



**HAL**  
open science

# Mécanismes de frottement aux interfaces polymères liquides / solide : propriétés de glissement et structure interfaciale

Marion Grzelka

► **To cite this version:**

Marion Grzelka. Mécanismes de frottement aux interfaces polymères liquides / solide : propriétés de glissement et structure interfaciale. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS551 . tel-02898880

**HAL Id: tel-02898880**

**<https://theses.hal.science/tel-02898880v1>**

Submitted on 14 Jul 2020

**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.

# Mécanismes de frottement aux interfaces polymères liquides / solide : propriétés de glissement et structure interfaciale

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°564 Physique en Île de France (PIF)  
Spécialité de doctorat: Physique

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 12/12/2019, par

**MARION GRZELKA**

## Composition du Jury :

Catherine Barentin Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1 (Institut Lumière Matière)	Rapportrice
Lydéric Bocquet Directeur de recherche, CNRS (Laboratoire de Physique de l'ENS)	Président du jury
Alexis Chenevière Chargé de recherche au CEA CEA de Saclay (Laboratoire Léon Brillouin)	Invité
Stéphane Jouenne Ingénieur de Recherche TOTAL SA (Pôle d'Études et Recherche de Lacq)	Examineur
Liliane Léger Professeur Université Paris-Saclay (Laboratoire de physique des solides)	Co-directrice de thèse
Frieder Mugele Professeur University of Twente (Physics of Complex Fluids Group)	Examineur
Brigitte Pansu Professeur Université Paris-Saclay (Laboratoire de physique des solides)	Examinatrice
Günter Reiter Professeur Albert-Ludwig-University of Freiburg (Institute of Physics)	Rapporteur
Frédéric Restagno Directeur de recherche CNRS (Laboratoire de physique des solides)	Directeur de thèse



# REMERCIEMENTS

La soutenance maintenant passée, l'émotion retombée, reste ce moment redouté : celui des remerciements. La peur d'oublier des personnes pourtant essentielles à la réalisation de ce travail est prenante. J'espère que les personnes oubliées ici me pardonneront mon impair.

Je souhaite remercier le jury qui a accepté d'évaluer mon travail. Merci à Catherine Barentin et Günter Reiter d'avoir accepté de rapporter ce tapuscrit. Il leur avait été promis une thèse de 120 pages, mais le tapuscrit final est légèrement plus long. Leur lecture n'en a pas été moins attentive. Merci à Lydéric Bocquet d'avoir accepté de présider ce jury, malgré les conditions particulières d'une soutenance en période de grèves. Merci à Frieder Mugele, Brigitte Pansu et Stéphane Jouenne d'avoir pleinement rempli la fonction d'examineur. Je souhaite également remercier Stéphane pour nos échanges sur les HPAM et son accueil à PERL lors de ma première année de thèse. Merci à l'ensemble du jury pour ces riches échanges lors de la soutenance.

Ce travail est avant tout le fruit d'un encadrement exceptionnel. Je souhaite remercier très chaleureusement mes deux directeurs de thèse. Frédéric, merci pour ta gentillesse, ton altruisme, mais aussi pour ce partage quotidien de tes connaissances scientifiques. Merci de m'avoir poussée à de nouvelles expériences sur tous les plans, de la salade pastèque fêta, au tournage de l'émission  $E=M6$ , en passant par les expériences d'ellipsométrie sur substrat biréfringent. S'il en fallait, l'expansion du groupe MMOI est un gage de toutes tes qualités. Liliane, merci pour ta porte toujours ouverte : je ne sais combien d'heures nous avons passées à discuter aussi bien de Scaling Concepts que de problèmes du quotidien. Enfin Frédéric et Liliane, merci de m'avoir toujours poussée à aller plus loin. Les expériences de glissement sont parfois capricieuses et fastidieuses, et sans votre soutien constant, ce tapuscrit n'aurait pas été le même.

Je souhaite également remercier Alexis Chennevière. Grâce à toi, j'ai appris que « tout est bon dans le neutron ! » Merci de m'avoir fait découvrir les joies des expériences de neutrons, les nuits à Saturne, la planification des expériences, à essayer d'optimiser le temps de faisceau. . . Merci pour tout cela, mais aussi pour ton accueil au LLB, lors de la rénovation du LPS. Je n'aurais pas pu continuer les expériences de glissement sans cette porte ouverte.

J'ai eu la chance de connaître deux laboratoires avec deux équipes différentes mais

## Remerciements

---

toutes aussi accueillantes. Merci au groupe MMOI au LPS. J'aimerais particulièrement remercier Marceau Hénot. Partager une manip n'est pas évident sur le papier, mais cela a été facile avec toi. J'ai beaucoup appris à travailler avec toi, notamment sur les petits bricolages (la boîte en carton!) qui permettent de faire de la belle physique! Merci à Sandrine Mariot pour son soutien technique, comme moral! Merci à Christophe Poulard, François Boulogne, Jonas Miguet et Marina Pasquet qui ont supporté chacun à leur tour ma présence dans leur bureau. Christophe, malgré ton côté parfois ours, c'est une vraie chance d'écouter tes conseils sur les différents appareils de mesure. François, merci pour ton oreille attentive à tous les problèmes, scientifiques comme personnels. Merci aussi de m'avoir toujours tenu au courant de la vie d'équipe lors de mes passages au PCO. Tu m'as permis de trouver ma place au milieu de deux labos. Jonas, merci pour tous les moments quotidiens, pas toujours faciles, les pauses cafés, les discussions politiques. Un grand merci à Marina qui a subi mes humeurs pendant la rédaction et a écouté mes plaintes liées à la préparation de mon déménagement pour Amsterdam. Merci à ceux qui sont partis du groupe avant moi mais dont j'ai pu partager le quotidien : Stéphanie, Anaïs, Thibaut, Maxime, Emilie, Pan. Et merci à tous ceux qui y sont encore : Raphaëlle (merci pour tous ces articles farfelus!), la barwoman Marie, Anastasia (désolée pour la pastèque féta), le très calme Julian, la nébuleuse Manon, la discrète Chiara, Aymeric (« Il est où? »), Anniina, Ning, Qizhou, Laura et Anna. Grâce à vous tous, j'ai toujours eu plaisir à venir au travail car je savais que si mes expériences étaient capricieuses, nos discussions me redonneraient le sourire très vite!

Merci au groupe MMB du LLB pour son accueil si chaleureux. Merci à François Boué pour une discussion lors d'un repas, qui m'a amenée à réfléchir à la Tg des solutions de PS. Merci à Annie Brulet pour les PS deutérés comme les conseils toujours donnés avec le sourire. Je retiens que tu as toujours raison. Merci à Fabrice Cousin pour ton aide sur les manip neutrons. Lors d'une pause-café, un repas ou sur les spectros dans le hall des guides, j'ai eu la chance de partager le quotidien de beaucoup de monde (sauf la nuit ou le week-end!). Je ne me lancerai pas dans l'énumération de cette grande liste, mais je tiens réellement à remercier tous ceux qui sont ou sont passés au LLB.

Mon expérience de thèse n'aurait pas été complète sans cette chance qu'il m'a été donnée d'enseigner. Merci à Emmanuelle Rio pour ces multiples heures où je te posais des questions sur la pédagogie. Merci aussi pour toute l'attention que tu portes au bien-être de l'équipe MMOI. Merci à Nadia Bouloufa de m'avoir accordé sa confiance pour l'enseignement en MEEF. Merci à Vincent Jeudy et Martial Mazars pour cette expérience partagée d'enseignement et pour vos conseils pédagogiques.

Je tiens à remercier différents services pas assez souvent mis en lumière, mais sans qui notre travail serait vraiment difficile. Merci à Vincent Klein, Sambath Saranga et Jérémie Sanchez, de l'équipe ElInstru, à Mélanie Decraene, Sophie Tourlet, Véronique Thieulart et Aurore Verdier pour leur aide dans les tâches administratives, à Loan Nguyen, Ilandirayane Settouraman et Remy Lautrie pour l'informatique et à Claire Goldmann et Marianne Bombléd pour la chimie.

Ce travail n'a pas toujours été facile, mais j'ai toujours pu compter sur mes amis pour m'aider à oublier mes tracas. Merci à la bande des « outes » : Louis, Hugues, Doriane, Vincent et Bertrand. Vous êtes de bonnes bascules, je sais que je rigolerai toujours avec vous! Merci à Antoine et Méghane pour les diners massicois, les Molky, Catan et j'en oublie. Merci à mon binôme Rémi, Suzanne et son enthousiasme, Pierre à la guitare, Claire et ses Histoires et Édouard et ses mollets. Merci aux amis du Hand, Stéphane, Margaux et les deux Manon. Merci à Estelle : nos longs coups de fil étaient toujours une

respiration pour moi.

Ma famille m'a toujours soutenue et poussée. Un grand merci à mes sœurs Lauriane et Pauline pour m'avoir supportée pendant toutes ces années. Merci à Raynalde (x2) pour les gaufres du matin. Merci à mes parents pour leur aide constante. Merci également à ma belle-famille pour leur écoute et leur curiosité.

Enfin, je ne dois pas oublier Pascal. Merci d'avoir supporté mes absences pour les semaines neutrons, pour ta curiosité qui m'a toujours fait avancer, et pour tout le quotidien que j'aime passer à tes côtés.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>5</b>
1.1 Généralités sur les polymères . . . . .	6
1.1.1 Chaîne gaussienne . . . . .	6
1.1.2 Polymères fondus . . . . .	7
1.1.3 Solutions de polymère . . . . .	7
1.1.4 Gel de polymère . . . . .	10
1.2 Propriétés dynamiques des polymères fondus . . . . .	11
1.2.1 Chaînes non enchevêtrées : modèle de Rouse . . . . .	12
1.2.2 Chaînes enchevêtrées : modèle de reptation . . . . .	14
1.3 Propriétés dynamiques des solutions de polymère en régime semi-dilué . . .	15
1.3.1 Modèle de de Gennes . . . . .	15
1.3.2 Vérification expérimentale . . . . .	16
1.4 Structure d'une interface solide / polymère liquide . . . . .	18
1.4.1 Couche de déplétion . . . . .	18
1.4.2 Adsorption de polymère . . . . .	18
1.4.3 Greffage de polymère . . . . .	21
1.4.4 Conclusion . . . . .	27
1.5 Frottement de liquide : hypothèse de Navier . . . . .	27
1.6 Frottement de polymère fondu . . . . .	28
1.6.1 Méthodes de mesure de glissement . . . . .	29
1.6.2 Transition de glissement . . . . .	31
1.6.3 Glissement idéal : effet de la masse molaire du fondu . . . . .	33
1.6.4 Glissement idéal : effet de la température . . . . .	35
1.6.5 Conclusion . . . . .	38
1.7 Frottement de gels et d'élastomères réticulés . . . . .	39
1.7.1 Frottement d'élastomères réticulés . . . . .	39
1.7.2 Frottement de gels . . . . .	43
1.8 Frottement de solutions de polymère neutre . . . . .	46
1.8.1 Transition de glissement . . . . .	47
1.8.2 Glissement idéal . . . . .	49
1.8.3 Modèle de glissement de solutions de polymère . . . . .	52
1.9 Régime transitoire de glissement . . . . .	55
1.9.1 Polymères fondus . . . . .	55
1.9.2 Solutions de polymère . . . . .	57
1.10 Problématiques . . . . .	58
<b>2 Matériaux et méthodes</b>	<b>61</b>

2.1	Polymères modèles . . . . .	61
2.1.1	Polydiméthylsiloxane . . . . .	62
2.1.2	Polystyrène . . . . .	62
2.2	Caractérisation des polymères . . . . .	62
2.2.1	Rhéologie . . . . .	62
2.2.2	Diffusion de neutrons aux petits angles . . . . .	64
2.3	Préparation des surfaces . . . . .	67
2.3.1	Nettoyage des surfaces . . . . .	67
2.3.2	Silanisation des surfaces . . . . .	69
2.3.3	Greffage d'un polymère . . . . .	71
2.3.4	Adsorption d'un polymère . . . . .	73
2.4	Caractérisation des surfaces . . . . .	74
2.4.1	Ellipsométrie en réflexion . . . . .	74
2.4.2	Réfectivité de rayons X . . . . .	76
2.5	Mesure de la contrainte de frottement d'élastomère réticulé sur un solide . . . . .	77
2.6	Conclusion . . . . .	79
<b>3</b>	<b>Mesure du glissement de liquide par suivi de motif photoblanchi</b>	<b>81</b>
3.1	Fluorescence . . . . .	81
3.2	Photoblanchiment . . . . .	82
3.3	Principe de mesure de glissement . . . . .	83
3.4	Dispositif expérimental . . . . .	85
3.5	Méthode intégrée en $z$ . . . . .	88
3.5.1	Principe de la méthode . . . . .	88
3.5.2	Exemple . . . . .	89
3.6	Méthode résolue en $z$ . . . . .	91
3.6.1	Principe de la méthode . . . . .	92
3.6.2	Détermination pratique de la longueur de glissement . . . . .	94
3.7	Conclusion . . . . .	96
<b>4</b>	<b>Effet de la température sur le glissement de polymères fondus</b>	<b>97</b>
4.1	Matériaux . . . . .	98
4.1.1	Polymère fondu . . . . .	98
4.1.2	Surfaces . . . . .	100
4.2	Effet de la température sur le glissement d'un polymère fondu . . . . .	101
4.3	Effet de la température sur le frottement d'un élastomère réticulé . . . . .	103
4.4	Discussion . . . . .	107
4.4.1	Retour sur la dépendance de la longueur de glissement avec la température loin de la température de transition vitreuse . . . . .	107
4.4.2	Influence de la transition vitreuse sur le glissement de polymère fondu . . . . .	108
4.5	Conclusion . . . . .	111
<b>5</b>	<b>Glissement de solutions de polymère en régime newtonien</b>	<b>113</b>
5.1	Caractérisation des solutions de polystyrène dans le diéthylphtalate . . . . .	114
5.1.1	Préparation des solutions . . . . .	114
5.1.2	Diffusion de neutrons aux petits angles . . . . .	115
5.1.3	Rhéologie des solutions . . . . .	118
5.2	Glissement des solutions de polystyrène dans le diéthylphtalate . . . . .	119



5.2.1	Une complication du comportement de glissement : dépendance du glissement avec le temps de cisaillement de la solution . . . . .	120
5.2.2	Dépendance du glissement stationnaire avec la fraction volumique des solutions . . . . .	121
5.3	Discussion sur le frottement des solutions de polymère . . . . .	124
5.3.1	Dépendance du coefficient de frottement interfacial avec la fraction volumique des solutions . . . . .	124
5.3.2	Viscosité des solutions en régime semi-dilué et loi d'échelle . . . . .	125
5.3.3	Retour sur la dépendance du coefficient de frottement interfacial avec la fraction volumique des solutions . . . . .	130
5.4	Conclusion et perspectives . . . . .	133
<b>6</b>	<b>Régime transitoire du glissement de solutions de polymère</b>	<b>135</b>
6.1	Mise en évidence d'un régime transitoire de glissement des solutions de polymère . . . . .	135
6.2	Dépendance temporelle du taux de cisaillement . . . . .	138
6.3	Modèle de Maxwell avec glissement à la paroi solide . . . . .	139
6.4	Comparaison du modèle aux expériences de glissement . . . . .	144
6.5	Discussion . . . . .	147
6.5.1	Prise en compte de la rhéofluidification des solutions de polymère . . . . .	147
6.5.2	Évolution de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement apparent . . . . .	150
6.6	Conclusion et perspectives . . . . .	151
<b>7</b>	<b>Étude de la structure de l'interface solide / solution de polymère par réflectivité de neutrons</b>	<b>153</b>
7.1	Principe de la réflectivité de neutrons . . . . .	154
7.1.1	Interaction neutrons-matière . . . . .	154
7.1.2	Indice de réfraction neutronique . . . . .	155
7.1.3	Réflectivité de Fresnel . . . . .	156
7.1.4	Milieu stratifié . . . . .	156
7.2	Détermination du profil de densité de longueur de diffusions cohérente pour un milieu continu . . . . .	158
7.3	Description du réflectomètre à temps de vol . . . . .	159
7.3.1	Principe d'une mesure de réflectivité en temps de vol . . . . .	159
7.3.2	Résolution du spectromètre . . . . .	160
7.4	Matériaux . . . . .	160
7.4.1	Substrat : bloc de silice . . . . .	161
7.4.2	Solutions de polystyrène deutéré dans le diéthylphthalate hydrogéné . . . . .	162
7.4.3	Conception d'une cellule pour étudier l'interface bloc de silice / solution de PS dans le DEP . . . . .	163
7.5	Influence de la fraction volumique en polymère sur la structure l'interface silice / solution de polystyrène dans le diéthylphthalate . . . . .	164
7.5.1	Configuration des expériences de réflectivité de neutrons . . . . .	164
7.5.2	Spectres de réflectivité bruts . . . . .	165
7.5.3	Traitement des données de réflectivité : <i>binning</i> . . . . .	166
7.5.4	Couche de polymères adsorbés ou couche de solvant déplétée ? . . . . .	168
7.5.5	Quantification de l'adsorption de PS sur la silice . . . . .	171
7.5.6	Conclusion . . . . .	175

7.6	Influence de la masse molaire des polymères sur la structure de l'interface silice / solution de PS dans le DEP . . . . .	175
7.7	Retour sur les expériences de glissement . . . . .	178
7.7.1	Transition de glissement . . . . .	178
7.7.2	Frottement d'une solution de polymère en régime newtonien . . . . .	179
7.8	Conclusion et perspectives . . . . .	180
	<b>Conclusion générale</b>	<b>182</b>
	<b>A Photoblanchiment de PEO di-FITC</b>	<b>187</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>191</b>



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les polymères sont des matériaux constitués de molécules géantes, les macromolécules, composées par la répétition d'un grand nombre d'unités chimiques de base, appelées monomères, et liées les unes aux autres de façon covalente. Les polymères sont présents de façon massive dans notre vie quotidienne, aussi bien comme matériaux de base de nombreux produits industriels telles les matières plastiques, que comme matériaux naturels ou biologiques. Ainsi l'ADN ou les protéines sont des polymères présents entre autres dans le corps humain, la cellulose compose les parois de cellules végétales, le caoutchouc naturel est issu de la culture de l'hévéa... Ces quelques exemples illustrent aussi bien la diversité de composition des polymères que celle de leur état : solide ou liquide à température ambiante, caoutchoucs, gels de l'agroalimentaire... Aujourd'hui, la production mondiale de matière plastique atteint plus de 300 millions de tonnes par an. La compréhension des propriétés des matériaux polymères constitue donc un enjeu scientifique et industriel majeur.

Dès les années 50, théoriciens et expérimentateurs se sont attachés à comprendre les propriétés de volume de ces matériaux : élasticité d'un polymère solide, viscoélasticité d'un polymère liquide, mouvement brownien, diffusion, viscosité, enchevêtrement de chaînes... Si aujourd'hui ces propriétés de volume sont globalement bien comprises, l'étude des propriétés de surface pose encore un certain nombre de questions. Par exemple, les mécanismes moléculaires de l'adhésion et du frottement des polymères ne sont encore que partiellement élucidés.

De très nombreuses situations pratiques mettent en jeu des écoulements de polymères liquides, par exemple lors d'un procédé d'extrusion où un polymère fondu est forcé à passer à travers une filière fine, ou bien lors de certains procédés de filtration, où ce sont des solutions de polymère que l'on pousse à travers un milieu poreux. Lors de ces procédés, des macromolécules peuvent s'adsorber sur les parois solides. Lors de l'écoulement d'un polymère liquide sur une paroi solide décorée de polymère, les chaînes de volume peuvent s'emmêler, s'interpénétrer, avec les chaînes de surface. On a alors une vitesse relative des macromolécules proches de la paroi solide faible. Cependant, les macromolécules étant des objets flexibles et déformables, pour des vitesses d'entraînement suffisamment importantes, les chaînes de surface peuvent changer de conformation et s'étirer. Les chaînes

libres et de surface peuvent alors ne plus être interpénétrées, et le frottement diminue. Le polymère glisse fortement sur la paroi et ce glissement peut entraîner des instabilités d'écoulement indésirables lors de l'extrusion de matériaux plastiques.

La propension des polymères à glisser sur une surface solide constitue une différence majeure avec les liquides simples, composés de petites molécules, pour lesquels les effets de glissement à la paroi sont le plus souvent négligeables, sauf aux échelles nanométriques. Les polymères constituent ainsi un système modèle pour étudier le frottement liquide / solide, en particulier parce qu'il est facilement possible de changer la taille des molécules sans pour autant changer les interactions mises en jeu à l'échelle des monomères. Le frottement de polymères fondus a largement été étudié dans la littérature, à partir des années 90, et a permis de montrer que l'hypothèse formulée par Navier en 1823, d'une relation linéaire entre la contrainte de frottement et la vitesse de glissement à la paroi était essentiellement correcte dans les régimes d'écoulement (ou les catégories de surfaces) pour lesquels les chaînes ancrées à la paroi étaient négligeables. Dans ces régimes, il a été montré tout récemment que le coefficient de proportionnalité entre la contrainte de frottement et la vitesse de glissement, nommé coefficient de Navier ou de frottement interfacial, était une quantité locale, caractéristique du contact monomère surface.

En ce qui concerne les écoulements mettant en jeu des solutions de polymère, lorsque nous avons commencé notre travail de thèse, nous ne savions pas ce qui pilote le coefficient de frottement interfacial, et donc fixe la plus ou moins grande aptitude d'une solution de polymère à s'écouler en glissant à la paroi. Le but de notre travail de thèse a donc été d'étudier le frottement de polymères liquides, sous forme de fondus comme de solutions de polymère, afin de mieux cerner les mécanismes moléculaires de ce frottement. Pour pouvoir remonter aux mécanismes moléculaires, nous avons défini des systèmes expérimentaux modèles et avons attaché une grande attention aux relations entre la structure de l'interface solide / polymère liquide, les propriétés de volume des polymères et leurs propriétés de glissement.

Le chapitre 1 de ce manuscrit rappelle brièvement quelques définitions et propriétés de volume des polymères, puis présente une revue de l'état de l'art sur le frottement de polymères liquides sur des surfaces solides, avant de préciser les objectifs spécifiques et les étapes de notre étude.

Les matériaux, polymères et surfaces, ainsi que les méthodes de caractérisation classiques que nous avons utilisées sont décrits dans le chapitre 2. Le chapitre 3 détaille le dispositif expérimental que nous avons utilisé et optimisé pour la mesure du glissement de fondus et de solutions de polymère.

Les quatre chapitres suivants présentent les résultats que nous avons obtenus. Nous nous sommes d'abord intéressés au frottement de polymères fondus, et nous avons étudié en détail l'influence de la température sur le glissement et le frottement de polymères fondus. Ces résultats sont exposés et discutés au chapitre 4.

La seconde, et majeure, partie de notre travail de thèse s'est focalisée sur l'étude du frottement de solutions semi-diluées de polymère. Le chapitre 5 se concentre sur l'étude de l'influence de la fraction volumique en polymère sur le frottement de ces liquides, pour des écoulements en régime newtonien. Les solutions de polymère étudiées nous ont permis de mettre en évidence un régime de mise en glissement des solutions. Nous détaillons les résultats sur ce régime transitoire dans le chapitre 6. Enfin, pour relier les mécanismes moléculaires mis en évidence au chapitre 5 à la structure de l'interface solide / solution de polymère, nous avons directement observé cette structure par des expériences de réflectivité de neutrons. Ces observations sont détaillées dans le chapitre 7.

Nous concluons ce manuscrit en résumant nos résultats et la vision des mécanismes moléculaires du frottement des polymères liquides, fondus et surtout solutions semi-diluées, qu'ils nous ont permis de bâtir. Nous précisons aussi quelques questions qui restent ouvertes et proposons quelques perspectives.



# CHAPITRE

## 1

# ÉTAT DE L'ART

Notre travail s'est concentré sur l'étude des mécanismes de frottement de polymères liquides. Nous présentons dans ce chapitre les notions utiles pour la lecture de ce manuscrit.

Dans un premier temps, nous rappelons quelques définitions sur les polymères. En particulier, nous détaillons les différentes conformations adoptées par une chaîne de polymère liquide. Notre travail s'étant principalement focalisé sur l'étude du glissement de fondu et de solutions semi-diluées de polymère, nous rappelons quelques propriétés dynamiques de ces liquides en écoulement. Nous discutons ensuite de la structure d'une interface solide / polymère liquide. En effet, l'étude du glissement de liquide implique l'observation de l'écoulement proche d'une paroi solide : les propriétés de cet écoulement sont nécessairement liées à la structure de l'interface et à l'aptitude du polymère de volume de s'approcher de la paroi, de s'y fixer, et de développer des enchevêtrements entre chaînes de surface et chaînes de volume.

Nous nous concentrons ensuite sur le cœur de notre travail : le frottement des polymères liquides. Nous rappelons l'hypothèse de Navier, hypothèse majeure sur le glissement des liquides. Puis nous faisons le point sur quelques-unes des données de la littérature sur le frottement des polymères, qui s'attachent à sonder cette hypothèse. Nous nous intéressons aux travaux sur le frottement de polymères fondus et d'élastomères réticulés. Puis nous décrivons quelques travaux sur le frottement de gels gonflés par un solvant, en insistant sur les analogies avec les solutions semi-diluées. Ceci permet alors de faire une revue des données disponibles dans la littérature sur le glissement des solutions semi-diluées de polymère, en pointant le fait que ces données se focalisent sur un frottement en régime stationnaire. Nous abordons alors la question de la mise en glissement d'un polymère liquide.

Ce panorama de l'état de l'art sur les mécanismes de frottement de polymères liquides sur une paroi solide nous amènera alors à préciser les objectifs de notre travail de thèse, en dégagant les questions fondamentales qui ont sous-tendu notre travail.



## 1.1 Généralités sur les polymères

Un matériau polymère est formé de macromolécules constituées d'une ou plusieurs unités de répétition, appelée **monomères**, liées entre eux par des liaisons covalentes. Le nombre de monomères par macromolécule est appelé **degré de polymérisation** et noté  $P$ . Il peut varier sur une large gamme, d'une centaine de monomères à plusieurs milliers voire millions. Les polymères sont en général polydisperses : le degré de polymérisation varie d'une chaîne à l'autre au sein d'un même échantillon. Cette polydispersité est caractérisée par différentes moyennes de masses molaires : la **masse molaire moyenne en nombre**, notée  $M_n$ , et la **masse molaire moyenne en masse** notée  $M_w$ . La première est la masse molaire moyenne pondérée par le nombre de chaînes de chaque longueur. La seconde est la masse molaire moyenne pondérée par la masse des chaînes de chaque longueur. Elles sont donc définies par :

$$M_n = \frac{\sum_i n_i P_i M_0}{\sum_i n_i} \quad M_w = \frac{\sum_i n_i P_i^2 M_0^2}{\sum_i n_i P_i M_0} \quad (1.1)$$

où  $n_i$  le nombre de molécules comportant  $P_i$  monomères et  $M_0$  la masse molaire d'un monomère. L'**indice de polymolécularité**, noté  $D$ , caractérise la largeur de la distribution des masses molaires des chaînes :

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (1.2)$$

Dans ce manuscrit, nous travaillerons avec des **homopolymères**, c'est-à-dire des polymères constitués d'un seul type de monomères. De plus, ces polymères seront **linéaires** : chaque monomère est lié au maximum à deux autres monomères. Le polymère linéaire constitue donc une **chaîne**. Nous nous proposons ici de discuter des différentes conformations adoptées par ces homopolymères linéaires.

### 1.1.1 Chaîne gaussienne

Une chaîne isolée est dite idéale, ou gaussienne, lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les monomères de cette chaîne. Chaque monomère peut alors être modélisé par une tige rigide de taille  $a$  et d'orientation indépendante de celle de ses voisins. La conformation de la chaîne est décrite par une marche aléatoire à trois dimensions, ce qui aboutit pour des degrés de polymérisation suffisants à une **conformation gaussienne**, de taille caractéristique  $R_{\text{idéale}}$  :

$$R_{\text{idéale}} = \langle R^2 \rangle = aP^{1/2} \quad (1.3)$$

$R_{\text{idéale}}$  est appelé **rayon** de la chaîne et correspond à la distance quadratique moyenne entre les deux extrémités de la chaîne.  $a$  est la taille caractéristique effective des monomères. Il existe de nombreux écarts à l'idéalité d'une chaîne. En effet, les monomères sont corrélés entre eux, ce qui est négligé dans le modèle de marche aléatoire. Les corrélations entre monomères peuvent être locales : les angles de valence fixent les directions autorisées pour la marche. Ces corrélations sont prises en compte par une renormalisation de  $a$ , alors appelée **longueur de Kuhn**. Elle dépend de la nature chimique du polymère et est de l'ordre de quelques ångströms. Les corrélations entre deux monomères éloignés sont plus complexes à prendre en compte. Nous les traiterons par la suite pour les solutions de polymère.

### 1.1.2 Polymères fondus

Un fondu est composé de chaînes de polymère sans ajout de solvant, à l'état liquide. Par exemple, le polydiméthylsiloxane (PDMS) est un polymère fondu à température ambiante. Tous les polymères se trouvent dans l'état de fondu s'ils sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse et en dessous de la température de dégradation chimique des chaînes.

Dans un fondu, les monomères sont empilés de manière compacte et interagissent entre eux. Néanmoins, par des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles, Cotton *et al.* ont été les premiers à mesurer expérimentalement que des polymères fondus (polystyrène dans cette étude) sont constitués de chaînes gaussiennes [1]. La taille caractéristique de la chaîne de polymère en fondu est donc  $R_{\text{idéale}} = aP^{1/2}$ .

### 1.1.3 Solutions de polymère

Dans les solutions de polymère, les chaînes sont mélangées à un solvant. En plus des interactions monomère-monomère, il faut alors prendre en compte les interactions solvant-solvant, les interactions solvant-monomère mais aussi les contributions entropiques du mélange. L'enthalpie de mélange est directement liée aux interactions, souvent de type Van Der Waals, entre les molécules qui composent la solution. Comme les interactions de Van Der Waals sont toujours plus importantes entre deux molécules identiques qu'entre des molécules différentes, l'enthalpie de mélange favorise la ségrégation du solvant et des chaînes de polymère. À l'inverse, l'énergie entropique favorise toujours le mélange. De plus, elle augmente avec la température. Les **interactions de volume exclu**  $v$  prennent en compte à la fois les contributions enthalpiques et les contributions entropiques [2, 3]. Elles peuvent dépendre de la température. La valeur de  $v$  permet de quantifier quel terme de l'énergie libre de mélange prédomine et donc s'il y a ségrégation entre le solvant et le polymère. Les solvants sont classés suivant la valeur de  $v$  : on parle alors de la **qualité du solvant**. Nous présentons ici ces différentes classes, avec des exemples issus de Rubinstein *et al.* [4].

- $v = a^3$  : les contributions enthalpiques sont dominées par les contributions entropiques : le mélange est stable. Un monomère interagit de la même façon avec un autre monomère qu'avec une molécule de solvant. De plus,  $v$  est indépendant de la température. Le solvant est dit **athermique**. Par exemple, l'éthylbenzène, molécule dont la composition chimique est proche du styrène, est un solvant athermique du polystyrène.
- $0 < v < a^3$  : le solvant est dit **bon solvant**. L'enthalpie de mélange est inférieure à l'entropie de mélange : le mélange est stable. Le benzène est un bon solvant du polystyrène.
- $v = 0$  pour une température  $T = \theta$  : le solvant est dit **solvant  $\theta$** . À la température  $\theta$ , les contributions entropiques et enthalpiques se compensent : la chaîne de polymère adopte une conformation de chaîne idéale. Le cyclohexane à  $\theta = 34,5^\circ\text{C}$  est un solvant  $\theta$  du polystyrène.
- $v < 0$  : l'entropie de mélange est inférieure à l'enthalpie de mélange. Il y a une ségrégation entre les molécules de solvant et les chaînes de polymère. Le solvant est dit **mauvais solvant**. Pour un solvant  $\theta$ , si  $T < \theta$ , le polymère a la conformation d'une chaîne en mauvais solvant. L'éthanol est un mauvais solvant du polystyrène.

La fraction volumique  $\phi$  en polymère est un autre paramètre clé : suivant sa valeur, les solutions se trouvent dans des régimes différents [3]. Nous nous proposons de discuter plus en détail les régimes de concentration pour des solutions en bon solvant. Si  $\phi$  est suffisamment faible, les chaînes de polymère n'interagissent pas entre elles : la solution est dite **diluée**. Il existe une fraction volumique critique, notée  $\phi^*$  et appelée **fraction volumique de premier recouvrement**, au-delà de laquelle les chaînes de polymère commencent à s'interpénétrer. Pour  $\phi > \phi^*$ , la solution est dite **semi-diluée**. À l'échelle locale, un monomère reste principalement entouré de solvant. Si  $\phi > \phi^{**}$ , la solution est dite **concentrée**. Enfin, pour  $\phi = 1$ , le liquide est uniquement composé de chaînes de polymère : c'est un polymère fondu, dont la conformation a été décrite plus haut (voir section 1.1.2).

Les différents régimes de concentration de solutions de polymère en bon solvant sont résumés sur la figure 1.1.

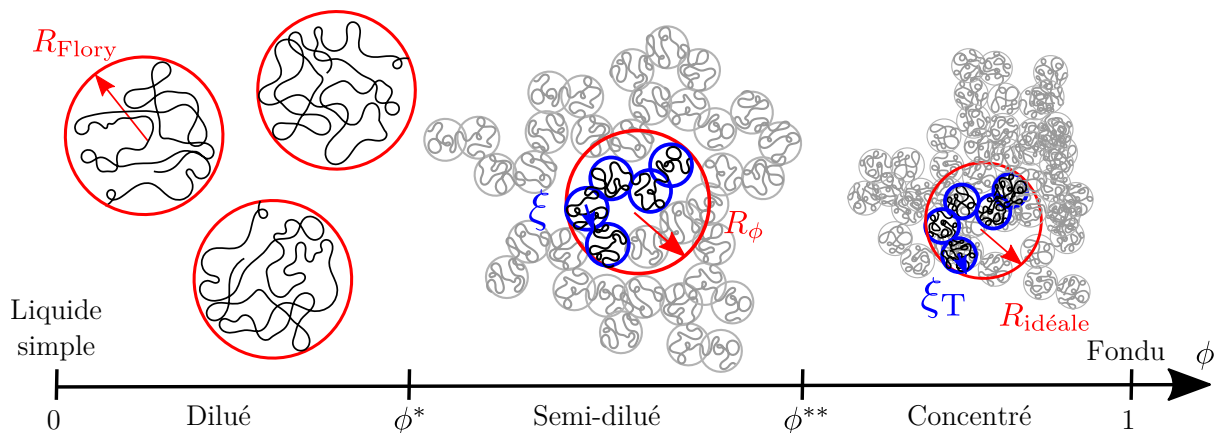


FIGURE 1.1 – Différents régimes de solutions de polymère en bon solvant. Pour  $\phi < \phi^*$ , les chaînes n'interagissent pas entre elles : la solution est diluée. Pour  $\phi^* < \phi < \phi^{**}$ , les chaînes s'interpénètrent. Aux échelles inférieures à  $\xi$ , les monomères interagissent comme des portions de chaînes diluées. Au-delà de  $\xi$ , les interactions de volume exclu entre monomères d'une même chaîne sont écrantées par les autres chaînes. Une chaîne a une conformation gaussienne de sous unités de taille  $\xi$ . Pour  $\phi > \phi^{**}$ , la solution est concentrée.

De façon plus précise, passons en revue les dépendances en fraction volumique  $\phi$  et en degré de polymérisation  $P$  des différentes grandeurs caractéristiques de ces trois régimes, en bon solvant.

### 1.1.3.1 Solution diluée en bon solvant : rayon de Flory

La conformation d'une chaîne de polymère isolée en bon solvant résulte de la balance entre deux termes d'énergie libre. Flory a proposé un calcul en champ moyen de l'énergie libre associé à une chaîne de polymère [5]. Le premier terme est l'énergie liée aux interactions de volume exclu,  $F_{\text{interaction}}$  interactions répulsives en bon solvant, qui tendent à étirer la chaîne. Le second terme résulte de l'entropie perdue à cause de cette extension  $F_{\text{entropie}}$  : une chaîne étirée peut prendre moins de conformations et perd donc de l'entropie par rapport à la chaîne gaussienne. De cette approche en champ moyen, l'énergie libre pour une chaîne de degré de polymérisation  $P$ , de rayon  $R$ , s'écrit :

$$F_{\text{Flory}} = F_{\text{interaction}} + F_{\text{entropie}} \quad (1.4)$$

$$\sim k_{\text{B}}T \frac{vP^2}{R^3} + k_{\text{B}}T \frac{R^2}{Pa^2} \quad (1.5)$$

La minimisation de cette énergie permet de calculer le rayon optimal de la chaîne, noté  $R_{\text{Flory}}$  et appelé **rayon de Flory** :

$$R_{\text{Flory}} \sim v^{1/5} a^{2/5} P^{3/5} \quad (1.6)$$

Pour une solution diluée en bon solvant, le rayon de Flory est souvent approximé en prenant comme ordre de grandeur  $v = a^3$  :

$$\boxed{R_{\text{Flory}} \sim aP^{3/5}} \quad (1.7)$$

La loi d'échelle  $R_{\text{Flory}} \propto P^\nu$  a été vérifiée sur de nombreux systèmes, avec un exposant de Flory  $\nu$  égal à 0,588 [6].

### 1.1.3.2 Solution semi-diluée en bon solvant

Par définition,  $\phi^*$  correspond à la fraction volumique pour laquelle les sphères occupées par les chaînes se recouvrent :

$$\phi^* \sim \frac{Pa^3}{R_{\text{Flory}}} \quad (1.8)$$

$$\boxed{\phi^* \sim P^{-4/5}} \quad (1.9)$$

Une solution semi-diluée de polymère peut être vue comme un réseau de chaînes de polymère de taille de maille caractéristique notée  $\xi$ . De Gennes a proposé un traitement statistique des interactions dans ce réseau [3]. Dans la maille, c'est-à-dire pour des tailles caractéristiques inférieures à  $\xi$ , une chaîne de polymère ne ressent pas les interactions des chaînes voisines. Elle se comporte comme une chaîne isolée en bon solvant. Pour des tailles caractéristiques supérieures à  $\xi$ , un monomère ne ressent plus les interactions des autres monomères de la chaîne, interactions écrantées par celles des chaînes voisines. De Gennes a montré que  $\xi$  correspond à la distance d'écrantage des interactions de volume exclu [3].

Il est possible de trouver la dépendance de  $\xi$  avec la fraction volumique en polymère  $\phi$  par des arguments de loi d'échelle. De Gennes suppose que la longueur d'écrantage  $\xi$  est indépendante du degré de polymérisation  $P$  des chaînes puisque les chaînes sont plus longues que la taille de maille caractéristique  $\xi$  du réseau de chaînes de polymère [3].  $\xi$  est supposée suivre une loi de puissance de la forme :  $\xi \sim a\phi^n$

Pour  $\phi = \phi^*$ , la longueur d'écrantage est égale au rayon de Flory :

$$R_{\text{Flory}} = \xi(\phi^*) \quad (1.10)$$

$$aP^{3/5} = aP^{-4n/5} \quad (1.11)$$

Donc  $n = -3/4$ . D'où :

$$\boxed{\xi \sim a\phi^{-3/4}} \quad (1.12)$$

Une chaîne de polymère en solution semi-diluée peut alors être décomposée en **blobs** de taille  $\xi$  (en bleu sur la figure 1.1). Un blob contient  $g$  monomères qui prennent la conformation d'une chaîne isolée en bon solvant :  $\xi = ag^{3/5}$ . Pour des longueurs supérieures à  $\xi$ , les interactions entre monomères d'une même chaîne sont écrantées. Les  $P/g$  blobs adoptent alors une conformation de chaîne gaussienne :  $R_\phi \sim (P/g)^{1/2} \xi$ . Le rayon  $R_\phi$  d'une chaîne de polymère en solution semi-diluée suit donc la loi d'échelle :

$$\boxed{R_\phi \sim aP^{1/2}\phi^{-1/8}} \quad (1.13)$$

### 1.1.3.3 Solution concentrée en bon solvant

Comme pour les solutions en régime semi-dilué, il est possible d'introduire la notion de **blob thermique**, de taille caractéristique  $\xi_T$ . À des échelles inférieures à  $\xi_T$ , les interactions de volume exclu sont inférieures à l'énergie thermique des monomères. La chaîne adopte donc une conformation gaussienne. La fraction volumique  $\phi^{**}$  qui délimite le régime semi-dilué du régime concentré correspond à la concentration pour laquelle la taille d'un blob est égale à celle d'un blob thermique. Pour  $\phi > \phi^{**}$ , la taille d'un blob diminue linéairement avec la fraction volumique jusqu'à atteindre la longueur de Kuhn pour  $\phi = 1$ .

$$\boxed{\xi \propto \phi^{-1}} \quad (1.14)$$

À des échelles supérieures à la taille d'un blob, les interactions de volume exclu sont toujours écrantées. La chaîne adopte une conformation de chaîne gaussienne. Donc quelle que soit l'échelle à laquelle la chaîne est sondée, sa conformation est gaussienne et son rayon est  $R_{\text{idéale}} \sim aP^{1/2}$ .

### 1.1.4 Gel de polymère

Un gel de polymère est constitué de chaînes de polymère attachées entre elles chimiquement ou physiquement. S'il contient du solvant, il est nommé **gel**. L'agar-agar, utilisé comme gélifiant en cuisine, est un exemple d'hydrogel, gel contenant de l'eau. S'il n'y a pas de solvant dans le gel, c'est-à-dire si le polymère est un fondu, le gel est appelé **élastomère réticulé**.

Le nombre moyen de monomères entre deux points de réticulation est noté  $N_c$ . Le PDMS peut se présenter sous la forme d'un élastomère réticulé et les réticulations sont alors chimiques.

Dès que les chaînes sont réticulées, elles ne peuvent plus s'éloigner les unes des autres sur des distances supérieures à leur taille. Le gel présente alors un comportement élastique à l'échelle macroscopique. À l'échelle microscopique, les chaînes restent mobiles entre les points de réticulation et se comportent localement comme dans un fondu. Entre deux points de réticulation, les chaînes de polymère adoptent donc la conformation d'une chaîne gaussienne. L'élasticité des élastomères est différente de celle des solides et est associée à l'entropie des portions de chaînes entre deux points de réticulations. La taille de ces portions de chaînes fixe le module élastique de l'élastomère réticulé [4], de l'ordre du MPa.

Flory a montré que, à l'équilibre, un gel gonflé par un solvant est semblable à une solution de polymère à la fraction volumique de premier recouvrement  $\phi^*$  [2]. Le gel est un empilement compact de blobs de taille  $R_F$ . Les propriétés, notamment dynamiques, du gel gonflé par le solvant peuvent être retrouvées à partir de celles de la solution semi-

diluée du même polymère en remplaçant la longueur d'écrantage  $\xi$  par le rayon de Flory  $R_F$  et le nombre de monomères par blob  $g$  par le degré de polymérisation des chaînes  $P$ . Néanmoins, si la quantité de solvant n'est pas suffisante pour que le gel atteigne une concentration  $\phi^*$ , le gel peut être décrit à l'aide de deux longueurs caractéristiques [7] : une longueur de corrélation thermodynamique  $\xi$ , analogue à la longueur d'écrantage pour une solution semi-diluée, et donc dépendante de la concentration du gel et de la qualité du solvant, et une longueur de corrélation statique, liée aux contraintes locales d'élasticité.

Nous avons donc rappelé quelques définitions sur les polymères et nous avons décrit différentes conformations adoptées par les polymères sans écoulement. Nous décrivons ci-dessous quelques propriétés dynamiques utilisées dans la suite de ce manuscrit, pour les fondus puis pour les solutions semi-diluées de polymère.

## 1.2 Propriétés dynamiques des polymères fondus

Une des conséquences de la conformation des polymères est de rendre leur dynamique complexe. En effet, les fondus sont des matériaux viscoélastiques : suivant le temps de sollicitation mécanique du fluide, il répond avec un comportement élastique ou visqueux. De plus, les polymères fondus sont des fluides **rhéofluidifiants** : soumis à un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  supérieur à un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$ , leur viscosité diminue. La figure 1.2 illustre le caractère rhéofluidifiant des fondus de polydiméthylsiloxane, à partir de mesures effectuées par Plazek *et al.* [8].

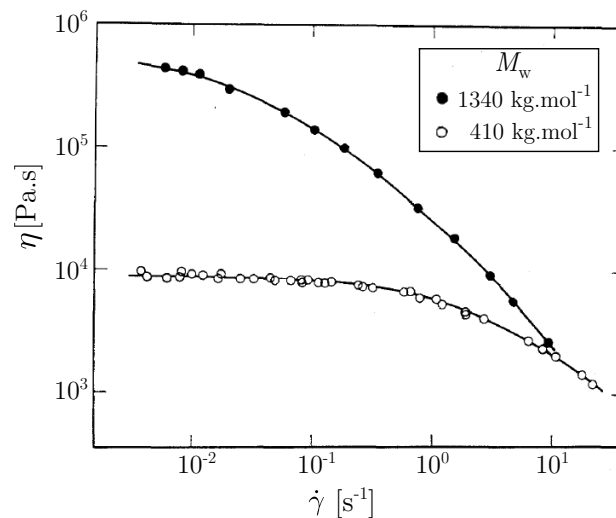


FIGURE 1.2 – Mise en évidence du caractère rhéofluidifiant des polymères fondus. Viscosité  $\eta$  de deux fondus de PDMS de masse molaire  $M_n = 410 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_n = 1340 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  imposé au fluide. Figure extraite de Plazek *et al.* [8].

Pour  $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ , la viscosité  $\eta(\dot{\gamma})$  est indépendante du taux de cisaillement : le fluide se comporte comme un fluide newtonien. La viscosité du plateau sera notée  $\eta_0$  par la suite. Pour  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ , la viscosité  $\eta(\dot{\gamma})$  diminue. Remarquons que la viscosité  $\eta_0$  du fluide ainsi que le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  dépendent de la masse molaire  $M_n$  du PDMS :  $\dot{\gamma}_c$  diminue et  $\eta_0$  augmente quand  $M_n$  augmente.

La rhéologie des polymères fondus dépend fortement du degré de polymérisation  $P$  des chaînes qui le constituent. Plus les chaînes du fondu sont longues, c'est-à-dire plus  $P$

est grand, plus elles peuvent s'emmêler avec d'autres chaînes, créant ainsi des contraintes topologiques, nommés **enchevêtrements**. Le nombre moyen de monomères entre deux enchevêtrements est noté  $N_e = \frac{M_e}{M_0}$ , où  $M_e$  est la **masse molaire d'enchevêtrement** et  $M_0$  la masse molaire du monomère.  $M_e$  est une grandeur caractéristique dépendant uniquement de la nature chimique du polymère. Si  $P$  est supérieur (respectivement inférieur) à quelques  $N_e$  ( $M_c \sim 3M_e$  [4]), les chaînes du fondu sont enchevêtrées entre elles (respectivement non enchevêtrées). Ceci affecte l'évolution de la viscosité en régime newtonien  $\eta_0$  avec le degré de polymérisation  $P$ . La figure 1.3 présente la variation de la viscosité en régime newtonien  $\eta_0$  en fonction de la masse molaire  $M_n$  pour des fondus de polybutadiène, mesuré par Colby *et al.* [9].

