dans les conditions suivantes : le mica fraîchement clivé est inséré dans la chambre du plasma, le vide est appliqué (généralement à 10^{-2} mBar), puis les gaz sont injectés à 0,1 mBar pour l'argon ou l'oxygène et 0,4 mBar pour l'eau. Le plasma est ensuite activé, à une puissance de 40 W pendant 5 minutes pour le mélange contenant de l'argon, ou 10 W pendant 2 minutes et 30 secondes avec le mélange oxygéné, puis éteint et les gaz coupés tout en maintenant un certain vide pendant 5 minutes afin d'évacuer les déchets sans polluer les surfaces. Une fois ces opérations terminées, le vide peut être cassé, et les surfaces immédiatement immergées dans leur solution réactive pour la fonctionnalisation. Cette étape doit être effectuée rapidement car les fonctions silanols formées sur le mica sont instables, et se dégradent même au contact de l'air.^{196,202}

III-B.3.2. Différentes fonctionnalisations des substrats

Une fois que les surfaces sont activées, il faut les fonctionnaliser afin de rendre possible une réaction entre le substrat et les microgels cationiques portant des amines primaires. Dans ce but, plusieurs méthodes ont été explorées au cours de ce projet. La première ayant été développée au sein du groupe pour d'autres systèmes de microgels repose sur l'utilisation d'une bicouche formée d'un alkylsilane aminé et du glutaraldéhyde.^{17–19} L'alkylsilane employé est le 11-aminoundecyltriéthoxysilane (AUTES), car sa longue chaîne carbonée crée une barrière hydrophobe protégeant les liens covalents entre le substrat et les molécules qui sont très sensibles à l'hydrolyse, rendant ainsi les monocouches d'AUTES bien plus stables en milieu aqueux que l'alkylsilane aminé le plus répandu, le 3-aminopropyltriéthoxysilane, ou APTES (Figure III-28).¹⁹

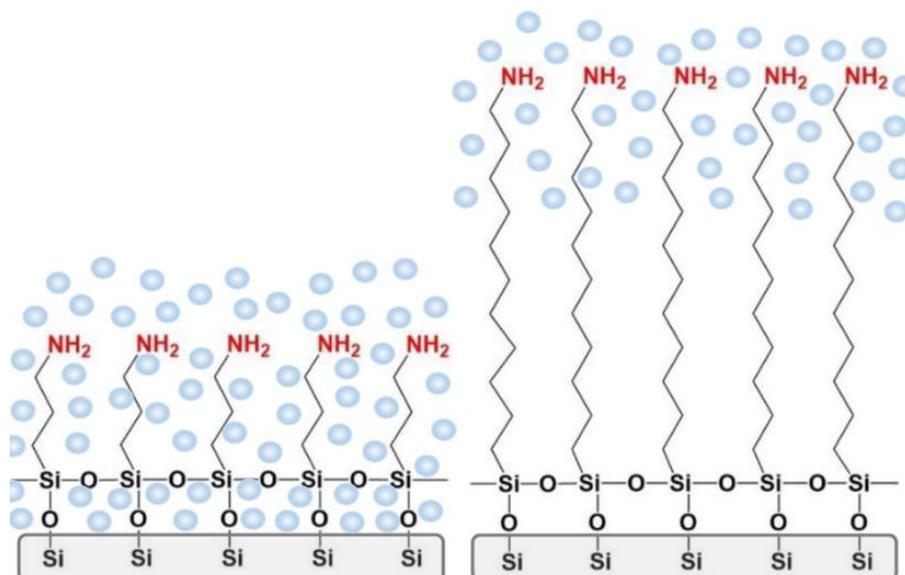


Figure III-28. Représentation d'une monocouche d'APTES (gauche) et d'AUTES (droite). Les sphères bleues représentent les molécules d'eau, qui ne peuvent traverser la zone hydrophobe formée par la conformation en brosse des chaînes carbonées de l'AUTES. Avec la permission de ¹⁹.

Le protocole de fonctionnalisation du mica avec l'AUTES est le suivant : l'AUTES est dissous dans le volume d'éthanol anhydre désiré pour former une solution à 1 mM, puis la surface à fonctionnaliser est immergée dans cette solution immédiatement après l'activation. Il est important de noter que l'AUTES est une molécule extrêmement sensible à l'hydrolyse, il faut donc éviter tout contact avec de l'eau. Pour cela, l'utilisation de verrerie séchée est recommandée, les contacts à l'air libre doivent être minimisés, l'éthanol absolu doit être fraîchement ouvert, et il est préférable d'anticiper la préparation de la solution pour la terminer en même temps que l'étape d'activation de la surface. Les surfaces doivent être immergées dans la solution d'AUTES pendant 20 minutes à température ambiante, les amines faisant office de catalyseur pour la réaction de silanisation, réduisant ainsi drastiquement le temps de réaction par rapport à d'autres organosilanes.¹⁹ Une fois la réaction terminée, les surfaces sont rincées à l'éthanol absolu, séchées à l'azote sec, puis mise au recuit à 120°C pendant 90 minutes. Cette étape conclue la fonctionnalisation des substrats en substrats aminés (Figure III-29).

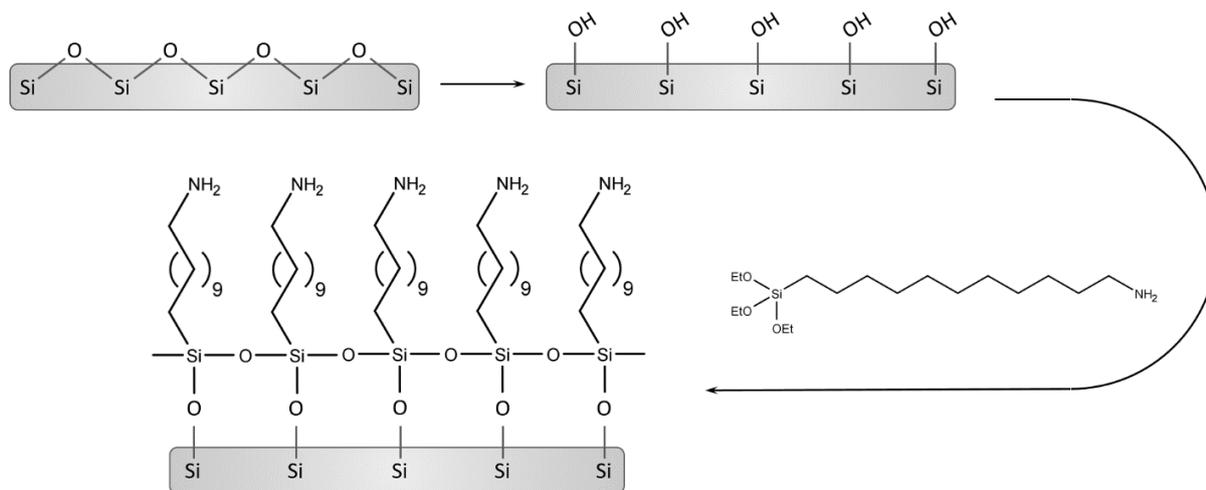


Figure III-29. Schéma de l'activation d'un substrat (par plasma dans le cas du mica ou mélange piranha pour la silice) suivi du greffage d'une monocouche d'AUTES.

Pour rendre ces surfaces réactives vis-à-vis des microgels aminés, elles sont fonctionnalisées avec le glutaraldéhyde (Figure III-30). Pour cela, une solution aqueuse de glutaraldéhyde doit être préparée à une fraction massique de 1%w, puis les surfaces doivent être immergées dans ladite solution pendant 4 heures à 50°C. Les surfaces peuvent ensuite être rincées à l'eau puis séchées, pour être ensuite immergées dans la solution de microgels désirés pendant 4h à 50°C. Cette réaction a été rapportée en présence de cyanoborohydrure de sodium NaBH_3CN comme catalyseur,^{17,203,204} néanmoins, nous avons décidé de mener la réaction sans celui-ci, car nous voulons éviter au maximum la contamination des microgels avec d'autres sels que ceux que nous voulons étudier. En outre, le cyanoborohydrure est une molécule très toxique, tout comme le glutaraldéhyde, et nous souhaitons éviter la manipulation de ce type de produits étant donné que la préparation des surfaces de SFA ne peut pas se faire sous hotte aspirante pour des raisons de risque de contamination des échantillons.

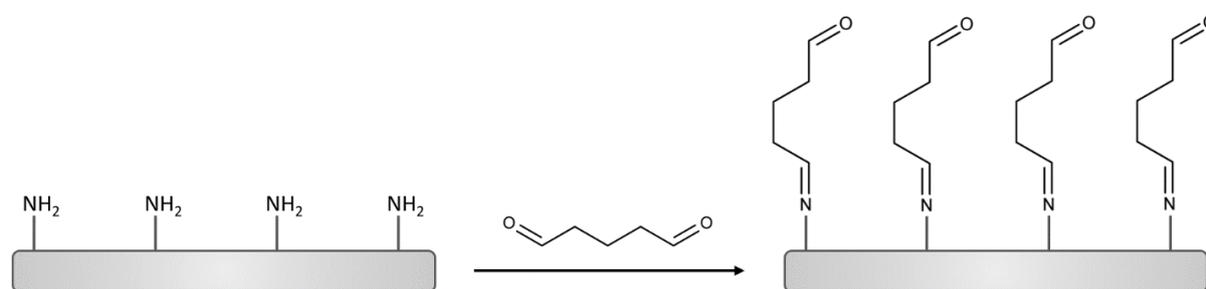


Figure III-30. Schéma du greffage de glutaraldéhyde sur un substrat aminé.

Pour ces raisons, une autre méthode de greffage a été élaborée en utilisant les surfaces fonctionnalisées avec l'AUTES, cette fois en ajoutant une couche de poly(acide acrylique) (PAA) sur le substrat.²⁰ En effet, les amines peuvent réagir avec les fonctions acides (COOH) du PAA pour

former des amides, et ce, avec les amines du substrat comme celles portées par les microgels. Le protocole est le suivant : une solution aqueuse de PAA ($M_w = 1\,250\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est préparée à 0.1%w dans de l'eau Milli-Q. La masse molaire importante du PAA rend généralement la dissolution difficile et lente, particulièrement sans faire varier le pH. Il est donc recommandé de préparer la solution au moins une journée à l'avance pour laisser le polymère se dissoudre. Une fois la solution de PAA prête, deux agents de couplage, le 1-Éthyl-3-(3-diméthylamino-propyl)carbodiimide (EDC) et le N-hydroxysuccinimide (NHS), doivent être introduits dans la solution, tous deux à la concentration de 5 mM, sous agitation pendant 30 minutes. Cette étape dite d'activation rend la réaction de substitution de l'hydroxyde du groupe carboxylique par l'amine possible dans des conditions douces. Ensuite, les substrats fonctionnalisés peuvent être immergés dans la solution de PAA-NHS, formant ainsi une surface de PAA comportant toujours des cycles NHS, favorisant ainsi le greffage subséquent de nos microgels aminés (Figure III-31).

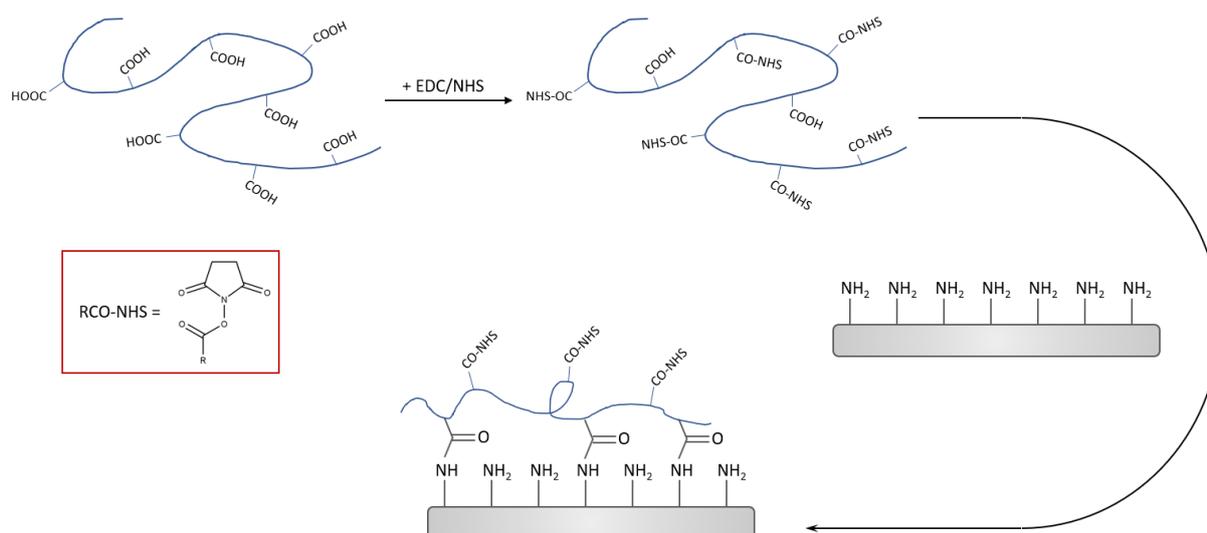


Figure III-31. Schéma d'activation du PAA par NHS et de fonctionnalisation d'un substrat aminé (par greffage d'AUTES).

Ce protocole a été élaboré au sein du groupe pour le greffage de nanoparticules de silice rigides sur des substrats également rigides, à savoir le mica et la silice.²⁰ L'ajout de la couche de PAA rendant la surface molle, l'adhésion entre particules et substrats s'en trouve favorisée. Cependant, les microgels appartenant aussi au domaine de la matière molle, l'utilisation du PAA a eu l'effet inverse, limitant grandement l'adsorption des microgels en surface, très probablement à cause d'interactions défavorables et de gêne stérique entre le PAA et les microgels. De surcroît, il n'est pas possible de trancher définitivement sur la nature de la liaison entre le PAA et les microgels, puisque ceux-ci portent des charges opposées. Les microgels

adhèrent donc très certainement à la surface grâce un mélange de liaisons covalentes et d'interactions électrostatiques, ce qui nous pose un problème puisque l'un des buts principaux de ce projet est de comparer les greffages physiques et chimiques, et de déterminer si ce dernier mène à des systèmes plus robustes. Enfin, le nombre élevé d'étapes représente un risque de contamination des surfaces pour le SFA. Pour réduire le nombre d'étapes au minimum, nous avons établi un protocole à 3 étapes : activation du substrat, fonctionnalisation, greffage des microgels. Cela implique que l'étape de fonctionnalisation doit immédiatement aboutir à une surface réactive, c'est-à-dire qu'il faut employer une molécule « idéale » répondant à un certain nombre de critères :

- Réactive vis-à-vis des fonctions silanols de nos substrats
- Réactive vis-à-vis des amines primaires des microgels dans des conditions douces
- Résistante au dégreffage (par hydrolyse) de la couche lorsqu'immergée en milieu aqueux
- Idéalement, peu ou non toxique pour une manipulation sans risque

Pour l'aspect de la réactivité vis-à-vis du substrat, les silanes ont prouvé être des molécules idéales. Par ailleurs, nous savons grâce aux études menées avec l'AUTES et l'APTES que les triéthoxysilanes sont efficaces pour le greffage sur mica et silice, il est donc approprié de conserver cette fonction afin de minimiser les modifications à apporter au protocole préétabli. Concernant les amines, il s'agit de fonctions nucléophiles performantes et couramment utilisées. Il existe cependant de nombreuses fonctions réactives et extensivement étudiées qui peuvent répondre à nos critères. L'une d'entre elles, et des plus répandues, est la fonction époxyde, qui permet la réaction réticulante des résines époxy connues pour leur solidité. En outre, il a été prouvé que la réaction entre époxyde et amine s'effectuait dans l'eau sans catalyseur et à température ambiante avec des rendements allant de 84 à 97%, et ce quels que soient les groupements liés à l'amine (primaire ou secondaire) et à l'époxyde.²⁰⁵ Avec ces deux fonctionnalités, nous avons maintenant une molécule permettant le greffage des microgels sur un substrat de mica ou silice avec un minimum d'étapes. De plus, la réaction entre une amine primaire et un cycle époxy mène à un β -aminoalcool (Figure III-32), l'hydrolyse des époxydes à un diol, et aucune des fonctions potentiellement mises en jeu n'est porteuse de charge (positive comme négative), assurant ainsi l'absence d'interactions électrostatiques.²⁰⁶

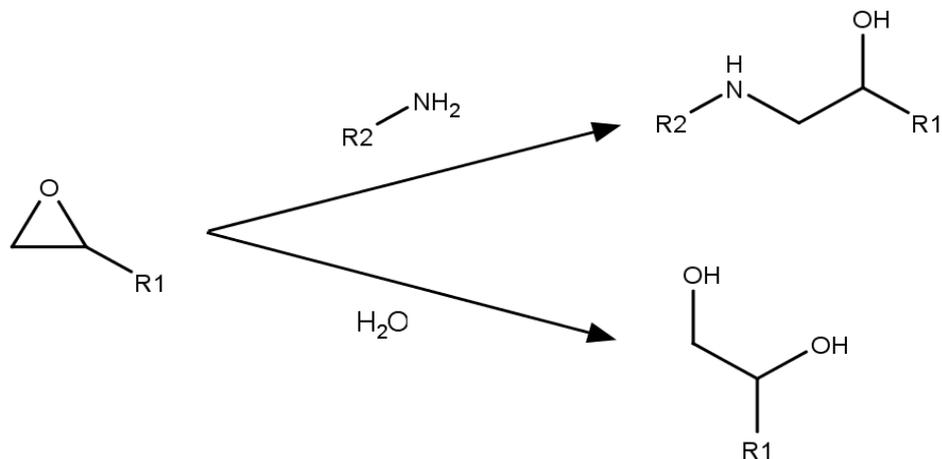


Figure III-32. Réactions d'un cycle époxy avec une amine primaire et l'eau.

Le critère suivant que doit remplir notre molécule de greffage idéale est la protection contre l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si entre la molécule et le substrat. Comme cela a été prouvé dans le cas de l'AUTES¹⁹, il faut une chaîne de carbone suffisamment longue pour former une couche hydrophobe protectrice. Deux molécules commercialement disponibles répondent à ces critères : le 5,6-époxyhexyltriéthoxysilane (EHTES) et le 2-(3,4-époxy cyclohexyl)éthyltriéthoxysilane (ECHETES) (Figure III-33).

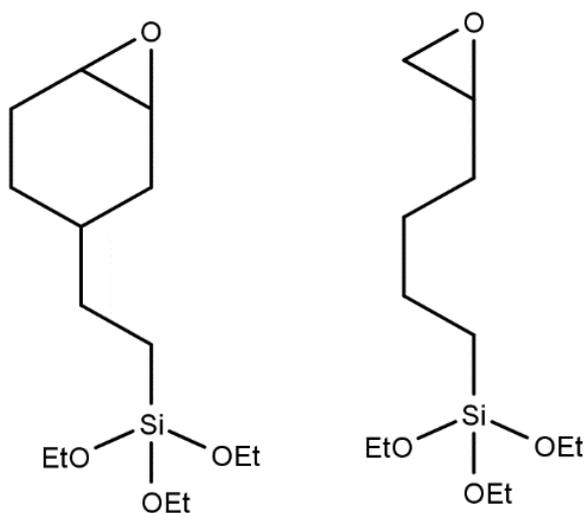


Figure III-33. ECHETES (gauche) et EHTES (droite).

Ces deux molécules présentent donc toutes les caractéristiques recherchées : une fonction silane pour le greffage sur le substrat, un cycle époxy pour le greffage des microgels, forment une séparation hydrophobe suffisamment importante pour protéger les liaisons entre substrat et molécule. En outre, aucune de ces molécules n'est toxique ou carcinogène, les fiches SDS ne présentant que des risques d'irritations cutanées et oculaires – le port de blouse, gants et lunettes de protection est donc suffisant. Nous avons choisi de tester ces deux molécules car la différence de structure entre les deux implique que l'ECHETES est plus hydrophobe et

donc protège théoriquement mieux le substrat de l'hydrolyse, mais l'EHTES engendre moins de gêne stérique, permettant ainsi un greffage plus dense, et donc possiblement une meilleure protection et un taux de greffage plus élevé. Il n'est alors possible de les départager que par l'expérience, ce que nous avons effectué par la suite, afin de déterminer laquelle de ces molécules est la plus adaptée à notre système, et quelles sont les conditions optimales d'utilisation.

III-B.3.3. Fonctionnalisation avec l'EHTES et l'ECHETES

Ces molécules n'ayant que peu de point commun avec l'AUTES et l'APTES, il nous a fallu dans un premier temps mettre au point et optimiser le protocole de fonctionnalisation. La première étape pour cela a été de déterminer une concentration optimale en ECHETES et EHTES pour la solution dans laquelle nous immergeons les surfaces. Cette solution doit offrir un recouvrement maximal des surfaces sans former d'agrégats en surface, qui pourraient par la suite invalider les mesures effectuées avec le SFA. La gamme de concentrations a été basée sur les conditions utilisées pour le greffage de l'AUTES, qui nécessite une concentration très faible (1 mM), mais dont les amines primaires catalysent la réaction. Nous avons décidé de commencer avec un ordre de grandeur de plus, soit 10 mM, pour compenser l'absence de catalyseur, pour monter jusqu'à 100 mM, avec une concentration intermédiaire, 50 mM. Concernant le solvant et la température, aucune modification au protocole de l'AUTES n'a été effectuée – nous utilisons donc de l'éthanol absolu à température ambiante. Le second paramètre que nous avons fait varier est le temps de réaction. En effet, l'AUTES ne nécessite qu'un temps très court en raison de la catalyse par les amines primaires, alors que de nombreux alkylsilanes sont mis en présence de substrat activé pendant deux heures.^{19,196} Nous avons donc laissé les surfaces réagir avec les époxysilanes pendant 2 heures, à l'instar d'alkylsilanes simples. Une fois la réaction terminée, les substrats sont rincés abondamment à l'éthanol absolu, puis insérés dans une étuve pour un recuit de 90 minutes à 120°C.

La méthode de caractérisation employée pour confirmer le greffage des monocouches d'EHTES et d'ECHETES sur le mica est l'AFM. En effet, la faible rugosité naturelle du mica (RMS généralement inférieure à 0,2 nm¹⁹⁸) permet de facilement d'observer la présence ou non d'une couche continue de molécules greffées en surface. En outre, l'AFM permet d'évaluer la présence et les dimensions d'éventuels agrégats qui peuvent apparaître lorsque la concentration est trop élevée. Les deux époxysilanes ont donc été greffés sur des surfaces de mica dans ces différentes conditions de concentration, puis imagées à l'AFM (Figure III-34).

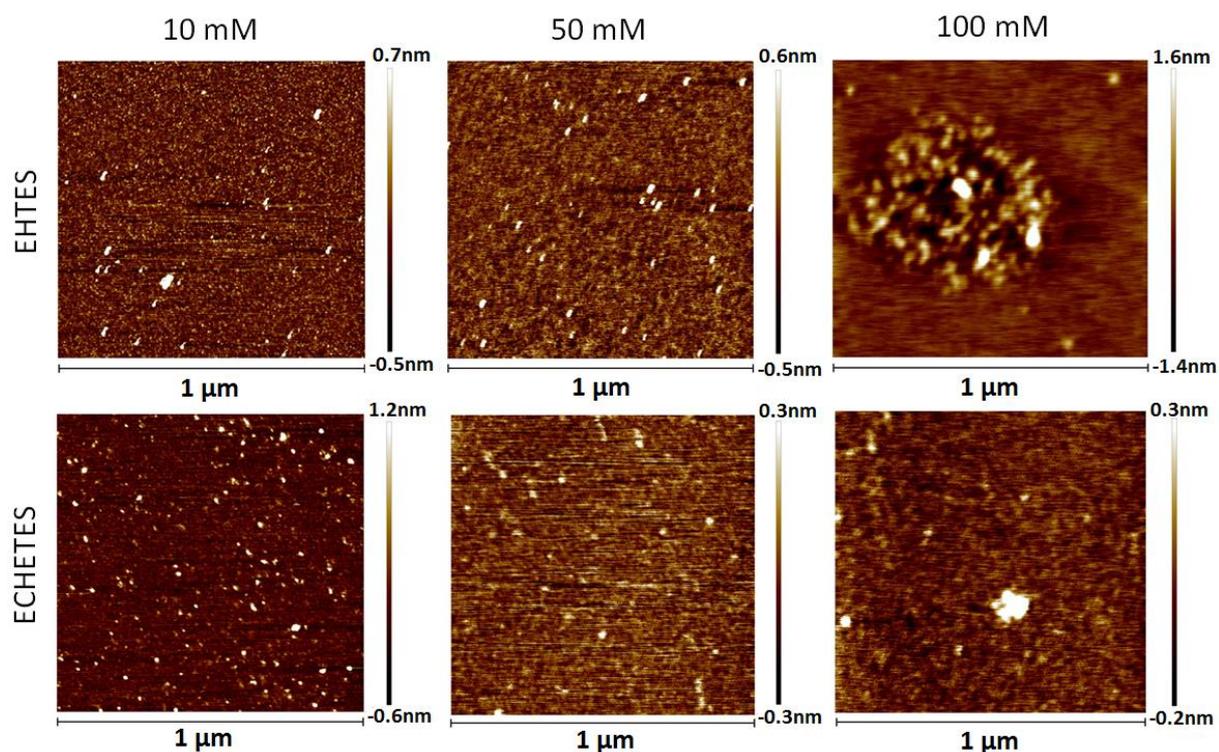


Figure III-34. Images AFM de $1 \mu\text{m}^2$ de surfaces de mica fonctionnalisées avec de l'EHTES (haut) et de l'ECHETES (bas) à 10 mM (gauche), 50 mM (centre) et 100 mM (droite), obtenues en tapping mode dans l'air.

Les surfaces présentent toutes de petits agrégats de très petites dimensions avec une épaisseur comprise entre 1 et 2 nanomètres et un rayon entre 10 et 30 nm. En revanche, dans le cas des concentrations de 100 mM, de gros agrégats sont visibles, avec cette fois une épaisseur moyenne supérieure à 2 nm pour l'ECHETES et 5 nm pour l'EHTES, et un diamètre de l'ordre de 100 nm pour l'ECHETES et supérieur à 50 nm pour l'EHTES. Étant donné la taille caractéristique des microgels, au minimum de l'ordre de la centaine de nanomètre de diamètre, les petits agrégats ne représentent pas un problème puisque les variations de topologie de surface qu'ils induisent ne se ressentiront pas une fois les microgels chimisorbés. En revanche, les agrégats observés à 100 mM sont suffisamment gros pour modifier localement la hauteur et l'adhérence des monocouches de microgels. Ces premiers résultats tendent à montrer que la concentration de 100 mM est trop élevée pour la fonctionnalisation du mica. Concernant la rugosité, les valeurs correspondant aux images de la Figure III-34 sont rapportées au Tableau III-6.

Tableau 6. Valeurs RMS de surfaces de mica fonctionnalisées avec EHTES et ECHETES à 10, 50 et 100 mM.

Concentration		10 mM	50 mM	100 mM
Valeurs RMS	EHTES	0,234 nm	0,167 nm	0,409 nm
	ECHETES	0,227 nm	0,078 nm	0,108 nm

Ces valeurs apportent plusieurs informations. Tout d'abord, la rugosité est à son minimum à la concentration intermédiaire de 50 mM pour les deux molécules, ce qui indique que cette concentration forme les monocouches les plus lisses. Ensuite, la rugosité avec l'ECHETES est systématiquement inférieure à celle avec l'EHTES, ce qui indique que l'ECHETES forme les monocouches les plus lisses. Ces premiers résultats montrent que 50 mM est une concentration menant à des surfaces satisfaisantes et que l'ECHETES semble être la meilleure molécule pour la fonctionnalisation de nos substrats en surfaces époxy. Néanmoins, il faut vérifier la stabilité des deux monocouches en milieu aqueux et évaluer si les microgels se greffent mieux sur l'une des deux molécules.

Dans ce but, des mesures d'angle de contact ont été effectuées pour déterminer quelle molécule formait la couche la plus hydrophobe, protégeant ainsi les liaisons Si-O-Si de l'hydrolyse. Ainsi, il apparaît que les couches d'EHTES présentent un angle de contact avec l'eau pure de 55°, et de 70° pour l'ECHETES, indiquant à nouveau un meilleur comportement pour ce dernier. Notons également que des mesures d'ellipsométrie ont été effectuées, mais les deux molécules donnent la même épaisseur de $0,5 \pm 0,05$ nm, ce qui est cohérent avec la longueur de leurs chaînes carbonées respectives. Ce résultat, bien qu'il confirme le dépôt d'une monocouche homogène et du caractère plus hydrophobe de l'ECHETES, ne permet pas d'évaluer la stabilité hydrolytique des couches.

Afin d'évaluer la robustesse de ces monocouches auto-assemblées d'époxy-silanes en milieu aqueux, il suffit de les immerger dans de l'eau Milli-Q, puis de les comparer avec l'état de la surface avant l'immersion. C'est donc ce qui a été fait avec nos surfaces fonctionnalisées avec l'EHTES et l'ECHETES (à partir d'une solution 50 mM) pendant 15h dans l'eau à température ambiante, puis séchées et à nouveau imagées en AFM (Figure III-35). Ces images montrent que la couche d'EHTES est altérée en milieu aqueux, puisqu'il y a apparition de multiples agrégats plus volumineux qu'avant l'immersion. En revanche, la couche d'ECHETES n'est pas perceptiblement modifiée par ce traitement.

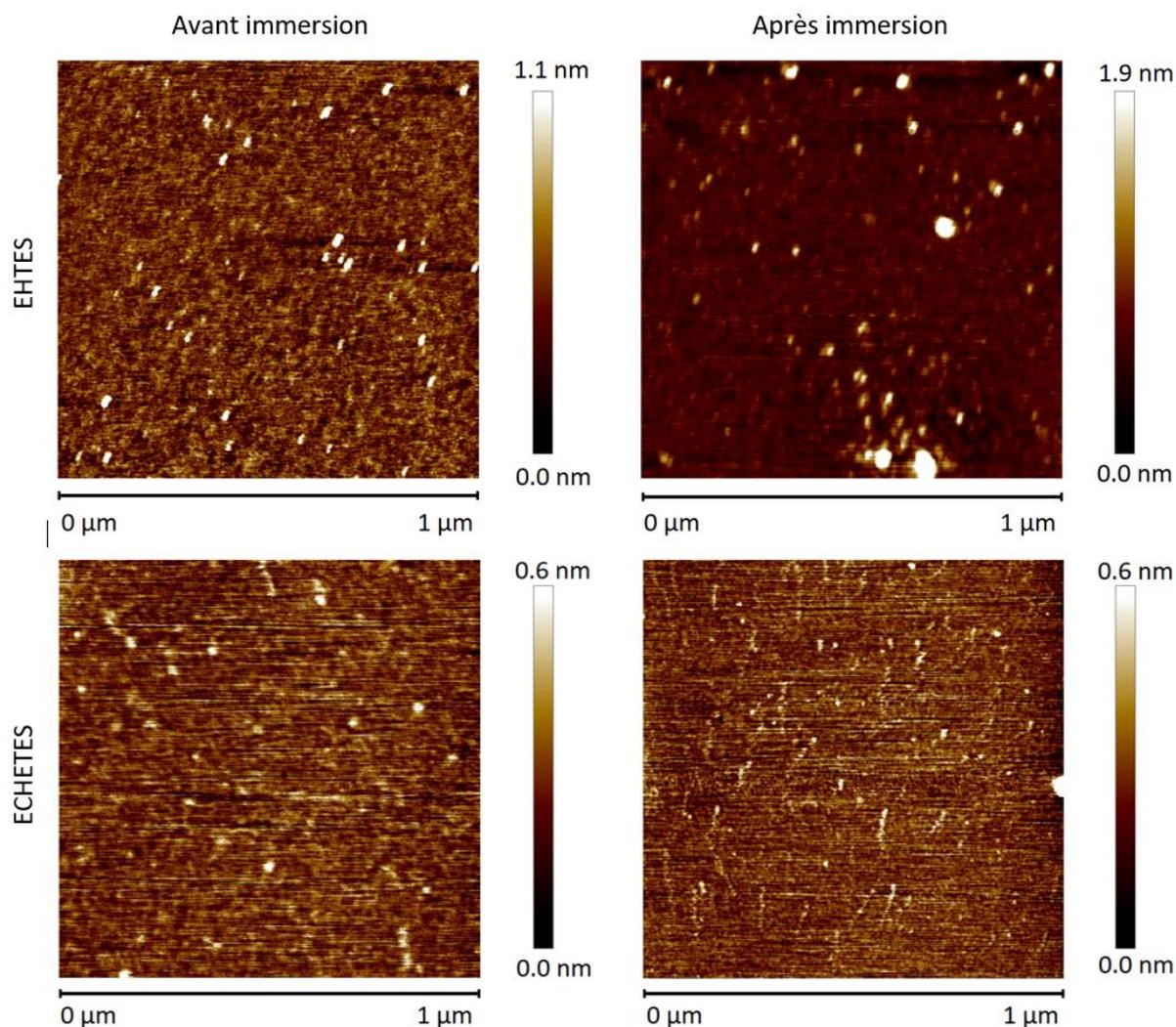


Figure III-35. Images AFM de surfaces fonctionnalisées avec EHTES (haut) et ECHETES (bas) avant (gauche) et après immersion (droite) pendant 15 heures dans de l'eau Milli-Q, obtenues en tapping mode dans l'air.

La dernière étape nécessaire pour déterminer lequel des deux alkylsilanes est le plus approprié pour nos systèmes est la réactivité vis-à-vis des microgels. Pour cela, il faut immerger les surfaces fonctionnalisées dans une solution de microgels dans les mêmes conditions de concentration, température et temps d'exposition. Les conditions choisies sont donc les suivantes : solution de microgels MPNS à 0,1%w, à 50°C pendant 3 heures. Les surfaces fonctionnalisées ont été immergées dans cette solution immédiatement après le recuit, puis rincées à l'eau Milli-Q et séchées à l'azote après réaction. Ces surfaces décorées de MPNS ont ensuite été imagées en AFM (Figure III-36).

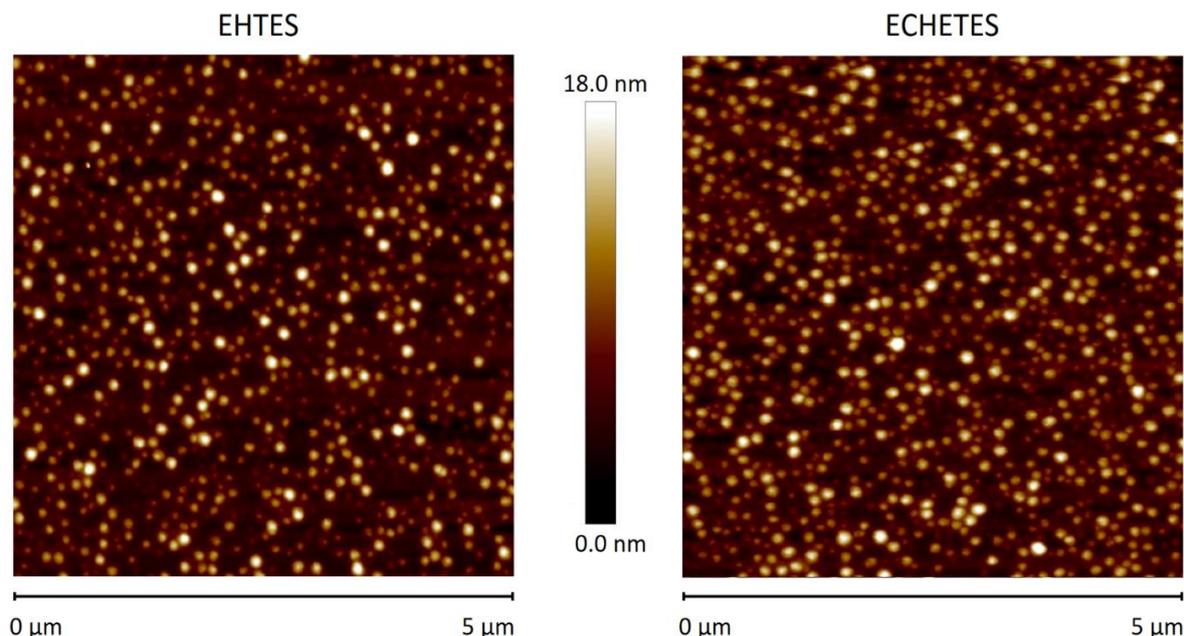


Figure III-36. Images AFM de microgels MPNS greffés sur des surfaces fonctionnalisées avec EHTES (gauche) et ECHETES (droite), obtenues en tapping mode dans l'air.

Ces images nous suggèrent que les surfaces fonctionnalisées avec des époxysilanes mènent bel et bien à un greffage chimique, l'indication principale étant la disposition aléatoire des nanoparticules sur la surface, contrairement à la physisorption qui engendre un arrangement hexagonal (Figure 49). Également, il est possible de déterminer la densité de greffage des microgels, et il apparaît que l'EHTES mène à environ 8 ± 1 microgels/ μm^2 , contre 10 ± 1 microgels/ μm^2 dans le cas de l'ECHETES. Ceci est très certainement imputable au comportement de l'EHTES en milieu aqueux, comportement décrit précédemment (Figure III-35).

En conclusion, l'ECHETES forme des monocouches auto-assemblées plus lisses, plus homogènes et plus stables en milieu aqueux que l'EHTES, ce qui en conséquence mène à un greffage légèrement plus dense des microgels sur les substrats fonctionnalisés. Il s'agit donc de la molécule la plus adaptée pour le greffage chimique de nos microgels. En outre, le protocole optimal de fonctionnalisation des substrats est très peu modifié comparé à celui de l'AUTES : après activation des surfaces, celles-ci sont immergées dans une solution d'ECHETES dans l'éthanol absolu à 50 mM pendant 2 heures à température ambiante, puis rincées à l'EtOH absolu et séchées à l'azote sec avant d'être mises au recuit pendant 90 minutes à 120°C. Les surfaces sont alors fonctionnalisées, et prêtes à être immergées dans la solution de microgels désirée pour effectuer le greffage chimique (Figure III-37).

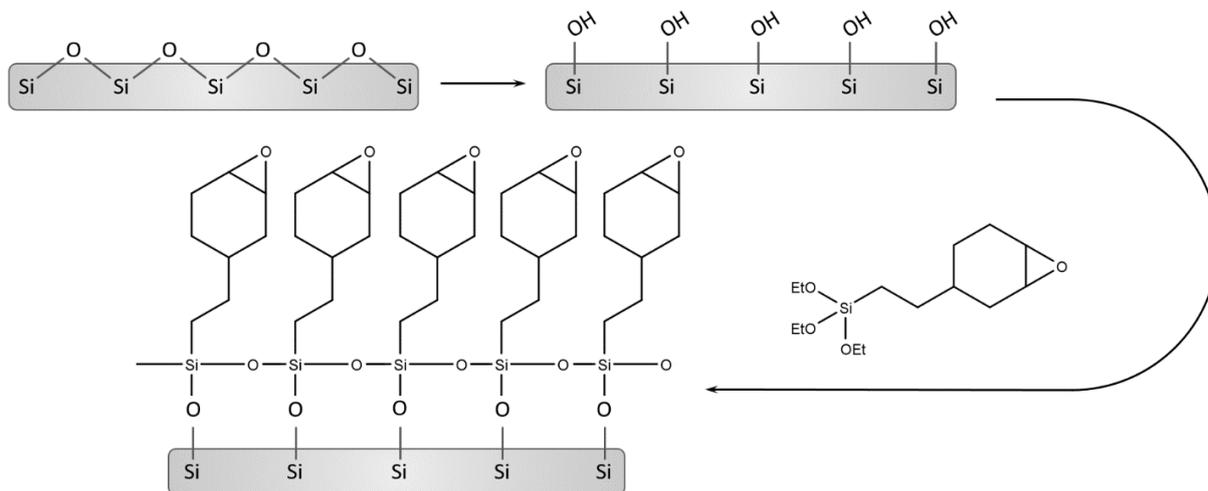
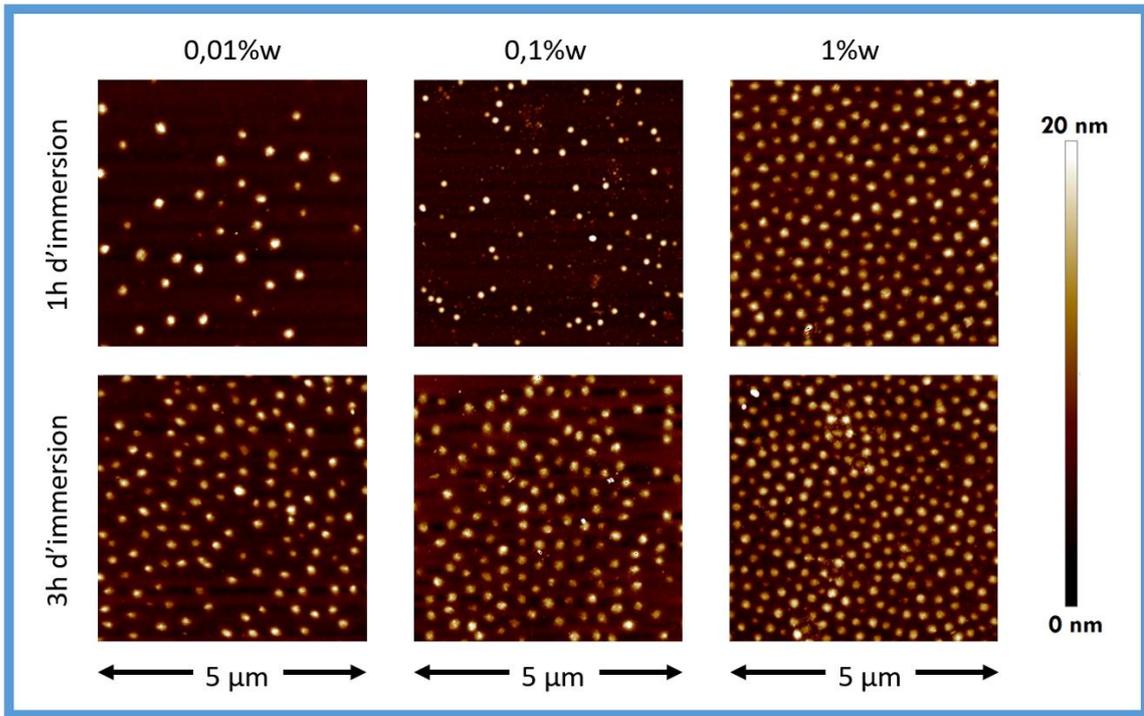


Figure III-37. Schéma de l'activation d'un substrat suivi du greffage d'une monocouche d'E-CHEOTES.

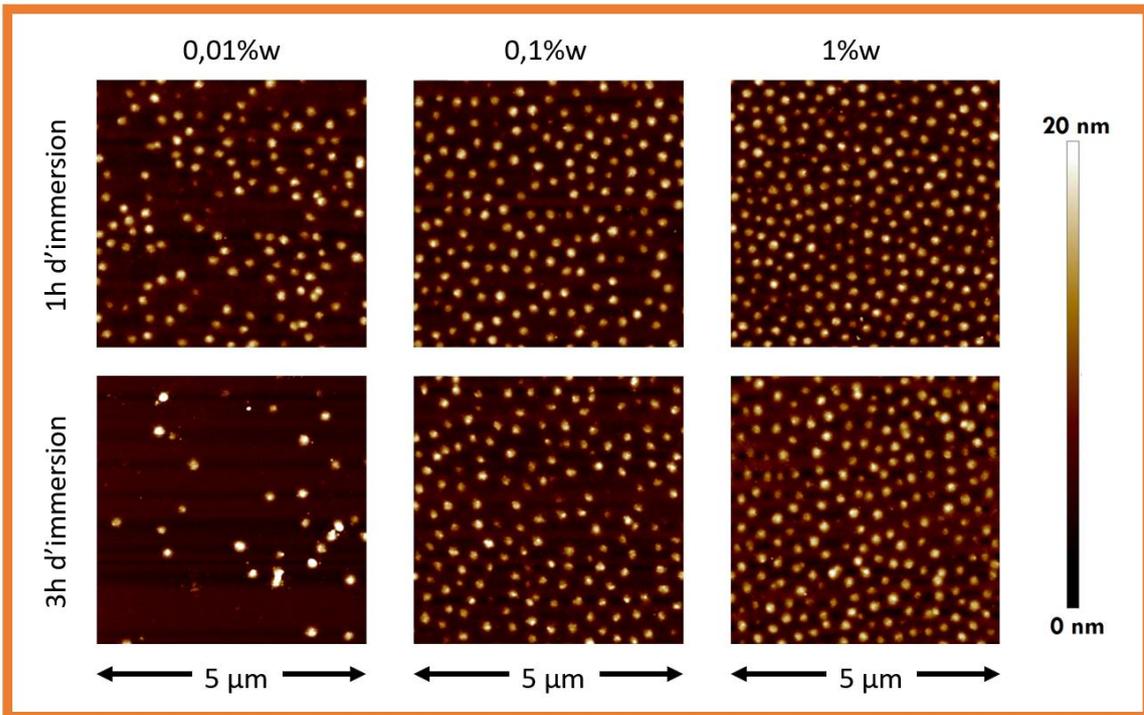
III-B.3.4. Dépôt des microgels

Une fois le protocole de fonctionnalisation du mica élaboré et optimisé avec l'E-CHEOTES, il est possible d'aborder le greffage chimique des microgels, et plus particulièrement d'optimiser les conditions expérimentales afin d'obtenir la monocouche la plus dense possible. Pour cela, trois paramètres majeurs peuvent être modifiés : la concentration en microgels de la solution d'immersion, la température de la solution lors du greffage et le temps d'immersion des surfaces fonctionnalisées. Nous avons donc décidé de faire varier la concentration sur trois ordres de grandeur – 0,01%w, 0,1%w et 1,0%w – et pour chacune de ces concentrations tester deux temps d'immersions – 1 et 3 heures – le tout à trois températures : à 25°C (sous la PTT), 35°C (autour de la PTT) et 50°C (au-dessus de la PTT). Les surfaces sont donc simplement immergées dans une solution, dans l'une des 18 conditions choisies, puis rincées à l'eau Milli-Q et séchées à l'azote sec avant d'être imagées en AFM (Figure III-38).

Greffage à 25°C



Greffage à 35°C



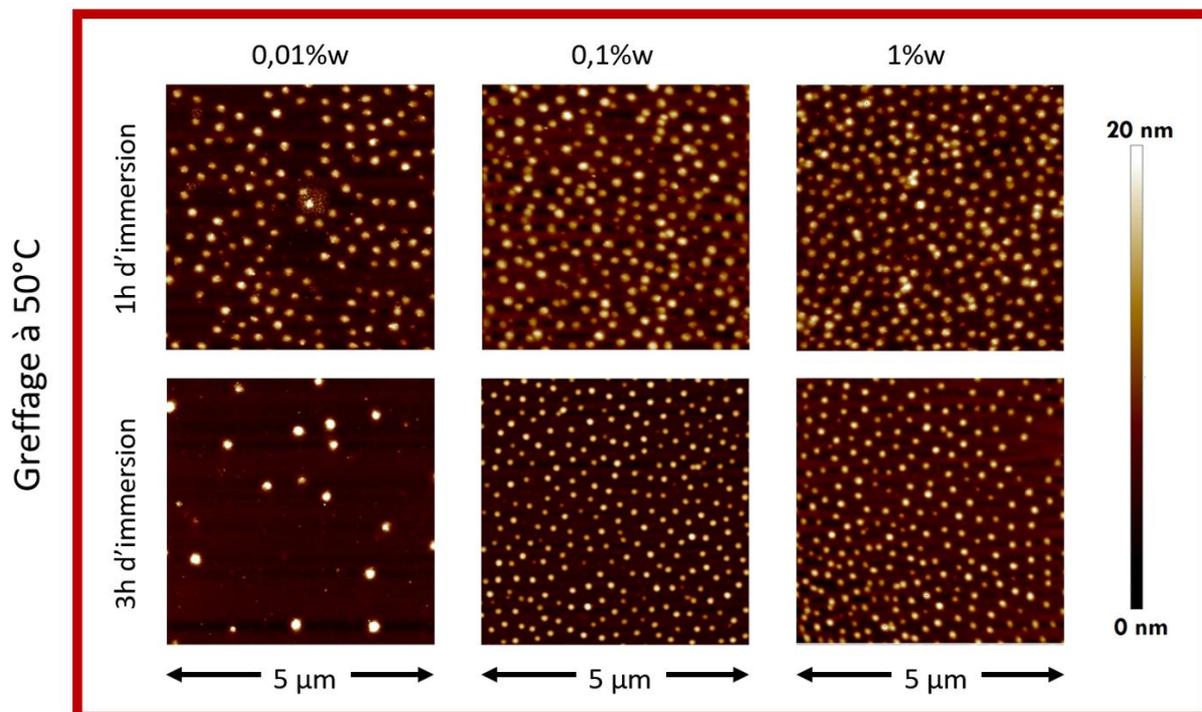


Figure III-38. Images AFM de surface de mica époxy-fonctionnalisées immergées dans des solutions de MPNS à 0,01% (colonnes de gauche), 0,1% (colonnes centrales) et 1,0% (colonnes de droite) pendant 1h (images supérieures) et 3h (images inférieures) à 25°C (encadré bleu), 35°C (encadré orange) et 50°C (encadré rouge), obtenues en tapping mode dans l'air.

Les images AFM nous montrent que les différents paramètres ont un effet sur la densité de greffage ainsi que sur l'uniformité des couches. Dans le cas des greffages effectués à 25°C, les surfaces avec le plus long temps d'immersion mènent aux couches les plus denses, alors qu'aux deux autres températures, le temps ne semble pas avoir d'influence à l'exception de la concentration la plus faible. En effet, à 35°C et 50°C, nous observons une diminution de la densité de greffage avec le temps d'immersion pour une concentration de 0,01%. À 25°C, il semble probable que la faible énergie thermique limite fortement la cinétique de la réaction, d'où la densité plus faible et assez inhomogène pour les concentrations inférieures à 1,0%w mais qui augmente avec le temps d'immersion. À 35°C et 50°C avec les solutions à 0,01%w, nous imputons les faibles densités à une modification de la chimie de surface notamment par hydrolyse des cycles époxy qui explique l'absence de greffage chimique et de physisorption. En effet, si la couche d'ECHETES avait été détruite, la surface serait à nouveau du mica nu, et redeviendrait donc chargée négativement, ce qui mènerait à une adsorption par interactions électrostatiques. En revanche, l'hydrolyse des époxydes mène à la formation de diols, dont la neutralité ne permettrait pas de telles interactions ni de réagir avec des amines primaires. Nous pensons également que ce phénomène n'est pas visible aux plus grandes concentrations car il y a plus de microgels susceptibles de se trouver au voisinage de la surface et

de réagir avec les époxydes. Nous considérons donc par la suite qu'il existe une valeur « seuil » de temps d'immersion pour que le greffage ait lieu, de 3 heures pour le protocole à 25°C, et d'une heure pour 35°C et 50°C. Les densités de greffage en fonction des conditions de concentration et de température obtenues pour des temps supérieurs à ces valeurs sont rapportées dans le graphe ci-dessous (Figure III-39).

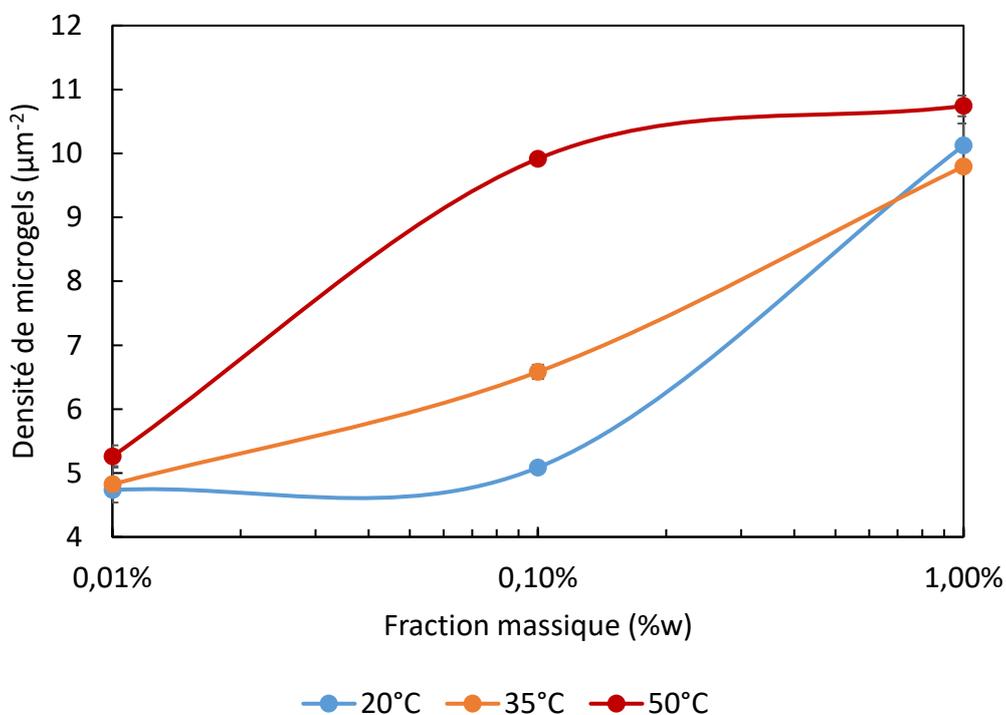


Figure III-39. Évolution de la densité surfacique de MPNS greffés sur des substrats fonctionnalisés par l'ECHETES, à partir d'une solution à 50 mM, en fonction de la fraction massique de MPNS dans la solution d'immersion, à 25°C (bleu), 35°C (orange) et 50°C (rouge).

Les résultats montrent que la concentration en microgels de la solution d'immersion est le paramètre permettant de mieux contrôler la densité de greffage des microgels, puisque cette dernière augmente avec les concentrations plus élevées, et ce quelle que soit la température. La température a également une influence sur la densité de greffage, mais seulement à la concentration en microgels de 0,1%w. Il semble que la variation du diamètre des particules en fonction de la température pour la solution à 0,01%w n'a pas d'effet sur la densité de greffage, fort probablement parce que la concentration est trop faible et le recouvrement n'est ni maximal, ni homogène (Figure III-40). À l'inverse, pour les solutions les plus concentrées (1%w), la densité de greffage est maximale quelles que soient les conditions de température, et mènent en outre à la formation d'agrégats (Figure III-40). En revanche, à la concentration intermédiaire de 0,1%w, la température offre un facteur 2 sur la densité de greffage, tout en permettant d'obtenir des surfaces lisses et homogènes. Étant donné que ce protocole doit par

la suite être appliqué pour la préparation de surfaces pour le SFA, il est crucial que les monocouches auto-assemblées de microgels soient homogènes sur des surfaces de l'ordre de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ et qu'il y ait aussi peu d'agrégats que possible – idéalement aucun. Pour ces raisons, nous avons décidé par la suite d'utiliser 0,1%w comme concentration de travail pour la préparation de nos substrats.