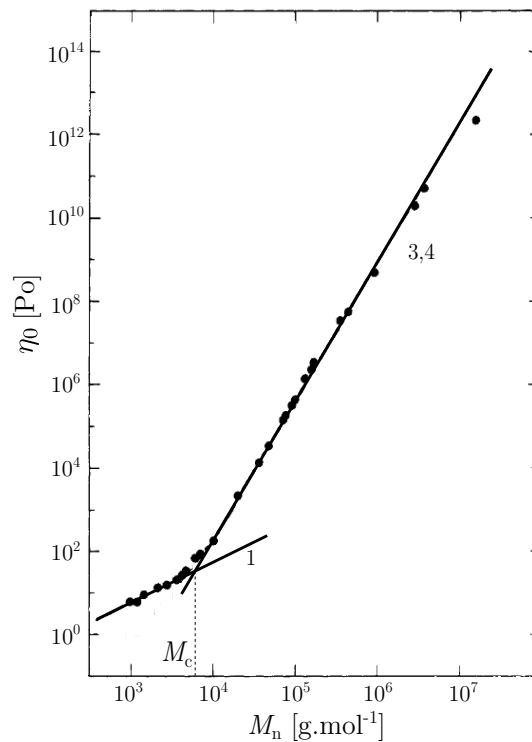


FIGURE 1.3 – Viscosité en régime newtonien  $\eta_0$  en fonction de la masse molaire  $M_n$  pour des fondus de polybutadiène. Pour  $M_n < M_c$ , la viscosité évolue linéairement avec la masse molaire du fondu. Pour  $M_n > M_c$ , elle suit une loi d'échelle avec une puissance 3,4. Figure extraite de Colby *et al.* [9].

Deux régimes se dessinent : à faible masse moléculaire, la viscosité  $\eta_0$  augmente linéairement avec la masse moléculaire du fondu. Pour des masses molaires supérieures à quelques fois la masse molaire d'enchevêtrement, la viscosité augmente avec la masse molaire suivant une loi d'échelle de puissance 3,4. L'enchevêtrement des chaînes du fondu affecte donc violemment ses propriétés rhéologiques.

Comprendre la rhéologie des polymères fondus revient à comprendre le mouvement statistique des chaînes qui le composent. Nous décrivons deux modèles proposés respectivement par Rouse [10] et de Gennes [11] qui décrivent ces deux régimes.

### 1.2.1 Chaînes non enchevêtrées : modèle de Rouse

En 1953, Rouse propose un modèle pour décrire la dynamique des chaînes non enchevêtrées dans un polymère fondu [10]. Une chaîne de polymère est modélisée par  $P$  billes

## 1.2. Propriétés dynamiques des polymères fondus

---

reliées entre elles par des ressorts dont la distance quadratique moyenne est la longueur de Kuhn  $a$ . Ces billes n'interagissent entre elles qu'à travers les ressorts. Le reste du fondu est considéré comme un fluide de monomère. Si une bille se déplace à la vitesse  $\vec{v}$  dans un fluide de monomères, une force  $\vec{f}$  s'exerce sur elle :

$$\vec{f} = \zeta_1 \vec{v} \quad (1.15)$$

$\zeta_1$  est appelé **coefficient de frottement entre monomères**. La loi de Stokes donne :

$$\zeta_1 = \eta_1 a \quad (1.16)$$

où  $\eta_1$  est la viscosité d'un fluide de monomères.

Dans le modèle de Rouse, la force totale ressentie par une chaîne de polymère résulte de la somme des contributions de chaque bille :  $\vec{f} = P\zeta_1 \vec{v}$ . Il est alors possible de définir un coefficient de frottement d'une chaîne de polymère  $\zeta_{\text{Rouse}}$  :

$$\zeta_{\text{Rouse}} = P\zeta_1 \quad (1.17)$$

Grâce à la définition de ce coefficient de frottement, le coefficient de diffusion d'une chaîne de polymère  $D_{\text{Rouse}}$  peut être calculé à partir de l'équation d'Einstein :

$$D_{\text{Rouse}} = \frac{k_B T}{\zeta_{\text{Rouse}}} \quad (1.18)$$

Alors le temps nécessaire à une chaîne du fondu pour diffuser sur une longueur égale à sa taille caractéristique  $R_{\text{idéale}}$  est :

$$\tau_{\text{Rouse}} = \frac{a^2 \zeta_1}{k_B T} P^2 \quad (1.19)$$

$$= \frac{\eta_1}{k_B T} P^2 a^3 \quad (1.20)$$

En considérant que chaque chaîne possède une énergie thermique  $k_B T$ , le module élastique  $G_{\text{Rouse}}$  du fondu s'écrit :

$$G_{\text{Rouse}} = \frac{k_B T}{P a^3} \quad (1.21)$$

La viscosité du fondu  $\eta_{\text{Rouse}}$  s'écrit alors :

$$\eta_{\text{Rouse}} = G_{\text{Rouse}} \tau_{\text{Rouse}} \quad (1.22)$$

$$= \frac{\zeta_1}{a} P \quad (1.23)$$

$$\boxed{\eta_{\text{Rouse}} = \eta_1 P} \quad (1.24)$$

La viscosité du fondu augmente donc linéairement avec le degré de polymérisation du polymère, comme montré dans le premier régime sur la figure 1.3.

Pour des masses molaires supérieures à la masse molaire d'enchevêtrement, il est nécessaire de prendre en compte les contraintes topologiques induites par les enchevêtrements.



Pour cela, de Gennes a développé le modèle de reptation en 1971 [11].

## 1.2.2 Chaînes enchevêtrées : modèle de reptation

Le mouvement d'une chaîne de polymère de degré de polymérisation  $P$  supérieur à  $N_e$  est confiné par les chaînes qui l'entourent, les chaînes ne pouvant se traverser les unes les autres. Le mouvement est restreint à l'intérieur d'un tube imaginaire, appelé **tube d'Edwards** [12]. Dans le modèle de reptation introduit par de Gennes, les enchevêtrements sont considérés comme des obstacles fixes. L'extrémité de la chaîne de polymère en mouvement fluctue au milieu de ces obstacles, telle la tête d'un serpent qui cherche sa proie. Ce mouvement permet à la chaîne de sortir de son tube d'Edwards initial. Le milieu de la chaîne est libre de fluctuer à l'intérieur du tube. L'ensemble du mouvement décrit par la chaîne est appelé **reptation**. Le temps nécessaire à une chaîne pour diffuser hors de son tube d'Edwards initial est appelé **temps de reptation** et noté  $\tau_{\text{rep}}$ .

Pour un polymère fondu, le diamètre du tube d'Edwards  $d_{\text{tube}}$  correspond au rayon d'une chaîne gaussienne de polymère de  $N_e$  monomères :

$$d_{\text{tube}} = aN_e^{1/2} \quad (1.25)$$

Une chaîne du fondu est enchevêtrée en moyenne avec  $g = \frac{P}{N_e}$  chaînes voisines. La longueur du tube d'Edwards  $L_{\text{tube}}$  s'écrit donc :

$$L_{\text{tube}} = gd_{\text{tube}} = a \frac{P}{N_e^{1/2}} \quad (1.26)$$

Le mouvement de la chaîne à l'intérieur de son tube d'Edwards n'est pas affecté par les enchevêtrements avec les autres chaînes. La diffusion de la chaîne dans le tube peut donc être décrite par le modèle de Rouse, et caractérisée par le coefficient de diffusion  $D_{\text{Rouse}}$  de l'équation (1.18). Grâce aux équations (1.18), (1.17), (1.26) et à la définition du temps de reptation, ce dernier s'écrit :

$$\tau_{\text{rep}} = \frac{L_{\text{tube}}^2}{D_{\text{Rouse}}} \quad (1.27)$$

$$= \frac{a^2 \zeta_1 P^3}{k_B T N_e} \quad (1.28)$$

La diffusion des chaînes d'un polymère fondu enchevêtré n'étant libre qu'entre deux enchevêtrements, le module élastique  $G_{\text{reptation}}$  s'écrit :

$$G_{\text{reptation}} = \frac{k_B T}{a^3 N_e} \quad (1.29)$$

La viscosité  $\eta_{\text{reptation}}$ , produit du module élastique avec le temps de reptation, s'écrit alors :

$$\eta_{\text{reptation}} = G_{\text{reptation}} \tau_{\text{rep}} \quad (1.30)$$

$$= \frac{\zeta_1 P^3}{a N_e^2} \quad (1.31)$$

$$\boxed{\eta_{\text{reptation}} = \eta_1 \frac{P^3}{N_e^2}} \quad (1.32)$$

Le modèle de reptation prévoit donc que la viscosité est proportionnelle au cube du degré de polymérisation  $P$ . Sur la figure 1.3, nous avons noté  $\eta_0 \propto P^{3,4}$ . Ce léger écart sur la puissance de la loi d'échelle a été longuement discuté dans la littérature. Il est attribué à deux hypothèses simplificatrices du modèle de reptation : les obstacles  $y$  sont considérés fixes et les fluctuations de la chaîne dans son tube  $y$  sont négligées. Ces hypothèses sont généralement fausses, sauf pour des chaînes très longues, à savoir  $P > N_e^2$  [4].

Malgré ce léger écart de loi d'échelle, le modèle de reptation décrit bien les propriétés rhéologiques des fondus enchevêtrés. Ce modèle introduit un temps caractéristique, le temps de reptation  $\tau_{\text{rep}}$ . Ce temps est directement lié au taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  par  $\dot{\gamma}_c = 1/\tau_{\text{rep}}$ . Les propriétés rhéofluidifiantes des fondus sont donc dues aux enchevêtrements de chaînes de polymère. Pour des temps caractéristiques d'écoulement supérieurs à  $\tau_{\text{rep}}$ , c'est-à-dire  $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ , les chaînes du fondu ont le temps de relaxer les déformations imposées par l'écoulement et restent enchevêtrées comme à l'équilibre. La viscosité est constante. Pour des temps caractéristiques d'écoulement inférieurs à  $\tau_{\text{rep}}$ , c'est-à-dire  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ , les chaînes du fondu s'étirent et de nouveaux enchevêtrements n'ont pas le temps de se former. La viscosité diminue fortement.

## 1.3 Propriétés dynamiques des solutions de polymère en régime semi-dilué

Comme les polymères fondus, les solutions de polymère en bon solvant, en régime semi-dilué, présentent des propriétés viscoélastiques. De Gennes a discuté des interactions hydrodynamiques entre monomères : un monomère en mouvement dans le solvant entraîne un écoulement secondaire qui agit sur le mouvement des autres monomères. Il a montré que ces interactions hydrodynamiques sont écrantées pour des distances supérieures à la taille d'un blob  $\xi$  [13]. Ces blobs sont décorrélés hydrodynamiquement. De ce résultat découle le modèle de de Gennes pour décrire les lois d'échelles pour les propriétés dynamiques des solutions semi-diluées de polymère en bon solvant. Dans la suite, nous décrivons une partie de ces lois d'échelle. Notons que Doi et Edwards s'appuient sur le travail de de Gennes pour modéliser les propriétés rhéologiques des solutions de polymère [14].

### 1.3.1 Modèle de de Gennes

Dans une solution en régime semi-dilué, les chaînes de polymères s'interpénètrent. Le modèle de reptation de de Gennes appliqué aux polymères fondus peut alors être étendu à ces solutions. Le frottement fait alors intervenir le solvant. Comme expliqué plus haut, de Gennes a montré que les blobs d'une chaîne en solution semi-diluée sont décorrélés hydrodynamiquement : la dissipation d'énergie est due à la traînée d'un blob dans le solvant [3, 13]. Le coefficient de frottement d'un blob est alors décrit par :

$$\boxed{\zeta_{\text{blob}} \sim \xi \eta_{\text{solvant}}} \quad (1.33)$$

Le mouvement d'une chaîne en solution semi-diluée est contraint à l'intérieur d'un tube de diamètre  $d_{\text{tube}, \phi} = \xi$ , avec  $\xi$  est la longueur d'écrantage, et de longueur  $L_{\text{tube}, \phi} = \xi \frac{P}{g}$  où

$g$  est le nombre de monomères dans un blob. Rappelons que dans un blob, les  $g$  monomères prennent la conformation d'une chaîne diluée, d'où  $g = \phi^{-5/4}$ .

Par analogie avec le modèle de reptation, il est possible de définir le coefficient de diffusion d'une chaîne :

$$D_\phi = \frac{k_B T}{P/g\zeta_{\text{blob}}} \quad (1.34)$$

Le temps de reptation est toujours le temps nécessaire à une chaîne pour diffuser hors du tube d'Edwards :

$$\tau_{\text{rep}} = \frac{L_{\text{tube},\phi}^2}{D_\phi} \quad (1.35)$$

Après calculs, le temps de reptation suit la loi d'échelle suivante :

$$\tau_{\text{rep}} = \eta_{\text{solvant}} \frac{a^3 P^3}{k_B T} \phi^{3/2} \quad (1.36)$$

De même, le module élastique de la solution est :

$$G_\phi = \frac{k_B T}{\xi^3} \quad (1.37)$$

La viscosité  $\eta_\phi$  de la solution s'écrit alors :

$$\eta_\phi = \eta_{\text{solvant}} P^3 \phi^{15/4} \quad (1.38)$$

La viscosité de la solution dépend donc fortement du degré de polymérisation des chaînes, mais aussi de la fraction volumique en polymère.

### 1.3.2 Vérification expérimentale

Ce modèle est en bon accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature.

Adam *et al.* [15] puis Raspaud *et al.* [16] ont étudié les propriétés rhéologiques du polystyrène (PS) dans le benzène, bon solvant du PS. Ces études ont été menées à des températures proches, respectivement à  $T = 35^\circ\text{C}$  et  $T = 30^\circ\text{C}$ . Kulicke *et al.* ont étudié les propriétés rhéologiques du PS dans le toluène, autre bon solvant du PS [17]. L'étude a été réalisée à  $T = 25^\circ\text{C}$ . Dans ces trois publications, les auteurs ont fait varier la masse molaire du PS, ainsi que la fraction volumique en polymère. Il est donc possible de vérifier la validité de la loi d'échelle (1.38) pour  $P$  et  $\phi$ .

Grâce aux équations (1.9) et (1.38), il est possible de combiner l'ensemble des données suivant un seul graphe :

$$\frac{\eta_\phi}{\eta_{\text{solvant}}} = \left( \frac{\phi}{\phi^*} \right)^{15/4} \quad (1.39)$$

Nous avons donc normalisé l'ensemble des données de viscosité des 3 publications par la viscosité du solvant respectif, à la température d'étude respective. De même, nous avons normalisé les fractions volumiques en PS par les fractions de premier recouvrement  $\phi^*$  respectives à chaque masse molaire étudiée.

La figure 1.4 présente la viscosité normalisée  $\frac{\eta_\phi}{\eta_{\text{solvant}}}$  en fonction de la fraction volumique en PS normalisée  $\frac{\phi}{\phi^*}$  pour le PS dans le benzène et le PS dans le toluène.

### 1.3. Propriétés dynamiques des solutions de polymère en régime semi-dilué

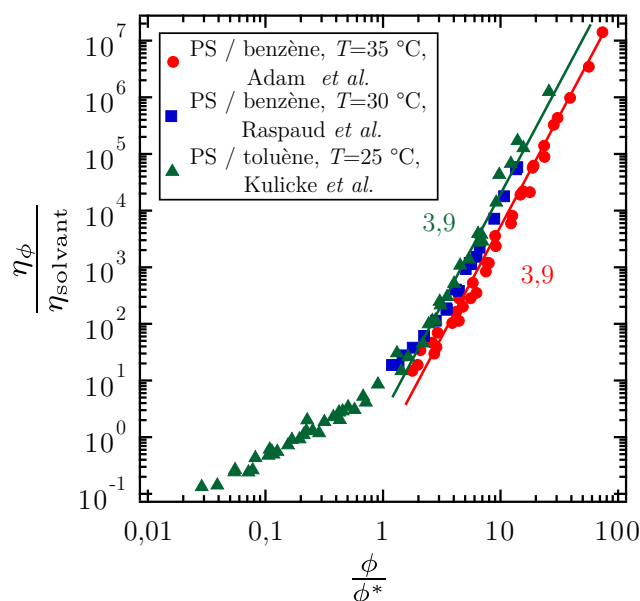


FIGURE 1.4 – Viscosité normalisée  $\frac{\eta_\phi}{\eta_{\text{solvant}}}$  en fonction de la fraction volumique en PS normalisée  $\frac{\phi}{\phi^*}$  pour des solutions de polystyrène dans du benzène et de PS dans du toluène. Les lignes pleines correspondent à des ajustements de courbes pour le régime semi-dilué, c'est-à-dire  $\phi > \phi^*$ . Les données sont extraites de Adam *et al.* [15], Raspaud *et al.* [16] et Kulicke *et al.* [17].

En régime semi-dilué, c'est-à-dire pour  $\phi > \phi^*$ , l'ensemble des données suit une même loi d'échelle. Un ajustement de courbe pour chaque jeu de données donne :

$$\frac{\eta_\phi}{\eta_{\text{solvant}}} \propto \left( \frac{\phi}{\phi^*} \right)^{3,9} \quad (1.40)$$

Quels que soit le solvant, mais aussi la température d'étude, la loi d'échelle proposée par le modèle de de Gennes, qui donne un exposant 3,75, est en bon accord avec les données expérimentales. La légère différence de puissance entre les données expérimentales et le modèle peut être diminuée en reprenant le modèle de de Gennes avec l'exposant de Flory réel :  $\nu = 0,588$  (voir la section 1.1.3.1). La loi d'échelle prédite par le modèle de de Gennes avec cet exposant donne alors (voir p. 373 [9]) :

$$\frac{\eta_\phi}{\eta_{\text{solvant}}} \sim \left( \frac{\phi}{\phi^*} \right)^{\frac{3}{3\nu-1}} \quad (1.41)$$

$$\sim \left( \frac{\phi}{\phi^*} \right)^{3,9} \quad (1.42)$$

L'accord entre les données expérimentales et le modèle est donc très bon. Remarquons ici que la température ne semble pas influencer la loi d'échelle, du fait du bon accord entre les données de Raspaud *et al.* et de Adam *et al.* Néanmoins, l'écart en température entre ces deux jeux de données reste faible (5 °C). Enfin, le léger écart entre ces deux jeux de données vient essentiellement du choix de définition pour  $\phi^*$ .

Nous avons décrit les propriétés de volume des polymères liquides utilisées dans la suite de ce manuscrit. Notre travail se focalisant sur l'étude du glissement de polymère

liquide, ceci implique l'observation d'un écoulement proche d'une paroi solide. Nous nous intéressons donc ci-dessous à la structure d'une interface solide / polymère liquide.

### 1.4 Structure d'une interface solide / polymère liquide

Proche d'une paroi solide, les polymères peuvent interagir de manière répulsive ou attractive avec la paroi. Si la surface est répulsive, une couche de solvant pur ou appauvrie en polymère se forme préférentiellement proche de la paroi. Cette couche est appelée **couche de déplétion**. Si la surface est attractive, les polymères se concentrent proche de la paroi : la couche est alors dite **couche adsorbée**. Si une seule extrémité des chaînes de polymère est attachée de manière covalente à la paroi solide, les polymères sont **greffés** en extrémité.

Nous détaillons ici la structure de ces trois interfaces solide / polymères liquides.

#### 1.4.1 Couche de déplétion

Si la surface est répulsive pour les polymères, c'est-à-dire que les interactions solvant/surface sont plus fortes que les interactions polymère/surface, une couche enrichie en solvant peut se former à la surface.

Pour des solutions en régime semi-dilué, de Gennes a prédit par des arguments de loi d'échelle que l'épaisseur de cette couche  $\delta$  suit la loi d'échelle suivante [18, 19] :

$$\boxed{\delta(\phi) \propto \xi \propto a\phi^{-3/4}} \quad (1.43)$$

Pour une interface liquide/gaz, Lee *et al.* ont mesuré par réflectivité de neutrons la dépendance de l'épaisseur de la couche de déplétion en fonction de la concentration de solutions de polystyrène dans du toluène, en contact avec l'air [20]. Pour une interface solide/liquide, une telle couche de déplétion a déjà été observée par Ausserre *et al.* grâce à la microscopie de fluorescence par réflexion totale interne pour des solutions aqueuses de xanthane en contact avec une surface de silice [21]. À notre connaissance, ces deux expériences sont les seules dans la littérature à présenter des mesures directes de couche de déplétion. La figure 1.5 présente les données issues de ces deux publications : l'épaisseur de la couche de déplétion  $\delta$  est représentée en fonction (a) de la longueur d'écrantage  $\xi$  de solutions de PS dans du toluène à l'interface solution/air [20] et (b) de la concentration  $\phi$  en xanthane pour des solutions aqueuses à l'interface solution/silice [21]. La loi d'échelle (1.43) est bien vérifiée dans les deux cas : l'épaisseur de la couche de déplétion correspond bien à la longueur d'écrantage  $\xi$ .

#### 1.4.2 Adsorption de polymère

Si la surface est attractive pour le polymère, ce dernier peut s'attacher spontanément à la surface. Si les chaînes de polymère sont attachées de manière covalente, on parle de chimisorption. Si les polymères sont proches de la surface à cause d'interactions de Van der Waals ou d'interactions électrostatiques, on parle de physisorption. L'accrochage se fait en différents points de la chaîne de manière aléatoire : on parle alors d'**adsorption**

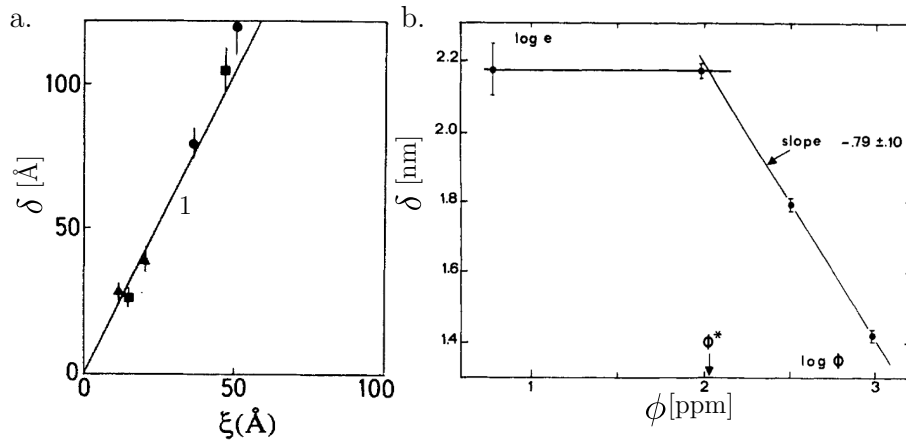


FIGURE 1.5 – Mesures de l'épaisseur de la couche de déplétion  $\delta$  en fonction (a) de la longueur d'écrantage  $\xi$  de solutions de PS dans du toluène à l'interface solution/air, (b) de la concentration  $\phi$  en xanthane pour des solutions aqueuses à l'interface solution/silicium. Figures extraites de Lee *et al.* [20] et Ausserre *et al.* [21].

du polymère. Les chaînes forment alors des boucles, des trains et des queues [22]. Si l'adsorption est irréversible, la couche adsorbée est appelée **pseudo-brosse**. Sa conformation dépend de la manière dont elle a été formée, notamment si elle a été créée à partir d'un polymère fondu ou d'une solution de polymère. Auroy [23] a montré que l'épaisseur des pseudo-brosses sèches créées à partir de polymère fondu est la même que dans le cas des brosses (voir section 1.4.3) :  $L = aP\Sigma$ . Léger *et al.* ont montré que l'épaisseur maximale théorique pour une couche adsorbée à partir d'une solution de polymère de degré de polymérisation  $P$  et de fraction volumique  $\phi$  est :  $z_{\max}^* = aP^{1/2}\phi^{7/8}$  [24].

#### 1.4.2.1 Couche adsorbée en contact avec un bon solvant

Guiselin a modélisé la conformation des chaînes adsorbées à partir d'un polymère fondu [25]. Les chaînes étant gonflées par un bon solvant, la fraction volumique près de la surface est importante, du fait de la présence de boucles. Marzolin *et al.* ont mesuré par réflectivité de neutrons, technique que nous détaillerons au chapitre 7, le profil d'une couche adsorbée de PDMS deutéré dans de l'octane hydrogéné [26] et ont comparé ce profil à celui prédit par Guiselin. La figure 1.6, extraite de Marzolin *et al.* [26], présente le profil de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance à la paroi  $z$  pour la couche adsorbée de polymère en contact avec du solvant. Les pointillés correspondent au profil issu des ajustements de courbe des données de réflectivité de neutrons. La ligne pleine correspond au profil théorique prédit par Guiselin [25]. Les données expérimentales sont en très bon accord avec le modèle de Guiselin.

#### 1.4.2.2 Couche adsorbée en contact avec une solution de polymère bon solvant

Les conformations d'une couche adsorbée irréversiblement de polymère de degré de polymérisation  $N$  mise en contact avec une solution de polymère de degré de polymérisation  $P$  et de fraction volumique  $\phi$  ont été décrites par Aubouy *et al.* [27]. Nous ne présenterons pas ici les différents diagrammes établis. Nous rappelons simplement qu'une grande diversité de régimes de conformation est présentée suivant les conditions de formation de la

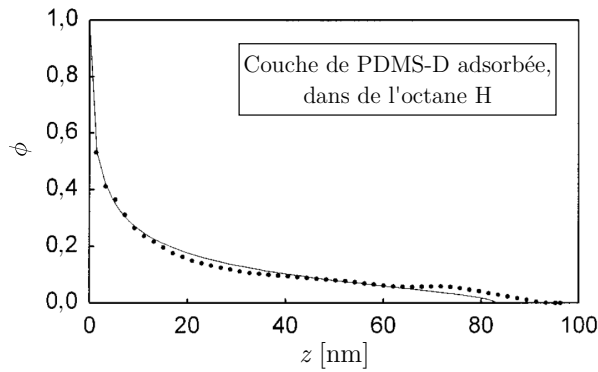


FIGURE 1.6 – Profil de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance à la paroi  $z$  pour une couche adsorbée de PDMS deutéré de masse molaire  $92 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  en contact avec de l'octane hydrogéné. Les pointillés correspondent au profil issu des ajustements de courbe des données de réflectivité de neutrons. Pour l'ajustement de ce profil, l'excès de surface, mesuré indépendamment, est fixé. La ligne pleine correspond au profil théorique prédit par Guiselin [25]. Figure extraite de Marzolin *et al.* [26].

couche adsorbée et suivant le régime de la solution en contact avec la couche adsorbée. Ils ont montré que les chaînes libres sont expulsées des chaînes densément adsorbées. Cette expulsion est plus importante quand les chaînes libres sont longues. Cependant, l'interdigitation des chaînes libres avec les chaînes adsorbées est facilitée par la polydispersité de la conformation des boucles des pseudo-brosses.

E.M. Lee *et al.* ont mesuré par réflectivité de neutrons le profil de fraction volumique d'une couche adsorbée de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) sur une surface en silice en contact avec une solution de PEO [28]. La figure 1.7, extraite de Lee *et al.* [28], présente le profil de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance à la paroi  $z$  pour une couche adsorbée de PEO en contact avec une solution de PEO de masse molaire identique.

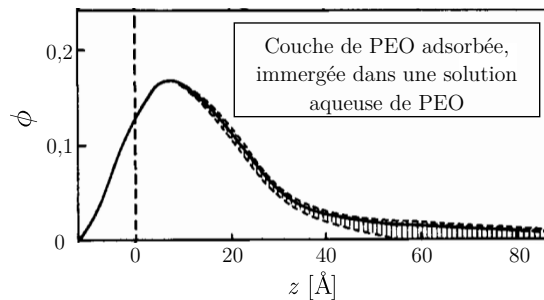


FIGURE 1.7 – Profil de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance à la paroi  $z$  pour une couche adsorbée de PEO de masse molaire  $145 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  en contact avec une solution de PEO de masse molaire identique et de fraction volumique  $\phi_{\text{massique}} = 0,0015$ . Les pointillés indiquent la surface de silice, pour  $z = 0 \text{ \AA}$ . Figure extraite de Lee *et al.* [28].

Le profil de fraction volumique est assez lisse, sans pour autant correspondre à une fonction analytique. Si la fraction volumique en polymère de la solution est faible, la fraction volumique de surface atteint presque 0,3. De plus, le polymère est adsorbé dans une couche assez mince (moins de  $60 \text{ \AA}$ ).

À notre connaissance, cette publication est la seule qui propose une observation directe de la structure d'une couche adsorbée en contact avec une solution de polymère. Une

étude plus approfondie permettrait de mieux comprendre le rôle de la fraction volumique sur l'extension de la couche adsorbée et de comparer ces résultats expérimentaux au diagramme de conformations de Aubouy *et al.* [27].

### 1.4.3 Greffage de polymère

Nous parlons de greffage de polymère quand une et une seule extrémité des chaînes de polymère est liée de manière covalente à la paroi solide. Le greffage de polymère résulte donc de réactions chimiques. Il existe deux méthodes de greffage : les méthodes *grafting from* et *grafting to*. La première consiste à polymériser les chaînes de polymère directement à partir de la surface. La seconde méthode de greffage consiste à utiliser des polymères préalablement synthétisés et fonctionnalisés à une extrémité de chaîne. Ce groupement réactif en bout de chaîne est ensuite lié de manière covalente à la surface.

Le nombre de chaînes greffées par unité de surface est noté  $\nu$  et la distance moyenne entre deux points de greffage  $D$ . La densité de greffage adimensionnée  $\Sigma$  est définie par :

$$\Sigma = \left(\frac{a}{D}\right)^2 = a^2\nu \quad (1.44)$$

L'épaisseur à sec  $z^*$  d'une couche de polymère greffé est mesurable par ellipsométrie ou réflectivité de rayons X, deux techniques de mesure que nous détaillerons dans le chapitre 2. Par conservation du volume, cette épaisseur est liée à la densité de greffage :

$$\nu = \frac{z^*}{Nv_0} \quad (1.45)$$

où  $v_0$  est le volume d'un monomère, souvent approximé à  $v_0 \sim a^3$ .

Suivant la densité de greffage, les chaînes greffées adoptent des conformations différentes. Si les points de greffage sont suffisamment éloignés, les chaînes greffées n'interagissent pas entre elles : elles ne se recouvrent pas. Ce régime est appelé **régime champignon**. Quand la densité de greffage augmente, les chaînes commencent à se recouvrir, mais les interactions sont encore faibles : c'est le **régime de recouvrement**. Enfin, si la densité de greffage est importante, les interactions de volume exclu repoussent les chaînes greffées entre elles. Elles s'étirent alors perpendiculairement à la paroi solide. C'est le **régime de brosse**. Les limites entre ces différents régimes dépendent du liquide (solvant pur, fondu ou solution de polymère) en contact avec la paroi, de la longueur des chaînes greffées (et éventuellement libres en solution) et de la densité de greffage.

Nous décrivons par la suite quelques conformations de chaînes greffées suivant la nature du fluide en contact avec la couche. Nous distinguons les conformations en statique, c'est-à-dire sans écoulement, des conformations sous cisaillement.

#### 1.4.3.1 Conformations sans écoulement

Dans cette section, nous considérons une couche greffée de polymère, de degré de polymérisation  $N$  et de densité de greffage  $\Sigma$ . Cette couche peut être en contact avec un bon solvant, un polymère fondu ou une solution de polymère. Entre autres paramètres, la nature du fluide avec lequel la couche greffée est en contact détermine les conformations qu'adoptent les chaînes greffées. Nous détaillons ici ces trois cas, sans écoulement du fluide.

Ces paragraphes sont un peu techniques et servent essentiellement à présenter la diversité des structures des interfaces solide / polymères liquides.



**Couche greffée en contact avec un bon solvant** Mise en contact avec un bon solvant, les chaînes d'une couche greffée tendent à gonfler. Milner *et al.* [29] ont modélisé le profil de ces couches gonflées par une approche en champ moyen : ils prédisent un profil de fraction volumique  $\phi(z)$  parabolique, où  $z$  est la distance à la paroi. Marzolin *et al.* ont caractérisé par réflectivité de neutrons ce profil de fraction volumique pour des chaînes greffées de PDMS hydrogénées dans du toluène deutéré [26]. La figure 1.8, extraite de Marzolin *et al.* [26], présente le profil de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance à la paroi  $z$  pour la couche greffée gonflée par le solvant. Les pointillés correspondent au profil issu des ajustements de courbe des données de réflectivité de neutrons. La ligne pleine correspond au profil parabolique théorique prédit par Milner *et al.*, en très bon accord avec les données expérimentales.

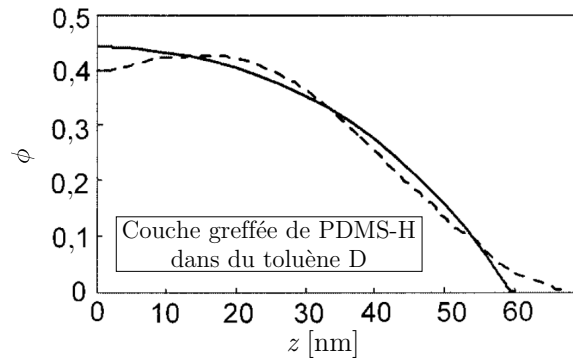


FIGURE 1.8 – Profil de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance à la paroi  $z$  pour une couche greffée de PDMS hydrogéné de masse molaire  $60 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  gonflée par du toluène deutéré. Les pointillés correspondent au profil issu des ajustements de courbe des données de réflectivité de neutrons. Pour l'ajustement de ce profil, l'excès de surface, mesuré indépendamment, est fixé. La ligne pleine correspond au profil parabolique théorique prédit par Milner *et al.* [29]. Figure extraite de Marzolin *et al.* [26].

**Couche greffée en contact avec un polymère fondu** Mise en contact avec un polymère fondu de degré de polymérisation  $P$ , la conformation d'une couche greffée de polymère de degré de polymérisation  $N$  et de densité de greffage  $\Sigma$  dépend de  $P$ ,  $N$  et  $\Sigma$ . Les interactions subies par les chaînes greffées peuvent être dues aux autres chaînes greffées ou aux chaînes libres du fondu. De cette complexité résultent de nombreux régimes de conformation pour les chaînes greffées. De Gennes [30] puis Aubouy *et al.* [31] ont établi un diagramme théorique de ces conformations des chaînes greffées en fonction de  $\Sigma$ ,  $P$  et  $N$ . La figure 1.9 présente ce diagramme de conformations.

Nous ne décrivons pas ici les limites de ce diagramme. Notons simplement que les régions ① et ② correspondent au régime champignon, la région ④ correspond au régime de recouvrement et les régions ③ et ⑤ correspondent au régime de brosse.

Ce diagramme théorique a été partiellement confirmé expérimentalement, notamment par des expériences de réflectivité de neutrons [32–35]. Nous utiliserons par la suite ce diagramme pour prévoir la conformation des chaînes greffées pour nos échantillons.

**Couche greffée en contact avec une solution de polymère** Considérons maintenant des chaînes greffées de degré de polymérisation  $N$  et de densité de greffage  $\Sigma$  en

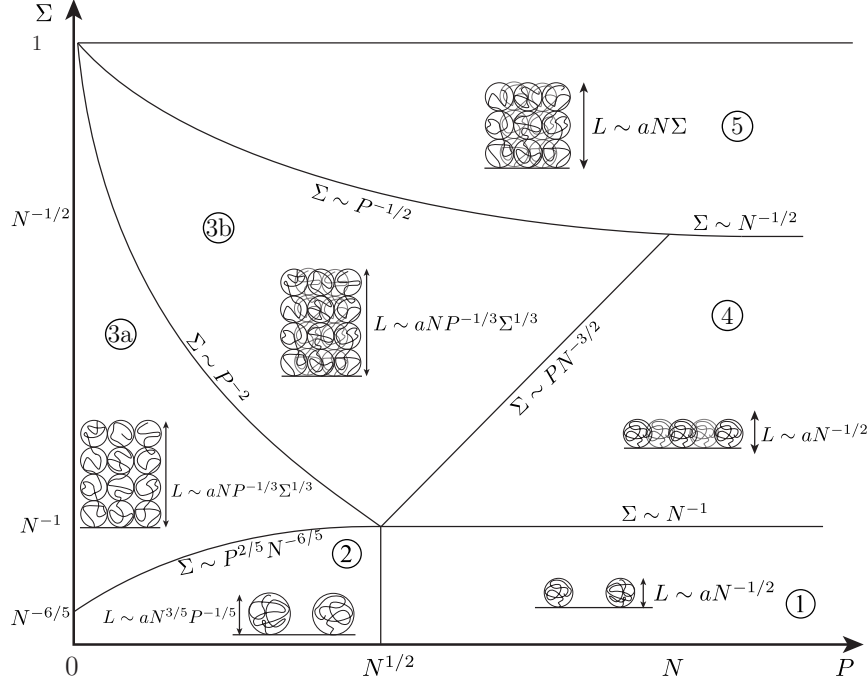


FIGURE 1.9 – Diagramme de conformations des chaînes greffées de degré de polymérisation  $N$  et de densité de greffage  $\Sigma$  en contact avec un fondu de même nature chimique et de degré de polymérisation  $P$ . Les régions ① et ② correspondent au régime champignon. La région ④ correspond au régime de recouvrement. Enfin les régions ③ et ⑤ correspondent au régime de brosse. Figure adaptée de Aubouy *et al.* [31].

contact avec une solution de polymère de nature chimique identique, de degré de polymérisation  $P$  et de fraction volumique  $\phi$ . La fraction volumique de la solution de polymère contrôle ici le couplage entre les chaînes libres et les chaînes greffées. Les chaînes greffées sont gonflées par un bon solvant. Cependant, les chaînes greffées ne sont pas toujours interpénétrées avec les chaînes libres.

De manière analogue au problème d'une couche greffée en contact avec un polymère fondu, de Gennes a établi le diagramme de conformations que décrivent les chaînes greffées [30], en fonction de  $\Sigma$  et  $\phi$ . Il est nécessaire de distinguer le cas où les chaînes libres sont plus longues que les chaînes greffées ( $P > N$ ) de celui où les chaînes greffées sont plus longues ( $N^{1/2} < P < N$ ). Les deux diagrammes de conformations sont présentés sur la figure 1.10. De même que pour le diagramme pour le polymère fondu, nous ne décrivons pas le détail de ces diagrammes.

Du fait du grand nombre de paramètres en jeu, ils n'ont été que très partiellement explorés expérimentalement. Nous citons ici quelques expériences de réflectivité de neutrons qui se sont attachées à sonder ce diagramme [37–39]. Ainsi, Lee *et al.* ont mesuré les profils de fraction volumique pour des couches greffées de PS en contact avec des solutions de PS dans du benzoate d'éthyle [39]. Dans une cuve de Langmuir, une monocouche de copolymère di bloc PDMS-PS est déposée à la surface d'une solution de PS dans du benzoate d'éthyle. La monocouche de copolymère se comporte comme une couche greffée. La figure 1.11, extraite de Lee *et al.* [39], présente les profils de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance  $z$  à la paroi pour des chaînes greffées de PS en contact avec une solution de PS de masse molaire différente dans du benzoate d'éthyle. Le système correspond au régime ② sur le diagramme présenté dans la figure 1.10 (a).

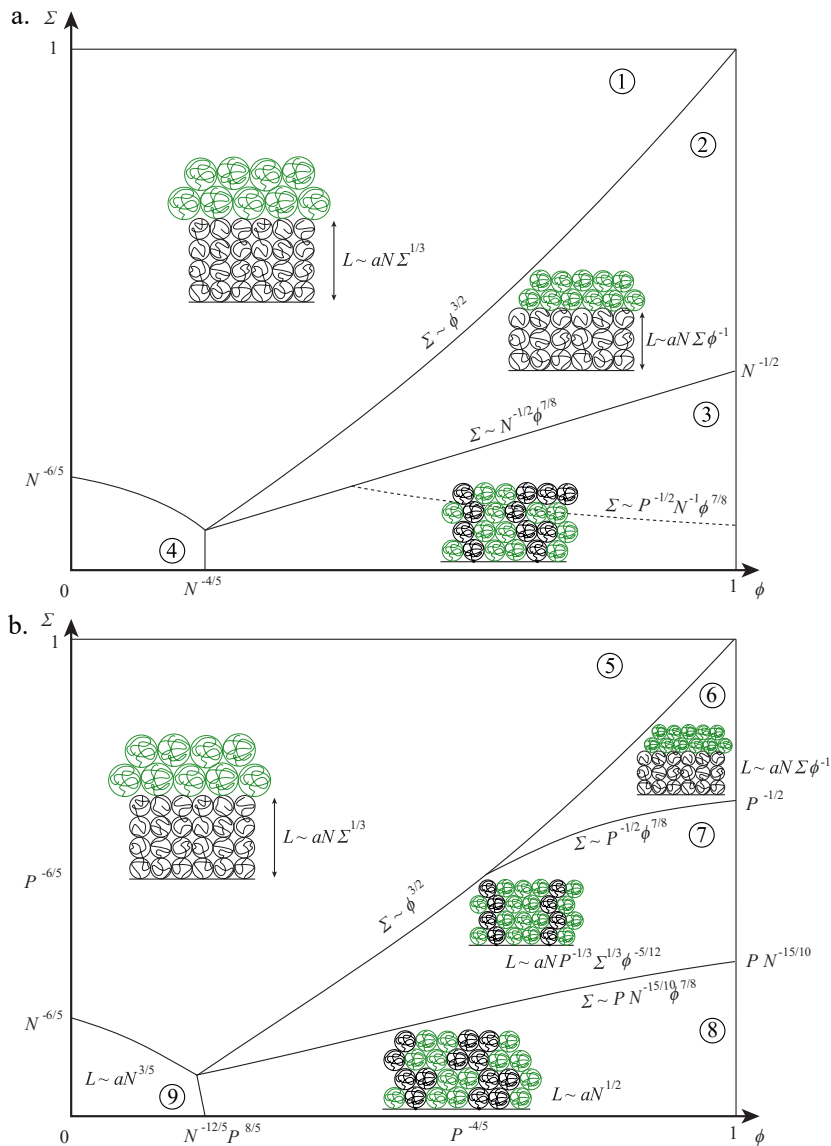


FIGURE 1.10 – Diagramme de conformations des chaînes greffées de degré de polymérisation  $N$  et de densité de greffage  $\Sigma$  en contact avec une solution de polymère de nature chimique identique, de degré de polymérisation  $P$  et de fraction volumique  $\phi$ . (a) Pour  $P > N$ . (b) Pour  $N^{1/2} < P < N$ . Les chaînes libres sont interpénétrées avec les chaînes greffées dans les régimes ③, ④, ⑦, ⑧ et ⑨. Figure adaptée de la thèse de Hénot [36].

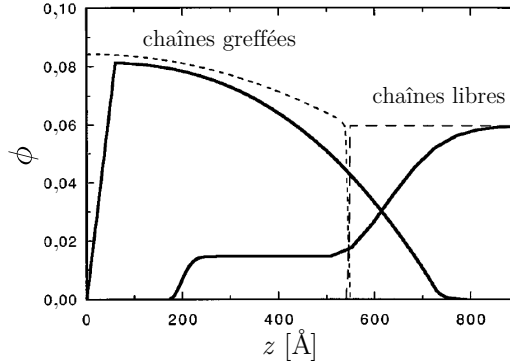


FIGURE 1.11 – Profils de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance  $z$  à la paroi pour des chaînes greffées de PS de  $170 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  de densité de greffage  $\Sigma \sim 0,04$  en contact avec une solution de PS de  $400 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $\phi = 0,06$  dans du benzoate d'éthyle. Ceci correspond au régime ②. Les profils en pointillés sont calculés par SCFT. Figure extraite de Lee *et al.* [39].

Les profils théoriques ont été calculés à l'aide de la théorie en champ auto cohérent (SCFT) développée par Milner *et al.* [29] et Zhulina *et al.* [40, 41]. En jouant sur la deutération soit des chaînes greffées soit des chaînes en solution, Lee *et al.* ont mesuré les profils de fraction volumique des chaînes greffées et des chaînes libres. Il apparaît clairement que ces chaînes sont interpénétrées, ce qui n'était pas attendu par les prédictions de de Gennes. De plus, les chaînes libres se rapprochent plus de l'interface que ce que prédit la SCFT. Ceci montre la limite du modèle de de Gennes, mais aussi de la théorie en champ auto cohérent, qui ne prennent pas en compte la polydispersité des chaînes, ni les fluctuations.

#### 1.4.3.2 Conformations sous cisaillement

Les diagrammes de conformations établis par de Gennes [30] et Aubouy [31] décrivent l'équilibre entre un fondu (ou une solution de polymère) statique, sans écoulement, et une couche greffée. La mise en écoulement du fluide peut affecter profondément la conformation des chaînes greffées en ajoutant des forces de frottement entre les chaînes greffées et libres.

**Couche greffée en contact avec un polymère fondu** Chennevière *et al.* ont mesuré par réflectivité de neutrons les profils de fraction volumique en fonction de la distance à la paroi solide pour des brosses de polystyrène hydrogéné cisillées par des fondus de polystyrène deutéré [42]. La figure 1.12, adaptée de Chennevière *et al.* [42], présente le profil de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance  $z$  à la paroi pour une brosse de PS cisillée par un fondu de PS de masses molaires différentes. L'échantillon est ensuite recuit 7 h à  $140^\circ\text{C}$  et le profil  $\phi(z)$  mesuré (en rouge sur la figure 1.12) correspond au profil d'équilibre statique.

D'après les masses molaires utilisées et la densité de greffage de l'échantillon, les chaînes greffées non cisillées sont dans le régime de recouvrement ④ du diagramme présenté sur la figure 1.9. Le profil de fraction volumique des chaînes greffées du recuit présente un maximum pour  $\phi \sim 0,85$ . Les chaînes du fondu sont interpénétrées avec les chaînes greffées (le profil des chaînes libres, non mesuré ici, peut être approximé par  $\phi_{\text{libres}}(z) \sim 1 - \phi(z)$ ). Après cisaillement, l'extension des chaînes greffées diminue de presque  $50 \text{ \AA}$  et

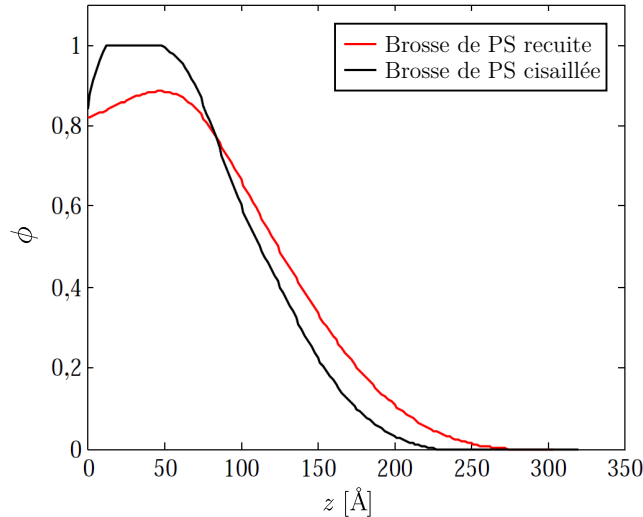


FIGURE 1.12 – Profil de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance  $z$  à la paroi pour une brosse de PS de masse molaire  $M_n = 250 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  de densité de greffage  $\Sigma = 0,0079$  cisailé par un fondu de PS de masse molaire  $M_n = 327 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Après cisaillement, l'échantillon est recuit 7 h à  $140^\circ\text{C}$ .  $\phi(z)$  pour le recuit est représenté en rouge. Figure adaptée de Chennevière *et al.* [42].

la fraction volumique est égale à 1 sur 6 nm. Ceci indique une expulsion des chaînes du fondu des chaînes greffées. Ainsi, la conformation de chaînes greffées varie sous l'effet de leur cisaillement par un fondu.

**Couche greffée en contact avec une solution de polymère** Il existe peu d'observations directes de changement de conformation des chaînes greffées cisailées par une solution de polymère. Korolkovas *et al.* ont bien mesuré par réflectivité de neutrons le profil de concentration de chaînes de PS hydrogéné greffées, cisailées par une solution de PS deutéré dans le diéthylphtalate (DEP) [43]. La figure 1.13, extraite de Korolkovas *et al.* [43], présente le profil de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance à la paroi  $z$  pour une couche greffée de PS cisailée par une solution de PS dans le DEP.