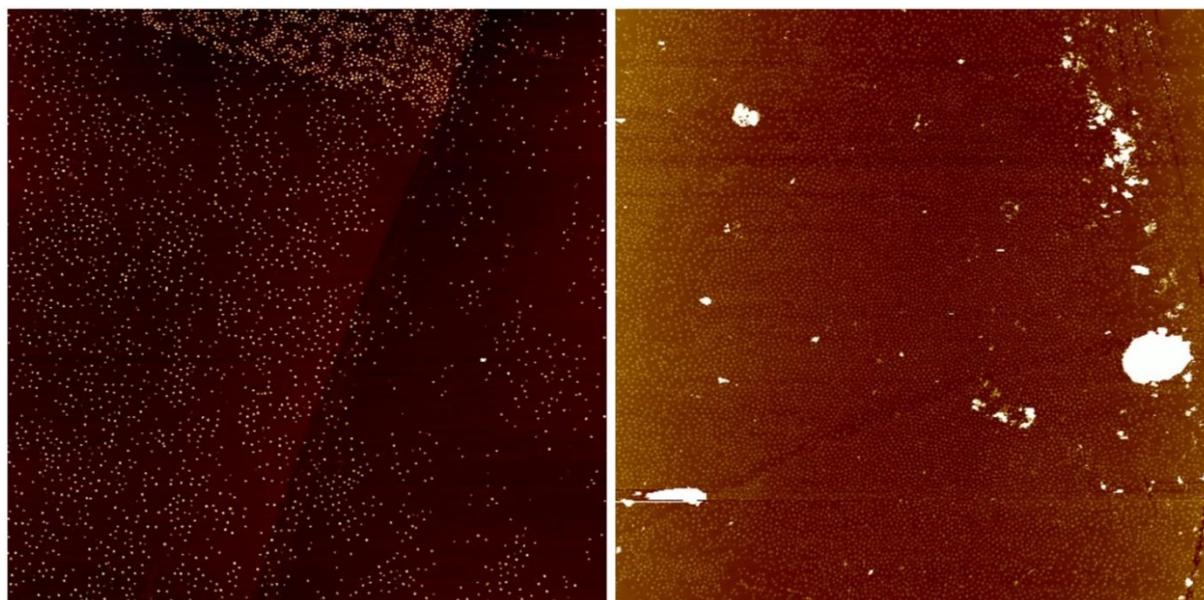


Figure III-40. Images AFM de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ de surfaces époxy-fonctionnalisées immergées dans des solutions de MPNS à 0.01%w (gauche) et 1%w (droite) pendant 3 heures à 25°C , obtenues en tapping mode dans l'air.

Pour finir, la stabilité hydrolytique de monocouches de microgels a été testée en modifiant le pH et la force ionique du milieu. Pour le pH, nous considérons comme pH neutre celui de l'eau Milli-Q, donc de 5,5. Les conditions de pH acide sont pH = 4 et basique à pH = 7 obtenus par ajout de quantité équivalentes d'acide chlorhydrique HCl et d'hydroxyde de sodium NaOH respectivement. En présence de HCl, les monocouches greffées sont stables pour des immersions à température ambiante et pour des temps d'immersion allant jusqu'à 4 heures. Cependant, le lien Si-O-Si entre ECHETES et substrat finit par être hydrolysé après 14 heures d'immersion (Figure III-41). En revanche, lorsque le pH est augmenté à 7 à l'aide de NaOH, le dégreffage des microgels apparaît dès 30 minutes d'immersion, et les couches sont totalement détruites après 2 heures (Figure III-41). Il est donc impératif de travailler dans les conditions les plus neutres possible afin d'éviter tout endommagement des surfaces.

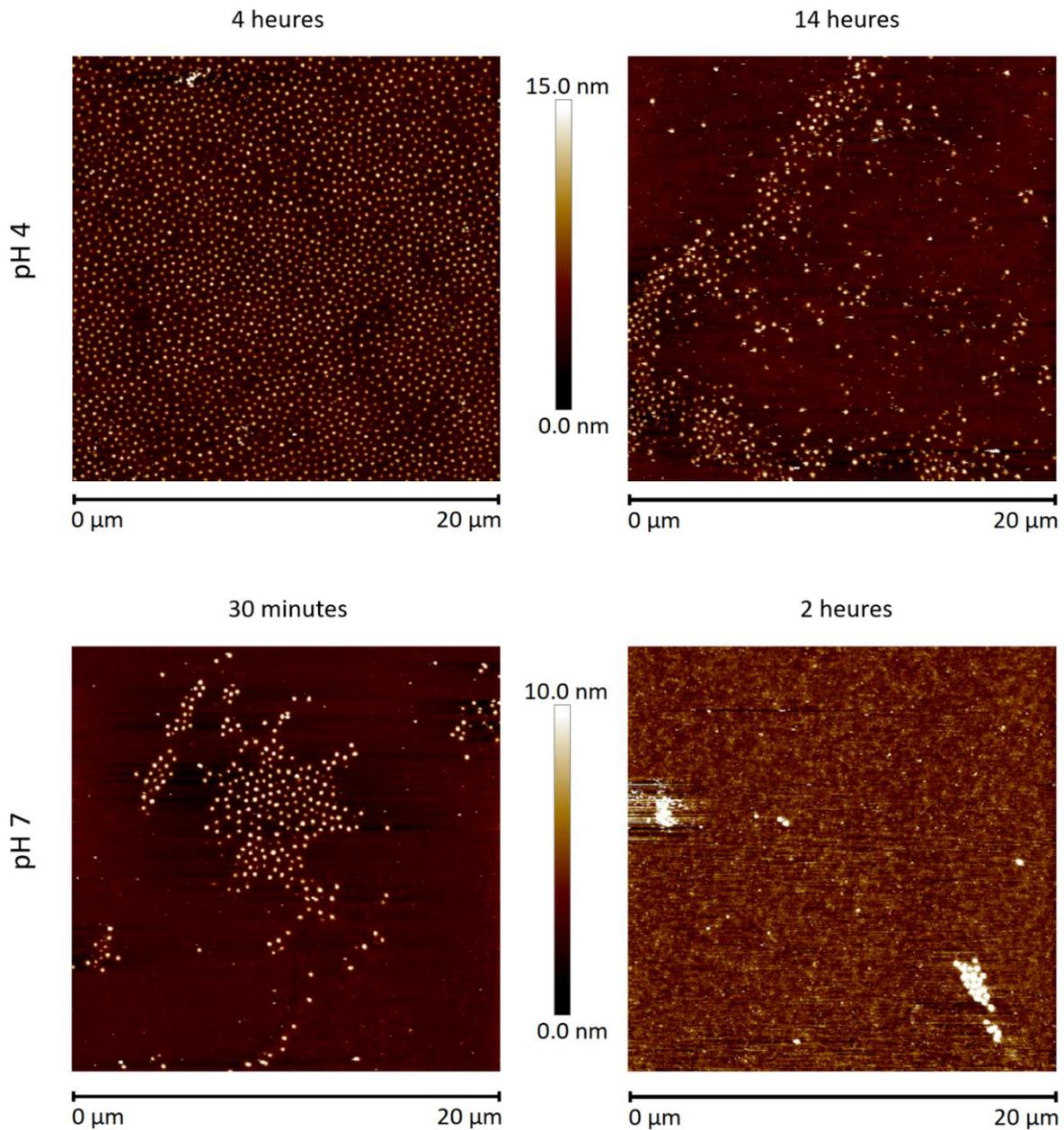


Figure III-41. Images AFM de surfaces décorées de MPNS après immersion dans une solution de HCl à pH 4 pendant 4 heures (haut gauche) et 14h (haut droite), et après immersion dans une solution de NaOH à pH 7 pendant 30 minutes (bas gauche) et 2 heures (bas droite), obtenues en tapping mode dans l'air.

Le dernier paramètre pouvant potentiellement influencer la stabilité des monocouches de microgels auto-assemblées est la présence de sels, particulièrement à des concentrations élevées. Pour cela, nous avons donc vérifié que nos substrats décorés étaient stables après rinçage ou immersion pendant une nuit dans des solutions aqueuses de chlorure de sodium NaCl à 10 et 100 mM (Figure III-42).

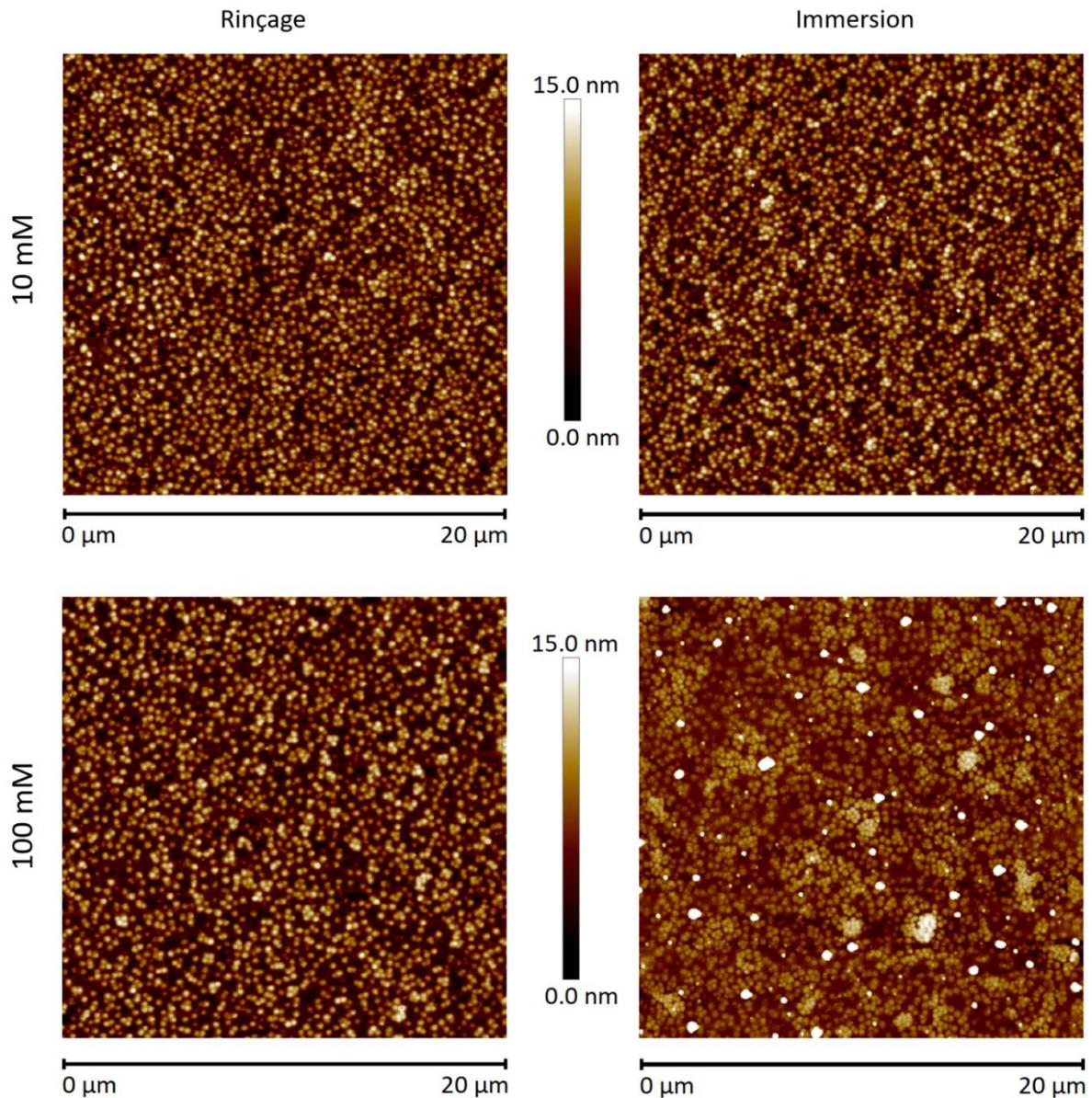


Figure III-42. Images AFM de surfaces décorées de MPNS après rinçage (colonne gauche) et immersion pendant une nuit (colonne droite) dans une solution de NaCl à 10 mM (ligne supérieure) et 100 mM (ligne inférieure), obtenues en tapping mode dans l'air.

Grâce à ces images, nous pouvons conclure que la présence de sel n'entraîne que peu de dégreffage de nos microgels, puisqu'elle peut mener à une agrégation (comme pour les microgels en solution) sans diminution du nombre de la densité de greffage. En effet, après immersion à 10 mM et rinçage à 100 mM, des petites « grappes » contenant 3 à 10 microgels sont visibles. Ce phénomène est fort probablement dû à la portée des forces électrostatiques répulsives entre les particules qui se retrouve très réduite en présence de sels. En effet, la longueur de Debye varie entre 3 nm à 10 mM et moins de 1 nm à 100 mM, ce qui mène les microgels à s'agglutiner. Ceci est d'autant plus flagrant après l'immersion à 100 mM, où les

agrégats sont bien plus massifs, avec en plus l'apparition de microcristaux de sels qui diminuent la visibilité des images.

III-B.4. Récapitulatif du protocole de greffage

Nous avons mis au point une nouvelle méthode de greffage de microgels aminés sur des substrats à base de silice, en utilisant l'ECHETES comme molécule d'ancrage. Les substrats doivent être activés, par plasma humide dans le cas du mica ou par immersion dans une solution piranha dans le cas de la silice, puis immergés dans une solution alcoolique anhydre d'ECHETES, avec comme conditions optimales : 50 mM d'ECHETES, 2 heures d'immersion à température ambiante. La réaction est suivie d'un recuit de 90 minutes à 120°C, terminant ainsi l'époxy-fonctionnalisation des substrats.

Nous avons ensuite montré que ces substrats menaient bien à un greffage chimique, robuste dans l'eau pure et salée, beaucoup moins dans des conditions de pH acide et basique douces, et que la densité de greffage des microgels pouvait être contrôlée par la concentration en microgels, mais également par la température lorsque les microgels sont à la concentration de 0,1%w.

Par la suite, nous utiliserons les conditions optimales de greffage à densité et uniformité maximale sauf contre-indication explicite, à savoir : 1 heure d'immersion des surfaces époxy-fonctionnalisées à 50°C.

III-C. Caractérisation mécanique et nanotribologique des couches de microgels

La suite du projet consiste à déterminer les propriétés mécaniques et nanotribologiques des monocouches de microgels. Dans ce but, nous avons cherché à quantifier la rigidité ou l'élasticité microgels, élucider la portée et la nature des forces normales entre deux surfaces décorées, relever la présence ou non d'adhésion, et étudier les forces de friction lorsque les surfaces subissent un cisaillement. En outre, ces mesures sont effectuées dans différentes conditions pour évaluer l'effet de la température, de la rigidité des microgels, de la nature du greffage et de la présence de TPB. Ce chapitre sera donc divisé en trois parties : dans un premier temps, nous rapporterons les résultats obtenus à l'aide de la QCM-D qui peuvent renseigner sur les propriétés mécaniques intrinsèques des couches de microgels supportées. Ensuite, nous aborderons les mesures dites « statiques », c'est-à-dire les mesures d'interactions effectuées en appliquant différentes forces normales entre les surfaces. Cette partie permettra de caractériser extensivement les propriétés de surface et de compressibilité des monocouches de microgels en quantifiant les forces de surface, nécessaires à la compréhension des résultats tribologiques qui composent la dernière partie. Dans celle-ci, nous aborderons l'aspect « dynamique » des mesures SFA, dans laquelle les surfaces sont soumises à un cisaillement. Ainsi, nous pourrions présenter les propriétés lubrifiantes de ces systèmes, ainsi qu'un comportement jusqu'alors très peu rapporté à notre connaissance,^{132,133} soit l'apparition d'une force normale répulsive entre les monocouches de microgels soumises simultanément à une compression et un cisaillement. Enfin, nous discuterons des phénomènes pouvant être responsables des comportements tribologiques relevés.

III-C.1. Mesures de microbalance à cristal de quartz dissipative

III-C.1.1. Approche qualitative

Afin d'entamer la caractérisation des propriétés des microgels en surface, des mesures de QCM-D ont été effectuées avec les MPNS et MPNR, en fonction de la température, pour différents types de greffage, et en présence de NaNO_3 puis de TPB. Le but de ces expériences est d'une part de déterminer la valeur de la PTT des microgels immobilisés en surface et ce quelle que soit la nature du greffage, et d'autre part d'obtenir la valeur des modules élastique et de perte des microgels dans les différentes conditions.

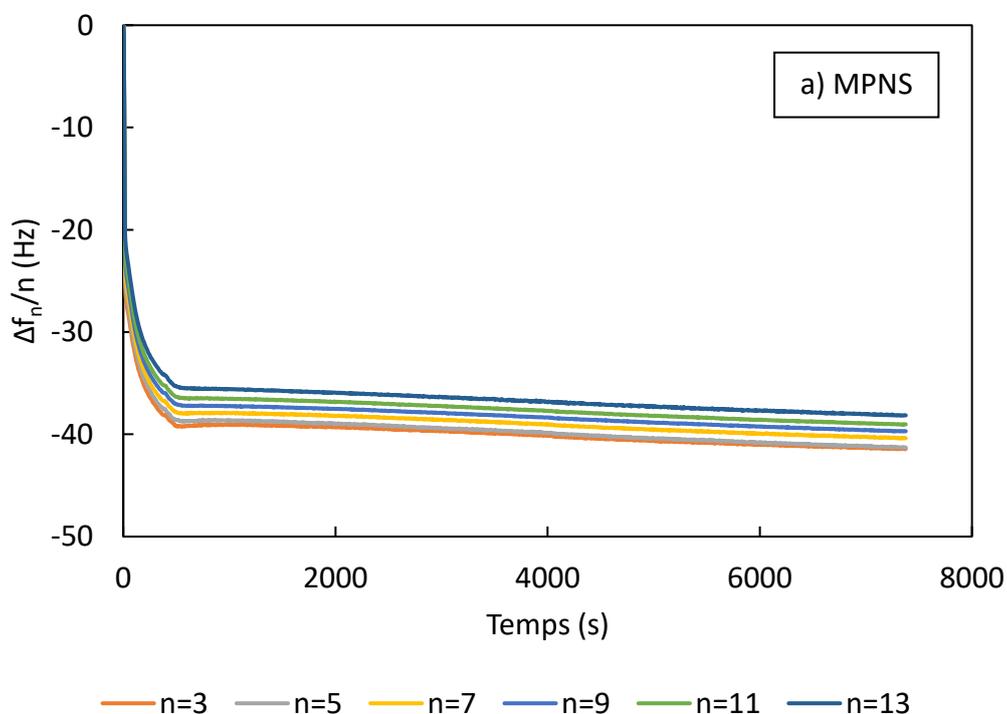
Comme décrit dans le chapitre Méthodologie, la QCM-D repose sur l'utilisation de cristaux de quartz ; ceux-ci sont disponibles commercialement sous différentes formes : simplement avec le revêtement d'or servant d'électrode, ou avec une couche supplémentaire du matériau désiré.¹⁷⁵ Étant donné que les microgels et méthodes de greffage ont été élaborés pour des substrats chargés négativement dans l'eau et portant des silanols, nous avons choisi d'utiliser des cristaux quartz recouverts d'une couche de silice. Pour étudier les microgels physisorbés, les surfaces sont nettoyées par exposition à des UV et de l'ozone pendant 10 minutes, puis rincées et séchées à l'éthanol absolu avant d'être montées dans l'appareil. Concernant le greffage chimique, la fragilité de ces cristaux et des électrodes le composant fait que l'activation de la couche par immersion dans une solution piranha ou par plasma n'est pas recommandée. Nous avons substitué ces méthodes par une exposition UV/ozone de 20 minutes, suivie d'un rinçage à l'éthanol absolu et du dépôt d'une goutte de solution d'ECHETES à 50 mM pendant 2 heures, dans un réacteur scellé, en s'assurant de compenser le volume de solution perdu par évaporation. Une fois la réaction terminée, le cristal est rincé à l'éthanol absolu, puis mis à l'étuve pour un recuit à 120°C pendant 90 minutes. La surface doit par la suite être refroidie jusqu'à la température ambiante, étape critique pour la précision des mesures, puis montée dans l'appareil. Les différences de manipulation entre particules physi- et chimisorbées s'arrêtent ici ; le protocole décrit par la suite est commun aux deux types de monocouches.

Une fois la surface montée dans la QCM, la fréquence de résonance de référence ainsi que ses harmoniques impaires et la dissipation sont mesurées simultanément dans l'air. Ces mesures servent de référence pour comparer les différents microgels et natures de greffage. La solution de microgel désirée est ensuite injectée à 45°C dans la cellule de mesure, puis laissée en contact du cristal pendant au moins 2 heures afin de s'assurer d'un dépôt homogène de monocouche de microgels, puis rincée à l'eau, et enfin une solution de NaNO_3 à 1mM est injectée.

Avant d'entamer l'exploitation des résultats, qui repose sur l'utilisation de modèles, nous pouvons extraire qualitativement plusieurs informations des résultats bruts de variation de fréquence et de dissipation. Nous rappelons pour cela qu'une diminution de la fréquence signifie que la couche déposée se densifie et/ou s'épaissit (à l'inverse, lorsque la fréquence augmente, la couche s'amincit), et qu'une augmentation de la dissipation signifie que la couche déposée est plus dissipatrice, et par extension plus molle (et inversement, lorsqu'elle diminue, la couche est plus rigide).

Nous pouvons enregistrer la valeur de la variation d'amplitude au cours du temps lors de l'adsorption des microgels, ce que nous rapportons pour la physisorption des MPNS et MPNR à la Figure III-43. Nous ne présentons pas la dissipation car elle ne varie que très peu au cours du dépôt, de l'ordre de 1.10^{-6} .

Ces résultats confirment bien qu'une couche est déposée puisque la fréquence diminue, et ce quel que soit le microgel considéré. Nous pouvons également observer que le dépôt des MPNR est légèrement moins rapide que celui des MPNS, mais que la quantité de matière déposée est comparable, puisque nous relevons des valeurs de fréquence comparables (une diminution d'environ 40 Hz pour les MPNS et 43 pour les MPNR).



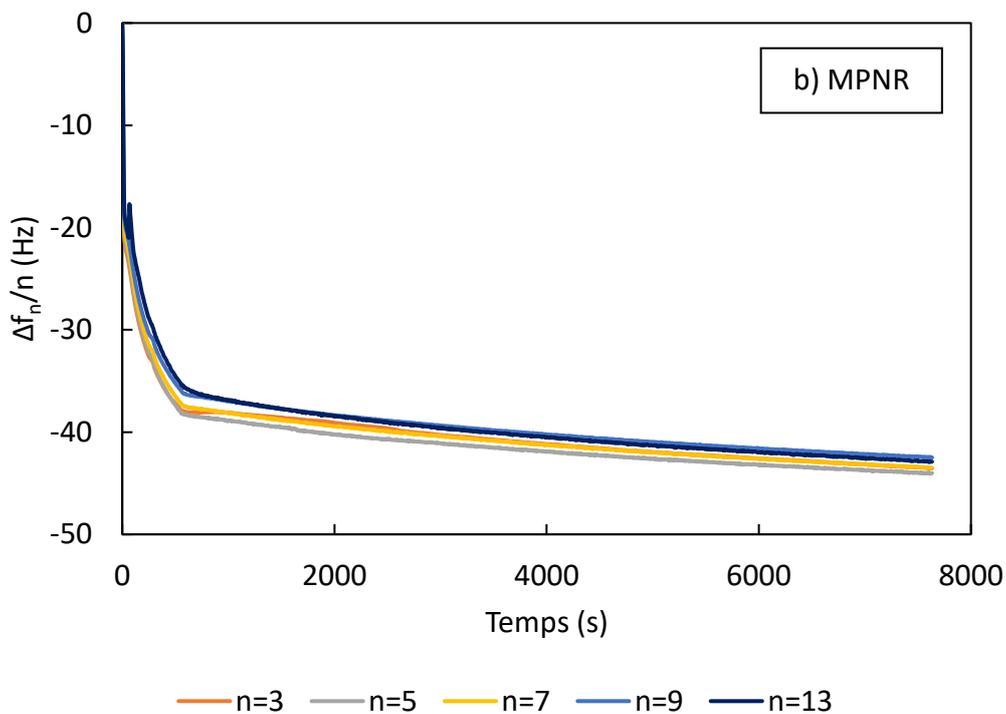


Figure III-43. Évolution de $\Delta f_n/n$ lors du dépôt de couches de MPNS (a) et MPNR (b) physisorbées à 45°C en fonction du temps.

Nous avons ensuite effectué les mesures en fonction de la température, de 45°C à 25°C avec un pas de 1°C, et en laissant le système s'équilibrer pendant 15 minutes à chaque température. Ensuite, la température est ramenée à 45°C une fois ces mesures terminées, puis une solution de TPB à 1 mM est injectée et le même protocole de mesure est appliqué. Il est alors possible de représenter la valeur de la variation d'amplitude normalisée par l'ordre de résonance, $\Delta f_n/n$, et la variation de dissipation, ΔD_n , en fonction de la température pour les MPNR (Figure III-44) et les MPNS (Figure III-45). Nous n'avons pas représenté sur ces graphes les résultats obtenus pour les couches chimisorbées en présence de TPB pour clarifier les figures, étant donné que la seule différence relevée entre les deux sels pour ce type de greffage est la valeur de la PTT.

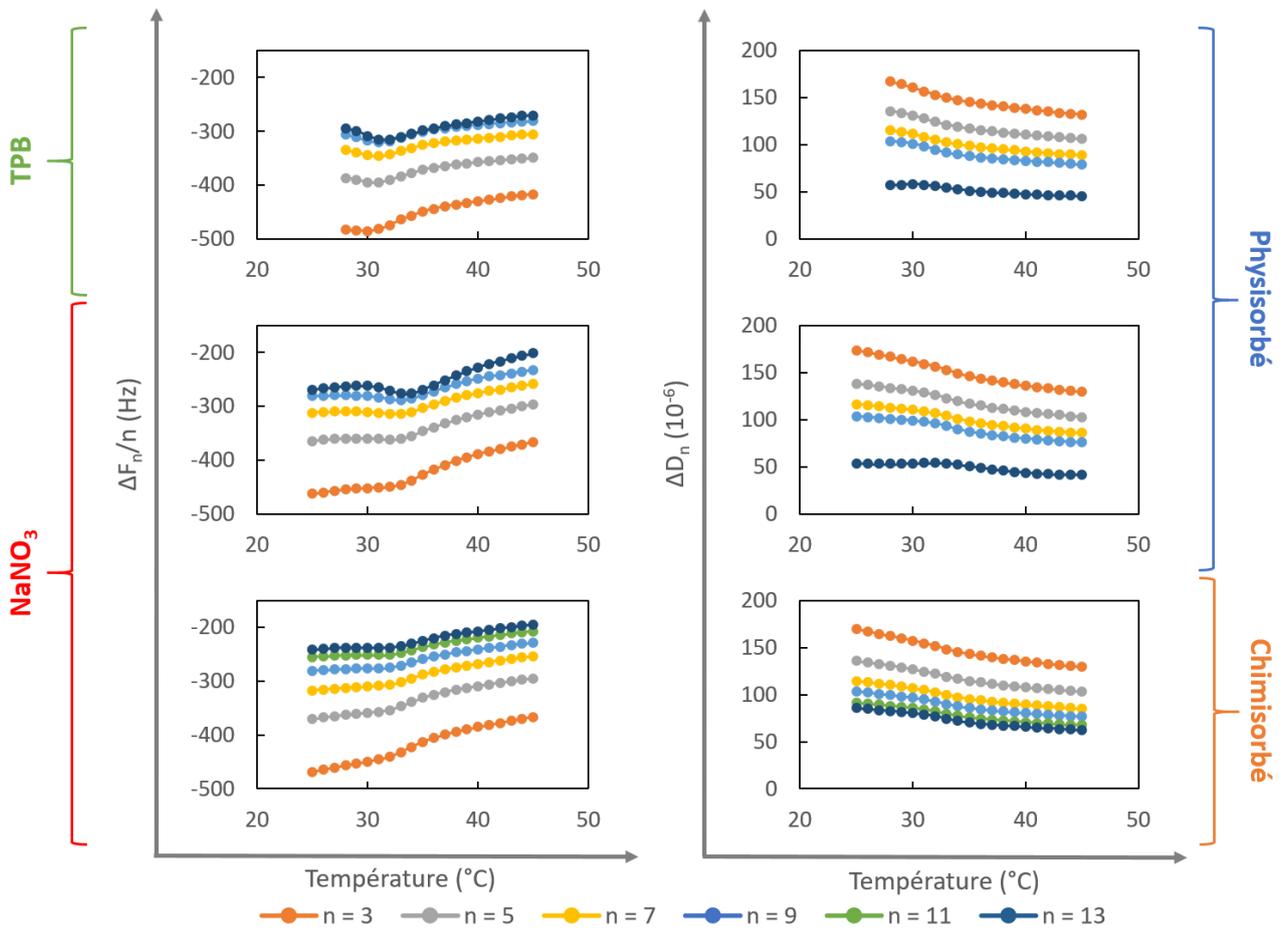


Figure III-44. Évolution de $\Delta f_n/n$ (colonne gauche) et ΔD_n (colonne droite) pour des couches de MPNR physisorbées (deux premières lignes) et chimisorbées (dernière ligne), en présence de TPB (première ligne) et de NaNO_3 (deux dernières lignes), en fonction de la température. Mesures effectuées pour les harmoniques impairs 3 à 13.

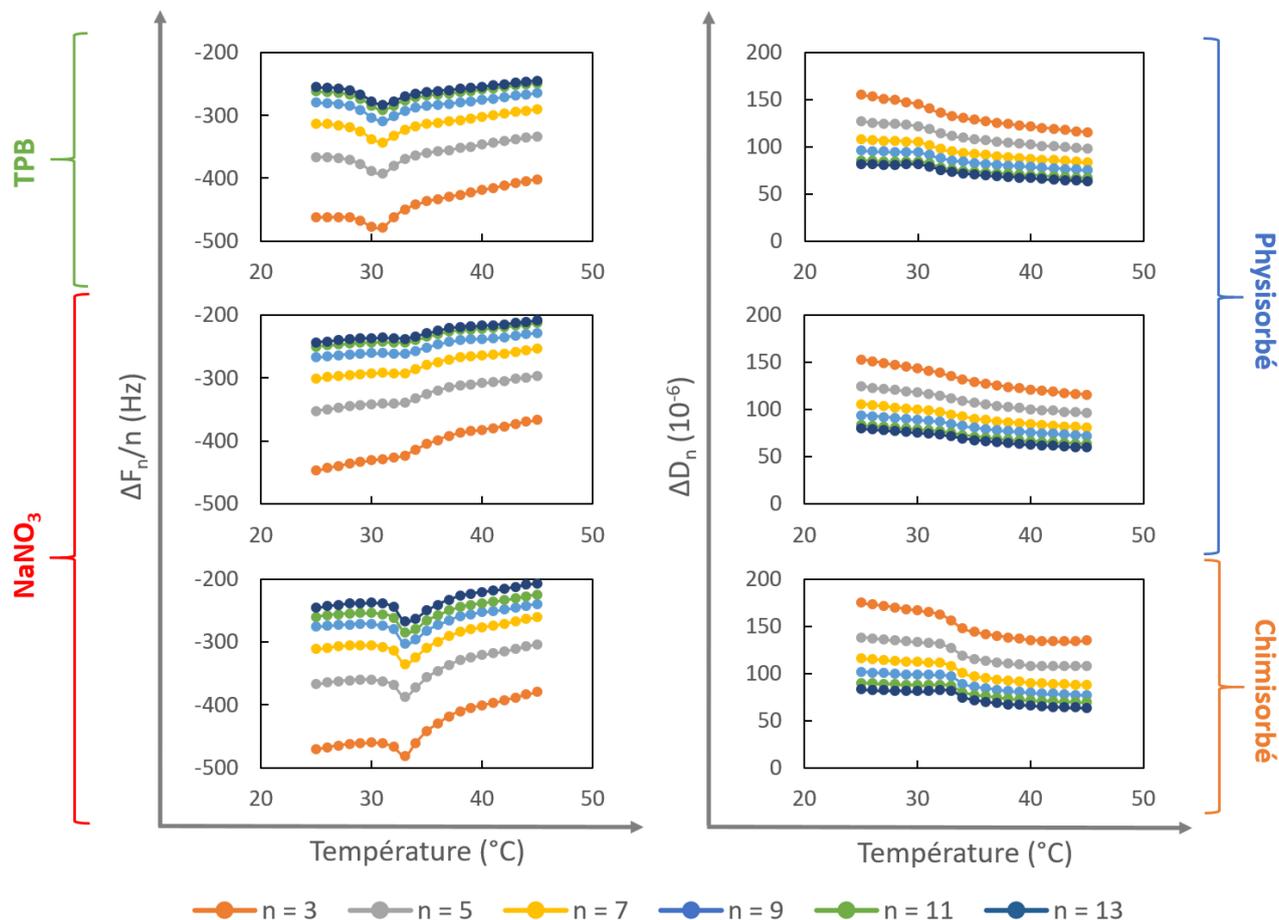


Figure III-45. Évolution de $\Delta f_n/n$ (colonne gauche) et ΔD_n (colonne droite) pour des couches de MPNS physisorbées (deux premières lignes) et chimisorbées (dernière ligne), en présence de TPB (première ligne) et de NaNO_3 (deux dernières lignes), en fonction de la température. Mesures effectuées avec une QCM-D, pour les harmoniques impairs 3 à 13.

Ainsi, avec les mesures rapportées dans les Figures III-44 et III-45, la première observation que nous pouvons effectuer est que l'augmentation de la température fait diminuer la dissipation et augmenter la fréquence pour les microgels chimisorbés et physisorbés en présence de 1 mM de NaNO_3 . Ce qui signifie donc que les couches de microgels se contractent et se rigidifient. En revanche, en présence de 1 mM de TPB, les valeurs de fréquence augmentent avec la diminution de la température sous 30°C. Ceci est un signe de désorption des couches, mais nous y reviendrons. Nous pouvons toutefois relever que la présence de TPB a un effet sur le comportement des couches, autre que cette désorption. En effet, la transition de la PTT est bien visible et il est qualitativement possible d'observer que la PTT est abaissée de quelques degrés en présence de TPB (autour de 30°C) par rapport au NaNO_3 (autour de 34-35°C), confirmant ainsi les résultats précédemment relevés en solution par DLS (Tableau III-5).

Il est également nécessaire de savoir si les couches déposées sont semblables selon la nature du greffage. Dans ce but, nous avons imagé par AFM les cristaux après les mesures de QCM et avons rapportés les résultats dans la Figure III-46.

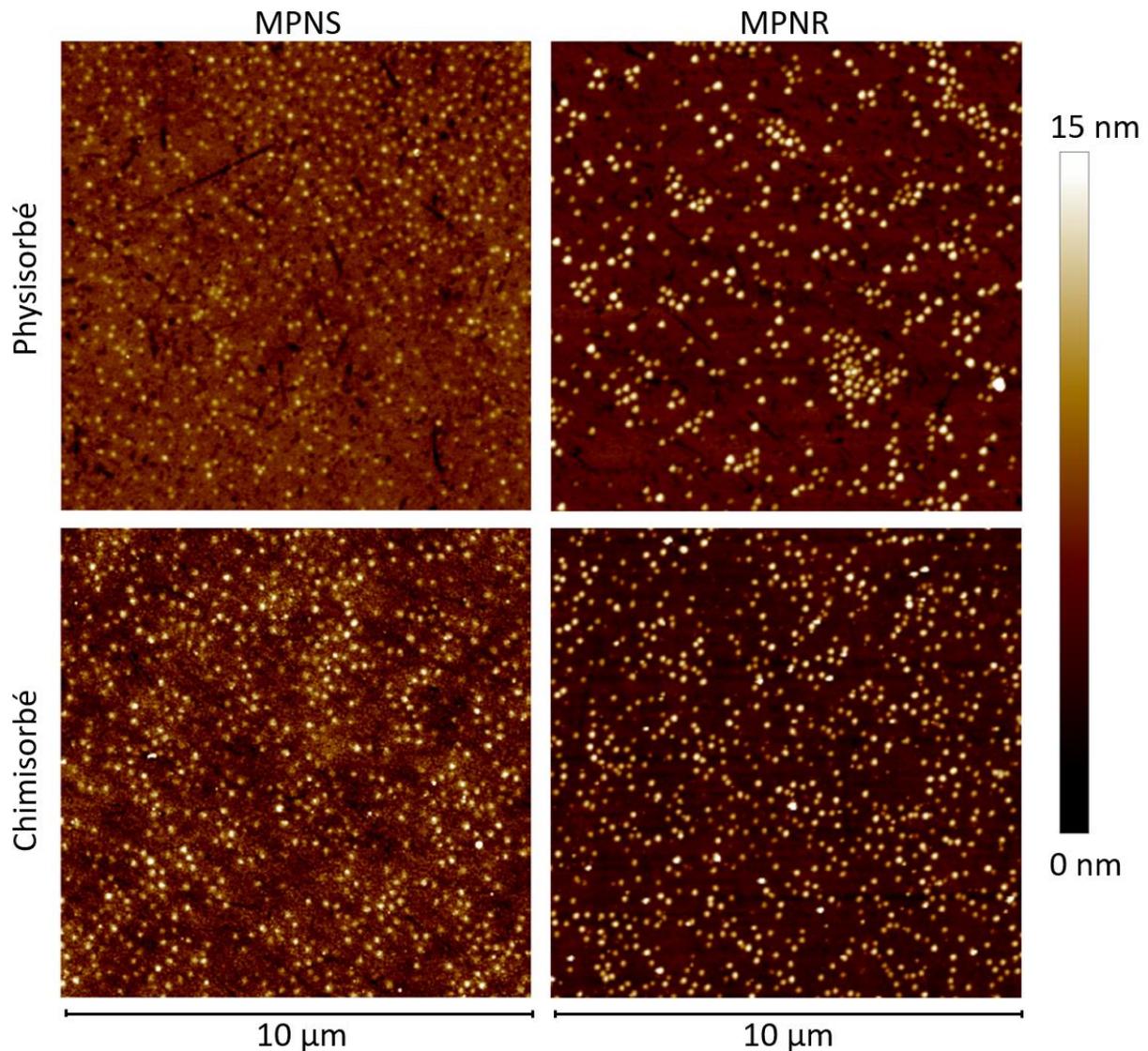
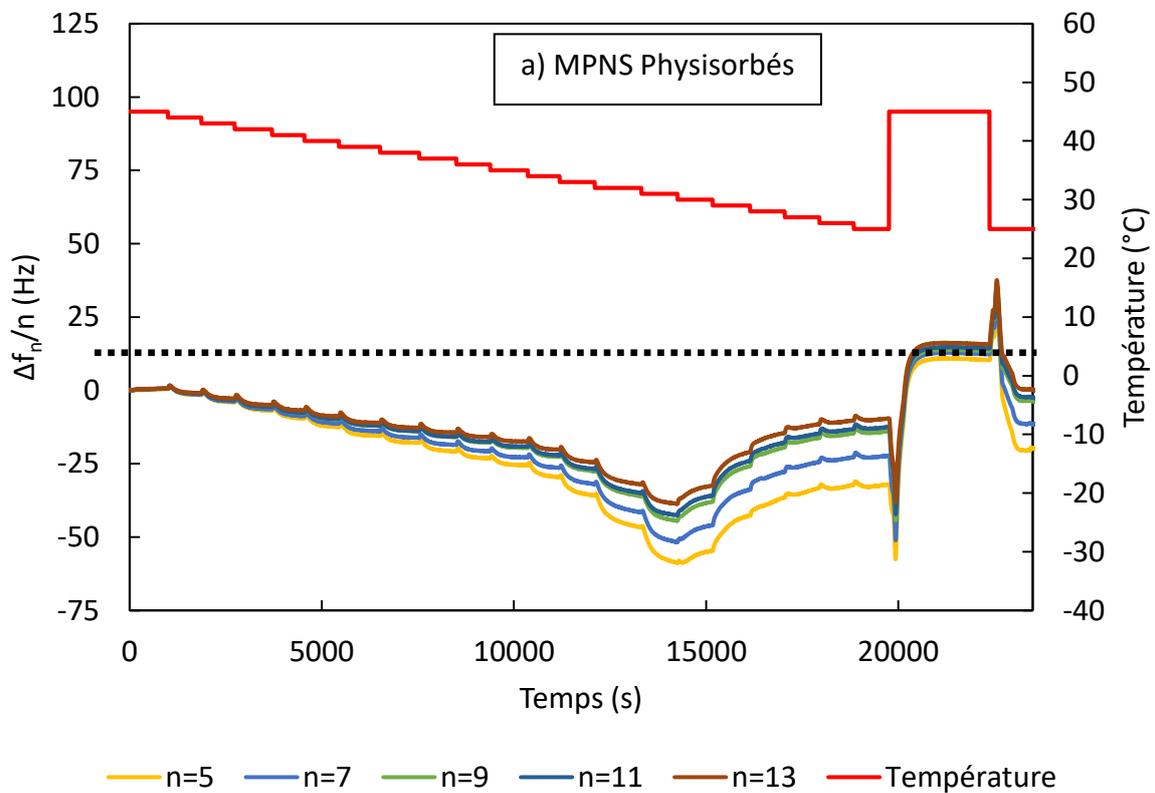


Figure III-46. Images AFM à sec des couches de MPNS (colonne gauche) et MPNR (colonne droite) physisorbées (première ligne) et chimisorbées (deuxième ligne) sur des cristaux de quartz après les mesures de QCM, obtenues en tapping mode dans l'air.

Sur ces images AFM, nous voyons bien que les microgels chimisorbés sont déposés en couches homogènes, avec une densité de $8,1 \pm 1,0$ particules/ μm^2 , aussi bien avec les MPNS qu'avec les MPNR. En revanche, avec les couches physisorbées, les densités sont plus faibles, d'environ $5,9 \pm 1,0$ particules/ μm^2 pour les MPNS et $5,2 \pm 1,0$ particules/ μm^2 pour les MPNR, et leurs distributions moins homogènes, avec plus d'agrégats. Deux éléments peuvent expliquer ces densités plus faibles dans le cas physisorbé. D'abord, le potentiel de surface de la silice dans l'eau qui, bien que négatif, est plus faible que celui du mica,¹²⁶ surface sur laquelle nous avons fait les dépôts jusqu'ici. Les interactions électrostatiques entre microgels et substrat sont donc

moins fortes, menant à une densité plus faible et à un greffage plus facilement réversible. Ensuite, les images AFM ont été effectuées après les mesures de QCM en présence de TPB, et il est possible que les microgels se soient désorbés de la surface à cause de leur inversion de charge en présence de ce sel, ce qui affaiblit les interactions entre particules et substrat.

De plus, certains résultats bruts de QCM tendent à confirmer qu'il y a un dégreffage de nos couches de microgels physisorbées au cours de la mesure en présence de TPB. En effet, nous devrions retrouver les mêmes valeurs de variation de fréquence après un cycle de changement de température, puisque les variations d'épaisseur des couches avec la température sont réversibles (propriété intrinsèque des microgels), ce qui n'est pas toujours le cas. Nous représentons à la Figure III-47 les mesures pour des couches de MPNR, soit physisorbée en présence de TPB avec dégreffage, ou soit chimisorbée en présence de NaNO_3 .



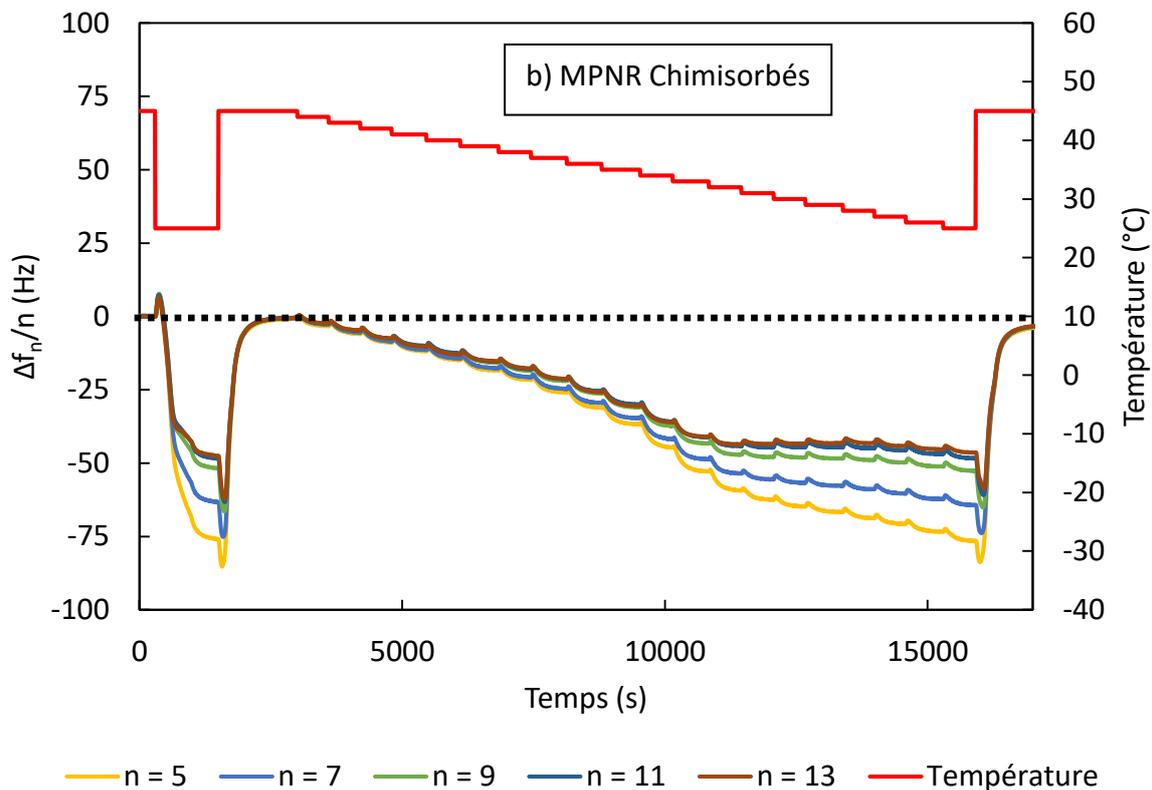


Figure III-47. Évolution de $\Delta f_n/n$ d'une couche de MPNS physisorbée (a) et d'une couche de MPNR chimisorbée (b) en présence de 1 mM de TPB à différentes températures en fonction du temps. La ligne pointillée noire sert de guide visuel pour repérer la valeur de $\Delta f_n/n$ correspondante à une absence de désorption à 45°C.

Dans l'expérience représentée à la Figure III-47.a, la température au début de la mesure (c'est-à-dire $t = 0$ s) est de 45°C, puis abaissée par palier de 1°C jusqu'à 25°C, et enfin remontée à 45°C ($t = 20\ 000$ s). Les changements de propriétés de la couche induits par la variation de température étant réversibles, la variation de fréquence devrait revenir à la même valeur, ici 0 Hz. Le fait qu'il y ait un écart d'environ 15 à 20 Hz est signe qu'une partie de la couche s'est dégreffée lors de l'expérience. Nous avons choisi de présenter le cas des MPNS en présence de TPB car il s'agit de l'exemple le plus explicite. Toutefois, nous avons observé ce phénomène, dans une moindre mesure, en présence de NaNO_3 avec les MPNS, et également avec les MPNR en présence des deux sels. L'adsorption physique des microgels sur les cristaux de quartz ne semble donc pas suffisamment robuste pour permettre le maintien de la couche à toute température. À titre de comparaison, le cas des MPNR chimisorbées en présence de TPB est représentée à la Figure III-47.b. Dans ce cas, la variation de fréquence revient systématiquement à la même valeur à 45°C, prouvant la réversibilité du comportement de la couche suite à une variation de température, et par extension nous donne un indice quant à la robustesse accrue des couches chimisorbées par rapport aux couches physisorbées.

L'analyse des données brutes de QCM montre donc que l'augmentation de la température mène bien à une diminution de l'épaisseur des couches, ainsi qu'à une rigidification. En outre, nous avons pu confirmer que la présence de TPB diminuait la PTT et que la nature du greffage ne semble pas avoir d'effet sur cette dernière. Les propriétés observées en solution semblent donc être conservées en surface. En revanche, un dégreffage partiel peut être observé au cours des mesures, ce qui pourrait également expliquer les densités de greffage assez faibles des couches physisorbées, observées en AFM après la mesure de QCM.

III-C.1.2. Approche quantitative

Nous avons néanmoins décidé de mener une analyse quantitative de ces résultats. Comme cela a été décrit dans le chapitre de méthodologie, il existe quatre types de couches qui se distinguent lors des mesures de QCM-D, comme nous l'avons vu dans le chapitre II-B.3 : couches continues rigides ou molles, et couches discontinues rigides ou molles.¹⁷⁴

Dans notre cas, il est évident que les méthodes pour le traitement des résultats de couches rigides, continues ou non, ne peuvent s'appliquer puisque les microgels de pNIPAM sont des particules molles. Cependant, il est difficile de trancher sur le fait qu'il s'agit d'une couche continue ou d'un ensemble de particules discrètes. La question se pose car les résultats obtenus avec la QCM pour des couches de particules discrètes se rapprochent de ceux obtenus pour une couche continue à mesure que la densité augmente.¹⁷⁴ Or, lorsqu'on considère la couche comme continue, il est relativement aisé d'extraire les modules élastiques et de perte, ce qui n'est pas le cas avec les particules discrètes, dont toute interprétation des mesures est complexe, et nécessite presque systématiquement de coupler les mesures QCM avec celles d'une autre technique telle que l'AFM, ou toute autre technique permettant de mesurer le pourcentage de surface recouvert par les particules.¹⁷⁴

Afin de savoir s'il est raisonnable d'appliquer le modèle de couches molles continues pour traiter nos résultats, nous avons donc estimé le taux de surface recouvert par les microgels sur les cristaux de quartz, d'après les images AFM présentées précédemment (Figure III-46). D'après les mesures DLS du chapitre précédent (Figure III-23), nous connaissons le diamètre moyen des particules selon les conditions choisies (sel et température), ce qui permet de calculer la fraction de surface couverte par la couche (en assimilant les microgels à des sphères). Les valeurs ainsi obtenues sont faibles : 15 à 25% de la surface serait couverte à 25°C, et moins de 10% à 45°C, et ce quel que soit le microgel considéré. Nous avons néanmoins procédé à

l'analyse en considérant les couches comme continues, car ces faibles valeurs de recouvrement peuvent être sous-estimées à cause de la désorption rapportée précédemment (Figures III-44, III-45 et III-47). En effet, nous avons basé ces calculs sur des images AFM effectuées après les expériences de QCM, donc après immersion dans le TPB. Nous espérons donc que la densité réelle des microgels au cours de la mesure est supérieure à ce que nous avons pu calculer, suffisamment pour pouvoir extraire des valeurs quantitatives de nos résultats, ou au moins des ordres de grandeurs d'épaisseur et de modules mécaniques.

Nous avons ainsi obtenu des résultats d'épaisseur pour des couches MPNR physisorbés et MPNS chimisorbés, en présence de NaNO_3 et TPB (Figure III-48). La Figure III-48.a rapporte des épaisseurs des couches cohérentes – du moins leur ordre de grandeur – puisqu'elles sont supérieures à celles observées à l'air ambiant avec les images AFM présentées précédemment (Figure III-46), et sont également en accord avec les distances de répulsion observées avec le SFA – résultats qui sont rapportés par la suite. Nous ne considérons toutefois pas que ces valeurs soient assez précises pour discuter de la différence observée entre NaNO_3 et TPB. En revanche, avec l'ajout de TPB, nous observons une diminution de la PTT, puisqu'elle est de $33,1 \pm 0,5^\circ\text{C}$ en présence de NaNO_3 , et de $31,3 \pm 0,5^\circ\text{C}$ en présence de TPB. La Figure III-48.b rapporte quant à elle les épaisseurs calculées pour des couches de MPNS chimisorbées. Les valeurs d'épaisseur obtenues avec les MPNS physisorbées, tout comme les valeurs calculées pour les températures inférieures à 33°C dans le cas de la couche chimisorbée en présence de NaNO_3 ne sont pas valables, car les calculs effectués dans ces conditions donnent également des valeurs de module négatives. Il semble que la raison pour laquelle nous n'avons pas réussi à obtenir de résultats dans la majorité des conditions testées avec les MPNS est sans doute liée au faible caractère élastique des microgels.

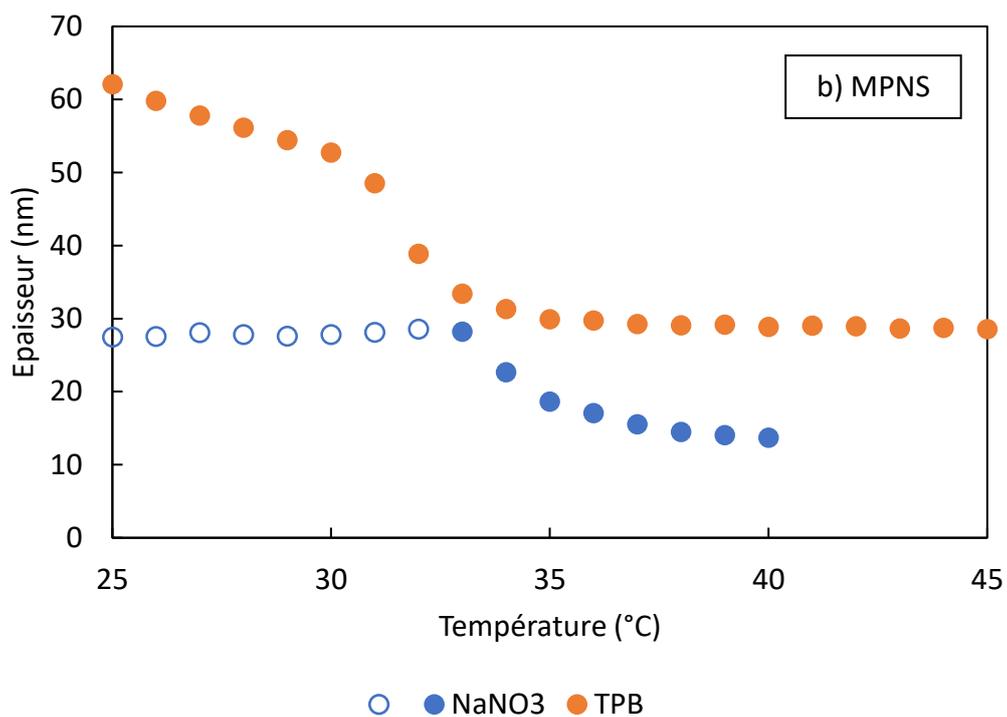
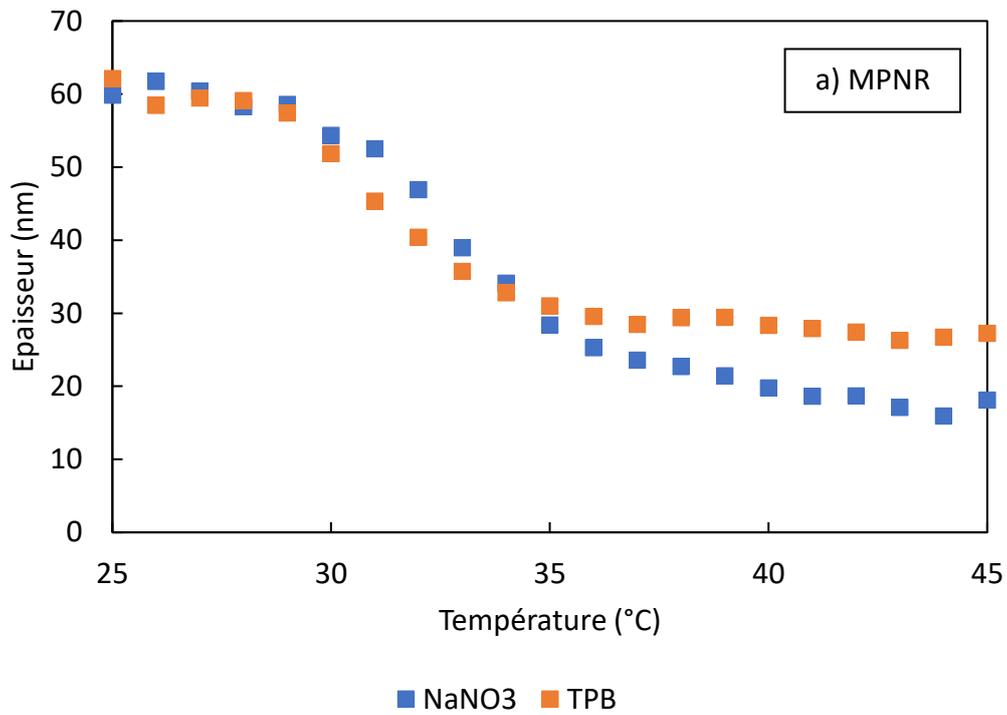


Figure III-48. Évolution de l'épaisseur des couches de MPNR physisorbées (a) et MPNS chimisorbées (b) calculées à partir des mesures de QCM, en présence de NaNO₃ (bleu) et TPB (orange) en fonction de la température. Les symboles creux représentent des valeurs pour lesquelles les calculs donnent des valeurs de modules négatives, donc dénuées de sens physique.