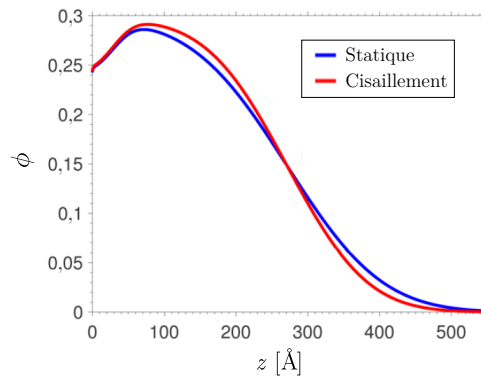


FIGURE 1.13 – Profil de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance à la paroi  $z$  pour une couche greffée de PS hydrogénés de masse molaire  $218 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et de densité de greffage  $\Sigma = 0,016$  cisailée par une solution de PS deutéré de masse molaire  $627 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP à  $\phi = 0,3$  Figure extraite de Korolkovas *et al.* [43].

Ils ont observé un changement de conformation des chaînes greffées lorsque la solution de polymère est cisailée à un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  égal à deux fois l'inverse du temps de reptation de la solution (soit pour un nombre de Weissenberg  $Wi = 2$ ). Ce changement est néanmoins faible et une étude plus approfondie, explorant en particulier le rôle de la fraction volumique et des masses molaires mises en jeu, est nécessaire pour conclure quant à l'influence du cisaillement de solution de polymère sur la conformation des chaînes greffées.

### 1.4.4 Conclusion

Dans cette section, nous avons constaté la complexité de la structure d'une interface solide / polymère liquide. Nous avons décrit quelques modélisations de ces structures, pour des couches déplétées comme pour des couches adsorbées ou greffées. Nous avons choisi quelques exemples d'observations directes de cette structure pour différents polymères liquides en contact avec ces couches. Enfin, nous avons souligné que l'écoulement du liquide affecte la structure de l'interface. Néanmoins, cet effet reste marginalement étudié dans la littérature du fait de la difficulté des expériences, notamment en réflectivité de neutrons.

Les propriétés de volume des polymères et la structure de l'interface solide / polymères liquides étant rappelées, nous pouvons maintenant nous intéresser au cœur du travail présenté dans ce manuscrit : le frottement de polymères liquides sur une paroi solide.

## 1.5 Frottement de liquide : hypothèse de Navier

L'étude des écoulements de liquides nécessite la résolution d'une des plus célèbres équations de la mécanique des fluides : l'équation de Navier-Stokes. Pour fermer entièrement le problème, il est nécessaire d'imposer des conditions aux limites. L'hypothèse couramment admise est que le fluide ne glisse pas sur les parois, c'est-à-dire que la vitesse relative du fluide par rapport aux parois  $V$  est nulle.

En 1823, Navier a proposé la possibilité d'une condition limite à la paroi plus générale. Il est parti du constat que dans le volume, les fluides perdent de l'énergie cinétique par frottement entre deux couches de liquide adjacentes. De même, les liquides doivent perdre de l'énergie cinétique par frottement des molécules sur la paroi solide. Dans un écoulement de cisaillement simple, la dissipation d'énergie dans le volume est quantifiée par la viscosité  $\eta$ , définie dans les fluides incompressibles comme le rapport entre la contrainte de cisaillement  $\sigma_{\text{visqueux}}(z)$  et le taux de cisaillement :

$$\sigma_{\text{visqueux}}(z) = \eta \left. \frac{dv}{dz} \right|_z \quad (1.46)$$

Avec une hypothèse de réponse linéaire analogue, Navier suppose une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement à la paroi  $\sigma_{\text{fluide/solide}}$  et la vitesse de glissement  $V$  [44] :

$$\sigma_{\text{fluide/solide}} = kV \quad (1.47)$$

$k$  est appelé **coefficient de frottement interfacial** ou **coefficient de Navier**.

Pour quantifier le glissement d'un liquide, une autre grandeur caractéristique est souvent utilisée : la **longueur de glissement**  $b$ , distance à la paroi pour laquelle l'extrapolation du profil de vitesse s'annule (voir figure 1.14) :

$$b = V / \left. \frac{dv}{dz} \right|_{z=0} \quad (1.48)$$

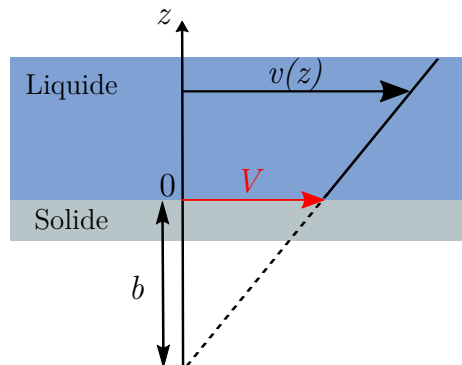


FIGURE 1.14 – Définition de la longueur de glissement  $b$  comme la longueur dans le solide pour laquelle l'extrapolation du profil de vitesse  $v(z)$  s'annule.

À la paroi, en  $z = 0$ , la contrainte de cisaillement est continue. En combinant les équations (1.46), (1.47) et la définition de la longueur de glissement (1.48),  $b$  peut être écrite comme :

$$b = \frac{\eta}{k} \quad (1.49)$$

La longueur de glissement dépend donc de la viscosité du fluide, caractéristique du fluide, et du coefficient de frottement interfacial, caractéristique du fluide et du solide. La longueur de glissement est donc le rapport entre les dissipations d'énergie dans le volume du liquide et à l'interface solide / liquide.

La longueur de glissement pour les liquides simple est en général petite. Le glissement n'a alors qu'un effet négligeable dans les écoulements dont la taille caractéristique est supérieure au micromètre. C'est pourquoi la condition limite à la paroi solide généralement admise pour un liquide simple est une condition de non-glissement.

Néanmoins, le glissement des liquides simples peut être mesuré précisément. Ainsi, en jouant sur la nature chimique des surfaces pour amplifier leur hydrophobicité, Cottin-Bizonne *et al.* ont mesuré des longueurs de glissement de l'ordre d'une quinzaine de nanomètres pour de l'eau s'écoulant sur une surface d'octadécyltrichlorosilane (OTS) [45]. En travaillant sur le glissement de l'hexadécane sur le même type de surface lisse (OTS), Pit *et al.* ont même mesuré des longueurs de glissement de l'ordre de la centaine de nanomètres [46]. De plus, en texturant les surfaces, le frottement des liquides simples peut encore être diminué. Ainsi, pour de l'eau s'écoulant sur une forêt de nanotubes de carbone, Joseph *et al.* ont mesuré des longueurs de glissement de l'ordre du micromètre [47]. Ou *et al.* ont même mesuré  $b \sim 7,5 \mu\text{m}$  pour de l'eau s'écoulant sur une surface microtexturée silanisée [48]. Il est alors nécessaire de prendre en compte le glissement du liquide dans les équations de l'écoulement du fluide. Ce glissement peut alors être défini comme un glissement apparent.

## 1.6 Frottement de polymère fondu

Si la longueur de glissement pour des liquides simples est généralement de l'ordre du nanomètre, elle peut atteindre plusieurs micromètres voire des millimètres pour des poly-

mères fondus. Le glissement affecte alors les écoulements de polymères fondus à l'échelle macroscopique.

Les effets de glissement sont particulièrement visibles lors de l'extrusion des polymères. Cette technique consiste à faire couler à l'aide d'une vis sans fin les polymères fondus à travers des buses cylindriques ou planes dans le but de mettre en forme les matériaux plastiques. Lors de ce processus, il est possible d'observer des instabilités d'écoulement suivant le taux de cisaillement de l'écoulement. La figure 1.15, extraite de Denn [49], regroupe une série de photographies d'extrudats de polyéthylène de faible densité, en sortie de buse, pour des taux de cisaillement croissants. Plusieurs régimes d'écoulement y sont visibles. Pour de faibles taux de cisaillement, l'extrudat est lisse, l'écoulement stable (voir (a)). Passé un taux de cisaillement critique, l'écoulement présente une distorsion périodique de faible amplitude. L'extrudat présente alors des rides à sa surface (voir (b)) : cet effet est appelé peau de requin. Si le taux de cisaillement croît encore, l'écoulement devient instable et l'extrudat alterne les segments lisses et peau de requin (voir (c)). Ce régime est attribué à un effet de *stick slip* des polymères [50]. Enfin pour des taux de cisaillement importants, l'extrudat est relativement lisse, mais l'écoulement est oscillant. Ce régime est attribué au glissement des polymères sur la paroi de la buse [50].

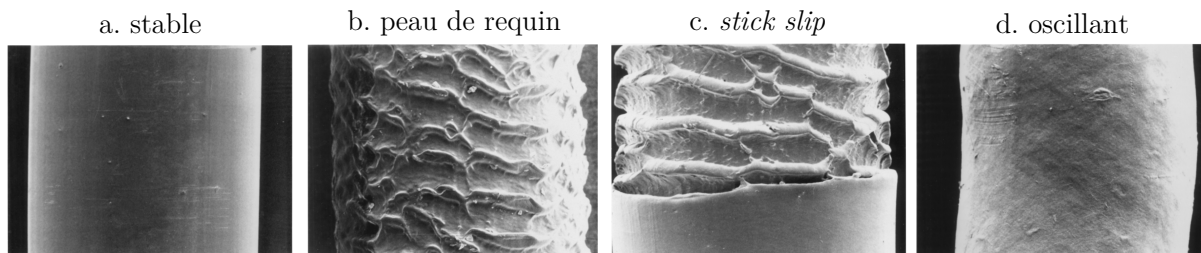


FIGURE 1.15 – Photographies d'extrudats de polyéthylène de faible densité pour des taux de cisaillement croissants. (a) Régime stable, (b) effet peau de requin, (c) *stick slip* et (d) régime oscillant. Figure extraite de Denn [49].

Il est clair que le glissement des fondus aide les instabilités d'extrusion à se propager : ainsi, El Kissi *et al.* ont directement observé un glissement macroscopique à la paroi de la buse, simultanément à l'entrée dans le régime oscillant [50]. Cependant, il n'y a pas de preuve directe que le glissement est à l'origine de l'effet peau de requin [49]. Les industriels cherchent à éviter ces instabilités qui affectent les propriétés mécaniques des matériaux.

### 1.6.1 Méthodes de mesure de glissement

Caractériser le glissement à la paroi d'un liquide en écoulement est donc délicat. En effet, il s'agit soit de mesurer directement la vitesse du fluide au voisinage immédiat de la paroi, soit d'en rechercher la signature sur des caractéristiques plus globales de l'écoulement. Il est ainsi nécessaire de disposer de différentes techniques de mesure, afin de choisir la technique dont la résolution expérimentale est adaptée à la gamme de longueurs de glissement à mesurer. Nous détaillons ici quelques techniques expérimentales de mesure de  $b$ .

- **Perte de charge** : cette méthode consiste à mesurer la relation entre le débit de l'écoulement et la pression dans un microcanal (ou une buse). À partir des équations de l'hydrodynamique, il est possible de remonter aux vitesses et longueur de glissement. Kalika *et al.* ont ainsi mesuré des vitesses de glissement de l'ordre du



$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  pour des fondus de polyéthylènes en écoulement dans des buses en acier [51]. Cette mesure part de l'observation de phénomènes macroscopiques et n'est pas très adaptée pour comprendre les mécanismes moléculaires mis en jeu dans le frottement des liquides.

- **Appareil de force de surface dynamique** : pour mesurer de petites longueurs de glissement, un appareil de force de surface dynamique est adapté. Lors de la compression oscillante du liquide entre deux surfaces, la relation entre la force et la vitesse de compression est mesurée. La longueur de glissement peut alors être déduite des équations de l'hydrodynamique. Cottin-Bizonne *et al.* ont ainsi mesuré des longueurs de glissement de l'ordre de la dizaine de nanomètres pour de l'eau s'écoulant sur une surface d'OTS [45].
- **Suivi de particule** : des traceurs sont introduits dans le liquide à étudier. Le profil de vitesse près de la paroi solide est mesuré en suivant les trajectoires de ces particules. La longueur de glissement est déduite de l'extrapolation de ce profil. Joseph *et al.* ont ainsi mesuré  $b \sim 1 \mu\text{m}$  pour de l'eau s'écoulant sur des surfaces super-hydrophobes constituées d'une forêt de nanotubes de carbones, par suivi vélocimétrique de microparticules [47]. Une difficulté réside dans la perturbation que ces traceurs peuvent induire dans l'écoulement, et, lorsque la taille de ces particules est diminuée vers les échelles nanométriques, dans la prise en compte correcte de leur diffusion brownienne.
- **Suivi de motifs photoblanchis** : des polymères fluorescents et photoblanchissables sont introduits dans le polymère liquide. Les polymères marqués sont de même nature chimique que les polymères dont la longueur de glissement doit être mesurée : ceci minimise les problèmes de diffusion brownienne proche de la paroi. Néanmoins, des problèmes de ségrégation de polymère peuvent apparaître. Un motif est photoblanchi dans le liquide et la mesure du déplacement de ce motif lors de l'écoulement du fluide permet de mesurer directement la longueur de glissement. Le motif peut être photoblanchi en volume ou en ondes évanescentes. La mesure est donc précise et locale. Migler *et al.* ont ainsi utilisé les deux méthodes de photoblanchiment pour mesurer des longueurs de glissement de PDMS sur des surfaces silanisées sur de l'ordre de 100 nm en ondes évanescentes et 10  $\mu\text{m}$  en photoblanchiment de volume, selon la gamme de taux de cisaillement sondée [52].
- **Dynamique de démouillage** : un film de polymère est chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse. Des trous, liés au démouillage du film, se forment. L'analyse des profils des trous permet de mesurer indirectement la longueur de glissement du polymère liquide. En changeant la température du film, différentes gammes de taux de cisaillement peuvent être sondées. Bäümchen *et al.* ont ainsi mesuré des longueurs de glissement de PS sur une surface fluorée entre 100 nm et 100  $\mu\text{m}$  selon la masse molaire du polymère [53].

Chaque méthode présente des avantages et désavantages et doit être choisie en fonction de la mesure à effectuer. Remarquons que certaines méthodes sont plus macroscopiques, quand les autres sont vraiment locales et donc adaptées à la compréhension des mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement de liquides.

Maintenant que nous avons détaillé une liste non exhaustive de méthodes de mesure de glissement, nous décrivons différentes propriétés de frottement des fondus.

### 1.6.2 Transition de glissement

Comme nous l'avons écrit dans la section 1.5, le coefficient de frottement interfacial  $k$  dépend des surfaces sur lesquelles les polymères fondus s'écoulent. Nous avons vu que des surfaces texturées permettaient d'augmenter le glissement des liquides simples. Au contraire, la décoration des surfaces par des chaînes de polymères entraîne la diminution du glissement des fondus. Une transition de glissement est observée [52].

Durliat *et al.* ont étudié cette transition de glissement pour des fondus de polydiméthylsiloxane (PDMS) de différentes masses molaires en écoulement sur des brosses de PDMS de masses molaires et de densités de greffage variables. La figure 1.16, extraite de Durliat *et al.* [54], présente un résultat typique : (a) la longueur de glissement  $b$  en fonction de la vitesse de glissement  $V$  et (b) la vitesse de glissement en fonction du taux de cisaillement du fluide  $\dot{\gamma}$ .

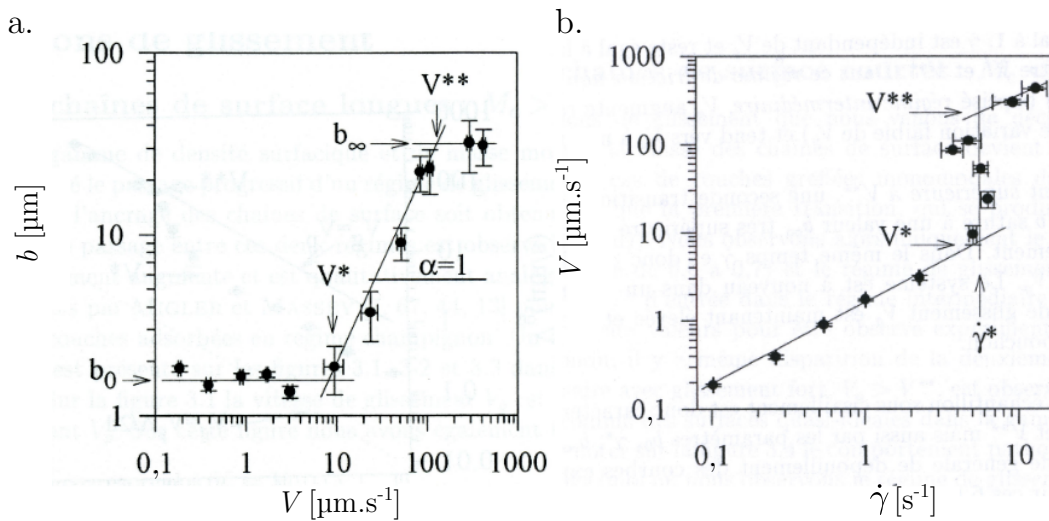


FIGURE 1.16 – Mise en évidence d'une transition de glissement pour un fondu de PDMS de masse molaire  $M_n = 970 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  en écoulement sur une brosse de PDMS de masse molaire  $M_n = 96 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et de densité de greffage  $\Sigma = 0,0055$ . (a) Longueur de glissement  $b$  en fonction de la vitesse de glissement  $V$ . (b) Vitesse de glissement  $V$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Figure extraite de Durliat *et al.* [54].

Trois régimes de glissement  $y$  sont visibles :

- Pour  $V < V^*$  ou  $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}^*$  : la longueur de glissement est constante, égale à  $b_0$ . La vitesse de glissement augmente linéairement avec le taux de cisaillement. Le régime est dit de **faible glissement**, car  $b_0$  est petit, de l'ordre d'une fraction de micromètre.
- Pour  $V^* < V < V^{**}$  ou  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}^*$  : la longueur de glissement augmente linéairement avec la vitesse de glissement. Le taux de cisaillement est constant, égal à  $\dot{\gamma}^*$ . La contrainte de cisaillement, proportionnelle au taux de cisaillement, est donc elle aussi constante, égale à  $\sigma^*$ . L'hypothèse de Navier d'une réponse linéaire du fluide à la paroi n'est plus vérifiée. Ce régime est appelé **régime marginal**.
- Pour  $V > V^{**}$  ou  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$  : la longueur de glissement est à nouveau indépendante de la vitesse de glissement, égale à  $b_\infty$ . La vitesse de glissement augmente linéairement avec le taux de cisaillement. La contrainte de cisaillement augmente donc elle aussi linéairement avec la vitesse de glissement. L'hypothèse de Navier est vérifiée. Ce régime de glissement correspond à un **régime de grandes vitesses de glissement**.

De Gennes, Brochard puis Adjari et Gay ont modélisé cette transition de glissement [55–57]. Ce modèle, appelé par la suite modèle de Brochard, s'intéresse au glissement d'un polymère fondu sur une surface greffée pour des régimes de faible densité de greffage où les chaînes greffées agissent indépendamment les unes des autres sur la force de frottement. Les degrés de polymérisation du fondu en écoulement  $P$  et du polymère greffé  $N$ , ainsi que la densité de greffage  $\Sigma$ , sont des paramètres clés de ce modèle. Nous n'entrons pas dans les détails de ce modèle, bien résumés dans les thèses de Chennevière [58] et Hénot [36]. Nous noterons cependant que des lois d'échelles sont proposées pour les grandeurs caractéristiques de la transition, à savoir  $V^*$ ,  $\sigma^*$ ,  $V^{**}$ ,  $b_0$  et  $b_\infty$ , et qu'elles dépendent de  $P$ ,  $N$  et  $\Sigma$ . Nous décrivons simplement les mécanismes moléculaires mis en jeu lors de la transition de glissement.

La figure 1.17, extraite de la thèse de Hénot [36], schématise les déformations subies par les chaînes greffées cisillées par un fondu, en fonction de la vitesse de glissement  $V$ . Dans le régime de faible glissement, les chaînes du fondu sont enchevêtrées avec les chaînes greffées (voir 1.17 (a)). Le frottement sur une chaîne greffée est important du fait de ces enchevêtrements. Globalement, le nombre de chaînes de fondu en frottement sur une chaîne greffée reste constant. La longueur de glissement est donc elle aussi constante. Dans le régime de grandes vitesses de glissement, les chaînes du fondu n'ont pas le temps de relaxer, les enchevêtrements ne peuvent pas se renouveler (voir 1.17 (c)). Il y a peu de frottement entre les chaînes greffées et les chaînes du fondu. Puisque les chaînes greffées n'influencent pas ce dernier régime, le **régime** est dit **idéal** et peut être comparé à ce qui est attendu pour des surfaces non décorées. La longueur de glissement atteinte dans ce régime suit l'équation (1.49) :  $b = \frac{\eta}{k}$  [59]. Enfin, dans le régime marginal, la contrainte de cisaillement est suffisamment grande pour étirer les chaînes greffées. Ces dernières prennent la forme d'une « tige » étirée et leur extrémité celle d'une « fleur ». La tige n'est que peu enchevêtrée avec le fondu, et la force de frottement y est donc faible. Cependant, les extrémités restent enchevêtrées avec le fondu, et la force de frottement y reste importante.

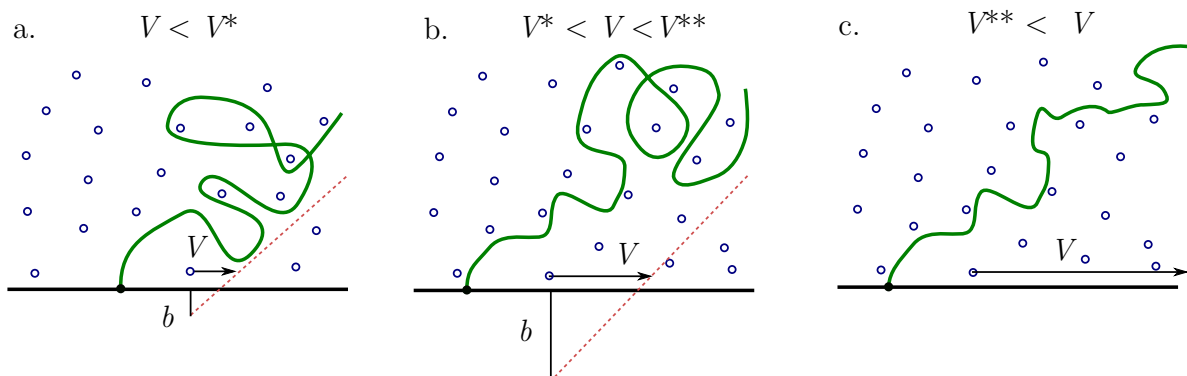


FIGURE 1.17 – Déformation d'une chaîne greffée en contact avec un fondu sous l'effet du cisaillement. Trois régimes de glissement apparaissent en fonction de la vitesse de glissement  $V$  : (a) à faible vitesse ( $V < V^*$ ), la chaîne greffée est complètement enchevêtrée avec le fondu. Ce régime est appelé régime de faible glissement. (b) Pour  $V^* < V < V^{**}$ , la chaîne greffée s'étire. Le bout de la chaîne prend la forme d'une fleur enchevêtrée dont la taille dépend de  $V$ . On parle de régime marginal. (c) Pour  $V > V^{**}$ , la chaîne greffée est complètement désenchevêtrée du fondu et le frottement est faible. C'est le régime de grandes vitesses de glissement. Figure extraite de la thèse de Hénot [36].

Les prédictions de ce modèle sont en bon accord avec des séries de résultats expérimentaux. Nous présentons ici quelques-uns de ces résultats. Massey *et al.* [60] ont exploré la dépendance du modèle de Brochard en masses molaires du fondu et des chaînes adsorbées et Durliat *et al.* celle en densité de greffage  $\Sigma$  [54]. Dans leur étude sur des chaînes adsorbées et non greffées, Massey *et al.* ont observé une transition de glissement, mais à  $\dot{\gamma}$  non constant. Cette transition moins abrupte est expliquée par le fait qu'une couche adsorbée est comparable à une brosse polydisperse, ce qui étale les transitions. La figure 1.18 (a), extraite de Massey *et al.* [60], présente un résultat typique de vitesse de glissement  $V$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  pour un fondu de PDMS en écoulement sur une couche adsorbée de PDMS. Mhetar *et al.* ont également étudié l'influence de la masse molaire des chaînes de polybutadiène en écoulement sur des surfaces de silice nue [61], avec des résultats similaires à ceux de Massey *et al.*, en accord avec le modèle de Brochard.

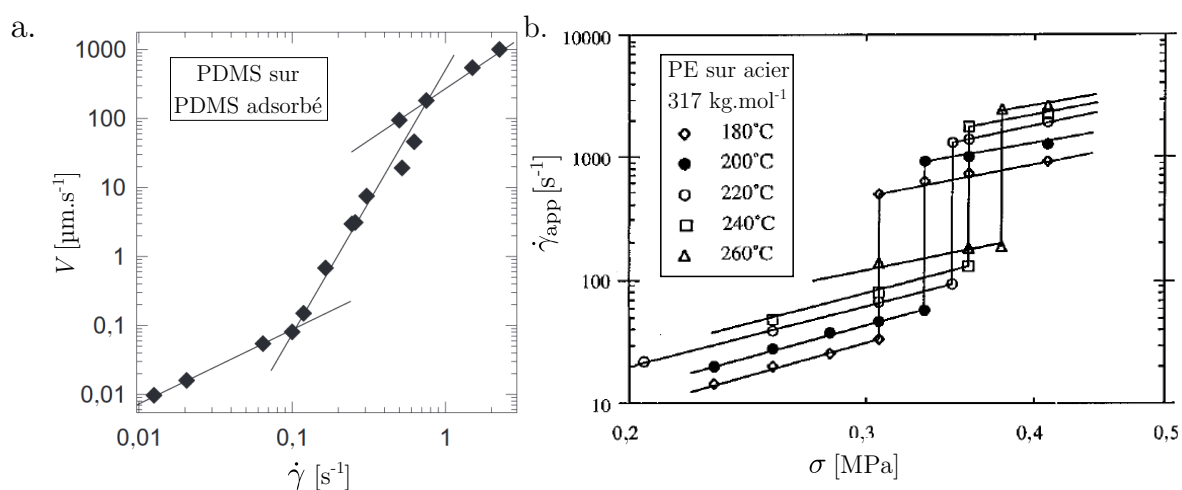


FIGURE 1.18 – (a) Vitesse de glissement  $V$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  pour un fondu de PDMS de masse molaire  $M_n = 970 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  en écoulement sur une couche adsorbée de PDMS de masse molaire  $M_n = 321 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Figure extraite de Massey *et al.* [60]. (b) Taux de cisaillement apparent  $\dot{\gamma}_{\text{app}}$  en fonction de la contrainte à la paroi  $\sigma$  pour un fondu de polyéthylène de masse molaire  $M_w = 316,6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  en écoulement sur de l'acier pour différentes températures  $T$ . Figure extraite de Wang *et al.* [62].

Enfin, Wang *et al.* se sont intéressés à l'effet de la température sur la transition de glissement [62] de polyéthylène en écoulement sur de l'acier. La figure 1.18 (b) présente le taux de cisaillement apparent  $\dot{\gamma}_{\text{app}}$  en fonction de la contrainte à la paroi  $\sigma$  pour des températures comprises entre 180 °C et 260 °C. Une transition de glissement est visible. La contrainte de cisaillement d'entrée en régime marginal  $\sigma^*$  dépend linéairement de la température, comme attendu dans le modèle de Brochard.

### 1.6.3 Glissement idéal : effet de la masse molaire du fondu

Nous avons vu que la transition de glissement pour les polymères fondus est dépendante de la masse molaire du fondu. Une question légitime qui se pose est de savoir si la longueur de glissement en régime de glissement idéal dépend elle aussi de la masse molaire du polymère.

Dans ce régime, d'après l'hypothèse de Navier, la longueur de glissement est proportionnelle à la viscosité  $\eta$  du fondu et inversement proportionnelle au coefficient de

frottement interfacial  $k$  (voir éq. (1.49)). Nous avons vu dans la section 1.2 que la viscosité des polymères fondus dépend fortement de la masse molaire des chaînes. Sur une surface idéale, c'est-à-dire non adsorbante, de Gennes a proposé que le coefficient de frottement interfacial ne doit pas dépendre du degré de polymérisation du polymère [59]. Ainsi, un fluide de monomères aura le même coefficient de frottement interfacial qu'un polymère constitué du même monomère. De cette hypothèse forte, il est possible de déduire la dépendance de la longueur de glissement d'un fondu en fonction de son degré de polymérisation. Pour  $P > N_e$ , il vient :

$$b_\infty = b_{\text{monomère}} \frac{P^3}{N_e^2} \quad (1.50)$$

où  $b_{\text{monomère}}$  est la longueur de glissement d'un fluide de monomère. Si l'hypothèse de de Gennes est valide, l'équation (1.50) devrait aussi être vérifiée sur des surfaces décorées de chaînes greffées dans le régime de grande vitesse de glissement. En effet, dans ce régime, les chaînes du fondu frottent peu avec les chaînes greffées.

Plusieurs équipes se sont attachées à vérifier l'hypothèse de de Gennes, combinée à l'hypothèse de Navier [63–65]. Nous focalisons notre discussion sur deux de ces études. Bäumchen *et al.* ont mesuré la longueur de glissement de fondu de polystyrène de différentes masses molaires en écoulement sur une surface fluorée (AF 1600) [64]. Ils ont étudié le démouillage de film de PS sur cette surface pour remonter à une mesure de  $b$ , par un accès indirect. Comme la température de transition vitreuse d'un fondu dépend de sa masse molaire, cette technique de mesure  $b$  nécessite de changer la température de travail. Nous reviendrons sur cette remarque dans la section 1.6.4. La figure 1.19 (a), extraite de Bäumchen *et al.* [64], présente la longueur de glissement  $b$  en fonction de la masse molaire  $M_w$  du fondu de PS en écoulement sur une surface fluorée. Pour  $M_w > M_c = 37 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $b$  augmente comme le cube de la masse molaire  $M_w$ , en bon accord avec les hypothèses de Navier et de Gennes. Pour  $M_w < M_c$ ,  $b$  semble indépendant  $M_w$ . Cette valeur  $M_c$  est très proche de la valeur critique pour laquelle les effets d'enchevêtrement apparaissent sur la viscosité ( $M_c = 35 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  d'après [4]). Par ailleurs, en faisant l'hypothèse que  $b_{\text{monomère}} \sim a$ , les auteurs superposent, sans paramètre ajustable, la prédiction du modèle de de Gennes (en pointillés sur la figure 1.19 (a)) à leurs données : la tendance est correcte, mais la courbe prédite est décalée. Un ajustement de courbe permet de trouver un bon accord entre les données et le modèle pour  $N_e = 517$  soit 5 fois plus que la valeur tabulée [4]. Les auteurs attribuent donc le glissement observé à un effet de désenchevêtrement plus qu'à un effet de viscosité. Proche de la paroi solide, le fondu serait moins enchevêtré que dans le volume. Néanmoins, à notre connaissance, aucune observation directe de ce désenchevêtrement n'a été faite. La question de la structure réelle de cette interface reste ouverte.

Hénot *et al.* se sont intéressés au glissement idéal de fondu de PDMS sur des surfaces greffées de PDMS court afin d'éviter les enchevêtrements avec les chaînes de volume. Les mesures ont été réalisées par une méthode de vélocimétrie, en suivant l'écoulement d'un motif photoblanchi. Cette technique permet une mesure directe de la longueur de glissement  $b$ , à température fixe. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de mesurer des longueurs de glissement inférieures au micromètre. La figure 1.19 (b), extraite de la thèse de Hénot [36], présente la longueur de glissement  $b$  pour trois fondus de longues chaînes de PDMS en écoulement sur une brosse dense de chaînes courtes de PDMS. Les mesures ont été réalisées à température fixe (ambiante) pour l'ensemble des fondus, mais la gamme de taux de cisaillement des fluides se trouve dans le régime rhéofluidifiant

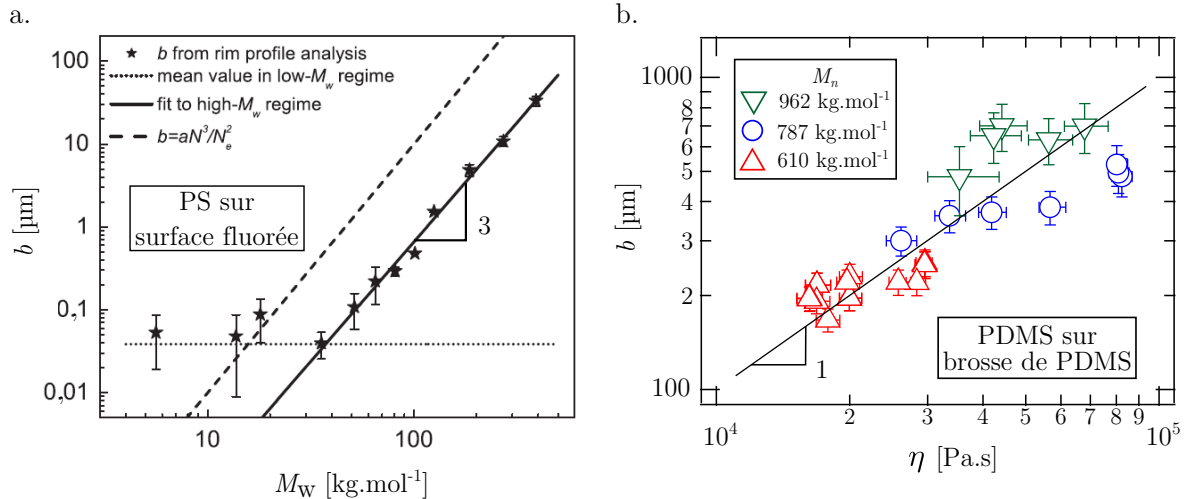


FIGURE 1.19 – (a) Longueur de glissement  $b$  en fonction de la masse molaire  $M_w$  du fondu de polystyrène en écoulement sur une surface fluorée (AF 1600). Figure extraite de Bäumchen *et al.* [64]. (b) Longueur de glissement  $b$  en fonction de la viscosité du fondu de PDMS en écoulement sur une couche greffée de PDMS de masse molaire  $M_n = 2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  de densité de greffage  $\Sigma = 0,33$ . Figure extraite de Hénot *et al.* [36].

respectif de chaque fondu. La viscosité des fondus varie alors avec le taux de cisaillement imposé au fluide. Sur une décade en viscosité, Hénot a vérifié la proportionnalité de  $b$  avec  $\eta$ , validant ainsi l'hypothèse de de Gennes sur des surfaces greffées, mais à taux de cisaillement tels que les chaînes greffées soient étirées et non enchevêtrées avec un fondu. De plus, cette technique permet de mesurer le coefficient interfacial  $k$  puisque  $b$  et  $\eta$  sont mesurés indépendamment. Ainsi, Hénot *et al.* ont mesuré  $k = (10 \pm 3) \cdot 10^7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Suivant l'hypothèse de de Gennes que le frottement est principalement dû au frottement entre les monomères [57, 66], le coefficient de frottement s'exprime comme  $k \sim \frac{\zeta_1}{a^2}$ , avec  $\zeta_1$  coefficient de frottement entre monomères et  $a$  la longueur de Kuhn. Pour le PDMS,  $a \sim 0,5 \text{ nm}$  et  $\zeta_1 \sim 9 \cdot 10^{-12} \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$  [67, 68], ce qui mène à  $k \sim 3,9 \cdot 10^7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . La mesure de  $k$  par Hénot *et al.* est donc cohérente avec cette valeur issue de l'hypothèse de de Gennes.

#### 1.6.4 Glissement idéal : effet de la température

Nous avons vu dans la section 1.6.2 que la transition de glissement des fondus est influencée par la température. Nous souhaitons ici traiter de l'effet de la température dans le régime de glissement idéal. Pour rappel, la longueur de glissement est égale au rapport entre la viscosité du fluide et le coefficient de frottement interfacial. La viscosité d'un polymère fondu diminue quand la température augmente. La dépendance de la longueur de glissement avec la température dépend de celle du coefficient de frottement interfacial avec la température, question qui est ouverte.

Quelques études se sont intéressées à faire varier la température lors des expériences de glissement de fondu. Ainsi dans leur étude de la transition de glissement de fondu de polyéthylène sur des buses d'acier, Wang *et al.* avaient remarqué que la longueur de glissement  $b_\infty$  semble indépendante de la température d'étude, dans la limite des incertitudes de mesure [62] (voir figure 1.18 (b)). Par la suite, Wang *et al.* ont mené une étude plus poussée sur l'effet de la température sur le glissement en régime de grandes

vitesses de glissement [63] pour des fondus de polyéthylène (PE) de différentes masses molaires. La figure 1.20 (a), extraite de Wang *et al.* [63], présente la longueur de glissement  $b$  en fonction de la température  $T$ .

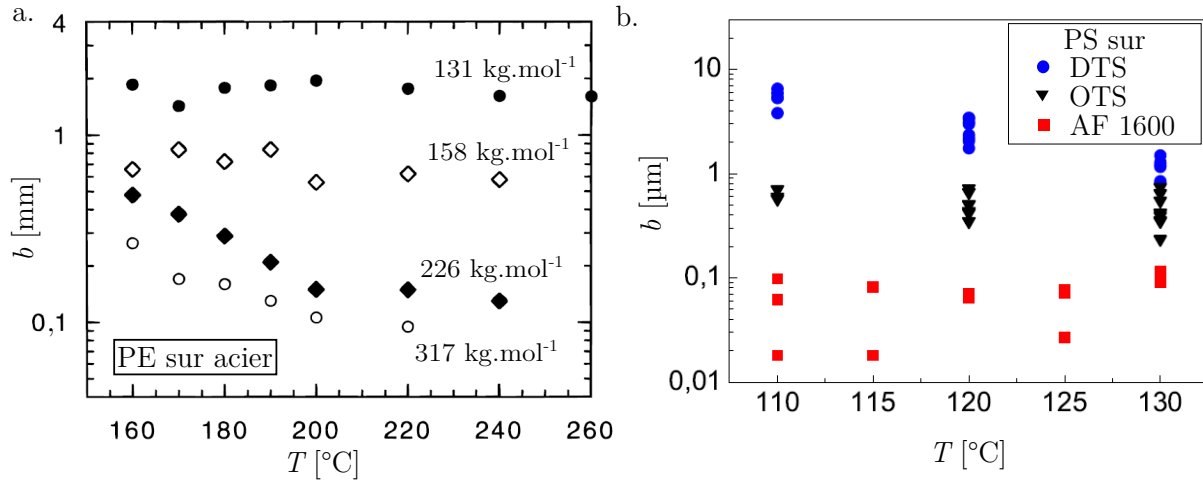


FIGURE 1.20 – Longueur de glissement  $b$  en fonction de la température  $T$ . (a) Fondus de polyéthylène de masses molaires comprises entre 131 et 317 kg · mol<sup>-1</sup> en écoulement sur de l'acier. Figure extraite de Wang *et al.* [63]. (b) Fondu de PS de masse molaire  $M_n = 13$  kg · mol<sup>-1</sup> en écoulement sur des couches d'OTS, de DTS et d'AF 1600. Figure extraite de Bäumchen *et al.* [69].

Pour  $M_n < 158$  kg · mol<sup>-1</sup>, la longueur de glissement est indépendante de la température. Pour  $M_n > 226$  kg · mol<sup>-1</sup>, la longueur de glissement diminue avec la température. Remarquons que pour  $M_n = 317$  kg · mol<sup>-1</sup>, la diminution de  $b(T)$  est en contradiction avec les conclusions des mêmes auteurs pour la même masse molaire dans [62] : dans cette dernière publication, les données étaient moins précises, puisque l'étude se concentrait sur la transition de glissement et non sur le régime de glissement idéal. Les auteurs attribuent cette dépendance de  $b(T)$  avec  $M_n$  à la présence d'une *mésophase* qui introduirait une orientation locale des chaînes de PE proche de la paroi. Puisque  $\eta(T)$  est indépendant de la masse molaire du fondu, la dépendance du coefficient de frottement  $k(T) = \eta(T)/b(T)$  semble elle aussi complexe, voire en désaccord avec l'hypothèse de de Gennes d'un coefficient de frottement interfacial  $k$  indépendant de  $P$ . Cette dernière hypothèse a pourtant été vérifiée par Wang *et al.* lors de cette même étude.

Bäumchen *et al* ont également étudié l'influence de la surface sur la dépendance de la longueur de glissement avec la température [69] en mesurant la dynamique de démouillage de films de PS. La figure 1.20 (b) présente la longueur de glissement  $b$  en fonction de la température  $T$  sur des couches d'OTS, de DTS et d'AF 1600, de nature chimique proche. Sur le DTS,  $b(T)$  est décroissant. Sur l'OTS,  $b(T)$  est constant. Sur l'AF 1600, les mesures sont trop bruitées pour définir une tendance claire. Remarquons que l'hypothèse de de Gennes  $b \propto P^3$  n'a été vérifiée que sur cette dernière surface (voir section 1.6.3).  $b(T)$ , et par conséquent  $k(T)$ , semblent dépendre de la nature chimique de la surface.

À notre connaissance, aucun modèle n'explique cette dépendance complexe de la longueur de glissement, et donc du coefficient de frottement interfacial, avec la température pour un glissement idéal.

En revanche, de nombreux modèles complexes existent pour des glissements ne suivant pas l'hypothèse de Navier d'une réponse linéaire du fluide à la paroi [70–73]. Ainsi,

Hatzikiriakos *et al.* ont mesuré à l'aide d'un rhéomètre la dépendance de la vitesse de glissement  $V$  de fondus de polyéthylène en écoulement sur de l'acier [71]. La figure 1.21, extraite de Hatzikiriakos *et al.* [71], présente la vitesse de glissement  $V$  en fonction de la contrainte de cisaillement  $\sigma$  pour différentes températures pour un fondu de polyéthylène en écoulement sur de l'acier.

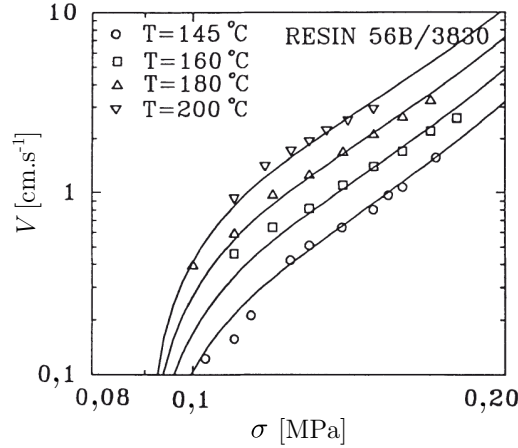


FIGURE 1.21 – Vitesse de glissement  $V$  en fonction de la contrainte de cisaillement  $\sigma$  pour différentes températures pour un fondu de polyéthylène de masse molaire  $177,8 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  en écoulement sur de l'acier. Figure extraite de Hatzikiriakos *et al.* [71].

Remarquons la non-linéarité de  $V$  avec  $\sigma$  : l'hypothèse de Navier n'est pas vérifiée ici, sans doute parce que l'étude s'éloigne du cadre du glissement idéal. Néanmoins, Hatzikiriakos propose un modèle s'inspirant du modèle d'Eyring pour modéliser l'écoulement du fondu proche de la paroi. Une réaction d'adsorption / désorption des chaînes est proposée, avec une énergie d'activation  $\Delta G_0$ . Après calculs, les auteurs proposent une dépendance complexe de la vitesse de glissement avec la contrainte de cisaillement :

$$V \propto T \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right) \sinh\left[\frac{E}{RT}\left(\frac{\sigma}{\sigma_c} - 1\right)\right] \quad (1.51)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $\sigma_c$  la contrainte de cisaillement critique pour laquelle le travail d'adhésion est dépassé.  $E$  est l'énergie minimale que la contrainte à l'interface doit dépasser pour que le glissement apparaisse. Les prédictions de ce modèle, en lignes pleines sur la figure 1.21, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Seul le paramètre  $E$  a été laissé libre, les autres paramètres ayant été fixés à l'aide de données de la littérature. Si ce modèle semble adapté aux expériences de Hatzikiriakos *et al.*, il ne semble pas correspondre aux expériences de Bäumchen où aucune adsorption du polymère n'est observée.

Servantie *et al.* ont simulé numériquement des systèmes proches de ceux étudiés par Bäumchen *et al.* Ils ont effectué des simulations de dynamique moléculaire sur des polymères modélisés à l'aide d'un modèle en *coarse grained* [74]. L'attraction entre le fluide et la surface est paramétrée par  $\epsilon_s$  : plus  $\epsilon_s$  est grand, plus la surface est attractive. Suivant la valeur de  $\epsilon_s$ , les auteurs observent soit la formation d'une zone de déplétion soit d'une couche adsorbée. La viscosité proche de la paroi dépend alors de  $\epsilon_s$ . Or cette viscosité varie aussi avec la température. Comme  $\eta(\epsilon_s)$  varie avec  $T$  et que la longueur de glissement  $b$  est proportionnelle à  $\eta$ , ils ont tiré une dépendance pour la longueur de glissement  $b(T, \epsilon_s)$  en fonction de la température, pour différentes forces d'interaction avec la surface. Ces



résultats sont présentés dans la figure 1.22.

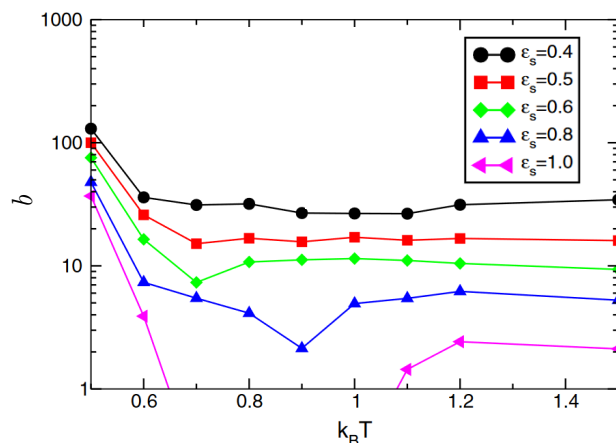


FIGURE 1.22 – Calcul numérique de la longueur de glissement  $b$  en fonction de la température  $T$  pour différentes attractivités entre le fluide et la surface solide, paramétrées par  $\epsilon_s$ . Figure extraite de Servantie *et al.* [74].

Quel que soit  $\epsilon_s$ , la longueur de glissement diminue avec la température. Quand  $T$  se rapproche de la température de transition vitreuse, ici vers  $0,41\epsilon$  où  $\epsilon$  est l'énergie associée au potentiel de Lennard-Jones pour une interaction monomère monomère, la longueur de glissement semble diverger. Ces simulations semblent cohérentes avec les résultats expérimentaux de Bäümchen *et al.* (voir figure 1.20 (b)). En effet, il est possible que la gamme de température étudiée par Bäümchen pour une surface d'OTS ne soit pas assez grande pour voir la décroissance de  $b(T)$ . Les simulations numériques de Servantie *et al.* sont en accord avec un modèle de glissement à deux couches que nous présenterons en détail dans la section 1.8.3.1. Cependant, aucune observation directe de l'interface n'a, à notre connaissance, prouvé l'existence de cette couche adsorbée ou déplétée.

Même si l'accord entre ces simulations et les expériences de Bäümchen *et al.* est bon, la question de l'origine même de la dépendance de la longueur de glissement avec la température reste ouverte. Notons également que des effets importants devraient apparaître quand le fondu est proche de sa température de transition vitreuse.

### 1.6.5 Conclusion

Nous avons montré que le glissement de polymère fondu est très important comparé à celui des liquides simples. Largement étudié dans la littérature, nous avons proposé une brève revue des principales caractéristiques de ce glissement. Nous avons décrit les effets macroscopiques entraînés par le frottement des polymères lors de leur extrusion. Nous avons discuté d'une diminution de glissement à faible taux de cisaillement et nous avons montré que cette transition de glissement est directement liée à la structure de l'interface solide / polymère liquide. Enfin, nous nous sommes concentrés sur le régime de fortes vitesses de glissement. À travers quelques exemples tirés de la littérature, nous avons montré que l'influence de la masse molaire des chaînes sur le glissement d'un fondu est globalement bien comprise. Le frottement de fondu est une quantité locale et est directement proportionnel au frottement d'un liquide de monomères. De ce résultat, nous pouvons penser que les polymères liquides constituent un bon système d'étude pour comprendre les mécanismes de frottement de liquide simple, puisque la mesure du glissement

de fondus est expérimentalement plus simple que celles de liquides simples. Néanmoins, l'ensemble des mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement de polymère fondu n'est pas compris : ainsi la question de l'influence de la température sur le glissement sur des surfaces idéales apparaît comme à la fois complexe et encore ouverte.

## 1.7 Frottement de gels et d'élastomères réticulés

Le gel présentant un comportement solide ou liquide suivant l'échelle à laquelle il est étudié, l'étude du frottement d'un tel matériau pourrait permettre de faire le lien entre les frottements solides et les frottements liquides. Nous nous intéressons ici au frottement d'élastomères de PDMS réticulés, ainsi qu'au frottement de gels contenant du solvant.

### 1.7.1 Frottement d'élastomères réticulés

Commençons par expliquer qualitativement le frottement d'un élastomère. En contact avec un élastomère réticulé, les chaînes d'une brosse de polymère et celles de l'élastomère s'interpénètrent [75]. L'élastomère ne peut glisser sur la brosse que si les chaînes de cette dernière s'en extraient. À faible vitesse de glissement, les chaînes de surface ont le temps de se réinterpénétrer avec les chaînes de l'élastomère. Si la vitesse de glissement est grande, les chaînes de surface et de l'élastomère ne sont plus interpénétrées et tout se passe comme sur une surface idéale. Enfin, pour des vitesses intermédiaires, une transition entre ces deux régimes est attendue.

Rubinstein *et al.* ont modélisé le frottement d'un élastomère sur des brosses de polymère [76]. Ils ont mis en évidence plusieurs régimes de frottement dépendant notamment de la vitesse de glissement  $V$  de l'élastomère et de la densité de greffage  $\Sigma$  de la brosse. Le modèle développé est proche de celui de Brochard pour le glissement des polymères fondus (voir section 1.6.2). Les différents régimes de frottement dépendent ici aussi de l'étirement des chaînes greffées. Mais à la différence des fondus, la relaxation des chaînes greffées se fait ici uniquement par rétractation de leur bras dans leur tube. Ce modèle prédit entre autres une dépendance linéaire de la contrainte de cisaillement avec la vitesse de frottement.

Expérimentalement, Casoli *et al.* ont étudié le frottement de lentilles de PDMS réticulées sur des brosses monomodales denses de chaînes de PDMS courtes ( $N < N_e$ ), des brosses bimodales composées de chaînes de PDMS courtes et de quelques chaînes de PDMS longues ( $N > N_e$ ) et sur des pseudo-brosses de PDMS [77]. Les auteurs se sont principalement intéressés aux fortes vitesses de glissement, régime dans lequel les chaînes de surface sont étirées. Ils ont mis en évidence deux régimes de frottement (voir figure 1.25 (a)) : la contrainte de cisaillement  $\sigma$  augmente non linéairement avec la vitesse de glissement  $V$  puis devient indépendante de la vitesse de glissement. Ces observations sont en désaccord avec la linéarité de  $\sigma$  avec  $V$  prédite par le modèle de Rubinstein *et al.* Les auteurs attribuent cette différence à la déformation de l'élastomère et non seulement des chaînes de la brosse, dans la gamme de vitesses étudiée.

Casoli *et al.* ont également étudié l'influence de la densité de greffage sur le frottement des élastomères. Ils ont montré qu'il existe une densité de greffage critique  $\Sigma_c$  qui délimite deux régimes de frottement. Pour  $\Sigma < \Sigma_c$ , la contrainte de cisaillement  $\sigma$  augmente linéairement avec la densité de greffage, en bon accord avec les prédictions du modèle de Rubinstein *et al.* Pour  $\Sigma > \Sigma_c$ ,  $\sigma$  est indépendant de la densité de greffage. Vilmin *et al.* ont pris en compte les effets collectifs des chaînes greffées pour décrire ce régime [78].

Bureau *et al.* ont également observé ces deux régimes de frottement sur des systèmes similaires [67].

Bureau [67] puis Cohen [79, 80] ont également mesuré le frottement de lentilles de PDMS réticulées sur des brosses denses de chaînes courtes de PDMS pour des vitesses plus faibles que Casoli *et al.* Les chaînes densément greffées étant courtes, elles pénètrent peu dans l'élastomère réticulé. Cohen *et al.* ont mesuré la variation de la contrainte de cisaillement  $\sigma$  avec la vitesse de déplacement  $V$  de la lentille : les données expérimentales sont présentées sur la figure 1.23, adaptée de la thèse de Cohen [79].

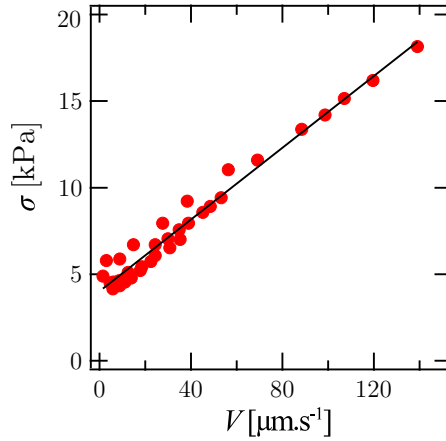


FIGURE 1.23 – Contrainte de frottement  $\sigma$  en fonction de la vitesse de glissement  $V$  pour un élastomère de PDMS frottant sur une couche greffée dense de PDMS de masse molaire  $M_n = 5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Figure adaptée de la thèse de Cohen [79].

Dans la gamme de vitesses explorée, la contrainte de cisaillement augmente linéairement avec la vitesse de glissement  $V$ , en bon accord avec le modèle de Rubinstein *et al.*  $\sigma(V)$  suit l'équation :

$$\sigma(V) = kV + \sigma_0 \quad (1.52)$$

$k$  est le coefficient de frottement interfacial décrit dans la section 1.5 et  $\sigma_0$  est une contrainte de frottement statique qui dépend fortement des défauts de la surface étudiée. À partir des données présentées sur la figure 1.23, Cohen *et al.* ont estimé  $k \sim 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Hénot *et al.* ont comparé ces mesures de frottement d'élastomère de PDMS au glissement de fondus de PDMS sur les mêmes surfaces [65]. Ces mesures de glissement de fondus de PDMS ont été présentées dans la section 1.6.3. La contrainte de frottement  $\sigma$  exercée par un polymère fondu de viscosité  $\eta$  est calculée à partir des mesures de longueur de glissement  $b$  :

$$\sigma = \frac{\eta V}{b} \quad (1.53)$$

La figure 1.24, extraite de la thèse de Hénot [36], compare la contrainte de cisaillement  $\sigma$  en fonction de la vitesse de glissement  $V$  pour un élastomère de PDMS frottant sur une couche greffée dense de chaînes de PDMS courtes (marqueurs gris pleins) au glissement de fondus de PDMS de masses molaires variables en écoulement sur la même surface. Pour le frottement de l'élastomère, la contrainte  $\sigma_0$  a été soustraite.

L'ensemble des données donne une courbe maîtresse : le frottement d'un élastomère de PDMS réticulé sur une couche greffée de chaînes courtes de PDMS est donc quantitativement identique au frottement d'un fondu de PDMS sur la même surface. L'hypothèse de

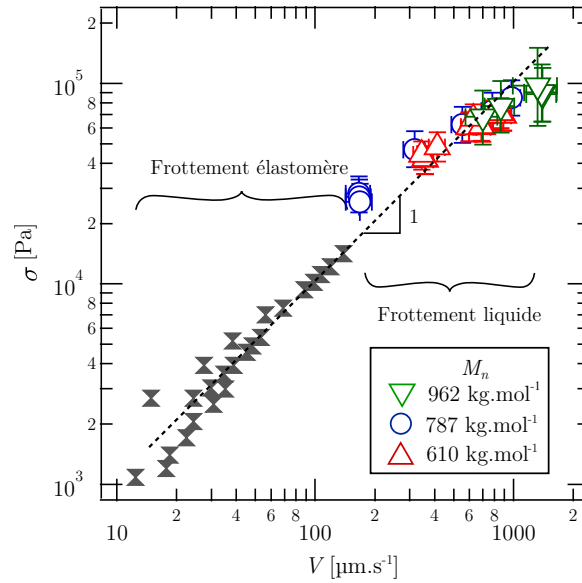


FIGURE 1.24 – Contrainte de cisaillement  $\sigma$  en fonction de la vitesse de glissement  $V$  pour un élastomère de PDMS frottant sur une couche greffée dense de PDMS de masse molaire  $M_n = 2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  (marqueurs gris pleins) et pour des fondus de PDMS de masses moléculaires variables en écoulement sur la même surface. Pour le frottement de l'élastomère, la contrainte  $\sigma_0$  a été soustraite. Figure extraite de la thèse de Hénot [36].

de Gennes selon laquelle le frottement interfacial de polymère fondu est une quantité locale, identique au frottement de monomères, est ici encore vérifiée. Remarquons d'ailleurs que les coefficients de frottement mesurés indépendamment par Cohen (voir section 1.7.1) et Hénot (voir section 1.6.3) sont très proches.

Enfin Casoli *et al.* [77] puis Vorvolakos *et al.* [81] ont étudié l'influence de la température sur le frottement de PDMS réticulé. Casoli *et al.* ont étudié le frottement d'un élastomère de PDMS frottant sur une pseudo-brosse de PDMS pour différentes températures. La figure 1.25 (a), extraite de Casoli *et al.* [77], présente des mesures de contrainte de frottement en fonction de la vitesse de glissement. Les deux régimes de frottement décrits plus haut sont ici bien visibles.  $\sigma$  n'augmentant pas linéairement avec  $V$ , il n'est pas possible de calculer un coefficient de frottement interfacial. Néanmoins, il apparaît clairement que, dans le régime où  $\sigma$  dépend de  $V$ , la contrainte diminue quand la température augmente. La force de frottement diminue donc elle aussi quand la température augmente. Les auteurs attribuent ceci à une augmentation de la mobilité de chaînes de surface avec la température. Ils quantifient cette augmentation de mobilité par un modèle Williams-Landel-Ferry (WLF) et obtiennent alors une courbe maîtresse pour l'ensemble des données présentées dans la figure 1.25 (a) en appliquant aux vitesses de glissement un facteur  $a_T$  déduit de mesures de viscosité de volume. Cette courbe maîtresse est présentée sur la figure 1.25 (b). Les auteurs en déduisent de façon qualitative que le frottement interfacial résulte d'un mécanisme analogue à celui de la viscosité.

Vorvolakos *et al.* se sont intéressés au frottement de lentilles de PDMS réticulé sur une monocouche auto assemblée (MAA) d'héxadécylsiloxane. La figure 1.25 (c) présente la contrainte de frottement  $\sigma$  en fonction de la vitesse de glissement pour trois températures. Là encore,  $\sigma$  n'augmente pas linéairement avec  $V$ . Cependant, comme pour Casoli *et al.*, la contrainte diminue quand la température augmente. Les auteurs expliquent leurs

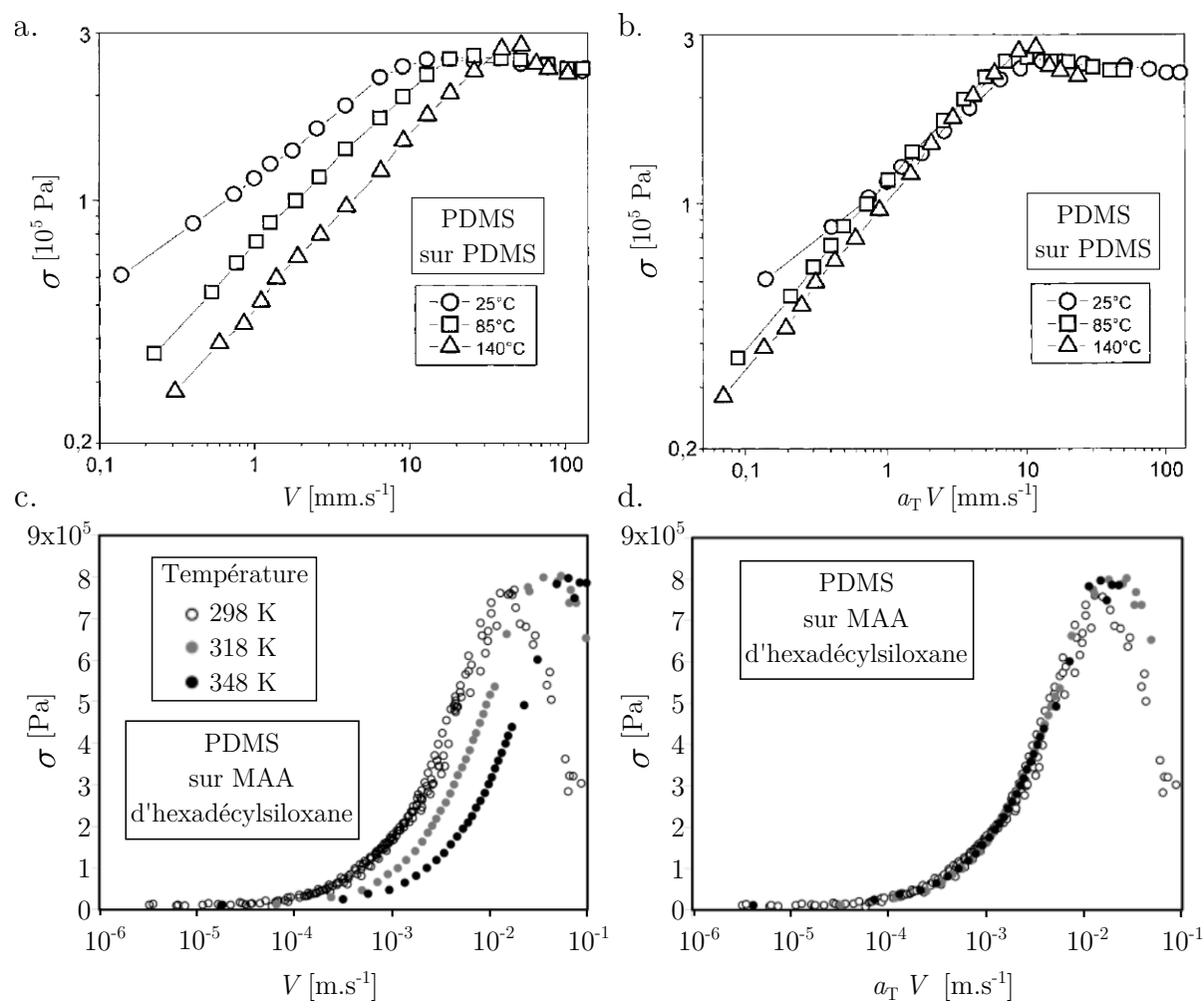


FIGURE 1.25 – (a) Contrainte de frottement  $\sigma$  en fonction de la vitesse de glissement  $V$  pour un élastomère de PDMS frottant sur une pseudo-brosse de PDMS de masse molaire  $M_w = 26 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour différentes températures. (b) Identique à (a), avec des vitesses corrigées du facteur  $a_T$  issu de la théorie WLF. (a) et (b) sont extraits de Casoli *et al.* [77]. (c) Contrainte de frottement  $\sigma$  en fonction de la vitesse de glissement  $V$  pour un élastomère de PDMS frottant sur une monocouche auto assemblée (MAA) d'hexadécylsiloxane pour différentes températures. (d) Identique à (c), avec des vitesses corrigées d'un facteur  $a_T$  suivant une dépendance arhéniennne, avec une énergie d'activation de  $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . (c) et (d) sont issus de Vorvolakos *et al.* [81].

résultats en s'appuyant sur un modèle développé par Schallamach [82] puis Chernyak et Leonov [83]. La dissipation d'énergie par frottement est attribuée non pas à une dissipation visqueuse, mais à une adsorption réversible des chaînes de polymères à la surface. Ces chaînes adsorbées s'étirent lors du frottement jusqu'à se détacher. Les chaînes détachées relaxent avant de s'attacher à nouveau à la surface : lorsqu'elles sont détachées, elles relâchent les contraintes accumulées lors de leurs étirements et dissipent de l'énergie. Plus la vitesse de frottement augmente, moins les chaînes adsorbées ont le temps de relaxer entre leur détachement et une nouvelle adsorption : elles n'ont pas le temps de dissiper l'énergie accumulée lors de leur étirement. La contrainte nécessaire pour les détacher augmente alors avec la vitesse de frottement. Pour des vitesses de frottement importantes, les chaînes n'ont plus le temps de s'adsorber : la contrainte de frottement diminue. Ceci est en accord avec les observations de Vorvolakos *et al.* Par ailleurs, ces derniers proposent que le mécanisme d'adsorption réversible des chaînes de polymère soit thermiquement activé loin de la température de transition vitreuse du PDMS ( $T_g = -130^\circ\text{C}$ ). Ils attribuent à ce mécanisme une énergie d'activation de frottement  $E_{\text{frottement}}$  et un coefficient de correction des vitesses  $a_T$  :

$$\log(a_T) = \frac{E_{\text{frottement}}}{\ln(10)R} \left[ \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right] \quad (1.54)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits. La figure 1.25 (d) reprend les données de la figure 1.25 (c) avec des vitesses corrigées du facteur  $a_T$ . Une courbe maîtresse est obtenue avec une énergie d'activation  $E_{\text{frottement}} = 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'énergie d'activation de frottement est ici différente de l'énergie d'activation liée à la viscosité  $E_{\text{visqueux}} = 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ([84] p. 289) utilisée par Casoli *et al.* pour obtenir leur courbe maîtresse. Remarquons que ce mécanisme d'adsorption réversible des chaînes est proche de celui proposé par Hatzikiriakos *et al.* pour le glissement de polymère fondu [71] (voir section 1.6.4).

Nous avons montré que l'hypothèse de Gennes selon laquelle le frottement interfacial de polymère fondu est une quantité locale, identique au frottement de monomères, est également vérifiée pour le frottement d'élastomère réticulé. De plus, le frottement d'élastomère réticulé est quantitativement identique au frottement d'un fondu de même nature chimique. Cette caractéristique importante fait des élastomères un bon candidat pour approfondir notre compréhension des mécanismes moléculaires mis en jeu lors du glissement de fondu. Nous avons discuté plus haut la question de l'influence de la température sur le glissement des fondus et nous avons conclu que cette question reste ouverte. Nous avons décrit ici des mécanismes moléculaires permettant de quantifier à travers une énergie d'activation le rôle de la température sur le frottement d'élastomère. Néanmoins, l'application de ces mécanismes au frottement des polymères fondus n'a jamais été testée. De plus, le mécanisme proposé par Vorvolakos *et al.* implique une adsorption réversible du polymère sur la surface. Ce mécanisme n'est pas applicable pour des surfaces idéales, non adsorbantes. Pour conclure, il semble intéressant d'explorer l'effet de la température sur le frottement d'un polymère à la fois sous la forme d'un fondu et d'un élastomère réticulé.

### 1.7.2 Frottement de gels

Comme défini dans la section 1.1.4, un gel est un polymère réticulé gonflé par du solvant. Il constitue donc le système idéal pour chercher à relier le frottement de solide à celui de solutions de polymère.

Gong et Osada ont modélisé le frottement d'un gel sur une surface solide [85]. Sur des surfaces idéales, le comportement interfacial d'un gel réticulé est semblable à celui d'une solution de polymère en contact avec une paroi solide. Le polymère peut interagir de manière attractive ou répulsive avec le solide. Si l'interaction est répulsive, le mécanisme de frottement du gel est dominé par la dissipation d'énergie dans une couche de solvant à l'interface gel / solide. À l'inverse, si le polymère s'adsorbe sur le solide, les chaînes adsorbées peuvent s'étirer sous l'effet du cisaillement du gel. Différents régimes de frottement sont alors modélisés par des mécanismes similaires à celui de Brochard pour le frottement de polymères fondus.

D'un point de vue expérimental, Baumberger *et al.* ont étudié le frottement de gels de gélatine de porc sur des plaques de verre [86, 87]. Ils ont ainsi mesuré la variation de la contrainte tangentielle  $\sigma$  entre le gel et la plaque de verre en fonction de la vitesse de déplacement  $V$  du verre pour des gels de fraction volumique en polymère  $c$  dans de l'eau distillée contenant une fraction massique en glycérol  $\phi$ . Différents régimes de frottement ont été observés en fonction de la vitesse de déplacement  $V$ . Nous nous intéressons ici uniquement au régime de fortes vitesses  $V > V_c$ , avec  $V_c$  une vitesse critique qui dépend de  $c$  et  $\phi$ . La figure 1.26, adaptée de Baumberger *et al.* [87], présente la contrainte tangentielle  $\sigma$  en fonction de la vitesse de déplacement  $V$  de la plaque de verre pour des gels de gélatines de porc (a) dans de l'eau distillée, à différentes fractions volumiques en polymère  $c$ , (b) de fraction volumique en polymère  $c = 5\%$  dans de l'eau distillée contenant différentes fractions massiques en glycérol  $\phi$ .

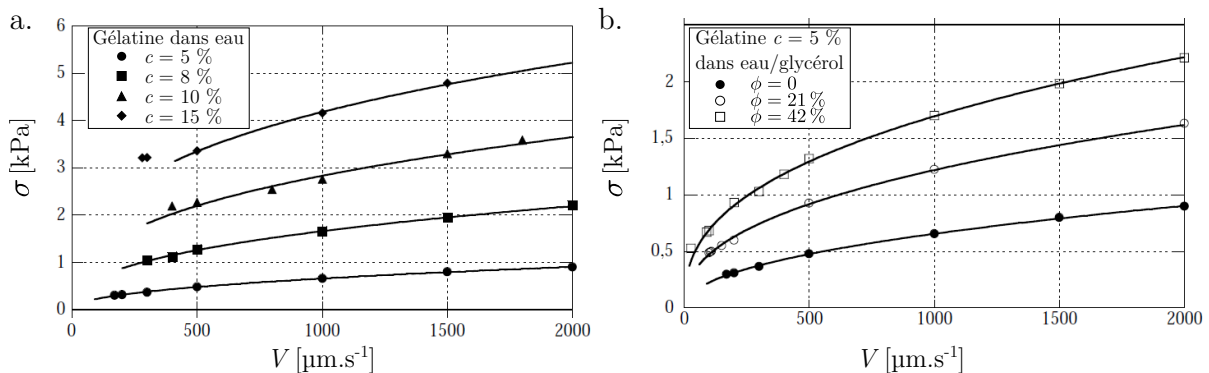


FIGURE 1.26 – Contrainte tangentielle  $\sigma$  en fonction de la vitesse de déplacement  $V$  du substrat en verre pour des gels de gélatines de porc (a) dans de l'eau distillée, à différentes fractions volumiques en polymère  $c$ , (b) de fraction volumique en polymère  $c = 5\%$  dans de l'eau distillée contenant différentes fractions massiques en glycérol  $\phi$ . Les lignes pleines sont des guides pour les yeux. Figure adaptée de Baumberger *et al.* [87].

La figure 1.26 (a) met en évidence l'influence de la concentration en polymère sur le frottement du gel. À vitesse fixée, la contrainte tangentielle  $\sigma$  augmente avec la fraction volumique  $c$  en gélatine. Le frottement du gel augmente donc avec  $c$ . Il n'est cependant pas possible de définir un coefficient de frottement interfacial en suivant l'hypothèse de Navier, car, bien que la contrainte tangentielle  $\sigma$  croisse avec  $V$  à  $c$  fixée, l'augmentation n'est pas linéaire. La figure 1.26 (b) montre l'effet du solvant sur le frottement du gel. Plus la fraction massique  $\phi$  en glycérol augmente, et donc plus la viscosité du solvant  $\eta_{\text{solv}}$  augmente, plus la contrainte tangentielle  $\sigma$  augmente. Le frottement du gel augmente donc avec  $\eta_{\text{solv}}$ . Pour comprendre l'ensemble de ces résultats, rappelons qu'un gel gonflé par un solvant est caractérisé par deux longueurs de corrélation : une thermodynamique  $\xi$ , analogue à

la taille d'un blob pour une solution semi-diluée, et une statique, liée à l'élasticité du gel. Baumberger *et al.* utilisent cette analogie entre le gel gonflé et une solution de polymère semi-diluée. Ils supposent l'existence d'une couche interfaciale cisailée d'épaisseur  $\xi$ , où  $\xi$  est la distance entre deux points de réticulation du gel, et de viscosité effective  $\eta_{\text{eff}}$  liée à  $\sigma$  et  $V$  par :

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{\sigma \xi}{V} \quad (1.55)$$

Le frottement du gel est alors contrôlé par un mécanisme de dissipation visqueuse d'énergie dans la couche interfaciale cisailée. Baumberger *et al.* calculent cette viscosité effective pour l'ensemble de leurs données et étudient son évolution avec le nombre de Weissenberg  $Wi = \frac{V}{\xi} \tau_{\text{Rouse}}$ , où  $\tau_{\text{Rouse}}$  est le temps de Rouse pour une solution de blobs de taille  $\xi$  dans un solvant de viscosité  $\eta_{\text{solv}}$ . La figure 1.27 présente le rapport entre la viscosité effective de la couche interfaciale cisailée  $\eta_{\text{eff}}$  et la viscosité du solvant  $\eta_{\text{solv}}$  en fonction du nombre de Weissenberg  $Wi$  pour l'ensemble des gels étudiés.

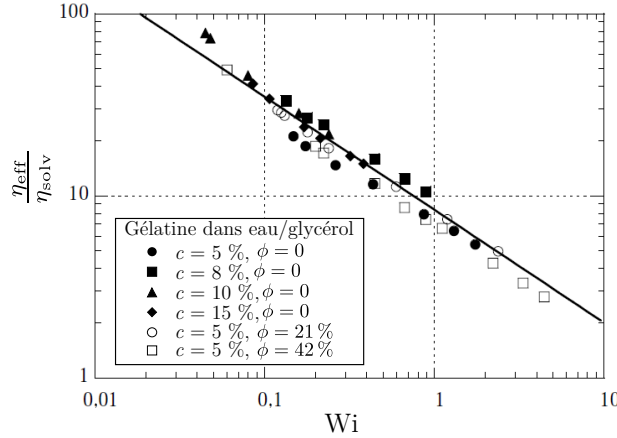


FIGURE 1.27 – Rapport entre la viscosité effective la couche interfaciale cisailée  $\eta_{\text{eff}}$  et la viscosité du solvant  $\eta_{\text{solv}}$  en fonction du nombre de Weissenberg  $Wi$  pour l'ensemble des gels étudiés sur la figure 1.26. Figure extraite de Baumberger *et al.* [87].

L'ensemble des données se rassemble en une courbe maîtresse. La viscosité effective de la couche interfaciale diminue avec le taux de cisaillement de la couche interfaciale. Ce comportement est similaire au régime rhéofluidifiant d'une solution de polymère. Remarquons que la viscosité  $\eta_{\text{eff}}$  est toujours supérieure à  $\eta_{\text{solvant}}$ . La couche interfaciale contient donc du polymère. Cette courbe maîtresse valide le modèle proposé par Baumberger *et al.* : à forte vitesse de déplacement, le frottement de gel est contrôlé par un mécanisme de dissipation visqueuse dans une couche de polymère interfaciale de taille  $\xi$  directement liée à la composition du gel. Notons quelques similarités avec le modèle de Servantie *et al.* [74] pour le frottement de polymère fondu (voir section 1.6.4) : dans les deux modèles, le mécanisme de frottement attribue la dissipation d'énergie à une dissipation visqueuse dans une couche interfaciale, de viscosité effective différente de la viscosité en volume.

Il nous semble important de préciser ici qu'aucune observation directe de cette couche interfaciale n'a été faite.



## 1.8 Frottement de solutions de polymère neutre

Nous avons discuté dans la section 1.1.4 de l'analogie entre les gels et les solutions de polymère. De plus, nous avons montré que le frottement d'élastomère réticulé est quantitativement identique au frottement d'un fondu de même nature chimique (voir section 1.7.1), puisque le frottement est une quantité locale, identique au frottement de monomères (voir section 1.6.3). Il est donc légitime de se demander si le frottement de solutions de polymère est également lié au frottement des gels. Nous avons vu dans la section 1.7.2 que le frottement des gels dépend de la viscosité du solvant, mais aussi de la fraction volumique en polymère. Ces deux paramètres jouent évidemment un rôle important dans les mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement de solutions de polymère. Néanmoins, à la différence des gels, les chaînes de polymères en solution peuvent s'enchevêtrer et ainsi complexifier les mécanismes de frottement. Nous présentons ici une partie des données de la littérature sur le sujet.

De même que pour les polymères fondus, des instabilités d'écoulement ont été observées lors de l'extrusion de solutions de polymère. Ainsi, Vinogradov *et al.* ont observé les extrudats de solutions enchevêtrées de polybutadiène dans du 1-méthyl-naphtalène [88]. La figure 1.28, adaptée de Vinogradov *et al.* [88], présente des photographies d'extrudats de ces solutions pour deux fractions volumiques en polymère  $\phi$ .

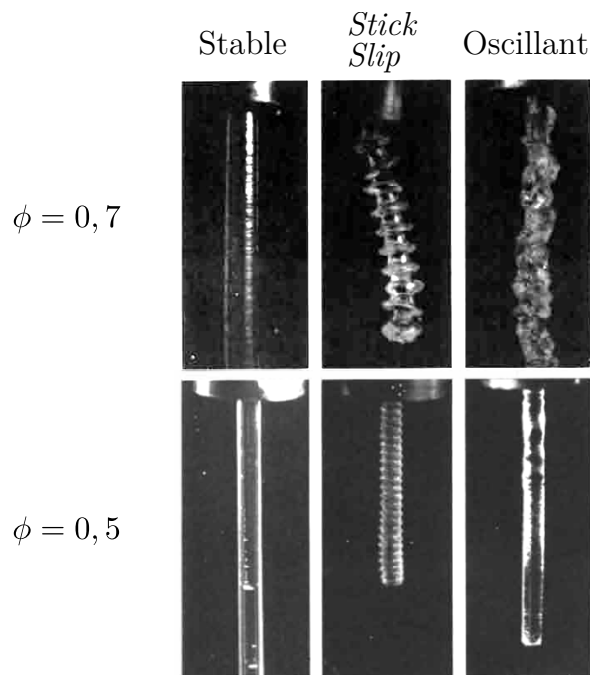


FIGURE 1.28 – Photographie d'extrudats de solutions de polybutadiène de masse molaire  $240 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans du 1-méthyl-naphtalène à  $\phi = 0,7$  et  $\phi = 0,5$ . Trois régimes sont observés : un extrudat stable, une instabilité liée au *stick slip* et un régime oscillant. Figure adaptée de Vinogradov *et al.* [88].

Trois régimes sont observés : un extrudat stable, une instabilité liée au *stick slip* et un régime oscillant. Ces régimes d'écoulement sont similaires à ceux observés pour les polymères fondus, à l'exception du régime peau de requin non observé ici (voir figure 1.15). Rappelons que, pour les polymères fondus, ces instabilités d'extrusion sont liées au glissement des fondus sur les parois des buses d'extrusion. Ainsi, les instabilités d'extrusion

pour les solutions de polymère observées par Vinogradov *et al.* montrent que des solutions de polymère peuvent glisser à la paroi de façon non négligeable. De plus, Vinogradov *et al.* observent que quand la fraction volumique  $\phi$  diminue, les distorsions de l'écoulement s'atténuent. Le glissement des solutions de polymère dépend donc de la fraction volumique.

Enfinement, la compréhension des mécanismes de glissement des solutions de polymère présente un intérêt industriel notable. Par exemple, l'industrie pétrolière est particulièrement attentive à ces questions. En effet, lors du processus de récupération assistée du pétrole, des solutions aqueuses de polyélectrolytes de haut poids moléculaire sont injectées dans les roches poreuses pour en extraire le pétrole. L'adsorption ainsi que le glissement des solutions affectent l'efficacité de ce processus. Malgré l'enjeu économique que représentent ces questions fondamentales, aucune de ces propriétés n'est aujourd'hui bien comprise.

Les polyélectrolytes interagissant de manière complexe avec les parois solides, nous nous limiterons ici au frottement de solutions de polymère neutre.

### 1.8.1 Transition de glissement

Comme pour les polymères fondus, une transition de glissement a été observée pour les solutions de polymère. Ainsi Mhetar *et al.* [61], puis Sanchez-Reyes *et al.* [89] et Hénot [36] ont observé cette transition pour des solutions de polystyrène dans le diéthylphthalate (DEP). Nous résumons ci-dessous ces quelques résultats disponibles.

Mhetar *et al.* se sont concentrés sur l'influence de la surface sur cette transition de glissement. Ils ont travaillé avec une solution semi-diluée de PS dans le DEP en écoulement sur une couche d'OTS et une surface de silice nue. La figure 1.29 (a), extraite de Mhetar *et al.* [61], présente la longueur de glissement  $b$  en fonction de la contrainte de cisaillement  $\sigma$  pour ces systèmes. La transition de glissement est observée uniquement sur la surface de silice nue et non sur la couche d'OTS. Une interprétation, par analogie au cas des fondus, est que le PS s'adsorbe sur la silice nue, mais la surface est protégée de cette adsorption si elle est recouverte d'OTS. Remarquons que cette transition est semblable à celle observée pour les polymères fondus (voir section 1.6.2) : à faible taux de cisaillement, le glissement est faible. Passé un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$  (ou une contrainte critique  $\sigma^* = \eta\dot{\gamma}^*$ ), le glissement augmente. Enfin, la longueur de glissement devient constante. Mhetar *et al.* ont également observé une diminution de la longueur de glissement à forte contrainte de cisaillement. Ils l'attribuent au régime rhéofluidifiant des solutions de polymère. Enfin, ils ont observé que la transition de glissement n'est pas abrupte comme elle peut l'être pour le glissement de fondu sur des brosses de polymères. Ceci peut être une caractéristique des solutions de polymère, mais peut aussi être dû au fait, comme pour les fondus (voir section 1.6.2) que la surface n'est pas greffée, mais adsorbée.

Sanchez-Reyes *et al.* se sont plus intéressés au rôle de la fraction volumique  $\phi$  sur cette transition de glissement. La figure 1.29 (b), extraite de Sanchez-Reyes *et al.* [89], présente la longueur de glissement  $b$  en fonction de la contrainte de cisaillement  $\sigma$  pour une solution de PS dans le DEP pour différent,  $\phi$  mais de masse molaire fixe en écoulement sur de l'acier. Les trois régimes de glissement sont observés, identiques à ceux de Mhetar *et al.* La même diminution à forte contrainte de cisaillement est observée, indiquant que le régime rhéofluidifiant est sondé. De plus, la contrainte de cisaillement critique  $\sigma^*$  augmente quand  $\phi$  augmente.

Enfin, Hénot a étudié l'influence du temps de contact entre les solutions de polymère et une surface de silice sur la transition de glissement. La figure 1.29 (c), extraite de la thèse de Hénot [36], présente la longueur de glissement  $b$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$

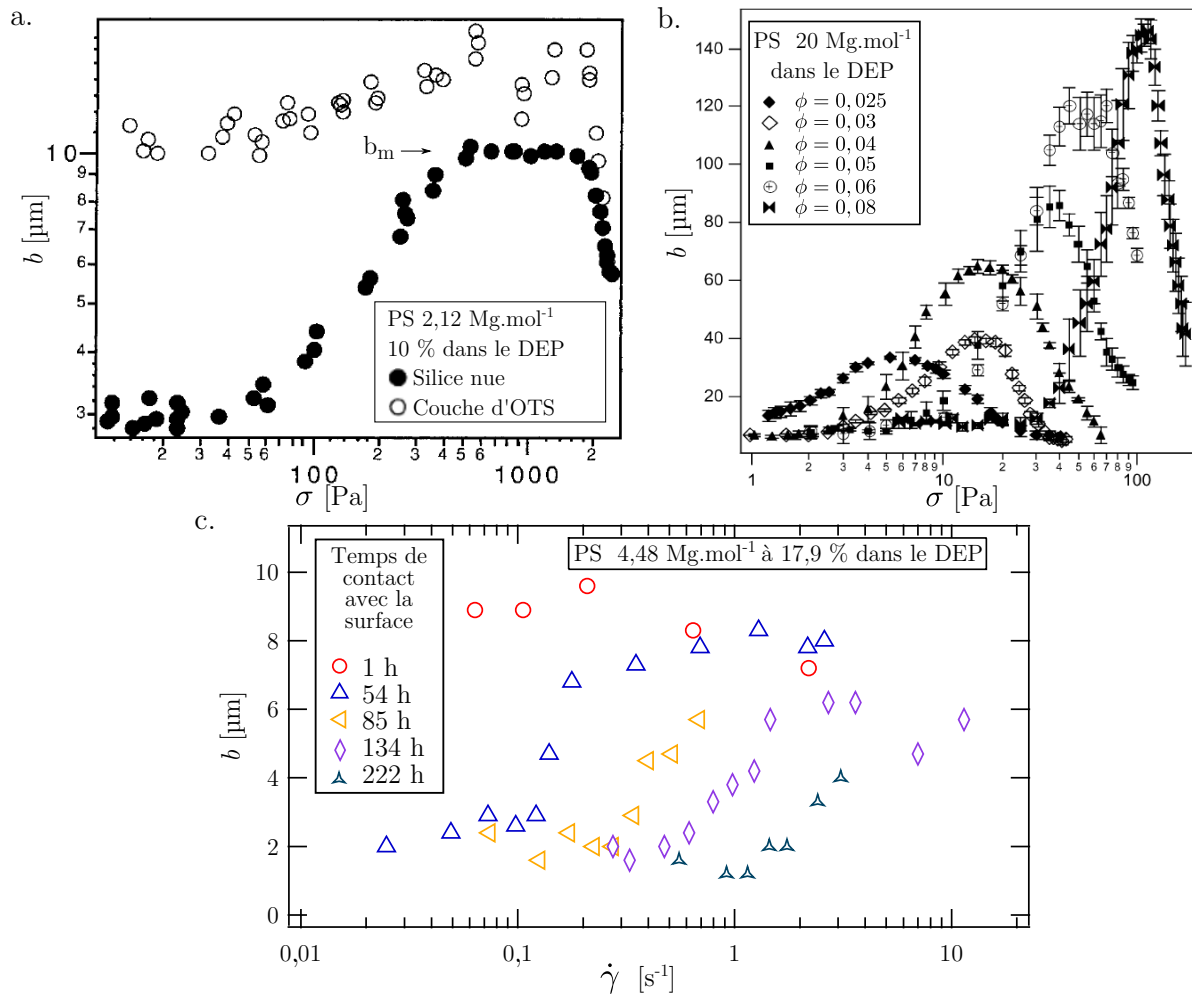


FIGURE 1.29 – (a) Longueur de glissement  $b$  en fonction de la contrainte de cisaillement  $\sigma$  pour une solution de PS de masse molaire  $2,12 \text{ Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $\phi = 0,1$  dans le DEP en écoulement sur une couche d'OTS et une surface de silice nue. Figure extraite de Mhetar *et al.* [61]. (b) Longueur de glissement  $b$  en fonction de la contrainte de cisaillement  $\sigma$  pour une solution de PS de masse molaire  $20 \text{ Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans le DEP pour différent  $\phi$  en écoulement sur de l'acier. Figure extraite de Sanchez-Reyes *et al.* [89]. (c) Longueur de glissement  $b$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  pour une solution de PS de masse molaire  $4,48 \text{ Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $\phi = 0,17$  dans le DEP en écoulement sur une surface de silice nue. Le temps de contact entre la solution et la surface varie de 1 h à 222 h. Figure extraite de la thèse de Hénot [36].

pour une solution de PS dans le DEP en écoulement sur une surface de silice nue. Le temps de contact entre la solution et la surface varie de 1 h à 222 h. Plus le temps de contact augmente, plus le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$  (et donc la contrainte de cisaillement critique) pour lequel la transition de glissement apparaît, augmente. Hénot a mesuré par ellipsométrie, technique que nous détaillerons par la suite (voir section 2.4.1), la densité de chaînes de polymère adsorbées en fonction du temps de contact entre la solution de polymère et la surface. Il a ainsi relié la contrainte de cisaillement critique  $\sigma^*$  à la densité de chaînes de PS adsorbées.

Cette transition de glissement pour les solutions de polymère a été modélisée par A. Chennevière [58] (puis corrigée par M. Hénot [36]). Ce modèle est adapté du modèle de Brochard pour la transition de glissement de polymères fondus (voir section 1.6.2). Nous ne présenterons pas ici les calculs de ce modèle, détaillés dans la thèse de M. Hénot [36]. Rappelons que la transition de glissement est attribuée à l'étirement des chaînes greffées sous l'effet des contraintes de frottement, étirement qui aboutit au désenchevêtrement entre chaînes greffées et chaînes libres. Dans l'adaptation du modèle de Brochard, la fraction volumique est un paramètre clé, dont dépend notamment la contrainte de cisaillement critique  $\sigma^*$ . Les résultats de Mhetar *et al.* et de Sanchez-Reyes *et al.* ne peuvent pas être comparés à ce modèle, car leurs études se sont déroulées dans le régime rhéofluidifiant, régime hors du cadre du modèle. Les résultats de Hénot sont en bon accord quantitatif avec l'adaptation du modèle de Brochard au glissement de solution de polymère.

Ainsi, la transition de glissement pour des solutions de polymère a été largement étudiée, aussi bien en fonction de la fraction volumique de la solution, de la densité de chaînes adsorbées que de la surface étudiée. Néanmoins, une étude systématique de l'influence de la masse molaire des chaînes libres et greffées sur l'adaptation du modèle de Brochard au glissement des solutions de polymère n'a, à notre connaissance, pas encore été menée.

### 1.8.2 Glissement idéal

#### 1.8.2.1 Solutions de PS dans le DEP

Nous souhaitons ici nous intéresser au régime de fortes vitesses de glissement, ou glissement idéal, pour  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$ . Dans ce régime, la longueur de glissement est indépendante de la contrainte de cisaillement, dans la limite du régime de viscosité linéaire. Rappelons que dans ce régime, la longueur de glissement  $b$  est liée à la viscosité du fluide  $\eta$  et au coefficient de frottement interfacial  $k$  par l'équation (1.49) :  $b = \frac{\eta}{k}$

Les études de Mhetar *et al.* et Sanchez-Reyes *et al.* ont été menées dans le régime rhéofluidifiant. La viscosité  $\eta$  varie avec le taux de cisaillement. Il est possible que la longueur de glissement et le coefficient en dépendent aussi dans ce régime. Néanmoins, ces publications sont les seules à fournir des données exhaustives sur le glissement des solutions dans le régime de glissement idéal. Nous nous proposons ici de rassembler leurs résultats principaux dans ce régime, en gardant à l'esprit que le taux de cisaillement peut influencer les résultats.

La figure 1.30 regroupe les données issues de Mhetar *et al.* [61] et Sanchez-Reyes *et al.* [89] dans le régime de glissement idéal. Elle présente la longueur de glissement  $b$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  en PS dans le DEP. Les données en vert correspondent aux données de Sanchez-Reyes *et al.* [89] pour une solution de PS de masse molaire  $20 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP pour différent  $\phi$  en écoulement sur de l'acier. Les données en rouge, extraite de Mhetar *et al.* [61], correspondent à une solution de PS de masse molaire

$2,12 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP en écoulement sur une surface de silice nue. Les données bleues, extraites de Mhetar *et al.*, correspondent à une solution de PS de masse molaire  $20 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP en écoulement sur de l'acier.

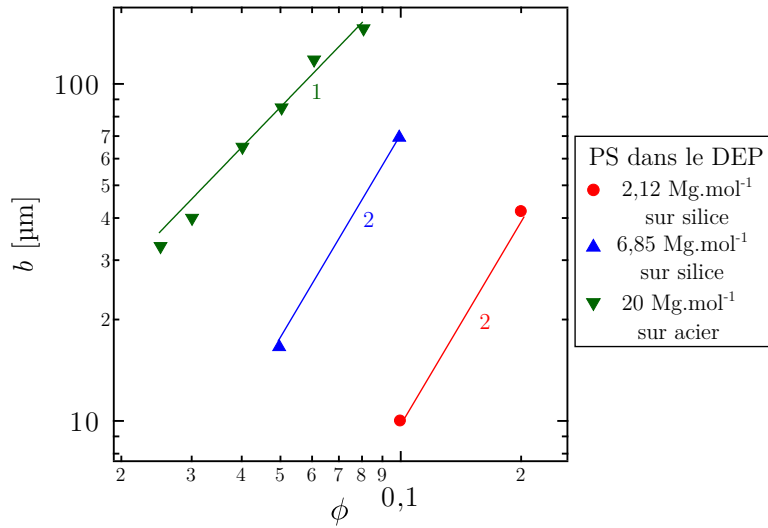


FIGURE 1.30 – Longueur de glissement  $b$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  en PS dans le DEP. Les données en vert correspondent aux données de Sanchez-Reyes *et al.* [89] pour une solution de PS de masse molaire  $20 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP pour différent  $\phi$  en écoulement sur de l'acier. Les données en rouge, extraite de Mhetar *et al.* [61], correspondent à une solution de PS de masse molaire  $2,12 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP en écoulement sur une surface de silice nue. Les données bleues, extraites de Mhetar *et al.*, correspondent à une solution de PS de masse molaire  $20 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP en écoulement sur de l'acier. Sanchez-Reyes *et al.* trouvent une dépendance linéaire de  $b$  avec  $\phi$  quand Mhetar *et al.* trouvent  $b \propto \phi^2$ .

La longueur de glissement  $b$  augmente quand la fraction volumique en polymère  $\phi$  augmente. Sanchez-Reyes *et al.* trouvent une dépendance quasi linéaire de  $b$  avec  $\phi$  quand Mhetar *et al.* trouvent  $b \propto \phi^2$ . L'écart entre ces deux lois d'échelle peut être dû au régime rhéofluidifiant. S'il est certain que la longueur de glissement dépend de  $\phi$ , nous n'avons donc trouvé aucune donnée de la littérature qui présente une loi d'échelle claire pour cette dépendance.

Sanchez-Reyes *et al.* ont également étudié l'influence de la masse molaire du PS sur le glissement des solutions. Ils ont travaillé à fraction volumique fixe  $\phi = 0,06$  et ont fait varier la masse molaire entre  $3,8 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $20 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La figure 1.31 présente la longueur de glissement  $b$  en fonction de la masse molaire  $M_n$  du PS dans le DEP à  $\phi = 0,06$ , avec les données extraites de Sanchez-Reyes *et al.* [89].

La longueur de glissement augmente quand la masse molaire du PS augmente. Un ajustement de courbe donne  $b \propto M_n^{1,1 \pm 0,2}$ , représenté en ligne pleine sur la figure 1.31. Plus de données seraient nécessaires pour confirmer cette loi d'échelle.