Pour les couches de MPNS physisorbées comme chimisorbées, nous n'avons pas obtenu de valeurs de module élastique et de perte qui soient pertinentes, c'est pourquoi nous ne les avons pas rapportées. En revanche, ce n'est pas le cas pour les MPNR chimisorbés, dont les résultats sont rapportés à la Figure III-49.

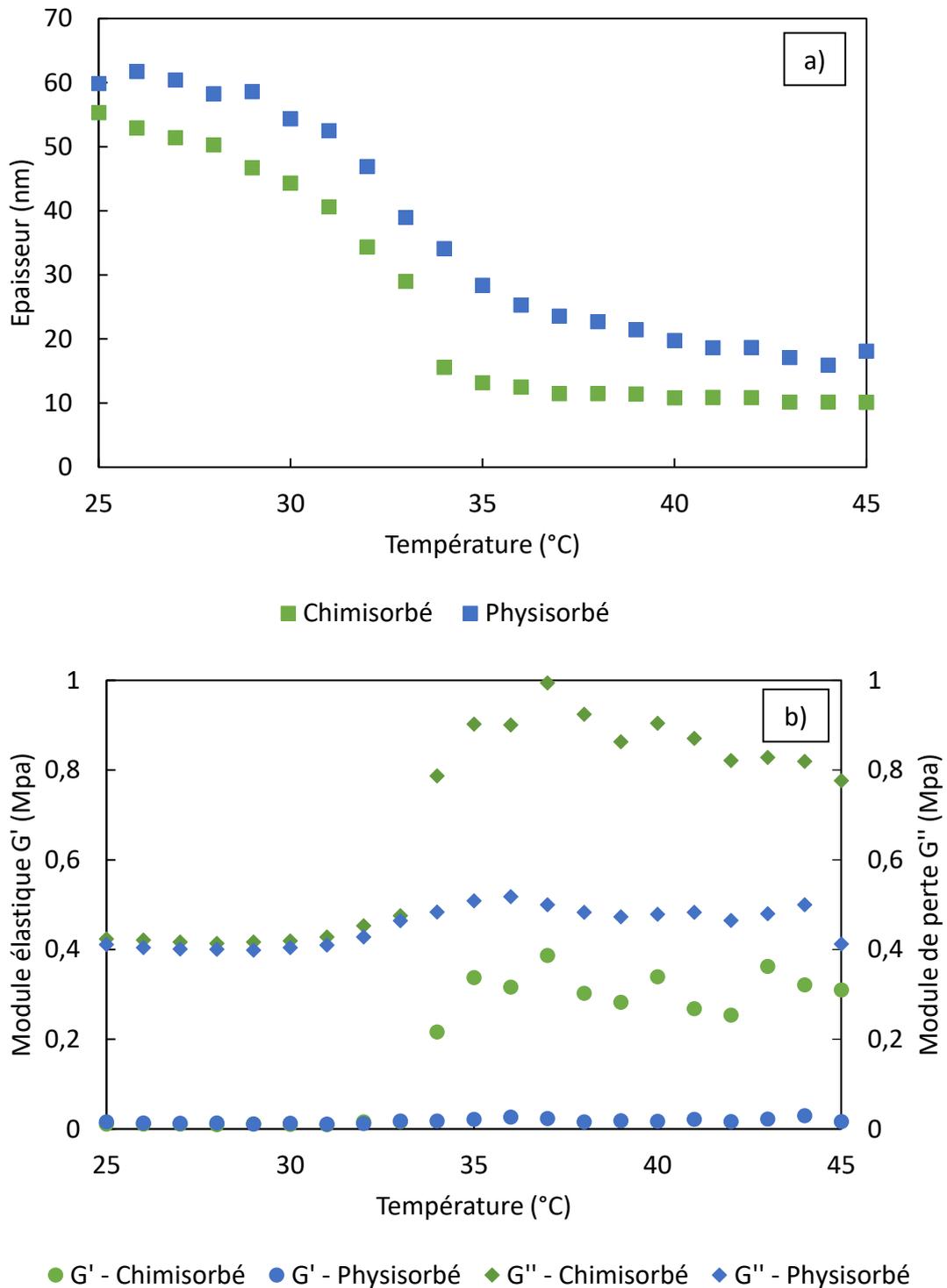


Figure III-49. Évolution (a) de l'épaisseur (carrés) et (b) des modules élastiques (cercles) et de perte (losanges) calculés à partir des mesures de QCM pour des couches de MPNR physisorbées (bleu) et chimisorbées (vert) en fonction de la température, en présence de NaNO_3 .

La Figure III-49.a montre que les valeurs d'épaisseurs obtenues avec les couches de MPNR chimisorbées sont également d'un ordre de grandeur cohérent avec les résultats de QCM et d'AFM, et comparables à ceux obtenus avec les couches physisorbées. En outre, nous n'observons qu'une très faible variation de la PTT, qui est de $33,1 \pm 0,5^\circ\text{C}$ lorsque la couche est physisorbée, et de $32,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ lorsqu'elle est chimisorbée, ce qui constitue une preuve supplémentaire que le greffage chimique n'influence pas les caractéristiques intrinsèques des microgels.

Concernant les modules, il est important de noter que nous avons fixé les valeurs des exposants α' et α'' à 0 et 1 respectivement. Ainsi, d'après l'Équation XIII, le module élastique ne dépend plus de la fréquence, $G'(\omega) = G'_0$, et le module de perte varie linéairement avec celle-ci, $G''(\omega) = G''_0(\omega/\omega_0)$, ce qui correspond à une viscosité indépendante de la fréquence. Cela réduit le nombre d'inconnues à élucider à trois : l'épaisseur de la couche, et les modules élastique et de perte.

En ce qui concerne les modules, nous observons que le module de perte est prédominant, avec un facteur d'au moins 10 pour les températures inférieures à la PTT. En outre, nous observons que les valeurs obtenues dans ce premier domaine de température sont virtuellement identiques entre le cas physi- et chimisorbé, ce qui appuie d'une part la validité de l'utilisation de ce modèle, et d'autre part que les propriétés des couches ne sont que peu modifiées par la nature du greffage. En revanche, lorsque la température dépasse la PTT, et que les couches se contractent, nous observons un changement important, avec un doublement du module de perte, et une augmentation d'un ordre de grandeur du module élastique, réduisant ainsi grandement l'écart entre G' et G'' . Ce résultat paraît tout à fait cohérent avec le fait que les microgels sont greffés chimiquement sur le substrat : les liens covalents forts limitent la mobilité des microgels à l'interface, les rendant plus solidaires avec le cristal. Ce résultat constitue donc un premier indice indiquant que le greffage chimique mène à des couches plus robustes.

III-C.1.3. Récapitulatif

Nous avons obtenu plusieurs résultats importants avec les mesures et analyses de QCM, auxquels nous nous référerons par la suite :

- La transition de phase des microgels avec le passage de la PTT est conservée une fois la couche adsorbée en surface, par voie physique et chimique.
- La présence de TPB abaisse la valeur de la PTT, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DLS (Tableau III-5).
- Une légère désorption peut être observée à basse température dans le cas de couches physisorbées en présence de TPB.
- Le greffage chimique semble mener à des couches plus robustes, et la désorption est clairement minimisée avec les couches chimisorbées par rapport aux physisorbées
- Nous observons une augmentation des modules élastique et de perte lorsque la température est élevée au-dessus de la PTT, et une diminution de l'écart entre les deux, ce qui est significatif d'une évolution des propriétés viscoélastiques.

III-C.2. Mesure des forces de surface statiques

Maintenant que nous avons rapporté les méthodes d'élaboration des systèmes, et caractérisé les propriétés mécaniques et physiques des couches, nous pouvons aborder la partie principale de ce projet : l'étude des forces de surface et des propriétés nanotribologiques des monocouches de microgels. Nous débuterons avec les forces de surface statiques, qui correspondent aux analyses effectuées en n'imposant que des déplacements normaux à nos surfaces – ce qui mène donc simplement à la compression de celles-ci. Par la suite, nous détaillerons les forces de surface dynamiques que nous avons mesurées en appliquant un cisaillement parallèlement au plan de contact des couches dans la partie III-C.3 suivante.

Commençons par décrire brièvement les caractéristiques des surfaces utilisées pour ces mesures, ainsi que leur préparation. L'appareil de forces de surface, ou « Surface Forces Apparatus » (SFA), nécessite l'utilisation de substrats de mica de quelques micromètres d'épaisseur afin de pouvoir utiliser la géométrie de cylindres croisés décrite dans le chapitre II. Sur ces surfaces sont déposées des couches d'argent d'environ 50 nm par évaporation, puis elles sont collées avec une résine époxy sur nos cylindres, exposant la face de mica nue. Ensuite, ces surfaces sont soumises aux protocoles de fonctionnalisation décrits dans le chapitre III-B. Dans le cas physisorbé, les surfaces sont montées dans le SFA, puis immergées dans la solution de microgels à 35°C pendant au moins une heure pour ensuite être rincées à l'eau Milli-Q à plusieurs reprises et immergées dans une solution de nitrate de sodium NaNO_3 à 1 mM. Dans le cas chimisorbé, les surfaces sont activées par le plasma $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, fonctionnalisées avec l'ECHETES, puis les microgels sont greffés à 50°C, pour être montées dans le SFA et immergées dans une solution de NaNO_3 à 1 mM. Le nitrate de sodium permet de mesurer les forces de surface avec une force ionique bien définie et une longueur de Debye connue, de 9,6 nm. Rappelons également que toute manipulation doit se faire avec précaution et sous hotte à flux laminaire dans la mesure du possible pour éviter la contamination des surfaces (le protocole exhaustif est décrit en annexe 2).

Une fois les surfaces préparées et installées dans la chambre du SFA, nous pouvons procéder aux mesures à proprement parler. Pour cela, nous séparons les surfaces à une distance à laquelle nous sommes sûrs qu'aucune interaction ne peut avoir lieu – généralement autour de 800 nm à 1 μm – puis nous imposons un certain déplacement (environ 1500 nm) avec un pas de 5 nm dans ce régime de force nulle afin de calibrer l'appareil (distance imposée versus distance mesurée). La surface inférieure étant montée sur un ressort de raideur k connue, lorsque d'une force s'exerce sur ladite surface, le ressort se déforme et la distance parcourue

par la surface devient inférieure à celle imposée au ressort dans le cas de forces répulsives, ou supérieure sinon (Figure III-50).

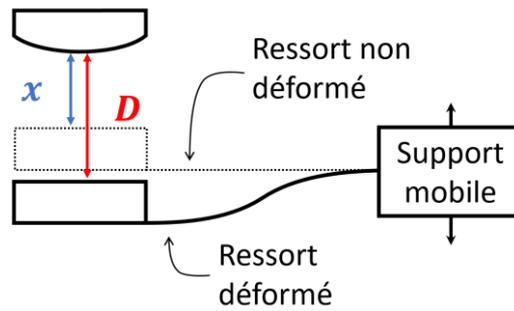


Figure III-50. Schéma de fonctionnement des analyses SFA statiques, dans le cas d'une interaction répulsive.

Ainsi, nous connaissons le déplacement imposé x et la variation de la distance réelle entre les surfaces D , et nous définissons Δx comme la différence entre les deux, c'est-à-dire la déflexion du ressort. Ainsi, en multipliant cette différence Δx par la raideur du ressort k sur lequel est montée la surface inférieure, nous pouvons calculer la force normale de surface $F_{surface}$ entre les deux surfaces à partir de la loi de Hooke précédemment rapportée à l'Équation XXVI :

$$F_{surface} = F_{ressort} = k(x - \Delta D) = k \cdot \Delta x \quad (\text{XXVII})$$

Selon ce calcul, si la valeur de la force est négative, alors il y a attraction entre les surfaces. À l'inverse, une valeur positive est due à une répulsion entre les surfaces. Grâce à ces données, il est possible de construire un profil de force, représentation de la force normale de surface $F_{surface}$ normalisée par le rayon de courbure R de la zone de contact – de 2 cm environ, mais dont la valeur exacte est extraite des mesures expérimentales – en fonction de la distance D . Pour mesurer les rayons de courbure, nous analysons les franges d'ordre chromatique égale (FECO) que nous enregistrons au cours de la mesure, comme décrit dans le chapitre II-B.5. En effet, ces franges contiennent de l'information sur les surfaces, notamment sur leur topographie (par exemple l'endommagement, ou la fusion de bicouches), leur géométrie et la superficie du contact.^{207,208} Ainsi, en calibrant l'image enregistrée par la caméra avec une grille de dimensions connues, il est possible de convertir les pixels de l'image en μm , et donc d'extraire ces informations de façon quantitative à partir des images de FECO enregistrées au cours des expériences.

III-C.2.1. Effet de la température

Le premier paramètre que nous avons souhaité faire varier est la température, afin de vérifier que nous conservions bien la thermosensibilité après le greffage, en particulier dans le cas du greffage chimique. Pour cela, nous avons effectué des mesures statiques à 25, 30 et 35°C pour les quatre systèmes que nous souhaitons étudier : MPNS physisorbés et chimisorbés, MPNR physisorbés et chimisorbés. Ces mesures doivent répondre à deux questions :

- Quelle est la variation de l'épaisseur de la couche de microgels avec la température ?
- Y a-t-il apparition (ou renforcement le cas échéant) d'adhésion entre les deux monocouches de microgels lorsque la température est supérieure à la PTT ?

Ces deux évolutions reflètent le changement de conformation et d'hydrophobicité des microgels au passage de la PTT : il est attendu que l'épaisseur diminue avec l'augmentation de la température et que les surfaces adhèrent l'une à l'autre au-dessus de la PTT étant donné que l'eau se comporte alors comme un mauvais solvant pour le pNIPAM. Pour répondre à la première question, nous avons construit les profils de force des différents systèmes à 25°C, 30°C et 35°C, par exemple avec les MPNS physisorbées en présence de NaNO₃ (Figure III-51).

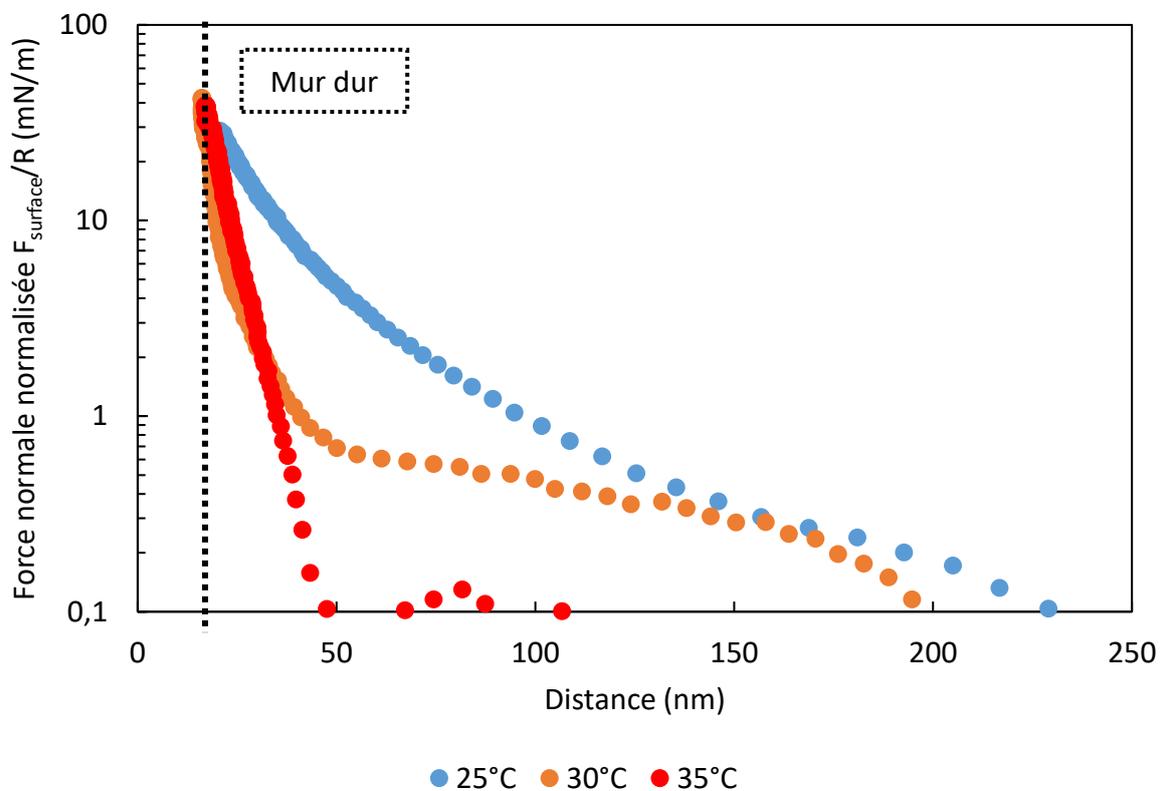
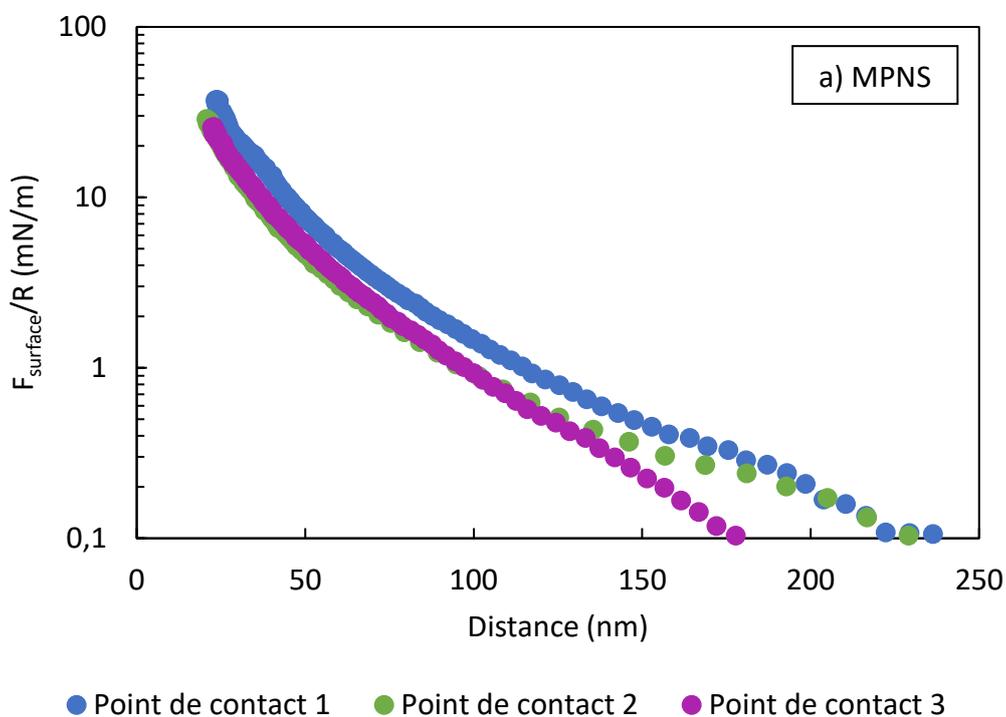


Figure III-51. Profils de force en approche de couches de MPNS physisorbées en présence de 1 mM de NaNO₃ à 25°C (bleu), 30°C (orange) et 35°C (rouge).

Nous observons sur ce graphe qu'il n'y a pas de variation de la valeur du mur dur avec la température. Le mur dur est la zone de compression très élevée ($F_{\text{surface}}/R > 10$ mN/m) pour laquelle l'épaisseur ne varie que très peu pour une augmentation significative de la force. L'effet de la température ne s'observe donc pas pour des couches fortement compressées. En revanche, la portée des forces diminue à mesure que la température augmente : cela signifie bien que les microgels se contractent une fois adsorbés, diminuant l'épaisseur effective, ce que nous avons également observé avec les analyses en QCM et de DLS (Figures III-23 et III-49). Ces résultats confirment que les microgels conservent leur sensibilité à la température une fois immobilisés en surface, à l'instar de ce que nous avons observé avec la QCM.

Concernant les erreurs expérimentales, nous avons pris la décision de ne pas représenter de barres d'erreur ou de zones de confiance sur les figures afin d'en alléger la lecture ; à la place, nous avons présenté des courbes représentatives des différentes mesures que nous avons effectuées. La variabilité de nos systèmes est faible (à l'exception des systèmes chimisorbés dans une certaine mesure, mais nous y reviendrons), comme le prouve la Figure III-52, qui montre les profils de force à différents points de contact dans le cas où nous avons eu le maximum de variabilité, à 25°C en présence de NaNO_3 .



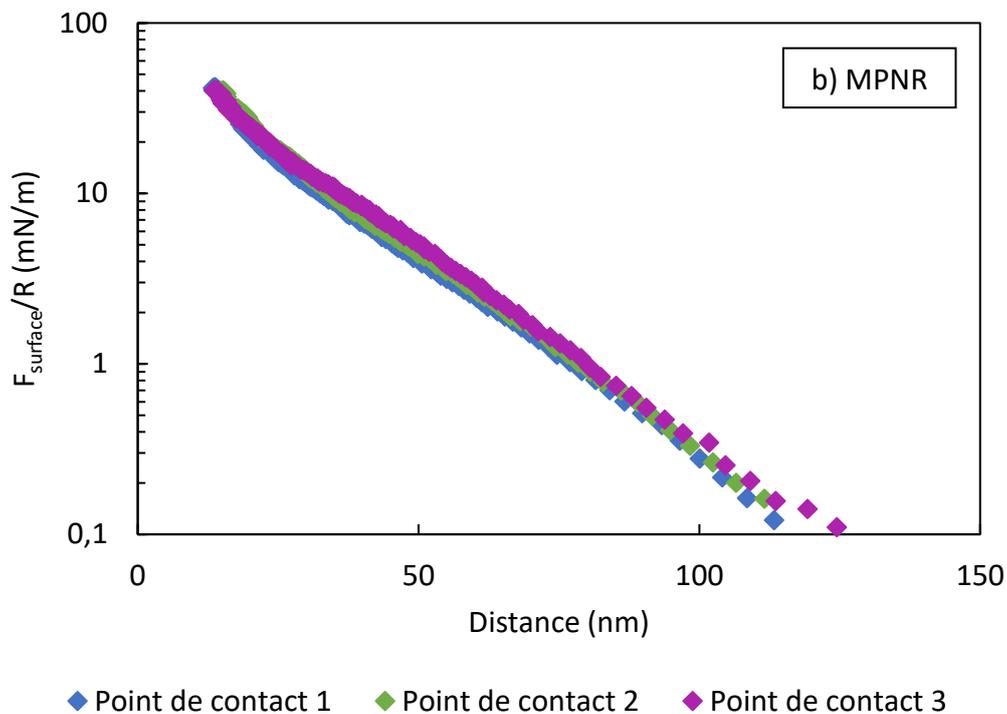


Figure III-52. Profils de force en approche de couches de MPNS (a) et MPNR (b) physisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C, sur plusieurs points de contacts distincts appartenant au même couple de surfaces.

L'épaisseur des couches pour les systèmes physisorbés en présence de NaNO_3 et TPB et chimisorbés avec NaNO_3 pour chaque type de microgels est rapportée à la Figure III-53. Pour évaluer l'épaisseur de la couche de microgels, la valeur de la distance à laquelle la force d'interaction devient non négligeable à l'approche, soit F_{surface}/R environ égal à 0,1 mN/m, est divisée par deux. Ceci est considéré comme correspondant au contact physique entre les deux couches. Il est possible que la force « oscille » autour de cette valeur comme c'est le cas avec les MPNS physisorbés en présence de NaNO_3 à 35° (Figure III-51). Cela est dû à la présence de forces attractives (sur lesquelles nous reviendrons par la suite), et nous considérons alors la valeur de distance de séparation la plus grande, celle à laquelle nous observons une force pour déterminer l'épaisseur de la couche. Notons que le choix cette valeur de force est arbitraire – il est basé sur le fait qu'il s'agit de la force minimale à laquelle les valeurs obtenues se distinguent du bruit.

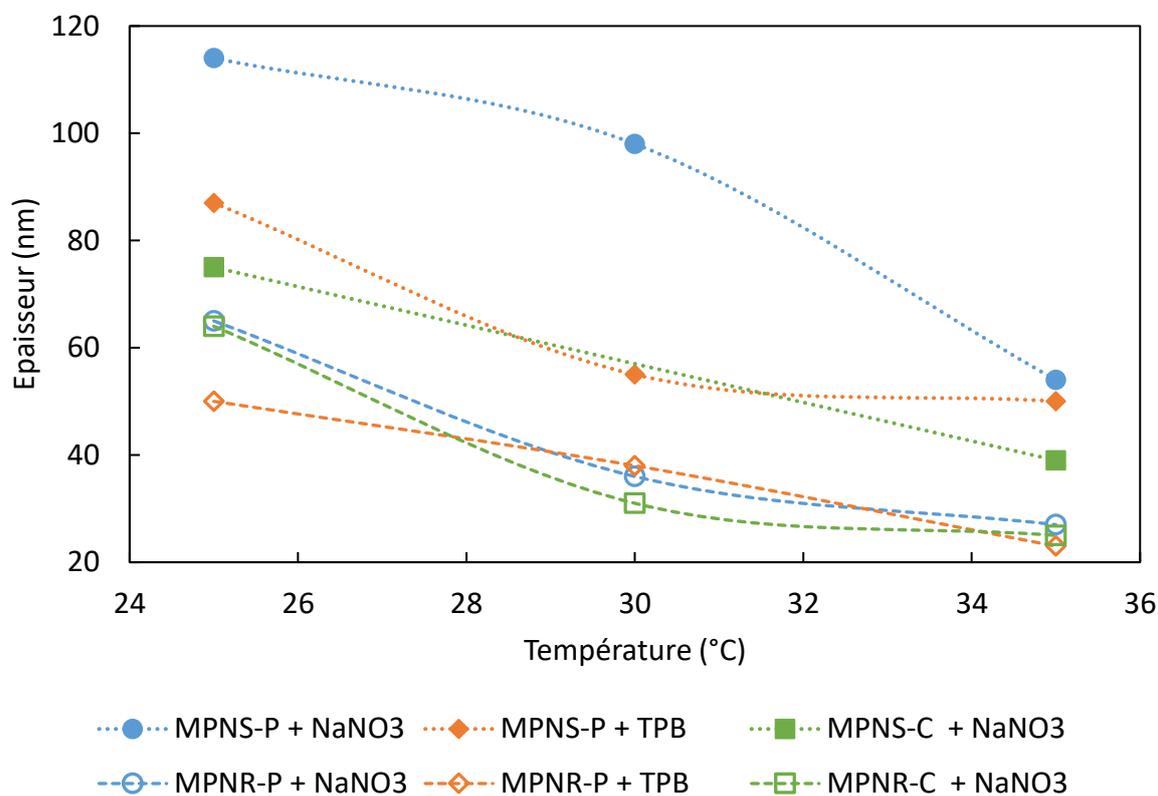


Figure III-53. Évolution de l'épaisseur des couches de MPNS (symboles pleins) et MPNR (symboles creux) en fonction de la température, greffés physiquement (bleu et orange) et chimiquement (vert), en présence de NaNO_3 (bleu et vert) et de TPB (orange). Les lignes pointillées pour les MPNS et en tirets pour les MPNR servent de guide visuel.

Dans tous les cas, la thermosensibilité des microgels, soit leur transition de phase causant entre autres une variation de taille, est conservée, quels que soient la nature du microgel, le type de greffage, ou le sel en présence. En revanche, l'épaisseur des couches observées varie en fonction du point de contact, de l'historique et même de la vitesse d'approche des surfaces, offrant une précision de l'ordre de 10 nm. En conséquence, les seules conclusions fiables que nous pouvons tirer de ces résultats sont les suivantes : l'élévation de température mène à une diminution de l'épaisseur des couches, le greffage chimique et la présence de TPB semblent réduire l'épaisseur de la couche de MPNS (en accord avec les résultats de DLS rapportés à la Figure III-23), et enfin les couches de MPNR sont moins épaisses que les couches de MPNS.

Ce dernier résultat semble contredire les résultats de DLS précédemment rapportés (Figure III-14 et III-23). L'explication la plus vraisemblable de la différence d'épaisseur observée entre les MPNS et les MPNR repose sur la densité de greffage des microgels. En effet, en imageant par AFM les surfaces après les expériences SFA, nous observons une différence de densité non négligeable selon la nature du microgel (Figure III-54).

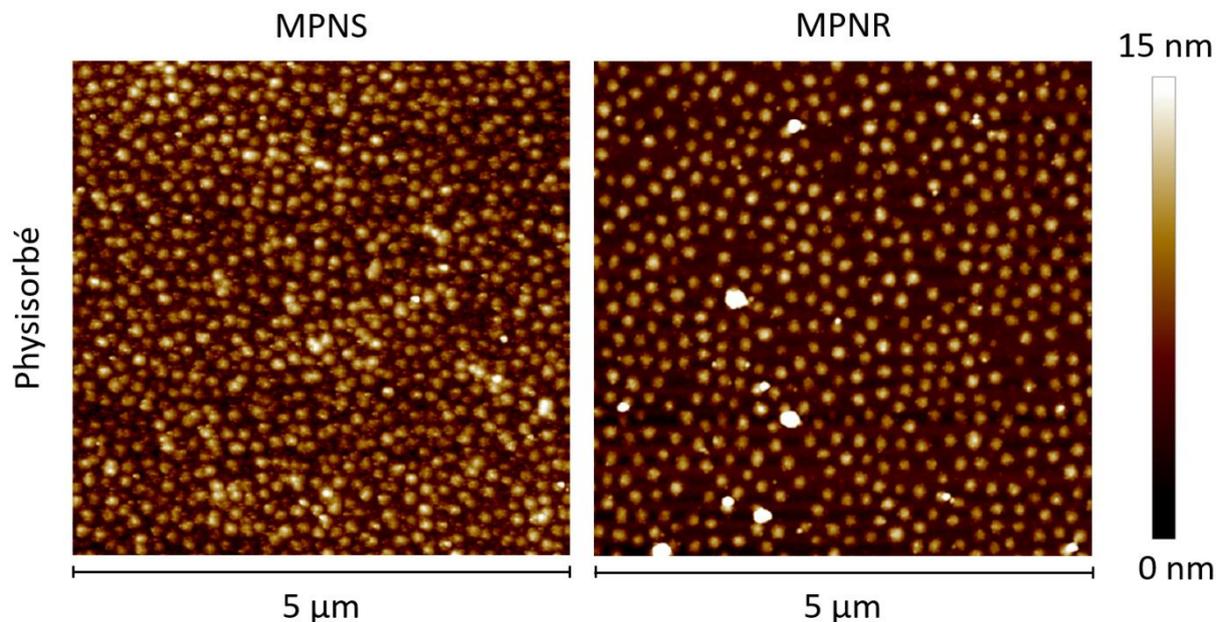
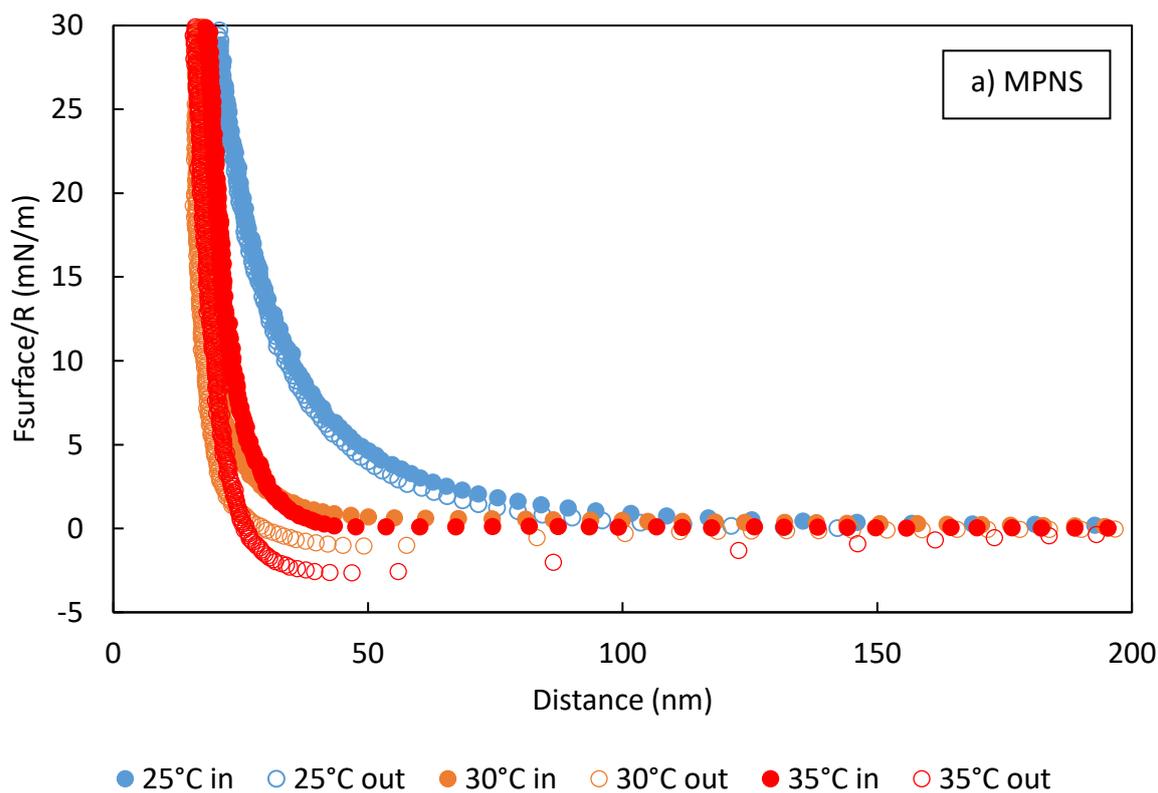


Figure III-54. Images AFM de surfaces de SFA décorées de couches de MPNS (gauche) et MPNR (droite) physisorbées, obtenues en tapping mode dans l'air.

D'après ces images AFM, nous pouvons calculer une densité approximative de 25 ± 1 particules/ μm^2 pour les MPNS contre 20 ± 1 particules/ μm^2 pour les MPNR. Or, une plus grande densité limite l'expansion des microgels dans le plan de la surface, ce qui les pousse à s'expanser perpendiculairement à ce plan, faisant ainsi augmenter l'épaisseur effective de la couche. Nous expliquons cette différence de densité par le fait que nous effectuons l'adsorption à 35°C , et d'après les résultats de DLS présentés à la Figure III-23, les MPNS possèdent un rayon de 64 nm à cette température, contre 82 nm pour les MPNR. De plus, le gonflement des MPNS est bien plus important que celui des MPNR : en effectuant le rapport des rayons au cube entre 25 et 35°C , nous obtenons un facteur de gonflement de 3,8 pour les MPNS et de 1,7 pour les MPNR. Cela signifie que le volume d'une particule est multiplié par 3,8 (respectivement 1,7) lors du refroidissement de 35 à 25°C . Les MPNS sont donc plus petits, ce qui cause certainement une augmentation de densité, et gonflent beaucoup plus, ce qui explique les épaisseurs supérieures des couches de MPNS observées. Notons par ailleurs que ces résultats de densité de greffage sont en accord avec les observations de l'effet de la température sur la densité rapportés à la Figure III-39, sachant que la concentration en microgel est de 0,1%w. Enfin, les images AFM confirment également l'obtention de couches denses, homogènes et continues lors des expériences de SFA.

Pour en revenir aux profils de force, ceux à l'approche des deux surfaces ne permettent pas d'observer la présence d'adhésion entre les surfaces. Cependant, lors de la séparation, c'est-à-dire lorsque l'analyse commence avec les surfaces en contact, et que le déplacement imposé

à la surface inférieure vise à augmenter la distance entre les deux surfaces, une adhésion a pu être mesurée. En comparant la différence entre l'approche et la séparation, une hystérèse est observée dans les cas où la température est supérieure à (ou proche de) la PTT, comme nous pouvons le voir dans le cas des MPNS et MPNR physisorbées en présence de NaNO_3 (Figure III-55). Cette hystérèse est causée par la transition des microgels en température, qui fait de l'eau un mauvais solvant pour le pNIPAM, favorisant ainsi les interactions polymère-polymère plutôt que les interactions polymère-eau, et rendant le contact adhésif .



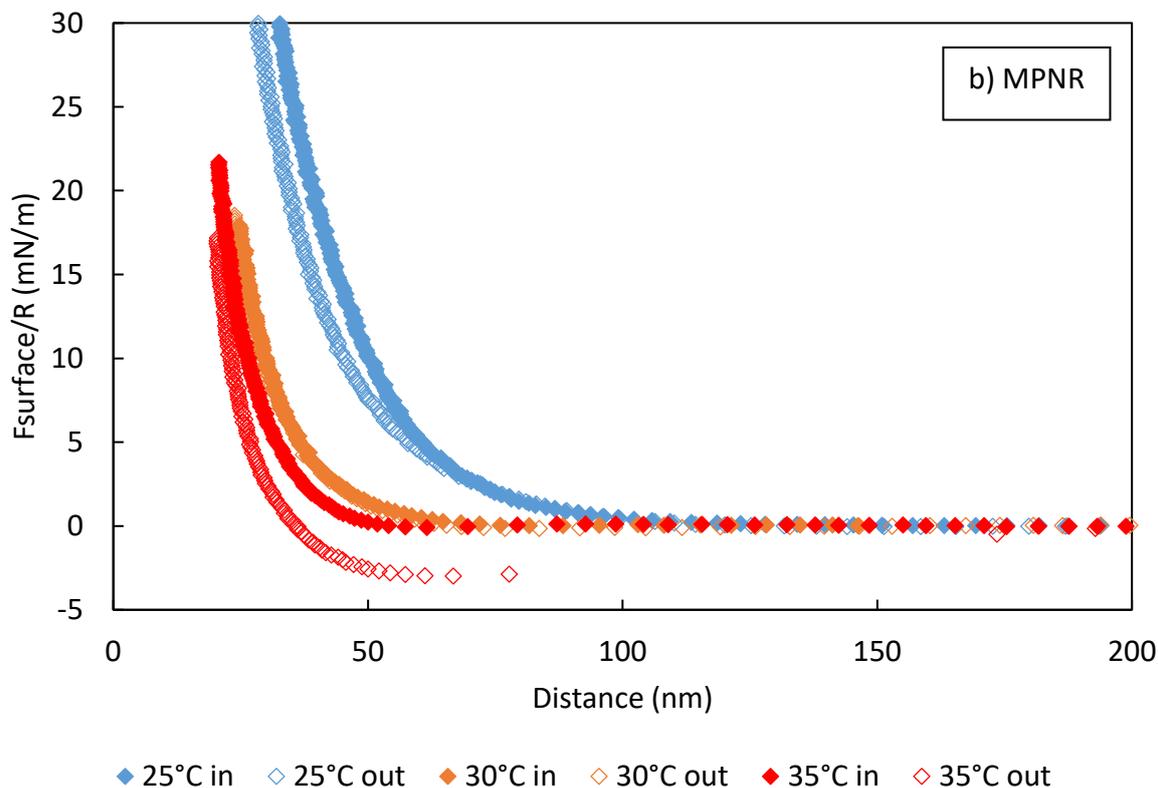


Figure III-55. Profils de force à l'approche (symboles pleins) et en séparation (symboles creux) des couches de MPNS (a) et MPNR (b) physisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C (bleu), 30°C (orange) et 35°C (rouge).

Sur ces graphes, il est évident qu'une force attractive entre les surfaces s'exerce à 35°C, et qu'elle est absente à 25°C. En effet, le profil de séparation à 35°C présente un minimum, avec des valeurs négatives, signifiant ainsi qu'il y a une adhésion entre les surfaces. En revanche, à 30°C l'adhésion n'est que légèrement visible avec les MPNS, ce qui signifie que cette température est très proche de la PTT, dans la zone de diminution importante du diamètre, où un petit incrément de température entraîne un grand changement de propriétés de la couche.

En outre, ce comportement se maintient en présence de TPB, ce qui signifie que les microgels restent adsorbés sur ce substrat chargé négativement qu'est le mica, malgré l'inversion de charge des particules, ce que nous avons également observé en QCM (Figure III-46). Nous observons également avec le TPB une adhésion à 30°C, avec les deux types de microgels, ce qui confirme également que la PTT est abaissée par la présence de ce sel, comme nous l'avons relevé en DLS (Tableau III-5) et en QCM (Figure III-48). En effet, l'adhésion ne peut avoir lieu que lorsque les microgels sont dans des conditions de mauvais solvant et que les interactions polymère-polymère sont plus favorables et stables que les interactions polymère-eau, ce qui est le cas une fois la température supérieure à la PTT. Cet effet d'abaissement de la PTT en

présence de TPB est particulièrement flagrant avec les MPNR qui ne présentent pas d'adhésion en présence de NaNO_3 à 30°C , contrairement à la présence de TPB (Figure III-56). Le phénomène d'adhésion avec l'élévation de température est néanmoins observable avec les deux types de microgels (MPNS et MPNR), quel que soit le sel utilisé, et le type de greffage.

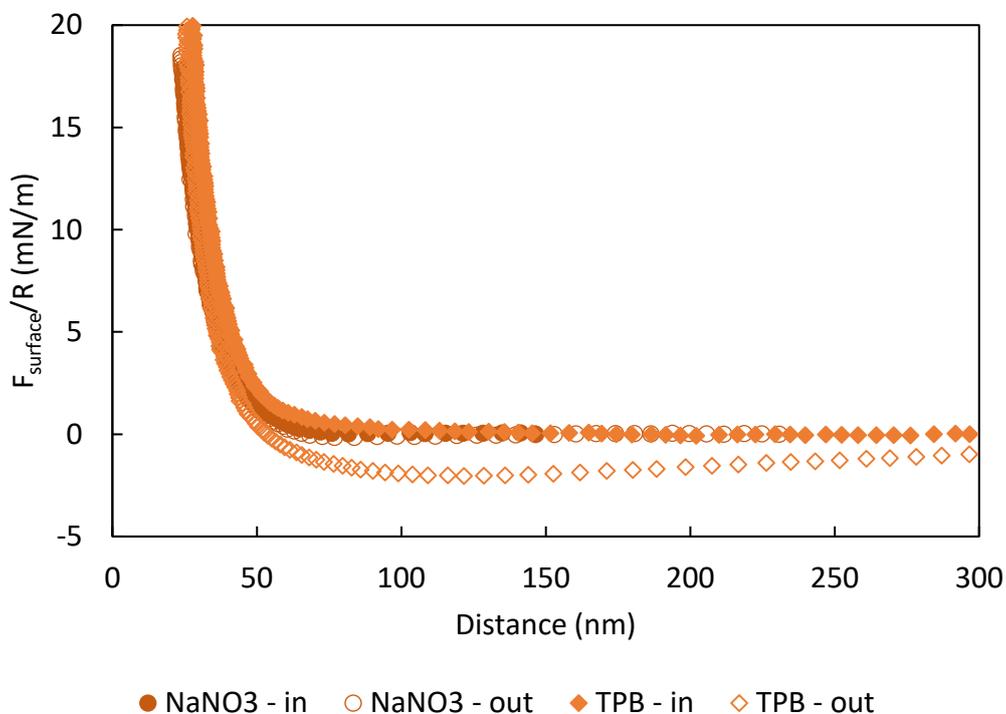


Figure III-56. Profils de force en approche (symboles pleins) et en séparation (symboles creux) de couches de MPNR physisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 (cercles) et TPB (losanges) à 30°C .

III-C.2.2. Effet de la nature des microgels, MPNS ou MPNR

Maintenant que nous avons établi que la température a pour effet de faire varier l'épaisseur, la rigidité et l'adhésion des couches, nous pouvons comparer les microgels entre eux. Commençons par observer les profils de force en approche recueillis pour les MPNS et MPNR dans les mêmes conditions expérimentales, physisorbés en présence de NaNO_3 (Figure III-57).

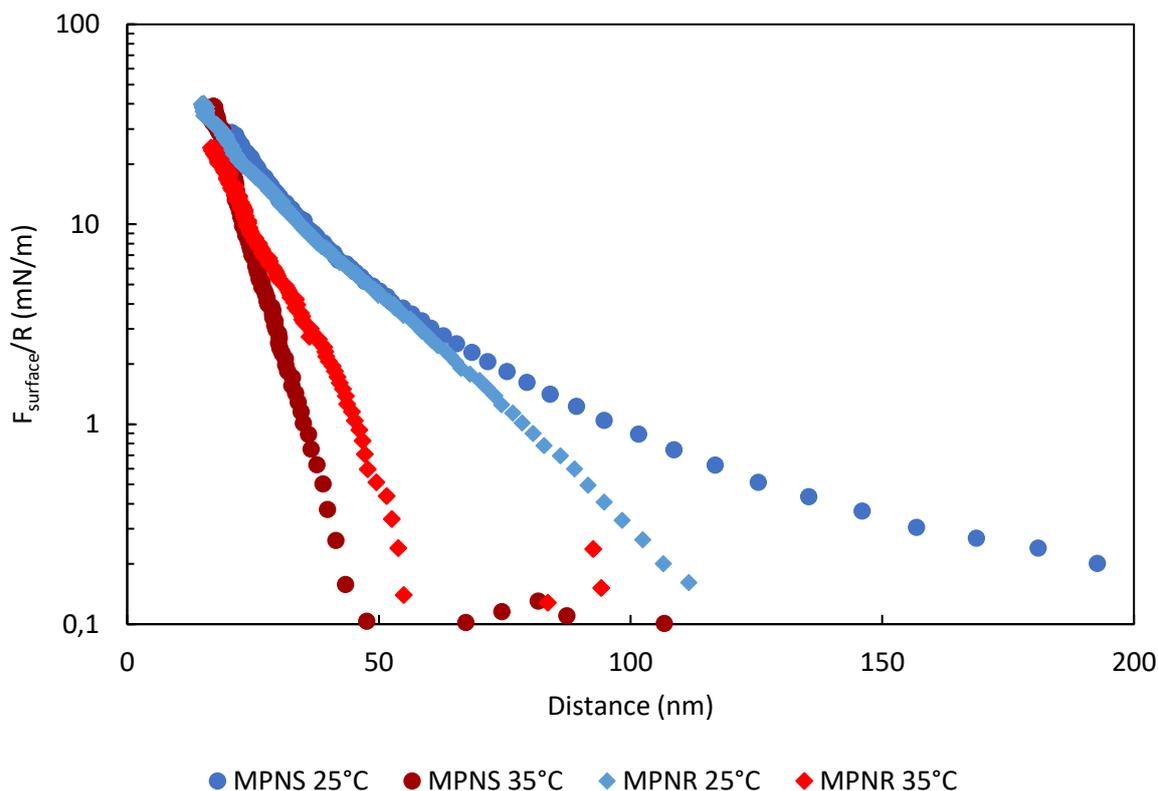


Figure III-57. Profils de force en approche de couches de MPNS (cercles) et MPNR (losanges) physisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C (bleu) et 35°C (rouge).

D'après ces résultats, nous pouvons voir que la couche de MPNR semble plus fine que celle de MPNS à 25°C puisque la portée des forces est plus importante avec ces dernières, ce que nous avons d'ores et déjà relevé dans la Figure III-53. Nous expliquons toujours ce comportement par la densité de particules supérieure des MPNS (Figure III-54). Toutefois, à partir de 2,5 mN/m, à 25°C, les deux profils se superposent parfaitement, signifiant que l'effet de la densité ne se ressent plus lorsque les couches sont comprimées. À l'inverse, lorsque la température est élevée à 35°C, la couche de MPNS est plus fine que celle de MPNR, ce qui est cohérent avec le fait que ces dernières sont plus réticulées, et devraient être par conséquent plus rigides et moins aptes à changer de taille, ce qui est également confirmé en DLS (Figure III-18). Un dernier élément pouvant être relevé est que l'écart d'épaisseur entre 25 et 35°C est plus important avec les MPNS qu'avec les MPNR, ce qui est également cohérent avec le taux de réticulation, et semble donc indiquer une plus grande rigidité des MPNR.

III-C.2.3. Effet de la nature du greffage, physisorption ou chimisorption

Le second paramètre nécessitant d'être étudié est la nature du greffage, afin de déterminer l'impact du greffage chimique sur le comportement des monocouches comparativement à une adsorption physique qui n'engendre pas de modification de la chimie des particules. Dans un premier temps, les profils de force des systèmes chimisorbés ont été construits, pour les MPNR et les MPNS. Or, nous observons que les surfaces ne sont pas homogènes en épaisseur, c'est-à-dire que différents points de contact mènent à différentes épaisseurs (Figure III-58). Nous avons observé ce comportement avec MPNS et MPNR, mais ne présentons que les résultats des MPNS, avec lesquels la variation d'épaisseur est bien plus flagrante.

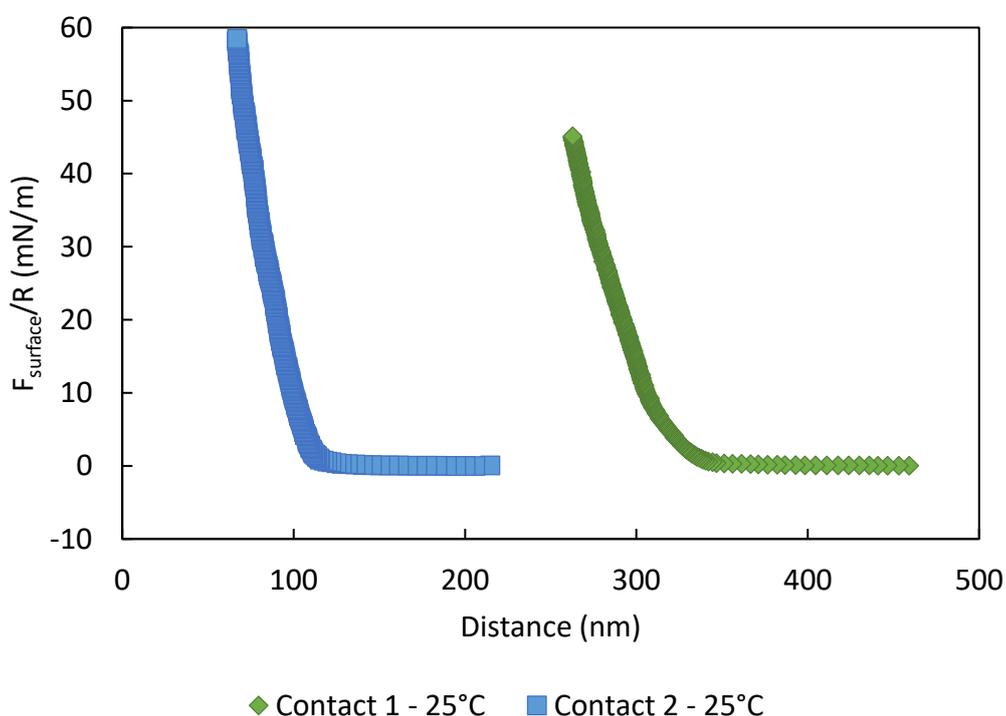


Figure III-58. Profils de force de couches de MPNS chimisorbées à deux points de contact différents en première approche à 25°C en présence de 1 mM de NaNO₃.

Les épaisseurs observées indiquent que les microgels chimisorbés ne se sont pas déposés en monocouche. Dans les cas physisorbés, les images AFM (Figure III-27) montrent bien que les microgels se déposent en monocouche. Ainsi, nous savons que les épaisseurs relevées dans ces cas-là sont celles de monocouches (entre 60 et 120 nm à 25°C). Or, les épaisseurs observées avec les couches chimisorbées sont bien plus élevées avec des valeurs pouvant dépasser les 250 nm à 25°C (Figure III-6). Étant donné la taille caractéristique des microgels de 200 nm (Figure III-23), il semble probable qu'il y ait une couche supplémentaire de microgels qui soit déposée sur la première, ce qui est envisageable étant donné que le dépôt des microgels se

fait à 50°C, température à laquelle les interactions attractives entre les microgels peuvent être favorables, comme nous l'avons observé avec l'apparition d'adhésion à 35°C (Figure III-55). De plus, après le greffage chimique, les surfaces sont séchées avant d'être placées de la SFA ; il est donc possible que lors de ce séchage, d'autres microgels se déposent physiquement sur la couche chimisorbée. Un autre paramètre peut également expliquer ce phénomène, l'inhomogénéité des couches chimisorbées. En effet, nous avons vu que le greffage chimique mène à des surfaces moins homogènes, comme cela a été observé en AFM précédemment (Figure III-36). Lorsque nous effectuons le protocole de greffage chimique, nous augmentons la température jusqu'à 50°C pour optimiser la densité et la réaction avec les époxydes. Lorsque les microgels refroidissent, si la densité est importante, il est possible que les particules entrent en contact, et exercent une force les unes contre les autres, poussant certaines d'entre elles à se déformer selon l'axe perpendiculaire au plan de la surface (Figure III-59), augmentant alors l'épaisseur par rapport à celle attendue pour une couche de microgels non contraints, comme observé dans le cas des couches physisorbées.

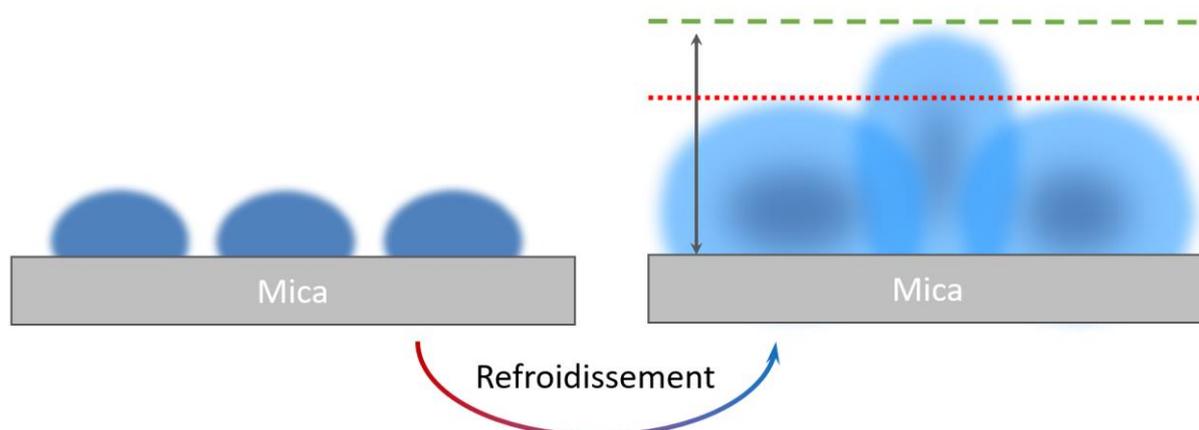


Figure III-59. Représentation schématique d'un microgel contraint par ses voisins lors du refroidissement après le greffage chimique, avec l'épaisseur attendue (pointillés rouges) et l'épaisseur effective (tirets verts).

Toutefois, nous avons remarqué que l'épaisseur des couches chimisorbées est dépendante du temps et de leur historique. En effet, leur épaisseur évolue suite à de multiples compressions normales et cisaillements, jusqu'à atteindre des dimensions proches de celles obtenues pour les couches physisorbées (Figure III-60).