L'ensemble des solutions étudiées par Mhetar *et al.* et Sanchez-Reyes *et al.* sont enchevêtrées. Nous nous proposons donc de retracer les données des figures 1.30 et 1.31 en fonction de  $\frac{\phi}{\phi^*}$ . Ainsi la dépendance en masse molaire est prise en compte dans  $\phi^*$  et les données expérimentales sont comparables. Gardons néanmoins à l'esprit que les solutions de Mhetar *et al.* s'écoulent sur de la silice quand celles de Sanchez-Reyes s'écoulent sur de l'acier. La figure 1.32 présente la longueur de glissement  $b$  en fonction de la fraction

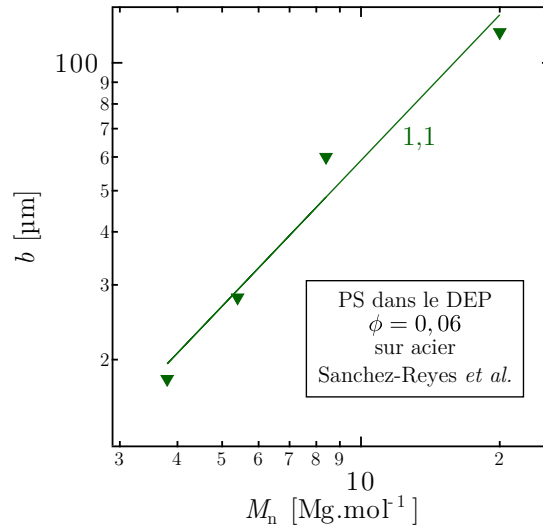


FIGURE 1.31 – Longueur de glissement  $b$  en fonction de la masse molaire  $M_n$  du PS dans le DEP à  $\phi = 0,06$ . La ligne pleine représente l’ajustement de courbe par une loi d’échelle. Données extraites de Sanchez-Reyes *et al.* [89].

volumique  $\phi$  divisée par la fraction volumique de premier recouvrement  $\phi^*$ .

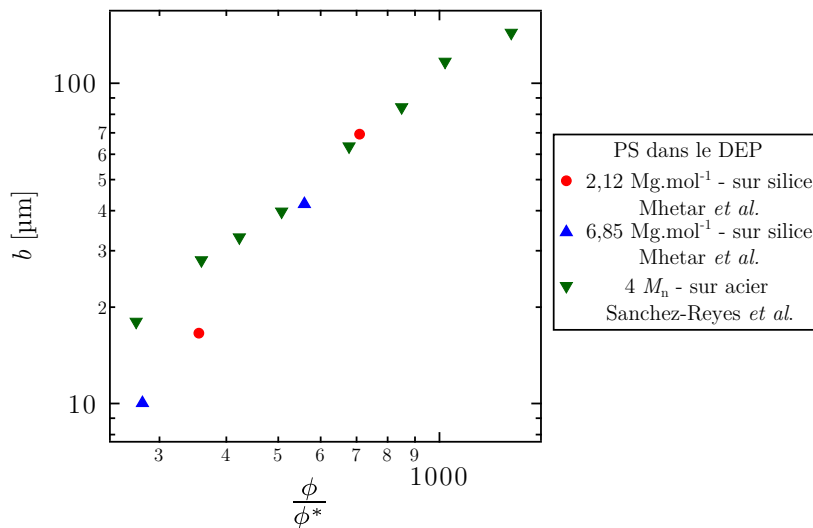


FIGURE 1.32 – Longueur de glissement  $b$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  divisée par la fraction volumique de premier recouvrement  $\phi^*$  pour des solutions de PS dans le DEP. Données extraites de Mhetar *et al.* [61] et Sanchez-Reyes *et al.* [89].

Même si les surfaces étudiées sont différentes entre Mhetar *et al.* et Sanchez-Reyes *et al.*, les longueurs de glissement sont comparables en ordre de grandeur. L’ensemble des données de Sanchez-Reyes *et al.*, pour 4 masses molaires de PS différentes, donne une dépendance quasi linéaire de la longueur de glissement en fonction de  $\phi/\phi^*$ . L’ensemble des données de Mhetar *et al.* donnent une dépendance  $b \propto (\phi/\phi^*)^2$ , mais trop peu de données expérimentales permettent de confirmer cette tendance. Il apparaît ici qu’en régime de glissement idéal, la longueur de glissement  $b$  dépend de la fraction volumique divisée par la fraction volumique de premier recouvrement. Plus de données expérimentales sont nécessaires afin de comprendre les mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement des solutions de polymère.

### 1.8.2.2 Autres solutions de polymère

Jusqu'ici, nous nous sommes concentrés sur l'étude du frottement des solutions de PS dans le DEP. Peu d'autres solutions de polymère ont été étudiées dans le régime de glissement idéal.

A. Cuenca a tout de même étudié le glissement de solution de PS dans un mélange de dichlorobenzène et de diméthylsulfoxyde [90]. Elle a mesuré des longueurs de glissement de l'ordre de 2, 3  $\mu\text{m}$  pour une solution de PS de masse molaire  $750 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $\phi_{\text{massique}} \sim 0,02$  et 3,7  $\mu\text{m}$  pour une solution de PS de masse molaire  $750 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $\phi_{\text{massique}} \sim 0,032$ . Les solutions s'écoulent sur une surface de silice dans le régime newtonien. Le système étudié est prometteur, puisque le régime newtonien y est atteint. Mais les données sont trop peu nombreuses pour en extraire une loi d'échelle.

M. Hénot a étudié le glissement idéal de solutions de PDMS dans une huile silicone 47V20 composée de chaînes de PDMS de masse molaire  $M_n \sim 2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  sur une couche d'OTS [36]. Deux masses molaires ont été étudiées ( $685 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $787 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et la fraction volumique  $\phi$  varie de 0,202 à 0,947 : seules les solutions concentrées ont pu être étudiées dans ce régime de glissement, de surcroît dans le régime rhéofluidifiant. En effet, la transition de glissement ne permet pas d'étudier ces systèmes à faible taux de cisaillement, dans le régime newtonien. Hénot a montré que la longueur de glissement  $b$  ne dépend pas linéairement de la viscosité du fluide  $\eta$ . Ceci implique une dépendance plus complexe de  $b$  avec  $\phi$  et  $\dot{\gamma}$ .

Enfin, Plucktaveesak *et al.* ont étudié le glissement de solutions de polybutadiène (PB) [91] de masse molaire  $M_n = 270 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $D \sim 1,62$ ) dans deux oligomères de PB différents aux températures  $T = 40^\circ\text{C}$  et  $T = 80^\circ\text{C}$ . Ils se sont concentrés sur le régime newtonien. Ils ont observé une transition de glissement dont la contrainte de cisaillement critique  $\sigma^*$  dépend de la fraction volumique en polymère  $\phi$ . Dans le régime de glissement idéal, ils ont pu extraire de leurs données des courbes de tendance. La figure 1.33 (a) présente la longueur de glissement  $b$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  pour les solutions de PB dans deux oligomères de PB aux 2 températures.

La longueur de glissement augmente fortement avec la fraction volumique de polymère. La longueur de glissement semble ne dépendre que faiblement de l'oligomère choisi comme solvant comme de la température. Les auteurs ont choisi d'extraire une loi d'échelle  $b \propto \phi^3$ , en accord avec un modèle qu'ils ont développé. Cette loi d'échelle est présentée en pointillés sur la figure 1.33 (a). Il semble néanmoins que la puissance dans la loi d'échelle soit légèrement plus faible que 3. De plus, Plucktaveesak *et al.* ont mesuré la dépendance de la viscosité des solutions en fonction de la fraction volumique  $\phi$ . Leurs données expérimentales ainsi que les courbes de tendance qu'ils en ont extraites sont présentées sur la figure 1.33 (b). La viscosité augmente avec  $\phi$  suivant des lois d'échelle différentes en fonction de l'oligomère et de la température. Les auteurs attribuent ce résultat à un effet de la transition vitreuse sur le coefficient de frottement monomérique  $\zeta(\phi, T)$ . Ainsi la longueur de glissement n'est pas toujours linéaire avec la viscosité, comme Hénot l'avait remarqué pour les solutions de PDMS dans une huile silicone.

### 1.8.3 Modèle de glissement de solutions de polymère

Nous nous proposons ici de décrire deux mécanismes de frottement de solutions de polymère en régime semi-dilué. Ces mécanismes se distinguent suivant l'interaction entre le polymère et la surface solide. Si la surface est répulsive pour le polymère, le modèle privilégie l'apparition d'une couche de déplétion à l'interface. Si la surface est neutre pour

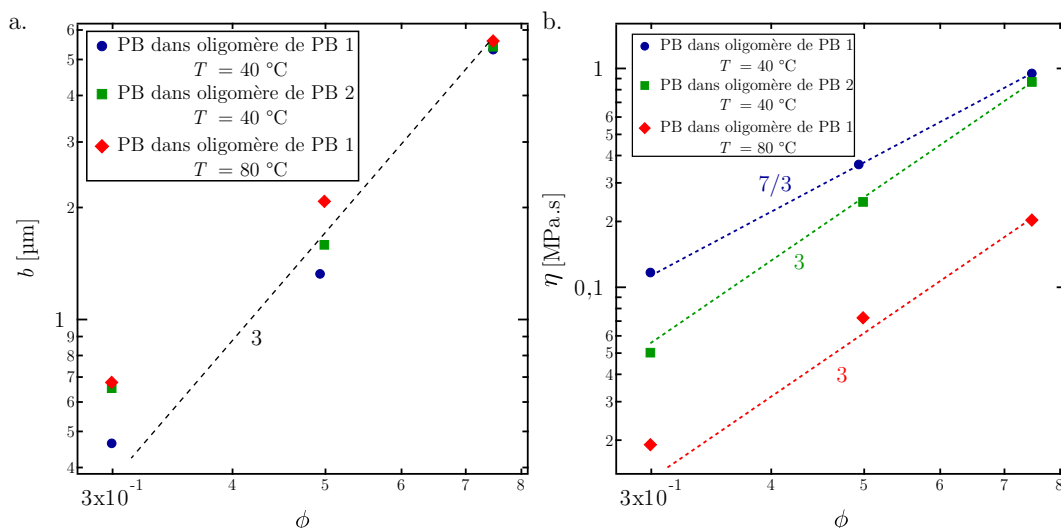


FIGURE 1.33 – (a) Longueur de glissement  $b$  et (b) viscosité  $\eta$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  pour des solutions de polybutadiène (PB) de masse molaire  $M_n = 270 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $D \sim 1,62$ ) dans deux oligomères de PB aux températures  $T = 40^\circ\text{C}$  et  $T = 80^\circ\text{C}$ . Les pointillés indiquent les courbes de tendance choisie par Plucktaveesak *et al.* Données extraites de Plucktaveesak *et al.* [91].

le polymère, les blobs des chaînes frottent sur la surface.

### 1.8.3.1 Modèle pour des surfaces répulsives

Si la surface est répulsive, nous avons vu dans la section 1.4.1 qu'une couche de déplétion, composée de solvant pur, se forme à l'interface solide/liquide. La solution de polymère glisse alors sur la couche de déplétion. Nous supposons ici que la couche de déplétion ne glisse pas sur la surface. La longueur de glissement est alors apparente, comme nous l'avons schématisé sur la figure 1.34.

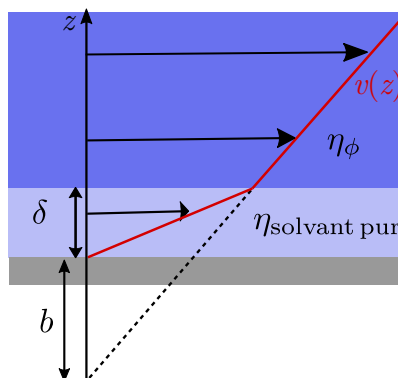


FIGURE 1.34 – Schéma du profil de vitesse  $v(z)$  d'une solution de polymère de viscosité  $\eta_\phi$  sur une surface répulsive. Une couche de déplétion d'épaisseur  $\delta$  et de viscosité  $\eta_{\text{solvant pur}}$  se forme à l'interface solide/liquide. La longueur de glissement  $b$  est apparente.

La contrainte de cisaillement du fluide à une hauteur  $z = \delta^+$  de la surface, c'est-à-dire



dans la solution de polymère, s'écrit alors :

$$\sigma_{z=\delta^+} = \eta_\phi \frac{V_{z=\delta^+}}{b + \delta} \quad (1.56)$$

La contrainte de cisaillement du fluide à une hauteur  $z = \delta^-$  de la surface, c'est-à-dire dans la couche de déplétion, de viscosité égale à celle du solvant  $\eta_{\text{solvant pur}}$ , s'écrit alors :

$$\sigma_{z=\delta^-} = \eta_{\text{solvant}} \frac{V_{z=\delta^-}}{\delta} \quad (1.57)$$

Par égalité des contraintes et des vitesses de cisaillement à l'interface solution/couche de déplétion, la longueur de glissement apparent s'écrit :

$$b_{\text{app}} = \delta \left( \frac{\eta_\phi}{\eta_{\text{solvant pur}}} - 1 \right) \quad (1.58)$$

$$\sim \delta \frac{\eta_\phi}{\eta_{\text{solvant pur}}} \quad (1.59)$$

Grâce aux lois d'échelle pour la viscosité pour des solutions en régime semi-dilué (1.38) et pour la couche de déplétion (1.43), la longueur de glissement doit suivre la loi d'échelle suivante :

$$\boxed{b_{\text{app}} \sim a P^3 \phi^3} \quad (1.60)$$

Il est alors possible d'écrire un coefficient de frottement interfacial apparent, correspondant au frottement de la solution de polymère en régime semi-dilué sur la surface :

$$k_{\text{app}} = k_{\text{solution/solide}} = \frac{\eta_\phi}{b} \quad (1.61)$$

$$\boxed{k_{\text{app}} \sim \frac{\eta_{\text{solvant pur}}}{a} \phi^{3/4}} \quad (1.62)$$

Notons que les résultats de Mhetar *et al.* [61] et de Sanchez-Reyes *et al.* [89] sont en désaccord avec les prédictions de ce modèle.

### 1.8.3.2 Modèle de frottement des blobs

Pour une surface neutre, le profil de concentration de la solution est supposé homogène, même à l'interface solide/liquide. La dissipation se fait dans la dernière couche en contact avec la surface, c'est-à-dire dans la dernière couche de blobs, d'épaisseur  $\xi$ . Le coefficient de frottement d'un blob correspondant à la traînée d'une sphère de taille caractéristique  $\xi$  dans un fluide de viscosité  $\eta_{\text{solvant}}$ , a ainsi été défini par l'équation (1.33), que nous rappelons ici :

$$\zeta \sim \eta_{\text{solvant}} \xi \quad (1.63)$$

Notons ici la distinction faite entre la viscosité du solvant pur  $\eta_{\text{solvant pur}}$  et la viscosité du solvant vu par les chaînes de polymère  $\eta_{\text{solvant}}$ . De plus, remarquons que ce modèle est proche de celui développé par Baumberger *et al.* [87] pour le frottement de gels de polymère (voir section 1.7.2).

Le coefficient de frottement d'un blob sur la surface solide peut alors s'écrire :

$$k \sim \frac{\zeta}{\xi^2} \quad (1.64)$$

$$\sim \frac{\eta_{\text{solvant}}}{\xi} \quad (1.65)$$

Le frottement est ici réel. Si la viscosité du solvant vu par les chaînes de polymère est indépendante de la fraction volumique en polymère des solutions, le coefficient de frottement interfacial suit alors la loi d'échelle suivante :

$$k \sim \frac{\eta_{\text{solvant}}}{a} \phi^{3/4} \quad (1.66)$$

Pour des solutions de polymère en régime semi-dilué, la dépendance de la longueur de glissement avec la fraction volumique en polymère peut alors être déduite :

$$b = \frac{\eta_{\phi}}{k} \quad (1.67)$$

$$b \sim a P^3 \phi^3 \quad (1.68)$$

Remarquons que les lois d'échelle pour  $b(\phi)$  et  $k(\phi)$  obtenues pour ce modèle de dissipation d'énergie dans la dernière couche de fluide sont les mêmes que pour le modèle de couche de déplétion. Il n'y a rien d'étonnant à cela, puisque notre raisonnement se base sur des lois d'échelle et que la seule longueur caractéristique du problème est le diamètre d'un blob  $\xi$ .

## 1.9 Régime transitoire de glissement

Jusqu'à présent, nous avons toujours discuté de la longueur de glissement  $b$  comme d'une grandeur indépendante du temps expérimental  $t$ . Cependant, il existe quelques rares publications où cette dépendance temporelle de  $b$  est évoquée.

### 1.9.1 Polymères fondus

Reiter et Khanna ont ainsi mesuré  $b(t)$  pour un film mince de longues chaînes de PDMS démouillant sur une couche de chaînes courtes de PDMS greffées [92]. La figure 1.35, extraite de Reiter *et al.* [92], présente la longueur de glissement  $b$  en fonction du temps de démouillage  $t$ . Si la brosse est recuite avec le film mince déjà déposé dessus, la longueur de glissement est indépendante du temps de démouillage. Pour un échantillon où le film de PDMS est déposé après le recuit,  $b$  diminue quand le temps de démouillage  $t$  augmente. Les auteurs ont attribué cette décroissance de  $b(t)$  à l'enchevêtrement de chaînes du fondu aux chaînes de surface. Plus le temps de démouillage est long, plus les chaînes en fondu ont pu s'enchevêtrer avec la surface, rendant le glissement plus difficile. Pour le recuit de la brosse et du film mince, l'enchevêtrement est déjà maximal au début de l'expérience :  $b(t)$  est constant.

La dépendance temporelle de la longueur de glissement dépend ici de l'interaction du polymère fondu avec la surface solide. Kazatchkov *et al.* ont montré que la dépendance temporelle du glissement pouvait aussi être due aux propriétés viscoélastiques du fondu

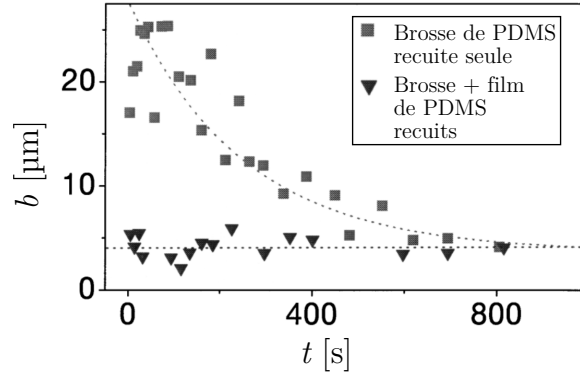


FIGURE 1.35 – Longueur de glissement  $b$  en fonction temps de démouillage  $t$  pour un film de PDMS de masse molaire  $308 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  démouillant sur une brosse de PDMS de masse molaire  $8,8 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $b(t)$  est constant si la brosse a été recuite avec le film de PDMS dessus.  $b(t)$  est décroissant si la brosse a été recuite seule et le film de PDMS déposé après le recuit. Les pointillés sont un guide pour les yeux. Figure extraite de Reiter *et al.* [92].

[93]. Les auteurs se sont inspirés du travail de Pearson et Petrie [94]. Ces derniers sont partis du constat que la contrainte locale d'un fluide viscoélastique dépend de l'histoire des déformations subies par les particules du fluide. Le fluide viscoélastique a donc une sorte de « mémoire », traduite dans un modèle de Maxwell par :

$$\sigma + \lambda \frac{d\sigma}{dt} = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (1.69)$$

De la même manière, Pearson et Petrie ont introduit la notion de « mémoire » de vitesse de glissement, ou glissement « retardé ». La vitesse de glissement suit une équation similaire à l'équation (1.69) :

$$V + \lambda_g \frac{dV}{dt} = \varphi(\sigma) \quad (1.70)$$

$\lambda_g$  est un temps de relaxation du glissement.  $\varphi(\sigma)$  est une fonction analytique qui dépend du modèle de glissement stationnaire choisi. Selon l'hypothèse de Navier,  $\varphi(\sigma) = k\sigma$ . Mais nous avons vu qu'il existe différents régimes de glissement (voir la section sur la transition de glissement 1.6.2) :  $\varphi(\sigma)$  peut prendre la forme  $a\sigma^m$  suivant le régime étudié.

Kazatchkov *et al.* ont utilisé cette notion de glissement « retardé » et, s'inspirant du modèle de Maxwell généralisé, ils l'ont étendu à un modèle multimode, suivant :

$$V_i + \lambda_{g,i} \frac{dV_i}{dt} = a_i \sigma^m \quad (1.71)$$

Où  $i$  indique le mode étudié. Kazatchkov *et al.* ont étudié les propriétés rhéologiques d'un fondu de polyéthylène (Dowlex 2049) en utilisant la technique dite *Large Amplitude Oscillatory Shear* (LAOS). Lorsque le glissement est stationnaire, ils ont mesuré  $V \propto \sigma^3$  : l'hypothèse de Navier n'est donc pas vérifiée. Grâce aux expériences de LAOS, ils ont déterminé les couples  $[\lambda_{g,i}, a_i]$  pour un modèle de glissement dynamique à deux modes. Ils ont ensuite comparé les différents modèles de glissement aux mesures expérimentales de l'évolution temporelle de la contrainte de cisaillement  $\sigma(t)$  lors d'un écoulement à contrainte imposée. La figure 1.36, adaptée de Kazatchkov *et al.* [93], présente la contrainte de cisaillement  $\sigma$  en fonction temps de cisaillement  $t$  pour un fondu de polyéthylène (Dowlex 2049) cisailé à  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  et à taux de cisaillement fixe.

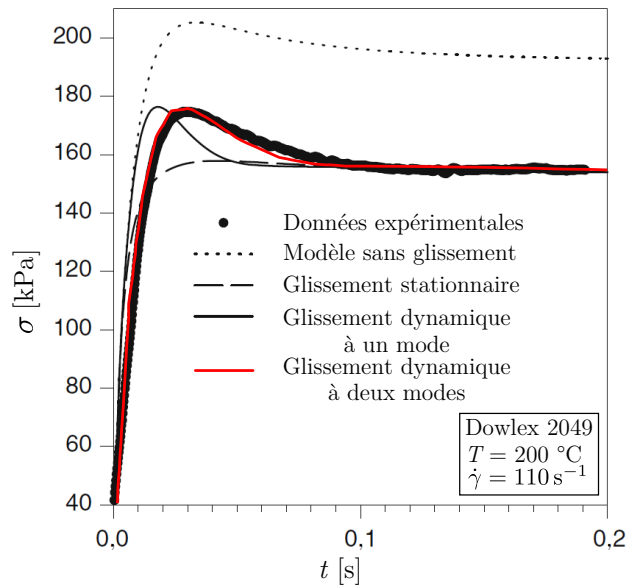


FIGURE 1.36 – Contrainte de cisaillement  $\sigma$  en fonction temps de cisaillement  $t$  pour un fondu de polyéthylène (Dowlex 2049) cisailé à  $T = 200\text{ °C}$  et  $\dot{\gamma} = 110\text{ s}^{-1}$ . Seul le modèle de glissement dynamique à deux modes s’ajuste parfaitement avec les données expérimentales. Figure adaptée de Kazatchkov *et al.* [93].

Si aucun glissement n’est considéré, le modèle prédit une contrainte finale trop importante (pointillés sur la figure 1.36). Si le modèle utilise un glissement stationnaire, le pic de contrainte n’est pas reproduit. Pour un modèle à un mode, suivant l’équation (1.70), le pic de contrainte est prédit, mais ne correspond pas aux données expérimentales. Notons que le temps de relaxation de glissement  $\lambda_g$  trouvé par ajustement sur ces données vaut approximativement 2,5 fois le temps de reptation du fondu. Enfin, le modèle à deux modes décrit par (1.71) reproduit parfaitement la courbe expérimentale  $\sigma(t)$ .

Kazatchkov *et al.* ont ainsi présenté un modèle de glissement dynamique complet, qui reproduit bien leurs données expérimentales. Néanmoins, l’origine même des temps de relaxation de glissement  $\lambda_{g,i}$  et leurs relations avec les propriétés du fluide ne sont pas comprises.

### 1.9.2 Solutions de polymère

Un régime transitoire de glissement a également été observé pour des solutions de polymère.

Archer *et al.* ont étudié la relaxation de glissement d’une solution de polystyrène de haut poids moléculaire dans du phosphate de tricrésyle (TCP) [95]. La solution de polymère est comprimée entre deux plaques de verre. Le fluide est mis en écoulement. Une fois l’écoulement stationnaire atteint, l’écoulement est arrêté et la longueur glissée  $d_g$  sur la surface entraînant le fluide est mesurée en fonction du temps  $t_{\text{après arrêt cisaillement}}$ . La figure 1.37, extraite de Archer *et al.* [95], présente la longueur glissée normalisée par la longueur glissée en fin d’expérience  $d_g/d_{g,\text{fin}}$  en fonction du temps écoulé après l’arrêt du cisaillement  $t_{\text{après arrêt cisaillement}}$ , pour différentes déformations initiales du fluide  $\gamma$ .

Quelle que soit la déformation  $\gamma$  imposée au liquide avant la fin de l’écoulement, la longueur glissée augmente avec le temps  $t_{\text{après arrêt cisaillement}}$ . L’arrêt du glissement est donc

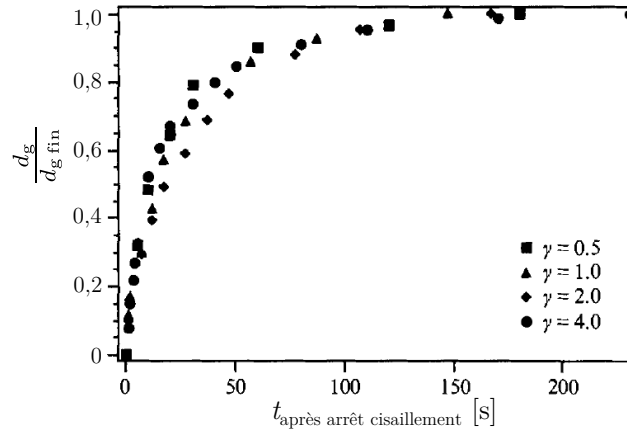


FIGURE 1.37 – Dynamique de glissement après l'arrêt de l'écoulement d'une solution de polystyrène de masse molaire  $2.10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans du phosphate de tricrésyle (TCP) pour  $\phi = 0,08$ . Longueur glissée normalisée par la longueur glissée en fin d'expérience  $d_g/d_{g,fin}$  en fonction du temps écoulé après l'arrêt du cisaillement  $t_{\text{après arrêt cisaillement}}$ , pour différentes déformations initiales du fluide  $\gamma$ . Figure extraite de Archer *et al.* [95].

progressif. De plus, Archer *et al.* ont mesuré un temps caractéristique de relaxation du glissement proche du temps de reptation de la solution.

Hayes *et al.* se sont intéressés à la mise en glissement d'une solution de polystyrène de haut poids moléculaire dans du diéthylphthalate (DEP) [96]. De même que Kazatchkov *et al.* pour les polymères fondus, ils ont mesuré la dépendance de la contrainte de cisaillement  $\sigma$  avec le temps de cisaillement  $t$ , pour différents taux de cisaillement. La figure 1.38 (a) présente la contrainte de cisaillement normalisée par le module au plateau  $G_e$  en fonction du nombre de Weissenberg  $Wi$  pour différents temps de cisaillement  $t$ .

La contrainte de cisaillement dépend du taux de cisaillement, mais aussi du temps de cisaillement. Hayes *et al.* ont couplé leurs mesures rhéologiques à une mesure de la vitesse de glissement  $V$  en fonction du temps de cisaillement  $t$  grâce à une mesure du champ de vitesse à l'aide d'un microscope confocal. La figure 1.38 (b) présente la vitesse de glissement  $V$  en fonction du temps de cisaillement  $t$  pour un taux de cisaillement fixe. La vitesse de glissement augmente avec le temps de cisaillement. Elle atteint un régime stationnaire après un temps caractéristique proche de 2 fois le temps de reptation de la solution.

Ainsi Archer *et al.* et Hayes *et al.* ont montré qu'il existe un régime transitoire de mise en glissement et d'arrêt de glissement pour des solutions de polymère. Ils ont remarqué que les temps caractéristiques de ces régimes transitoires sont proches des temps de reptation des solutions. Néanmoins, la faible quantité de données ne permet pas de conclure quant aux mécanismes précis de mise en glissement des solutions de polymère.

## 1.10 Problématiques

Dans cette brève revue de l'état de l'art sur le frottement des polymères, nous avons mis en évidence la complexité des mécanismes moléculaires mis en jeu. Même si de nombreuses études ont permis de mieux cerner les mécanismes moléculaires à l'origine du glissement des polymères, de nombreuses questions restent ouvertes.

Les mécanismes contrôlant le frottement des polymères fondus sont globalement bien

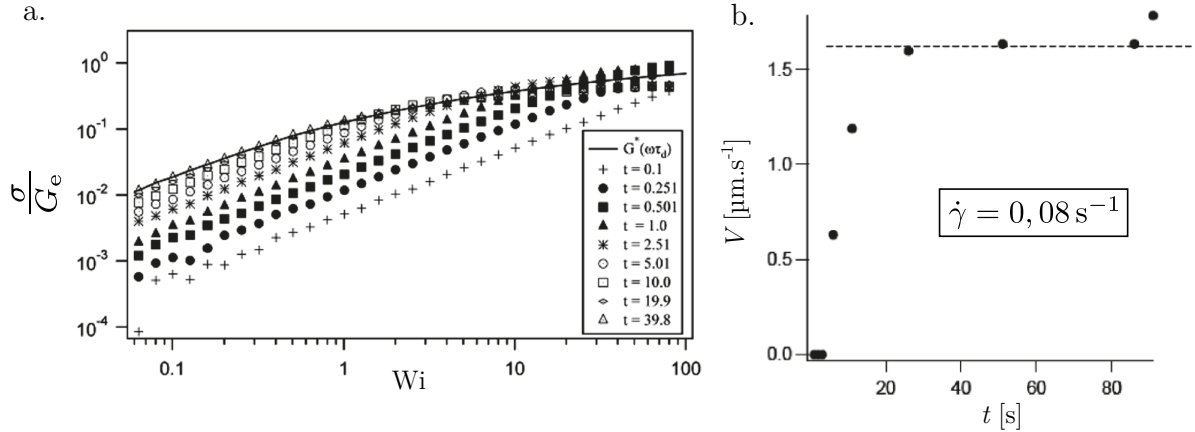


FIGURE 1.38 – Mise en glissement d’une solution de polystyrène de masse molaire  $8,42 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans du diéthylphtalate (DEP) pour  $\phi = 0,06$ . (a) Contrainte de cisaillement normalisée par le module au plateau  $G_e$  en fonction du nombre de Weissenberg  $Wi$  pour différents temps de cisaillement  $t$ . (b) Vitesse de glissement  $V$  en fonction du temps de cisaillement  $t$  pour un taux de cisaillement  $\dot{\gamma} = 0,08 \text{ s}^{-1}$ . Figure adaptée de Hayes *et al.* [96].

compris. Néanmoins, la question de l’influence de la température sur le frottement des fondus reste ouverte, avec des données expérimentales contradictoires. Comment le coefficient de frottement interfacial dépend-il de la température? Comment sa dépendance potentielle avec la température affecte-t-elle celle de la longueur de glissement avec la température?

Pour les solutions de polymères, notamment en régime semi-dilué, très peu d’études ont été menées pour identifier les mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement de solutions sur des surfaces de physico-chimie contrôlée. Se posent alors de nombreuses questions. Le glissement fort observé est-il nécessairement apparent et dû à la formation d’une couche déplétée à la paroi? Comment le frottement des solutions dépend-il de la fraction volumique en polymère? Ces dépendances, si elles existent, peuvent-elles conduire à une réelle identification des mécanismes de frottement des solutions? Ceci peut-il permettre de mieux comprendre le frottement de liquides simples?

Pour répondre à ces questions, notre travail s’est concentré sur deux points. La première partie de cette thèse a été dédiée à l’étude de l’influence de la température sur le frottement de fondu de PDMS. Nous présenterons ce travail, mené avec M. Hénot, dans le chapitre 4. Le cœur de notre travail s’est ensuite concentré sur l’étude du frottement de solutions de polymère en régime semi-dilué. Nous nous sommes d’abord focalisés sur l’influence de la fraction volumique sur le frottement des solutions, en régime newtonien : ces résultats seront présentés dans le chapitre 5. Pour mener cette seconde partie de notre étude, nous avons été conduits à définir un système expérimental modèle, adapté à la technique de caractérisation du glissement que nous avons utilisée et optimisée pour l’étude des solutions. Ce système expérimental est présenté au chapitre 2, avec les techniques de caractérisation classiques que nous avons mises en œuvre pour réellement le contrôler, en volume et en surface. Le chapitre 3 est consacré à la description de la technique de vélocimétrie par photolyse que nous avons utilisée et optimisée pour suivre le glissement de solutions. Afin de nous affranchir d’hypothèses sur la structure de l’interface solide /

solution de polymère, hypothèses nécessaires à la formulation de mécanismes moléculaires de frottement des solutions, nous avons directement observé cette structure d'interface grâce à des expériences de réflectivité de neutrons. Les résultats de ces expériences menées au Laboratoire Léon Brillouin sont présentés dans le chapitre 7. Enfin, le système étudié nous a permis de mettre en évidence un régime transitoire correspondant à une mise en glissement des solutions de polymère : nous détaillons les mécanismes de mise en glissement dans le chapitre 6.

## CHAPITRE

### 2

# MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Avant de discuter nos résultats sur le frottement des fondus et des solutions semi-diluées de polymère, nous présentons dans ce chapitre les polymères et les surfaces utilisés au cours de notre travail de thèse. Nous commençons par présenter deux polymères classiques, le polystyrène et le polydiméthylsiloxane, dont nous avons étudié le frottement. Nous décrivons ensuite uniquement les méthodes classiques de caractérisation des propriétés de volume que nous avons utilisées au cours de notre travail. Nous détaillons les protocoles de préparations de surfaces ainsi que leurs méthodes de caractérisation les plus classiques. Les méthodes plus spécifiques, pour lesquelles nous avons développé des dispositifs, des protocoles et des traitements de données particuliers seront détaillées et discutées dans les chapitres suivants.

## 2.1 Polymères modèles

Ce travail s'est concentré sur l'étude de deux polymères linéaires neutres, considérés par la suite comme des polymères modèles : le polydiméthylsiloxane et le polystyrène. Nous en présentons ici les principales caractéristiques.

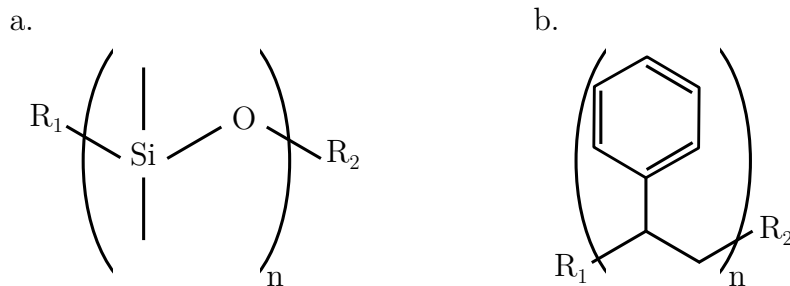


FIGURE 2.1 – Formule chimique plane (a) du polydiméthylsiloxane, (b) du polystyrène.



	$M_0$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$a$ [nm]	$d$	$M_e$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$T_g$ [°C]
PDMS	74	0,5	0,965	7400	-127
PS	104	0,55	1,04	13000	100

TABLE 2.1 – Caractéristiques des polymères modèles utilisés.  $M_0$  et  $a$  sont respectivement la masse molaire et la taille d'un monomère.  $\rho$  est la masse volumique du polymère.  $M_e$  est la masse moyenne d'enchevêtrement [97] et  $T_g$  la température de transition vitreuse du polymère [98].  $a$  est estimé par  $a^3 = \frac{M_0}{\rho \mathcal{N}_A}$ .

### 2.1.1 Polydiméthylsiloxane

Le polydiméthylsiloxane (PDMS) est un polymère linéaire neutre. C'est un polymère organominéral appartenant à la famille des siloxanes, de formule brute  $(C_2H_6OSi)_n$ . Sa formule chimique plane est représentée sur la figure 2.1 (a) et ses caractéristiques principales sont regroupées dans la table 2.1. Il est presque inerte et présente une bonne résistance à l'oxydation. De ce fait, il est beaucoup utilisé pour la fabrication de canaux micro fluidiques. Sa température de transition vitreuse est basse :  $T_g = -127^\circ\text{C}$ . Il se trouve donc à l'état liquide à température ambiante.

Les terminaisons  $\alpha$  et  $\omega$ , représentées par  $R_1$  et  $R_2$  sur la figure 2.1 (a), peuvent présenter des fonctionnalités chimiques différentes : hydroxyle, silanol, méthyle, vinyle... Le fondu de PDMS commercial que nous avons utilisé pour obtenir les résultats décrits au le chapitre 4 est un PDMS terminé di silanol. Des terminaisons hydroxyles peuvent interagir avec de groupement silanol SiOH par liaison hydrogène et donc favoriser l'adsorption du PDMS sur des surfaces de silicium [99]. Des terminaisons mono amines et mono vinyles permettent un greffage sur des surfaces contrôlées. Nous reviendrons sur les protocoles de greffage de ces polymères dans la section 2.3.3

Enfin, lorsqu'il porte des terminaisons spécifiques, le PDMS peut être réticulé : nous avons par la suite utilisé cette propriété afin de fabriquer des lentilles d'élastomère de PDMS.

### 2.1.2 Polystyrène

Le polystyrène (PS) est, comme le PDMS, un polymère linéaire non chargé, de formule brute  $(C_8H_8)_n$ . Sa formule chimique plane est représentée sur la figure 2.1 (b) et ses caractéristiques principales sont regroupées dans la table 2.1. Nous n'avons utilisé que du polystyrène atactique : les groupements phényles rattachés aux carbones asymétriques ont une répartition aléatoire. Le PS atactique ne cristallise pas. Sa température de transition vitreuse est de  $T_g = 100^\circ\text{C}$ . Ce polymère a beaucoup été étudié dans la littérature. De plus, il est commercialisé avec une polymolécularité basse en tant que standards de chromatographie d'exclusion stérique (GPC), aussi bien sous sa forme deutérée que sous sa forme hydrogénée : cette spécificité sera utilisée pour des expériences neutroniques.

## 2.2 Caractérisation des polymères

### 2.2.1 Rhéologie

Les propriétés rhéologiques des polymères ont été caractérisées à l'aide d'un rhéomètre Anton Paar MCR 302 au Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay). Pour travailler

à taux de cisaillement constant, nous avons privilégié la géométrie cône-plan. En pratique, le liquide est placé entre un cône de diamètre  $d$  et d'angle  $\theta$  et un plan. Le cône est tronqué de quelques micromètres : cette troncature permet de laisser un léger espacement (typiquement  $50 \mu\text{m}$ ) entre le cône et le plan afin d'éviter tout frottement (et donc un échauffement) entre les deux surfaces. Pour toutes les mesures de rhéologie de ce manuscrit, nous avons travaillé avec un cône de diamètre  $25 \text{ mm}$  et un angle de  $2^\circ$ . Le couple  $\Gamma$  qu'il faut appliquer au fluide pour le mettre en écoulement est mesuré avec précision par le rhéomètre.

Les mesures de rhéologie peuvent être effectuées suivant deux méthodes. La première méthode consiste à imposer la vitesse de rotation  $\Omega$  (ou le couple) à une valeur constante. Le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  appliqué au fluide est alors directement relié à la géométrie du système :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\theta} \quad (2.1)$$

Le taux de cisaillement appliqué au fluide est constant dans l'ensemble de l'échantillon, à la différence de la géométrie plan-plan où  $\dot{\gamma}$  varie avec la distance au centre. La mesure de la viscosité  $\eta(\dot{\gamma})$  est déduite de la mesure du couple  $\Gamma$  nécessaire pour imposer un écoulement à la vitesse  $\Omega$  :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{12\theta}{\pi d^3 \Omega} \quad (2.2)$$

La seconde méthode de mesure consiste à imposer un cisaillement alternatif au fluide. Le cône oscille à la pulsation  $\omega$ . L'amplitude  $\gamma$  des oscillations est choisie pour maximiser le couple mesuré tout en restant dans un régime de réponse linéaire du matériau. Le couple mesuré présente une partie  $\Gamma'$  en phase avec l'excitation et une partie  $\Gamma''$  en quadrature de phase. De la mesure de ces deux quantités sont déduits les modules de stockage  $G'$  et de perte  $G''$ . La viscosité mesurée est alors complexe :

$$\eta^*(\omega) = \frac{G'(\omega) + jG''(\omega)}{\omega} \quad (2.3)$$

D'après la loi phénoménologique de Cox-Merz [100], les mesures sous écoulement et sous oscillation sont équivalentes :  $|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})$ .

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi de mesurer les propriétés rhéologiques des polymères liquides sous oscillations. En effet, cette seconde méthode permet notamment de mesurer précisément le temps de reptation du liquide. Nous présentons ici un résultat typique de la rhéologie d'un polymère et nous expliquons quelles grandeurs caractéristiques peuvent être extraites de ces mesures.

La figure 2.2 présente les résultats obtenus pour une solution de polystyrène de masse molaire  $M_n = 10,153 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $D = 1,08$ ) dans du diéthylphthalate, à la fraction volumique en PS  $\phi = 0,0495$ . Les mesures ont été réalisées à température  $T = 22^\circ\text{C}$  et en oscillations d'amplitude  $\gamma = 7\%$ . Le module de stockage  $G'$ , le module de perte  $G''$  et la viscosité  $\eta^*$  de la solution sont représentés en fonction de la pulsation angulaire d'excitation  $\omega$ . Le temps de reptation  $\tau_{\text{rep}}$  des chaînes des polymères en solution correspond à l'inverse de la pulsation angulaire d'excitation critique  $\omega_c$  pour laquelle le module de stockage est égal au module de perte. Pour une pulsation supérieure à cette pulsation critique, le fluide devient rhéofluidifiant.

Ces mesures rhéologiques permettent donc d'extraire la viscosité en régime newtonien  $\eta_\phi = 3840 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  et le temps de reptation de la solution  $\tau_{\text{rep}} = 24 \text{ s}$ .

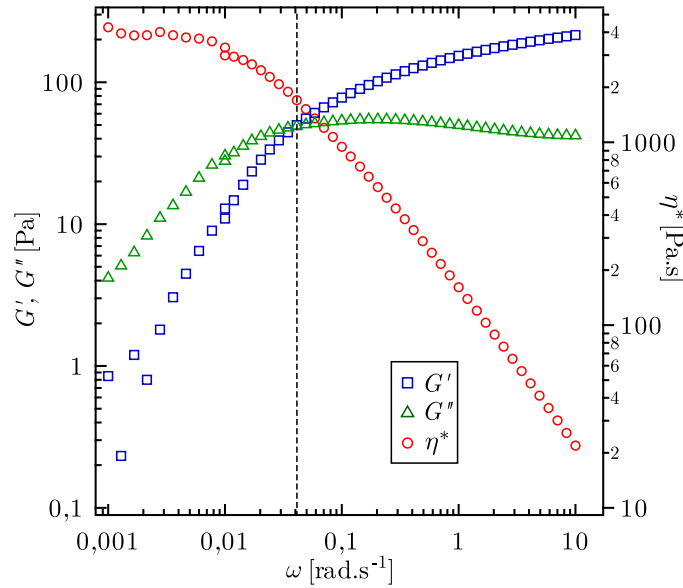


FIGURE 2.2 – Exemple de données rhéologiques pour une solution de PS dans le DEP, ici  $\phi = 0,0495$ . Module de stockage  $G'$ , module de perte  $G''$  et viscosité  $\eta^*$  de la solution en fonction de la pulsation angulaire d'excitation  $\omega$ . Les pointillés indiquent la pulsation critique  $\omega_c$  au-delà de laquelle le fluide devient rhéofluidifiant.

### 2.2.2 Diffusion de neutrons aux petits angles

La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) permet d'avoir accès à la structure d'un matériau dans son volume. Les tailles caractéristiques sondées sont de l'ordre de  $\sim 1$  nm à  $\sim 100$  nm. La figure 2.3, extraite de Cousin *et al.* [101], présente le principe de la diffusion de neutrons. Une onde neutronique plane  $\psi_i$ , de longueur d'onde  $\lambda$ , est envoyée sur l'échantillon à caractériser. Elle s'écrit :

$$\psi_i = \psi_0 e^{j(\omega t - k_i x)} \quad (2.4)$$

$k_i = \frac{2\pi}{\lambda}$  est la norme du vecteur d'onde incidente et  $\omega$  la pulsation de l'onde. L'onde est diffusée dans toutes les directions, sous la forme d'une onde sphérique dont l'amplitude décroît comme l'inverse de la distance d'observation  $r_{\text{obs}}$ . Loin d'un échantillon, elle peut être considérée comme une onde plane  $\psi_d$  :

$$\psi_d = \frac{\psi_0}{r_{\text{obs}}} \sum_{n=1}^N b_n e^{j(\vec{Q} \cdot \vec{r}_n - \omega t)} \quad (2.5)$$

$N$  est le nombre d'atomes qui composent l'échantillon.  $\vec{r}_n$  est la position de l'atome  $n$ .  $\vec{Q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$  est le vecteur de diffusion. Enfin  $b_n$  est la **longueur de diffusion cohérente** de l'atome  $n$ . Cette grandeur, homogène à une longueur, est caractéristique de l'interaction neutron-matière. Nous reviendrons plus en détail sur cette grandeur dans le chapitre consacré à la réflectivité de neutrons (voir chapitre 7). Il est plus aisé de considérer les éléments de volume qui composent l'échantillon, plutôt que ses atomes. L'onde diffusée s'écrit alors :

$$\psi_d(Q, t) = \frac{\psi_0}{r_{\text{obs}}} e^{-j\omega t} \int_V \mathcal{N}b(\vec{r}) e^{j(\vec{Q} \cdot \vec{r})} d^3r \quad (2.6)$$

$\mathcal{N}$  est la densité volumique d'atome. Le produit  $\mathcal{N}b$  est appelé **densité de longueur de diffusion cohérente** (DLDC). Notons que l'amplitude de l'onde diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier de la DLDC.

Lors d'une expérience de diffusion de neutrons aux petits angles, la grandeur mesurée est l'intensité  $I(\theta) = |\psi_d|^2$  diffusée selon l'angle de diffusion  $\theta$ . Si  $\theta \ll 1$ , le vecteur de diffusion est lié à  $\theta$  par :

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \sim \frac{2\pi}{\lambda} \theta \quad (2.7)$$

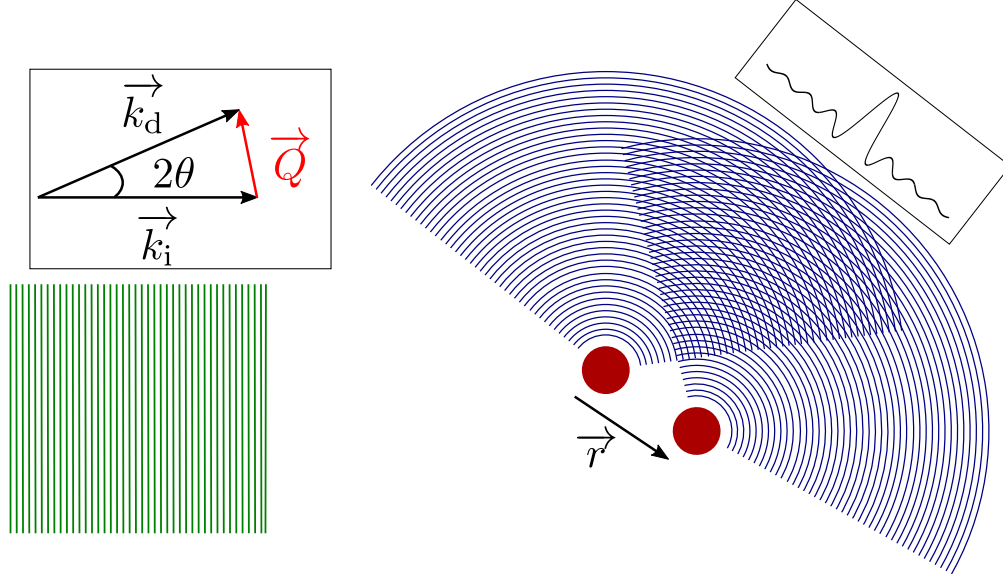


FIGURE 2.3 – Principe de la diffusion et définition du vecteur de diffusion  $Q$ . Figure inspirée de Cousin *et al.* [101].

### 2.2.2.1 Application aux solutions de polymère

Nous nous concentrons ici sur le cas particulier d'une solution de polymère. On pourra trouver d'autres systèmes dans la revue exhaustive sur la DNPA de F. Cousin [101]. Nous détaillons uniquement le principe d'utilisation de la DNPA aux solutions. Une application plus spécifique aux solutions utilisées dans notre travail de thèse est présentée dans la section 5.1.2.

Considérons une solution composée d'un polymère, de fraction volumique  $\phi$  et de DLDC  $\mathcal{N}b_{\text{polymère}}$ , et d'un solvant de DLDC  $\mathcal{N}b_{\text{solvant}}$ . La DLDC de la solution s'écrit :

$$\mathcal{N}b_{\text{solution}} = \mathcal{N}b_{\text{solvant}}(1 - \phi) + \phi \mathcal{N}b_{\text{polymère}} \quad (2.8)$$

$$= \mathcal{C}\phi + \mathcal{N}b_{\text{solvant}} \quad (2.9)$$

$\mathcal{C} = \mathcal{N}b_{\text{polymère}} - \mathcal{N}b_{\text{solvant}}$  représente le contraste entre le polymère et le solvant. Dans une expérience de DNPA, l'intensité diffusée quantifie les fluctuations de DLDC, directement liées aux fluctuations de fraction volumique  $\delta\phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) - \bar{\phi}(\vec{r})$ . L'intensité diffusée s'écrit (voir [102] p.46) :

$$I(Q) = I_0 \mathcal{C}^2 \int g(r) e^{-j\vec{Q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (2.10)$$

$g(r) = \delta\phi(\vec{r})\delta\phi(\vec{0})$  est la fonction de corrélation des fluctuations de fraction volumique. Pour une solution de polymère, cette fonction de corrélation est directement liée à la conformation des chaînes en solution [3, 103]. La mesure de  $I(Q)$  donne ainsi accès à des grandeurs caractéristiques des chaînes de polymère en solution, tels le rayon de Flory en solution diluée ou la taille des blobs  $\xi$  pour une solution en régime semi-dilué [103] (voir 5.1.2).

### 2.2.2.2 Description du spectromètre PACE

Nos expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées sur le spectromètre PACE, au Laboratoire Léon Brillouin. Nous décrivons ici le principe de fonctionnement du spectromètre ainsi que quelques étapes du traitement de données.

La figure 2.4 présente le schéma du spectromètre PACE. Les neutrons thermiques sont guidés du réacteur d'Orphée jusqu'au spectromètre grâce à des guides de neutrons. Le faisceau entrant est un faisceau « blanc », contenant de multiples longueurs d'onde. Il traverse un monochromateur, constitué d'un rotor cylindrique composé d'ailettes hélicoïdales de  $B_4C$ , composant qui absorbe les neutrons. Ce monochromateur est en réalité un sélecteur de vitesse : seuls les neutrons arrivant à une vitesse  $v$  précise sortiront du monochromateur, avec une longueur d'onde  $\lambda = \frac{h}{m_{\text{neutron}}v}$ . Les longueurs d'onde accessibles sont comprises entre  $3 \text{ \AA}$  et  $25 \text{ \AA}$ , avec une erreur relative de l'ordre de 10%. Le faisceau de neutrons est ensuite collimaté à l'aide de deux diaphragmes en  $B_4C$ . L'échantillon est placé dans des cuves en quartz : en effet, le quartz permet une bonne transmission et une faible diffusion des neutrons. La température  $T$  de l'échantillon est contrôlable, avec  $T \in [10; 80] \text{ }^\circ\text{C}$ . Le détecteur est composé de 30 anneaux concentriques contenant du  $BF_3$ , de 1 cm d'épaisseur. La distance  $D$  entre l'échantillon et le détecteur peut varier entre 1 et 5 m. Ainsi, en choisissant une configuration  $(D, \lambda)$ , il est possible de choisir la gamme de vecteurs de diffusion sondée. Typiquement, la gamme de vecteurs accessibles est comprise entre  $2.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  et  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ .

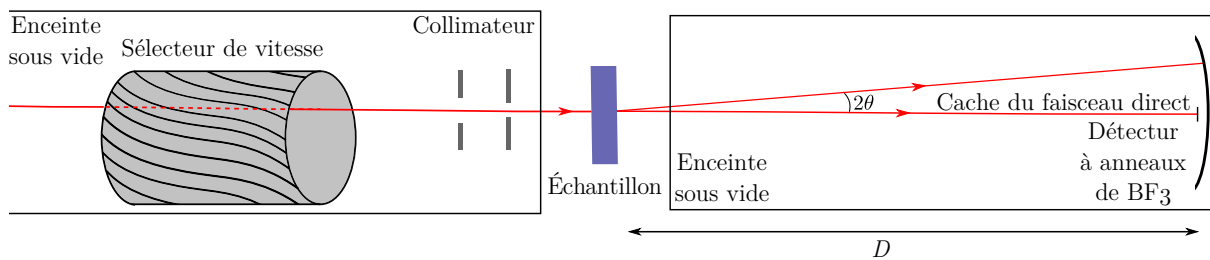


FIGURE 2.4 – Schéma du spectromètre PACE.

En pratique, l'intensité diffusée mesurée  $I_{\text{mes}}$  est la résultante de plusieurs contributions. Afin d'isoler la contribution de l'échantillon  $I_{\text{ech}}$ , il est nécessaire de mesurer les autres composantes. Il faut donc mesurer l'intensité du bruit de fond  $I_{\text{fond}}$ , bruit électronique, mais aussi dû aux neutrons ne provenant pas du faisceau de neutrons. Il est également nécessaire de mesurer l'intensité diffusée par la cellule contenant l'échantillon  $I_{\text{cel}}$  ainsi que sa transmission  $T_{\text{cel}}$ . Enfin, il faut mesurer la transmission de l'échantillon placé dans la cellule  $T_{\text{mes}}$ . L'intensité de l'échantillon seul  $I_{\text{ech}}$  peut alors être calculée suivant :

$$I_{\text{ech}} = \frac{I_{\text{mes}} - I_{\text{fond}}}{eT_{\text{mes}}} - \frac{I_{\text{cel}} - I_{\text{fond}}}{eT_{\text{cel}}} \quad (2.11)$$

où  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon.

## 2.3 Préparation des surfaces

Pour l'ensemble de nos expériences, nous avons utilisé deux types de surfaces de silice : des pastilles de silicium, aussi appelées *wafers*, et des blocs de silice amorphe.

Les pastilles de Si (achetées à l'entreprise Si-Mat) sont des surfaces monocristallines taillées dans le plan cristallin (100). Nous utilisons de pastilles de 2" de diamètre et de 3 mm d'épaisseur. Elles sont polies jusqu'à l'obtention d'une rugosité inférieure à 5 Å RMS (rugosité mesurée par réflectivité de neutrons, voir p.38 [58]). Ces surfaces peuvent donc être considérées comme planes et lisses, caractéristiques nécessaires pour des mesures d'ellipsométrie, de réflectivité de neutrons ou de rayons X, mais aussi pour des expériences de glissement, afin que l'épaisseur de liquide cisailé soit la plus contrôlée possible. Une couche de silice amorphe ( $\text{SiO}_2$ ) se forme par oxydation naturelle à la surface de la pastille de Si. L'épaisseur de cette couche, mesurée par ellipsométrie (voir section 2.4.1), est de l'ordre de 2 nm avec une bonne reproductibilité dans la mesure de cette épaisseur (plus ou moins 0,2 Å) sur l'ensemble des pastilles d'un lot. À l'échelle moléculaire, la surface de silice est composée de différents groupements moléculaires. Des ponts siloxane Si–O–Si sont présents à la surface. Ils sont globalement peu réactifs. Des groupes silanols Si–OH sont présents en grand nombre (suivant la méthode de synthèse de la silice, entre 2 et 8 OH·nm<sup>-2</sup> [104,105]) et peuvent constituer de bons sites d'adsorption, pour des polymères (en particulier ceux avec un atome d'oxygène dans le squelette de la chaîne) comme pour des molécules d'eau. Ainsi, les pastilles de Si sont considérées comme des surfaces hydrophiles, recouvertes par une fine couche d'eau [106].

Les blocs de silice amorphe sont fabriqués et polis par l'entreprise Fichou. Nous avons mesuré par réflectivité de rayons X une rugosité de 3,7 Å RMS. À l'échelle moléculaire, ces blocs de silice présentent des propriétés de surface analogues aux pastilles de Si.

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les expériences de glissement de polymères montrent une nette dépendance du glissement à la chimie des surfaces. Une partie essentielle de la préparation des expériences consiste donc à contrôler et caractériser la physico-chimie de ces substrats. Nous présentons ici les procédés que nous avons employés, aussi bien pour nettoyer les substrats que pour en modifier la chimie de surface, par silanisation, greffage ou adsorption d'un polymère.

### 2.3.1 Nettoyage des surfaces

Nous avons vu dans les sections 1.6.2 et 1.8.1 que la présence de chaînes adsorbées sur un substrat est responsable d'une transition de glissement. Nous souhaitons éviter si possible cette transition de glissement, mais aussi contrôler les processus de greffage / adsorption de polymère. De plus, après le polissage des surfaces, certaines pollutions organiques restent sur la surface. Nous avons donc utilisé deux procédures de nettoyage de nos substrats : un traitement UV-ozone et un nettoyage chimique par un mélange appelé Piranha. Les surfaces ayant subi au moins un de ces traitements seront appelées par la suite surfaces *nues*.

2.3.1.1 Traitement UV-ozone

La surface est placée sous une lampe à vapeur de mercure émettant à deux longueurs d'onde  $\lambda_1 = 184,9 \text{ nm}$  et  $\lambda_2 = 253,7 \text{ nm}$ , dans un réacteur où circule un flux de dioxygène. La longueur d'onde  $\lambda_1$  transforme l'oxygène en ozone. La longueur d'onde  $\lambda_2$  découpe l'ozone et permet de casser les liaisons chimiques des composés organiques présents sur la surface, produisant ainsi des molécules simples telles  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$  [107]. Ces molécules volatiles sont évacuées par le flux d'oxygène. Les groupes silanols présents à la surface sont alors « régénérés », puisque dégagés. Les surfaces utilisées dans ce manuscrit ont subi un traitement UV-ozone entre 30 min et 1 h. Pour plus d'efficacité du procédé, les surfaces sont placées à quelques centimètres de la lampe UV [107].

Nous avons pu constater l'efficacité d'une heure de traitement UV-ozone sur un bloc de silice. Pour cela, nous avons mesuré le spectre de réflectivité de rayons X (technique décrite dans la section 2.4.2) pour un bloc de silice traité par UV-ozone pendant 1 h. Une couche de polystyrène a alors été adsorbée sur ce bloc, à partir d'une solution de polystyrène dans le diéthylphtalate de fraction volumique  $\phi = 0,0604$  et de masse molaire  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

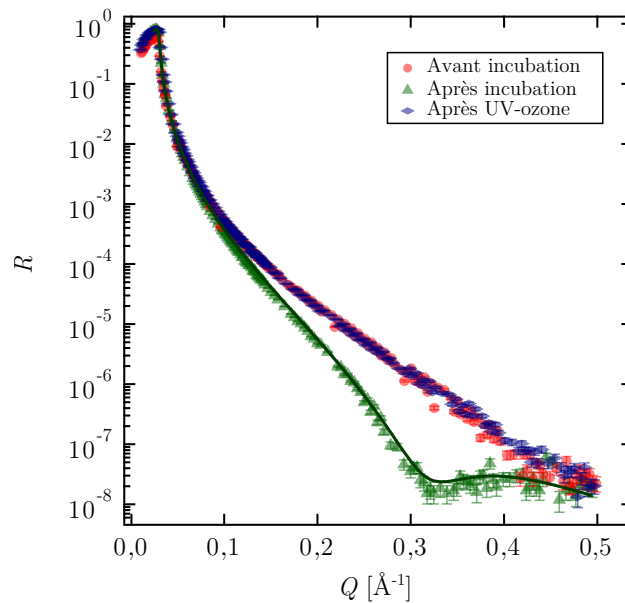


FIGURE 2.5 – Spectres de réflectivité de rayons X de l'interface air / silice avant incubation dans une solution de PS dans le DEP (en rouge), après incubation (en vert) et après traitement UV-ozone (en bleu). La ligne pleine correspond à l'ajustement de courbe pour une couche de PS d'épaisseur  $z^* = 9,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$  et de rugosité  $\Sigma = 4,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$ .

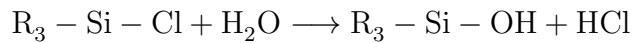
La figure 2.5 regroupe les spectres de réflectivité de rayons X avant et après incubation, ainsi qu'après traitement UV-ozone. L'épaisseur de cette couche  $z^* = 9,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$  et sa rugosité  $\Sigma = 4,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$  sont déterminées grâce à un ajustement de courbe sur les données expérimentales (voir section 2.4.2). Enfin, nous avons nettoyé à nouveau le bloc de silice pendant 1 h sous UV-ozone. Nous obtenons un spectre de réflectivité identique à celui obtenu pour le bloc avant incubation. La couche de PS adsorbée a été totalement retirée, sans que ce traitement n'altère la rugosité de la surface de silice.

### 2.3.1.2 Nettoyage grâce au mélange Piranha

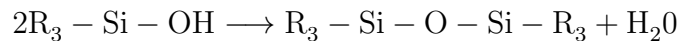
Si le nettoyage par UV-ozone n'est pas suffisant pour retirer une couche organique du substrat (cas des couches épaisses), il est possible d'utiliser le mélange appelé Piranha, composé d'un mélange 1 :1 en volume d'eau oxygénée à 30 % (Aldrich) et d'acide sulfurique à 99 % (Carlo Erba). Ce mélange attaque les composés organiques présents à la surface [108]. La réaction entre l'eau oxygénée et l'acide sulfurique est très exothermique : il convient de verser lentement l'acide dans l'eau afin d'éviter que la réaction ne s'emballe. Les surfaces sont nettoyées dans ce mélange pendant environ 20 min puis rincées à l'eau distillée. La surface peut ensuite être séchée sous vide et conservée sous étuve à 250 °C.

### 2.3.2 Silanisation des surfaces

Il est possible de modifier la chimie de surface par une réaction de silanisation, c'est-à-dire grâce à une réaction créant une liaison covalente entre un silane et la surface de silice. Nous appelons silane, ou chlorosilane, une molécule de formule  $R_3-Si-Cl$ , où R est un groupement inerte. Les silanes réagissent avec l'eau pour former des groupes silanols  $Si-OH$  suivant la réaction :



Les silanols  $R_3-Si-OH$  peuvent alors former des liaisons hydrogène avec les groupes silanols  $Si-OH$  de la surface de silice. Par élimination d'eau, le silane initial est greffé de manière covalente à la surface. Cependant, suivant la même réaction entre les groupes silanols, deux molécules  $R_3-Si-OH$  peuvent se condenser :



Ces réactions de condensation entre les silanes rendent leur conservation difficile. Il faut prendre des précautions pour rester en atmosphère anhydre.

Une monocouche auto assemblée est formée sur la surface à la fin de la réaction de silanisation. Elle doit être la plus dense possible, afin d'obtenir une surface homogène. Nous décrivons ici deux protocoles de silanisation : un en phase liquide et l'autre en phase vapeur. La table 2.2 résume les caractéristiques des silanes utilisés dans ce travail de thèse.

silane	type de silanisation	référence vendeur
octadécyltrichlorosilane (OTS)	phase liquide	Sigma, 95 %
triéthoxy(3-glycidyoxypropyl)silane	phase vapeur	Sigma, $\geq 97$ %

TABLE 2.2 – Caractéristiques des silanes utilisés dans ce travail de thèse.

#### 2.3.2.1 Silanisation en phase liquide

Une couche auto assemblée d'octadécyltrichlorosilane (OTS :  $CH_3-(CH_2)_{17}-SiCl_3$ ) peut être préparée en suivant le protocole détaillé de Silberzan [109] et Pit [46]. Une pastille de silicium subit un traitement UV-ozone pendant 30 minutes afin de la nettoyer de toute impureté organique et de régénérer les sites silanols de surfaces. Un mélange de tétrachlorométhane ( $CCl_4$ ) et de chloroforme (0,6 : 0,4 V/V) saturé en eau est préparé. Afin de retirer les molécules d'OTS (Sigma, 95 %) qui se seraient condensées, le silane doit



être fraîchement distillé sous vide, à l'aide d'une verrerie piranhisée. La procédure qui suit est réalisée dans une boîte à gants remplie d'argon sec, afin de limiter la condensation du silane durant la formation de la monocouche de surface. La pastille de silicium est immergée dans un bain composé de 70 mL d'hexadécane anhydre, de 10 mL de  $\text{CCl}_4$ , de 7 mL du mélange  $\text{CCl}_4$  / chloroforme précédemment préparé et de 300  $\mu\text{L}$  d'OTS fraîchement distillé. La température du bain est maintenue à 18 °C. La pastille de silicium est immergée pendant 5 min dans la solution contenant le silane, puis est rincée dans un bain de lavage d'hexadécane. Elle est ensuite sortie de la boîte à gants, lavée au toluène et séchée sous vide.

Le substrat est ensuite caractérisé par une mesure d'angle de contact du dodécane. Pour les surfaces utilisées dans cette thèse, nous avons mesuré un angle d'avancée de  $\theta_a = 34^\circ$  avec une hystérèse inférieure à 1°. Une hystérèse si faible est caractéristique d'une couche très lisse et quantifie la bonne qualité des surfaces silanisées [110, 111].

### 2.3.2.2 Silanisation en phase vapeur

La silanisation en phase vapeur est utilisée afin de fabriquer une couche de précurseurs au greffage de polymère. Le silane, liquide à température ambiante, est évaporé par chauffage, puis recondensé de manière homogène sur la surface de silice à traiter. Le silane peut alors se condenser avec les groupements silanols de surface et créer une monocouche auto assemblée. Nous avons réalisé cette silanisation uniquement sur des pastilles de Si, même si le protocole décrit ici reste valide pour n'importe quelle surface de silice.

La verrerie, composée d'un dessiccateur avec son bouchon de rodage et d'un petit cristalliseur, est nettoyée au Piranha. Cette étape est nécessaire toutes les 3 à 4 silanisations avec la même verrerie. Pour les autres silanisations, la verrerie est simplement lavée au toluène à la fin de la silanisation précédente puis séchée sous vide. Entre chaque silanisation, elle est stockée dans une étuve à 250 °C afin de la sécher au maximum et d'éviter le dégagement de vapeur d'eau durant la formation de la couche auto assemblée, dégagement pouvant favoriser la condensation du silane en phase vapeur sur les parois de la verrerie.<sup>1</sup>

Une pastille de Si est nettoyée par UV-ozone pendant environ 30 minutes. Pendant ce temps là, la verrerie est sortie de l'étuve à 250 °C pour refroidir à température ambiante. Le petit cristalliseur est posé au fond du dessiccateur. Le dessiccateur est rempli d'argon pendant le refroidissement pour éviter que l'humidité de l'air n'altère le silane par la suite. La pastille de Si est posée dans le dessiccateur, sur un support en Téflon, face polie vers le haut. Quelques gouttes de silane sont déposées dans le cristalliseur à l'aide d'une pipette Pasteur en verre préalablement séchée à l'aide d'un pistolet thermique. Typiquement 4-5 gouttes sont nécessaires pour recouvrir une pastille de Si de 2". Mais la quantité de silane à introduire dépend aussi de la verrerie (son volume, mais aussi, si elle a été piranhisée, il faudra aussi resilaniser les parois). Nous mettons en général 15 à 20 gouttes de silane. Le dessiccateur est fermé hermétiquement avec de la graisse de rodage (GE Bayer Silicones, baysilone paste). La température d'évaporation des silanes est généralement élevée (par exemple,  $T_{\text{évap}} = 270^\circ\text{C}$  pour le triéthoxy(3-glycidyoxypropyl)silane). Afin d'abaisser la température à atteindre pour évaporer le silane, le dessiccateur scellé est pompé sous vide pendant 5 minutes avec une pompe à palette. Puis le dessiccateur est chauffé sur une plaque chauffante et le bas du dessiccateur est chauffé avec un pistolet thermique. Lors de son évaporation, le silane monte le long des parois du cristalliseur. L'étape de chauffage

---

1. Si la verrerie est vraiment sale ou trop grande pour envisager un lavage au Piranha, nous l'avons pyrolysé à environ 400 °C pendant 3 h minimum.

dure une dizaine de minutes. Le mouillage des pastilles de Si n'est pas toujours visible. Le dessiccateur est ensuite laissé sous vide et à température ambiante pendant 8 à 12 h.<sup>2</sup> La pastille de Si est ensuite rincée abondamment au toluène et séchée à l'argon. Puis elle est rincée à l'isopropanol et séchée à l'argon. Ces étapes de lavage permettent de retirer les molécules de silane en excès. Enfin, la pastille de Si est séchée sous vide pendant 15 minutes.

### 2.3.3 Greffage d'un polymère

Le greffage d'un polymère consiste à lier de manière covalente une seule extrémité de chaîne de polymère à la surface. Deux méthodes de greffage sont utilisées dans la littérature. La méthode *grafting from* consiste à polymériser les chaînes de polymère directement sur la surface. Cette méthode permet d'atteindre des densités de greffage élevées. Mais les chaînes greffées sont polydisperses et la détermination de leurs longueurs est délicate. La seconde méthode de greffage est dite méthode *grafting to*. Une première monocouche auto assemblée (MAA) est liée de manière covalente à la surface. Cette MAA est composée de molécules dont un groupement réagit par la suite avec l'extrémité fonctionnalisée du polymère à greffer. Elle sert donc avant tout de précurseur au greffage. Mais elle peut également empêcher le polymère de s'adsorber directement sur la surface, servant ainsi de couche protectrice de la surface. Le polymère, fonctionnalisé à une seule de ses extrémités, est ensuite mis en contact avec la MAA pour être greffé sur la surface. La méthode *grafting to* permet de greffer des polymères de longueurs  $N$  et de polydispersité contrôlées. Cependant, la densité de greffage est limitée par  $\Sigma = N^{-1/2}$ , limite de brosse « sèche ».

Nous avons choisi de travailler avec des surfaces de physico-chimie la plus contrôlée possible. C'est pourquoi nous avons privilégié la méthode *grafting to*. Dans ce manuscrit, nous avons travaillé avec des surfaces greffées suivant deux protocoles. Le greffage de PDMS mono-vinyl terminé est décrit en détail dans la thèse de M. Hénot [36], avec qui j'ai réalisé ce type de greffage. Nous présentons ici le greffage de polystyrène mono-amino terminé (PS-NH<sub>2</sub>) et de polydiméthylsiloxanes mono-amino terminé (PDMS-NH<sub>2</sub>), protocole mis au point par l'équipe d'E. Drockenmuller au laboratoire IMP de Lyon [42]. La figure 2.6 présente le mécanisme réactionnel pour le greffage de PS-NH<sub>2</sub> (P5143-SNH<sub>2</sub> chez Polymer Source,  $M_n = 5,0 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et d'indice de polymolécularité  $D = 1,17$ ). Le mécanisme de greffage est globalement le même pour du PDMS-NH<sub>2</sub> ( $M_n = 3,2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $D = 1,2$ , P19117-DMSNH<sub>2</sub> chez Polymer Source).

Une monocouche auto assemblée de triéthoxy(3-glycidylxypropyl)silane est déposée par phase vapeur suivant le protocole décrit dans la section 2.3.2.2. Ce silane présente un groupement époxy qui réagit avec la fonction amine des polymères à greffer. L'épaisseur moyenne de cette couche, mesurée par ellipsométrie en 3 zones différentes du substrat, est de  $z_{\text{MAA}}^* = 0,9 \pm 0,1 \text{ nm}$ . Une solution de PS-NH<sub>2</sub> dans du toluène est préparée à la concentration  $\sim 15 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ . La pastille de Si est placée dans un *spin coater*. Environ 1 mL de solution de PS-NH<sub>2</sub> est déposé sur la surface à l'aide d'une seringue en verre<sup>3</sup>. La solution est ensuite évaporée par *spin coating* pendant une minute à 2000 tr/min. Cette étape permet d'obtenir un film de PS-NH<sub>2</sub> homogène, d'épaisseur proche de 100 nm.

2. Si le vide s'est cassé pendant la réaction, l'humidité de l'air suffit à la condensation des silanes. Des traces blanches apparaissent sur les parois du dessiccateur et la pastille de Si. La silanisation de la pastille est à refaire.

3. Il est préférable de filtrer la solution à l'aide de filtre à membrane en PTFE de taille de pore 0,25  $\mu\text{m}$ , afin d'obtenir un film de PS-NH<sub>2</sub> homogène.

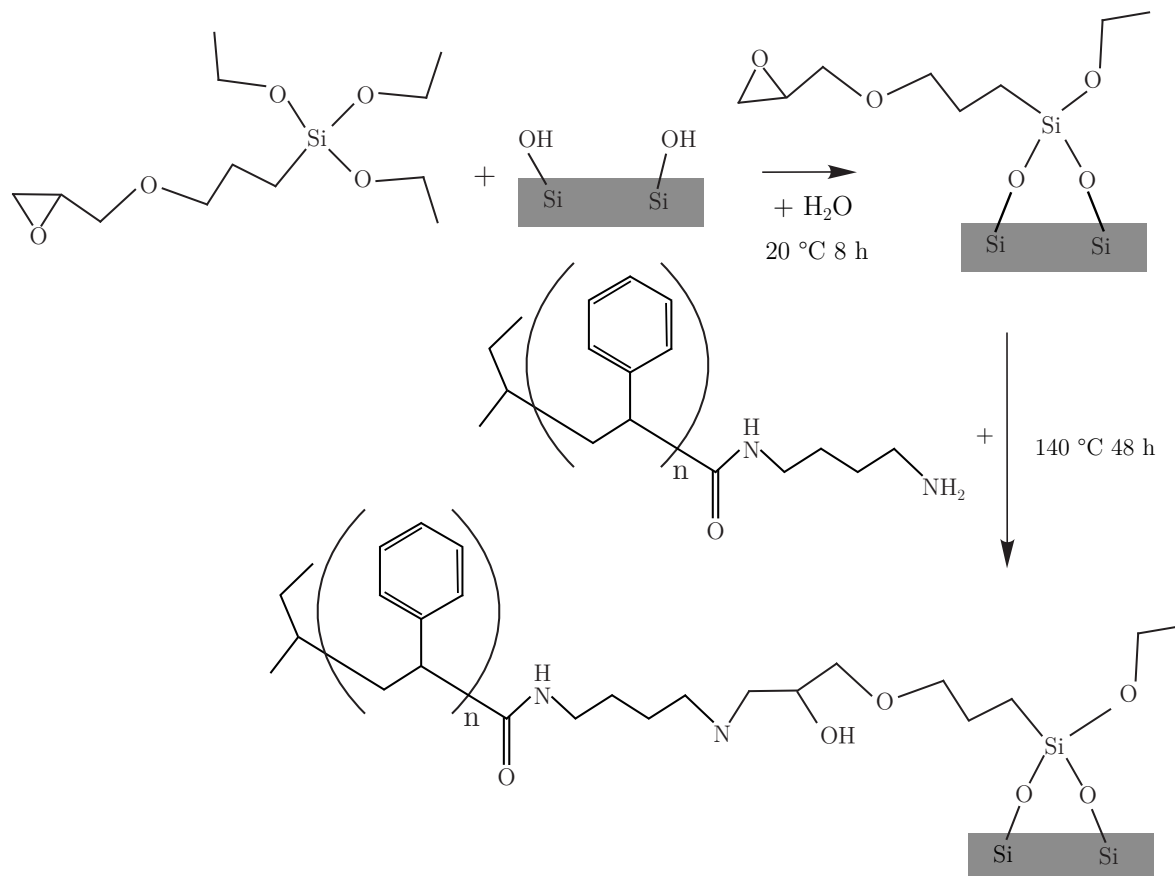


FIGURE 2.6 – Mécanisme réactionnel du greffage de PS-NH<sub>2</sub> sur une monocouche auto assemblée de triéthoxy(3-glycidyoxypropyl)silane. Le protocole est adapté de celui de Chennevière *et al.* [42]

Pour le greffage du PDMS–NH<sub>2</sub>, le polymère étant déjà liquide, une goutte de polymère fonctionnalisé est directement déposée sur la MAA et recouverte par une lame de microscope nettoyée au préalable par UV-ozone. Des cales de 9 µm sont utilisées pour avoir une épaisseur de fluide constante<sup>4</sup>. La surface est ensuite chauffée dans un four à vide à 140 °C pendant typiquement 48 h<sup>5</sup>. La densité de greffage est contrôlée cinétiquement : plus le temps de greffage est long, plus la densité de greffage sera importante, avec pour limite haute  $\Sigma = N^{-1/2}$  [30, 31]. La surface est ensuite rincée abondamment au toluène. Puis elle est laissée dans un bain de toluène sous agitation pendant plus de 48 h afin d'éliminer les chaînes de polymère fonctionnalisé qui n'auraient pas réagi avec la MAA. Enfin la surface est séchée sous vide.

La table 2.3 résume les caractéristiques des polymères greffés utilisés dans ce travail de thèse.

polymère	terminaison	$M_n$ [kg · mol <sup>-1</sup> ]	$D$	référence (vendeur)
PDMS	mono-vinyl	2,0	1,09	synthétisés au laboratoire IMP de Lyon
PDMS	mono-amino	3,2	1,2	Polymer Source, P19117-DMSNH2
PS	mono-amino	5,0	1,17	Polymer Source, P5143-SNH2

TABLE 2.3 – Caractéristiques des polymères greffés utilisés dans ce travail de thèse.

### 2.3.4 Adsorption d'un polymère

L'adsorption d'un polymère consiste à permettre à des chaînes du polymère de se lier à une surface par interactions attractives entre les monomères et la surface. Cette modification de la surface est beaucoup plus simple à réaliser qu'un greffage. Cependant la couche adsorbée est moins « modèle » : les chaînes adsorbées forment des boucles de taille variable.

Le PDMS s'adsorbe facilement sur une surface de silice. Les fonctions silanols de la surface de silice créent des liaisons hydrogène avec les ponts siloxanes de la chaîne de PDMS [99]. Ce mécanisme d'adsorption est quasi irréversible. L'adsorption du PS sur des surfaces de silice a été attribuée à une liaison hydrogène entre les fonctions silanols de surface et les groupements phényle du PS [112, 113].

L'adsorption du polymère peut se faire à partir d'un fondu comme d'une solution. La densité d'adsorption en solution est  $\Sigma_{\max} = N^{-1/2}\phi^{7/8}$  [24]. Il est donc préférable d'adsorber le polymère en fondu pour obtenir une couche plus dense. Pour le PS, une solution est préparée avec du toluène puis déposée sur la surface. Le toluène est évaporé sous vide afin d'obtenir un film de polystyrène sur la surface. Pour le PDMS, le liquide est posé sur la surface de silice et recouvert par une lame de microscope nettoyée par UV-ozone au préalable. Des cales de 9 µm d'épaisseur permettent de garder une épaisseur constante de fluide. La surface est chauffée dans un four à vide à 110 °C pour le PDMS et 140 °C pour le PS. Comme pour le greffage de polymère, la densité de la couche adsorbée est contrôlée cinétiquement. Les temps d'adsorption que nous avons choisis sont de l'ordre de la journée pour le PDMS et de la semaine pour le PS. Les protocoles d'élimination

4. L'homogénéité de la couche de polymère fonctionnalisé n'est pas nécessaire au greffage. Il suffit que le polymère soit en excès pour atteindre la densité de greffage maximale.

5. Le vide permet d'éviter l'oxydation du polymère, mais aussi l'altération de la couche de silane par l'eau.

d'excès de chaînes de polymère et de séchage de la couche adsorbée sont les mêmes que pour le greffage de polymère.

La table 2.4 résume les caractéristiques des polymères adsorbés utilisés dans ce travail de thèse.

polymère	$M_n$ [kg · mol <sup>-1</sup> ]	$\mathcal{D}$	référence (vendeur)
PDMS	685	1,22	fractionnement à partir d'huile silicone (ABCR Petrarch PS349.5)
PS	10, 153.10 <sup>3</sup>	1,08	Agilent

TABLE 2.4 – Caractéristiques des polymères adsorbés utilisés dans ce travail de thèse.

## 2.4 Caractérisation des surfaces

Nous avons utilisé trois techniques pour contrôler les propriétés physico-chimiques des surfaces que nous avons préparées : l'ellipsométrie, la réflectivité de rayons X et la réflectivité de neutrons. Nous présentons ici le principe des deux premières techniques. Un chapitre entier (voir chapitre 7) sera consacré à la réflectivité de neutrons.

### 2.4.1 Ellipsométrie en réflexion

L'ellipsométrie en réflexion est une technique de caractérisation optique de films minces d'utilité reconnue depuis 1890, à l'époque de Drude [114]. Cette technique est basée sur l'étude du changement de la polarisation de la lumière après sa réflexion sur la surface à caractériser. Elle permet de mesurer les épaisseurs ainsi que les indices de réfraction des différentes couches qui composent l'échantillon.

Nous illustrons ici le principe de la technique à travers l'exemple d'un substrat recouvert d'un film d'épaisseur  $d$ . La figure 2.7 présente le schéma du principe de l'ellipsométrie en réflexion dans ce cas. Une lumière monochromatique, de longueur d'onde  $\lambda$ , est envoyée sur l'échantillon. Le champ électrique de cette onde présente une composante parallèle au plan d'incidence  $E_{//}^i$  et une composante perpendiculaire au plan d'incidence  $E_{\perp}^i$ . La polarisation des deux composantes est modifiée par les interactions dans l'échantillon. Après réflexion sur la surface, le champ électrique réfléchi est composé de deux composantes notées  $E_{//}^r$  et  $E_{\perp}^r$  qui résultent d'interférences à ondes multiples entre tous les faisceaux réfléchis.

Le changement de polarisation entre les milieux  $i$  et  $j$  est quantifié par les coefficients de réflectivité de Fresnel pour la composante parallèle  $r_{ij, //}$  et pour la composante perpendiculaire  $r_{ij, \perp}$ . Ces coefficients dépendent des indices optiques complexes  $n_i$  et  $n_j$  des milieux  $i$  et  $j$  ainsi que des angles d'incidence  $\psi_i$  et de transmission  $\psi_j$  suivant :

$$r_{ij, //} = \frac{n_j \cos \psi_i - n_i \cos \psi_j}{n_j \cos \psi_i + n_i \cos \psi_j} \quad (2.12)$$

$$r_{ij, \perp} = \frac{n_i \cos \psi_i - n_j \cos \psi_j}{n_i \cos \psi_i + n_j \cos \psi_j} \quad (2.13)$$

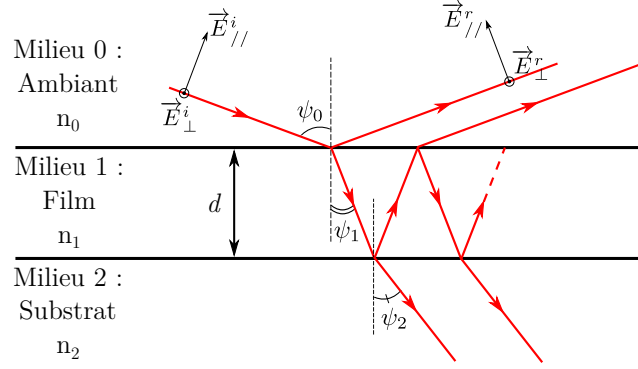


FIGURE 2.7 – Principe de l’ellipsométrie en réflexion pour un substrat recouvert d’un film d’épaisseur  $d$ . La polarisation du faisceau incident est changée après réflexion sur l’échantillon. L’analyse de ce changement permet de mesurer  $d$  et l’indice optique  $n_1$  du milieu 1.

Il est possible de montrer que les coefficients de réflexion en amplitude  $R_{//} = \frac{E_{//}^r}{E_{//}^i}$  et  $R_{\perp} = \frac{E_{\perp}^r}{E_{\perp}^i}$  suivent :

$$R_{//} = \frac{r_{01, //} + r_{12, //} e^{-2j\beta}}{1 + r_{01, //} r_{12, //} e^{-2j\beta}} \quad (2.14)$$

$$R_{\perp} = \frac{r_{01, \perp} + r_{12, \perp} e^{-2j\beta}}{1 + r_{01, \perp} r_{12, \perp} e^{-2j\beta}} \quad (2.15)$$

Avec  $\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} n_1 \cos \psi_1$  [115].

En pratique, la grandeur mesurée par un ellipsomètre est le rapport  $\rho$  :

$$\rho = \frac{R_{//}}{R_{\perp}} = \tan \psi e^{j\Delta} \quad (2.16)$$

où  $\psi$  et  $\Delta$  sont les **angles ellipsométriques** reliés respectivement au rapport des modules et au déphasage des coefficients de réflexion en amplitude. Les valeurs de ces angles ellipsométriques dépendent donc des indices complexes optiques  $n_0$ ,  $n_1$  et  $n_2$ , de l’épaisseur du film  $d$ , de l’angle d’incidence  $\psi_0$  et de la longueur d’onde de la lumière  $\lambda$ . Si la seule inconnue du problème est la valeur de l’épaisseur  $d$ , une mesure des angles ellipsométriques à une longueur d’onde et un angle d’incidence donné suffit pour déduire  $d$ . Si  $d$  et  $n_1$  sont inconnus, il est nécessaire de mesurer  $\Delta$  et  $\psi$  pour différents angles d’incidence. Grâce à cet exemple simple de substrat à une couche, nous montrons qu’il est nécessaire de postuler un système, de calculer les angles ellipsométriques liés à ce système et enfin d’ajuster les paramètres du système jusqu’à l’obtention d’un bon accord entre les mesures et le modèle. Le problème n’est donc pas univoque.

En pratique, nous utilisons un ellipsomètre à annulation de la marque Accurion (modèle EP3) en configuration Polariseur-Compensatrice-Surface-Analyseur (PCSA). La figure 2.8 présente le schéma de la configuration PCSA. Un faisceau laser He-Ne à  $\lambda = 658$  nm traverse un polariseur et une lame quart d’onde (compensatrice) avant de se réfléchir sur la surface et de passer par l’analyseur. En sortie de compensatrice, le faisceau a une polarisation elliptique. Cette polarisation se transforme en polarisation linéaire après

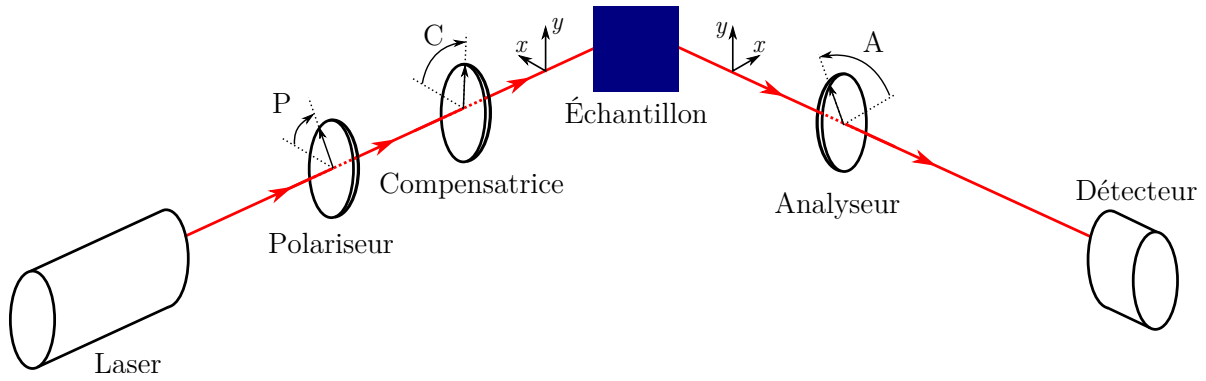


FIGURE 2.8 – Schéma de la configuration Polariseur-Compensatrice-Surface-Analyseur

réflexion à la surface, polarisation qui peut être éteinte grâce à l'analyseur. Il existe 4 triplets pour les angles  $P$ ,  $C$  et  $A$  pour lesquels l'intensité du faisceau en sortie de l'analyseur est minimale. La mesure d'un seul triplet suffit à déduire les angles ellipsométriques  $\Delta$  et  $\psi$ . Cependant, afin de nous affranchir des erreurs de mesures systématiques, nous avons toujours utilisé la méthode dite des 4 zones, à savoir mesurer les 4 triplets d'extinction ( $P$ ,  $C$ ,  $A$ ). Pour une meilleure précision de mesure d'extinction du faisceau, nous avons toujours travaillé pour des angles d'incidence proche de l'angle de Brewster ( $\psi_0 = 70^\circ$  pour une pastille de Si dans l'air).

Enfin, soulignons que tous les calculs ont été développés pour des milieux plans. Il est inutile de mesurer  $\Delta$  et  $\psi$  pour un système rugueux, puisque l'angle d'incidence  $\psi_0$  ne peut pas être correctement défini.

### 2.4.2 Réflectivité de rayons X

Si l'ellipsométrie en réflexion permet une mesure rapide de l'épaisseur d'un film sur un substrat, elle ne donne pas accès à la rugosité de la surface. De plus, certains systèmes, tel un film de PS sur un bloc de silice, ne présentent qu'un faible contraste d'indice optique. Une mesure précise de l'épaisseur du film devient alors impossible par ellipsométrie. C'est pourquoi nous avons utilisé une technique de caractérisation complémentaire : la réflectivité spéculaire de rayons X, dont nous présentons ici brièvement le principe. Cette technique est la seule qui permette une mesure précise de la rugosité d'une surface, sur une large échelle de longueurs d'onde spatiale de cette rugosité descendant jusqu'aux échelles subnanométriques.

Un faisceau de photons X, de longueur d'onde  $\lambda$  et d'intensité  $I_i$  est envoyé sur la surface à étudier avec un angle d'incidence variable  $\theta$ . L'intensité réfléchie  $I_r$  est mesurée. Les photons X sont sensibles à la densité électronique  $\rho_{\text{él}}$  du milieu qu'ils rencontrent. Il est alors possible de définir un indice de réfraction électronique  $n_X$  [116] :

$$n_X = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_{\text{électron}} \rho_{\text{él}} - j \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (2.17)$$

$\mu$  est le coefficient d'adsorption du matériau et  $r_{\text{électron}}$  est le rayon de l'électron. Nous ne rentrerons pas ici dans le détail des calculs, permettant de relier la réflectivité  $R(\theta) = \frac{I_r}{I_i}$  aux caractéristiques des interactions du faisceau de photons X avec les différentes couches du système. Le chapitre 7 consacré à la réflectivité de neutrons, dont l'analogie avec la réflectivité de rayons X est évidente, détaillera ces relations.

## 2.5. Mesure de la contrainte de frottement d'élastomère réticulé sur un solide

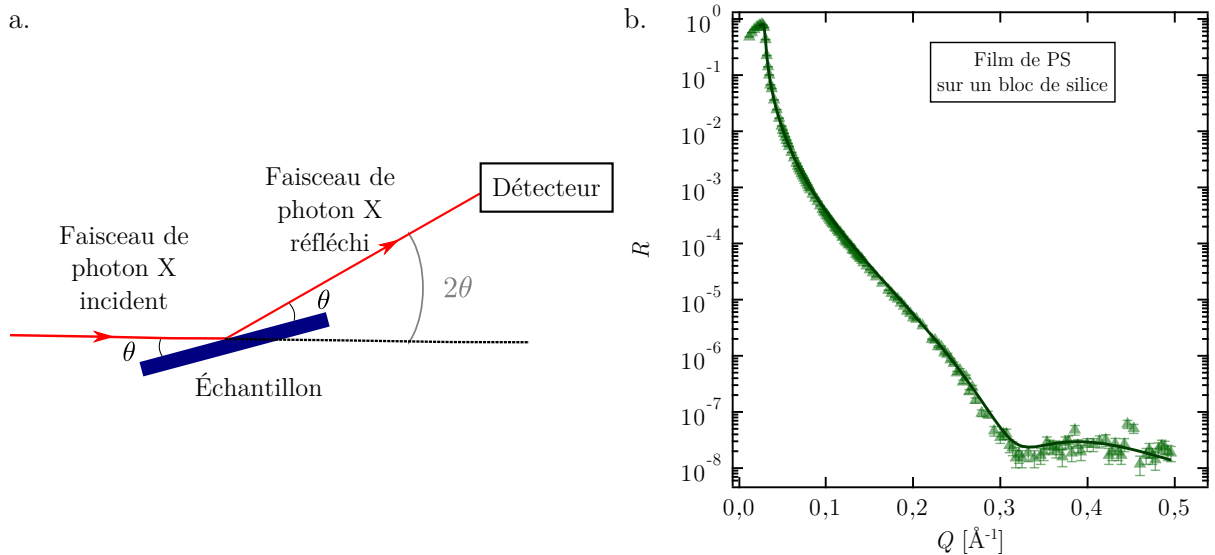


FIGURE 2.9 – (a) Schéma de la configuration  $\theta/2\theta$  pour la réflectivité de rayons X. (b) Spectre de réflectivité de rayons X de l'interface air / film de PS / silice. La ligne pleine correspond à l'ajustement de courbe pour une couche de PS d'épaisseur  $z^* = 9,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$  et de rugosité  $\Sigma = 4,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$ .

En pratique, nous avons utilisé un réflectomètre commercial, de la marque Xenocs (Xeuss 2.0). Il fonctionne à  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  (raie  $K_\alpha$  du cuivre) en configuration  $\theta/2\theta$  : le faisceau incident est horizontal et l'angle  $\theta$  varie grâce à un goniomètre qui déplace l'échantillon, comme schématisé sur la figure 2.9 (a).

La figure 2.9 (b) présente un spectre de réflectivité de rayons X pour l'interface air / film de PS / silice. De même que pour l'ellipsométrie, il n'est pas possible de trouver directement l'épaisseur  $z^*$  du film de PS à partir du spectre de réflectivité. Le problème n'est pas inversible. Il est nécessaire de postuler un profil de densité électronique  $\rho_{el}(z)$  en fonction de la distance à l'interface  $z$ , de calculer le spectre de réflectivité associé à ce profil de densité électronique, de le comparer au spectre expérimental puis d'ajuster le profil pour obtenir le meilleur ajustement possible. Cette étape d'ajustement de courbe peut être délicate. Sur la figure 2.9 (b), la ligne pleine correspond à l'ajustement de courbe pour une couche de PS d'épaisseur  $z^* = 9,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$  et de rugosité  $\Sigma = 4,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$ . Remarquons que la réflectivité n'est pas constante à petits  $Q$  alors qu'un plateau de réflectivité totale est attendu. Ceci est dû à un effet de *footprint* : l'aire du substrat touchée par le faisceau varie avec l'angle incident du faisceau.