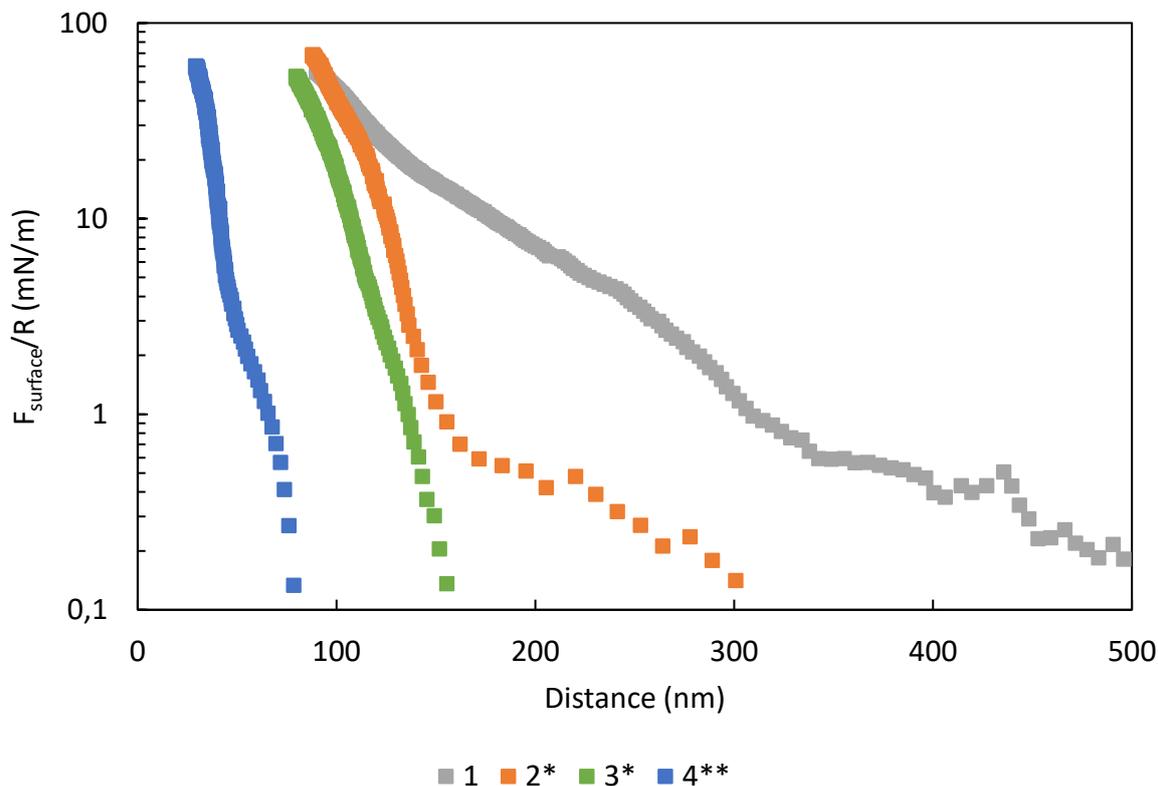


Figure III-60. Profils de force consécutifs, numérotés 1 à 4 de surfaces de couches de MPNS chimisorbées à 35°C en présence de 1 mM de NaNO₃, avant et après cisaillement - une étoile (*) signifie que la surface a subi une série d'expériences en cisaillement, deux étoiles (**) pour deux séries.

Ce comportement n'est pas surprenant quelle que soit la nature de ces épaisseurs plus importantes, qu'il s'agisse de particules non greffées piégées entre les deux monocouches, ou des particules contraintes par leurs voisines à prendre une conformation verticale. Dans un cas comme dans l'autre, il peut y avoir des particules n'ayant que peu adhéré au substrat, et dont le faible nombre de liaisons covalentes (dans le cas de particules contraintes) ou les faibles interactions microgel-microgel (dans le cas de particules déposées sur les bicouches) ne sont pas suffisantes pour les maintenir en place sous l'effet de forces. Ces forces peuvent être normales, dues au cisaillement, mais également exercées par les particules entre elles dans le cas de surfaces très denses. Ces particules plus faiblement liées au substrat sont donc évacuées sous les actions mécaniques appliquées (forces normales et de cisaillement), ce qui explique la variabilité des épaisseurs que nous observons, pour les couches non perturbées (à 0,1mN/m) comme pour les murs durs.

Avec ces mêmes systèmes, nous avons également observé une évolution de l'adhésion à mesure que l'épaisseur se stabilise : aucune adhésion n'est visible avant que les couches n'aient subi de sollicitation mécanique. En revanche, une fois que l'épaisseur des surfaces se stabilise

à une valeur cohérente pour une monocouche, une adhésion est observable à 35°C, avec une valeur légèrement supérieure à celle observée dans le cas des couches physisorbées (Figure III-61). Nous attribuons ce comportement adhésif progressif à la rugosité importante des couches après greffage (Figure III-59) qui limite l'adhésion entre les surfaces, ce qui tend à confirmer une telle explication.

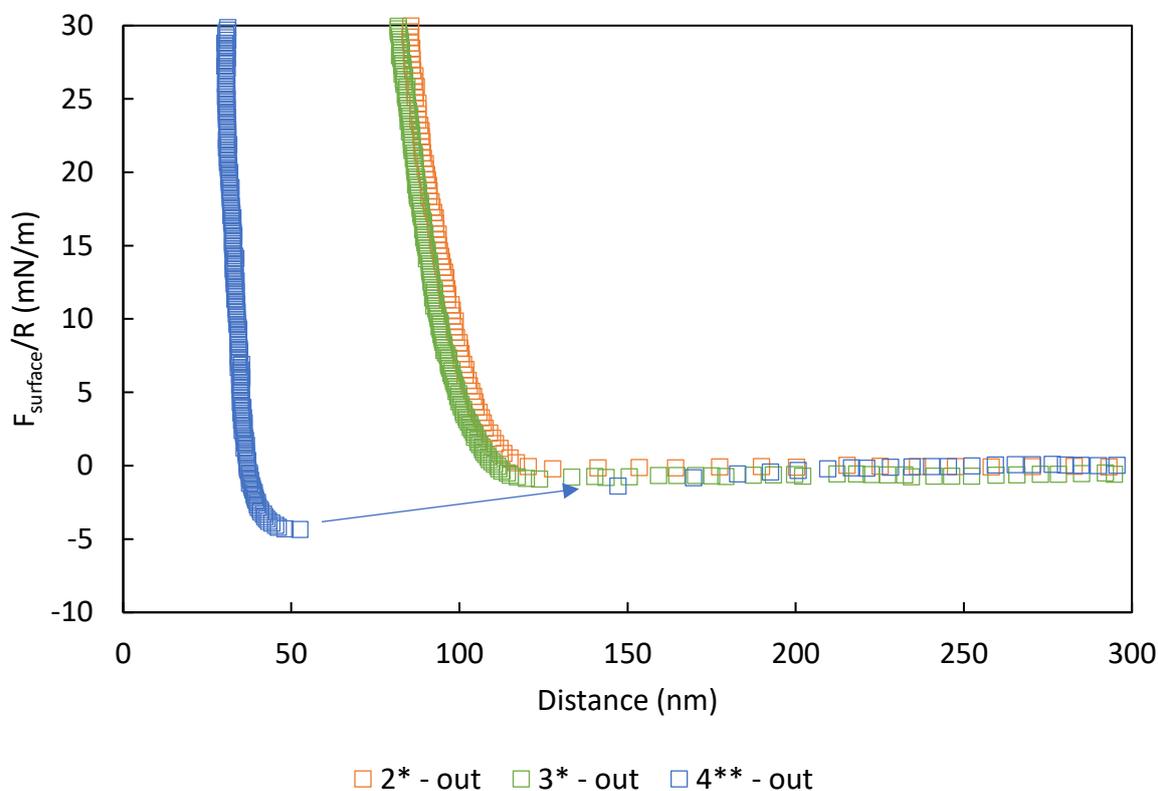


Figure III-61. Apparition d'adhésion sur les profils de force consécutifs en séparation de couches de MPNS chimisorbées à 35°C en présence de 1 mM de NaNO_3 , avant et après cisaillement - une étoile (*) signifie que la surface a subi une série d'expériences en cisaillement, deux étoiles (**) pour deux séries (séparations correspondantes aux approches présentées à la Figure III-60).

Dans le cas des MPNR chimisorbés, après évacuation des particules mal adsorbées, nous avons construit les profils de force des surfaces avec plus de précision en température, puisque nous avons balayé les températures de 22 à 35°C avec un incrément de 1°C, avec au moins une heure d'équilibrage thermique à chaque incrément (Figure III-62). Nous avons spécifiquement choisi les MPNR car nous soupçonnions que leur variation d'épaisseur serait moins sensible à la température en raison de leur rigidité (comme nous l'avons déjà observé à la Figure 45), et nous voulions confirmer que le greffage chimique n'engendre pas de modification du comportement des couches. Observer une variation d'épaisseur avec les microgels les moins sensibles prouve donc bien que le caractère thermosensible est conservé.

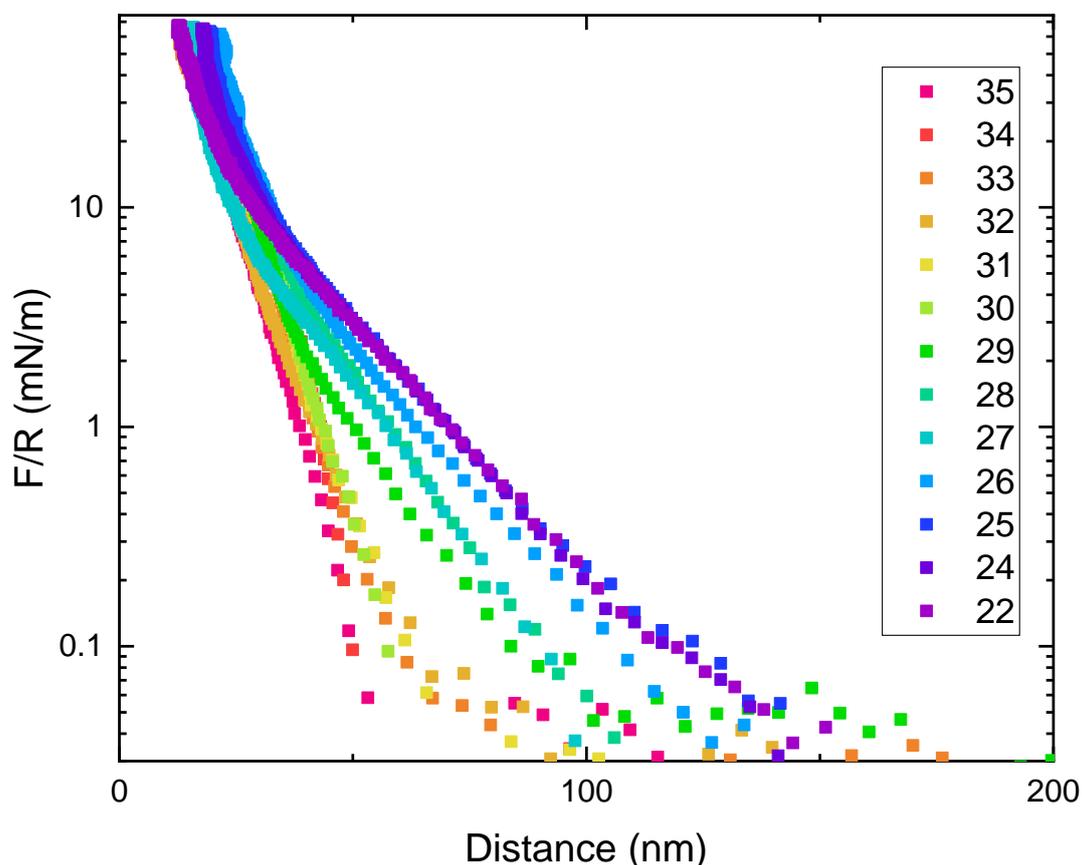


Figure III-62. Évolution des profils de force de couches de MPNR chimisorbées en fonction de la température. La légende donne les valeurs de la température en degrés Celsius.

Lorsque les forces normales sont faibles, nous observons que la couche de microgels voit son épaisseur diminuer en fonction de la température, avec un changement important entre 29 et 30°C (Figure III-63). En revanche, lorsque la force dépasse les 10 mN/m, nous observons une variation de l'épaisseur qui ne se corrèle pas avec la température. Nous l'attribuons à la variation de conformation de la couche après des cycles de compressions répétés, et considérons donc que l'épaisseur de la couche à haute compression est constante à quelques nanomètres près.

Nous avons également observé le phénomène d'adhésion avec ces MPNR chimisorbées, et avons rapporté la force d'adhésion à la Figure III-64, ce qui correspond aux valeurs absolues des minimums des puits d'adhésion.

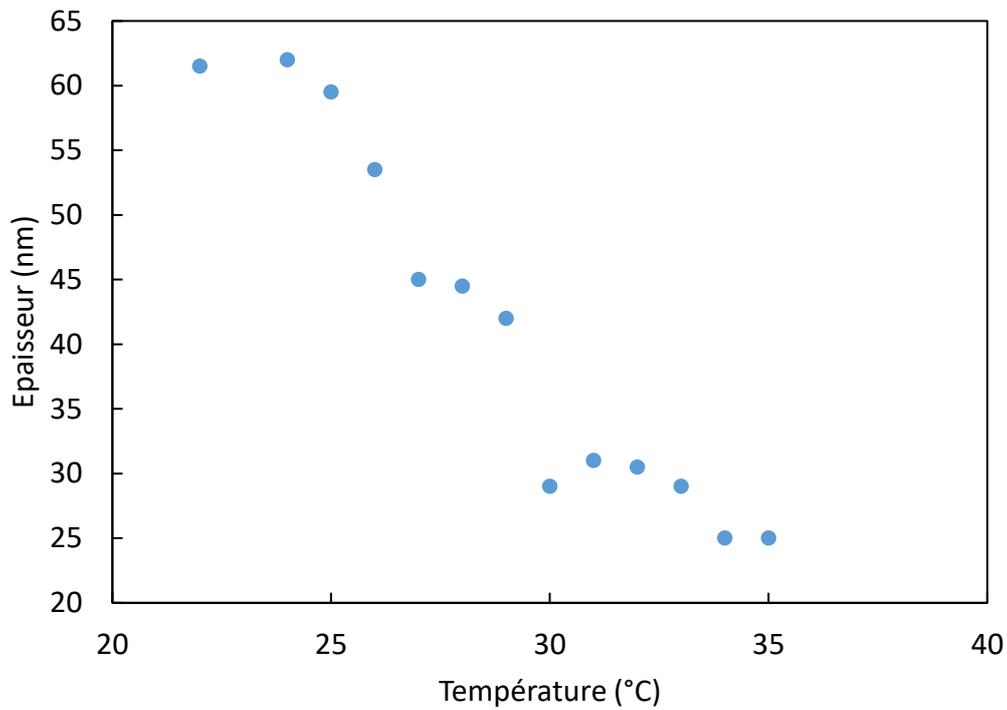


Figure III-63. Évolution de l'épaisseur des couches de MPNR chimisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 en fonction de la température.

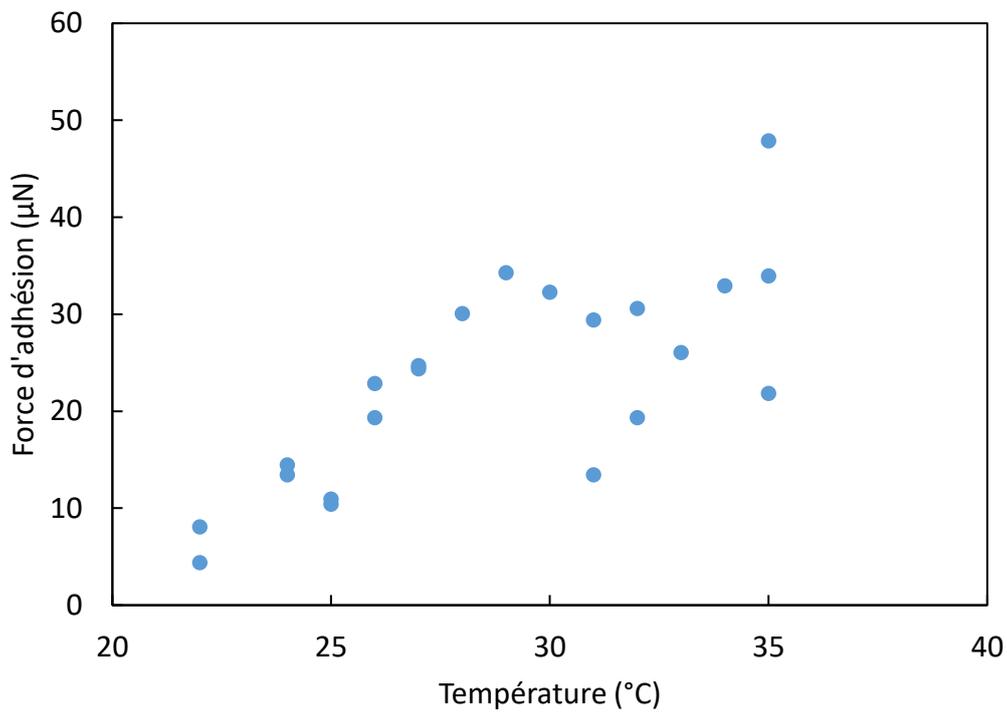


Figure III-64. Évolution de la force d'adhésion des couches de MPNR chimisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 en fonction de la température.

Ces résultats présentent une certaine variabilité, due au fait que la force mesurée dépend fortement des conditions expérimentales, telles que le temps de contact avant séparation, la vitesse de séparation, ou encore la densité locale de microgels. Néanmoins, il ressort une tendance à obtenir une augmentation de cette force avec la température, ce qui est totalement en accord avec le comportement thermosensible des monocouches.

Un phénomène inattendu est apparu pour les couches chimisorbées : nous avons observé de l'adhésion à température ambiante. Les valeurs minimales rapportées à la Figure III-64 pour les températures inférieures à la PTT correspondent en effet à des puits d'adhésion, comme nous pouvons le voir pour ce profil de force (Figure III-65).

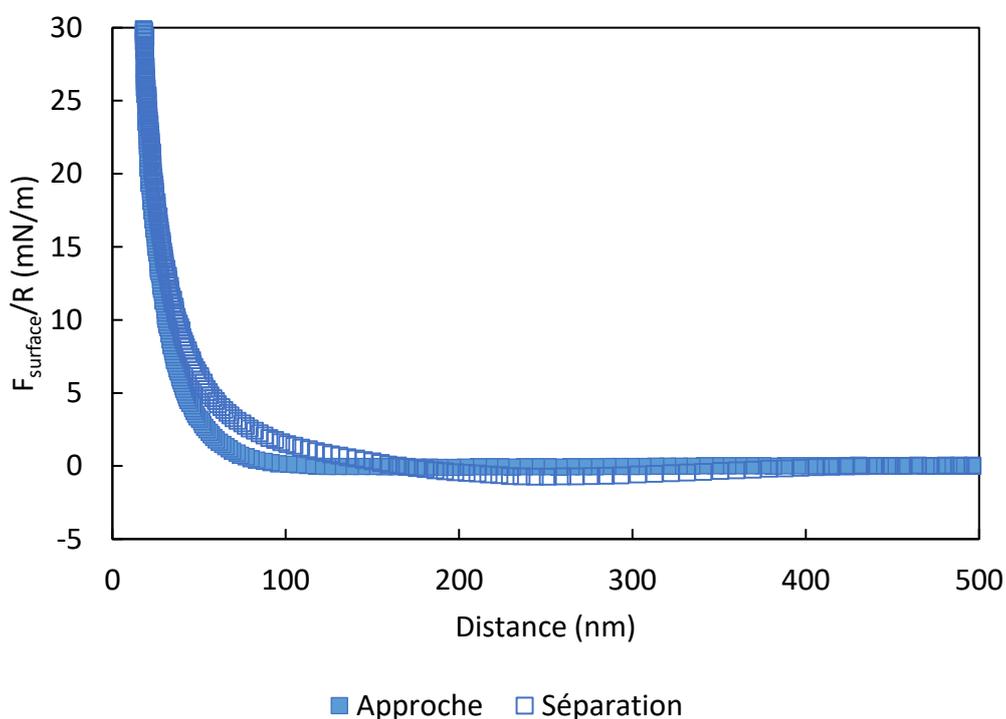


Figure III-65. Apparition d'adhésion entre deux couches de MPNR chimisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C, avec un minimum à 0,73 mN/m observé à une séparation de 250 nm.

Ces résultats démontrent une légère adhésion à 25°C, sur une portée plus importante que celle généralement observée à des températures supérieures à la PTT. Nous attribuons ce comportement au fait que la concentration en polymère augmente lorsque les couches sont comprimées, et que ceci a pour effet de faire varier la température de transition des microgels à des valeurs plus faibles. Ainsi, augmenter la concentration par compression déplace le système dans un régime biphasique du mélange polymère-eau (Figures I-2 et III-68).²⁰⁹⁻²¹¹ Par conséquent, il devient possible de mesurer une adhésion car la température de transition effective du polymère est abaissée.

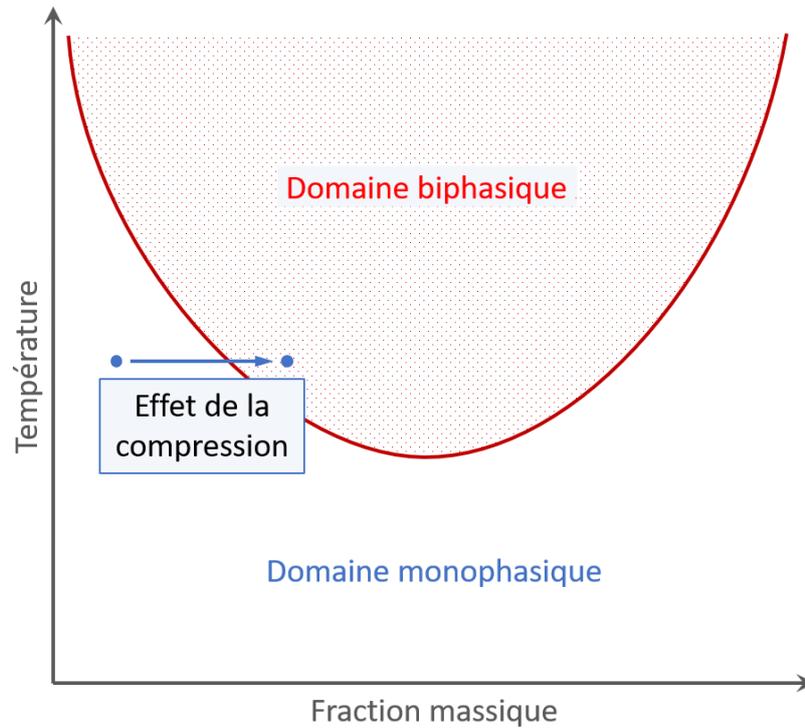


Figure III-66. Représentation schématique du diagramme de phase du pNIPAM, représentant les domaines de phases en fonction de la température et de la fraction massique. Les deux points bleus représentent l'évolution de l'état du système avant puis après compression.

Nous expliquons également que ce comportement adhésif dû à la compression n'ait pas été observé avec les couches physisorbées car les interactions faibles avec le substrat permettent la migration des microgels hors de la zone de contact. En effet, l'adsorption physique étant réversible, des microgels peuvent s'évacuer de la zone de contact comprimée, réduisant ainsi la concentration et empêchant la transition thermodynamique, et donc l'adhésion à température ambiante.

Une autre propriété remarquable des microgels greffés chimiquement est extraite des profils de force représentés dans les graphiques suivants : le mur dur est atteint pour des épaisseurs plus importantes dans les cas des couches chimisorbés (Figure III-67).

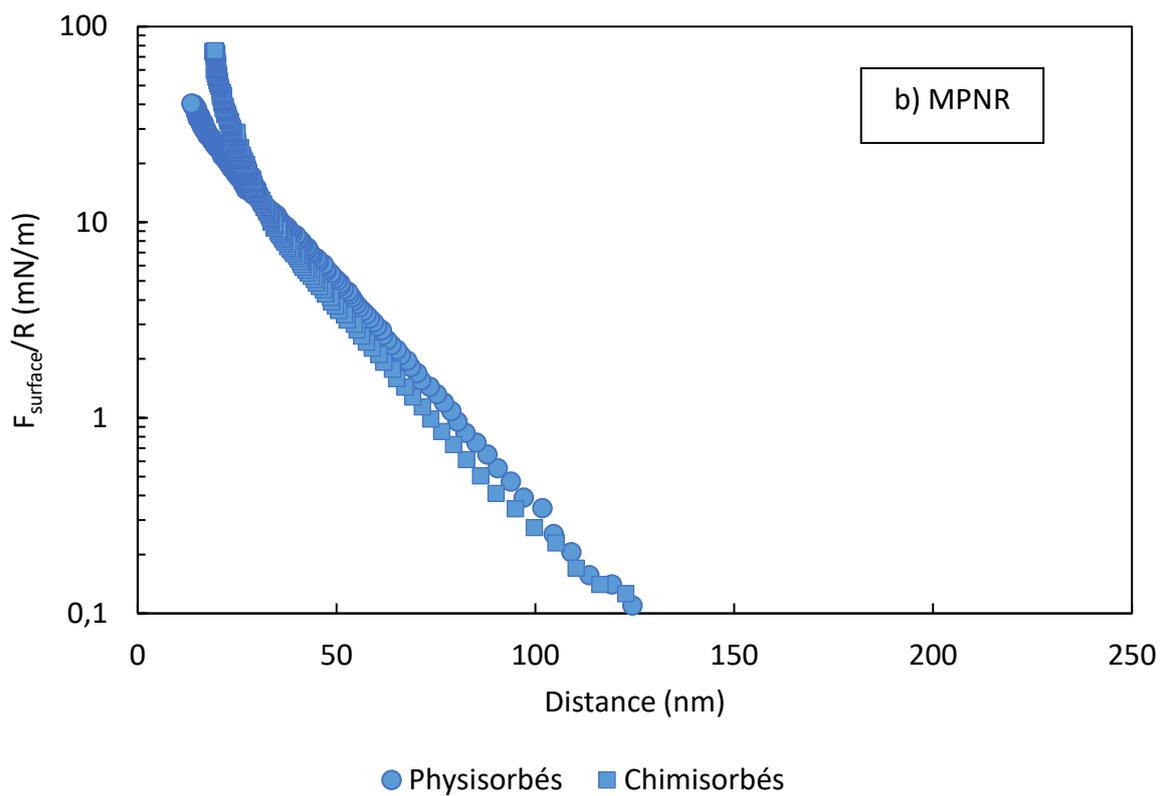
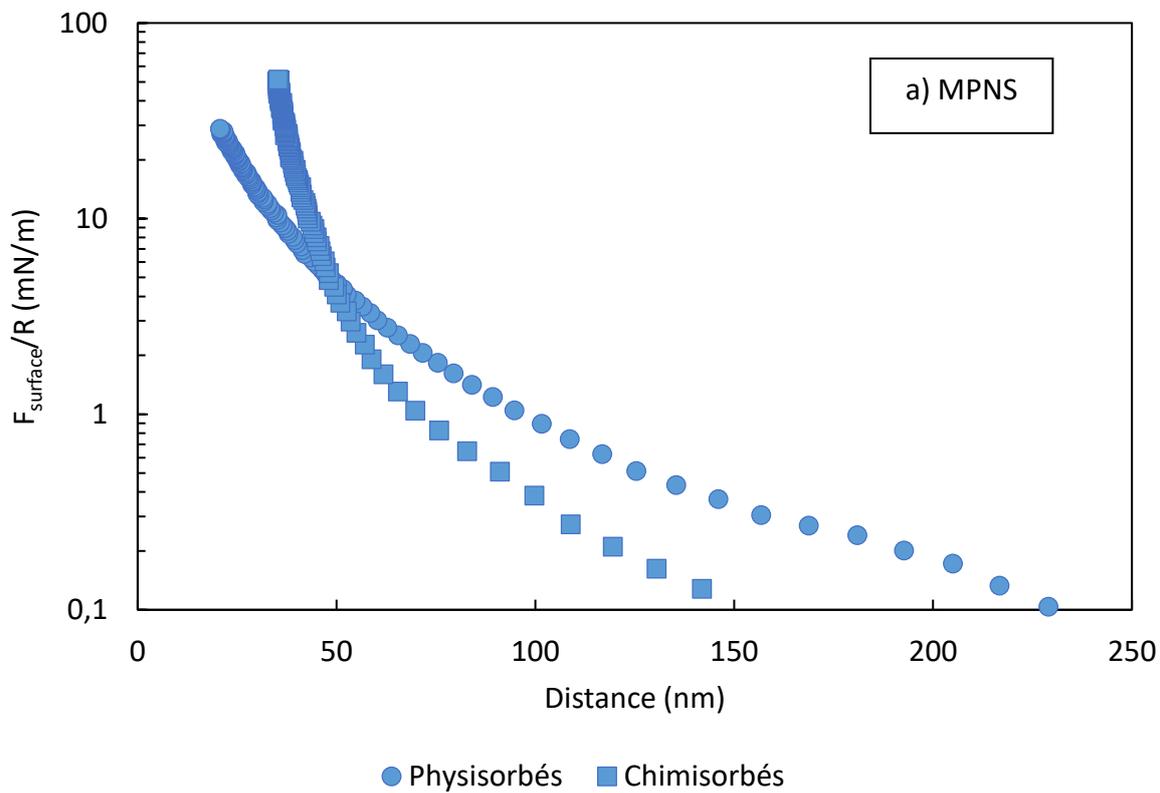
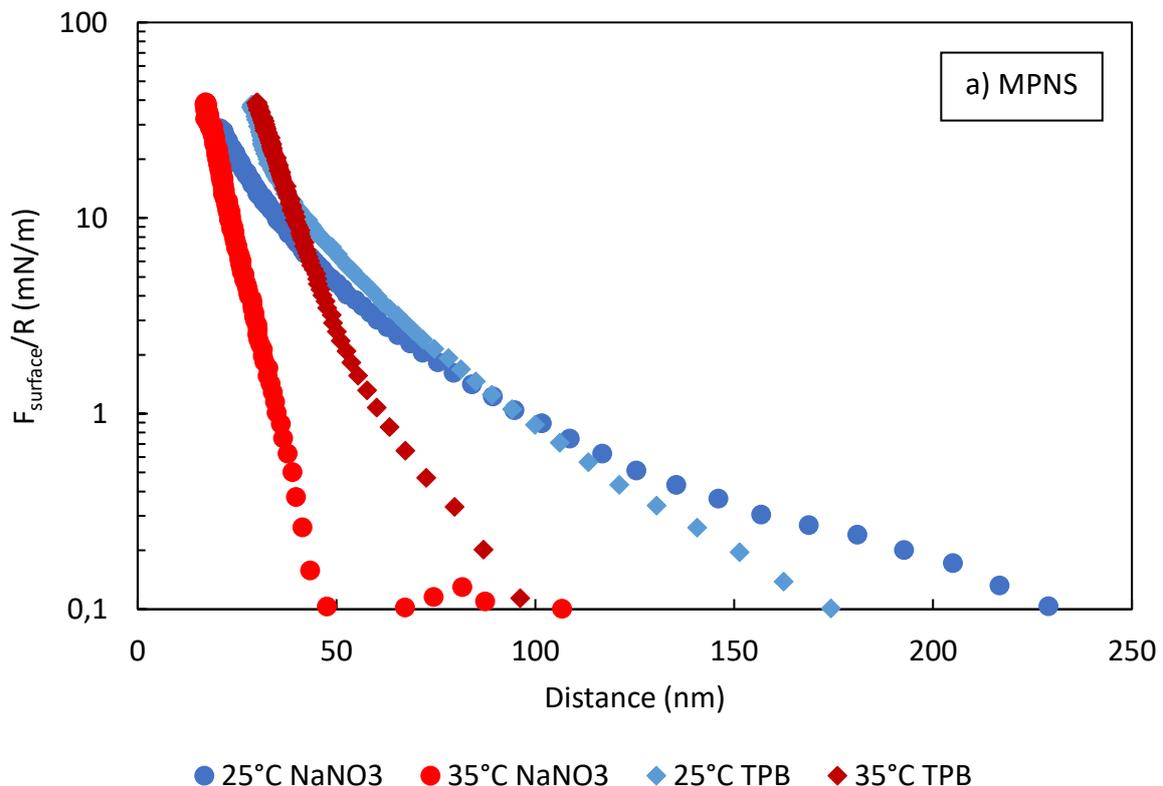


Figure III-67. Profils de force en approche de couches de MPNS (a) et MPNR (b) physisorbées (ronds) et chimisorbées (carrés) à 25°C, en présence de 1mM de NaNO_3 .

Un tel résultat pourrait signifier que les couches sont plus rigides. Néanmoins, nous pensons que cet effet tend à confirmer que le greffage chimique empêche la migration des microgels hors de la zone de contact sous l'action de forces normales élevées, comme nous l'avons expliqué précédemment. Ainsi, l'évacuation de matière dans le cas physisorbé permet d'expliquer la pente relativement faible du mur dur, et de confirmer que le greffage chimique mène à des couches bien plus robustes, ce qui en était l'objectif de l'utilisation de ce greffage. Toutefois, la valeur du mur dur dans le cas physisorbé ne varie pas après plusieurs approches. Cela signifie que les particules évacuées se réadsorbent une fois les surfaces séparées.

III-C.2.4. Effet de la nature du sel, NaNO_3 ou TPB

Enfin, le dernier paramètre variable dans l'étude des profils de force est la présence de nitrate de sodium NaNO_3 et de tétraphénylborate de sodium TPB, à 1mM dans chaque cas. Pour cela, nous comparons les profils de force des MPNS et MPNR physisorbés à 25 et 35°C obtenus en présence de chacun de ces sels (Figure III-68).



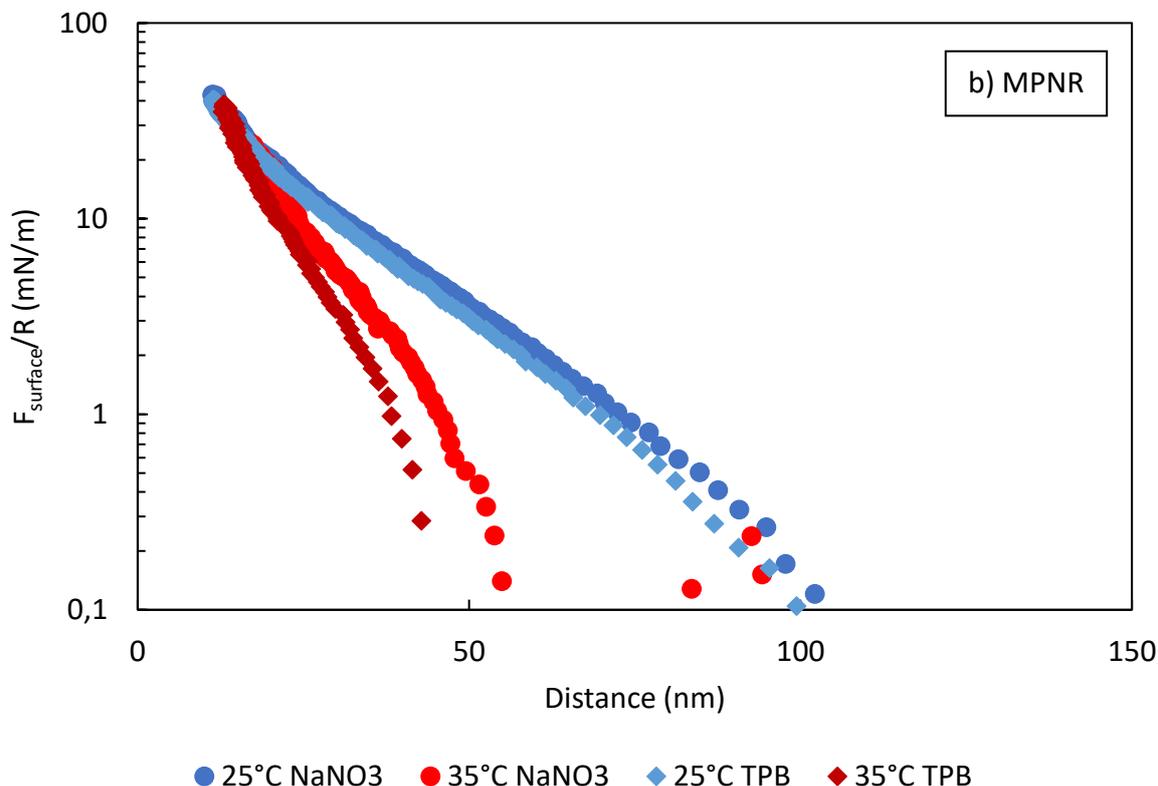


Figure III-68. Profils de force en approche de couches de MPNS (a) et MPNR (b) physisorbées en présence 1mM de NaNO_3 (ronds) et TPB (losanges) à 25°C.

Ces résultats montrent que dans le cas des MPNS, la couche semble être affectée par la nature du sel. En effet, la valeur du mur dur est modifiée selon le sel, avec un écart d'environ 15 nm entre les valeurs obtenues avec TPB et NaNO_3 . De plus, la pente des profils de force à 25°C est plus importante en présence de TPB, ce qui est signe d'une couche plus rigide, qui pourrait être causée par la variation de la PTT en présence de ce sel. Notons également que l'épaisseur des couches non perturbées est plus petite en présence de TPB, ce qui est en accord avec les résultats en DLS (Figure III-23).

Dans le cas des MPNR, il n'y a pas de changement de l'épaisseur du mur dur. Le seul effet que le TPB semble avoir sur le comportement en compression normale de la couche est une légère augmentation de la pente des profils à 35°C, encore une fois certainement causée par la variation de la PTT en présence de ce sel. Nous observons seulement une légère diminution de l'épaisseur de la couche non perturbée.

III-C.2.5. Récapitulatif

Voici un résumé des résultats importants obtenus grâce aux profils de force normale (statique) :

- La transition de phase des microgels au passage de la PTT est conservée une fois les particules adsorbées en surface, par voie physique et chimique, comme nous l'avons observé avec les mesures en QCM.
- Nous observons l'apparition d'interactions adhésives lorsque la température dépasse la PTT des microgels.
- Les MPNS présentent des forces répulsives à plus longue portée, indicatives de couches plus épaisses car plus densément recouvertes de microgels.
- Les MPNR semblent être plus rigides que les MPNS.
- Les couches chimisorbées présentent une variabilité d'épaisseur sur les contacts vierges, particulièrement avec les MPNS, mais nous revenons à des valeurs comparables à celles obtenues avec les couches physisorbées après avoir cisailé les couches.
- Il semble possible de faire passer les microgels du domaine solvaté au domaine biphasique en imposant une compression suffisante, dans le cas de couches chimisorbées.
- La variation de l'épaisseur du mur dur à 25°C pour les deux types de microgels selon la nature du greffage est indicative d'une meilleure robustesse des couches chimisorbées.
- Nous avons des indices montrant que la présence de TPB abaisse la valeur de la PTT.
- Enfin, le TPB entraîne également une diminution de l'épaisseur des couches plus ou moins marquée, ce qui est en accord avec les mesures en DLS (Figure III-23).

III-C.3. Forces de surface dynamiques

Nous savons donc maintenant que la thermosensibilité des microgels est conservée après adsorption, que les couches de MPNR se comportent de façon plus rigide que les MPNS, que la chimisorption mène à des couches plus robustes, et que la présence de TPB impacte la PTT et l'épaisseur de la couche quel que soit le microgel, et la valeur du mur dur pour les MPNS. Maintenant que ces propriétés statiques sont établies, il est possible de comparer leur comportement sous contrainte dynamique, c'est-à-dire sous l'effet d'un cisaillement dans le plan du contact des surfaces SFA. Pour cela, la surface inférieure est mise en mouvement d'aller-retour par l'intermédiaire d'un actuateur piézoélectrique, alors que la surface supérieure est statique et montée sur des ressorts dotés de jauges de contrainte (Figure III-69).

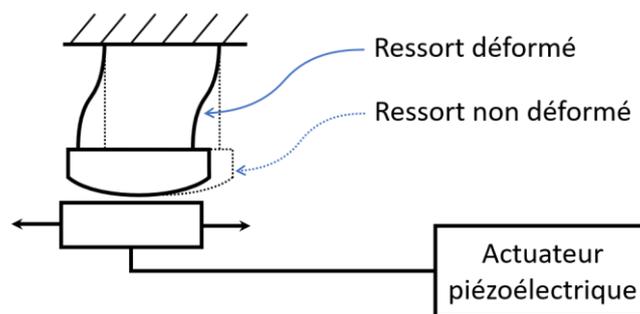


Figure III-69. Schéma de fonctionnement des mesures SFA dynamiques.

Ainsi, lorsque la surface inférieure se déplace, plusieurs situations peuvent se présenter, toutes ayant été observées au cours de nos expériences :

- La surface supérieure ne se met pas en mouvement, donc pas de couplage entre les deux surfaces. Ceci signifie donc qu'il n'y a pas de force de friction (ou trop faible pour être mesurée avec notre appareil), ce qui peut avoir deux explications : soit les surfaces ne sont pas en contact, soit les surfaces sont parfaitement lubrifiantes.
- La surface supérieure se met en mouvement en suivant parfaitement la surface inférieure, avec la même amplitude de déplacement et sans déphasage, signifiant qu'il y a un couplage absolu entre les deux surfaces. Cela implique qu'il n'y a pas de glissement entre les deux surfaces, et en conséquence qu'il n'y a pas de friction, seulement adhésion.
- La surface supérieure se met en mouvement, sans déphasage, mais avec une amplitude de mouvement plus faible. Il y a donc encore un couplage entre les surfaces, mais toujours pas de glissement : les couches de microgels se déforment. La force alors

mesurée n'est pas une force de friction, mais une force de rappel. Ce cas est généralement observé lorsque l'amplitude du mouvement imposé par la surface inférieure est tout au plus comparable aux dimensions de la couche molle considérée, par exemple lorsque l'amplitude est comparable au diamètre des microgels.

- La surface supérieure se met en mouvement, et il y a glissement entre les surfaces. Il s'agit du cas général : ce mouvement peut avoir la même amplitude ou non que la surface inférieure, et n'est pas forcément en phase. Il est dû à l'apparition d'une force de friction F_f dans la direction de translation, force qui résiste au mouvement et entraîne la surface supérieure. Ceci déforme en conséquence les ressorts supportant la surface, dont nous sommes en mesure de quantifier la déformation et donc de calculer la force de rappel qui équilibre la force de friction.

Avec cet appareil de mesure de forces statiques et dynamiques, il est donc possible de mesurer simultanément le mouvement latéral imposé à la surface inférieure et la déformation des ressorts de la surface supérieure, ainsi que les paramètres utilisés précédemment pour construire les profils de force, à savoir le mouvement normal imposé à la surface inférieure, la distance de séparation des surfaces et les variations d'épaisseur au cours du cisaillement. Ces différentes mesures permettent ensuite de calculer les forces de friction et les forces normales en se référant aux profils de force construits auparavant, qui serviront à quantifier plus en détails les propriétés mécaniques sous cisaillement des systèmes.

Notons également que dans le cas des mesures de forces statiques, nous avons considéré que la résultante des forces de surface était égale à la force de rappel du ressort (Équation XXVII). En revanche, cette hypothèse n'est plus valable si une force normale induite par le cisaillement apparaît, telle que la force de lift décrite dans le chapitre I-C. Dans ce cas, la force de lift doit être prise en compte dans le bilan de forces. Afin de garder une référence objective affranchie des variations du système, nous considérerons la valeur de la force exercée par le ressort $F_{ressort}$ (Équation XXVI) sans cisaillement comme condition expérimentale, et la nommerons « charge normale appliquée » par la suite. En outre, nous ne prenons pas en compte la déformation élastique du substrat (c'est-à-dire la déformation élastique de la colle et du mica sur les cylindres), qui peut avoir un impact. Nous discuterons de ce point en détail par la suite, dans la partie III-D.2.

Dans un premier temps, nous aborderons les résultats avec les microgels les plus mous, les MPNS, physisorbés sur leur substrat en présence de 1 mM de NaNO_3 . Nous tâcherons de détailler le plus exhaustivement possible ce système, afin de comparer par la suite ces résultats

à ceux obtenus sous différentes conditions expérimentales, à savoir en remplaçant le nitrate par le TPB, en modifiant la nature du greffage, et enfin en changeant la nature des microgels. Dans les résultats que nous présentons par la suite, nous n'avons encore une fois pas affiché les erreurs. Cette décision repose sur le fait que les erreurs de mesures de force sont inférieures à l'intervalle de confiance des jauges de mesures, qui est d'environ 0,02 mN. Représenter des barres d'erreurs identiques sur tous les points ne ferait donc qu'alourdir les figures et la lecture.

III-C.3.1. Étude des MPNS physisorbés en présence de NaNO_3

Les mesures de la déformation des ressorts latéraux en temps réel au cours du cisaillement donnent ce que l'on appelle des traces de friction (Figure III-73). Ce sont des graphes représentant la tension mesurée par les jauges de contraintes fixées sur les ressorts en fonction du temps. Ces traces de friction apportent plusieurs informations. La première est de savoir s'il y a véritablement friction ou non, sachant qu'une trace nulle signifie qu'il n'y a pas de contact entre les surfaces ou alors qu'il n'y a aucune résistance au mouvement. Également, il peut ne pas y avoir friction si les deux surfaces sont couplées. Dans ce cas, la surface supérieure est parfaitement en phase avec le mouvement imposé, et la même distance est parcourue. Cela peut être confirmé en comparant d'une part le changement de direction entre la surface inférieure (qui correspond à la tension imposée à l'actuateur) avec le déplacement de la surface supérieure (la trace de friction à proprement parler) qui se fait au même moment s'il n'y a pas de déphasage, et d'autre part, en comparant la distance parcourue par les deux surfaces. Une fois que la présence de friction est confirmée, la forme de la trace peut apporter des informations sur le type de friction, et notamment si elle prend une forme « en créneaux », qui signifie alors que la friction est stable et continue. Dans ce cas, il est possible de tirer une information importante : la force de friction, qui s'obtient en divisant l'amplitude de la trace pour un aller-retour par deux, et en utilisant la calibration des jauges pour convertir les volts en Newtons. Enfin, il est possible d'observer l'apparition d'un pic de stiction, ou seuil de frottement statique, qui se traduit par une augmentation de la trace à une valeur supérieure à celle du plateau. Ce pic signifie qu'un phénomène cause une augmentation soudaine de la force mesurée après un changement de direction avant d'atteindre le glissement à l'équilibre. Ce phénomène peut être associé par exemple à une adhésion entre les surfaces ou à une réorganisation des objets qui les composent.

Dans le cas des MPNS physisorbés sur le mica en présence de NaNO_3 à 1 mM, nous obtenons les résultats illustrés à la Figure III-70. Notons que le mouvement de la surface inférieure est imposé par le signal envoyé à l'actuateur, « bimorph input » sur les graphes, et que celui-ci est toujours triangulaire : il apparaît écrêté sur ces graphes lorsque l'amplitude imposée à l'actuateur dépasse la gamme de mesure de la carte d'acquisition, la surface reste cependant en mouvement. Pour des charges normales appliquées relativement faibles, nous observons une force de friction dans tous les cas, bien que peu importante, particulièrement dans le cas à 25°C. De plus, il y a une augmentation de la friction avec la vitesse dont la dépendance est visiblement sous linéaire. Ensuite, nous observons un pic de stiction dans le cas des vitesses les plus élevées à 35°C – ce qui signifie qu'un phénomène crée une augmentation ponctuelle de la friction, que nous pourrions expliquer par la suite. Enfin, une autre observation qualitative que nous pouvons faire de ces traces avant d'en extraire les valeurs des forces de friction est l'apparition d'un déphasage entre le signal d'entrée (*bimorph input*) et de sortie (*friction trace*) : il est inexistant à 25°C, et très important à 35°C.

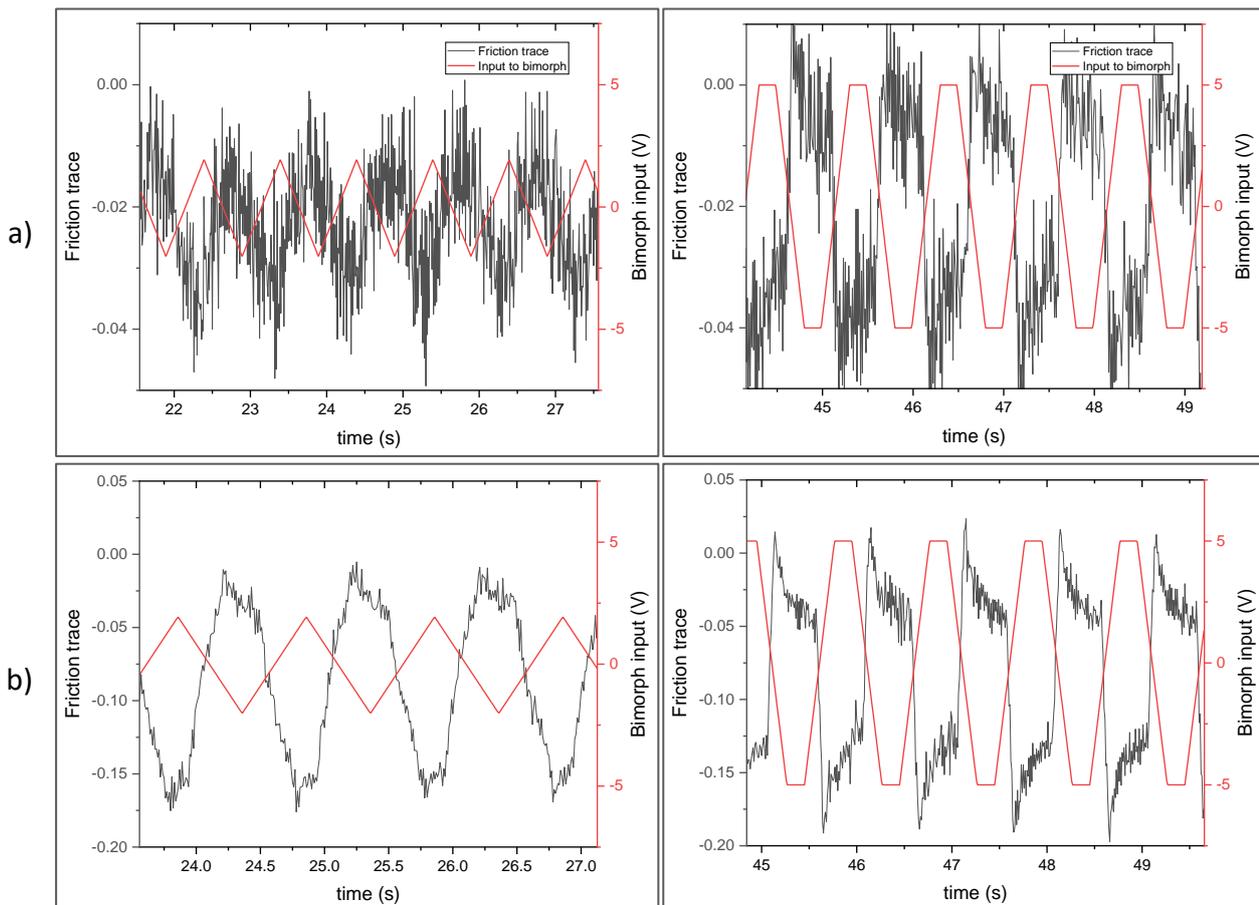


Figure III-70. Traces de force de friction (gris) et du déplacement imposé à la surface inférieure par l'actuateur (rouge), obtenues avec des couches de MPNS physisorbées en présence de NaNO_3 dans les conditions suivantes : a) à 25°C, sous une charge normale appliquée de 170 μN , sous des vitesses de cisaillement de 2 $\mu\text{m/s}$ (gauche) et 8 $\mu\text{m/s}$ (droite). b) 35°C, sous une charge normale appliquée de 192 μN , sous des vitesses de 2 $\mu\text{m/s}$ (gauche) et 8 $\mu\text{m/s}$ (droite).

Les forces de friction mesurées sont étroitement liées à la charge normale appliquée aux surfaces – à savoir que la friction augmente généralement avec la charge normale appliquée. La représentation graphique de ces forces de friction se fait donc souvent en fonction de la charge normale appliquée, afin d'en extraire le coefficient de friction μ qui est le rapport entre la force de friction et la charge normale appliquée.^{20,212–214} Nous avons construit ce graphe de forces pour les MPNS physisorbés en présence de NaNO_3 à 25 et 35°C pour une vitesse de 2 $\mu\text{m/s}$ (Figure III-71). Le résultat le plus évident qui peut être extrait de ces résultats est l'effet de la température sur la force de friction. En effet, la valeur de la force de friction est bien plus faible à 25°C qu'à 35°C, ce qui est signe d'un meilleur caractère lubrifiant de notre couche de microgels à 25°C, et également de la conservation de la thermosensibilité des microgels une fois adsorbés. Cette variation de force de friction est très certainement liée à plusieurs facteurs : la rigidité des microgels qui augmente avec la température (comme nous l'avons observé dans les résultats de QCM, Figure III-49), l'hydrophobie accrue des microgels à 35°C qui mène à l'apparition d'interactions attractives entre les couches (qui se traduit par le comportement adhésif relevé lors des mesures de forces normales, Figure III-55), et enfin la quantité d'eau contenue dans les couches qui diminue lors de la contraction des microgels.

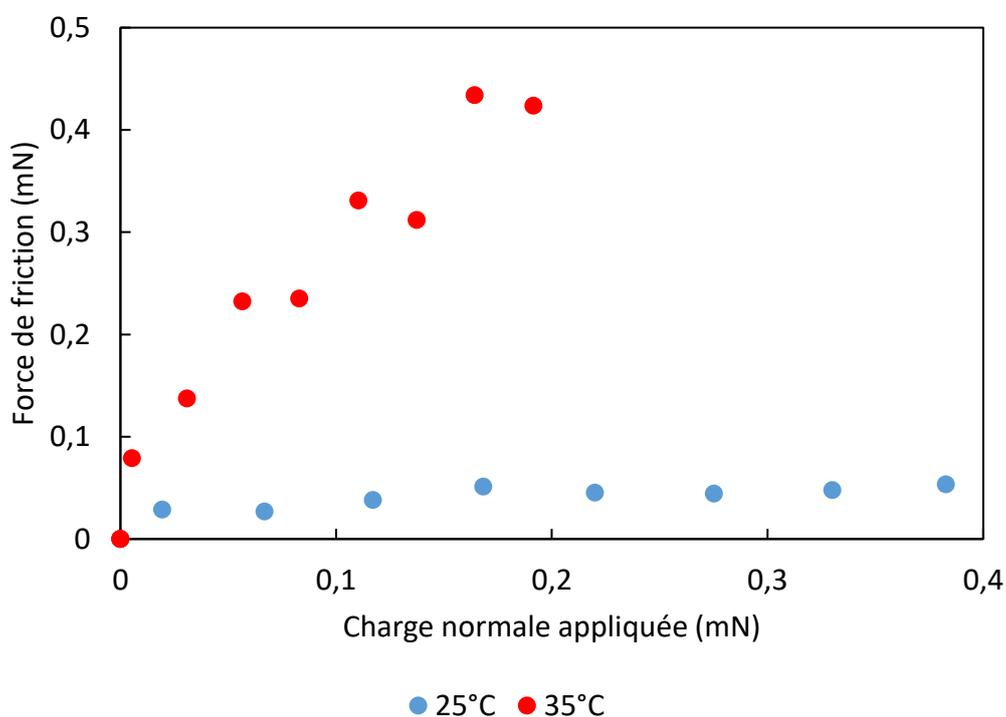


Figure III-71. Évolution des forces de friction mesurées avec des couches de MPNS physisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C (bleu) et 35°C (rouge) en fonction de la charge normale appliquée, sous une vitesse imposée à la surface inférieure de 2 $\mu\text{m/s}$.

Comme cela a été expliqué au début de cette partie, nous avons mesuré l'évolution de la séparation des surfaces au cours des expériences de cisaillement. Nous avons observé un phénomène d'augmentation de la séparation des surfaces au cours du cisaillement, qui avait été observé dans notre groupe à des échelles bien moindres,¹³⁶ mais dont l'intensité nous a fortement surpris. Ce phénomène d'augmentation de l'épaisseur – que nous nommerons « lift » par la suite, à défaut d'une terminologie française plus adaptée – est causé par l'apparition d'une force normale répulsive entre les surfaces, dite « force de lift ». Dans le cas des MPNS physisorbés en présence de NaNO_3 à 1 mM, le phénomène de lift n'est véritablement visible qu'à 35°C (Figure III-72).

Nous définissons ainsi la surépaisseur Δe comme la différence entre l'épaisseur à une vitesse donnée et l'épaisseur sans cisaillement. Dans le cas présenté à la Figure III-72, pour une vitesse de $2 \mu\text{m/s}$, nous mesurons une surépaisseur $\Delta e = 57,9 - 39,1 = 18,8 \text{ nm}$. Nous avons donc ensuite relevé les valeurs de surépaisseur en fonction de la charge normale appliquée pour les couches de MPNS en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C et 35°C, pour une vitesse de friction de $2 \mu\text{m/s}$, et les avons rapportées à la Figure III-73.

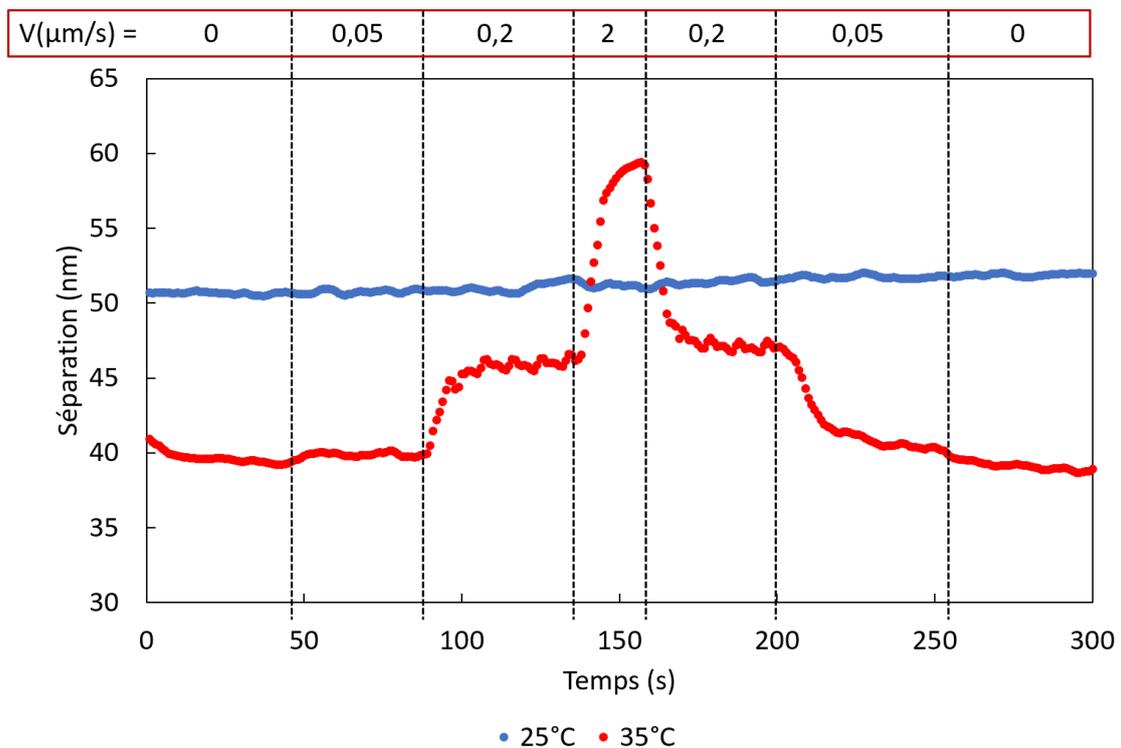


Figure III-72. Évolution de la séparation entre deux couches de MPNS physisorbées avec la vitesse de cisaillement en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C (bleu) et 35°C (rouge) au cours d'une expérience de friction avec une charge normale appliquée de $83 \mu\text{N}$.

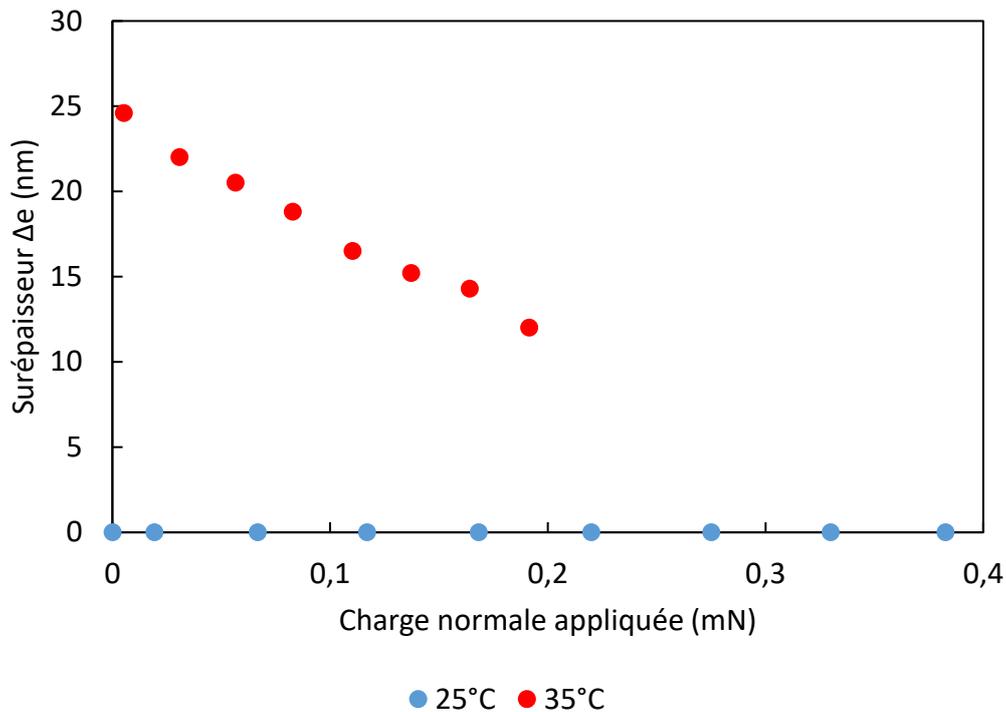


Figure III-73. Évolution des surépaisseurs mesurées avec des couches de MPNS physisorbées en présence de 1 mM de NaNO₃ à 25°C (bleu) et 35°C (rouge) en fonction de la charge normale appliquée pour une vitesse de cisaillement de 2 μm/s.

Cet effet de lift a une conséquence importante sur l'interprétation de la force de friction. En effet, la variation de l'épaisseur (et par extension l'apparition de la force de lift), font que lors du cisaillement la force normale mesurée avec le ressort n'est plus identique à ce que nous appelons la charge normale appliquée. La loi de Hooke (Équation XXVI) donne force du ressort sans cisaillement, c'est-à-dire la charge normale appliquée :

$$F_{ressort,} = k\Delta x \tag{XXVI}$$

Et sous cisaillement :

$$F_{ressort} = k(\Delta x + \Delta e) \tag{XXVI}$$

Ceci fait que la représentation des valeurs de forces de friction en fonction de la charge normale appliquée n'est pas représentative de la force normale exercée sur les surfaces pendant le cisaillement. Pour compenser cela, nous avons cherché à corrélérer la force de friction avec d'autres paramètres. Les premiers paramètres sont la séparation statique D et dynamique ($D + \Delta e$) pour une vitesse de cisaillement de 2 μm/s (Figure III-74).

Ces résultats montrent que l'évolution de la force de friction dépend de la séparation considérée (statique ou dynamique) à l'exception des mesures à 25°C où nous ne mesurons que peu ou pas de variation de séparation lors du cisaillement.

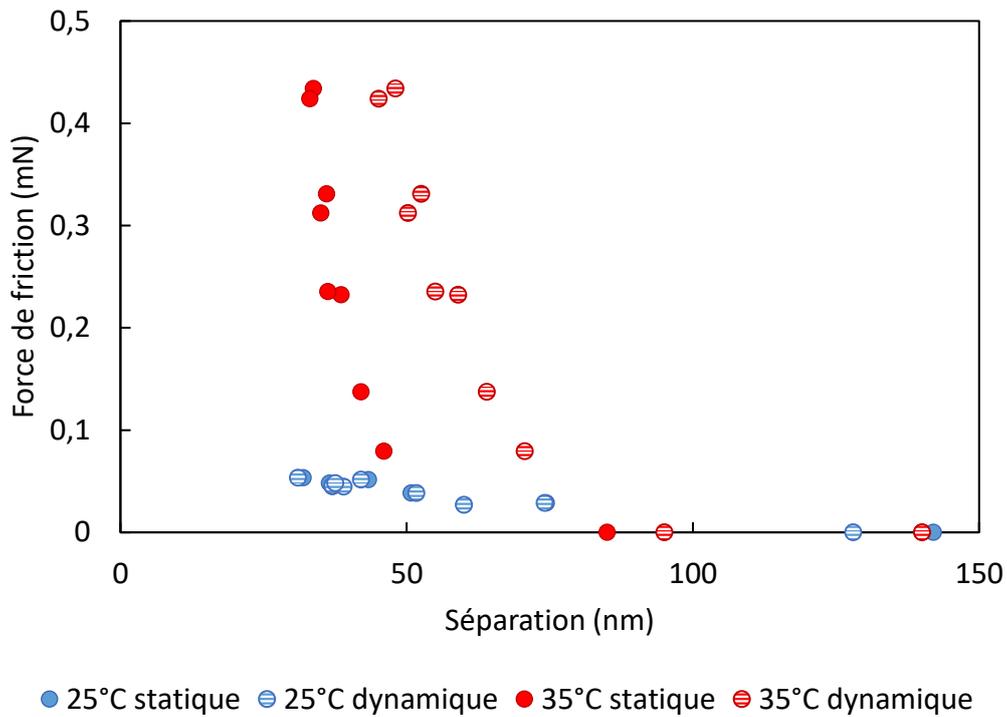


Figure III-74. Évolution des forces de friction mesurées avec des couches de MPNS physisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C (bleu) et 35°C (rouge), en fonction de la séparation statique (cercles pleins) et dynamique (cercles rayés).

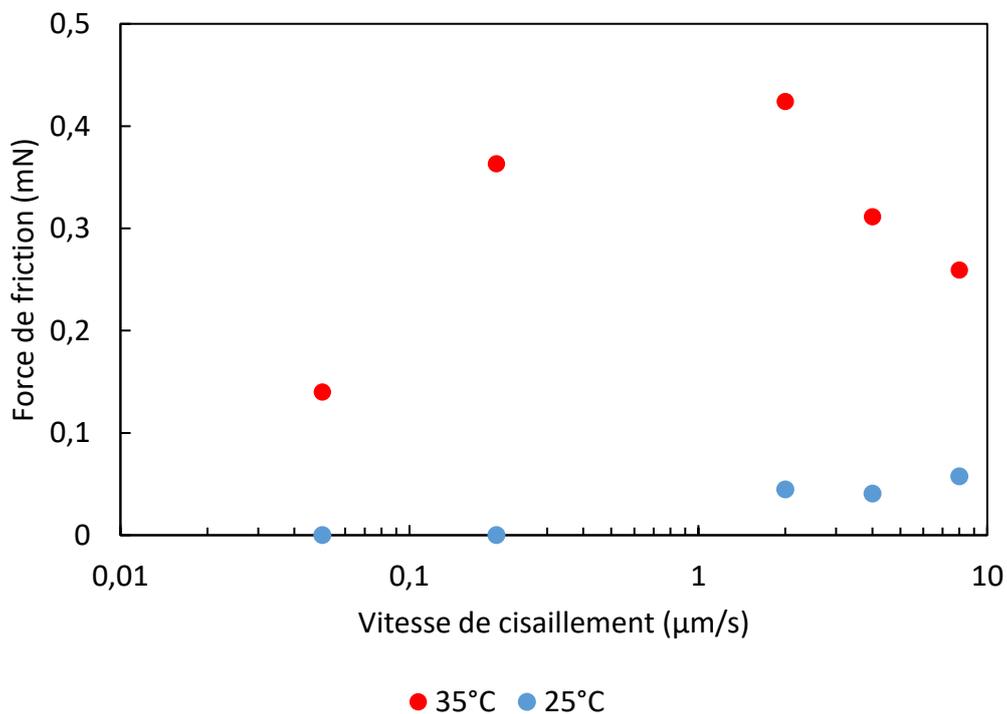


Figure III-75. Évolution des forces de friction mesurées avec des couches de MPNS physisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C (bleu) et 35°C (rouge) en fonction de la vitesse de cisaillement, pour des charges normales appliquées de 275 μN à 25°C et 191 μN à 35°C. Notons une fois de plus que les valeurs obtenues pour 50 nm/s ne sont pas totalement fiables en raison du glissement incomplet voire inexistant entre les surfaces à cette amplitude de mouvement.

Le second paramètre que nous avons corrélé à la force de friction est la vitesse de cisaillement (Figure III-75). Sur ce graphe, nous observons que la force de friction dépend de la vitesse : dans le cas à 25°C, la friction augmente avec la vitesse ; à 35°C, elle augmente pour les vitesses les plus faibles, mais diminue à partir de 2 $\mu\text{m/s}$. Il est important de mentionner qu'aux vitesses inférieures ou égales à 0,05 $\mu\text{m/s}$, la distance parcourue par la surface inférieure est très faible. En effet, pour atteindre des vitesses aussi basses que 0,05 $\mu\text{m/s}$, l'amplitude du déplacement de la surface inférieure a été réduite à 300 nm, ce qui correspond à l'ordre de grandeur du diamètre des microgels. Il est alors impossible de s'assurer qu'il y a glissement total entre les deux couches et que le régime quasi-stationnaire est atteint. Par conséquent, les valeurs des forces de friction mesurées à ces vitesses ne sont pas représentatives de la friction entre les couches, mais plutôt de la force de rappel exercée par les microgels eux-mêmes.

Enfin, le fait que la force de friction passe par un maximum en fonction de la vitesse de cisaillement nous permet d'expliquer la présence des pics de stiction que nous avons observés sur les traces de friction. En effet, le maximum de force de friction se situe autour de 2 $\mu\text{m/s}$. Lorsque la vitesse est supérieure à cette valeur, la surface inférieure doit passer par 2 $\mu\text{m/s}$ lors de l'accélération au cours du changement de direction, faisant ainsi passer la friction par son maximum jusqu'à ce que l'accélération soit terminée. Le pic de stiction observé résulte fort probablement de la forme en « cloche » de la variation de la friction en fonction de la vitesse.

Il y a un dernier point que nous souhaitons aborder, à savoir le comportement des couches à 30°C. Nous avons délibérément masqué ces résultats dans cette partie (Figures III-70 à III-75) pour simplifier la lecture, et pouvoir traiter ce cas particulier à part. Dans les conditions dans lesquelles nous avons travaillé pour faire ces mesures dynamiques avec les MPNS physisorbées en présence de NaNO_3 , l'épaisseur des couches était bien plus faible à 30°C qu'à 25°C et 35°C, tout en travaillant aux mêmes charges normales appliquées (Figure III-76). Néanmoins, nous observons que la surépaisseur augmente progressivement avec la température.

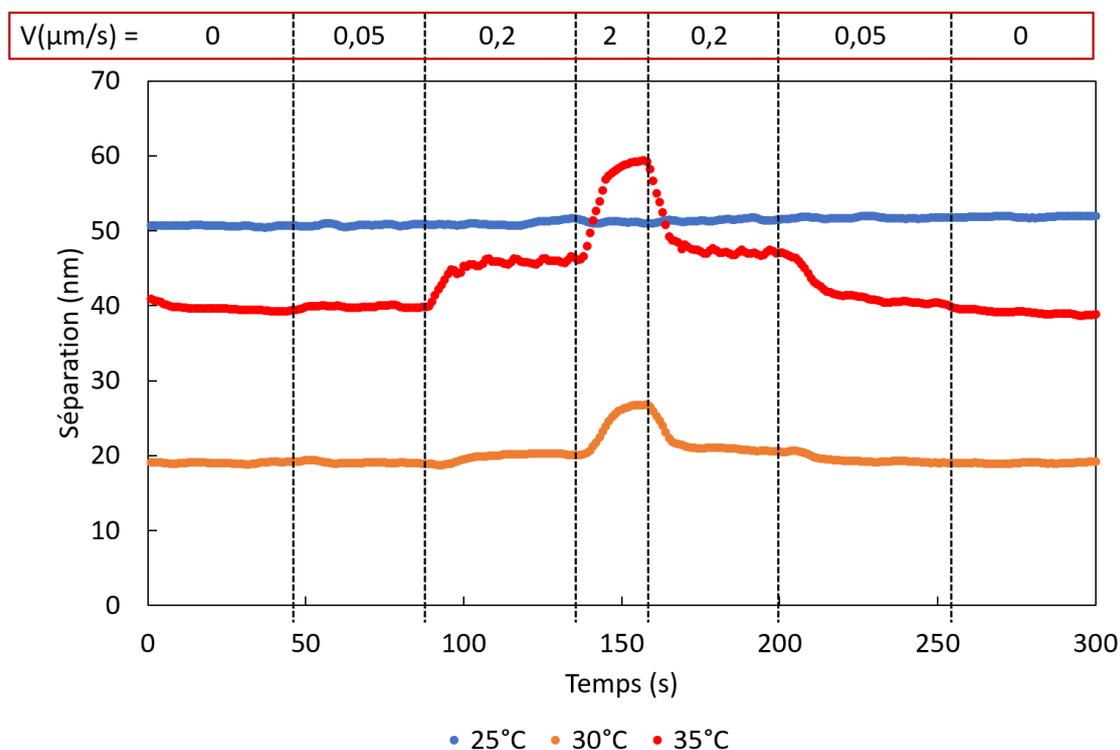


Figure III-76. Évolution de la séparation entre deux couches de MPNS physisorbées avec la vitesse de cisaillement en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C (bleu), 30°C (orange) et 35°C (rouge) au cours d'une expérience de friction avec une charge normale appliquée de 83 μN .

Nous observons ici clairement une épaisseur (dans le cas statique comme dynamique) bien plus faible à 30°C qu'à 35°C. Nous n'avons pas discerné un tel phénomène dans les profils de force en mode statique présentés précédemment, à l'exception de quelques valeurs légèrement inférieures sous une forte charge normale appliquée (Figure III-51). Nous attribuons cette variation d'épaisseur à une diminution du module élastique des microgels lors du passage de la PTT, comme cela a été rapporté dans différents travaux portant sur des microgels en solution.^{99,215-217} En effet, il existe un domaine de température autour de la PTT dans lequel le module élastique des microgels chute (Figure III-77). Nous pensons que lors de nos expériences de friction, nous avons accidentellement atteint ce minimum, ce qui expliquerait qu'une même charge normale appliquée mène à des épaisseurs drastiquement inférieures, et que nous ne l'ayons observé que dans quelques expériences avec les mêmes échantillons. Par la suite, nous ne présenterons que les résultats obtenus à 25°C et 35°C pour s'affranchir de cette sensibilité.

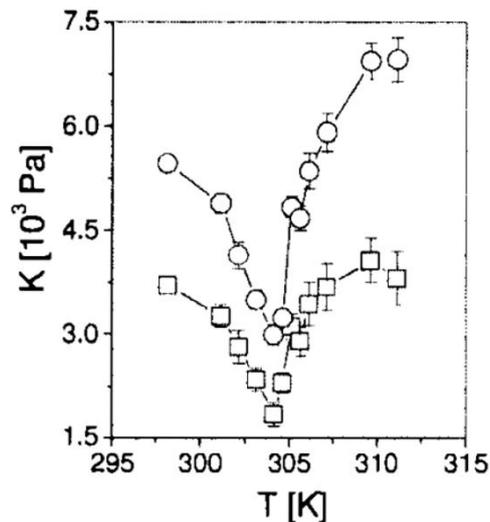


Figure III-77. Exemple de mesures montrant la chute du module de compressibilité de microgels de pNIPAM autour de la PTT, en fonction de la température, mesuré pour des compressions volumiques de 15%v (carrés) et 30%v (cercles). Avec la permission de ⁸⁸.

III-C.3.2. Effet de la nature des sels, NaNO₃ ou TPB

Nous pouvons maintenant comparer les résultats obtenus précédemment avec ceux obtenus en présence de tétraphénylborate. L'ajout de 1 mM de TPB mène à des résultats comparables à ceux obtenus avec le NaNO₃ en termes de variation de la force de friction en fonction de la charge normale appliquée pour les MPNS physisorbés (Figure III-78). En effet, la légère variation à 35°C entre les mesures effectuées avec le NaNO₃ et le TPB est inférieure à l'erreur, et ne peut être considérée. La seule différence significative est visible à 25°C pour des charges normales appliquées supérieures à 0,2 mN, qui peut être attribuée à la variation de PTT due au TPB. À 25°C, la couche est donc dans un état plus proche de la transition, ce qui, combiné avec l'augmentation de la concentration locale en polymère (comme décrit à la Figure III-66), augmente la friction.

Nous savons d'après les résultats en DLS et QCM présentés précédemment que ce sel modifie la charge ionique des microgels, change leur taille et diminue la PTT. Les mesures de forces statiques ont permis de confirmer la variation de taille et de PTT, et il semble que les mesures dynamiques confirment aussi l'abaissement de la PTT en présence de TPB. En effet, nous observons qu'en présence de TPB, le comportement en friction des couches de MPNS physisorbés, notamment l'apparition d'une surépaisseur, est comparable avec celui en présence de NaNO₃ mais à une température plus élevée (Figure III-79).

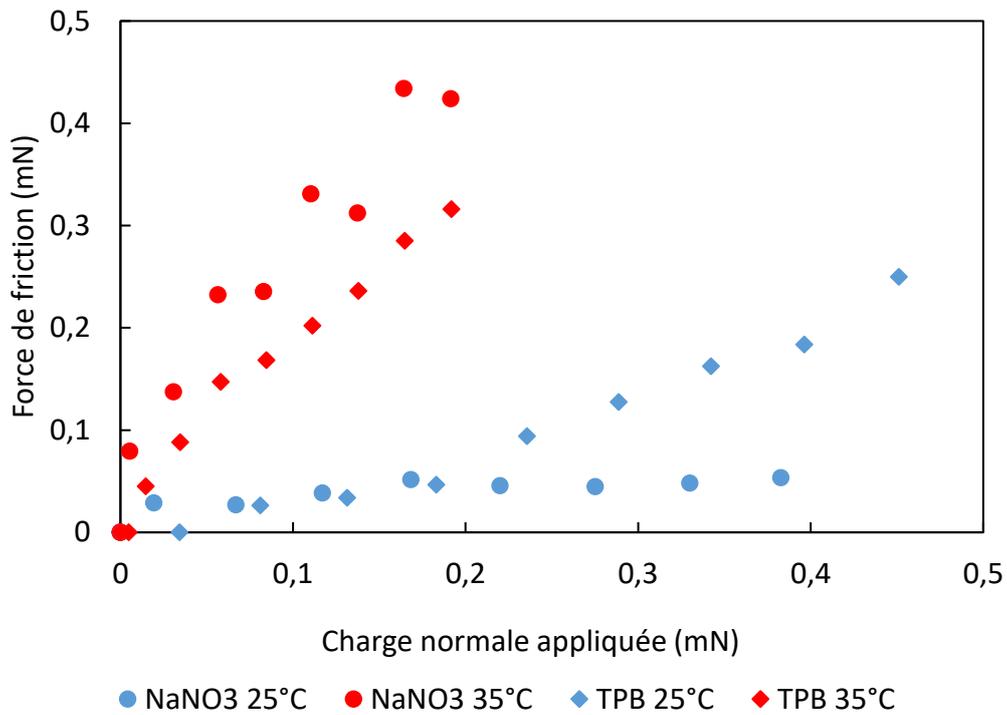


Figure III-78. Évolution des forces de friction mesurées avec des couches de MPNS physisorbées en présence de 1 mM de NaNO₃ (cercles) et TPB (losanges), à 25°C (bleu) et 35°C (rouge) en fonction de la charge normale appliquée sous une vitesse de cisaillement de 2 μm/s.

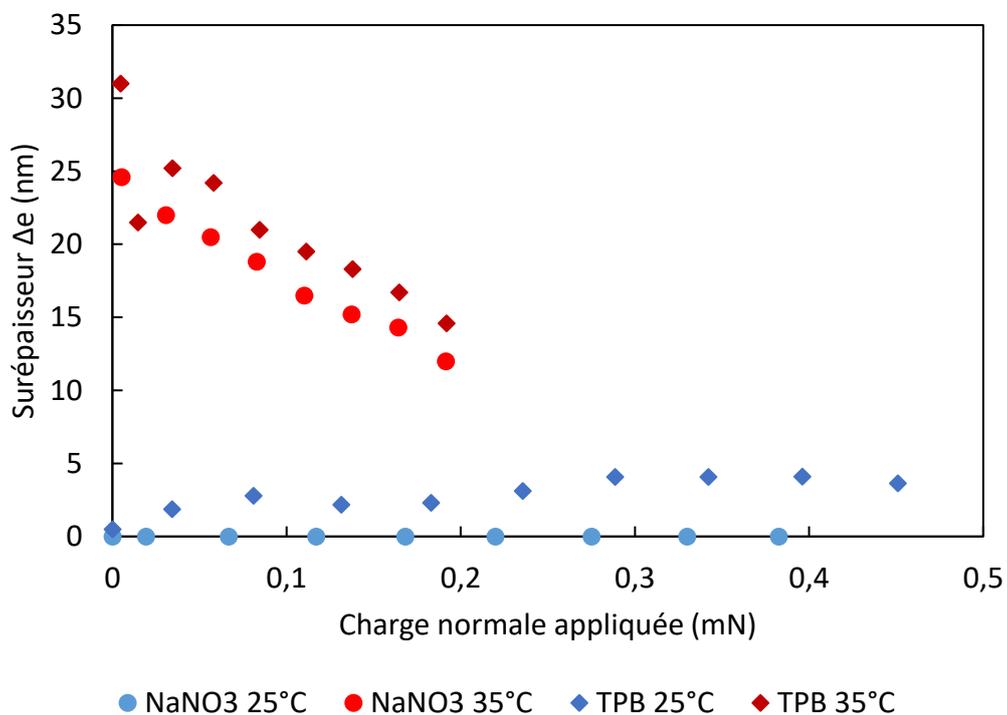


Figure III-79. Évolution des surépaisseurs mesurées avec des couches de MPNS physisorbées en présence de 1 mM de NaNO₃ (cercles) et TPB (losanges) à 25°C (bleu) et 35°C (rouge) en fonction de la charge normale appliquée, sous une vitesse de cisaillement de 2 μm/s.

De ces résultats, nous observons que les surépaisseurs à 35°C avec le TPB sont légèrement supérieures à celles obtenues avec le NaNO₃ à la même température, mais également l'apparition d'une surépaisseur à 25°C avec le TPB, ce qui est très certainement dû à l'abaissement de la PTT en présence de ce sel.

III-C.3.3. Effet du taux de réticulation des microgels

Continuons en comparant les systèmes de MPNR avec les résultats présentés précédemment pour les MPNS physisorbés. Le système de MPNR physisorbés a été caractérisé en fonction de la température pour le TPB mais seulement à 25°C pour NaNO₃. Nous avons fait ce choix par contrainte de temps, sachant que nous pourrions par la suite extrapoler les propriétés de la couche de MPNR avec le NaNO₃ d'après l'étude menée avec les MPNS. Nous nous attendons à un comportement en température en présence de NaNO₃ semblable entre les MPNS et les MPNR. Nous avons donc dans un premier temps effectué les mesures de force de friction en fonction de la charge normale appliquée (Figure III-80).

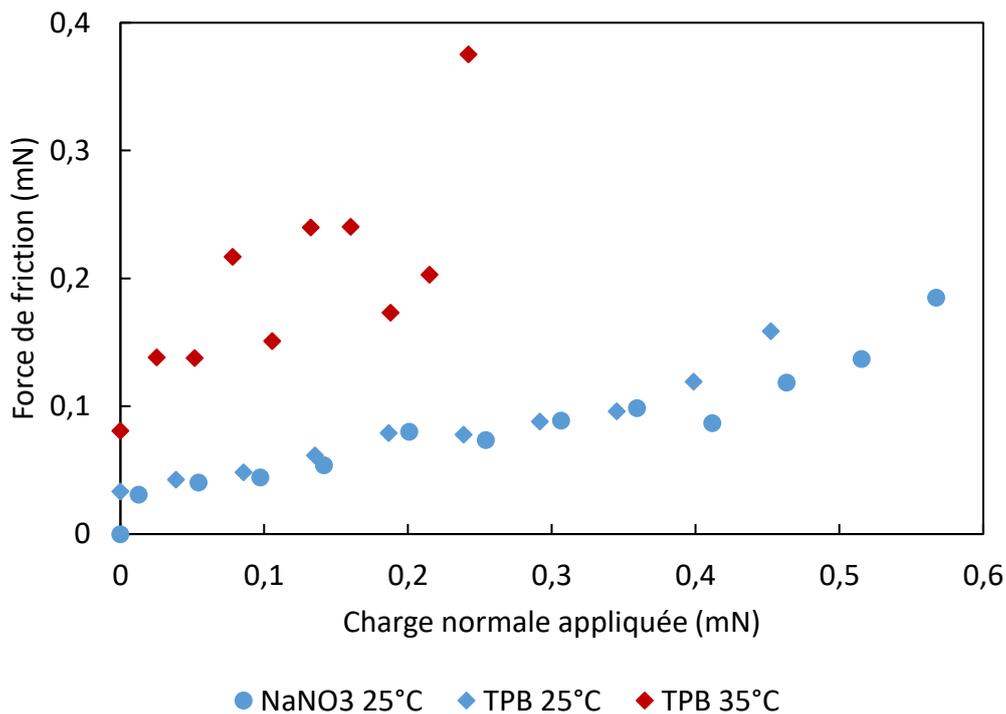


Figure III-80. Évolution des forces de friction mesurées avec des couches de MPNR physisorbées en présence de 1 mM de NaNO₃ (cercles) et TPB (losanges) à 25°C (bleu) et 35°C (rouge) en fonction de la charge normale appliquée, sous une vitesse de cisaillement de 2 μm/s.

De ces résultats, nous observons que les mesures effectuées à 25°C avec le TPB et le NaNO₃ se superposent parfaitement. Cela confirme que notre choix d'effectuer l'intégralité des mesures avec un seul sel était justifié, puisque l'influence des sels sur la friction est assez faible

pour ne pas être ressentie à 25°C, et qu'il s'agit de la température où la couche est la plus sensible. Nous voyons également qu'à 35°C, la friction augmente de façon bien plus importante avec la charge normale appliquée qu'à 25°C, ce qui est comparable au comportement des MPNS, avec une augmentation de la friction lorsque la température est supérieure à la PTT (Figure III-81).

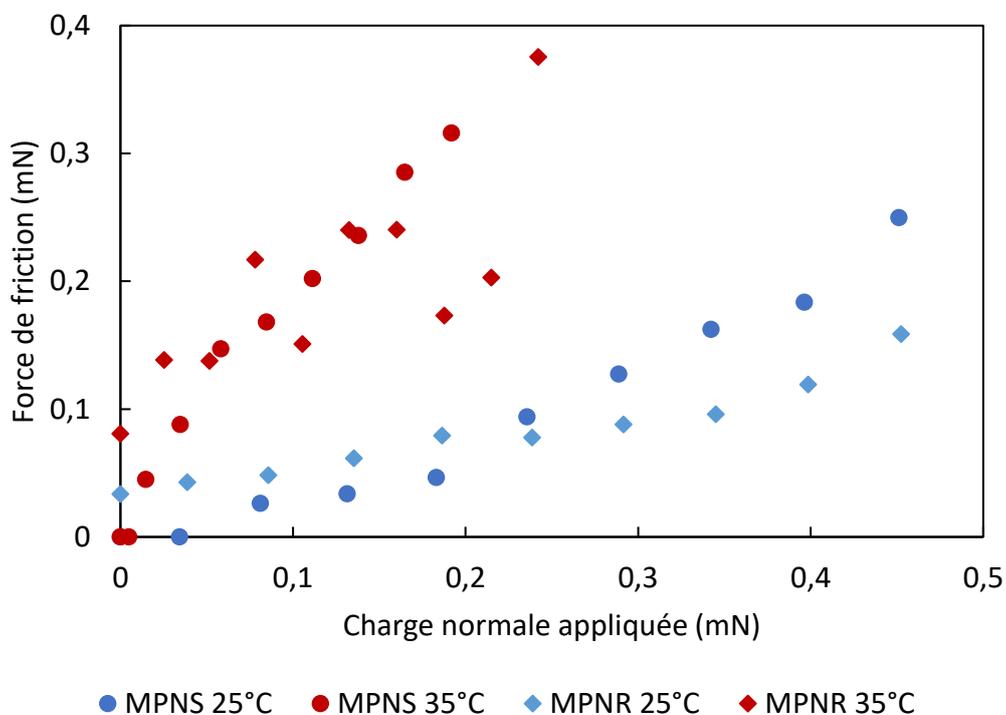


Figure III-81. Évolution des forces de friction mesurées avec des couches de MPNS (cercles) et MPNR (losanges) physisorbées en présence de 1 mM de TPB à 25°C (bleu) et 35°C (rouge) en fonction de la charge normale appliquée, sous une vitesse de cisaillement de 2 $\mu\text{m/s}$.

Cette similarité est plus marquée à 35°C, que ce soit au niveau des valeurs de force de friction ou du coefficient de friction (la pente de la courbe). À 25°C toutefois, une friction plus faible pour les MPNR pour des charges normales appliquées supérieures à 0,2 mN est observée avec un coefficient également plus faible. L'explication la plus vraisemblable de cette variation de friction à 25°C entre MPNS et MPNR est à nouveau l'augmentation locale de la concentration en polymère décrite à la Figure III-66 qui génère un comportement comparable à une augmentation de température. La différence de friction mesurée entre MPNS et MPNR pourrait donc être due à la capacité de la couche à être comprimée, et donc liée à la rigidité des particules (plus la couche est souple, moins la charge normale appliquée nécessaire pour passer la transition de phase est importante).

Si la friction n'a pas été particulièrement influencée par la variation du taux de réticulation des microgels, ce n'est en revanche pas le cas pour la surépaisseur (Figure III-82).

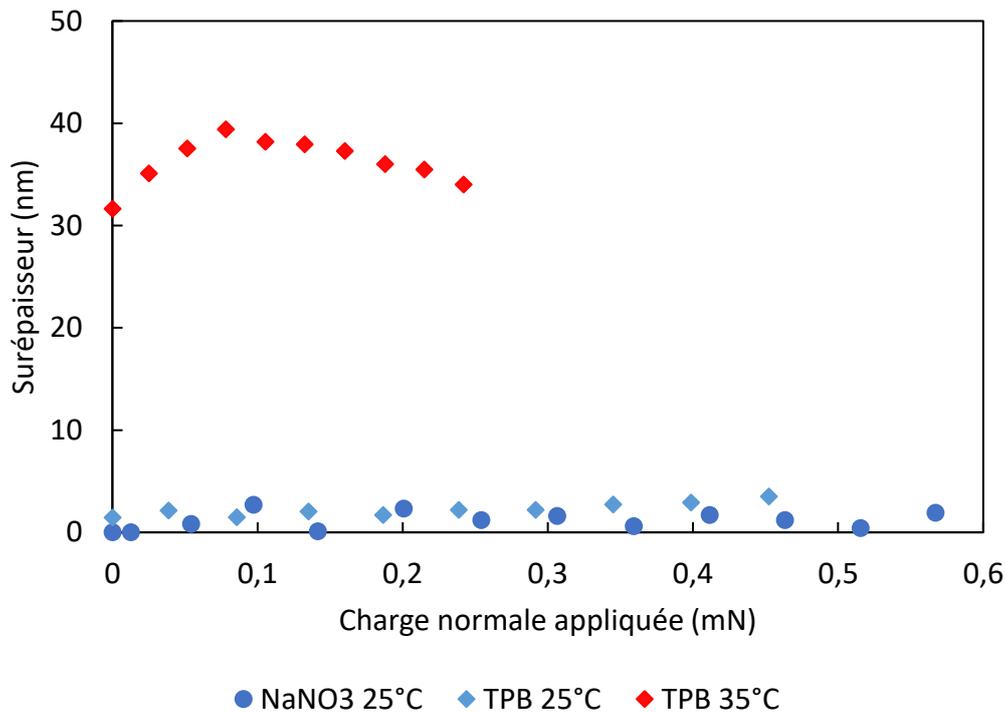


Figure III-82. Évolution des surépaisseurs mesurées avec des couches de MPNR physiorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 (cercles) et TPB (losanges) à 25°C (bleu) et 35°C (rouge) en fonction de la charge normale appliquée sous une vitesse de cisaillement de 2 $\mu\text{m/s}$.

En effet, une surépaisseur pour les couches MPNR est observable à 25°C en présence de NaNO_3 , ce qui n'est pas le cas avec les couches de MPNS, et est légèrement supérieure en présence de TPB à la même température, encore une fois très probablement attribuable à l'abaissement de la PTT en présence de ce sel.

III-C.3.4. Effet de la nature du greffage, physiorption ou chimisorption

Le troisième paramètre que nous avons décidé de faire varier au cours des expériences de friction est la nature du greffage des microgels sur le mica afin de déterminer si les couches chimisorbées résistent mieux au cisaillement. Les expériences de cisaillement sur les couches chimisorbées ont été exclusivement menées en présence de nitrate de sodium. Nous ne rappellerons donc pas systématiquement que nous travaillons avec le NaNO_3 par la suite afin d'alléger le texte.

Comme nous l'avons rapporté lors de la construction des profils de force, les couches de MPNS chimisorbées présentent une grande variabilité d'épaisseur lors des premières approches, contrairement aux couches physiorbées, de fait de la moindre homogénéité de la couche. Cette variabilité est particulièrement visible au cours de l'expérience de cisaillement (Figure III-83).

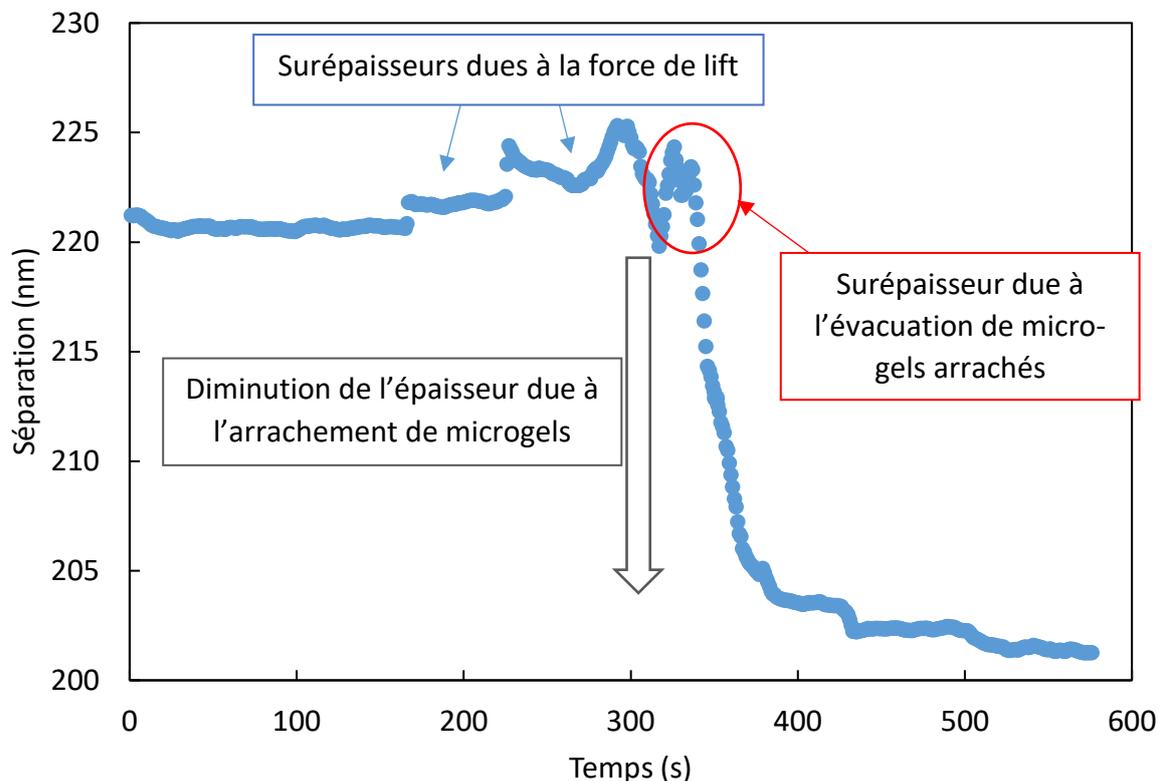


Figure III-83. Évolution de la séparation entre deux couches de MPNS chimisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C au cours d'une expérience de friction.

Ces résultats, observés avec les MPNS, confirment bien qu'une partie de la couche déposée lors de la chimisorption n'est pas ou peu liée de façon covalente au substrat. De plus, d'après les valeurs d'épaisseur élevées que nous avons relevées, il semble très probable qu'il ne s'agisse pas d'une simple monocouche de microgels après le dépôt. Néanmoins, après plusieurs cycles de friction et de compression normale, les surfaces se libèrent d'une certaine quantité de microgels et l'épaisseur se stabilise à des valeurs comparables, voire identiques, à celles observées dans le cas de la physisorption (Figure III-60).

Nous avons exploité les mesures réalisées lors des expériences de cisaillement une fois l'épaisseur des couches stabilisée. Ces mesures ou traces de friction sont semblables à celles observées avec les MPNS physisorbés, à l'exception du fait que nous n'observons pas de pic de stiction (Figure III-84).

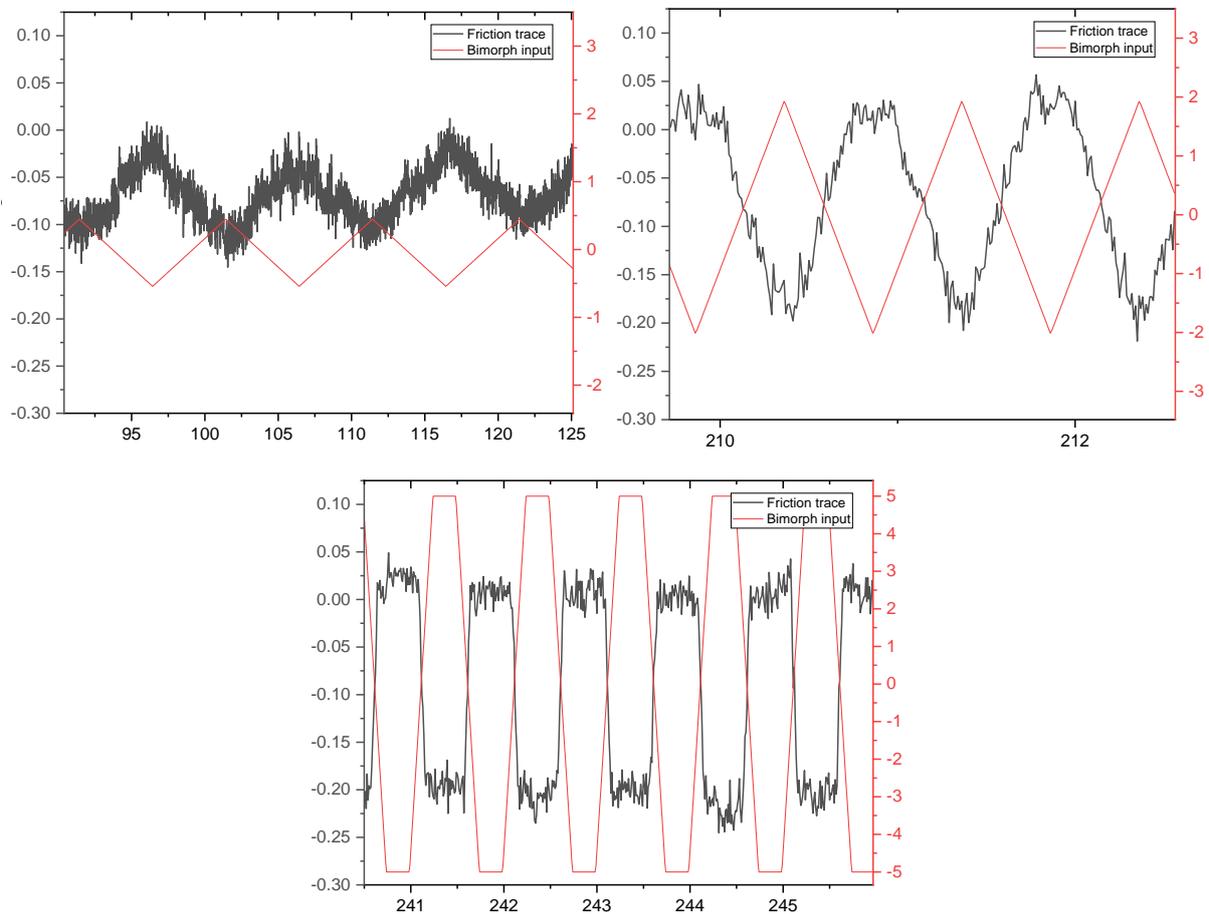
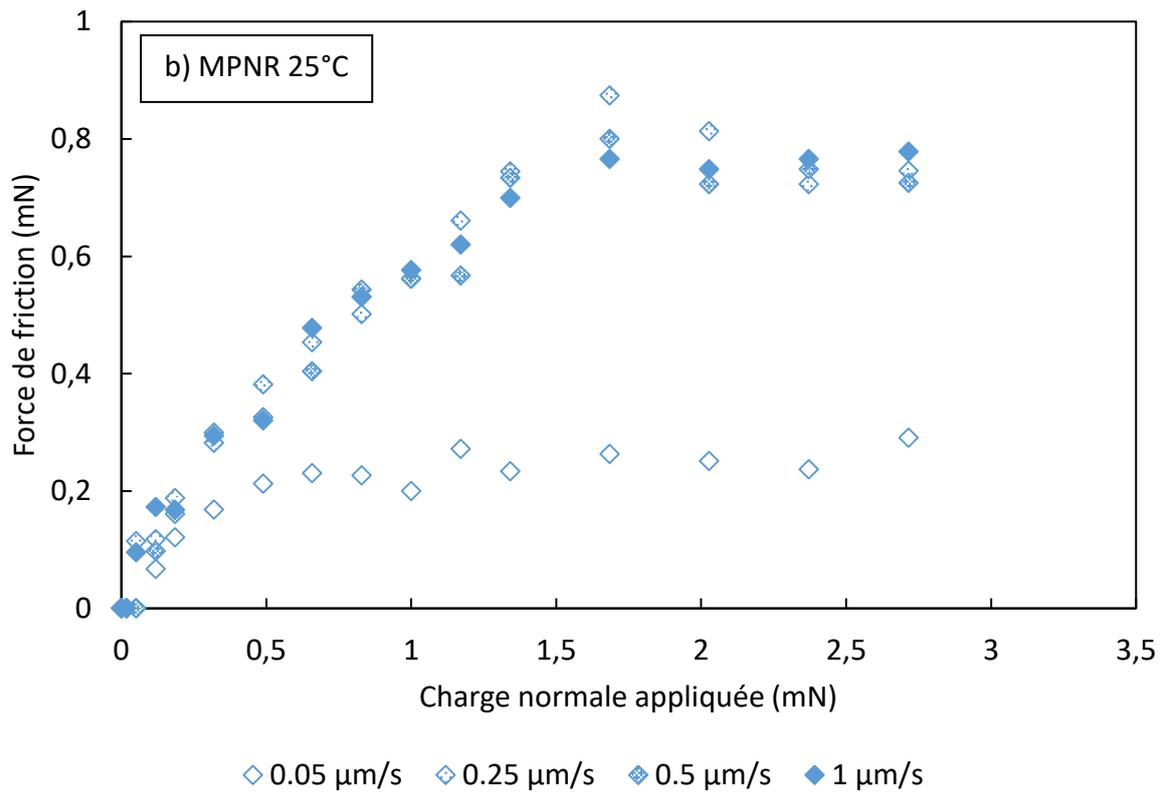
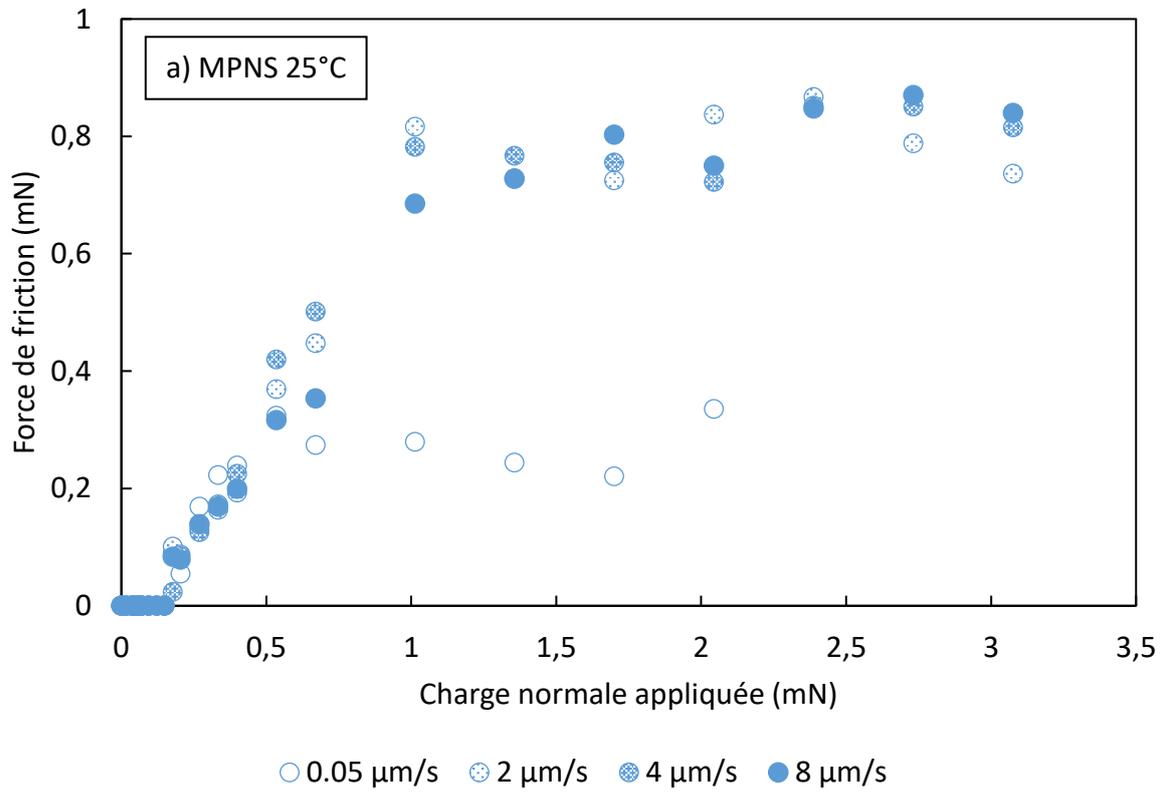


Figure III-84. Traces de force de friction (gris) et du déplacement imposé à la surface inférieure par l'actuateur (rouge), obtenues avec des couches de MPNS chimisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C à une charge normale appliquée de 1,2 mN, sous des vitesses de cisaillement de 0,05 $\mu\text{m/s}$ (haut gauche), 2 $\mu\text{m/s}$ (haut droite) et 8 $\mu\text{m/s}$ (bas).

Il y a toujours apparition d'un déphasage entre le mouvement imposé et la force mesurée lorsque la vitesse augmente. La friction est visiblement stable lorsque la vitesse et la distance parcourue sont assez élevées. Par ailleurs, nous attribuons l'absence de déphasage et la trace instable à 0,05 $\mu\text{m/s}$ au fait que la distance parcourue dans ces conditions est de 300 nm, donc de l'ordre de grandeur du diamètre des microgels. Il est donc fortement probable qu'il n'y ait pas de glissement entre les couches de microgel, mais simplement une déformation des couches et du ressort.

Encore une fois, à partir de ces traces de friction, il est possible de calculer la force de friction, et de la représenter en fonction de la charge normale appliquée, que nous rapportons à la Figure III-92 pour les MPNS et les MPNR chimisorbés à 25 et 35°C à différentes vitesses de cisaillement. Remarquons que nous avons pu appliquer des charges normales plus élevées par rapport aux couches physisorbées, car rien n'indiquait la présence d'endommagement au cours des expériences (après stabilisation des épaisseurs).



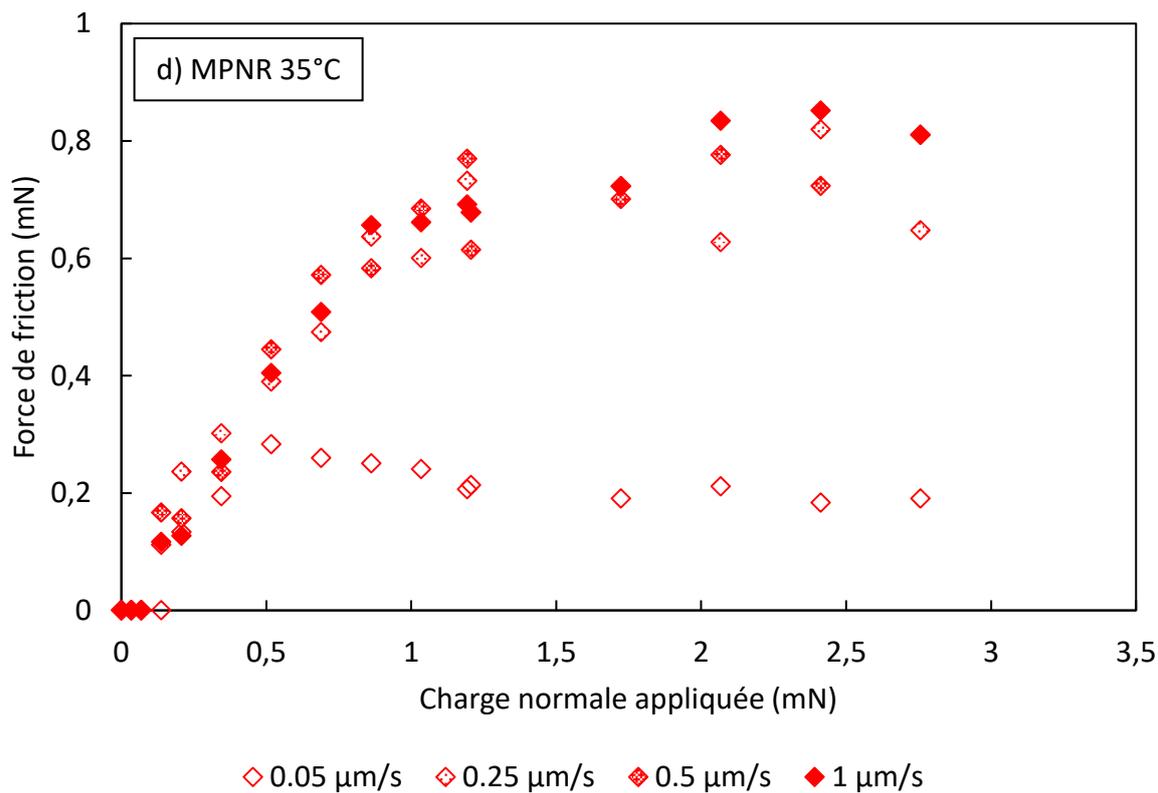
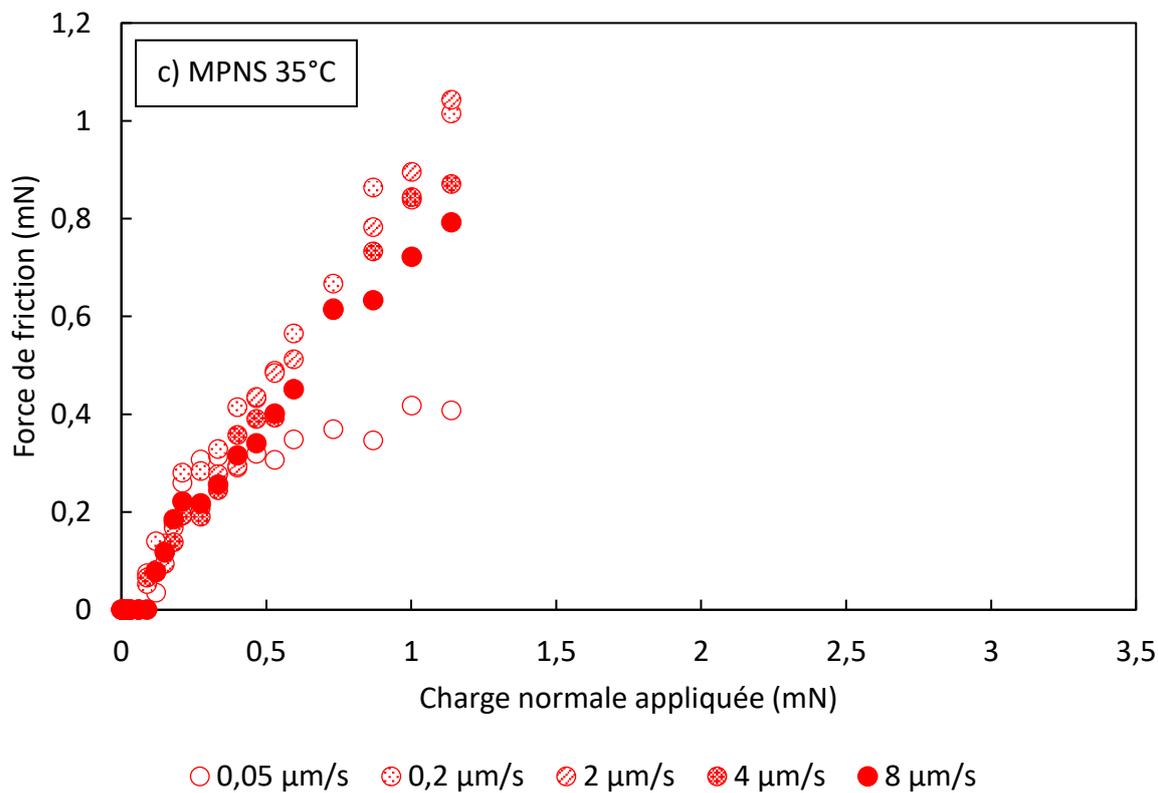


Figure III-85. Évolution des forces de friction entre des couches de microgels chimisorbées en fonction de la charge normale appliquée en présence de 1 mM de NaNO_3 sous différentes vitesses de cisaillement, mesurées avec : a) MPNS à 25°C, b) MPNR à 25°C, c) MPNS à 35°C et d) MPNR à 35°C.