## 2.5 Mesure de la contrainte de frottement d'élastomère réticulé sur un solide

Afin de mesurer la contrainte de frottement d'élastomère réticulé sur une surface solide pour différentes températures (résultats décrits au chapitre 4), nous sommes repartis du dispositif expérimental développé par L. Bureau et C. Cohen, dont les résultats ont été présentés dans la section 1.7.1. Ce dispositif, appelé *nanotribomètre*, permet de mesurer la force tangentielle  $F_T$ , l'aire de contact  $A$  et la vitesse de frottement  $V$  lors du frottement de l'élastomère sur la surface solide étudiée. Ce dispositif a légèrement été changé par



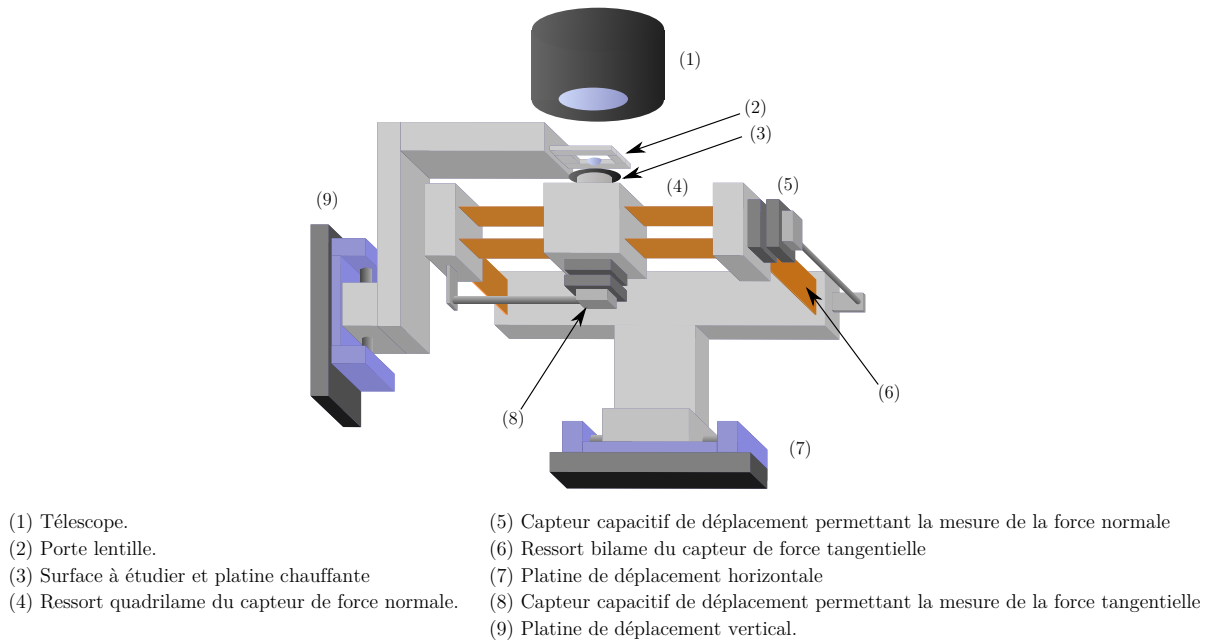


FIGURE 2.10 – Schéma de principe du nanotribomètre. Figure adaptée de [36].

M. Hénot : une présentation détaillée de l’expérience est rédigée dans son manuscrit de thèse [36]. Nous expliquons brièvement le principe de fonctionnement de la dernière version du nanotribomètre.

La figure 2.10 présente un schéma de principe du nanotribomètre. Un télescope (1) muni d’une caméra permet d’observer le contact entre l’élastomère et la surface solide. Après un protocole de traitement d’image (voir [36] pour le détail), l’aire de contact  $A$  est extraite des images. Une lentille de PDMS réticulé est « collée » sur une lame de microscope grâce à l’adhésion PDMS / silice. La lame de microscope avec la lentille d’élastomère réticulé est ensuite montée sur un porte-échantillon (2). La lentille de PDMS est mise en contact avec la surface par un déplacement vertical assuré par une platine motorisée (9). La surface solide à étudier est posée sur une platine chauffante (3), conçue par S. Mariot, ingénieure au Laboratoire de Physique des Solides. Cette platine chauffante permet de varier la température de la surface sur une gamme comprise entre 30 °C et 50 °C. La platine chauffante est placée sur un ressort quadrilames vertical en bronze de Béryllium (4). La déflexion verticale de ce ressort est mesurée à l’aide d’un capteur capacitif (8). Ceci permet de mesurer la force normale  $F_N$  appliquée sur la surface lors du contact avec l’élastomère. L’ensemble (3), (4) et (8) est monté sur un ressort bilame latéral (6), de constante de raideur  $k = 520 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , dont le déplacement est mesuré à l’aide d’un second capteur capacitif (5). Ceci permet de mesurer la force tangentielle de frottement  $F_T$ . L’ensemble (3) à (6) et (8) est déplacé horizontalement à vitesse  $V$  constante grâce à une platine motorisée (7).

Les lentilles de PDMS réticulé ont été fabriquées par C.Cohen suivant le protocole détaillé dans Cohen *et al* [80]. Elles sont constituées de PDMS de masse molaire  $M_n = 18 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , de polydispersité  $D = 1,17$ , et réticulées chimiquement par des noeuds tétravalents.

Grâce à ce dispositif, il est donc possible de mesurer la contrainte de frottement  $\sigma = \frac{F_T}{A}$  en fonction de la vitesse de frottement  $V$ . La figure 2.11 présente des mesures typiques de la contrainte de frottement  $\sigma$  en fonction du temps de frottement  $t$ , pour 3 vitesses de

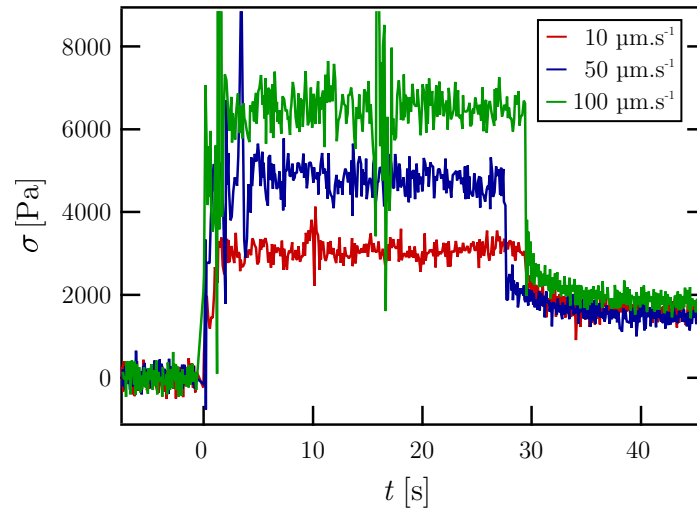


FIGURE 2.11 – Mesure de la contrainte de frottement  $\sigma$  en fonction du temps de frottement  $t$  pour une lentille de PDMS frottant sur une surface d’OTS à différentes vitesses  $V$ . Les expériences ont été réalisées à  $T = 50$  °C. Figure issue de Hénot, Grzelka *et al.* [117]

frottement  $V$ . Ces expériences ont été réalisées sur une surface d’OTS, à  $T = 50$  °C. Le déroulement d’une expérience de frottement d’élastomère sur une surface solide se déroule comme suit. À  $t < 0$  s, la lentille d’élastomère est mise en contact avec la surface. Nous attendons pendant environ 20 s, temps nécessaire à la relaxation de l’aire de contact  $A$ . Puis la lentille est déplacée à vitesse  $V$  constante, de  $t = 0$  s à  $t \sim 30$  s. Lors de ce frottement, la contrainte  $\sigma$  est globalement constante. Une fois le déplacement arrêté, la contrainte relaxe. Quand un plateau de contrainte est de nouveau atteint, ici pour  $t > 45$  s, le contact entre la lentille et la surface est rompu.

## 2.6 Conclusion

Nous avons présenté les polymères et les surfaces que nous avons utilisés dans notre travail de thèse. Nous avons détaillé les méthodes de caractérisation de volume et de surface classiques que nous avons employées. Néanmoins, nous n’avons pas encore présenté le dispositif expérimental grâce auquel nous mesurons le glissement des polymères liquides : nous lui consacrons le chapitre 3.



## CHAPITRE

### 3

# MESURE DU GLISSEMENT DE LIQUIDE PAR SUIVI DE MOTIF PHOTOBLANCHI

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, il est délicat de mesurer le glissement de liquides. En effet, la longueur de glissement  $b$ , qui quantifie la capacité du liquide à dissiper de l'énergie par frottement solide / liquide, varie sur une large gamme d'ordre de grandeur : de quelques nanomètres pour les liquides simples à plusieurs centaines de micromètres pour les polymères liquides.

Nous avons brièvement décrits dans la section 1.6.1 différentes méthodes de mesure de  $b$ . Parmi ces méthodes, la technique de vélocimétrie laser par photoblanchiment a été développée dans le groupe de Liliane Léger au Collège de France [52, 54, 118–120]. Pour toutes nos expériences de glissement de polymères, nous avons utilisé cette technique. Nous en expliquons ici le principe et détaillons le dispositif expérimental utilisé, modifié par M. Hénot durant sa thèse. Nous décrirons les changements que nous avons apportés à ce dispositif.

### 3.1 Fluorescence

La technique de mesure étant fondée sur la vélocimétrie, il est nécessaire d'introduire des marqueurs dans le liquide à étudier. Il est courant d'utiliser des particules sphériques fluorescentes, comme des particules de latex marquées de fluorescéine. Néanmoins, ces traceurs peuvent interagir avec le fluide, perturber l'écoulement proche de la paroi solide, voire s'y adsorber. C'est pourquoi nous utilisons plutôt des marqueurs moléculaires : quelques polymères « marqués » dont les extrémités de chaînes ont été fonctionnalisées avec des sondes fluorescentes. Ces polymères marqués sont mélangés avec des polymères de même nature chimique dont nous souhaitons caractériser le glissement. L'écoulement n'est ainsi pas perturbé par les sondes. Il est toutefois important de vérifier que le marquage ne change pas de façon détectable les interactions du polymère avec la surface.

Nous avons utilisé deux types de polymères fluorescents. Le premier polymère marqué est une chaîne de PS di hydroxyle terminé, de masse molaire  $M_n = 430 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et de polydispersité  $D = 1,06$  (Polymer Source, P18074-S2OH), à laquelle une molécule de (7-nitrobenzo, 2-oxa, 1,3-diazole) (ou NBD) est liée de manière covalente à chaque extrémité de chaîne. Les PS di-NBD ont été synthétisés par Iurii Antoniuk et Éric Drockenmuller au laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères à Lyon. La molécule de NBD seule est excitée à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{excitation}} = 457 \text{ nm}$  et émet à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{émission}} = 510 \text{ nm}$ . La fluorescence d'une molécule est affectée par la nature chimique de la molécule en elle-même, mais aussi son environnement. C'est pourquoi nous avons caractérisé les spectres d'excitation et d'émission d'une solution de PS di-NBD à 1%w dans du diéthylphtalate, solvant que nous avons utilisé (voir chapitres 5, 6 et 7). Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrofluorimètre Horiba (modèle Fluoromax 4). La figure 3.1 présente les spectres (a) d'excitation et (b) d'émission du PS di-NBD dans le DEP. L'intensité émise est maximale pour  $\lambda_{\text{excitation}} = 467 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{émission}} = 518 \text{ nm}$ . Remarquons que ces valeurs sont légèrement différentes de celles pour le NBD seul, illustrant la sensibilité de ce fluorophore à la polarité de son environnement.

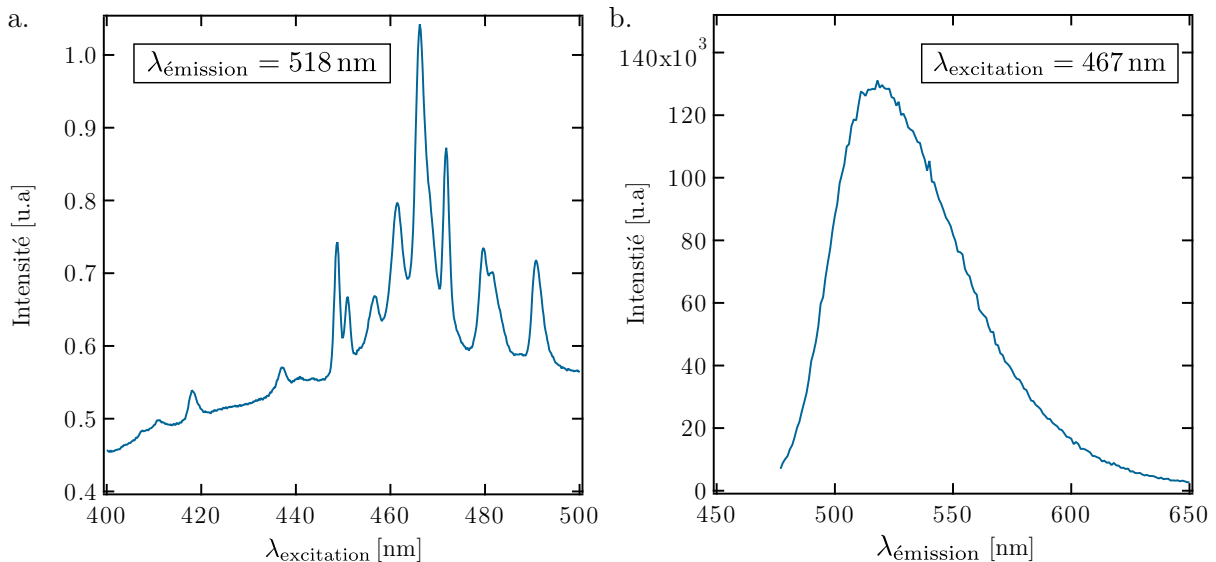


FIGURE 3.1 – (a) Spectre d'excitation du PS di-NBD dans le DEP. (b) Spectre d'émission du PS di-NBD dans le DEP.

Nous avons également travaillé sur le glissement du polydiméthylsiloxane. Nous avons alors utilisé des PDMS di-NBD terminés, de masse molaire  $M_n = 321 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et de polydispersité  $D = 1,18$ , synthétisés par Céline Cohen et Éric Drockenmuller [79]. La figure 3.2 présente le spectre d'excitation du PDMS di-NBD terminé dans de l'huile silicone de petit poids moléculaire (47V20).

## 3.2 Photoblanchiment

Lorsque des molécules fluorescentes sont soumises à un rayonnement incident de forte intensité, elles peuvent perdre leur capacité à fluorescer. On parle alors de photoblanchiment de la molécule. Pour de faibles concentrations en marqueurs fluorescents, à savoir des concentrations pour lesquelles l'intensité de fluorescence  $I_{\text{fluo}}$  est proportionnelle à la

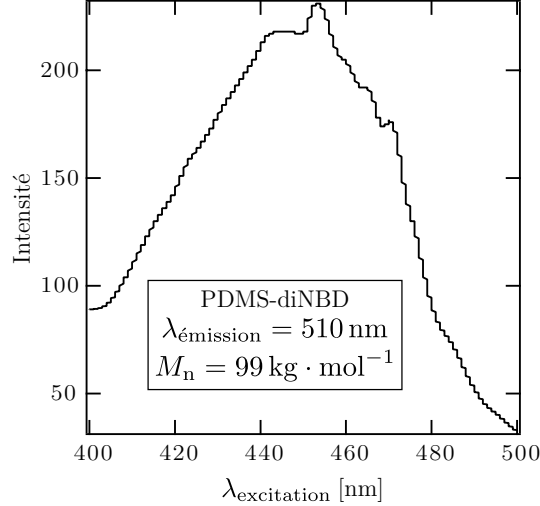


FIGURE 3.2 – Spectre d’excitation du PDMS di-NBD terminé dans une huile silicone (47V20). Figure extraite de la thèse de C. Cohen [79].

concentration en marqueur, et pour une réaction de photoblanchiment simple, la diminution de l’intensité de fluorescence décroît exponentiellement avec l’intensité du rayonnement incident  $I_0$  et le temps d’exposition du marqueur à ce rayonnement  $t_{\text{bleach}}$  :

$$I_{\text{fluo}} \propto e^{-k_{\text{bleach}} I_{\text{bleach}} t_{\text{bleach}}} \quad (3.1)$$

où  $k_{\text{bleach}}$  est une constante dépendante entre autres de la longueur d’onde du rayonnement incident.

Les deux polymères marqués que nous avons choisis sont photoblanchissables.

### 3.3 Principe de mesure de glissement

Nous présentons ici le principe de mesure de la vitesse et de la longueur de glissement par suivi de motif photoblanchi.

Une goutte de fluide contenant des marqueurs fluorescents photoblanchissables est placée entre deux surfaces parallèles, dont au moins une transparente. Les 2 surfaces sont espacées à l’aide de cales de hauteur  $h$ . En focalisant un faisceau laser, une fine zone du fluide peut être photoblanchie. Un motif non fluorescent est ainsi « dessiné » dans le fluide (voir figure 3.3 (a)). Ce motif peut évoluer au cours du temps, sous l’effet de la diffusion brownienne des marqueurs en l’absence d’écoulement et sous l’effet couplé de la diffusion et de la convection en présence d’écoulement. L’évolution du motif photoblanchi contient donc l’information sur le glissement éventuel. La diffusion des marqueurs est négligeable pour les fluides que nous avons utilisés. En effet, le motif photoblanchi reste pratiquement inchangé une heure après le photoblanchiment (visualisation sur une photographie). En défocalisant le faisceau laser pour simplement exciter la fluorescence des marqueurs sans photolyse, il est possible de visualiser la goutte de fluide, fluorescente.

Le fluide est alors cisailé par entraînement de la surface du haut sur une distance  $d_{\text{cis}}$  à vitesse constante  $V_{\text{cis}} = \frac{d_{\text{cis}}}{t}$ , où  $t$  est le temps de cisaillement du fluide. Pour simplifier nos explications, nous nous contentons de décrire le cas où le fluide glisse seulement sur la surface du bas. Le fluide glisse sur la surface du bas d’une distance  $d_g$ . La figure 3.3 (b)

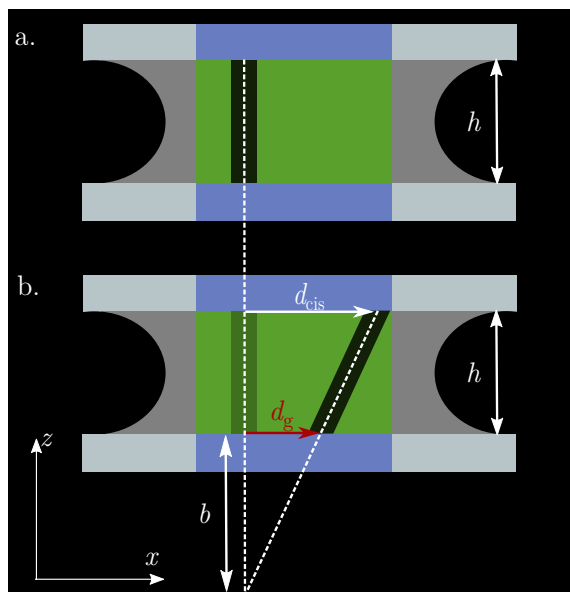


FIGURE 3.3 – Principe de la méthode de mesure du glissement de liquide par suivi de motif photoblanchi. (a) Le liquide à cisailier est placé entre deux surfaces, dont au moins une est transparente, espacées par des cales de hauteur  $h$ . Un motif est photoblanchi dans le liquide. (b) Le liquide est cisailé d'une distance  $d_{\text{cis}}$ . Le fluide glisse d'une distance  $d_g$  sur la surface du bas. La longueur de glissement est notée  $b$ .

montre le motif photoblanchi après cisaillement et glissement sur la surface du bas. Nous souhaitons ici souligner que les figures 3.3 (a) et (b) sont des vues de côté du montage expérimental, impossible à imaginer réellement du fait de la faible épaisseur des cales (entre 10 et 500  $\mu\text{m}$ ).

Si le glissement est indépendant du temps de cisaillement, le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  subi par le fluide est lié à la distance glissée  $d_g$  par :

$$\dot{\gamma} = \frac{d_{\text{cis}} - d_g}{ht} \quad (3.2)$$

Par définition, dans l'écoulement de Couette plan du fluide, la longueur de glissement  $b$  sur la surface du bas est :

$$b = \frac{d_g h}{d_{\text{cis}} - d_g} \quad (3.3)$$

Une visualisation du motif photoblanchi après cisaillement permet donc de mesurer directement la longueur de glissement. Nous présentons dans les sections 3.5 et 3.6 deux méthodes d'analyse des photographies de motif photoblanchi permettant la mesure de  $b$ .

Pour résumer, une mesure de longueur de glissement se déroule en 4 étapes :

- Photoblanchir une fine zone dans le fluide.
- Repérer la position du motif photoblanchi.
- Cisailier le fluide.
- Repérer la position du motif photoblanchi après cisaillement.

Le principe de mesure de  $b$  maintenant établi, nous détaillons le dispositif expérimental qui nous permet de réaliser l'ensemble de ces étapes.

## 3.4 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de mesure de glissement par suivi de motif photoblanchi est en constante évolution depuis 1991. Ainsi Frot [118], Migler [52], Massey [119], Durliat [121], Vasquez [120] et Chennevière [58] puis Hénot [36] ont travaillé sur ce dispositif. M. Hénot a fait évoluer la configuration du dispositif expérimental en y ajoutant notamment un dispositif d'imagerie afin de visualiser en direct la goutte de liquide à cisailier. Nous avons depuis légèrement modifié ce dispositif : le laser a été remplacé et des réducteurs de vitesses ajoutés au moteur de cisaillement afin de changer la gamme de vitesse étudiée. Ce dispositif a entièrement été démonté puis reconstruit au Laboratoire Léon Brillouin, au CEA de Saclay, laboratoire qui m'a accueillie pendant la rénovation du Laboratoire de Physique des Solides. Nous décrivons ici la dernière version du dispositif, proche de celle utilisée par Hénot [36, 122].

Une goutte de polymères liquides d'environ 1 cm de diamètre est déposée sur une pastille de silice d'épaisseur 3 mm, éventuellement décorée de chaînes de polymère. Cette goutte est comprimée par un prisme de silice. La pastille et le prisme sont séparés par des cales de Mylar, de polyester ou de polycarbonate, de hauteur  $h$  comprise entre 10  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de la goutte de liquide est mesurée par spectroscopie en lumière blanche en incidence normale (spectromètre Ocean Optics USB4000). Le spectre en réflexion est mesuré en quatre points autour de la goutte de liquide. Ce spectre présente des interférences constructives pour un déphasage  $\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}2h = 2\pi p$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde étudiée et  $p$  un entier. La hauteur  $h$  est déterminée à l'aide de la transformée de Fourier du spectre  $I(1/\lambda)$  normalisé par le spectre pour  $h = 0$ . Cette transformée de Fourier présente un pic à la valeur  $2h$ . La précision de la mesure de  $h$  est de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ .

L'excitation de la fluorescence des marqueurs, ainsi que leur photoblanchiment se font à l'aide d'un laser à saphir de longueur d'onde  $\lambda = 458 \text{ nm}$  (Coherent, Saphirre LP). Le diamètre du faisceau est d'environ 2 mm. Le faisceau du laser est guidé jusqu'à l'échantillon à l'aide de miroirs plans. Pour exciter la fluorescence des marqueurs sans les photoblanchir, le laser est utilisé à sa puissance minimale (7 mW) et un atténuateur de densité optique 3 est placé sur le chemin du faisceau. Cette configuration du dispositif est par la suite appelée « mode de lecture ». Pour photoblanchir un motif dans le liquide, le laser est utilisé à sa puissance maximale (75 mW). L'atténuateur est retiré du chemin du faisceau grâce à un électro-aimant pendant un temps nommé par la suite temps de photoblanchiment, noté  $t_{\text{bleach}}$ . Le faisceau est focalisé sur la surface de silice à l'aide d'une lentille de focale 10 cm placée dans une roue à filtre motorisée (Thorlabs FW102C). Cette configuration du dispositif est appelée « mode d'écriture ».

La goutte de liquide est visualisée par dessus à l'aide d'un microscope « maison ». Il est composé d'un objectif x10 à longue distance de travail (Mitutoyo), d'un filtre passe-haut à 500 nm (Edmund) et d'un appareil photographique Nikon D3200. Le temps d'acquisition et le gain de l'appareil sont réglés en fonction de la vitesse de cisaillement et du liquide cisailé. Le temps d'acquisition d'une photographie varie entre 0,25 s et 1 s et le gain de l'appareil entre 320 et 6400. Une zone d'environ 1,5 x 2,2 mm est visible grâce à ce microscope. L'ensemble est monté sur une platine de translations 3 axes.

La figure 3.4 présente un schéma du dispositif expérimental (a) en mode de lecture et (b) en mode d'écriture. Des vues de devant et de côté sont présentées.

Le prisme de silice est déplacé à l'aide d'un moteur pas à pas (Radiospares, bipolaire hybride 1,6 nm 1,8° 4 fils 24V) contrôlé par une carte de commande micro-pas (Sanmo-



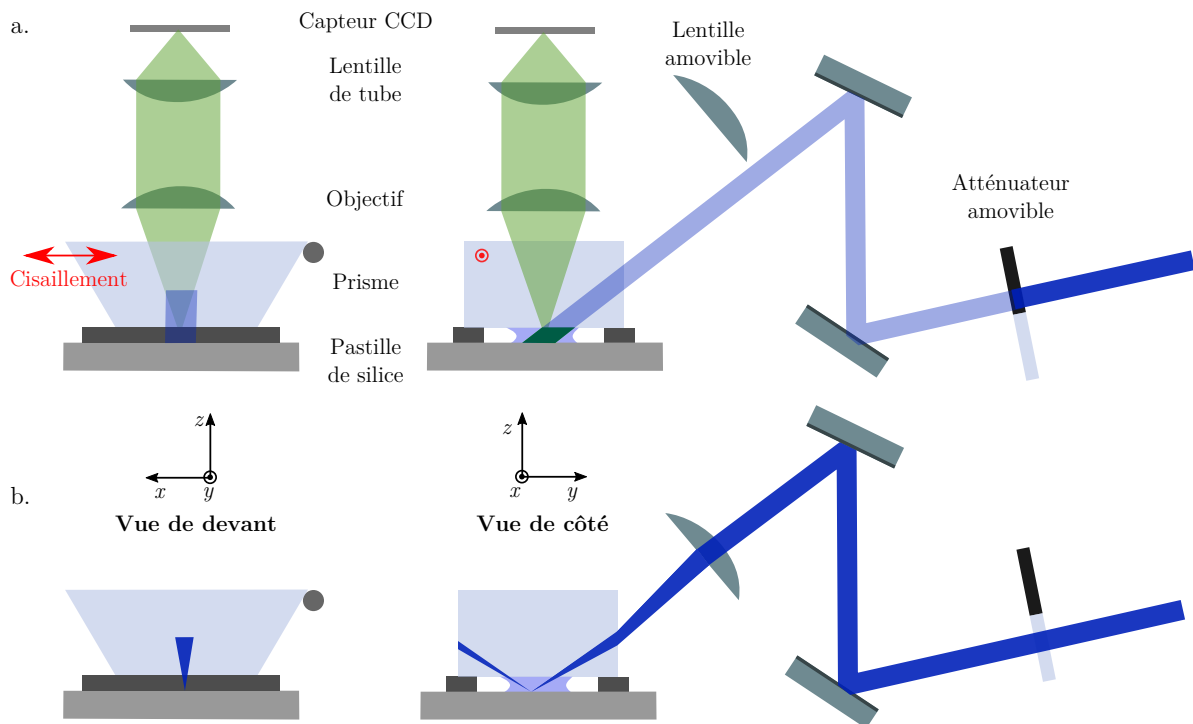
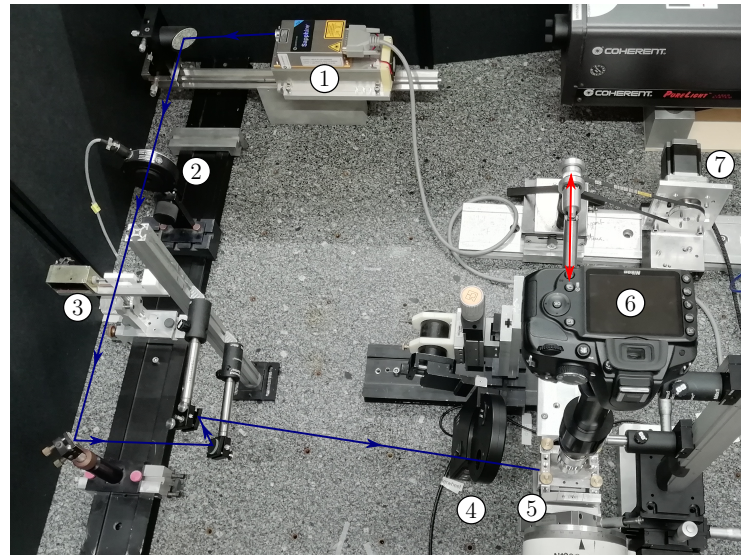


FIGURE 3.4 – Schéma du dispositif expérimental de mesure de glissement par suivi de motif photoblanchi. Le liquide est comprimé entre une pastille de silice et un prisme de silice, espacés par des cales. (a) « Mode de lecture » : le faisceau laser est atténué afin d’exciter les marqueurs fluorescents. La fluorescence du polymère liquide est prise en photographie à l’aide d’un microscope maison. Le prisme peut être déplacé suivant l’axe  $x$ , cisillant ainsi le polymère liquide. (b) « Mode d’écriture » : le faisceau laser est focalisé sur la pastille de Si afin de photoblanchir un motif dans le polymère liquide. À gauche, vue de devant. À droite, vue de côté. Figure inspirée de la thèse de Hénot [36].



- |  |  |
|--|--|
| (1) Laser                                | (5) Pastille de silice + liquide<br>+ prisme de silice |
| (2) Cache de faisceau                    | (6) Microscope maison                                  |
| (3) Atténuateur                          | (7) Moteur de cisaillement                             |
| (4) Lentille sur roue à filtre motorisée |  |

FIGURE 3.5 – Photographie du dispositif expérimental de mesure de glissement par suivi de motif photoblanchi. La ligne bleue présente le trajet optique du faisceau de laser. La ligne rouge indique la direction de cisaillement du liquide.

tion, BS1D200). Des réducteurs de vitesses (McLennan Servo Supplies) interchangeables de rapport de réduction 5 :1, 50 :1 et 500 :1 ont été ajoutés au moteur afin de réduire la gamme de vitesses étudiée sans à coup. Le moteur avec réducteur de vitesse a été calibré à l'aide de capteur de position. La vitesse de cisaillement est comprise entre  $0,1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $32 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La figure 3.5 présente une photographie du dispositif expérimental de mesure de glissement par suivi de motif photoblanchi. La ligne bleue présente le trajet optique du faisceau de laser. La ligne rouge indique la direction de cisaillement du liquide.

Avec ce dispositif expérimental, le déroulement d'une mesure de glissement, dont le principe est décrit dans la section 3.3, est le suivant :

- En mode lecture, une photographie de la fluorescence de la goutte est prise. Ceci permet de vérifier qu'aucune poussière ou aucun défaut n'est présent sur la surface à étudier. Cette photographie sera soustraite aux photographies suivantes pour s'affranchir du bruit de fond.
- En mode écriture, avec l'atténuateur, une photographie du faisceau laser focalisée est prise. Ceci permet de vérifier la focalisation du faisceau et de choisir l'endroit à focaliser.
- En mode écriture, sans l'atténuateur, le motif est photoblanchi pendant une durée  $t_{\text{bleach}}$ .
- En mode lecture, une photographie du motif photoblanchi est prise. Ceci permet d'en repérer la position avant cisaillement.
- Le liquide est cisailé à la vitesse  $V_{\text{cis}}$  sur une distance  $d_{\text{cis}}$  pendant un temps  $t = \frac{d_{\text{cis}}}{V_{\text{cis}}}$ . Des photographies sont prises pendant le cisaillement avec un temps de pose court par rapport à  $t$ . Ceci permet de suivre le glissement du liquide pour différents

temps de cisaillement pour un même motif photoblanchi. De plus, ceci permet de s'affranchir d'éventuels effets viscoélastiques du fluide (relaxation de la déformation) si la photographie était prise après le cisaillement.

Pendant sa thèse, M. Hénot a développé deux méthodes d'analyse d'images afin de mesurer la vitesse et la longueur de glissement d'un fluide. Ces deux méthodes sont présentées dans Hénot *et al.* [122]. Nous avons utilisé ces deux méthodes, et nous nous proposons de les présenter ci-dessous. Nous avons toujours traité le prisme de silice afin d'empêcher le glissement des liquides sur cette surface. Nous présentons donc les méthodes d'analyse d'image sans glissement sur la surface entraînant le liquide.

### 3.5 Méthode intégrée en $z$

La première méthode dite « méthode intégrée en  $z$  » est celle historiquement utilisée par Frot [118], Migler [52], Massey [119], Durliat [121], Vasquez [120] et Chennevière [58]. Elle repose sur l'analyse globale des signaux de fluorescence avant et après cisaillement du fluide.

#### 3.5.1 Principe de la méthode

Après avoir photoblanchi un motif dans le fluide, en défocalisant le faisceau laser pour simplement exciter la fluorescence des marqueurs sans photolyse, le signal de fluorescence peut être mesuré. Si le laser est réglé en mode TEM<sub>00</sub>, le faisceau est gaussien. Si l'hypothèse d'un photoblanchiment linéaire est vérifiée, le signal de fluorescence mesuré  $I_0(x)$  est :

$$I_0(x) = I_i - A \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma_0^2}\right) \quad (3.4)$$

$I_i$ ,  $A$  et  $\sigma_0$  sont des variables dépendantes du laser et de sa focalisation ainsi que du processus de photoblanchiment. Le profil de fluorescence  $I_0(x)$  correspondant à l'équation (3.4) est présenté en rouge sur la figure 3.6.

Comme l'écoulement est laminaire, l'intensité de fluorescence après cisaillement  $I_g$  s'écrit :

$$I_g = \frac{1}{h} \int_0^h I_0(x - d(z)) dz \quad (3.5)$$

Grâce au profil de fluorescence initial (voir éq. (3.4)), l'intensité après cisaillement se réécrit :

$$I_g = I_i - B \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{x - d_g}{\sqrt{2}\sigma_0}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x - d_{\text{cis}}}{\sqrt{2}\sigma_0}\right) \right] \quad (3.6)$$

avec :

$$B = \frac{A\sigma_0\sqrt{\pi}}{2(d_{\text{cis}} - d_g)} \quad (3.7)$$

Si le profil de fluorescence a été mesuré avant le cisaillement, seul le paramètre  $d_g$  reste inconnu dans le profil de fluorescence après cisaillement. Un ajustement de courbe sur ce profil permet donc de mesurer la distance glissée, reliée à la vitesse de glissement par  $d_g = V_g t$  (si le glissement est stationnaire) et à la longueur de glissement par l'équation (3.3).

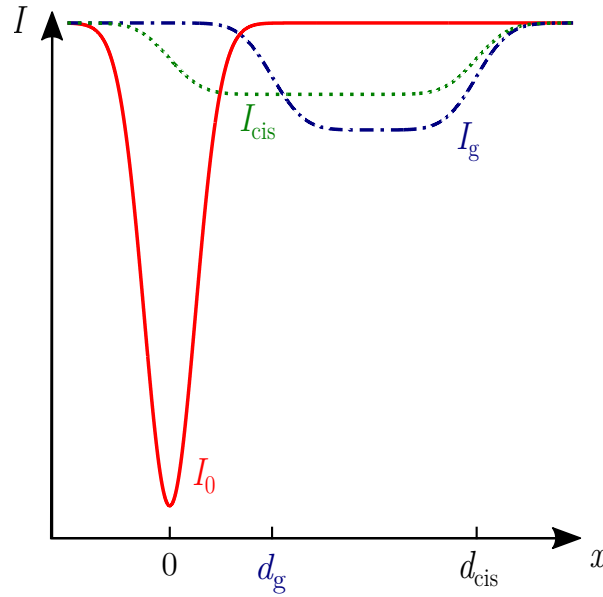


FIGURE 3.6 – Profils des signaux de fluorescence avant cisaillement  $I_0$ , après cisaillement d’une distance  $d_{\text{cis}}$  sans glissement  $I_{\text{cis}}$  et après cisaillement et glissement  $I_g$ . Le liquide est cisailé d’une distance  $d_{\text{cis}}$ . Le fluide glisse d’une distance  $d_g$  sur la surface du bas. La longueur de glissement est notée  $b$ .

Le profil de fluorescence après cisaillement sans glissement  $I_{\text{cis}}$  (pour  $d_g = 0$ ) est présenté en pointillés verts sur la figure 3.6. Le profil après cisaillement  $I_g$  pour une distance glissée  $d_g$  est présenté en pointillés bleus sur la même figure. Les deux profils sont clairement distincts si la longueur glissée  $d_g$  est suffisante pour que les deux courbes soient distinctes, malgré le bruit expérimental.

L’analyse des profils de fluorescence avant et après cisaillement permet donc en théorie de mesurer directement la longueur de glissement. Illustrons maintenant cette méthode avec un exemple typique de nos mesures.

### 3.5.2 Exemple

Les figures 3.7 (a) et (b) présentent des photographies avant et après cisaillement d’une solution de PS de masse molaire  $M_n = 10,153 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP à  $\phi = 0,023$ . Le liquide est cisailé à la vitesse  $V_{\text{cis}} = 3,5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  sur une distance  $d_{\text{cis}} = 450 \mu\text{m}$ . Les cales utilisées ici font  $55 \mu\text{m}$  d’épaisseur.

Les profils des signaux de fluorescence sont extraits des photographies par intégration suivant l’axe  $y$ . Ils sont présentés sur la figure 3.7 (c) : en rouge, le profil du motif photoblanchi, extrait de la 3.7 (a) et en bleu, le profil après cisaillement, extrait de la 3.7 (b). Cette méthode de mesure est dite intégrée en  $z$  car le profil après cisaillement suit l’équation (3.5) : l’intensité de fluorescence cisailée totale résulte de l’intégration de l’intensité avant cisaillement ayant subi un déplacement d’une distance  $d(z)$  suivant l’axe  $z$ . L’ajustement de courbe du profil photoblanchi  $I_0$  permet de calculer les paramètres  $I_i$ ,  $A$  et  $\sigma_0$  de l’équation (3.4). Pour le profil de la figure 3.7 (c) rouge, nous avons trouvé  $I_i = 0$ ,  $A = 57681 \text{ u.arb.}$  et  $\sigma_0 = 26,3 \mu\text{m}$ . L’ajustement de courbe du profil après cisaillement  $I_g$  suivant l’équation (3.6) n’a alors qu’un seul paramètre libre : la distance glissée  $d_g$  par le liquide sur la surface du bas. Pour le profil de la figure 3.7 (c) bleu, nous avons trouvé  $d_g = 208 \pm 22 \mu\text{m}$ .

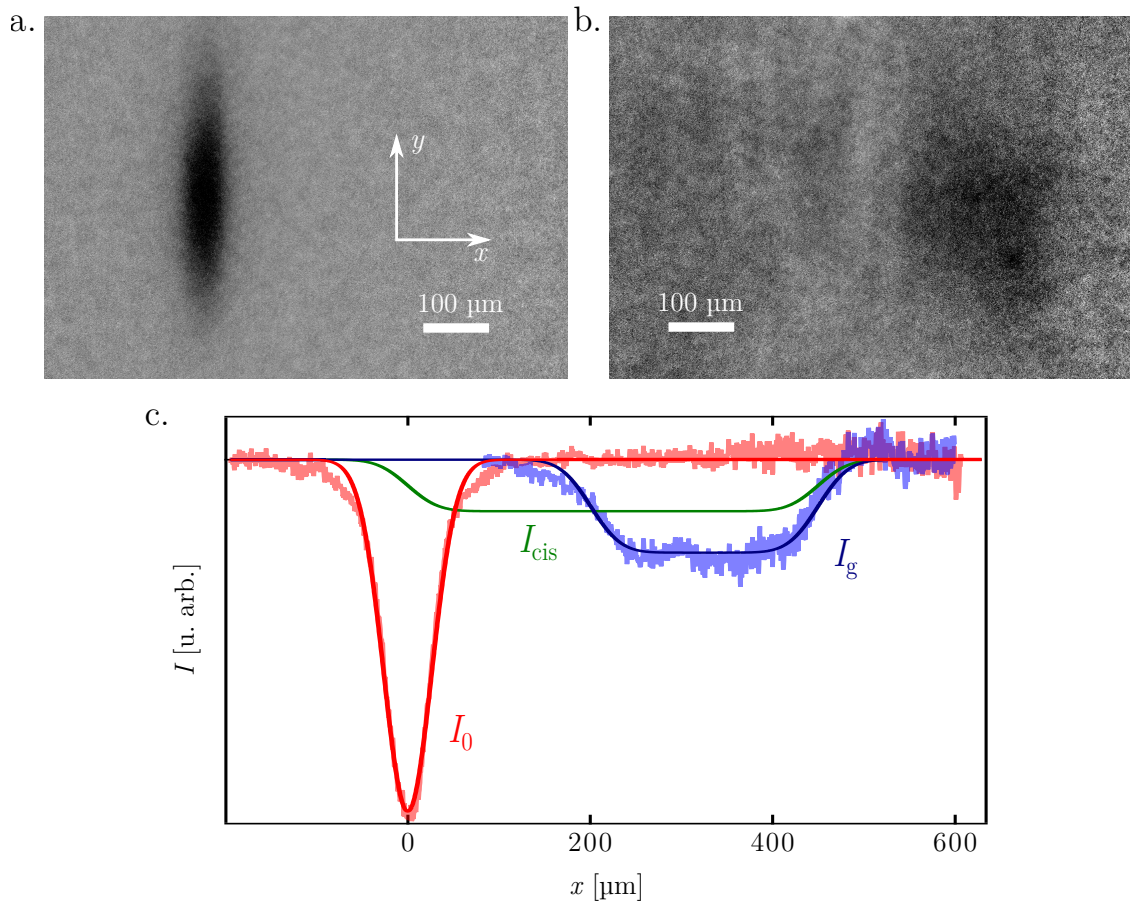


FIGURE 3.7 – Exemple de mesure de glissement pour une solution de PS de masse molaire  $M_n = 10,153 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP à  $\phi = 0,023$ . Cales de hauteur  $h = 55 \text{ } \mu\text{m}$ . (a) Photographie du motif photoblanchi avant cisaillement. (b) Photographie du motif photoblanchi après cisaillement d’une distance  $d_{\text{cis}} = 450 \text{ } \mu\text{m}$  à la vitesse  $V_{\text{cis}} = 3,5 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . (c) Profils expérimentaux et issus des ajustements de courbe pour les signaux de fluorescence avant cisaillement  $I_0$  (rouge) et après cisaillement et glissement  $I_g$  (bleu). La longueur de glissement est extraite de l’ajustement de  $I_g$  :  $b = 45 \pm 5 \text{ } \mu\text{m}$ . Le profil vert correspond au profil après cisaillement d’une distance  $d_{\text{cis}}$  sans glissement  $I_{\text{cis}}$ .

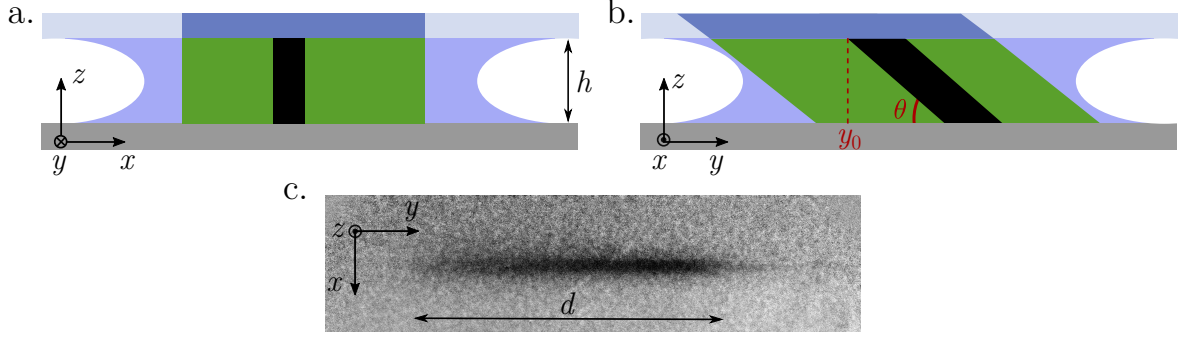


FIGURE 3.8 – (a) Schéma du motif photoblanchi avant cisaillement dans le plan  $(x, z)$ . (b) Schéma du motif photoblanchi avant cisaillement dans le plan  $(y, z)$ . Le laser arrive dans le liquide avec un angle  $\theta$  par rapport à l'axe  $y$ . (c) Exemple de photographie du motif photoblanchi dans le plan  $(x, y)$ . Les cales utilisées ici ont une hauteur  $h = 500 \mu\text{m}$ .

La surface entraînant le fluide étant traitée pour être non glissante, la longueur de glissement est reliée à la distance cisailée  $d_{\text{cis}}$  et à la distance glissée sur la surface du bas  $d_g$  par :

$$\frac{b}{h} = \frac{1}{d_{\text{cis}}/d_g - 1} \quad (3.8)$$

La longueur de glissement pour la figure 3.7 vaut donc  $b = 47 \pm 5 \mu\text{m}$ .

D'après l'équation (3.8), l'incertitude relative  $\frac{\delta(b/h)}{b/h}$  est minimale pour  $b = h$ . C'est pourquoi en pratique nous choisissons des cales de hauteur la plus proche possible de la longueur de glissement à mesurer. Si nous ne connaissons pas l'ordre de grandeur attendu pour  $b$ , nous testons différentes hauteurs de cales jusqu'à trouver la valeur optimale pour  $h$ . De plus, d'après l'équation (3.8), plus la distance cisailée  $d_{\text{cis}}$  est grande devant la distance glissée  $d_g$ , plus l'incertitude  $\delta(b/h)$  est petite. Il est donc nécessaire que le profil après cisaillement soit assez déformé par rapport au profil avant cisaillement. Cependant, la distance cisailée  $d_{\text{cis}}$  est limitée car directement liée au rapport signal sur bruit par  $B \propto 1/d_{\text{cis}}$  (voir équation (3.7)). En pratique, la distance cisailée est donc choisie pour que le profil après cisaillement soit déformé et que le rapport signal sur bruit reste acceptable.

Nous n'avons utilisé cette méthode d'analyse d'image que pour des cales de hauteur inférieure à  $100 \mu\text{m}$ , donc pour des longueurs de glissement inférieures à  $100 \mu\text{m}$ . Au-delà, nous avons utilisé la méthode dite « résolue en  $z$  ».

### 3.6 Méthode résolue en $z$

Cette méthode d'analyse repose sur le fait que le faisceau du laser entre dans le liquide avec un angle  $\theta$  par rapport à l'axe  $y$ . Si la hauteur de fluide  $h$  est supérieure au diamètre du faisceau, c'est-à-dire  $h > 2\sigma_0$ , le motif photoblanchi est une ligne verticale dans le plan  $(x, z)$ , une ligne inclinée dans le plan  $(y, z)$  et une ligne verticale dans le plan  $(x, y)$ , plan visible grâce au microscope (voir figure 3.8). En pratique, nous avons vu dans la section précédente que  $\sigma_0 \sim 20 \mu\text{m}$ . Cette méthode est donc utilisable pour  $h > 40 \mu\text{m}$ . Cependant, nous ne l'avons utilisée que pour  $h > 100 \mu\text{m}$ . La ligne dans le plan  $(x, y)$  n'est alors que peu élargie par le cisaillement.

### 3.6.1 Principe de la méthode

Nous décrivons ici le principe de la méthode telle que conçue par M. Hénot. Elle est développée dans Hénot *et al.* [122] ainsi que dans son manuscrit de thèse [36]. Néanmoins, Hénot utilisait une configuration du dispositif expérimental différente à celle que nous avons présentée ci-dessus : le liquide n'est pas comprimé entre une lame de silice et une pastille de Si, mais entre 2 lames de silice, soit deux milieux transparents. Ceci permet de changer la surface d'incidence du faisceau laser : Hénot avait choisi la surface inférieure pour l'incidence du faisceau laser..