Avec cisaillement et sans endommagement visible, les charges normales appliquées maximales que nous avons atteintes avec les couches physisorbées étaient de 0,45 mN à 25°C et 0,25 mN à 35°C, et ce pour les deux microgels, quel que soit le sel. Avec les couches chimisorbées, nous avons atteint 3 mN à 25°C et 35°C (Figure III-85). Il semble donc que la robustesse des couches soit bien accrue avec ce type de greffage, par rapport à la physisorption.

Plusieurs comportements intéressants peuvent être observés à la Figure III-85. Le premier, et le plus flagrant, est la présence d'un plateau de force de friction pour toutes les vitesses étudiées, à l'exception des MPNS à 35°C. Néanmoins, dans ces conditions, les charges normales appliquées supérieures à 1,2 mN n'ont pas été appliquées par souci d'endommagement des surfaces. Il semble cependant probable qu'un plateau soit atteint pour des valeurs de charge normales appliquées supérieures à 1 mN puisqu'un début de plateau est observable pour la vitesse la plus faible, 0,05 $\mu\text{m/s}$. Un plateau est observé dans toutes les conditions présentées à cette vitesse, tendant également à confirmer l'hypothèse que la force de friction devient constante à partir d'une certaine charge normale appliquée. Le comportement tribologique à 0,05 $\mu\text{m/s}$ pour tous les systèmes se distingue, puisque les valeurs de force de friction obtenues à cette vitesse sont clairement inférieures aux autres, et ce d'un facteur 3 à 6. Nous attribuons encore une fois cette différence de comportement au fait que la distance parcourue par la surface inférieure est de 300 nm, ce qui correspond à l'ordre de grandeur d'un microgel. Nous pensons donc qu'il n'y a pas (ou très peu) de glissement, mais plutôt une déformation élastique de la couche de microgels. D'autre part, les valeurs obtenues pour cette vitesse de 0,05 $\mu\text{m/s}$ se distinguent particulièrement bien des valeurs mesurées aux autres vitesses, car ces dernières semblent toutes tendre vers les mêmes valeurs, à savoir 0,7 à 0,8 mN, quelle que soit la vitesse de cisaillement. Cela signifie que la charge normale appliquée et la vitesse de cisaillement (sur deux ordres de grandeur) n'influencent pas la friction, ce qui est en soi un résultat très intéressant. Nous pensons par ailleurs que c'est cette absence de variation de la friction avec la vitesse qui est responsable de l'absence de pics de stiction, que nous avons en revanche observés dans le cas des couches physisorbées.

Nous avons ensuite comparé les forces de friction entre les deux microgels MPNS et MPNR et à deux températures différentes (25 et 35°C) pour des vitesses du même ordre de grandeur : 2 $\mu\text{m/s}$ pour les MPNS, 1 $\mu\text{m/s}$ pour les MPNR (Figure III-86).

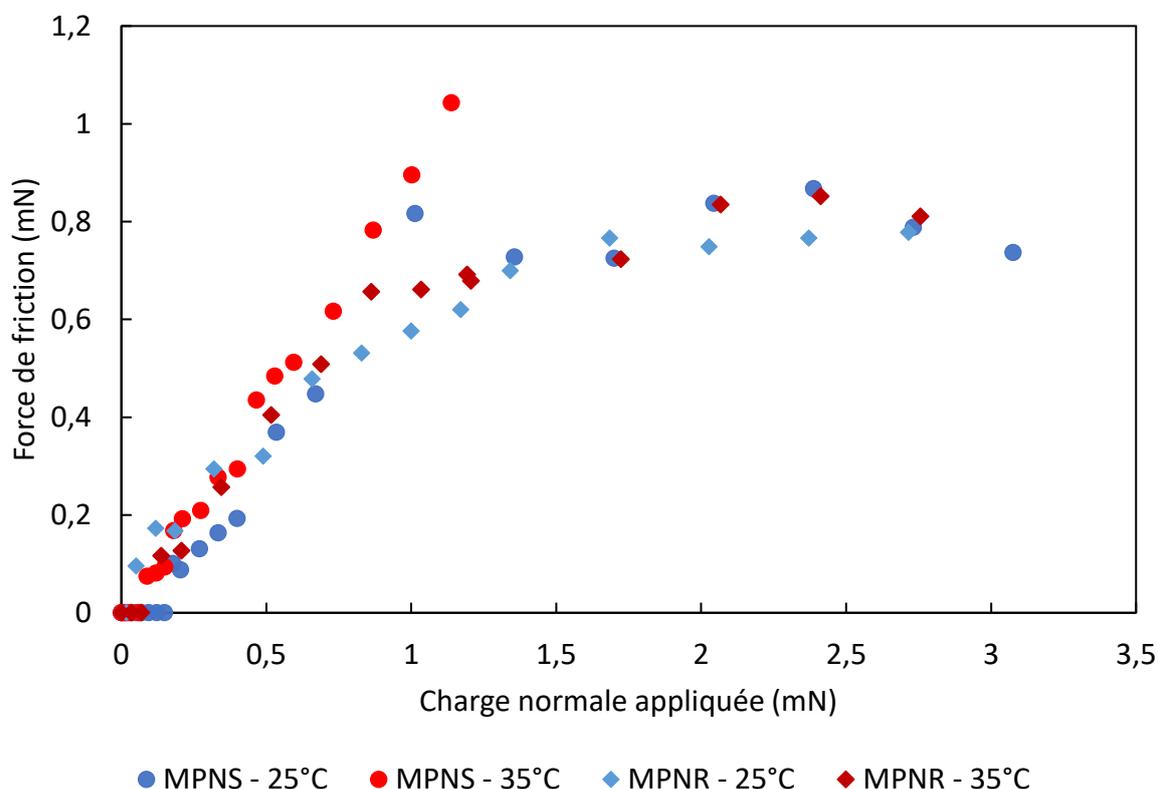


Figure III-86. Évolution des forces de friction mesurées avec des couches de MPNS (cercles) et MPNR (losanges) chimisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C (bleu) et 35°C (rouge) en fonction de la charge normale appliquée, sous une vitesse de cisaillement de $2 \mu\text{m/s}$ pour les MPNS et $1 \mu\text{m/s}$ pour les MPNR.

La première information à tirer de ces résultats est que la température ne semble pas avoir d'influence sur la friction pour les microgels chimisorbés, ce qui n'était pas prévisible puisque nous avons observé des différences importantes de friction entre 25 et 35°C dans le cas des couches physisorbées. Toutefois, il est possible d'expliquer ce comportement avec la même explication que nous avons donnée pour le comportement adhésif des couches chimisorbées à 25°C (Figure III-65), ainsi que pour l'augmentation de friction pour les couches physisorbées à 25°C (Figure III-81), à savoir un changement de la PTT dû à la compression (Figure III-66). Ainsi, à 25°C, le fait d'augmenter la température n'influence que très peu les propriétés des microgels comprimés, expliquant ainsi l'absence de différence notable entre les mesures réalisées à 25 et 35°C. Comme nous l'avons vu aux Figures III-92 et III-93, il semble que la friction devienne constante au-delà d'une certaine charge normale appliquée. Afin de confirmer la présence d'un plateau, nous avons fait une étude avec les MPNS chimisorbés à 25°C pour des charges normales appliquées plus élevées, en prenant le risque d'endommager les échantillons (Figure III-87).

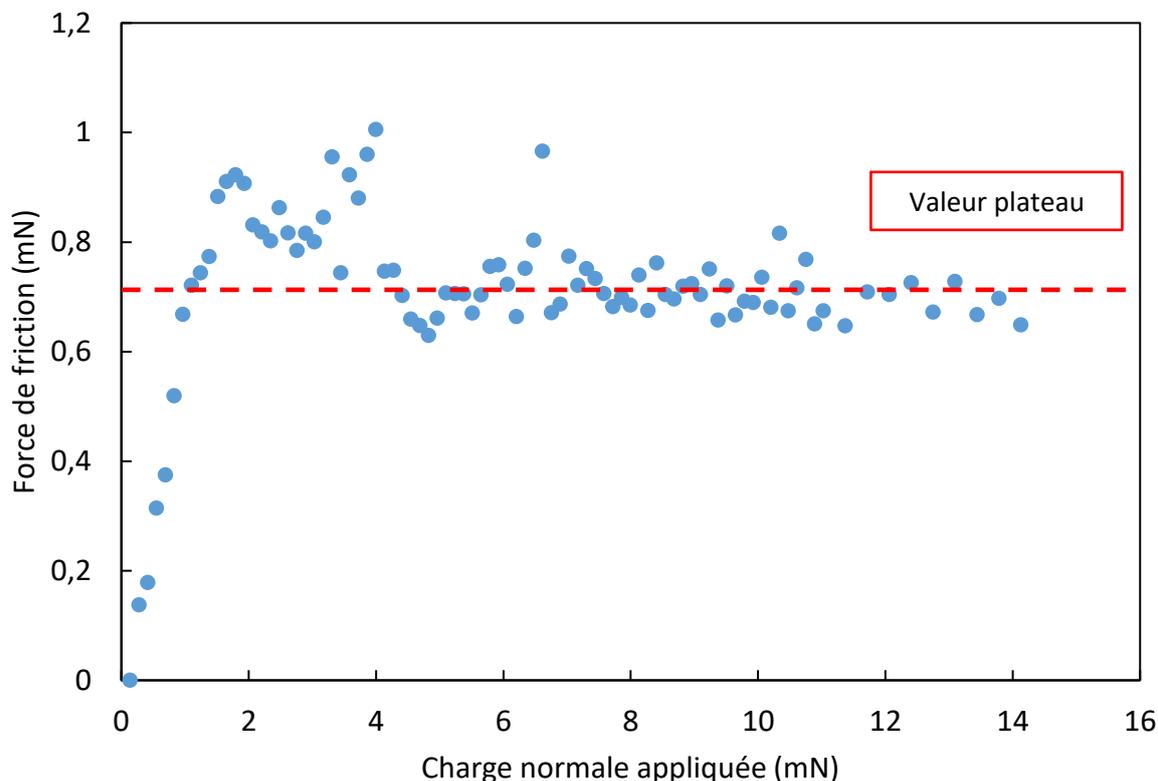


Figure III-87. Évolution de la force de friction mesurée avec des couches de MPNS chimisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C en fonction de la charge normale appliquée, sous une vitesse de cisaillement de 2 $\mu\text{m/s}$.

Nous observons donc bien une valeur plateau de la force de friction avec la charge normale appliquée, autour de 0,7 mN, pour des charges normales appliquées étant jusqu'à cinq fois supérieures aux maxima de charge normale appliquée précédemment (Figure III-86). La saturation de la force de friction semble donc être réelle, et nous discuterons en détail de ce comportement par la suite dans la partie III-D.2.

Ces mesures de friction à forte charge normale appliquée ont été effectuées consécutivement sur le même point de contact et nous avons mesuré la distance de séparation sur l'intégralité de la durée de la mesure, nous permettant ainsi d'identifier des variations importantes d'épaisseur (Figure III-88).

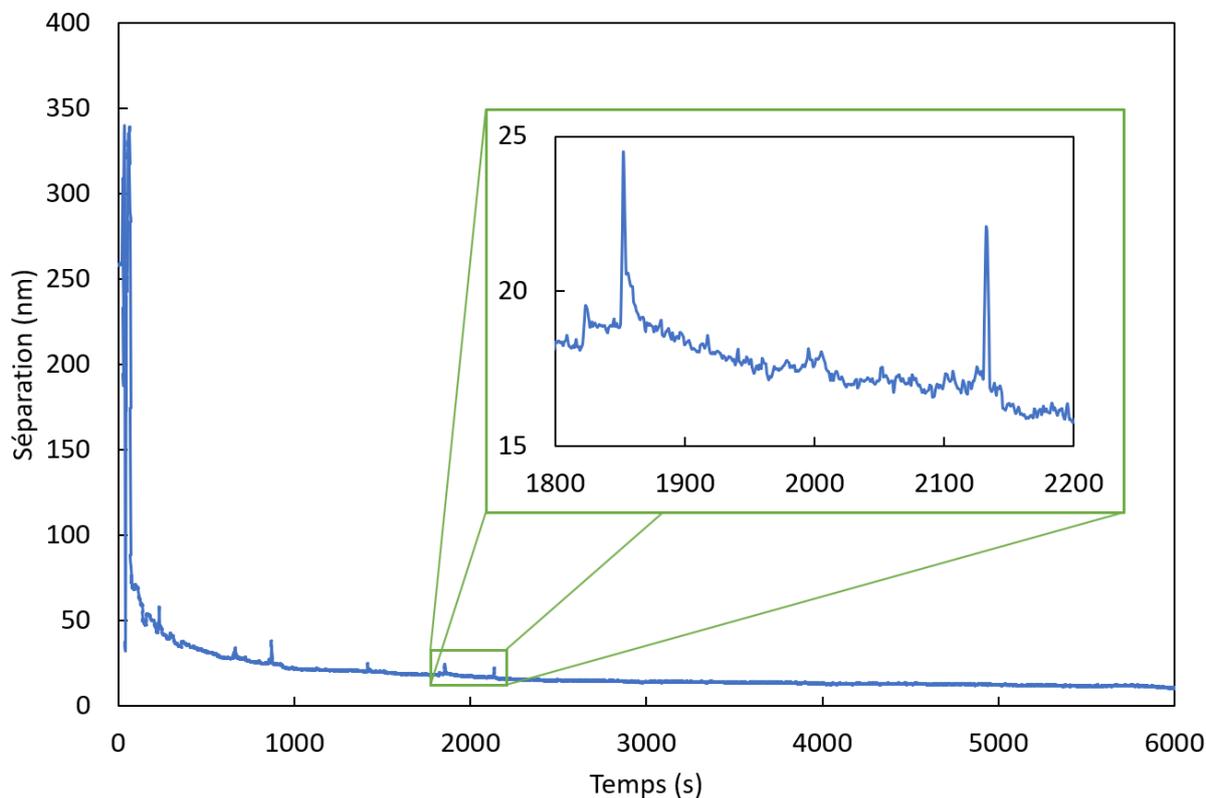


Figure III-88. Évolution de la séparation mesurée entre deux couches de MPNS chimisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C au cours de l'expérience de friction présentée dans le graphe précédent. L'encart est un grossissement de variations aigües de l'épaisseur.

Ces pics d'épaisseurs apparaissent pendant le cisaillement, mais durent généralement une vingtaine de secondes avant que l'épaisseur ne revienne à sa valeur initiale, et ne sont pas corrélés à la friction – il ne s'agit donc pas de surépaisseurs dues à l'apparition d'une force de lift. Ces pics sont donc très certainement la conséquence de l'arrachement de matière au cours du cisaillement, avant d'être évacuée de la zone de contact. Des travaux effectués au sein du groupe ont déjà rapporté ce type de phénomène, et étudié la corrélation entre le temps nécessaire à l'évacuation de la matière et les propriétés dynamiques du système.^{190,218}

Ce type d'événement a également été observé au cours d'une autre expérience, effectuée pour établir le modèle de la force de lift, où nous avons remplacé l'eau par du diéthylène glycol (DEG) et qui sera traitée dans la partie III-D.1. Ces mesures ont été effectuées avec des MPNR chimisorbées à 25°C. Lors de la mesure de la distance de séparation au cours du cisaillement dans le DEG, nous avons observé une augmentation de la séparation avant et après cisaillement – lors du cisaillement, il y a toujours une surépaisseur due à la force de lift, mais celle-ci disparaît une fois les surfaces immobiles. Or, nous remarquons dans cette expérience en particulier que l'épaisseur au repos n'est pas la même au début et à la fin de l'expérience (Figure III-89).

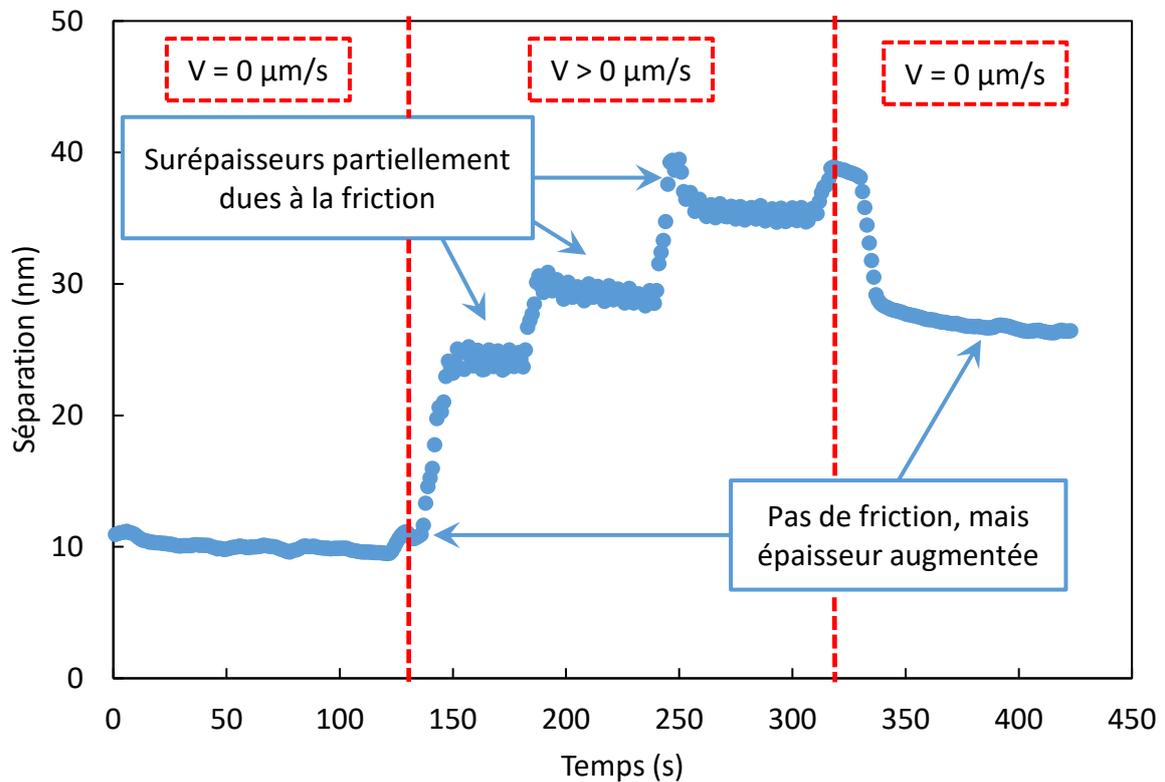


Figure III-89. Évolution de la séparation mesurée entre deux couches de MPNR chimisorbées en présence de DEG à 25°C au cours d’une expérience de friction, sous une charge normale appliquée de 1,38 mN.

Il s’agit donc encore une fois probablement de matière arrachée au substrat, mais piégée dans la zone de contact. Ceci est confirmée par la trace de friction, qui montre d’une part une forte augmentation de la friction, comportement typique en cas d’endommagement des surfaces, et la disparition simultanée du déphasage, ce qui signifie qu’un objet à l’interface couple les deux surfaces entre elles (Figure III-90).

En représentant l’évolution de la force de friction en fonction de la charge normale appliquée pour une vitesse de cisaillement de 10 $\mu\text{m/s}$, nous obtenons également un résultat intéressant (Figure III-91).

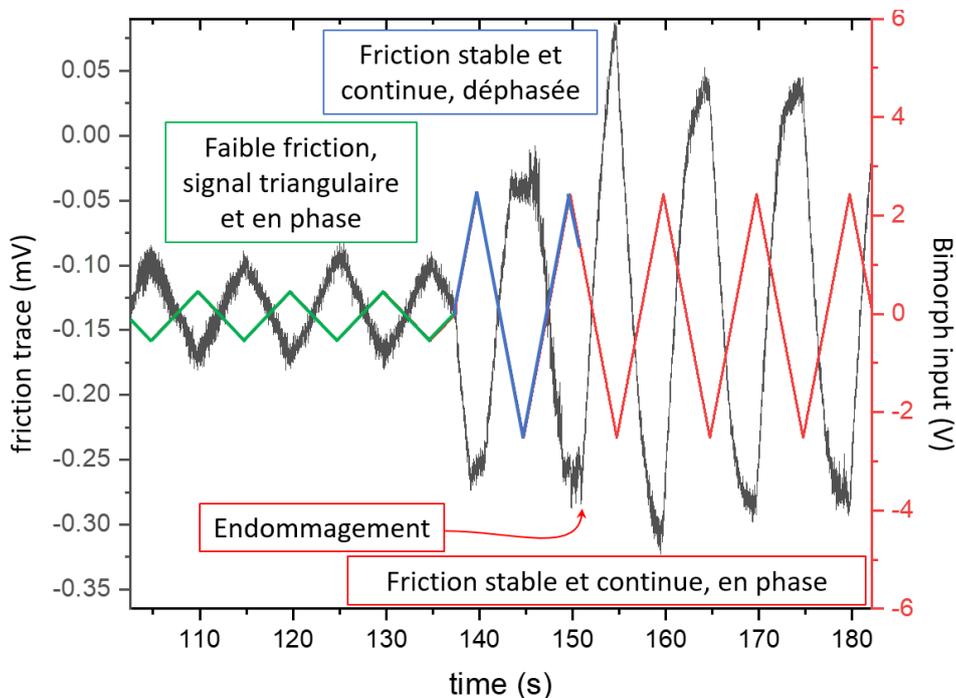


Figure III-90. Traces de friction (gris) obtenues avec des couches de MPNR chimisorbées en présence de DEG à 25°C sous une charge normale appliquée de 1,38 mN, sous des vitesses de cisaillement de 50 nm/s (vert) et 2 μ m/s (bleu et rouge). Les traces verte, bleue et rouge représentent la consigne appliquée à l'actuateur, consigne proportionnelle à la distance parcourue. Les différentes couleurs sont utilisées pour distinguer les différents régimes observés sur la trace de friction.

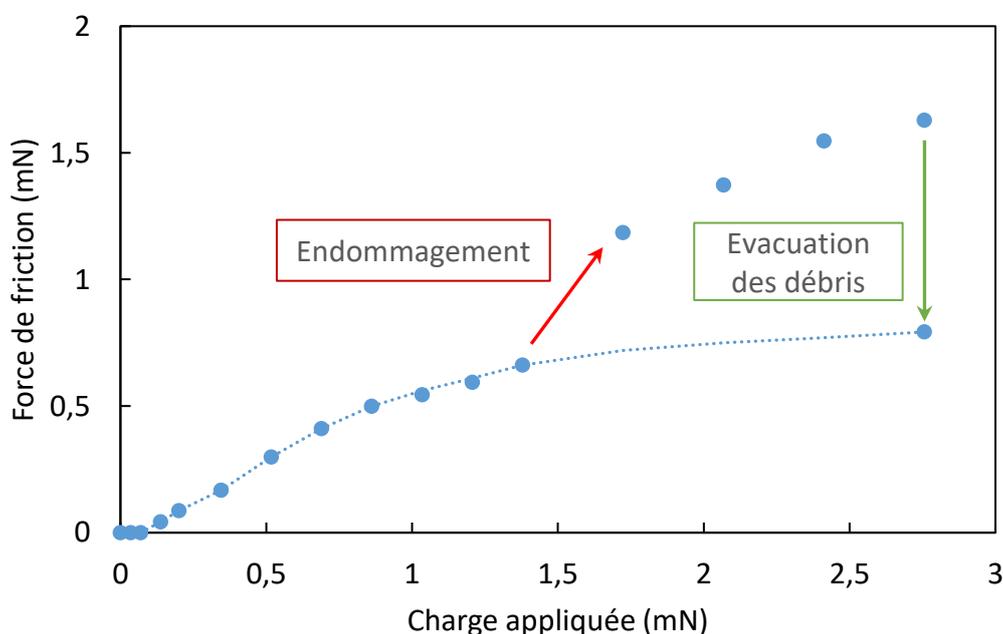


Figure III-91. Évolution des forces de friction mesurées avec des couches de MPNR chimisorbées en présence de DEG à 25°C en fonction de la charge normale appliquée, sous une vitesse de cisaillement de 2 μ m/s. La courbe pointillée sert de guide visuel pour représenter les valeurs de la force de friction attendues sans endommagement.

Lorsqu'un endommagement apparaît, il y a augmentation de la force de friction, mais après un certain temps (ici plusieurs minutes), les débris sont encore une fois évacués, et la force de friction revient à une valeur proche de la valeur précédent l'endommagement. Il s'agit probablement de la valeur que nous aurions obtenue en augmentant la charge normale appliquée à cette valeur sans endommagement.

Les résultats de friction avec endommagement permettent néanmoins de répondre à un objectif défini au début de cette thèse qui était d'élaborer une couche supportée dont les propriétés étaient celles d'un hydrogel mais dont la résistance au cisaillement et à la compression serait accrue, étant donné que des couches continues d'hydrogel sont très sensibles à l'endommagement lors des expériences de cisaillement.¹² Pour cela, nous avons misé sur deux éléments :

- D'abord, l'utilisation de microgels, qui permet de conserver les propriétés des hydrogels, comme cela a été abordé dans le premier chapitre, mais permettent de créer des couches de particules discrètes. L'arrachement d'une ou plusieurs particules ne nuit pas à l'intégrité de la couche dans son ensemble.²⁰
- Ensuite, l'utilisation du greffage chimique, censé rendre la couche plus robuste par rapport à l'adsorption physique, puisque les interactions physiques nécessitent moins d'énergie pour être rompues par rapport aux liens covalents.¹²⁶

Ces derniers résultats nous ont donc bien montré que les couches chimisorbées pouvaient subir un cisaillement sous une vitesse importante – jusqu'à 10 $\mu\text{m/s}$ – et sous de fortes charges normales appliquées – jusqu'à 14 mN – bien plus que nous n'avons pu le faire avec les particules physisorbées pour lesquelles nous n'avons pas dépassé 0,5 mN. Et d'autre part, nous avons observé et pu enregistrer des phénomènes d'endommagement des couches (Figures III-88 et III-91) suivis d'un retour à un régime quasi-stationnaire, sans que les propriétés de la couche aient été modifiées par l'incident. Cela justifie l'utilisation de particules discrètes pour prévenir l'endommagement irréversible des couches d'hydrogels.

III-C.3.5. Récapitulatif

Voici un récapitulatif des résultats obtenus grâce aux expériences de SFA dynamiques :

- La valeur de la force de friction varie fortement entre 25°C et 35°C, ce qui montre que le passage de la PTT affecte les propriétés tribologiques de la couche.
- La dépendance de la force de friction vis-à-vis de la charge normale appliquée semble présenter deux régimes, un régime croissant sous faibles charges normales appliquées, puis un plateau lorsque la charge normale appliquée est importante.
- Le seul impact notable de la nature du microgel sur la force de friction semble être la différence de PTT, et non la rigidité (avec les microgels étudiés).
- Le sel en présence n'affecte la force de friction qu'à travers la modification de la valeur de la PTT également.
- Le greffage chimique mène à des couches plus robustes, capables de soutenir une plus forte charge normale appliquée lors du cisaillement sans provoquer d'endommagement de la couche.
- Dans le cas des couches chimisorbées, nous observons des valeurs de force de friction indépendantes de la température aux charges normales appliquées importantes. Il nous semble que c'est la compression des couches qui mène à la transition (équivalente à un abaissement de la PTT), ce qui est également un signe de la robustesse accrue des couches chimisorbées.
- Nous avons également observé des événements ponctuels d'endommagement, qui se sont montrés sans conséquence sur les propriétés de la couche une fois la matière évacuée. Cela prouve que l'utilisation de particules discrètes augmente à grande échelle l'intégrité de la couche lors du cisaillement.
- Dernier point de grande importance, nous avons observé l'apparition d'une surépaisseur au cours du cisaillement, qui est donc causée par l'apparition d'une force de lift.

III-D. Discussion des résultats

III-D.1. Force de lift

III-D.1.1. Détermination expérimentale

Afin de mieux comprendre les implications et les effets de cette force de lift, il faut commencer par la définir correctement. Pour cela, il nous faut effectuer un bilan des forces perpendiculaires au plan de cisaillement. Nous savons qu'il existe une force de rappel du ressort supportant la surface inférieure, $F_{ressort}$, qui est compensée par les forces d'interactions normales (sans cisaillement), $F_{surface}$. Ces deux forces sont alors égales en mode statique (sans cisaillement) et nous permettent de construire les profils de force normale présentés dans la partie III-C.2. Sous cisaillement, une troisième force peut se rajouter, la force de lift, F_{lift} . Cette force tend à séparer les surfaces, elle est donc également compensée par le ressort, conduisant ainsi à l'équilibre suivant :

$$F_{ressort} = F_{surface} + F_{lift} \quad (\text{XXVIII})$$

Afin de calculer la valeur de la force de lift, il nous faut donc connaître la valeur de la force du ressort, qui se calcule grâce à la loi de Hooke (Équation XXVI), et la valeur de la force de surface. Or la valeur de la force de surface dépend de la distance de séparation D , qui varie au cours du cisaillement. Ainsi, la force de surface lorsque le système est statique est $F_{surface}(D)$, et lors des mesures dynamiques devient $F_{surface}(D + \Delta e)$. Comme il est impossible de mesurer la valeur de cette force de surface dynamique au cours de l'expérience de friction, il nous faut donc la modéliser afin de pouvoir calculer sa valeur pour toute séparation, à l'aide des profils de force statique que nous avons construits dans la partie III-C.2. En posant l'hypothèse que les forces normales entre les couches de microgels ne sont pas modifiées par le cisaillement, il est possible de calculer la force de surface à toute distance de séparation. Pour cela, nous représentons les profils de force normale statique par un modèle développé pour décrire la force stérique s'exerçant entre deux couches de polymères en brosse, d'abord par S. Alexander et P. de Gennes,²¹⁹ avant d'être adaptée pour des géométries du type cylindres croisés, ou sphère sur plan en incorporant l'approximation de Derjaguin.¹²⁷ Ce modèle est le suivant :

$$F_{surface}(D) = \alpha \left(7 \left(\frac{2\delta}{D} \right)^{\frac{5}{4}} + 5 \left(\frac{D}{2\delta} \right)^{\frac{7}{4}} - 12 \right) \quad (\text{XXIX})$$

Avec α un paramètre variable du modèle, D la séparation, δ l'épaisseur de la couche au repos, et $F_{surface}$ la force normale de surface.

Il est possible de calculer les valeurs de α et δ en minimisant l'erreur quadratique entre la force de surface ainsi calculée et celle mesurée et représentée dans les profils de force statique. Une fois cela fait, le modèle est ajusté pour chaque système et peut être utilisé pour le calcul des forces de surface en mode dynamique en remplaçant D par $D + \Delta e$, ce qui correspond à la valeur de séparation au cours du cisaillement. Notons que ce modèle n'est efficace que pour des charges normales appliquées relativement faibles, car une fois comprimés, le comportement des microgels diffère de celui des couches de polymères en brosse. En effet, une des hypothèses fondamentales de ce modèle est que les couches ne s'interpénètrent pas, ce qui n'est pas le cas des couches fortement comprimées.¹²⁷ Dans ce cas, nous utilisons un fit exponentiel pour modéliser les résultats expérimentaux, et ainsi compléter les valeurs obtenues avec le modèle des brosses. D'autre part, ce modèle des brosses de polymères n'est valable que lorsque les couches sont en contact, c'est-à-dire lorsque $D \leq 2\delta$. Lorsque $D > 2\delta$, la force de surface est bien évidemment nulle.

Ainsi, en utilisant l'Équation XXVI pour calculer la force du ressort pour la séparation $D + \Delta e$, donc pour une déflexion de $\Delta x + \Delta e$, il devient possible de calculer la force de lift à partir de l'Équation XXVIII :

$$F_{lift} = k(\Delta x + \Delta e) - F_{surface}(D + \Delta e) \quad (XXX)$$

Selon ce bilan, nous obtenons bien une augmentation de la force de lift avec la charge normale appliquée (égale à $k\Delta x$) et la variation d'épaisseur Δe au cours de la friction.

Ainsi, nous avons pu estimer les forces de lift pour les couches de MPNS et MPNR physisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 et TPB, à 25°C et 35°C, en utilisant les valeurs de surépaisseur obtenues expérimentalement dans la partie III-C.3 (Figures III-80 et III-83). Nous avons rapporté ces résultats à la Figure III-92.

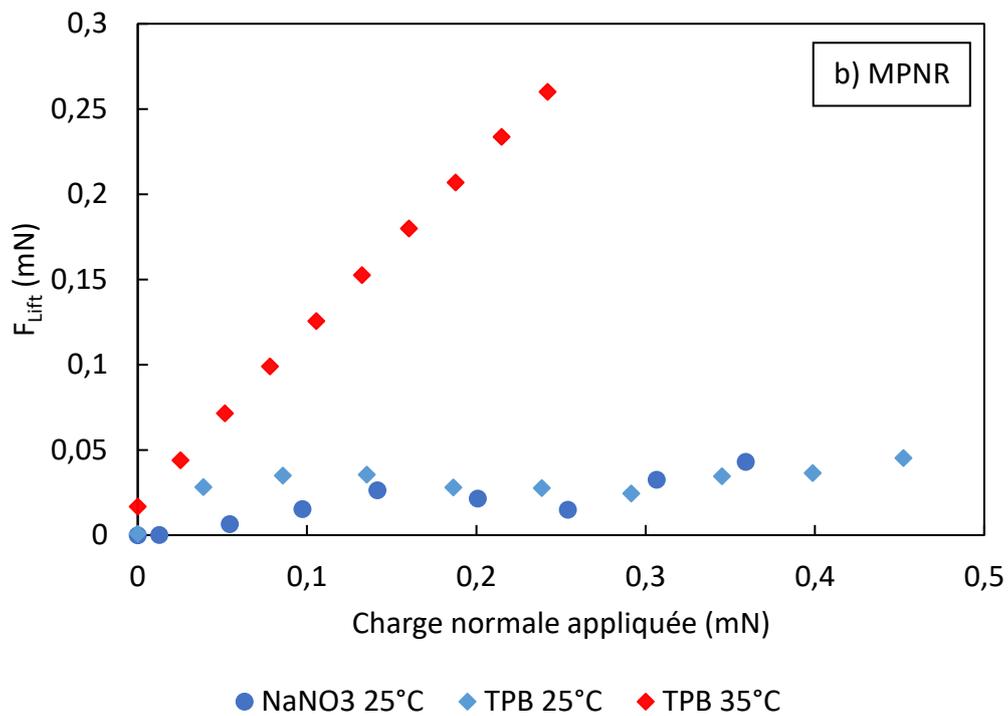
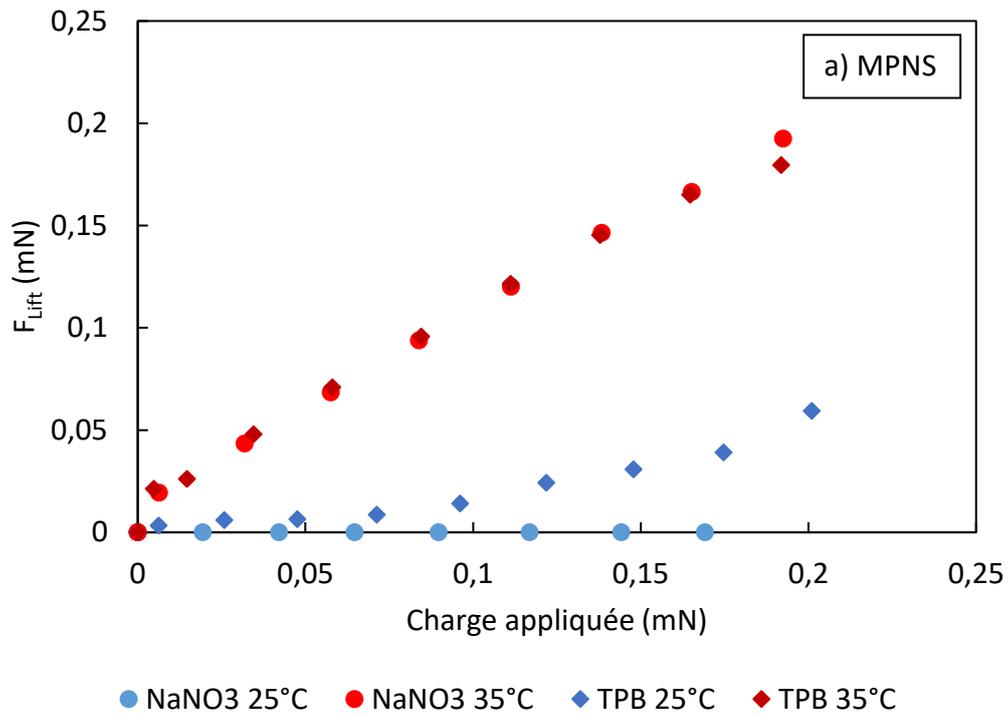


Figure III-92. Évolution des forces de lift calculées pour des couches de MPNS (a) et MPNR (b) physisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 (cercles) et TPB (losanges), à 25°C (bleu) et 35°C (rouge) en fonction de la charge normale appliquée, pour une vitesse de cisaillement de $2 \mu\text{m/s}$.

Nous observons sur ces résultats que la force de lift est très visiblement renforcée par l'élévation de la température, et ce autant pour les MPNS que pour les MPNR. Le seul cas dans lequel nous pouvons observer une influence de la présence de TPB est avec MPNS à 25°C. Il semble

donc que le sel n'affecte que peu la force de lift. À la Figure III-93, nous comparons les forces de lift calculées pour MPNS et MPNR en présence de TPB.

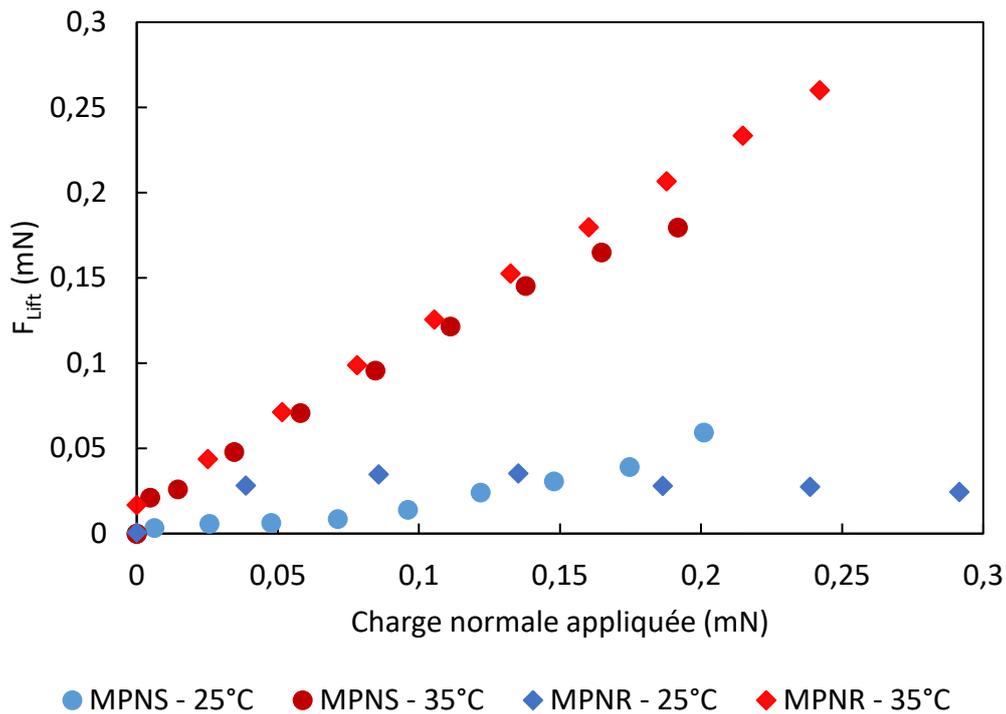


Figure III-93. Évolution des forces de lift calculées pour des couches de MPNS (cercles) et MPNR (losanges) physisorbées en présence de 1 mM de TPB, à 25°C (bleu) et 35°C (rouge) en fonction de la charge normale appliquée, pour une vitesse de cisaillement de 2 $\mu\text{m/s}$.

Ces résultats montrent une influence assez faible de la nature des microgels sur la force de lift en présence de TPB. Les valeurs à 25°C, bien que non nulles, restent assez faibles, et à 35°C la force de lift varie linéairement avec la charge normale appliquée, bien qu'elle dévie légèrement de cette relation linéaire aux valeurs de charge les plus importantes.

Également, nous avons calculé la force de lift pour des couches de MNPR chimisorbées, afin de les comparer avec les couches physisorbées (Figure III-94).

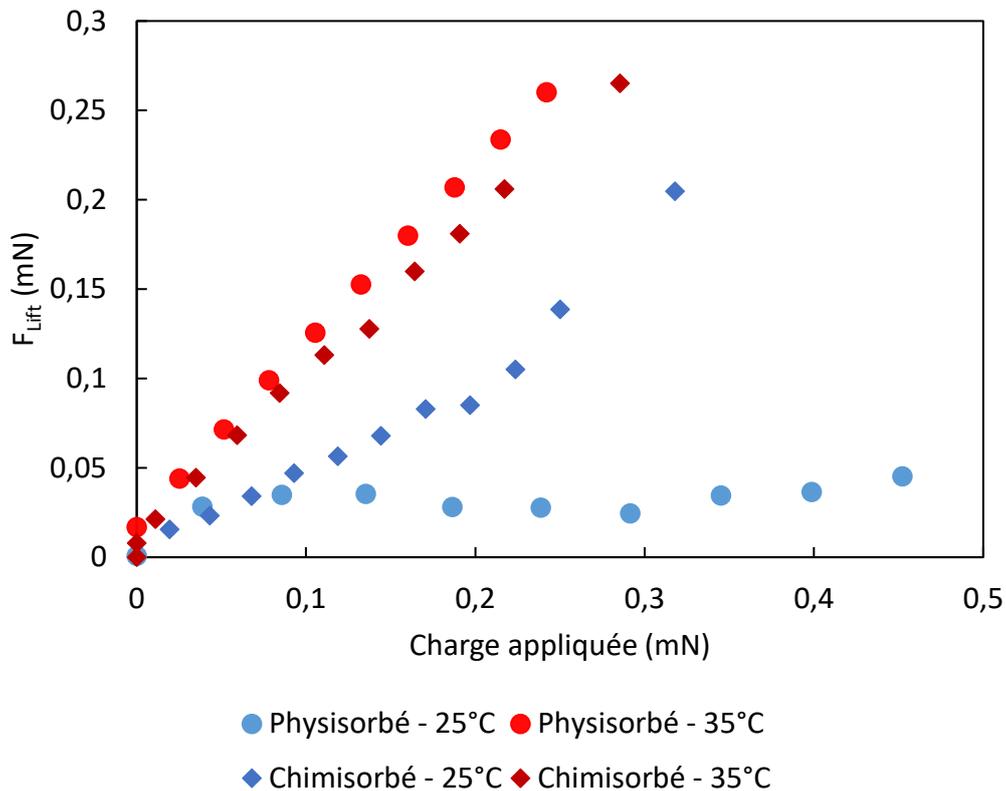


Figure III-94. Évolution des forces de lift calculées pour des couches de MPNR physisorbées (cercles) et chimisorbées (losanges) en présence de 1 mM de NaNO_3 , à 25°C (bleu) et 35°C (rouge) en fonction de la charge normale appliquée, pour une vitesse de cisaillement de $2 \mu\text{m/s}$.

Nous observons d'après ces résultats que la chimisorption a un impact non-négligeable sur la force de lift. En effet, elle est bien plus intense à 25°C dans le cas chimisorbé que physisorbé. En outre, à 35°C, les valeurs que nous avons obtenues sont légèrement inférieures à celles des couches physisorbées. Le greffage chimique limite donc l'amplitude des valeurs de force de lift avec la température.

Ensuite, nous avons également cherché à investiguer l'effet de la vitesse de cisaillement sur le lift. Cependant, plutôt que la force de lift, nous avons choisi de présenter l'évolution de la surépaisseur Δe , qui est une mesure directe avec laquelle nous pourrions faire un lien lorsque nous aborderons la modélisation de la force de lift dans la partie III-D.1.2. La Figure III-95 présente donc l'évolution de la surépaisseur en fonction de la vitesse de cisaillement, à des charges normales appliquées très faibles voire nulles, pour des surfaces de MPNR physisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 35°C.

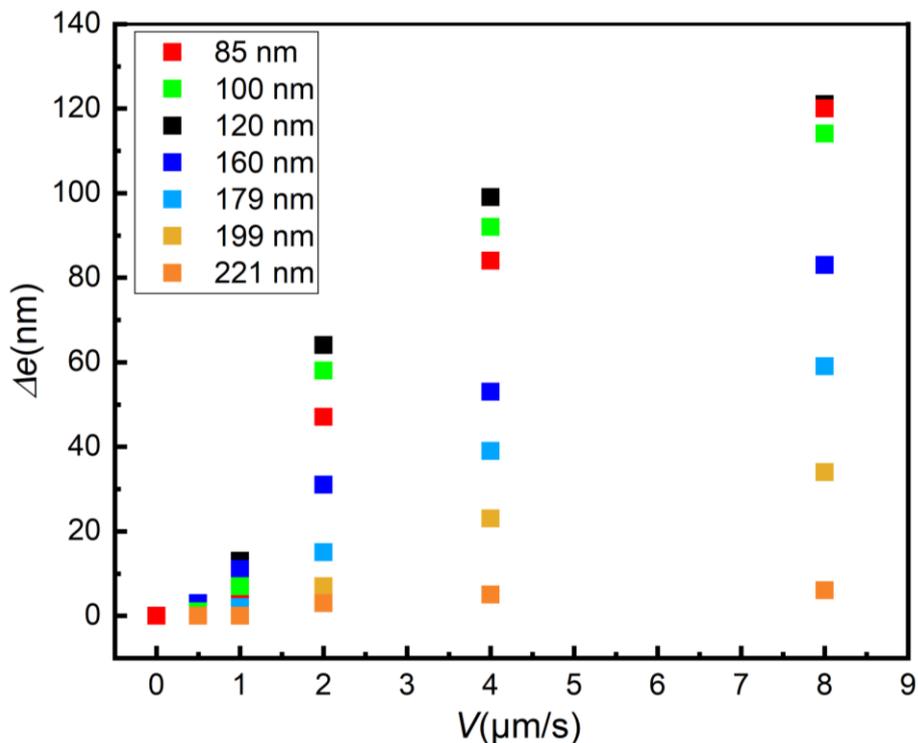


Figure III-95. Évolution de la surépaisseur mesurée pour des couches de MPNR physisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 35°C en fonction de la vitesse de cisaillement. La légende représente les valeurs d'épaisseur D sans cisaillement, et correspondent aux charges normales appliquées suivantes : $2 \mu\text{N}$ pour 85 nm, $0,42 \mu\text{N}$ pour 100 nm, $0 \mu\text{N}$ pour les autres.

D'après ces résultats, nous pouvons relever deux phénomènes importants, sur lesquels nous reviendrons lors de la modélisation dans la partie III-D.1.2. Le premier est que la vitesse influence la valeur de la surépaisseur : elle augmente avec la vitesse, de façon sous-linéaire. Le second est que nous observons une surépaisseur (et donc une force de lift) y compris lorsque les couches sont séparées jusqu'à 100 nm.

Enfin, comme cela a été soulevé précédemment, nous avons également effectué des mesures de friction en modifiant le solvant pour changer la viscosité du milieu : nous avons alors injecté du DEG dans la chambre du SFA, en présence des couches de MPNR chimisorbées. Notons toutefois que le séchage complet de la chambre préalable à l'injection du DEG est impossible sans prendre le risque de contaminer les surfaces avec des éléments extérieurs, sans compter que les couches de microgels, étant des substances hygroscopiques, recèlent de l'eau même après un séchage consciencieux. Ainsi, le solvant de travail n'est pas du DEG pur, mais un mélange DEG/eau. Des mesures d'indice optique ont permis de déterminer que ce mélange est composé à 80%w de DEG en masse, et donc que sa viscosité est d'environ $23,8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 25°C , soit une augmentation par un facteur 25 par rapport à l'eau à la même température. Une fois

le changement de solvant effectué, nous avons commencé par construire un profil de force, et le comparer à celui obtenu pour les mêmes surfaces dans l'eau (Figure III-96).

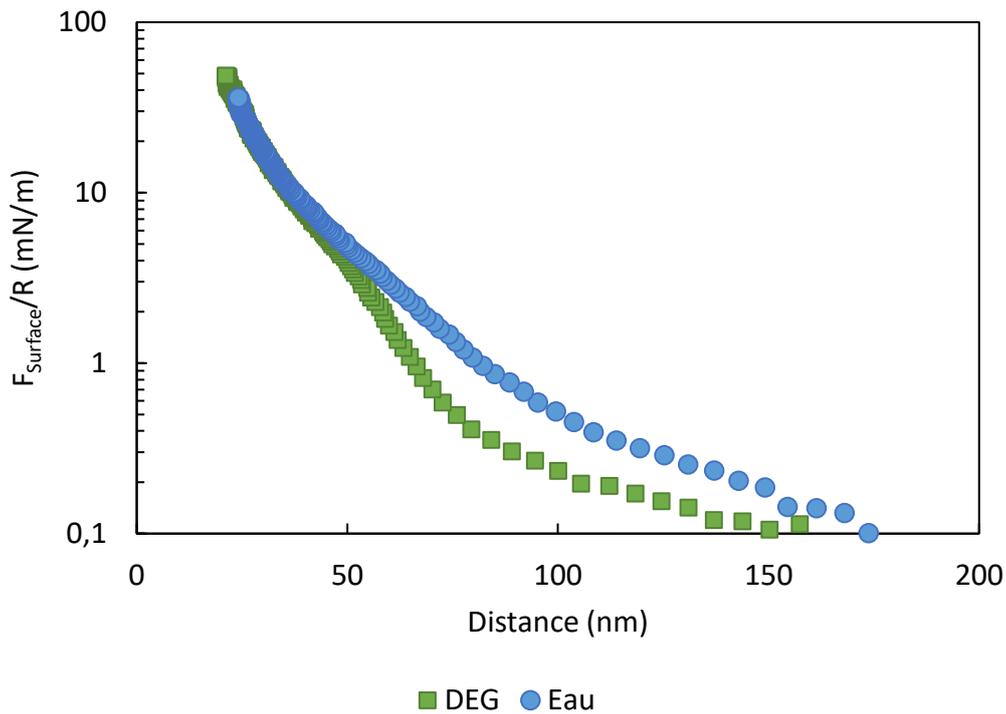


Figure III-96. Profils de force normale mesurés pour des couches de MPNR chimisorbées dans l'eau en présence de 1 mM de NaNO_3 (cercles bleus), et dans le mélange DEG/eau à 80/20%w (carrés verts), tous deux à 25°C en fonction de la distance de séparation.

Ces profils de force nous montrent que le changement de solvant n'influence pas le comportement des couches comprimées, mais qu'il change la portée de la répulsion de quelques dizaines de nanomètres, ce qui n'est pas étonnant puisque le DEG est un moins bon solvant que l'eau pour le pNIPAM, ce qui amène ce dernier à être plus contracté à 25°C.

Ensuite, nous avons effectué des mesures dynamiques et relevé la force de friction en fonction de la charge normale appliquée (Figure III-97). Nous observons très peu de différence entre le comportement dans l'eau et dans le DEG.

Enfin, nous avons comparé les forces de lift en fonction de la charge normale appliquée dans le cas de l'eau et du mélange DEG/eau (Figure III-98), et nous avons observé sur ces résultats qu'une augmentation de la viscosité entraîne une légère augmentation de la valeur de la force de lift.

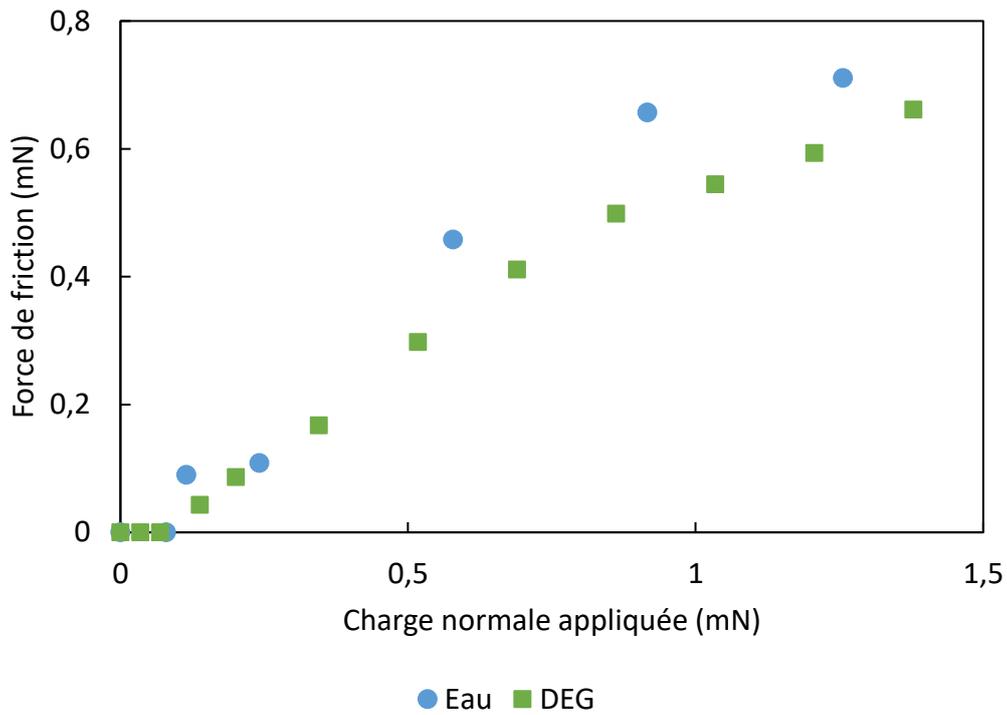


Figure III-97. Évolution des forces de friction mesurées pour des couches de MPNR chimisorbées dans l'eau en présence de 1 mM de NaNO_3 (cercles bleus) et dans le mélange DEG/eau à 80/20%w (carrés verts), à 25°C en fonction de la charge normale appliquée.

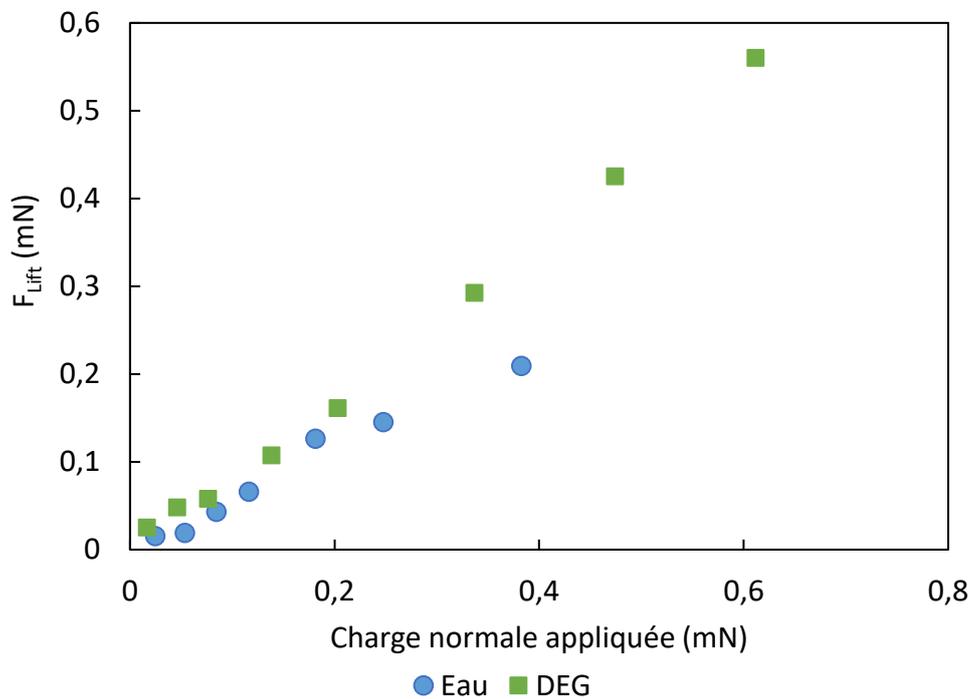


Figure III-98. Évolution des forces de lift calculées pour des couches de MPNR chimisorbées dans l'eau en présence de 1 mM de NaNO_3 (cercles bleus) et dans le mélange DEG/eau à 80/20%w (carrés verts), à 25°C et avec une vitesse de cisaillement de $10 \mu\text{m/s}$, en fonction de la charge normale appliquée.

III-D.1.2. Modélisation

Comme cela a été décrit dans le chapitre I-C, la force de lift pourrait être causée par un effet élastohydrodynamique, illustré à la Figure III-99 (reproduction de la Figure I-6). Elle est la conséquence de la déformation d'une couche élastique molle sous l'effet de la pression dans le solvant, elle-même induite par le mouvement de translation d'un des deux cylindres sur lesquels sont déposées les couches.¹³⁵ En effet, le fluide doit s'écouler dans un espace confiné au niveau point de contact lorsqu'il y a mouvement. Cela crée une variation de pression autour de ce point de contact avec une surpression du côté où la surface se dirige, et une dépression du côté dont elle s'éloigne. Dans le cas où les surfaces sont rigides, le profil de pression est symétrique autour du point de contact, et ne génère donc pas de force de lift.¹³⁷ En revanche, si les cylindres sont couverts de matière molle, la pression déforme la couche, ce qui rend le profil de pression asymétrique, et globalement positif, créant ainsi une force normale répulsive, la force de lift (Figure III-100).

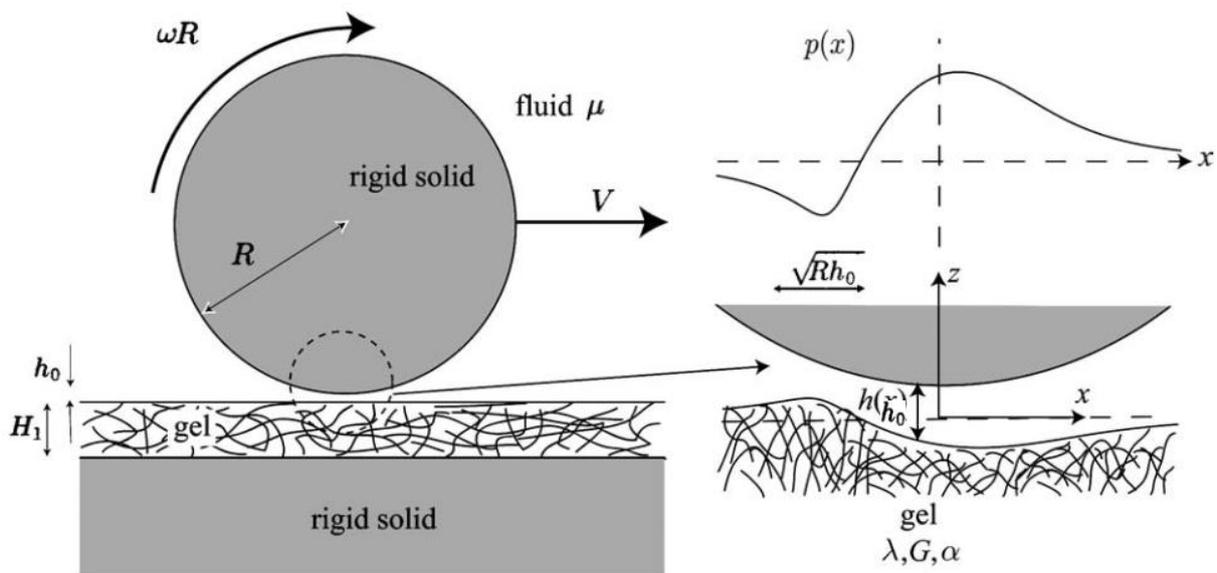


Figure III-99. Représentation schématique du mouvement du cylindre de rayon R , en translation à la vitesse V , dans un liquide de viscosité μ , au voisinage d'une couche molle de gel d'épaisseur H_1 , déposé sur une surface rigide. La distribution asymétrique de la pression comprime le gel lorsque celle-ci est positive, et l'attire lorsqu'elle est négative. Cela brise la symétrie du profil de séparation $h_0(x)$, donnant ainsi naissance à une force hydrodynamique répulsive : la force de lift. Avec la permission de ¹³⁵.

Un modèle général existe à ce jour pour décrire la force de lift en fonction des différents paramètres du système mis en jeu, qui peut être appliqué pour différents types de matériaux élastiques (compressibles ou non) avec différents ordres de grandeur d'épaisseur de

couche.¹³⁵ Dans notre cas, nous avons considéré le modèle qui nous semblait le plus adapté à nos systèmes, à savoir une couche mince de matériau élastique compressible :

$$F_{Lift} = \frac{\mu^2 V^2 H_l R^2}{E h^3} \quad (\text{II})$$

Où μ est la viscosité du solvant, V est la vitesse de cisaillement, R est le rayon de courbure des cylindres croisés, H_l l'épaisseur de la couche molle non perturbée, h est la distance de séparation couche à couche avec cisaillement (elle sera notée h_0 sans cisaillement), et E le module élastique de la couche.

Pour un système donné, plusieurs paramètres sont constants : la viscosité μ , le rayon de courbure R et l'épaisseur de la couche molle non perturbée H_l . Le module élastique E varie en fonction de la compression de la couche, mais nous pouvons le considérer constant pour une charge normale appliquée donnée. Les distances de séparation couche à couche statique h_0 et dynamique h sont liées à la surépaisseur :

$$\Delta e = h - h_0 \quad (\text{XXXI})$$

Sachant que la force exercée par le ressort est définie par la loi de Hooke :

$$F_{ressort} = k\Delta x \quad (\text{XXVI})$$

Et sachant que ce modèle considère qu'il n'y a pas d'interactions répulsives entre les surfaces à longue portée, ce qui est peut être cas expérimentalement étant donné que la surépaisseur sépare nos surfaces à des distances auxquelles les forces normales deviennent négligeables, l'équilibre des forces nous donne :

$$F_{Lift} = F_{ressort} \quad (\text{XXXII})$$

Soit en combinant les Équations II, XXXI et XXXII

$$\frac{\mu^2 V^2}{E} \frac{H_l R^2}{(h_0 + \Delta e)^3} = k(\Delta x + \Delta e) \quad (\text{XXXIII})$$

Afin de trouver la relation entre les variables, nous pouvons considérer l'Équation XXXIII sans les constantes :

$$\frac{V^2}{(h_0 + \Delta e)^3} \propto (\Delta x + \Delta e) \quad (\text{XXXIV})$$

Soit

$$(\Delta x + \Delta e)(h_0 + \Delta e)^3 \propto V^2 \quad (\text{XXXV})$$

À nouveau, nous pouvons chercher à qualitativement simplifier l'Équation XXXV. Nous savons que h_0 , telle que définie par le modèle, est la distance de séparation entre les surfaces des couches de microgels, et Δx est la déflexion du ressort, qui correspond approximativement à 2 μm pour une charge normale appliquée de 1 mN. Ainsi, deux cas de figure se présentent pour simplifier l'Équation XXXV. Soit la charge appliquée imposée est importante, donc Δe devient négligeable devant Δx , et h_0 est nulle (ou au moins négligeable devant Δe) puisque les surfaces sont en contact au repos. Ainsi, nous obtenons :

$$\Delta e \propto V^{\frac{2}{3}} \quad (\text{XXXV})$$

L'autre cas est lorsque la charge appliquée est faible voire inexistante, comme nous l'avons rapporté à la Figure III-96. La déflexion du ressort Δx devient alors négligeable devant la surépaisseur Δe , et h_0 est non nulle :

$$\Delta e(h_0 + \Delta e)^3 \propto V^2 \quad (\text{XXXVI})$$

Toutefois, comme h_0 est constante pour une expérience de cisaillement donnée, nous pouvons qualitativement considérer que :

$$\Delta e \propto V^{\frac{1}{2}} \quad (\text{XXXVII})$$

Dans le cas des charges très faibles, nous pouvons donc voir que la surépaisseur varie avec la racine carrée de la vitesse, ce qui correspond bien à la tendance que nous observons à la Figure III-96.

Étant donné que la force de lift est intimement liée à la surépaisseur (en sus de la charge normale appliquée), cette approche qualitative du modèle en incorporant les spécificités de notre système nous montre que de la force lift dépend de la vitesse avec un exposant 2/3 ou 1/2, et non 2 comme le présente le modèle général. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans le cas de notre système, contrairement au modèle, la distance de séparation n'est pas fixée au cours du cisaillement. En effet, le modèle ne considère pas de surépaisseur Δe , ce qui ne correspond pas à notre approche expérimentale.

Enfin, notons également qu'il devrait être possible en utilisant l'Équation XXXIII d'évaluer approximativement la valeur du module élastique en utilisant les valeurs expérimentales de la force de lift et de l'épaisseur de la couche, et en évaluant la valeur de h .

Si cette approche à distance variable ne représente pas les conditions idéales pour l'élaboration d'un modèle, le système étudié est néanmoins très intéressant, car les distances de séparation ne sont pas constantes dans les systèmes naturels ou biologiques, par exemple dans les systèmes articulaires.^{5,9} En effet, les forces que subissent les articulations ne varient pas de façon à maintenir la séparation entre les cartilages constante. Un autre cas de figure de deux surfaces biologiques en friction sous une charge normale appliquée fixée et une distance de séparation variable est celui des yeux. En effet, les paupières et l'orbite exercent une charge constante sur l'œil, et la paupière vient glisser contre la surface. La séparation entre les deux peut varier, comme en présence de larme, de poussière, assèchement ou de lentille de contact.²²⁰ L'existence d'une force de lift lors de la friction n'est pas exclue, au contraire, elle permettrait, comme ce que nous avons observé expérimentalement, de limiter la friction et de favoriser l'évacuation de particules, empêchant ainsi l'endommagement de l'œil, et plus précisément de la cornée.

De plus, bien que ce modèle explique la dépendance entre surépaisseur et vitesse que nous avons observée (Figure III-95), il n'est pas parfaitement adapté à notre système pour plusieurs autres raisons. La première est qu'il ne prend pas en compte la force normale de surface, qui dans notre cas est une force répulsive à longue portée qui n'est pas systématiquement négligeable. La seconde est que ce modèle considère des couches continues homogènes, ce qui n'est pas le cas de nos couches. Elles sont composées de particules discrètes, poreuses et de densité polymérique variable selon la profondeur de la couche, puisque les microgels sont plus réticulés au cœur qu'au niveau de l'écorce (Figure III-54). La troisième raison est que ce modèle n'explique absolument pas la très faible variation de la force de lift avec la viscosité du solvant.

De plus, ce modèle considère que la force de lift est inversement proportionnelle au module élastique E , c'est-à-dire que plus le matériau est souple, plus la force de lift doit être importante. Ce n'est pourtant pas le cas de nos observations, puisque nous avons une force de lift plus faible pour les microgels à 25°C (dans leur état le plus souple) qu'à 35°C (dans leur état le plus rigide), et comparable entre MPNS et MPNR alors que ces microgels présentent des rigidités différentes.

Il se trouve que lors de l'utilisation de ce modèle, nous omettons une caractéristique cruciale de nos couches : elles sont dissipatives, donc viscoélastiques, et non purement élastiques. Ceci est confirmé par les mesures de QCM avec lesquelles nous obtenons une valeur du module de perte non nulle (Figure III-49). Si nous ne pouvons pas exploiter ces valeurs quantitativement avec les résultats de cisaillement, en raison des domaines de fréquence très différents sondés (de l'ordre de 0,1 à 1 Hz avec le SFA, et de 5 à 65 MHz avec la QCM), ils prouvent toutefois le caractère viscoélastique des couches de microgels.

Or, dans une étude récente menée par A. Pandey *et al*, le modèle précédent (Équation II) a été adapté pour prendre en compte ce caractère viscoélastique, pour des valeurs non nulles de module élastique et de perte :¹⁴⁷

$$F_{Lift} \sim \frac{\mu^2 R^2}{h^3} \frac{G'}{G'^2 + G''^2} V^2 \quad (\text{XXXVIII})$$

Où μ est la viscosité du solvant, V est la vitesse de cisaillement, R est le rayon de courbure des cylindres croisés, h est la distance de séparation couche à couche avec cisaillement, G' est le module élastique de la couche (E dans l'Équation II), et G'' est le module de perte de la couche.

Pour citer les travaux de Pandey, « cette expression (Équation XXXVI) implique clairement une réduction de la force de lift par rapport à la réponse élastique lorsque la contribution du module de perte devient significative. Elle souligne également l'importance du module élastique et du module de perte pour déterminer le lift élastohydrodynamique dans la lubrification viscoélastique: un G' nul comme infini ne mènera pas à un phénomène de lift. »¹⁴⁷

Cette description explique ainsi les variations de force de lift que nous avons observées dans tous les cas où nous avons fait varier la rigidité des particules. En effet, nous avons relevé dans notre analyse de QCM que l'élévation de température au-dessus de la PTT menait à une augmentation importante du module élastique, plus que du module de perte (Figure III-49). Il est donc cohérent que nous observions une augmentation de la force de lift avec l'augmentation de la température. En outre, dans le cas des MPNS physisorbées à 25°C, nous n'avons pas observé de surépaisseur, ce que nous pouvons maintenant expliquer par un caractère visqueux trop important en comparaison du caractère élastique, menant à une force de lift trop faible pour que la surépaisseur engendrée puisse être mesurée. L'ajout de TPB faisant baisser la valeur de la PTT, il est également cohérent que nous ayons observé une augmentation de la force de lift, particulièrement à 25°C.

En revanche, ce modèle ne nous permet toujours pas d'expliquer pourquoi nous n'avons pas relevé d'augmentation importante de lift en modifiant la viscosité du solvant, puisqu'il décrit toujours une dépendance avec le carré de la viscosité.

III.D.1.3. Approche par le Nombre de Péclet

Les résultats que nous venons de présenter dans la partie III-D.1.2 sont cohérents avec un grand nombre de nos résultats, et semblent donc confirmer que le phénomène de lift que nous observons a bien une origine élastohydrodynamique. Toutefois, la faible variation de lift avec la viscosité reste inexpliquée, et nous n'avons pas pris en considération la porosité de nos couches.

Des résultats publiés très récemment, en août 2018, par J. Delavoipière *et al* ont capté notre attention à ce sujet.¹⁴⁹ Ces travaux montrent, lors du cisaillement d'une couche d'hydrogel macroscopique en milieu aqueux, une diminution de la force de friction, l'apparition d'une force normale et une déformation de la zone de contact accompagnée d'une diminution de l'aire de contact. Afin d'expliquer ce phénomène, l'approche élastohydrodynamique a été effectuée, en utilisant le modèle que nous avons précédemment décrit (Équation II), sans succès. Il s'avère que dans leur cas, l'explication valable donnée prend en compte la porosité de la couche, ce que nous n'avions pas fait jusqu'alors, et la vitesse d'évacuation de l'eau dans la couche par rapport à la charge normale appliquée et la vitesse de cisaillement. Ceci se fait en utilisant le nombre de Péclet Pe , qui se définit comme suit : ¹⁴⁹

$$Pe = \frac{\tau v}{a} \quad (\text{XXXIX})$$

Avec v la vitesse de cisaillement, a le rayon de l'aire de contact et τ le temps caractéristique nécessaire à l'évacuation de l'eau dans la couche, appelé temps poroélastique.

Le nombre de Péclet s'applique pour des systèmes poroélastiques tel que le nôtre. En effet, il permet de déterminer si le régime de friction sous charge normale permet l'évacuation de l'eau à l'intérieur de la couche, ou au contraire si celle-ci reste piégée dans la couche lors de la compression. Ainsi, trois cas de figure ont été rapportés expérimentalement dans les travaux de Delavoipière : ¹⁴⁹

- Si $Pe < 1$, l'état d'équilibre est atteint, et le contact est circulaire et constant pendant le mouvement

- Si $Pe > 1$, une diminution de l'aire de contact ainsi qu'une déformation du contact sont observées avec l'augmentation de la vitesse du mouvement
- Si $Pe \approx 1$, la déformation de la zone de contact est quasiment inexistante, mais la force de friction mesurée est maximale.

Nous avons donc évalué les caractéristiques de notre système pour préciser dans quel régime du nombre de Péclet nous nous situons, et voir s'il était possible que le profil mesuré de notre force de friction en fonction de la charge normale appliquée, et de la force de lift que nous n'avons pas pu modéliser selon l'Équation élastohydrodynamique, soit dus au même phénomène que dans ces travaux.

Le seul paramètre du nombre de Péclet auquel nous avons facilement accès est la vitesse de cisaillement, que nous mesurons (qui varie entre 0,05 et 10 $\mu\text{m/s}$). Concernant le rayon de l'aire de contact (que nous supposons circulaire), il peut être extrait des franges d'ordre chromatique équivalent, résultats que nous présenterons par la suite, dans la partie III-D.2 (Figure III-103). Ce rayon peut être approximé entre 5 et 20 μm . Enfin, le dernier paramètre est le temps poroélastique τ . Celui-ci peut être déterminé expérimentalement en mesurant le temps nécessaire au drainage de l'eau dans la zone de contact, en appliquant une charge normale choisie à partir des surfaces séparées. Dans notre cas, les temps de drainage sont si courts que nous n'avons pas pu extraire de valeurs quantitatives (Figure III-100). En effet, en une seconde (qui correspond à notre fréquence d'acquisition), la couche atteint une épaisseur quasiment égale à sa valeur d'équilibre. Il est apparent que nos valeurs de τ sont au maximum de l'ordre de 1 seconde, que nous pouvons prendre comme valeur de référence.

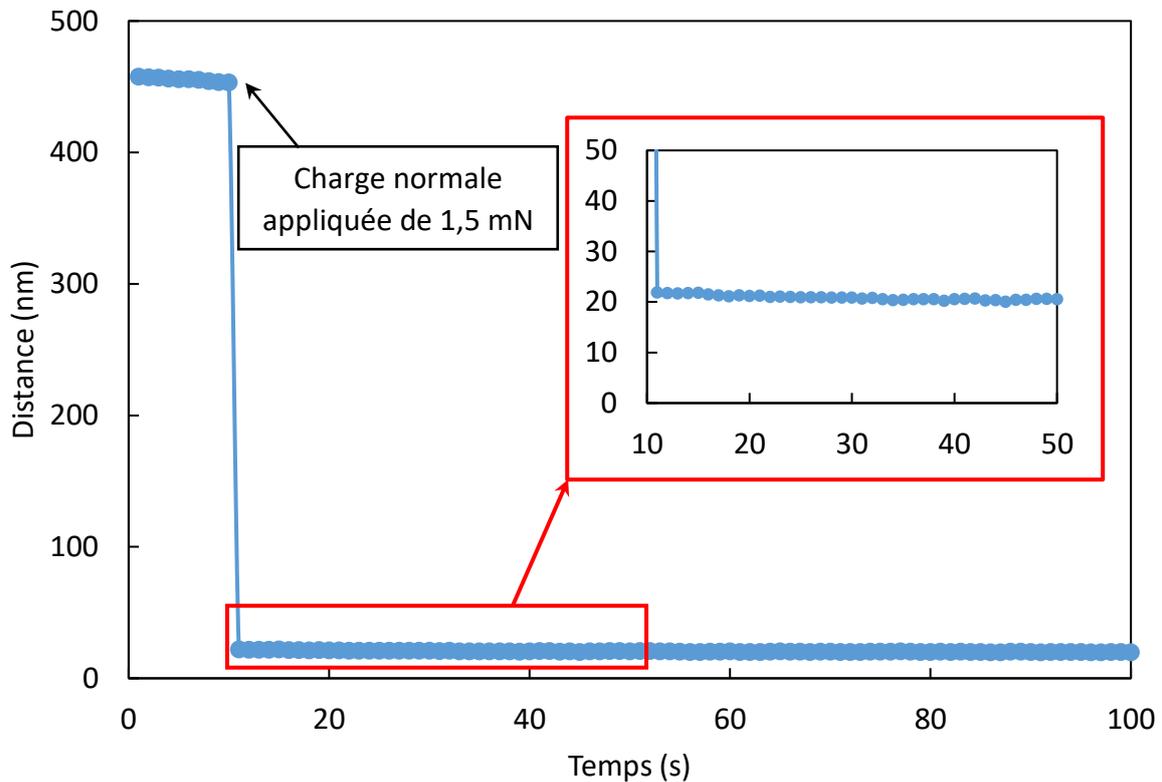


Figure III-100. Mesure de la distance de séparation entre deux couches de MPNR physisorbées dans l'eau en présence de 1 mM de NaNO_3 au cours du temps, lors de l'application instantanée d'une charge normale de 1,5 mN à $t = 10$ secondes. Dans l'encart, nous montrons l'évolution de l'épaisseur à plus petite échelle pour prouver que la valeur de l'épaisseur est immédiatement stabilisée.

Avec ces valeurs, il apparaît que notre nombre de Péclet est au minimum égal à 0,0025 et au maximum à 2, ce qui ne s'apparente pas aux valeurs rapportées dans les travaux de Delavoipière, auxquelles on relève une déformation et réduction de la zone de contact, accompagnée de l'apparition d'une force normale et de la diminution du coefficient de friction. Cet effet apparaît de façon visible pour des nombres de Péclet supérieurs à 2.¹⁴⁹ Même si cet effet de poroélasticité entre en jeu dans nos systèmes, il ne peut expliquer à lui seul les résultats que nous avons observés. En outre, dans les résultats rapportés par Delavoipière, une déformation substantielle de la zone de contact a été relevée lorsque le nombre de Péclet était élevé (supérieur à 10), ce qui n'est pas notre cas, comme le montrent les résultats que nous présentons par la suite (Figure III-103).

Ceci tend à confirmer que dans notre cas, le phénomène de lift a une origine élastohydrodynamique.

III-D.2. Plateau de force de friction

Ce phénomène de force de lift, même s'il contribue très certainement à limiter la force de friction, ne nous semble pas suffisant pour expliquer les valeurs plateau que nous avons observées (Figure III-102). Et les implications d'un tel phénomène sont vraiment intéressantes, notamment car ce comportement peut se traduire par un coefficient de friction μ variable, qui diminue d'un facteur 20 sur la gamme sondée de charge normale appliquée (Figure III-101).

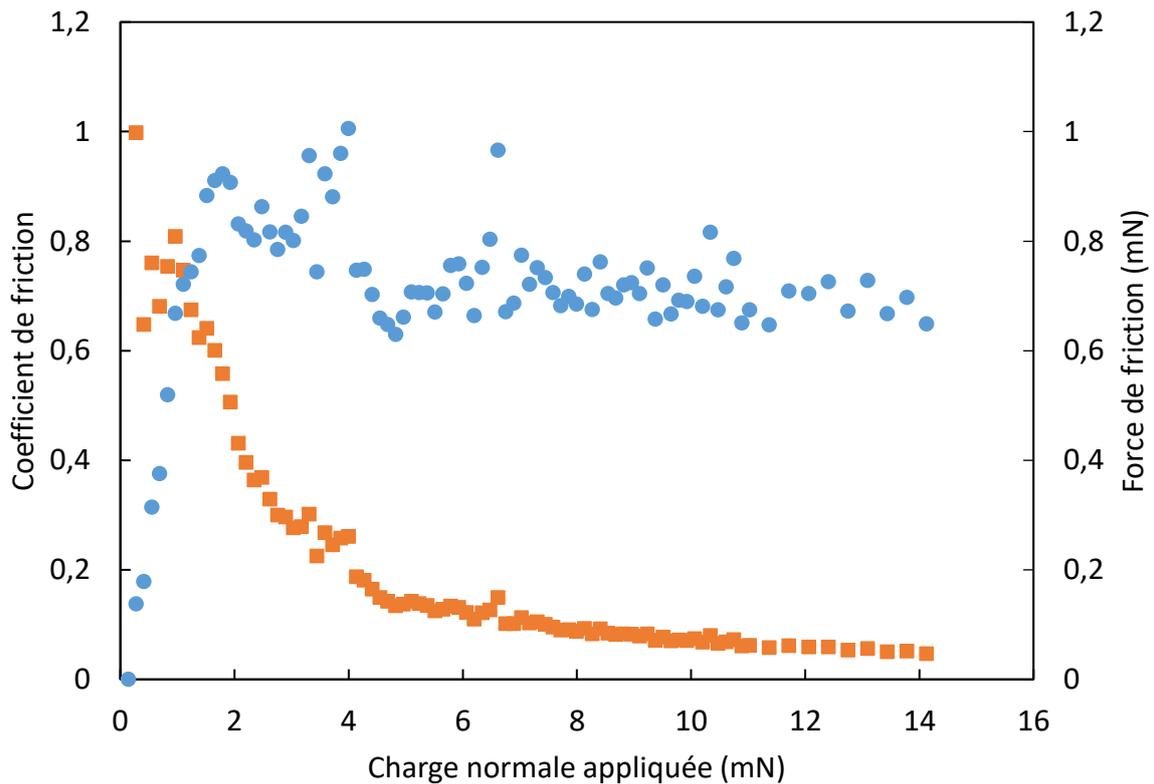


Figure III-101. Évolution de la force de friction mesurée (cercles bleus) et du coefficient de friction associé (carrés oranges) pour des couches de MPNS chimisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 à 25°C en fonction de la charge normale appliquée, sous une vitesse de cisaillement de 2 $\mu\text{m/s}$.

Toutefois, la valeur plateau de la force de friction n'est pas le seul phénomène significatif de nos systèmes. Nous avons également relevé que la portée des forces de friction est bien inférieure à celle des forces normales de surface (Figure III-102).

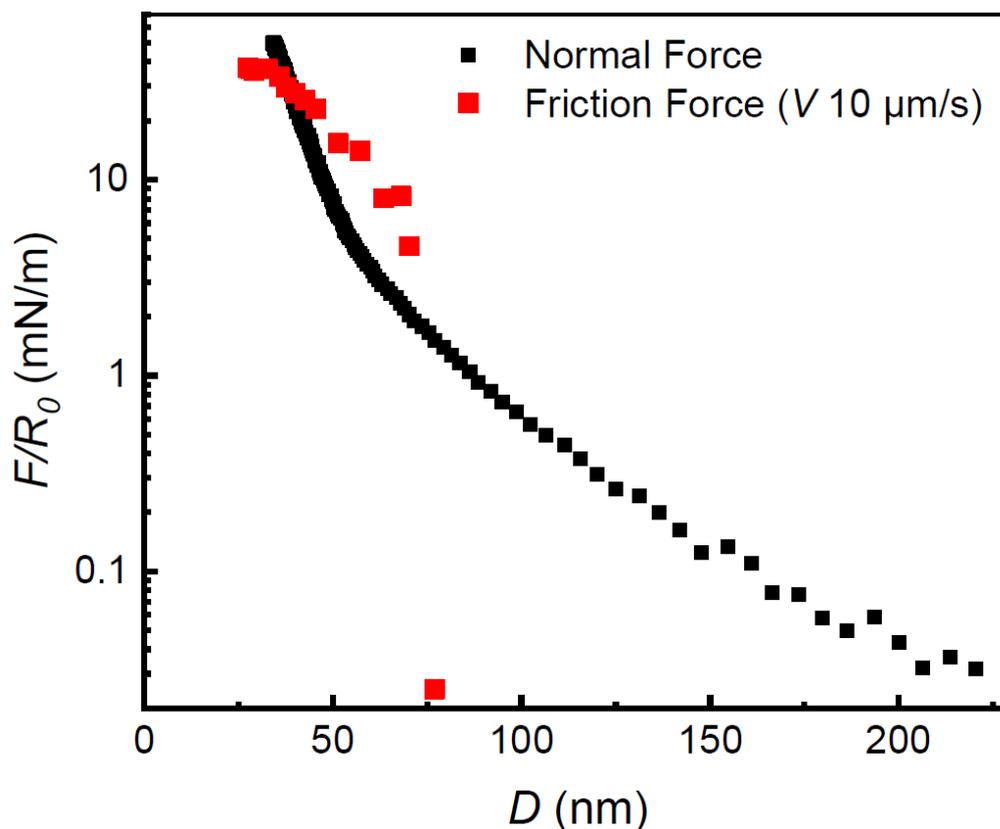


Figure III-102. Évolution de la force normale de surface (noir) et de la force de friction obtenue pour une vitesse de cisaillement de $10 \mu\text{m/s}$ (rouge), normalisées par le rayon de courbure, pour des couches de MPNR chimisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 , en fonction de la distance de séparation.

Nous observons sur ces résultats qu'il existe un domaine de plus de 100 nm dans lequel nous mesurons une répulsion entre les surfaces, sans pour autant détecter de force de friction. Cela signifie que les couches microgel subissent déjà une compression non négligeable lorsque nous observons de la friction. Une fois cette valeur de séparation seuil dépassée, la force de friction augmente rapidement, jusqu'à atteindre une valeur constante.

Afin de comprendre la cause de ce phénomène, nous avons cherché à analyser la variation de l'aire de contact avec la charge. En effet, il est généralement admis que l'aire de la zone de contact augmente avec la charge normale appliquée, et que l'augmentation de cette aire est un facteur dominant sur l'augmentation de la valeur de la force de friction.^{221,222} Pour cela, nous avons étudié les franges d'ordre chromatique égal, et converti les pixels en unité de distance, pour finalement représenter les profils de contact sous différentes charges (Figure III-103.a).

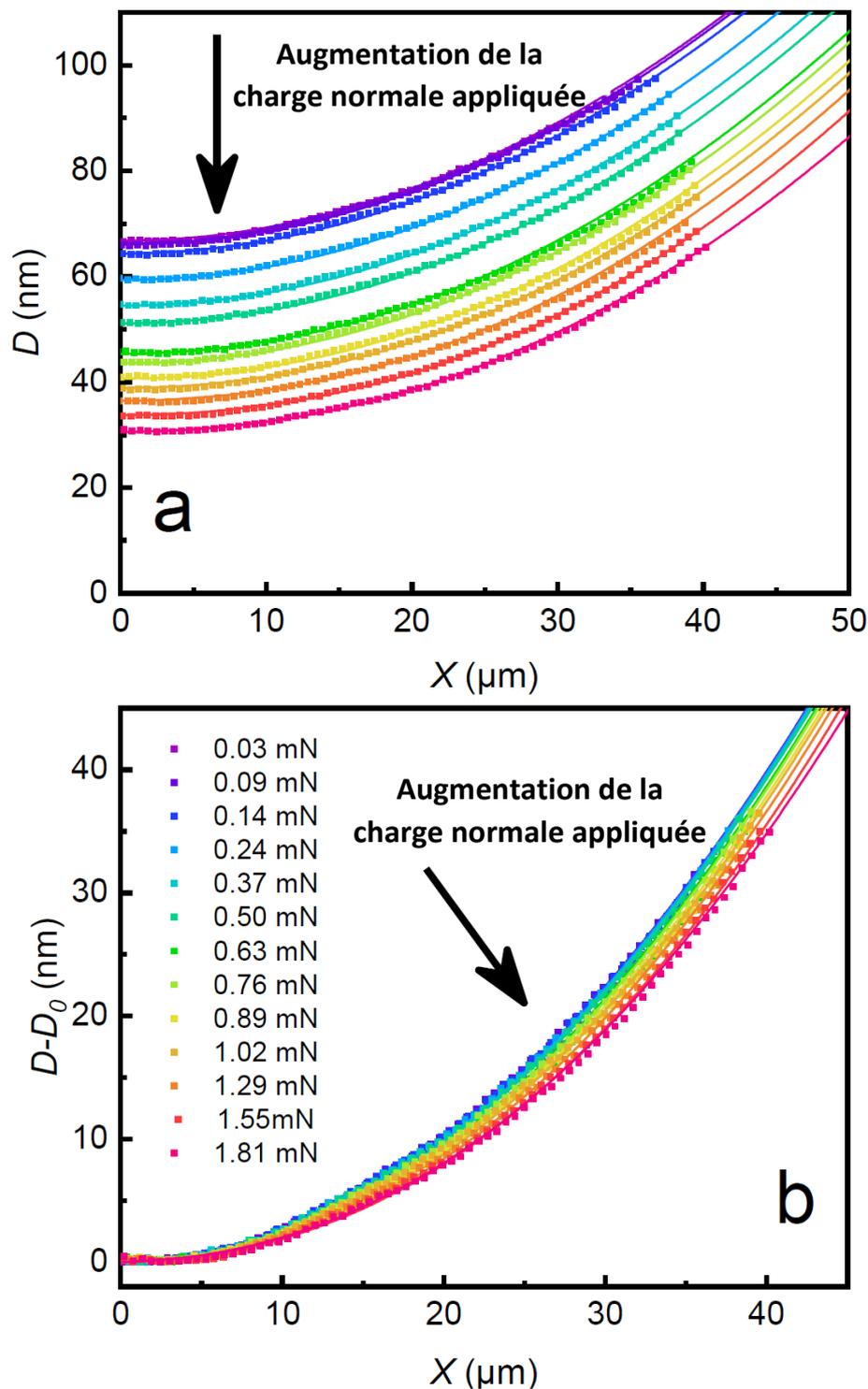


Figure III-103. Évolution du profil de la géométrie de contact de couches de MPNR chimisorbées en présence de 1 mM de NaNO_3 sous différentes charges normales appliquées. Les carrés représentent les valeurs expérimentales, et les lignes les valeurs modélisées avec un modèle développé par E. Barthel.²²³ a) représente les profils de contact en distance D absolue, et b) représente les profils en leur retranchant la distance minimale D_0 respective afin de superposer les apex. Sur ces graphes, X représente la distance à l'apex, D la distance de séparation, et D_0 la distance de séparation à $X = 0 \mu\text{m}$.

Comme attendu, l'augmentation de la charge normale appliquée mène à une diminution de la distance de séparation entre les surfaces (Figure III-103.a). Malgré le fait que nous appliquions des charges normales importantes, nous ne détectons pas de déformation substantielle de l'apex. C'est en superposant ces profils de contact que la déformation subie par les surfaces est devenue visible (Figure III-103.b), et phénomène surprenant, la déformation ne se produit pas à l'apex, mais devient au contraire de plus en plus importante à mesure que l'on s'en éloigne. À titre de comparaison, nous rapportons le profil attendu d'un contact Hertzien non adhésif,²²² sur lequel nous identifions clairement une augmentation proportionnelle de l'aire de contact avec la charge normale appliquée (Figure III-104).¹²⁶

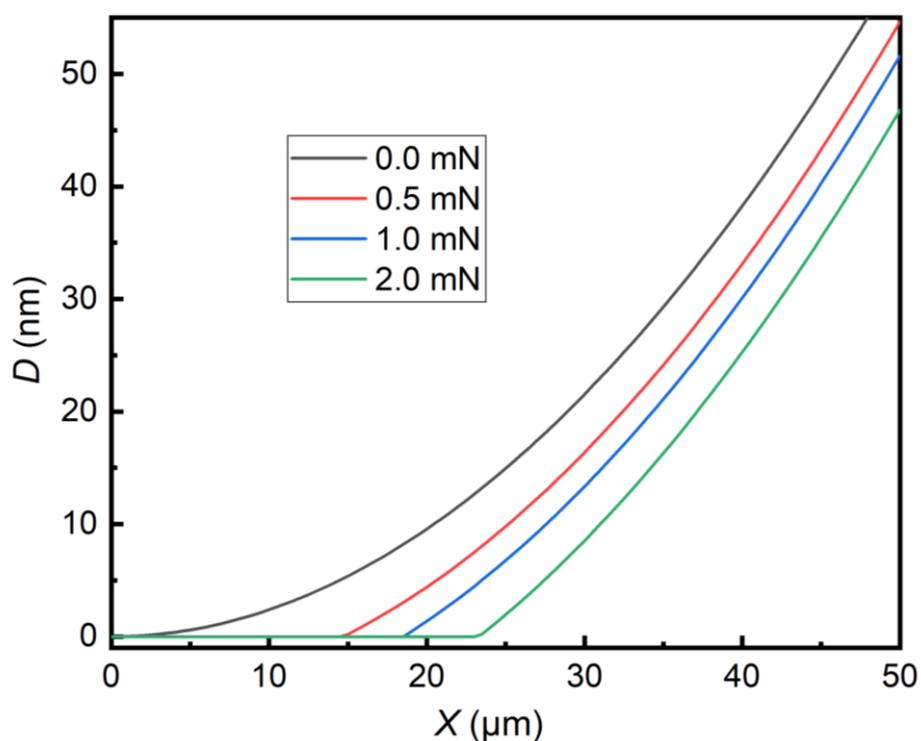


Figure III-104. Évolution du profil de la géométrie de contact de Hertz d'une sphère contre un plan (équivalent à la géométrie cylindres croisés) de même module élastique E^* que les substrats utilisées expérimentalement, en fonction de la charge normale appliquée. Ces profils ont été générés avec un modèle développé par E. Barthel.²²³ D représente la distance de séparation entre les surfaces, et X la distance au centre de la zone de contact (ou à l'apex lorsque la géométrie n'est pas déformée).

Les surfaces présentées dans cette Figure III-104 présentent un module élastique E^* similaire à celui des substrats utilisés pour nos expériences avec le SFA, composés d'un cylindre en verre rigide, sur lequel sont déposés une couche de colle et le mica, tous deux déformables.

En comparant les résultats obtenus à la Figure III-103.a avec ceux à la Figure III-104, il est apparent sur ces résultats que nos surfaces ne se comportent pas selon un contact de Hertz.

Les valeurs de charges normales appliquées sont du même ordre de grandeur que celles rapportées à la Figure III-104 (jusqu'à 1,81 mN), et pourtant nous n'observons pas de déformation au centre des surfaces, c'est-à-dire pour $X = 0 \mu\text{m}$. La différence entre les deux systèmes est la couche de microgels que nous déposons sur le mica, qui engendrent des répulsions à longue portée, et semblent par déduction être la cause de cette déformation délocalisée que nous observons. En effet, lorsque la charge normale appliquée augmente, les couches de microgels se compriment, ce qui augmente leur module élastique (selon le principe décrit à la Figure III-66). Toujours sous l'effet de la compression, la colle et le mica se déforment également, mais cette déformation se propage aux zones où le module élastique est le plus faible, à savoir dans la zone où la couche de microgels n'est pas confinée. Cela se traduit par une déformation importante à mesure que l'on s'éloigne de l'apex de la surface : sur la Figure III-103.b, on n'observe une déformation qu'à partir de $10 \mu\text{m}$ du centre du contact, et la déformation n'est maximale qu'à partir de $25 \mu\text{m}$.

Ainsi, à mesure que la charge normale appliquée augmente, l'interaction répulsive entre les surfaces compriment les couches de microgels, ce qui les rend plus rigides, poussant la déformation à se propager hors de la zone de portée de ces forces répulsives. Or, la portée des forces de friction étant nettement inférieure à la portée de ces interactions, l'aire de contact effective de friction (l'aire dans laquelle la friction est substantielle) reste globalement constante, menant ainsi à la valeur constante de la force de friction que nous avons observée.

Nous avons également décrit la géométrie de la zone de contact sous compression en présence de ces répulsions à longue portée à l'aide de méthode numérique développée par E. Barthel (lignes continues à la Figure III-103).²²³ L'ajustement quantitatif entre les données expérimentales et calculées se fait en faisant varier uniquement le module élastique E^* , et en utilisant le profil de force (Figure III-102) et le rayon de courbure non déformé de la surface comme critères de validation constants. Ainsi, les résultats obtenus correspondent précisément à la géométrie de la surface, mais également au profil de force déterminé expérimentalement. Ce profil de force est par ailleurs différent de celui que l'on obtiendrait avec des surfaces indéformables (soit infiniment rigides), particulièrement sous de fortes charges normales appliquées. En effet, lorsque que des surfaces déformables sont comprimées, l'équilibre des forces ne correspond pas à l'égalité entre la force du ressort et la force de surface, comme nous l'avons décrit dans l'Équation XXVII. Bien que ce bilan soit très souvent utilisé lors des mesures de force, l'équilibre des forces doit également prendre en compte la force de rappel

élastique de la surface déformable, qui dépend de son module élastique E^* , lorsque des interactions répulsives à longue portée sont mises en jeu.

Pour illustrer cela, nous avons calculé à l'aide des travaux de E. Barthel²²³ les profils de force pour une interaction répulsive exponentielle (de même ordre de grandeur que celle rapportée à la Figure III-102) entre des surfaces de différents modules élastiques E^* (Figure III-105). Nous avons alors considéré une décroissance exponentielle pure de la force en fonction de la distance de séparation dans le cas de substrats infiniment rigides ($E^* = \infty$). En revanche, dans le cas de surfaces plus molles, la force dévie de cette loi exponentielle aux distances les plus courtes (et donc aux charges normales appliquées les plus importantes), et plus le module élastique est petit, plus la déviation s'intensifie. Cette déviation est due à la déformation élastique des surfaces, qui, comme nous l'avons dit, génère une force de rappel élastique qui doit être prise en compte dans le bilan des forces, en plus de la charge normale appliquée et de la force de surface. Ainsi, plus la surface est molle, plus les forces répulsives seront efficaces pour maintenir les surfaces séparées : au fur et à mesure de l'approche, la répulsion entre les surfaces s'intensifie, et la surface déformable devient la zone la plus facilement déformable. Ce qui mène donc à une zone de contact limitée dans laquelle la force de friction est significative, d'où la valeur constante que nous avons observée.

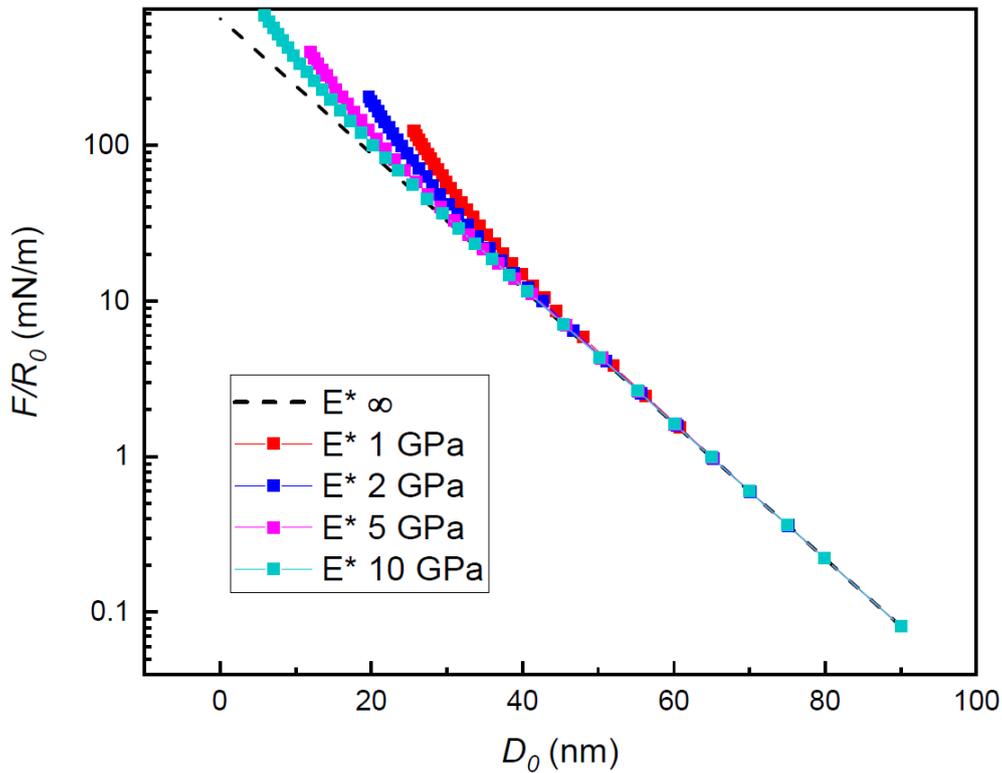


Figure III-105. Évolution des profils de force générés numériquement pour des surfaces de différents modules élastiques : infini (pointillés noirs), 1 GPa (rouge), 2 GPa (bleu), 5 GPa (violet) et 10 GPa (cyan). F est la force normale, R_0 le rayon de courbure non déformé des surface, et D_0 la distance de séparation à l'apex des surfaces.

Nous avons donc expérimentalement décelé un comportement qui ne peut être observé que dans le cas où des couches présentant une répulsion à longue portée sont déposées sur un substrat élastique (ici la colle et le mica), et avons confirmé ce comportement à l'aide de modèle de contact établis. C'est donc très certainement la combinaison de cette déformation du substrat avec la portée des forces de friction largement inférieure à celle des forces répulsives qui est la cause du plafonnement de la valeur de la force de friction, et de la diminution très importante du coefficient de friction avec l'augmentation de la charge normale appliquée.

Ces résultats sont très intéressants pour trois raisons. La première est qu'il est généralement considéré que les forces normales mesurées avec le SFA entre des couches molles supportées sont la résultante des forces normales, alors qu'en réalité la force de rappel due à la déformation des surfaces est également à prendre en compte. Si cette approximation n'est pas problématique dans le cas de couches minces dont la portée de répulsion normale est faible, et comparable aux forces de friction, elle peut l'être dans le cas de systèmes plus volumineux comme les nôtres. Cela signifie que de nombreux résultats rapportés dans la littérature peuvent être discutés puisqu'ils se basent sur cette approximation implicite, et qu'ils rapportent en conséquence des valeurs de force de surface surestimées. C'est par exemple le cas dans

les travaux rapportés récemment au sein de notre groupe avec des couches de microgels cœur-écorce de polystyrène-poly(acide acrylique), où la force de friction atteignait un plateau dans certaines conditions.²⁰ Nous pouvons désormais mettre à jour ces résultats avec les découvertes de ce projet, et expliquer l'origine de ce plateau de force friction, ce qui n'était pas fait à ce jour.

La seconde est que dans le cas où nous obtenons des profils de force qui semblent dévier du comportement attendu, il est possible d'utiliser le modèle de E. Barthel et de l'ajuster aux données expérimentales pour en extraire le module élastique du substrat. Ce module peut alors être rapporté parmi les propriétés du système, ou être comparé au module obtenu par une autre méthode, et ainsi vérifier si la déviation observée est due à l'élasticité du substrat, ou à un autre phénomène.

La troisième raison pour laquelle ces résultats pourraient être vraiment importants est pour la compréhension des systèmes souples, comme c'est notamment le cas dans la lubrification des articulations. En effet, la compréhension et description des articulations des mammifères est complexe mais vitale, en raison de leur efficacité (avec des coefficients de friction de l'ordre de 0,001) et de leur durabilité (sur plusieurs décennies).^{130,131} La reproduction de tels systèmes serait cruciale ne serait-ce que dans le domaine médical afin de soigner les personnes souffrant d'arthrite. Le problème est que nous n'avons à ce jour toujours pas identifié l'intégralité des mécanismes régissant ces propriétés de lubrification et de durabilité. Or, nous pensons qu'avec le phénomène que nous venons de décrire – à savoir l'absence d'augmentation de friction avec la charge normale appliquée, ce qui correspond à une diminution du coefficient de friction – il est possible d'appliquer la compréhension de ce phénomène, étant donné que la ressemblance entre les systèmes que nous avons décrit et étudié dans ce projet et les articulations (Figure III-106). Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de mener cette comparaison, mais nous espérons que d'autres projets de recherche se saisiront de nos résultats pour préciser les connaissances générales scientifiques à ce sujet.

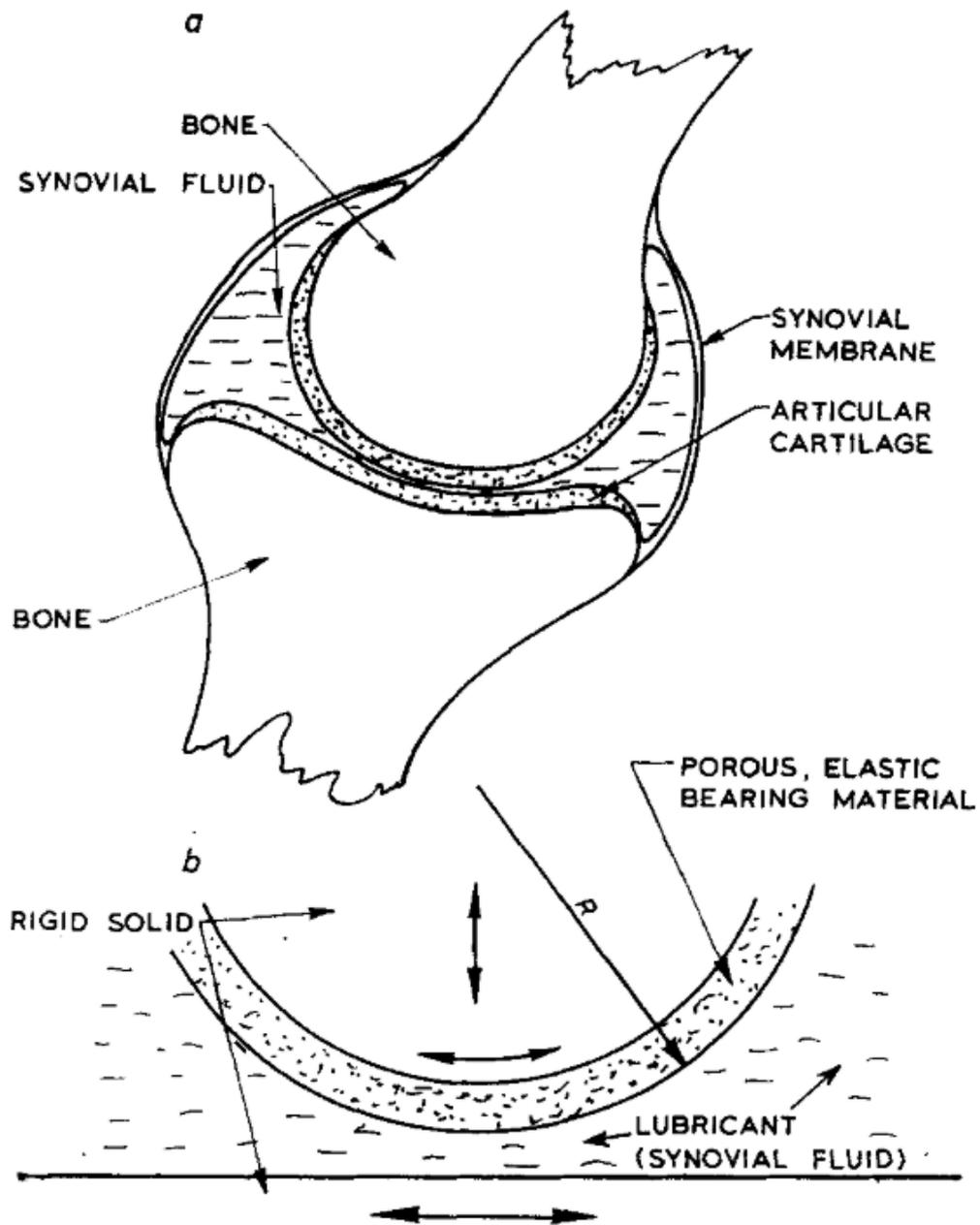


Figure III-106. a) Représentation schématique d'une articulation humaine. b) Modèle équivalent à l'articulation, et décrivant également nos systèmes. Avec la permission de ²²⁴.

Conclusion

Au cours de ce projet de thèse, nous aurons donc mis au point une voie de synthèse de microgels de pNIPAM cationique fiable, reproductible et malléable, qui nous a permis de synthétiser des microgels de rigidités différentes en faisant varier leur taux de réticulation. Les microgels ainsi formés présentent des caractéristiques de taille, charge et de thermosensibilité comparables. Nous avons ensuite mis au point un nouveau protocole de greffage chimique de particules aminées sur le mica à partir d'une molécule disponible commercialement pour un prix intéressant. Nous avons montré que cette méthode menait à des couches denses et robustes vis-à-vis de l'immersion dans l'eau pure comme salée, et que nous pouvions contrôler la densité par la concentration en microgels dans la solution et/ou par température.

Nous avons également démontré grâce aux mesures de forces normales (SFA) que les couches de microgels conservaient les propriétés thermosensibles des microgels en solution, à savoir une variation de taille (qui se traduit par une variation d'épaisseur pour les couches) et d'hydrophobie (qui se traduit par l'apparition d'adhésion) lorsque la température dépasse la PTT du pNIPAM. En outre, les résultats en QCM-D, bien que moins complets que nous l'espérions, montrent tout de même que la variation de la température a un impact sur le module élastique des couches de microgels.

Au cours des expériences tribologiques, nous avons confirmé que les couches chimisorbées résistaient à des charges normales appliquées plus élevées que les couches physisorbées. De même, nous avons pu prouver que des phénomènes d'endommagement locaux ne perturbaient pas les propriétés de la couche, et que les propriétés tribologiques étaient maintenues même si quelques microgels étaient évacués de la zone de contact. Cela confirme bien que l'utilisation de particules discrètes renforce l'intégrité à grande échelle de la couche. Enfin, nous avons également observé un phénomène de lift au cours du cisaillement des couches qui est causé par le caractère élastohydrodynamique des couches de microgels. En revanche, nos résultats n'ont pas pu être représentés par les modèles de force de lift rapportés dans la littérature. En effet, ils ne permettent pas d'expliquer l'intégralité des comportements observés, à savoir la faible dépendance de la force de lift vis-à-vis de la vitesse et de la viscosité du milieu.

Néanmoins, un résultat très important est le plafonnement de la force de friction avec la charge appliquée, qui se traduit par une diminution d'un facteur 20 du coefficient de friction sur le domaine de charges exploré. Il s'agit d'un phénomène qui a été rapporté très récemment,²⁰ mais pas encore élucidé. Dans le cadre de notre étude, il ne semble pas que la force de lift que nous avons observée suffise à justifier ce comportement tribologique, bien qu'elle participe certainement à limiter friction. Nous avançons donc que c'est l'absence de variation

de l'aire de contact avec la charge normale appliquée observée qui est la cause ce comportement. Et il nous semble que la structure du système dans son intégralité est responsable de la déformation délocalisée du contact, qui permet de maintenir constante l'aire de contact au cours de l'expérience. En fait, les forces de répulsion entre les couches de microgels sont de portée largement supérieure à celle de la portée des forces friction. Ces répulsions rendent plus denses et donc plus rigides les microgels jusqu'à perturber la géométrie des substrats en dehors de la zone de contact .

Cette découverte importante peut servir à développer des systèmes plus élaborés dont le coefficient de friction diminue avec la charge appliquée, mais également participer à expliquer comment les articulations limitent la friction entre les cartilages. En effet, le système articulaire est dans sa structure comparable à nos microgels supportés: un substrat solide (l'os, équivalent à nos cylindres), sur lequel se trouve une couche déformable (le cartilage, équivalent à notre couche de colle), et qui présente une répulsion normale à longue portée (grâce aux protéines superficielles appelées « lubricine », équivalentes à nos microgels).

Les perspectives qui ressortent de cette étude sont nombreuses et variées. Il serait important de vérifier si des comportements similaires peuvent être observés avec des systèmes différents : un substrat avec des propriétés élastiques significativement différentes, d'autres matériaux que les microgels de pNIPAM, avec un comportement rhéo-épaississant, et voir quel paramètre permettrait d'augmenter la capacité à maintenir des charges normales appliquées tout en maintenant cet effet de force de lift et d'aire constante. Une autre piste d'étude qui s'ouvre à la suite de ce projet concerne la force de lift. Nous n'avons pas réussi à trouver de modèle satisfaisant décrivant notre système. Une étude pourrait être menée en se rapprochant des conditions expérimentales employées par les modèles existants, et notamment en maintenant la séparation entre les surfaces constantes avec une boucle de rétroaction sur l'actuateur contrôlant le déplacement normal. Ainsi, aucune surépaisseur ne peut être observée, mais la correction de position de l'actuateur renseignerait directement sur la force normale générée, permettant de mesurer directement la valeur de la force de lift.

La synthèse de microgels à partir des particules de pNIPAM auto-assemblées en présence de TPB semble également prometteuse, étant donné qu'elle offre un grand contrôle sur la taille des particules formées. Nous n'avons essayé qu'un type d'agent réticulant, d'autres pourraient se montrer plus efficaces pour réticuler la particule *in situ*. En outre, nous nous sommes limités à l'utilisation d'amines comme point d'ancrage, mais d'autres fonctions chimiques peuvent être introduites au cours de la synthèse du pNIPAM pour réticuler les particules auto-

assemblées à posteriori. Enfin, des surfaces décorées de particules thermosensibles peuvent avoir de nombreuses autres applications que dans le domaine de la tribologie, en combinant les nombreuses applications connues du pNIPAM à notre protocole de greffage chimique robuste.

Annexes

Annexe 1 : Protocole de synthèse

On utilise pour la synthèse un ballon bicol avec colonne réfrigérante et sous atmosphère d'azote. Les trois monomères - le NIPAM, l'AEMH et le MBA - sont dissous dans l'eau Milli-Q, puis la solution est portée à 70°C et dégazée à l'azote pendant 1 heure sous agitation magnétique à 500 trs/min. En parallèle, l'amorceur V50 est dissout dans l'eau Milli-Q, dégazé à l'azote et porté à 70°C pendant 10 minutes. Une fois ces étapes préparatoires terminées, la solution d'amorceur est rapidement injectée dans le réacteur. Le milieu réactionnel est maintenu à 70°C, dans son atmosphère neutre avec agitation pendant 4 heures, puis refroidi à température ambiante. La solution est ensuite filtrée par osmose en utilisant des boudins de dialyse à environ 15 kDa, avec trois changements de bain d'eau Milli-Q par jour.

Annexe 2 : Protocole de préparation des échantillons SFA

Avant toute chose, il est nécessaire de préparer les feuillets de mica pour qu'ils soient opérationnels lors de la mise en place de l'expérience. Les feuillets de mica utilisés doivent être très fins, entre 2 et 5 μm , pour avoir une bonne résolution en interférométrie et pour que les surfaces soient assez souples pour permettre un collage qui épouse les lentilles cylindriques. Il faut donc cliver les feuillets de mica. Cette opération ainsi que la mise en place de l'expérience dans son ensemble, s'effectuent sous une hotte à flux laminaire. L'épaisseur recherchée est obtenue lorsque les feuillets clivés présentent des zones colorées uniformément, très brillantes, dues au phénomène d'irisation. Ces zones sont découpées en carrés d'un centimètre de côté (la taille des lentilles). La découpe est réalisée au moyen d'un fil de platine tendu que nous portons à incandescence à l'aide d'un générateur électrique, par effet de résistance. Ce fil est monté sur un support que l'on peut déplacer en X et en Y par deux translateurs. Les surfaces ainsi préparées sont alors protégées par adhésion sur un support en mica plus épais, lui-même « fraîchement » clivé. Les deux parties étant toutes deux très propres, l'adhésion est très forte et les surfaces peuvent être conservées sous vide sans risque de pollution. La face extérieure des feuillets, clivés et découpés, est ensuite argentée pour former l'interféromètre de Fabry-Perrot. Le support en mica avec les surfaces à argenter est placé dans un évaporateur sous vide Edwards Auto 306. Une fois le vide établi, un creuset contenant de l'argent est chauffé, l'argent évaporé se dépose sur les surfaces. L'épaisseur du dépôt est contrôlée par un capteur (résonateur à quartz), il permet aussi de contrôler la vitesse de déposition qui est un paramètre important pour éviter la formation de défauts. En ajustant la température

du creuset, nous pouvons adapter cette vitesse. L'épaisseur du film d'argent déposé est autour de 45 nm, qui permet d'obtenir un bon équilibre entre réflexion et transmission de la lumière. Les surfaces sont ensuite stockées sous vide dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation.

La propreté des surfaces est une condition cruciale de la mise en place de l'expérience. La première étape est donc un nettoyage approfondi. L'appareillage est nettoyé à l'éthanol sauf le dispositif de friction et l'actuateur piézoélectrique, éléments plus sensibles qui sont nettoyés à l'eau. L'ensemble est remonté et une circulation d'azote pendant une trentaine de minutes assure la fin du séchage. Il ne doit pas rester de traces d'humidité car les molécules d'eau se déposeraient alors sur les surfaces de mica, modifiant sensiblement le contact dans l'air pour mesurer leur épaisseur et effectuer la mesure de la distance zéro. Une fois l'appareil nettoyé, il faut préparer les lentilles de verre qui supportent les feuillets de mica. Elles sont généralement conservées dans du chloroforme, solvant qui dissout la colle provenant des expériences précédentes. Elles sont ensuite nettoyées au chloroforme et à l'éthanol puis frottées sur du papier absorbant non abrasif pour enlever toute trace de colle résiduelle. Elles sont enfin irradiées vingt minutes aux ultra-violets. Les surfaces de mica sont collées sur les lentilles au moyen d'un époxy thermoactif (EPIKON 1004, Shell Chemical Co). Une pastille de colle est déposée sur les lentilles reposant sur une plaque chauffante à 148°C. Lorsqu'elle est fondue, elle est étalée de manière à former un film fin et homogène sur toute la surface. Un feuillet de mica est ensuite collé sur chaque lentille avec le côté argenté contre la lentille. L'opération est délicate étant donnée la finesse du mica. Lorsque l'enceinte est fermée et introduite sur le montage, les réglages optiques sont effectués. À partir d'une position des surfaces correcte (pas d'impuretés dans le contact), nous mesurons le contact comme nous l'avons décrit dans la partie théorique pour connaître l'épaisseur du mica. La solution (environ 50 mL) contenant notre système est ensuite injectée dans l'enceinte et laissée au repos une nuit entière pour permettre l'adsorption d'un film sur les surfaces de mica. La température est un paramètre important de l'expérience car des variations peuvent entraîner des dérives notamment dans le contrôle de la séparation entre les surfaces. L'appareil de SFA en entier est donc placé sous une cloche thermostatée.

Ce protocole provient d'une thèse précédente du groupe.¹⁹⁰

Références bibliographiques

- (1) Gao, F.; Yao, Y.; Wang, W.; Wang, X.; Li, L.; Zhuang, Q.; Lin, S. Light-Driven Transformation of Bio-Inspired Superhydrophobic Structure via Reconfigurable PAzoMA Microarrays: From Lotus Leaf to Rice Leaf. *Macromolecules* **2018**, *51* (7), 2742–2749.
- (2) Autumn, K.; Niewiarowski, P. H.; Puthoff, J. B. Gecko Adhesion as a Model System for Integrative Biology, Interdisciplinary Science, and Bioinspired Engineering. *Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst.* **2014**, *45* (1), 445–470.
- (3) Ko, F. K.; Wan, L. Y. Engineering Properties of Spider Silk. *Handb. Prop. Text. Tech. Fibres* **2018**, 185–220.
- (4) Poole, A. R.; Kojima, T.; Yasuda, T.; Mwale, F.; Kobayashi, M.; Lavery, S. Composition and Structure of Articular Cartilage: A Template for Tissue Repair. *Clin. Orthop. Relat. Res.* **2001**, *1* (391 Suppl), S26–S33.
- (5) Lee, D. W.; Banquy, X.; Israelachvili, J. N. Stick-Slip Friction and Wear of Articular Joints. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110* (7), E567–E574.
- (6) Jahn, S.; Klein, J. Lubrication of Articular Cartilage. *Phys. Today* **2018**, *71* (4), 48–54.
- (7) Greene, G. W.; Olszewska, A.; Osterberg, M.; Zhu, H.; Horn, R. A Cartilage-Inspired Lubrication System. *Soft Matter* **2014**, *10* (2), 374–382.
- (8) Hills, B. A. Boundary Lubrication in Vivo. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H J. Eng. Med.* **2000**, *214* (1), 83–94.
- (9) Greene, G. W.; Banquy, X.; Lee, D. W.; Lowrey, D. D.; Yu, J.; Israelachvili, J. N. Adaptive Mechanically Controlled Lubrication Mechanism Found in Articular Joints. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2011**, *108* (13), 5255–5259.
- (10) Swann, D. A.; Slayter, H. S.; Silver, F. H. The Molecular Structure of Lubricating Glycoprotein-1, the Boundary Lubricant of Articular Cartilage. *J. Biol. Chem.* **1981**, *256* (11), 5921–5925.
- (11) Drummond, C.; Richetti, P. Nanotribologie : Les Processus Élémentaires de La Friction. *Tech.* 233–238.
- (12) Giasson, S.; Lagleize, J. M.; Rodriguez-Hernandez, J.; Drummond, C. Boundary Lubricant Polymer Films: Effect of Cross-Linking. *Langmuir* **2013**, *29* (42), 12936–12949.

- (13) López-León, T.; Ortega-Vinuesa, J. L.; Bastos-González, D.; Elaïssari, A. Cationic and Anionic Poly(N-Isopropylacrylamide) Based Submicron Gel Particles: Electrokinetic Properties and Colloidal Stability. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (10), 4629–4636.
- (14) Pérez-Fuentes, L.; Drummond, C.; Faraudo, J.; Bastos-González, D. Anions Make the Difference: Insights from the Interaction of Big Cations and Anions with Poly(N-Isopropylacrylamide) Chains and Microgels. *Soft Matter* **2015**, *11* (25), 5077–5086.
- (15) Pérez-Fuentes, L.; Bastos-González, D.; Faraudo, J.; Drummond, C. Effect of Organic and Inorganic Ions on the Lower Critical Solution Transition and Aggregation of PNIPAM. *Soft Matter* **2018**, *14* (38), 7818–7828.
- (16) Pinaud, F.; Millereux, R.; Vialar-Trarieux, P.; Catargi, B.; Pinet, S.; Gosse, I.; Sojic, N.; Ravaine, V. Differential Photoluminescent and Electrochemiluminescent Behavior for Resonance Energy Transfer Processes in Thermoresponsive Microgels. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (40), 12954–12961.
- (17) Banquy, X.; Zhu, X. X.; Giasson, S. Mechanical and Frictional Properties of Nanoparticle Monolayers Grafted on Functionalized Mica Substrates. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (39), 12208–12216.
- (18) Banquy, X.; Charrault, E.; Giasson, S. Normal and Lateral Interactions between Thermosensitive Nanoparticle Monolayers in Water. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (30), 9721–9728.
- (19) Giraud, L.; Nadarajah, R.; Matar, Y.; Bazin, G.; Sun, J.; Zhu, X. X.; Giasson, S. Amino-Functionalized Monolayers Covalently Grafted to Silica-Based Substrates as a Robust Primer Anchorage in Aqueous Media. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *370*, 476–485.
- (20) Giraud, L.; Bazin, G.; Giasson, S. Lubrication with Soft and Hard Two-Dimensional Colloidal Arrays. *Langmuir* **2017**, *33* (15), 3610–3623.
- (21) Lee, S. C.; Kwon, I. K.; Park, K. Hydrogels for Delivery of Bioactive Agents: A Historical Perspective. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65* (1), 17–20.
- (22) Wichterle, O.; Lím, D. Hydrophilic Gels for Biological Use. *Nature* **1960**, *185* (4706), 117–118.
- (23) Yahia, Lh. History and Applications of Hydrogels. *J. Biomed. Sci.* **2015**, *04* (02).
- (24) Kopeček, J. Hydrogel Biomaterials: A Smart Future? *Biomaterials* **2007**, *28* (34), 5185–

5192.

- (25) Kopeček, J. Polymer Chemistry: Swell Gels. *Nature*. Nature Publishing Group May 23, 2002, pp 388–391.
- (26) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; Nič, M., Jirát, J., Košata, B., Jenkins, A., McNaught, A., Eds.; IUPAC: Research Triangle Park, NC, 2009.
- (27) Kawaguchi, H. Thermoresponsive Microhydrogels: Preparation, Properties and Applications. *Polym. Int.* **2014**, *63* (6), 925–932.
- (28) Buwalda, S. J.; Boere, K. W. M.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J.; Vermonden, T.; Hennink, W. E. Hydrogels in a Historical Perspective: From Simple Networks to Smart Materials. *J. Control. Release* **2014**, *190*, 254–273.
- (29) Kawaguchi, H. Thermoresponsive Microhydrogels: Preparation, Properties and Applications. *Polym. Int.* **2014**, *63* (6), 925–932.
- (30) Ahmed, E. M. Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A Review. *J. Adv. Res.* **2015**, *6* (2), 105–121.
- (31) Edward, J. T. Molecular Volumes and the Stokes-Einstein Equation. *J. Chem. Educ.* **1970**, *47* (4), 261.
- (32) Kawaguchi, H. Functional Polymer Microspheres. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25* (8), 1171–1210.
- (33) Tanaka, T.; Fillmore, D. J. Kinetics of Swelling of Gels. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70* (3), 1214–1218.
- (34) Landers, R.; Hübner, U.; Schmelzeisen, R.; Mülhaupt, R. Rapid Prototyping of Scaffolds Derived from Thermoreversible Hydrogels and Tailored for Applications in Tissue Engineering. *Biomaterials* **2002**, *23* (23), 4437–4447.
- (35) Mironov, V.; Boland, T.; Trusk, T.; Forgacs, G.; Markwald, R. R. Organ Printing: Computer-Aided Jet-Based 3D Tissue Engineering. *Trends Biotechnol.* **2003**, *21* (4), 157–161.
- (36) Tse, J. R.; Engler, A. J. Preparation of Hydrogel Substrates with Tunable Mechanical Properties. *Curr. Protoc. Cell Biol.* **2010**, No. SUPPL. 47, 1–16.
- (37) Stevens, M. M.; George, J. H. Exploring and Engineering the Cell Surface Interface.

- Science (80-.).* **2005**, *310* (5751), 1135–1138.
- (38) Sivashanmugam, A.; Arun Kumar, R.; Vishnu Priya, M.; Nair, S. V.; Jayakumar, R. An Overview of Injectable Polymeric Hydrogels for Tissue Engineering. *Eur. Polym. J.* **2015**, *72*, 543–565.
- (39) Ueno, Y.; Kitamura, C.; Terashita, M.; Nishihara, T. Re-Oxygenation Improves Hypoxia-Induced Pulp Cell Arrest. *J. Dent. Res.* **2006**, *85* (9), 824–828.
- (40) Kawagishi, E.; Nakakura-Ohshima, K.; Nomura, S.; Ohshima, H. Pulpal Responses to Cavity Preparation in Aged Rat Molars. *Cell Tissue Res.* **2006**, *326* (1), 111–122.
- (41) Lee, Y. H.; Chang, J. J.; Yang, M. C.; Chien, C. T.; Lai, W. F. Acceleration of Wound Healing in Diabetic Rats by Layered Hydrogel Dressing. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *88* (3), 809–819.
- (42) Wang, T.; Zhu, X. K.; Xue, X. T.; Wu, D. Y. Hydrogel Sheets of Chitosan, Honey and Gelatin as Burn Wound Dressings. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *88* (1), 75–83.
- (43) Kanokpanont, S.; Damrongsakkul, S.; Ratanavaraporn, J.; Aramwit, P. An Innovative Bi-Layered Wound Dressing Made of Silk and Gelatin for Accelerated Wound Healing. *Int. J. Pharm.* **2012**, *436* (1–2), 141–153.
- (44) Laçin, N. T. Development of Biodegradable Antibacterial Cellulose Based Hydrogel Membranes for Wound Healing. *Int. J. Biol. Macromol.* **2014**, *67*, 22–27.
- (45) Bertrand, N.; Leroux, J. C. The Journey of a Drug-Carrier in the Body: An Anatomic-Physiological Perspective. *J. Control. Release* **2012**, *161* (2), 152–163.
- (46) Ashley, G. W.; Henise, J.; Reid, R.; Santi, D. V. Hydrogel Drug Delivery System with Predictable and Tunable Drug Release and Degradation Rates. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110* (6), 2318–2323.
- (47) Barbu, E.; Verestiuc, L.; Nevell, T. G.; Tsibouklis, J. Polymeric Materials for Ophthalmic Drug Delivery: Trends and Perspectives. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (34), 3439.
- (48) Lin, H. R.; Sung, K. C. Carbopol/Pluronic Phase Change Solutions for Ophthalmic Drug Delivery. *J. Control. Release* **2000**, *69* (3), 379–388.
- (49) Phan, C.-M.; Subbaraman, L.; Jones, L. Contact Lenses for Antifungal Ocular Drug Delivery: A Review. *Expert Opin. Drug Deliv.* **2014**, *11* (4), 537–546.

- (50) Yesilirmak, N.; Altinors, D. D. A Silicone Hydrogel Contact Lens after 7 Years of Continuous Wear. *Contact Lens Anterior Eye* **2013**, *36* (4), 204–206.
- (51) Righetti, P. G.; Gelfi, C. Electrophoresis Gel Media: The State of the Art. *J. Chromatogr. B Biomed. Appl.* **1997**, *699* (1–2), 63–75.
- (52) Rogowska-Wrzesinska, A.; Le Bihan, M. C.; Thaysen-Andersen, M.; Roepstorff, P. 2D Gels Still Have a Niche in Proteomics. *J. Proteomics* **2013**, *88*, 4–13.
- (53) Ainseba-Chirani, N.; Dembahri, Z.; Tokarski, C.; Rolando, C.; Benmouna, M. Newly Designed Polyacrylamide/Dextran Gels for Electrophoresis Protein Separation: Synthesis and Characterization. *Polym. Int.* **2011**, *60* (7), 1024–1029.
- (54) Wang, J.; Ugaz, V. M. Using in Situ Rheology to Characterize the Microstructure in Photopolymerized Polyacrylamide Gels for DNA Electrophoresis. *Electrophoresis* **2006**, *27* (17), 3349–3358.
- (55) Murray, P. R. Growth of Clinical Isolates of Anaerobic Bacteria on Agar Media: Effects of Media Composition, Storage Conditions and Reduction under Anaerobic Conditions. *J. Clin. Microbiol.* **1978**, *8* (6), 708–714.
- (56) Heginbothom, M.; Fitzgerald, T. C.; Wade, W. G. Comparison of Solid Media for Cultivation of Anaerobes. *J. Clin. Pathol.* **1990**, *43* (3), 253–256.
- (57) Krsko, P.; McCann, T. E.; Thach, T. T.; Laabs, T. L.; Geller, H. M.; Libera, M. R. Length-Scale Mediated Adhesion and Directed Growth of Neural Cells by Surface-Patterned Poly(Ethylene Glycol) Hydrogels. *Biomaterials* **2009**, *30* (5), 721–729.
- (58) Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. Measurement of Forces between Two Mica Surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions in the Range 0–100 Nm. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1978**, *74* (0), 975.
- (59) Sikareepaisan, P.; Ruktanonchai, U.; Supaphol, P. Preparation and Characterization of Asiaticoside-Loaded Alginate Films and Their Potential for Use as Effectual Wound Dressings. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83* (4), 1457–1469.
- (60) Yamaguchi, S.; Nagumo, Y.; Niwa, K. Efficacy and Safety of Macrolane™ for Breast Enhancement: A 12-Month Follow-up Study in Asian Women. *J. Plast. Surg. Hand Surg.* **2013**, *47* (3), 191–195.
- (61) Pienaar, W. E.; McWilliams, S.; Wilding, L. J.; Perera, I. T. The Imaging Features of

- Macrolane™ in Breast Augmentation. *Clin. Radiol.* **2011**, *66* (10), 977–983.
- (62) Slaughter, B. V.; Khurshid, S. S.; Fisher, O. Z.; Khademhosseini, A.; Peppas, N. A. Hydrogels in Regenerative Medicine. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (32–33), 3307–3329.
- (63) Rhee, S.-M.; You, H.-J.; Han, S.-K. Injectable Tissue-Engineered Soft Tissue for Tissue Augmentation. *J. Korean Med. Sci.* **2014**, *29* (Suppl 3), S170.
- (64) Schwartz, J. J.; Zhang, S. Peptide-Mediated Cellular Delivery. *Curr. Opin. Mol. Ther.* **2000**, *2* (2), 162–167.
- (65) Saruchi; Kaith, B. S.; Jindal, R.; Kumar, V. The Adsorption of Crude Oil from an Aqueous Solution Using a Gum Tragacanth Polyacrylic Acid Based Hydrogel. *Pet. Sci. Technol.* **2015**, *33* (3), 278–286.
- (66) Sokker, H. H.; El-Sawy, N. M.; Hassan, M. A.; El-Anadouli, B. E. Adsorption of Crude Oil from Aqueous Solution by Hydrogel of Chitosan Based Polyacrylamide Prepared by Radiation Induced Graft Polymerization. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *190* (1–3), 359–365.
- (67) Moreno-Garrido, I. Microalgae Immobilization: Current Techniques and Uses. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99* (10), 3949–3964.
- (68) Irani, M.; Ismail, H.; Ahmad, Z.; Fan, M. Synthesis of Linear Low-Density Polyethylene-g-Poly (Acrylic Acid)-Co-Starch/Organo-Montmorillonite Hydrogel Composite as an Adsorbent for Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions. *J. Environ. Sci. (China)* **2015**, *27* (C), 9–20.
- (69) Yan, H.; Dai, J.; Yang, Z.; Yang, H.; Cheng, R. Enhanced and Selective Adsorption of Copper(II) Ions on Surface Carboxymethylated Chitosan Hydrogel Beads. *Chem. Eng. J.* **2011**, *174* (2–3), 586–594.
- (70) Ahmad, H.; Nurunnabi, M.; Rahman, M. M.; Kumar, K.; Tauer, K.; Minami, H.; Gafur, M. A. Magnetically Doped Multi Stimuli-Responsive Hydrogel Microspheres with IPN Structure and Application in Dye Removal. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *459*, 39–47.
- (71) Wang, X.; Wang, X.; Ye, G. Hydrogel Diffraction Gratings Functionalized with Crown Ether for Heavy Metal Ion Detection. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *193*, 413–419.
- (72) Brandt, K. A.; Goldman, S. A.; Inglin, T. A. US Patent US4654039A. Hydrogel-Forming Polymer Compositions for Use in Absorbent Structures, 1985.

- (73) Assarsson, P. G.; King, P. A.; Yen, S. N. US Patent US3901236A. Disposable Absorbent Articles Containing Hydrogel Composites Having Improved Fluid Absorption Efficiencies and Processes for Preparation, 1974.
- (74) Gross, J. R.; McFadden, R. T. US Patent US3926891A. Method for Making a Crosslinkable Aqueous Solution Which Is Useful to Form Soft, Water-Swellable Polyacrylate Articles, 1974.
- (75) Montesano, F. F.; Parente, A.; Santamaria, P.; Sannino, A.; Serio, F. Biodegradable Superabsorbent Hydrogel Increases Water Retention Properties of Growing Media and Plant Growth. *Agric. Agric. Sci. Procedia* **2015**, *4*, 451–458.
- (76) Peppas, N. A.; Ende, D. J. A. Controlled Release of Perfumes from Polymers . II . Incorporation and Release of Essential Oils from Glassy Polymers. *J Appl Polym Sci* **1997**, *66*, 509–513.
- (77) Polymeric Hydrogels | Phoenix Chemical, Inc. <http://www.phoenix-chem.com/polymeric-hydrogels> (accessed Apr 23, 2018).
- (78) Lee, E.; Kim, B. Smart Delivery System for Cosmetic Ingredients Using PH-Sensitive Polymer Hydrogel Particles. *Korean J. Chem. Eng.* **2011**, *28* (6), 1347–1350.
- (79) Work, W. J.; Horie, K.; Hess, M.; Stepto, R. F. T.; Work, W. J. Definitions of Terms Related to Polymer Blends, Composites, and Multiphase Polymeric Materials. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76* (11), 1985–2007.
- (80) Schild, H. G. Poly(N-Isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17* (2), 163–249.
- (81) Shearer, N. H.; Coover, H. W. US2790744A. Amide Rodent Repellent Compositions, 1957.
- (82) Specht, E. H.; Neuman, A.; Neher, H. T. GB772196A. Improvements in or Relating to Preparation of Acrylamide, 1957.
- (83) GB746747A. Process for the Manufacture of Unsaturated Carboxylic Acid Amides from Halogen Carboxylic Acid Amides, 1956.
- (84) Specht, E. H.; Neuman, A.; Neher, H. T. US2773063A. Preparation of Acrylamides., 1956.

- (85) Pelton, R. Poly(N-Isopropylacrylamide) (PNIPAM) Is Never Hydrophobic. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *348* (2), 673–674.
- (86) Haq, M. A.; Su, Y.; Wang, D. Mechanical Properties of PNIPAM Based Hydrogels: A Review. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *70*, 842–855.
- (87) Vihola, H.; Laukkanen, A.; Valtola, L.; Tenhu, H.; Hirvonen, J. Cytotoxicity of Thermosensitive Polymers Poly(N-Isopropylacrylamide), Poly(N-Vinylcaprolactam) and Amphiphilically Modified Poly(N-Vinylcaprolactam). *Biomaterials* **2005**, *26* (16), 3055–3064.
- (88) Sierra-Martín, B.; Laporte, Y.; South, A. B.; Lyon, L. A.; Fernández-Nieves, A. Bulk Modulus of Poly(N-Isopropylacrylamide) Microgels through the Swelling Transition. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2011**, *84* (1).
- (89) Burmistrova, A.; Richter, M.; Eisele, M.; Üzüüm, C.; von Klitzing, R. The Effect of Co-Monomer Content on the Swelling/Shrinking and Mechanical Behaviour of Individually Adsorbed PNIPAM Microgel Particles. *Polymers (Basel)*. **2011**, *3* (4), 1575–1590.
- (90) Sierra-Martin, B.; Retama, J. R.; Laurenti, M.; Fernández Barbero, A.; López Cabarcos, E. Structure and Polymer Dynamics within PNIPAM-Based Microgel Particles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *205*, 113–123.
- (91) Finch, C. A. *Chemical Modification and Some Cross-Linking Reactions of Water-Soluble Polymers*; Finch, C. A., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1983.
- (92) Walker, J. S.; Vause, C. A. Reappearing Phases. *Sci. Am.* **1987**, *256* (5), 98–105.
- (93) Pratt, L. R.; Chandler, D. Theory of the Hydrophobic Effect. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67* (8), 3683–3704.
- (94) Ben-Naim, A. *Hydrophobic Interactions*; Springer US, 1980.
- (95) Halperin, A.; Kröger, M.; Winnik, F. M. Poly(N-Isopropylacrylamide) Phase Diagrams: Fifty Years of Research. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (51), 15342–15367.
- (96) Winnik, F. M. Phase Transition of Aqueous Poly-(N-Isopropylacrylamide) Solutions: A Study by Non-Radiative Energy Transfer. *Polymer (Guildf)*. **1990**, *31* (11), 2125–2134.
- (97) Winnik, F. M. Fluorescence Studies of Aqueous Solutions of Poly(N-

- Isopropylacrylamide) below and above Their LCST. *Macromolecules* **1990**, *23* (1), 233–242.
- (98) Kungwachakun, D.; Irie, M. Photoresponsive Polymers. Photocontrol of the Phase Separation Temperature of Aqueous Solutions of Poly[N-Isopropylacrylamide-Co-N-(4-Phenylazophenyl)Acrylamide]. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, *9*, 243–246.
- (99) Sierra-Martín, B.; Laporte, Y.; South, A. B.; Lyon, L. A.; Fernández-Nieves, A. Bulk Modulus of Poly(N-Isopropylacrylamide) Microgels through the Swelling Transition. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2011**, *84* (1), 1–4.
- (100) Suzuki, D.; McGrath, J. G.; Kawaguchi, H.; Lyon, L. A. Colloidal Crystals of Thermosensitive, Core/Shell Hybrid Microgels. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (15), 5667–5672.
- (101) Santos, A. M.; Elaïssari, A.; Martinho, J. M. G.; Pichot, C. Synthesis of Cationic Poly(Methyl Methacrylate)-Poly(N-Isopropyl Acrylamide) Core-Shell Latexes via Two-Stage Emulsion Copolymerization. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (4 SPEC. ISS.), 1181–1188.
- (102) Inomata, H.; Goto, S.; Saito, S. Phase Transition of N-Substituted Acrylamide Gels. *Macromolecules* **1990**, *23* (22), 4887–4888.
- (103) Inomata, H.; Yagi, Y.; Otake, K.; Konno, M.; Saito, S. Spinodal Decomposition of an Aqueous Solution of Poly(N-Isopropylacrylamide). *Macromolecules* **1989**, *22* (8), 3494–3495.
- (104) Chiklis, C. K.; Grasshoff, J. M. Swelling of Thin Films. I. Acrylamide-N-Isopropylacrylamide Copolymers in Water. *J. Polym. Sci., Part A-2* **1970**, *8*, 1617–1626.
- (105) Otsu, T.; Kennedy, J. P. Hydrogen Transfer Polymerization with Anionic Catalysts and the Problem of Anionic Isomerization Polymerization. *J. Macromol. Sci. Part C* **1972**, *6* (2), 237–283.
- (106) Uenoyama, S.; Hoffman, A. S. Synthesis and Characterization of Acrylamide-N-Isopropyl Acrylamide Copolymer Grafts on Silicone Rubber Substrates. *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part* **1988**, *32* (4), 605–608.
- (107) Zurakowska-Orszàgh, J. Solid State Polymerization of N-Substituted Acrylamides: 2. *Polymer (Guildf)*. **1978**, *19* (6), 720–726.

- (108) Zhang, J.; Chu, L. Y.; Li, Y. K.; Lee, Y. M. Dual Thermo- and PH-Sensitive Poly(N-Isopropylacrylamide-Co-Acrylic Acid) Hydrogels with Rapid Response Behaviors. *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48* (6), 1718–1728.
- (109) Dufresne, M. H.; Le Garrec, D.; Sant, V.; Leroux, J. C.; Ranger, M. Preparation and Characterization of Water-Soluble PH-Sensitive Nanocarriers for Drug Delivery. *Int. J. Pharm.* **2004**, *277* (1–2), 81–90.
- (110) Luo, Q.; Guan, Y.; Zhang, Y.; Siddiq, M. Lead-Sensitive PNIPAM Microgels Modified with Crown Ether Groups. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, *48* (18), 4120–4127.
- (111) Sorrell, C. D.; Serpe, M. J. Glucose Sensitive Poly (N-Isopropylacrylamide) Microgel Based Etalons. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *402* (7), 2385–2393.
- (112) Zhu, C. H.; Lu, Y.; Peng, J.; Chen, J. F.; Yu, S. H. Photothermally Sensitive Poly(N-Isopropylacrylamide)/Graphene Oxide Nanocomposite Hydrogels as Remote Light-Controlled Liquid Microvalves. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (19), 4017–4022.
- (113) Winnik, F.; Winnik, M. Bis (1-Pyrenylmethyl) Ether as an Excimer-Forming Probe of Hydrophobically Modified Poly (N-Isopropylacrylamides) in Water. *J. Phys. ...* **1991**, No. 4, 2583–2587.
- (114) Sato Matsuo, E.; Tanaka, T. Kinetics of Discontinuous Volume–phase Transition of Gels. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89* (3), 1695–1703.
- (115) Hirotsu, S. Critical Points of the Volume Phase Transition in N-Isopropylacrylamide Gels. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88* (1), 427–431.
- (116) Pinaud, F.; Geisel, K.; Massé, P.; Catargi, B.; Isa, L.; Richtering, W.; Ravaine, V.; Schmitt, V. Adsorption of Microgels at an Oil–water Interface: Correlation between Packing and 2D Elasticity. *Soft Matter* **2014**, *10* (36), 6963–6974.
- (117) Karg, M.; Hellweg, T. New “Smart” Poly(NIPAM) Microgels and Nanoparticle Microgel Hybrids: Properties and Advances in Characterisation. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14* (6), 438–450.
- (118) Pelton, R. H.; Chibante, P. Preparation of Aqueous Latices with N-Isopropylacrylamide. *Colloids and Surfaces* **1986**, *20* (3), 247–256.
- (119) Pelton, R. H.; Pelton, H. M.; Morphesis, A.; Rowell, R. L. Particle Sizes and

- Electrophoretic Mobilities of Poly(N-Isopropylacrylamide) Latex. *Langmuir* **1989**, *5* (3), 816–818.
- (120) Okano, T.; Bae, Y. H.; Jacobs, H.; Kim, S. W. Thermally On-off Switching Polymers for Drug Permeation and Release. *J. Control. Release* **1990**, *11* (1–3), 255–265.
- (121) Ito, S.; Mizoguchi, K.; Yamauchi, A.; Hayashi, Y.; Watanabe, T.; Daigo, H.; Ikawa, H.; Nishimura, H. EP0359349A2. Thermoreversible Thickener, 1990.
- (122) Brézin, E. *Demain, La Physique*; O. Jacob, 2004.
- (123) Cousin, F.; Grillo, I.; Jestin, J.; Oberdisse, J. Une Brève Introduction à La Matière Molle. *École thématique la Société Française la Neutron*. **2010**, *11*, 1–6.
- (124) de Gennes, P. G. Soft Matter. *Science (80-)*. **1992**, *256* (5056), 495–497.
- (125) Israelachvili, J.; Ruths, M. Brief History of Intermolecular and Intersurface Forces in Complex Fluid Systems. *Langmuir* **2013**, *29* (31), 9605–9619.
- (126) Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*, Third edit.; Academic Press: London, 1985.
- (127) Block, S.; Helm, C. A. Conformation of Poly(Styrene Sulfonate) Layers Physisorbed from High Salt Solution Studied by Force Measurements on Two Different Length Scales. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (31), 9318–9327.
- (128) Leckband, D.; Israelachvili, J. *Intermolecular Forces in Biology*; 2001; Vol. 34.
- (129) Pitenis, A. A.; Urueña, J. M.; Schulze, K. D.; Nixon, R. M.; Dunn, A. C.; Krick, B. A.; Sawyer, W. G.; Angelini, T. E. Polymer Fluctuation Lubrication in Hydrogel Gemini Interfaces. *Soft Matter* **2014**, *10* (44), 8955–8962.
- (130) Raviv, U.; Giasson, S.; Kampf, N.; Gohy, J. F.; Jérôme, R.; Klein, J. Lubrication by Charged Polymers. *Nature* **2003**, *425* (6954), 163–165.
- (131) Zhu, Y.; Granick, S. Biolubrication: Hyaluronic Acid and the Influence on Its Interfacial Viscosity of an Antiinflammatory Drug. *Macromolecules* **2003**, *36* (4), 973–976.
- (132) Klein, J.; Perahia, D.; Warburg, S. Forces between Polymer-Bearing Surfaces Undergoing Shear. *Nature* **1991**, *352* (6331), 143–145.
- (133) Sekimoto, K.; Leibler, L. A Mechanism for Shear Thickening of Polymer-Bearing Surfaces: Elasto-Hydrodynamic Coupling. *Europhys. Lett.* **1993**, *23* (2), 113–117.

- (134) Skotheim, J. M.; Mahadevan, L. Soft Lubrication. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (24), 22–25.
- (135) Skotheim, J. M.; Mahadevan, L. Soft Lubrication: The Elastohydrodynamics of Nonconforming and Conforming Contacts. *Phys. Fluids* **2005**, *17* (9), 1–23.
- (136) Bouchet, A. S.; Cazeneuve, C.; Baghdadli, N.; Luengo, G. S.; Drummond, C. Experimental Study and Modeling of Boundary Lubricant Polyelectrolyte Films. *Macromolecules* **2015**, *48* (7), 2244–2253.
- (137) Prieve, D. C. *A Course in Fluid Mechanics with Vector Field Theory*; 2000.
- (138) Wang, Y.; Dhong, C.; Frechette, J. Out-of-Contact Elastohydrodynamic Deformation Due to Lubrication Forces. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115* (24), 1–5.
- (139) Chan, D. Y. C.; Klaseboer, E.; Manica, R. Dynamic Deformations and Forces in Soft Matter. *Soft Matter* **2009**, *5* (15), 2858–2861.
- (140) Wang, Y.; Pilkington, G. A.; Dhong, C.; Frechette, J. Elastic Deformation during Dynamic Force Measurements in Viscous Fluids. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2017**, *27*, 43–49.
- (141) Jin, Z. M.; Dowson, D. Elastohydrodynamic Lubrication in Biological Systems. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* **2005**, *219* (5), 367–380.
- (142) Leroy, S.; Steinberger, A.; Cottin-Bizonne, C.; Restagno, F.; Léger, L.; Charlaix, I. Hydrodynamic Interaction between a Spherical Particle and an Elastic Surface: A Gentle Probe for Soft Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108* (26), 1–5.
- (143) Geislinger, T. M.; Franke, T. Hydrodynamic Lift of Vesicles and Red Blood Cells in Flow - From Fåhræus & Lindqvist to Microfluidic Cell Sorting. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *208*, 161–176.
- (144) Vlassopoulos, D.; Cloitre, M. Tunable Rheology of Dense Soft Deformable Colloids. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, *19* (6), 561–574.
- (145) Beaucourt, J.; Biben, T.; Misbah, C. Optimal Lift Force on Vesicles near a Compressible Substrate. *Europhys. Lett.* **2004**, *67* (4), 676–682.
- (146) Davies, H. S.; Débarre, D.; El Amri, N.; Verdier, C.; Richter, R. P.; Bureau, L. Elastohydrodynamic Lift at a Soft Wall. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120* (19), 198001.
- (147) Pandey, A.; Karpitschka, S.; Venner, C. H.; Snoeijer, J. H. Lubrication of Soft

- Viscoelastic Solids. *J. Fluid Mech.* **2016**, 799, 433–447.
- (148) Rallabandi, B.; Saintyves, B.; Jules, T.; Salez, T.; Schönecker, C.; Mahadevan, L.; Stone, H. A. Rotation of an Immersed Cylinder Sliding near a Thin Elastic Coating. *Phys. Rev. Fluids* **2017**, 2 (7), 074102.
- (149) Delavoipière, J.; Tran, Y.; Verneuil, E.; Heurtefeu, B.; Hui, C. Y.; Chateauminois, A. Friction of Poroelastic Contacts with Thin Hydrogel Films. *Langmuir* **2018**.
- (150) Daddi-Moussa-Ider, A.; Rallabandi, B.; Gekle, S.; Stone, H. A. A Reciprocal Theorem for the Prediction of the Normal Force Induced on a Particle Translating Parallel to an Elastic Membrane. *Phys. Rev. Fluids* **2018**, 3 (8), 084101.
- (151) Saintyves, B.; Jules, T.; Salez, T.; Mahadevan, L. Self-Sustained Lift and Low Friction via Soft Lubrication. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, 113 (21), 5847–5849.
- (152) van de Hulst, H. C. *Light Scattering by Small Particles*; Dover Publications, 1981.
- (153) Chu, B. Dynamic Light Scattering. In *Soft Matter Characterization*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2008; pp 335–372.
- (154) Goldberg, W. I. Dynamic Light Scattering. *Am. J. Phys.* **1999**, 67 (12), 1152–1160.
- (155) Hunter, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science : Principles and Applications*; 1988.
- (156) Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*; Oxford University Press, 2001.
- (157) Vahala, K. J.; Rogers, P. L. Laser Doppler Velocimeter. In *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*; 1993; Vol. 1797, pp 31–37.
- (158) Tscharnuter, W. W. Mobility Measurements by Phase Analysis. *Appl. Opt.* **2001**, 40 (24), 3995.
- (159) Ohshima, H. Electrophoretic Mobility of Soft Particles. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 163 (2), 474–483.
- (160) Ohshima, H. On the General Expression for the Electrophoretic Mobility of a Soft Particle. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 228 (1), 190–193.
- (161) Kirby, B. J.; Hasselbrink, E. F. Zeta Potential of Microfluidic Substrates: 2. Data for Polymers. *Electrophoresis* **2004**, 25 (2), 203–213.
- (162) Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science -- Volume V: Soft Colloids*;

Elsevier Academic Press, 2005.

- (163) Helmholtz, H. Studien Über Electriche Grenzschichten. *Ann. Phys.* **1879**, 243 (7), 337–382.
- (164) Gouy, M. Sur La Constitution de La Charge Électrique à La Surface d'un Électrolyte. *J. Phys. Théorique Appliquée* **1910**, 9 (1), 457–468.
- (165) Chapman, D. L. LI. A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. *Philos. Mag. Ser. 6* **1913**, 25 (148), 475–481.
- (166) Stern, O. Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift fur Elektrochemie* **1924**, 30, 508–516.
- (167) Popov, A. N.; Adarichev, V. A.; Kalachikov, S. M.; Mishina, E. S.; Dymshits, G. M. The Isolation of the Bovine Leukemia Provirus by the Polymerase Chain Reaction with Subsequent Nonradioactive Blot Hybridization. *Vopr. Virusol.* **1993**, 38 (3), 113–116.
- (168) Cady, W. G. *Piezoelectricity : An Introduction to the Theory and Applications of Electromechanical Phenomena in Crystals*; McGraw-Hill: New York, NY, 1946.
- (169) Ward, M. D.; Buttry, D. A. In Situ Interfacial Mass Detection with Piezoelectric Transducers. *Science*. American Association for the Advancement of Science. August 31, 1990, pp 1000–1007.
- (170) B.Jaffe, W. R. Cook Jr., H. J. *Piezoelectric Ceramics*; Academic Press, 1971.
- (171) Mason, W. P.; Baerwald, H. *Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics*. *Phys. Today* **1951**, 4 (5), 23–24.
- (172) Mason, W. P.; Baker, W. O.; Mckimin, H. J.; Heiss, J. H. Measurement of Shear Elasticity and Viscosity of Liquids at Ultrasonic Frequencies. *Phys. Rev.* **1949**, 75 (6), 936–946.
- (173) Rodahl, M.; Höök, F.; Krozer, A.; Brzezinski, P.; Kasemo, B. Quartz Crystal Microbalance Setup for Frequency and *Q* -factor Measurements in Gaseous and Liquid Environments. *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, 66 (7), 3924–3930.
- (174) Reviakine, I.; Johannsmann, D.; Richter, R. P. Hearing What You Cannot See and Visualizing What You Hear: Interpreting Quartz Crystal Microbalance Data from Solvated Interfaces. *Anal. Chem.* **2011**, 83 (23), 8838–8848.

- (175) Quartz Sensor Crystals - Testbourne Ltd <http://www.testbourne.com/quartz-sensor-crystals> (accessed Sep 13, 2018).
- (176) Johannsmann, D. Institut für Physikalische Chemie: QCM Modelling <https://www.pc.tu-clausthal.de/en/research/johannsmann-group/qcm-modelling/> (accessed Sep 12, 2018).
- (177) Johannsmann, D.; Johannsmann, D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; Wiley, 2001; Vol. 78.
- (178) Johannsmann, D. *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research - Fundamentals and Modeling*; SPRINGER, 2015.
- (179) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50* (2), 120–123.
- (180) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56* (9), 930–933.
- (181) Binnig, G.; Gerber, C.; Stoll, E.; Albrecht, T. R.; Quate, C. F. Atomic Resolution with Atomic Force Microscope. *Surf. Sci.* **1987**, *189–190* (C), 1–6.
- (182) Derjaguin, B. V.; Titijevskaia, A. S.; Abricossova, I. I.; Malkina, A. D. Investigations of the Forces of Interaction of Surfaces in Different Media and Their Application to the Problem of Colloid Stability. *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, *18* (0), 24–41.
- (183) Bailey, A. I.; Courtney-Pratt, J. S. The Area of Real Contact and the Shear Strength of Monomolecular Layers of a Boundary Lubricant. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1955**, *227* (1171), 500–515.
- (184) Tabor, D.; Winterton, R. H. S. The Direct Measurement of Normal and Retarded van Der Waals Forces. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1969**, *312* (1511), 435–450.
- (185) Israelachvili, J. N.; Tabor, D. The Measurement of Van Der Waals Dispersion Forces in the Range 1.5 to 130 Nm. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1972**, *331* (1584), 19–38.
- (186) Israelachvili, J. N.; Tabor, D. The Shear Properties of Molecular Films. *Wear* **1973**, *24* (3), 386–390.
- (187) Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. Measurement of Forces between Two Mica Surfaces in

- Aqueous Electrolyte Solutions in the Range 0-100 Nm. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1978**, 74 (0), 975–1001.
- (188) Giraud, L. Interactions et Propriétés Physico-Chimiques de Surfaces : Modèles de Biomatériaux, Université de Montréal, 2016.
- (189) Derjaguin, B. Untersuchungen Über Die Reibung Und Adhäsion, IV. *Kolloid-Zeitschrift* **1934**, 69 (2), 155–164.
- (190) Lagleize, J. Morphologie et Propriétés Mécaniques de Films Lubrifiants Auto-Assemblés Réticulés En Milieu Aqueux, Université de Bordeaux, 2011.
- (191) Tolansky, S. Low-Order Multiple-Beam Interferometry. *Proc. Phys. Soc.* **1946**, 58 (6), 654–662.
- (192) Goodwin, J. W.; Ottewill, R. H.; Pelton, R.; Vianello, G.; Yates, D. E. Control of Particle Size in the Formation of Polymer Latices. *Br. Polym. J.* **1978**, 10 (3), 173–180.
- (193) Leontidis, E. Chaotropic Salts Interacting with Soft Matter: Beyond the Lyotropic Series. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2016**, 23, 100–109.
- (194) Zhang, Y.; Cremer, P. S. Interactions between Macromolecules and Ions: The Hofmeister Series. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, 10 (6), 658–663.
- (195) Hofmeister, F. About the Science of the Effects of Salts: About the Water Withdrawing Effect of the Salts. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, 24, 247–260.
- (196) Liberelle, B.; Banquy, X.; Giasson, S. Stability of Silanols and Grafted Alkylsilane Monolayers on Plasma-Activated Mica Surfaces. *Langmuir* **2008**, 24 (7), 3280–3288.
- (197) Pashley, R. M. DLVO and Hydration Forces between Mica Surfaces in Li⁺, Na⁺, K⁺, and Cs⁺electrolyte Solutions: A Correlation of Double-Layer and Hydration Forces with Surface Cation Exchange Properties. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 83 (2), 531–546.
- (198) Liu, Z. H.; Brown, N. M. D.; McKinley, A. Characterisation of Oxygen Plasma-Modified Mica Surfaces Using XPS and AFM. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 108 (3), 319–332.
- (199) Okusa, H.; Kurihara, K.; Kunitake, T. Chemical Modification of Molecularly Smooth Mica Surface and Protein Attachment. *Langmuir* **1994**, 10 (10), 3577–3581.
- (200) Parker, J. L.; Cho, D. L.; Claesson, P. M. Plasma Modification of Mica: Forces between Fluorocarbon Surfaces in Water and a Nonpolar Liquid. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93 (16),

6121–6125.

- (201) Liu, Z. H.; Brown, N. M. D. XPS Characterization of Mica Surfaces Processed Using a Radio-Frequency Argon Plasma. *J. Phys. D Appl. Phys.* **1999**, *31* (15), 1771–1781.
- (202) Liberelle, B.; Giasson, S. Chemical End-Grafting of Homogeneous Polystyrene Monolayers on Mica and Silica Surfaces. *Langmuir* **2007**, *23* (18), 9263–9270.
- (203) Månsson, M. O.; Mosbach, K. [1] Immobilized Active Coenzymes. *Methods Enzymol.* **1987**, *136* (C), 3–9.
- (204) Jirku°, V.; Turková, J. [30] Cell Immobilization by Covalent Linkage. In *Methods in Enzymology*; 1987; Vol. 135, pp 341–357.
- (205) Azizi, N.; Saidi, M. R. Highly Chemoselective Addition of Amines to Epoxides in Water. *Org. Lett.* **2005**, *7* (17), 3649–3651.
- (206) Smith, I. T. The Mechanism of the Crosslinking of Epoxide Resins by Amines. *Polymer (Guildf)*. **1961**, *2* (3), 95–108.
- (207) Golan, Y.; Drummond, C.; Israelachvili, J.; Tenne, R. In Situ Imaging of Shearing Contacts in the Surface Forces Apparatus. *Wear* **2000**, *245* (1–2), 190–195.
- (208) Israelachvili, J.; Min, Y.; Akbulut, M.; Alig, A.; Carver, G.; Greene, W.; Kristiansen, K.; Meyer, E.; Pesika, N.; Rosenberg, K.; et al. Recent Advances in the Surface Forces Apparatus (SFA) Technique. *Reports Prog. Phys.* **2010**, *73* (3).
- (209) Afroze, F.; Nies, E.; Berghmans, H. Phase Transitions in the System Poly(N-Isopropylacrylamide)/Water and Swelling Behaviour of the Corresponding Networks. *J. Mol. Struct.* **2000**, *554* (1), 55–68.
- (210) Van Durme, K.; Van Assche, G.; Van Mele, B. Kinetics of Demixing and Remixing in Poly(N-Isopropylacrylamide)/Water Studied by Modulated Temperature DSC. *Macromolecules* **2004**, *37* (25), 9596–9605.
- (211) Zhou, X.; Li, J.; Wu, C.; Zheng, B. Constructing the Phase Diagram of an Aqueous Solution of Poly(n-Isopropyl Acrylamide) by Controlled Microevaporation in a Nanoliter Microchamber. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29* (16), 1363–1367.
- (212) Borozenko, O.; Machado, V.; Skene, W. G.; Giasson, S. Organophosphonic Acids as Viable Linkers for the Covalent Attachment of Polyelectrolyte Brushes on Silica and

- Mica Surfaces. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (19), 5740–5750.
- (213) Liu, X.; Thormann, E.; Dedinaite, A.; Rutland, M.; Visnevskij, C.; Makuska, R.; Claesson, P. M. Low Friction and High Load Bearing Capacity Layers Formed by Cationic-Block-Non-Ionic Bottle-Brush Copolymers in Aqueous Media. *Soft Matter* **2013**, *9* (22), 5361–5371.
- (214) Han, L.; Yin, J.; Wang, L.; Chia, K. K.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F.; Ortiz, C.; Boyce, M. C. Tunable Stimulus-Responsive Friction Mechanisms of Polyelectrolyte Films and Tube Forests. *Soft Matter* **2012**, *8* (33), 8642–8650.
- (215) Voudouris, P.; Florea, D.; Van Der Schoot, P.; Wyss, H. M. Micromechanics of Temperature Sensitive Microgels: Dip in the Poisson Ratio near the LCST. *Soft Matter* **2013**, *9* (29), 7158–7166.
- (216) Yunker, P. J.; Chen, K.; Gratale, M. D.; Lohr, M. A.; Still, T.; Yodh, A. G. Physics in Ordered and Disordered Colloidal Matter Composed of Poly(N-Isopropylacrylamide) Microgel Particles. *Reports Prog. Phys.* **2014**, *77* (5).
- (217) Hashmi, S. M.; Dufresne, E. R. Mechanical Properties of Individual Microgel Particles through the Deswelling Transition. *Soft Matter* **2009**, *5* (19), 3682–3688.
- (218) Lagleize, J. M.; Richetti, P.; Drummond, C. Effect of Surfactant Oligomerization Degree on Lubricant Properties of Mixed Surfactant-Diblock Copolymer Films. *Tribol. Lett.* **2010**, *39* (1), 31–38.
- (219) de Gennes, P. G. Conformations of Polymers Attached to an Interface. *Macromolecules* **1980**, *13* (5), 1069–1075.
- (220) Ngai, V.; Medley, J. B.; Jones, L.; Forrest, J.; Teichroeb, J.; D. Dowson, M. P. G. D.; Lubrecht, A. A. Friction of Contact Lenses: Silicone Hydrogel versus Conventional Hydrogel. *Tribol. Interface Eng. Ser.* **2005**, *Volume 48* (1998), 371–379.
- (221) Drummond, C.; Richetti, P. Surface Forces Apparatus in Nanotribology. *Nanosci. Technol.* **2015**, *31*, 17–34.
- (222) Johnson, K. L. *Contact Mechanics*; Cambridge University Press, 1987.
- (223) Barthel, E. Surface Deformation, Spring Stiffness and the Measurement of Solvation Forces. *Thin Solid Films* **1998**, *330* (1), 27–33.

(224) Roberts, B. J.; Unsworth, A.; Mian, N. Modes of Lubrication in Human Hip Joints. *Ann. Rheum. Dis.* **1982**, *41* (3), 217–224.

Mots-clefs : Hydrogels, Microgels, Surfaces, Nanotribologie, pNIPAM

Le but de cette thèse est de faire évoluer les connaissances et la compréhension des systèmes lubrifiants en milieux aqueux, synthétiques comme biologiques. Pour cela, nous élaborons des systèmes de monocouches auto-assemblées de microgels thermosensibles de pNIPAM cationiques afin d'en étudier les propriétés mécaniques et nanotribologiques. Nous mettons au point plusieurs synthèses de microgels afin d'étudier l'effet de l'élasticité sur le comportement tribologique. Nous regardons également l'effet de la nature du greffage des microgels en surface, en élaborant une méthode de couplage chimique novatrice, pour comparer les propriétés de monocouches physi- et chimisorbées. Nous étudions les propriétés mécaniques en milieux aqueux des couches des différents microgels en fonction de la température, de la nature du greffage et du sel en présence, à l'aide d'une Microbalance à Cristal de Quartz avec mesure de Dissipation (QCM-D). Le cœur de notre étude est réalisé à l'aide d'un Appareil de Forces de Surface (SFA) modifié pour permettre des mesures tribologiques, dont les résultats seront traités en deux parties. La première consiste à caractériser les forces normales de surface lorsque l'on comprime deux surfaces décorées de microgels. La seconde est constituée de l'analyse de ces surfaces sous compression et cisaillement. Nous explorons les propriétés lubrifiantes du système et observons l'apparition d'une force de normale dépendant de la vitesse de cisaillement, et dont nous cherchons l'origine. Nous avons ainsi découvert un mécanisme propre au substrat souple, décoré de particules discrètes avec un contact répulsif sans friction à longue portée.

Keywords : Hydrogels, Microgels, Surfaces, Nanotribology, pNIPAM

The aim of this project is to advance the knowledge and understanding of lubricating systems, whether synthetic or biological, in aqueous media. For this purpose, we develop self-assembled monolayer 2D-arrays of cationic pNIPAM thermosensitive microgels in order to study their mechanical and nanotribological properties. We establish several synthetic routes to modulate the microgel rigidity and study its effect on the tribological behaviour. We also look at the effect of the grafting nature of microgels on the substrate, by developing an innovative chemical coupling method, to compare the properties of physisorbed and chemisorbed monolayers. We probe the mechanical properties of the microgel layers in aqueous environment while varying the temperature, the nature of the grafting and the salts added to the system, primarily by using a Quartz Crystal Microbalance with Dissipation monitoring (QCM-D). The core of our study is performed using a modified Surface Forces Apparatus (SFA) which allows for tribological measurements, the results of which will be treated in two parts. First, we characterise the normal surface forces when compressing two surfaces decorated with the microgel layers. Second, we study the behaviour of these surfaces under compression and shear. We explore their lubricant properties and observe the appearance of a shear-induced velocity-dependent lift force, whose origin we seek to determine. We thus discovered a mechanism specific to a compliant substrate, decorated with discrete particles presenting a repulsive contact without friction at long range.