La méthode résolue en  $z$  repose sur la détermination directe du champ de déplacement  $d(z)$  dans le fluide. Ceci est rendu possible par le fait que le faisceau entre dans le liquide avec un angle  $\theta$ , à la position  $y_0$  (voir figure 3.8). L'altitude  $z$  dans le fluide est alors directement liée à la position  $y$  suivant :

$$z = (y - y_0) \tan \theta \quad (3.9)$$

Il est donc nécessaire de déterminer précisément  $\theta$ . Pour ce faire, la photographie prise dans le mode d'écriture avant le photoblanchiment est utilisée. La figure 3.9 (a), extraite de la thèse de Hénot [36], présente un schéma du faisceau en mode d'écriture dans le plan  $(y, z)$  pénétrant dans le fluide de hauteur  $h$  par la surface inférieure avec un angle  $\theta$ . Le faisceau est réfléchi sur la surface supérieure. La figure 3.9 (b) est une image du faisceau en mode d'écriture avant le photoblanchiment.

Par intégration selon  $x$ , le profil de la fluorescence selon  $y$  est obtenu. Il est représenté sur la figure 3.9 (c) en bleu. Ce profil peut être ajusté par :

$$I(y) \propto \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{y - y_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{y - y_0 + d}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right] + R \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{y - y_0 + d}{\sqrt{2}\sigma} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{y - y_0 + 2d}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right] \quad (3.10)$$

avec  $\sigma = \sigma_0/\theta$ ,  $\sigma_0$  la largeur du faisceau laser,  $R$  le coefficient de réflexion sur la surface supérieure et  $d = h/\tan \theta$  la longueur projetée de la ligne (voir figure 3.8 (c)). De plus, le faisceau est atténué, ce qui est pris en compte avec une absorption du type Beer-Lambert à travers le paramètre  $\alpha$  :

$$I_{\text{atténué}}(y) = I_{\text{bleach}}(y)e^{-\alpha(y-y_0)} \quad (3.11)$$

L'ajustement du profil est représenté en vert sur la figure 3.9 (c). Si l'ajustement n'est pas parfait, la longueur  $d$  projetée de la ligne photoblanchie est très bien déterminée, et par conséquent  $\theta$  aussi. L'ensemble des paramètres de l'équation (3.9) est ainsi déterminé.

La figure 3.10, extraite de Hénot *et al.* [122], explique le principe de la détermination du champ de déplacement  $d(z)$  dans le liquide. Des photographies avant (à gauche) et après cisaillement(à droite) sont représentées en (a).

La figure 3.10 (b) présente les profils de fluorescence selon  $x$  pour la ligne en pointillés sur la figure 3.10 (a).  $d(z)$  est obtenu en ajustant localement les profils de fluorescence selon  $x$  par des fonctions gaussiennes. Le centre de chaque gaussienne est enregistré. Ces centres sont représentés sur la figure 3.10 (a) par les lignes rouge et verte respectivement avant et après cisaillement. La figure 3.10 (c) présente le champ de déplacement  $d(z)$  obtenu par l'ajustement de l'ensemble des profils selon  $y$ . La détermination de la longueur de glissement se fait par régression linéaire sur  $d(z)$ .

Remarquons sur la figure 3.10 (b) que les profils de fluorescence sont très bruités.

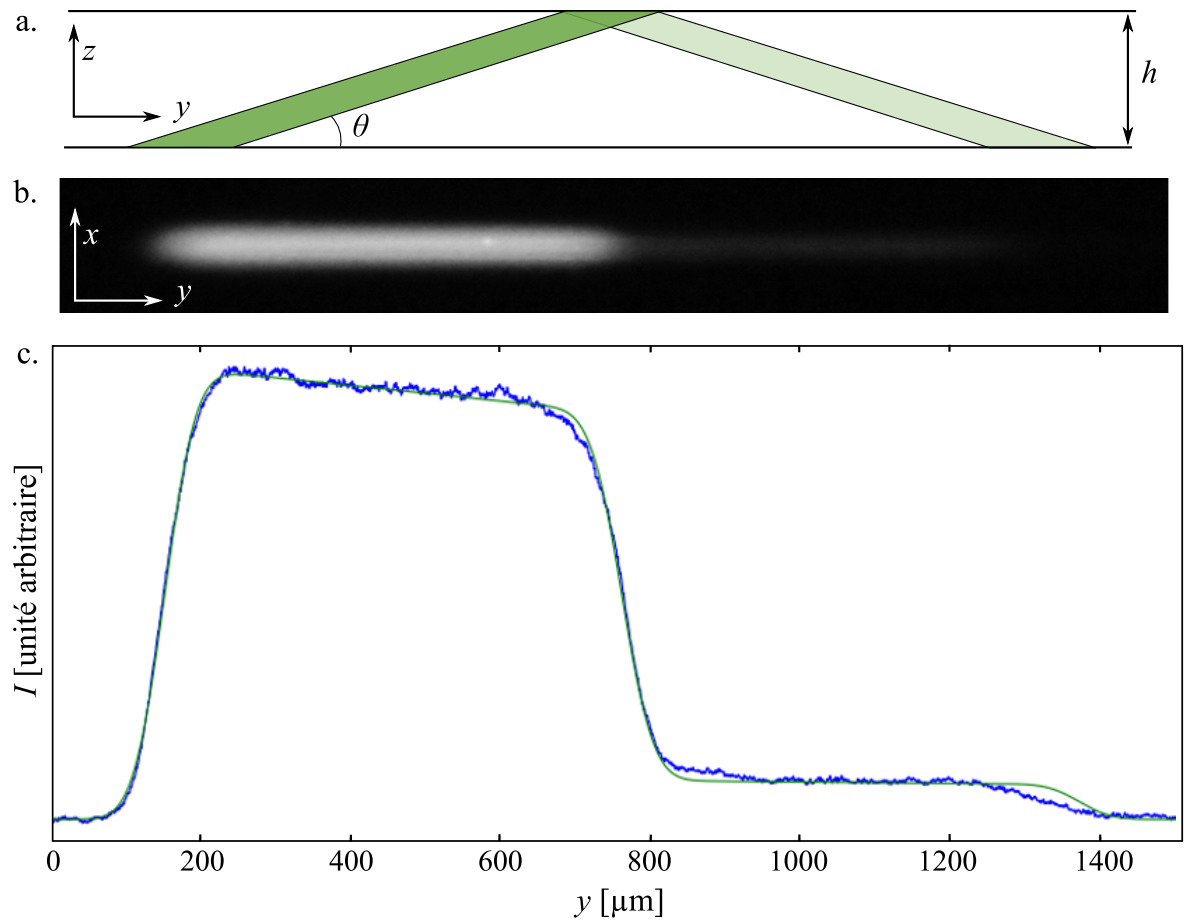


FIGURE 3.9 – (a) Schéma du faisceau en mode d'écriture dans la plan  $(y, z)$  pénétrant dans le fluide de hauteur  $h$  par la surface inférieure avec un angle  $\theta$ . Le faisceau est réfléchi sur la surface supérieure. (b) Image du faisceau en mode d'écriture avant le photoblanchiment. (c) Profil selon  $y$  de la fluorescence obtenu par intégration selon  $x$  de l'image précédente. L'ajustement par les équations (3.10) et (3.11) est représenté en vert, les paramètres sont  $d = 610 \mu\text{m}$ ,  $\sigma = 33 \mu\text{m}$ ,  $R = 0, 10$  et  $\alpha = 1, 8 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$ . Figure extraite de la thèse de Hénot [36].



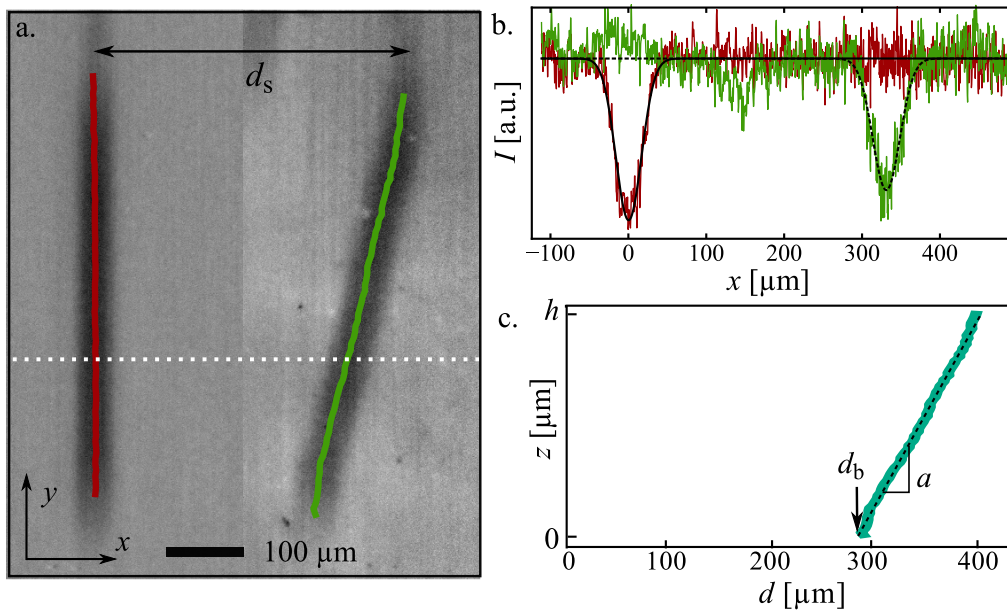


FIGURE 3.10 – Détermination du champ de déplacement  $d(z)$ . (a) Photographies avant (à gauche) et après cisaillement (à droite).  $d(z)$  est obtenu en ajustant localement les profils de fluorescence selon  $x$  par des fonctions gaussiennes. (b) Profils avant (en rouge) et après cisaillement (en bleu) correspondant à la ligne en pointillés blancs. (c) Champ de déplacement  $d(z)$  obtenu par l’ajustement de l’ensemble des profils selon  $y$ . La détermination de la longueur de glissement se fait par régression linéaire sur  $d(z)$ . Ici,  $b = 239 \pm 7 \mu\text{m}$ . Figure extraite de la thèse de Hénot [36].

En pratique, il n’est pas toujours possible de déterminer le champ de déplacement  $d(z)$ , notamment si des poussières sont présentes sur l’échantillon. De plus, si l’atténuation du faisceau est importante, notamment pour des épaisseurs de fluide supérieures à  $250 \mu\text{m}$ , il n’est plus possible de déterminer l’ensemble de la courbe  $d(z)$ . Enfin, la ligne verte issue des ajustements des profils de fluorescence cisailés est assez intuitive à tracer. C’est pourquoi nous avons fait évoluer cette méthode résolue en  $z$ .

### 3.6.2 Détermination pratique de la longueur de glissement

Afin de mesurer la longueur de glissement  $b$ , il n’est pas nécessaire de connaître l’ensemble du champ de déplacement. Nous présentons ici une détermination plus pratique de  $b$ .

Le profil du faisceau laser en mode d’écriture est extrait de la même manière que décrite plus haut. La position d’entrée du faisceau dans l’échantillon  $y_0$  ainsi que la longueur projetée de la ligne photoblanchie sont déterminés grâce à un ajustement avec les équations (3.10) et (3.11). Sur la figure 3.11 (a), les points A et B représentent les extrémités du motif photoblanchi.

Comme nous l’avons précisé plus haut, le profil de fluorescence après cisaillement prend la forme d’une ligne penchée après cisaillement. Une photographie après cisaillement est présentée sur la figure 3.11 (b). Il est possible de tracer la ligne passant au milieu de ce profil cisailé, qui correspond grossièrement à la ligne verte déterminée par l’ajustement des profils de fluorescence sur la figure 3.10 (a). Les extrémités du segment tracé par le motif photoblanchi cisailé, en vert sur la figure 3.11 (b), sont notées C et D. La distance AD n’est autre que la distance cisailée  $d_{\text{cis}}$  et la distance BC est la distance glissée sur la

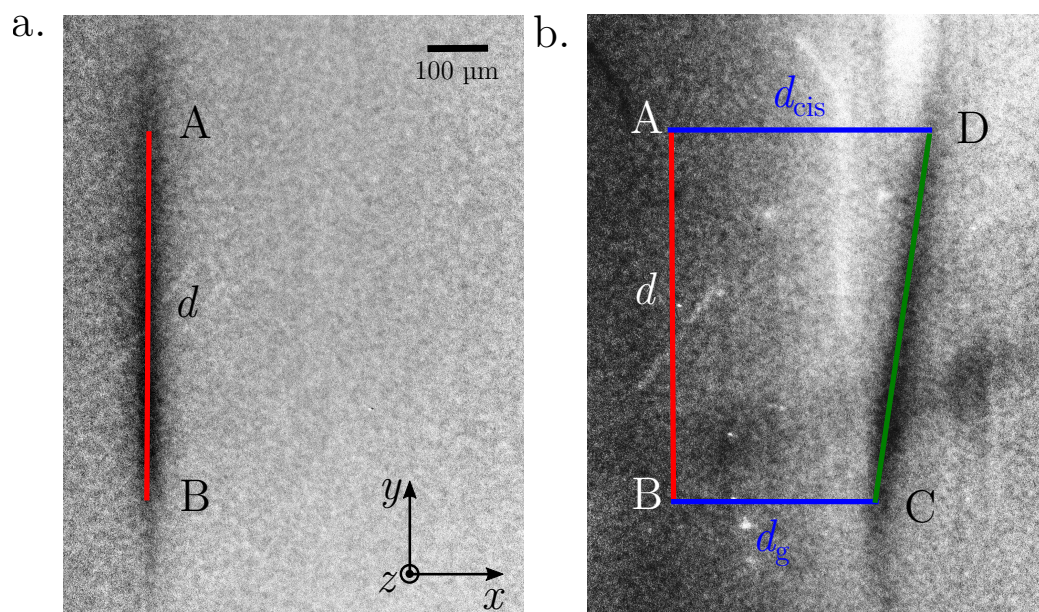


FIGURE 3.11 – Détermination de la distance glissée  $d_g$ . (a) Photographie avant cisaillement. Grâce à un ajustement du profil du faisceau laser avant photoblanchiment, les extrémités A et B de la ligne photoblanchie sont déterminées. (b) Photographie après cisaillement. Les points C et D sont les extrémités du motif photoblanchi. La distance AD correspond à la distance cisailée  $d_{\text{cis}}$  et la distance BC à la distance glissée sur la surface inférieure  $d_g$ . La longueur de glissement  $b$  est calculée à l'aide de l'équation 3.8. Ici, la hauteur du fluide cisailé est  $h = 500 \mu\text{m}$ , la distance cisailée  $d_{\text{cis}} = 725 \mu\text{m}$ ,  $d_g = 510 \pm 85 \mu\text{m}$ . La longueur de glissement est  $b = 1190 \pm 200 \mu\text{m}$ .

surface inférieure  $d_g$ . La longueur de glissement  $b$  est alors calculée à l'aide de l'équation 3.8.

L'incertitude de mesure de cette détermination pratique est comparable à celle de la mesure complète décrite par Hénot :  $\delta b/b \sim 0,15$ . D'ailleurs, Hénot avait lui-même utilisé les deux méthodes.

Précisons enfin qu'un des avantages de cette méthode pratique est que la limite haute de la distance cisailée  $d_{\text{cis}}$  est uniquement fixée par le champ de vision du microscope.

### 3.7 Conclusion

Nous avons présenté le dispositif expérimental à notre disposition pour mesurer le glissement de liquide. Ce dispositif s'appuie sur une méthode de vélocimétrie, consistant à suivre l'évolution après cisaillement d'un motif photoblanchi « dessiné » dans le liquide. Cette méthode permet une mesure directe des vitesses et longueurs de glissement, sans que la reconstruction du profil de vitesse dans son ensemble ne soit nécessaire. Ceci constitue un point fort du dispositif. Sa dernière version permet de mesurer des longueurs de glissement comprises entre  $10\ \mu\text{m}$  et presque  $2\ \text{mm}$ , pour des taux de cisaillement subis par le fluide compris entre  $10^{-3}\ \text{s}^{-1}$  et  $10\ \text{s}^{-1}$ . Le dispositif est donc bien adapté et optimisé pour la mesure de longueur de glissement de fondus, mais aussi de solutions de polymère.

Néanmoins, une limite importante de cette méthode de mesure est la diffusion du motif photoblanchi. Si le liquide étudié est peu visqueux, la diffusion des marqueurs peut être rapide, ne laissant plus le temps à l'expérimentateur de prendre des photographies du motif photoblanchi avant et après cisaillement. Si le motif photoblanchi n'a pas complètement disparu, il pourrait être possible de mesurer la longueur de glissement par ce même dispositif expérimental, mais il faudrait alors prendre en compte la diffusion des marqueurs dans l'analyse d'image, notamment pour la méthode intégrée en  $z$ . Il est assez facile de prendre en compte la diffusion de molécule sans écoulement, mais la mise en écoulement complique largement le problème, avec notamment des effets de diffusion de Taylor-Aris. Nous n'avons pas été confrontés à ce problème pour les polymères liquides que nous avons étudiés au cours de ce travail de thèse.

## CHAPITRE

### 4

# EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LE GLISSEMENT DE POLYMÈRES FONDUS

Comme nous l'avons illustré dans le chapitre 1, la question de l'influence de la température sur le glissement des polymères fondus reste ouverte. En effet, s'il est établi que la viscosité décroît avec la température, aucune dépendance en température claire de la longueur de glissement et du coefficient de frottement interfacial  $k$  n'a été mesurée expérimentalement.

Notre bref panorama de la littérature nous avait permis de nous poser quelques questions (voir section 1.10) : comment le coefficient de frottement interfacial dépend-il de la température ? Comment sa dépendance potentielle avec la température affecte-t-elle celle de la longueur de glissement avec la température ? Quels paramètres fixent le sens de variation de la longueur de glissement avec la température ?

Dans ce chapitre, nous détaillons le travail effectué pour répondre aux questions. Nous avons étudié l'influence de la température sur le frottement des fondus de PDMS, loin de sa température de transition vitreuse. Pour cela, nous avons mesuré la dépendance en température du coefficient de frottement interfacial par deux méthodes indépendantes (frottement d'un élastomère et glissement de fondu). Ce travail a été réalisé en collaboration avec Marceau Hénot. Ces résultats ont donné lieu à une publication dans *Physical Review Letters* [123]. Les mesures de glissement sur la couche d'OTS ont été réalisées par M. Hénot et celles sur la couche greffée de PDMS ont été réalisées avec Marceau Hénot. Nous avons tous les deux travaillé à l'analyse des résultats ainsi qu'à leur discussion. Nous présentons ici les résultats de ces études, en nous appuyant sur l'article de *PRL* et sur la thèse de M. Hénot [36].

## 4.1 Matériaux

Nous décrivons ici la préparation et les caractérisations du fondu de PDMS et des substrats (OTS et couches greffées de PDMS) utilisés dans cette partie de notre travail.

### 4.1.1 Polymère fondu

Nous avons étudié le glissement de PDMS silanol terminé de masse molaire  $M_n = 685 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et d'indice de polymolécularité  $D = 1,22$ . Ce fondu a été obtenu par Marceau Hénot par fractionnement d'une huile silicone commerciale (ABCR Petrarch PS349.5). 1%w de chaînes de PDMS di-NBD terminé ( $M_n = 321 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $D = 1,18$ ) ont été ajoutées au fondu. Cette concentration de chaînes photoblanchissables a été choisie pour que les propriétés dynamiques (viscosité, diffusion) dans le volume du fondu ne soient pas affectées par la présence des chaînes marquées. La masse molaire des chaînes de PDMS di-NBD terminées est telle qu'aucune ségrégation des chaînes photoblanchissables n'apparaît à l'approche de la surface, comme l'ont prouvé des expériences de microscopie de fluorescence par réflexion totale interne [24].

Nous avons caractérisé la viscosité du fondu pour différentes températures. Les mesures ont été effectuées en géométrie cône-plan,<sup>1</sup> en oscillation d'amplitude  $\gamma = 1\%$ , pour quatre températures :  $T = 17^\circ\text{C}$ ,  $22^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ . La figure 4.1 (a) présente la viscosité du fondu de PDMS  $\eta^*$  en fonction de la pulsation angulaire d'excitation  $\omega$ . Comme la loi phénoménologique de Cox-Merz est vérifiée pour les fondus de PDMS, nous pouvons évaluer les viscosités mesurées sous oscillation aux viscosités pour un fondu cisailé :  $|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})$  [100]. De plus, la figure 4.1 (b) présente l'extrapolation des viscosités  $\eta^*(\omega)$  pour différentes températures  $T$  grâce aux mesures effectuées pour les 4 températures. Ceci permet d'estimer la viscosité du fondu pour n'importe quelle température comprise entre  $17^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$  pour un taux de cisaillement compris entre  $0,1 \text{ s}^{-1}$  et  $30 \text{ s}^{-1}$ .

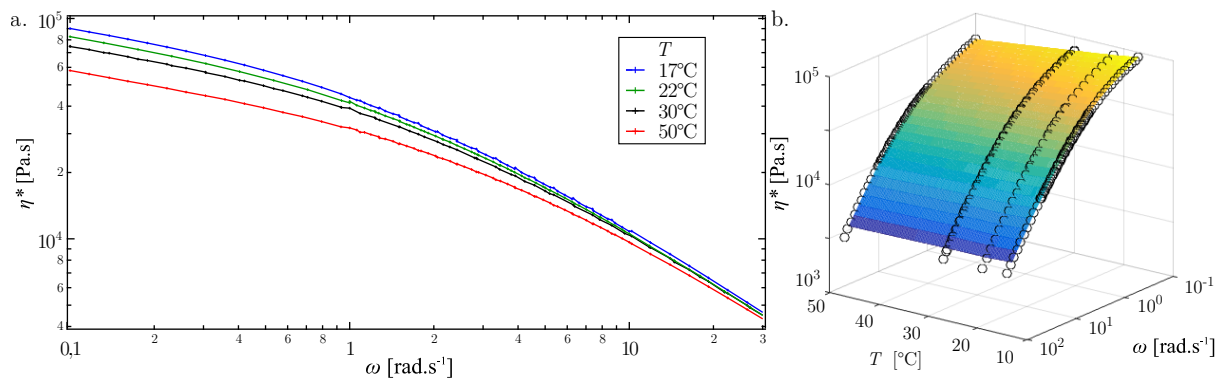


FIGURE 4.1 – (a) Viscosité  $\eta^*$  du fondu de PDMS de masse molaire  $M_n = 685 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  en fonction de la pulsation angulaire d'excitation  $\omega$ . (b) Extrapolation des viscosités  $\eta^*(\omega)$  pour différentes températures  $T$ .

Grâce à ces données rhéologiques, il est possible de vérifier que le principe de superposition temps-température est bien respecté sur cette plage de température. La figure 4.2 (a) présente le facteur de translation horizontal  $a_T = \frac{\eta_T}{\eta_{303\text{K}}}$  en fonction de la température  $T$ , ainsi qu'un ajustement de courbe et la courbe prédite par la théorie de Williams-Landel-Ferry avec les coefficients de la littérature [84]. La figure 4.2 (b) présente les modules de

1. Rhéomètre Anton Paar MCR 302 avec un cône de diamètre 25 mm et un angle de  $2^\circ$

stockage  $G'$  et de perte  $G''$  multipliés par le facteur de translation vertical  $b_T$ , en fonction de la pulsation angulaire d'excitation  $\omega$  multipliée par le facteur de translation vertical  $a_T$ , pour les 4 températures expérimentales.

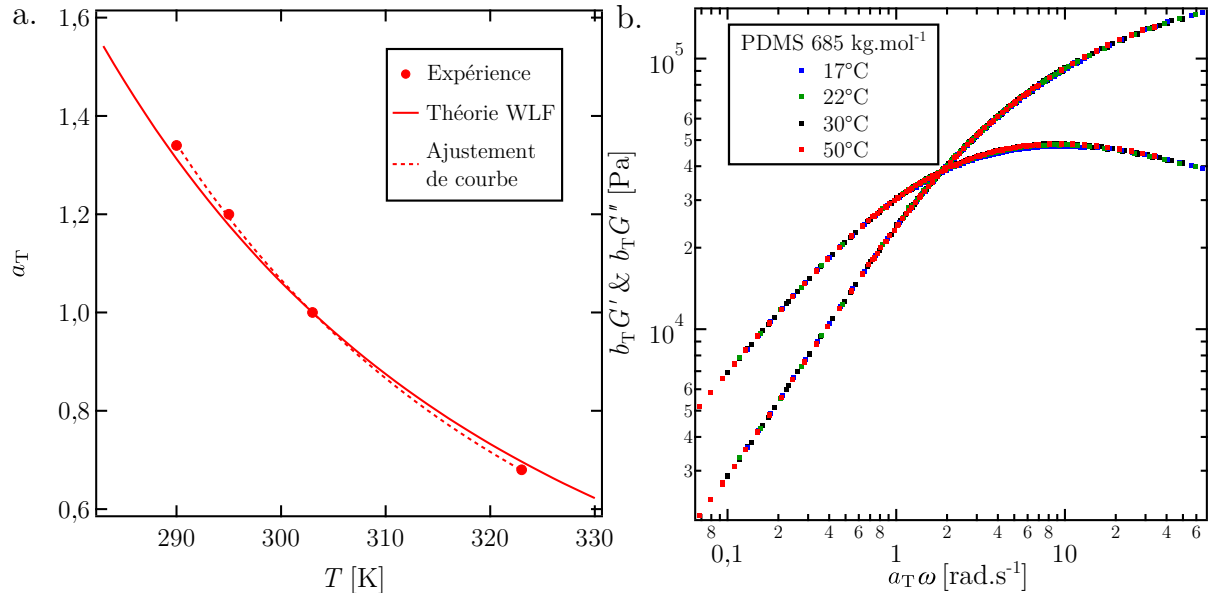


FIGURE 4.2 – (a) Facteur de translation horizontal  $a_T$  en fonction de la température  $T$ . La ligne en pointillés est un ajustement de courbe et la ligne pleine est prédite par la théorie de WLF. (b) Module de stockage  $G'$  et module de perte  $G''$  multiplié par le facteur de translation vertical  $b_T$  en fonction de la pulsation angulaire d'excitation  $\omega$  multipliée par le facteur de translation vertical  $a_T$  pour les 4 températures expérimentales.

Les données de la figure 4.2 (b) se superposent bien : le principe de superposition temps-température est vérifié. Grâce à un ajustement de courbe de la forme  $\log(a_T) = -\frac{c_1^0(T-T_0)}{c_2^0+T-T_0}$ , où  $T_0 = 303$  K est la température de référence, nous avons estimé les coefficients  $c_1^0$  et  $c_2^0$  de la théorie WLF pour le PDMS de masse molaire  $M_n = 685$  kg.mol $^{-1}$ . Nous obtenons :  $c_1^0 = 1,9 \pm 0,3$  et  $c_2^0 = 205 \pm 30$  K, en bon accord avec les coefficients de la littérature  $c_1^0 = 1,9$  et  $c_2^0 = 202$  K [84]. La température de transition vitreuse du PDMS étant de  $T_g = 146$  K, les températures expérimentales  $T \in [17 - 50]$  °C sont assez éloignées pour considérer que la viscosité suit une dépendance arhéniennienne en fonction de la température. Cette dépendance peut directement être obtenue grâce à un ajustement de courbe, ou bien grâce aux coefficients de la théorie WLF (voir p.289 [84]) :

$$\eta^*(T) \propto \exp\left(\frac{E_{\text{visqueux}}}{RT}\right) \quad (4.1)$$

avec  $R$  la constante universelle des gaz parfaits et  $E_{\text{visqueux}}$  une énergie d'activation de viscosité. Nous obtenons  $E_{\text{visqueux}} = 16,3 \pm 2,8$  kJ.mol $^{-1}$  pour la gamme de températures de nos expériences. Malgré une barre d'erreur importante du fait de la faible gamme de température explorée, cette valeur est en bon accord avec les données de la littérature,  $E_{\text{visqueux}} = 15$  kJ.mol $^{-1}$  [68, 124].

### 4.1.2 Surfaces

Afin d'étudier si la nature du substrat peut influencer la dépendance avec la température du glissement de polymères fondus, nous avons préparé deux surfaces chimiquement différentes.

Une couche auto assemblée d'octadécyltrichlorosilane (OTS) sur une pastille de silicium d'épaisseur 3 mm a été fabriquée à partir du protocole détaillé dans la section 2.3.2.1. Une caractérisation par réflectivité de rayons X a été réalisée sur une surface d'OTS similaire à celle utilisée pour les expériences de glissement et de frottement. Le spectre de réflectivité de la monocouche d'OTS est présenté sur la figure 4.3 ainsi que l'ajustement de courbe pour une couche d'épaisseur 2,6 nm et de rugosité de 0,6 nm. Une telle rugosité confirme que la surface d'OTS est une surface « idéale ». L'angle de contact à l'avancée pour du dodécane sur cette couche est mesuré à  $\theta_a = 34^\circ$ , avec une hystérèse de  $1^\circ$ , indiquant une couche dense et lisse [110, 111].

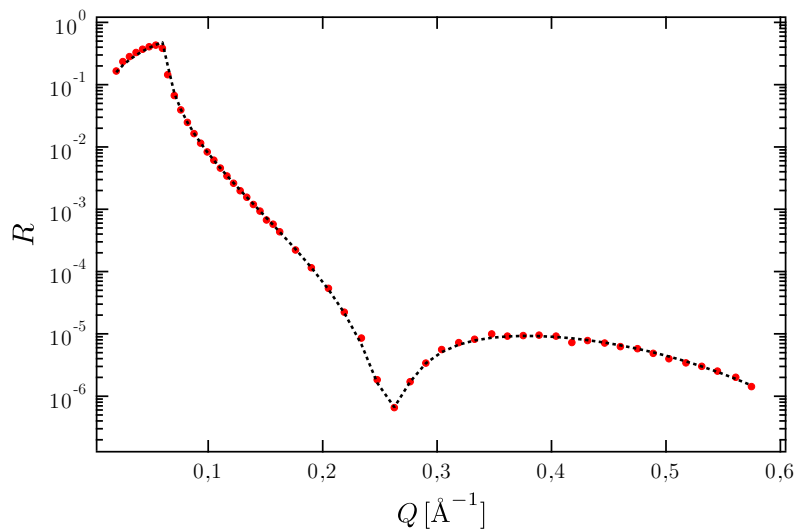


FIGURE 4.3 – Spectre de réflectivité de rayons X pour une monocouche d'OTS. L'ajustement de courbe, en pointillés, correspond à une couche d'épaisseur 2,6 nm et à une rugosité de 0,6 nm.

Deux procédures ont été utilisées afin de préparer une couche greffée de PDMS.

Pour les expériences de frottement d'élastomères, la couche a été préparée en suivant le protocole de Marzolin *et al.* [26], dont la procédure est détaillée par Marceau Hénot dans sa thèse [36]. Une couche auto assemblée d'oligomères de PDMS Si-H terminés est greffée de façon covalente sur une pastille de silicium de 3 mm d'épaisseur. Puis les groupements Si-H réagissent avec les groupements vinyle de PDMS vinyle terminé, de masse molaire  $M_n = 2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La figure 4.4, adaptée à partir de la thèse de Hénot [36] présente le mécanisme réactionnel de cette réaction de greffage décrite.

L'épaisseur à sec de cette couche greffée est  $z^* = 3,2 \text{ nm}$ . Même si cette couche greffée se trouve dans le régime de brosse, ce qui aurait dû rendre la surface peu adsorbante pour les chaînes libres, la surface s'est révélée insuffisamment protectrice contre l'adsorption de chaînes libres durant les expériences de glissement. Des chaînes adsorbées conduisaient à une transition de glissement, empêchant toute mesure dans le régime de glissement fort avant que le fondu ne se fracture.

Nous avons donc préparé une seconde couche greffée dense de PDMS non enchevêtrée en adaptant le protocole décrit par A. Chennevière [125] pour des polystyrènes  $\alpha$ -amino





de fort glissement sont représentées sur cette figure. La limite basse de vitesses de cisaillement  $V_{\text{cis}}$  explorée pour chaque substrat est fixée par l'adsorption de chaînes du fondu sur les substrats. Nous avons choisi de travailler avec une couche d'OTS et une couche dense de PDMS greffé afin d'éviter l'adsorption de chaînes du fondu de PDMS sur les surfaces. Malgré toutes les précautions prises, une légère adsorption a été observée sur les deux substrats, entraînant l'existence d'une transition de glissement [126]. La densité d'adsorption dépend du substrat et fixe le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  minimal du régime de glissement fort, et donc la vitesse minimale de cisaillement, à épaisseur de liquide fixée. La limite haute des vitesses de cisaillement explorées est fixée par le moteur de déplacement dans le dispositif expérimental.

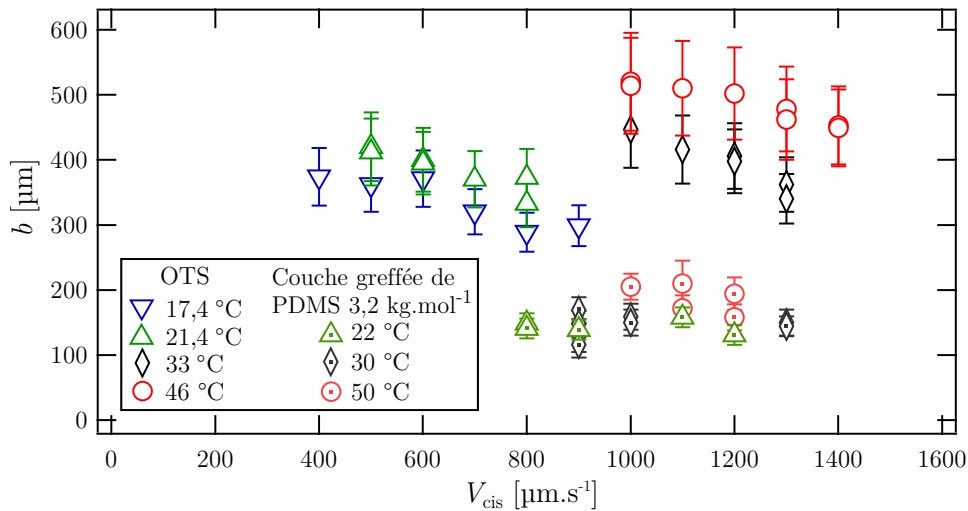


FIGURE 4.5 – Longueurs de glissement  $b$  de PDMS de masse molaire  $M_n = 685 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  sur une couche d'OTS et sur une couche greffée de PDMS de masse molaire  $M_n = 3,2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  en fonction de la vitesse de cisaillement du fluide  $V_{\text{cis}}$ , pour différentes températures.

À partir des données de la figure 4.5, nous pouvons calculer le taux de cisaillement réel subi par le fluide :  $\dot{\gamma} = \frac{V_{\text{cis}}}{h+b}$  avec  $h = 100 \pm 4 \mu\text{m}$  l'épaisseur de fluide cisailée. La figure 4.6 reprend les données de la figure 4.5 et présente les longueurs de glissement  $b$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  pour différentes températures.

Quelle que soit la température expérimentale  $T$ , la longueur de glissement est plus grande sur l'OTS que sur la couche greffée de PDMS. Sur la couche d'OTS, quelle que soit  $T$ , la longueur de glissement diminue avec le taux de cisaillement. Cette monotonie de  $b(\dot{\gamma})$  est en accord avec les résultats de Hénot *et al.* [65] pour un fondu de PDMS de masse molaire  $M_n = 787 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  en écoulement sur une brosse de PDMS de masse molaire  $M_n = 2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette monotonie est attribuée à l'entrée dans le régime rhéofluidifiant. À taux de cisaillement fixé, la longueur de glissement augmente avec la température pour la surface d'OTS. Sur la couche greffée de PDMS,  $b$  semble diminuer quand  $\dot{\gamma}$  augmente. Il est difficile de conclure sur cette monotonie avec certitude, car les barres d'incertitude sont de l'ordre de grandeur des variations de  $b$ . À  $\dot{\gamma}$  fixé, la longueur de glissement semble peu dépendante de  $T$  sur la couche de PDMS. Ainsi  $b$  varie de 30 % pour une variation de  $T$  de 22 °C à 50 °C sur la couche de PDMS quand la variation est de 100 % sur la surface d'OTS pour les mêmes températures. Les variations de  $b(T)$  semblent dépendre de la surface sur laquelle s'écoule le fondu. Plus étonnant, alors que la viscosité diminue avec la température, la longueur de glissement peut augmenter avec  $T$ . La variation de

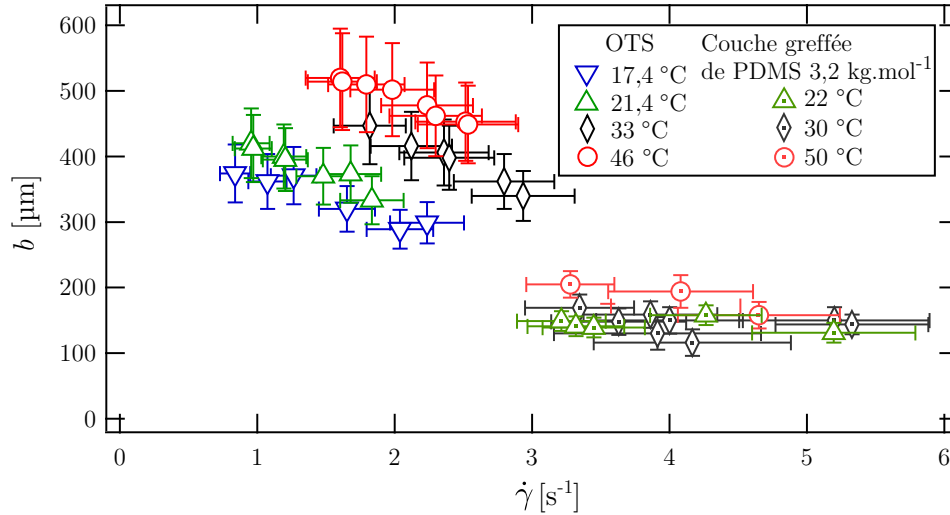


FIGURE 4.6 – Longueurs de glissement  $b$  de PDMS de masse molaire  $M_n = 685 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  sur une couche d'OTS et sur une couche greffée de PDMS de masse molaire  $M_n = 3,2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  en fonction du taux de cisaillement du fluide  $\dot{\gamma}$ , pour différentes températures.

$b(T)$  apparaît donc complexe.

Afin de comprendre les mécanismes moléculaires qui déterminent le sens de variation de  $b(T)$ , il apparaît nécessaire d'accéder directement à la dépendance en température du coefficient de frottement interfacial  $k(T)$ . Pour cela, nous avons utilisé les mesures rhéologiques présentées dans la section 4.1.1 afin d'estimer les viscosités des fondus  $\eta(T, \dot{\gamma})$  correspondant aux taux de cisaillement explorés dans la figure 4.6. Grâce à l'extrapolation présentée sur la figure 4.1 (b) les viscosités peuvent être estimées pour  $T = 17,4, 21,4, 33$  et  $46$  °C. Nous pouvons alors tracer sur les figures 4.7 (a) et (b) les longueurs de glissement  $b$  en fonction de la viscosité  $\eta$  respectivement sur la couche d'OTS et sur la couche greffée de PDMS.

Sur les deux surfaces, quelle que soit la température, la longueur de glissement est proportionnelle à la viscosité du fondu. Un ajustement de courbe linéaire est représenté en pointillés pour chaque couple {surface;  $T$ }. De l'ajustement linéaire  $b = \frac{\eta}{k_{\text{fondu}}}$ , nous pouvons déduire les coefficients de frottement  $k_{\text{fondu}}(T)$ , représentés sur la figure 4.8.

Le coefficient de frottement interfacial diminue avec la température sur les deux surfaces. La diminution de  $k_{\text{fondu}}$  avec  $T$  est beaucoup plus importante sur la surface d'OTS que sur la couche greffée de PDMS. Remarquons que les données étant plus dispersées sur la couche greffée de PDMS, les incertitudes pour  $k_{\text{fondu}}(T)$  y sont plus grandes.

### 4.3 Effet de la température sur le frottement d'un élastomère réticulé

Afin de mieux cerner les mécanismes de frottement mis en jeu dans le glissement d'un polymère fondu, nous avons mesuré la dépendance du coefficient de frottement interfacial  $k$  avec la température expérimentale  $T$  par une seconde méthode indépendante. En effet, il a été montré par Hénot *et al.* que le coefficient de frottement interfacial d'un élastomère réticulé est identique à celui d'un fondu du même polymère [65]. Nous avons donc mesuré pour différentes températures le frottement solide d'un élastomère de PDMS réticulé sur

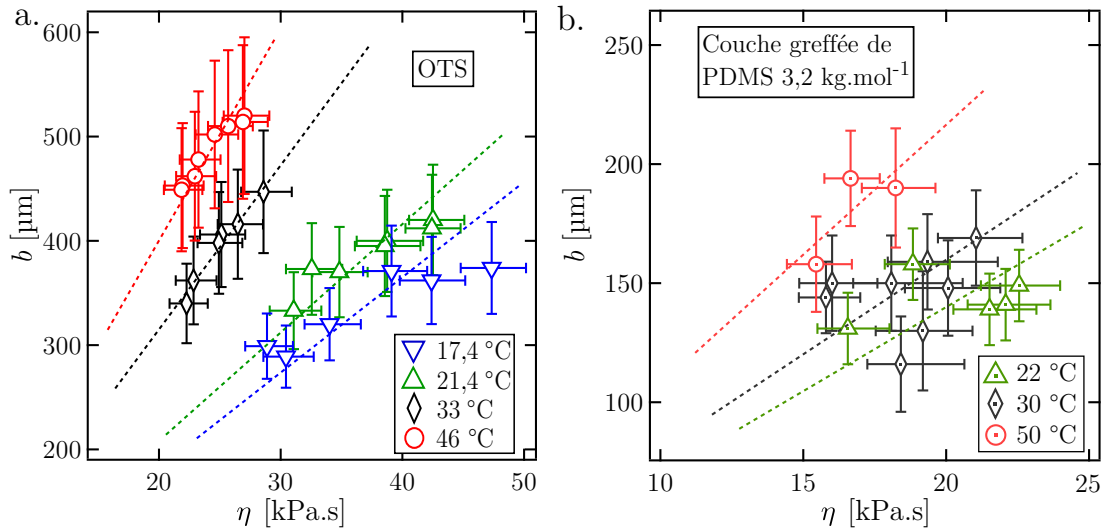


FIGURE 4.7 – Longueurs de glissement  $b$  de PDMS de masse molaire  $M_n = 685 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  en fonction de la viscosité  $\eta$  à un taux de cisaillement donné, pour différentes températures. Le polymère fondu est en écoulement (a) sur une couche d’OTS et (b) sur une couche greffée de PDMS de masse molaire  $M_n = 3,2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les pointillés correspondent aux ajustements de courbe linéaire  $b = \frac{\eta}{k_{\text{fondu}}}$ .

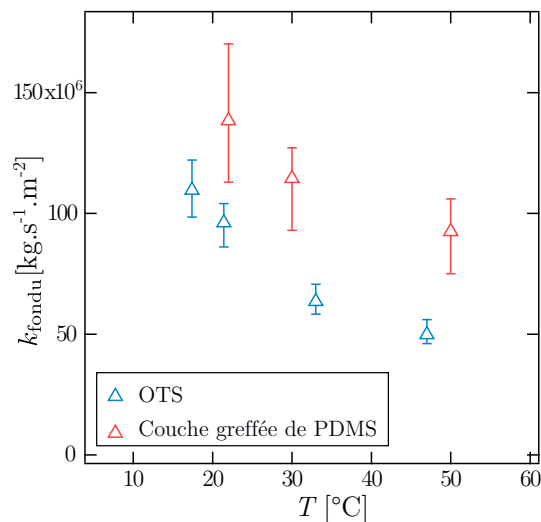


FIGURE 4.8 – Coefficient de frottement interfacial  $k$  pour le fondu de PDMS de masse molaire  $M_n = 685 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  sur une couche d’OTS (en bleu) et sur une couche greffée de PDMS de masse molaire  $M_n = 3,2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (en rouge) en fonction de la température  $T$ .

### 4.3. Effet de la température sur le frottement d'un élastomère réticulé

la même surface d'OTS que celle utilisée pour obtenir les résultats présentés dans la section 4.2 et sur une couche greffée de PDMS de masse molaire  $M_n = 2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dont le protocole de fabrication est décrit au paragraphe 4.1.2 .

Les lentilles d'élastomère sont constituées de PDMS de masse molaire  $M_n = 18 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et ont été fabriquées par C. Cohen suivant le protocole décrit dans Cohen *et al* [80]. Les mesures ont été réalisées par Jian Zhang lors d'un stage de M1 encadré par M. Hénot, sur le nanotribomètre dont le fonctionnement a été décrit dans la section 2.5.

La figure 4.9 présente la contrainte de frottement  $\sigma$  en fonction de la vitesse de glissement  $V$ , pour différentes températures. L'élastomère glisse (a) sur la couche d'OTS et (b) sur la couche greffée de PDMS. La vitesse de glissement est restreinte à  $100 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'OTS et  $200 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la couche de PDMS du fait de l'apparition d'ondes de Schallamach [127]. À basse vitesse, les expériences sont limitées par la diminution du glissement due à des chaînes de PDMS adsorbées sur les surfaces.

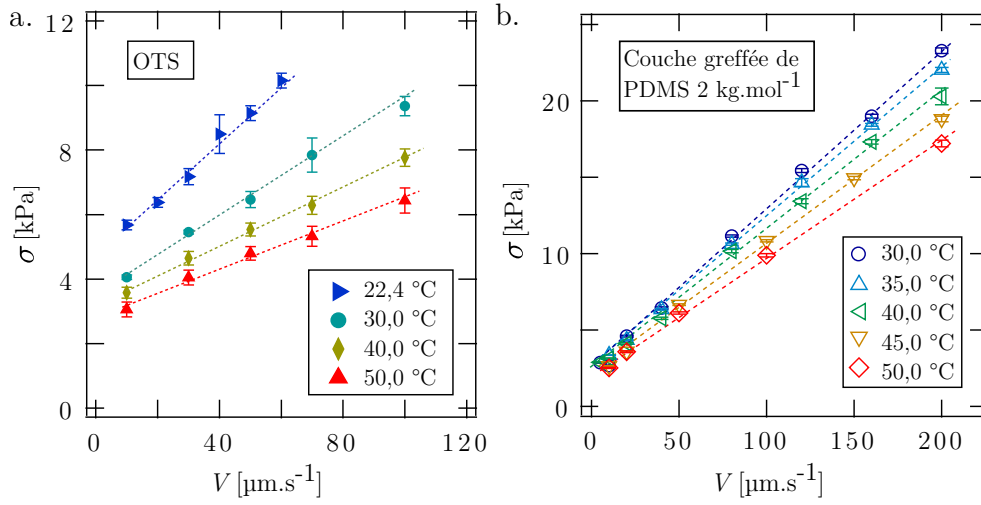


FIGURE 4.9 – Contrainte de frottement  $\sigma$  pour une lentille de PDMS réticulé de masse molaire  $M_n = 18 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  en fonction de la vitesse de glissement  $V$ , pour différentes températures. L'élastomère glisse (a) sur une couche d'OTS et (b) sur une couche greffée de PDMS de masse molaire  $M_n = 2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Les pointillés correspondent aux ajustements de courbe  $\sigma = k_{\text{élastomère}} V + \sigma_0$ .

Les contraintes de frottement  $\sigma$  sont presque deux fois plus faibles sur la surface d'OTS que sur la couche greffée de PDMS. L'ordre de grandeur de  $\sigma$  est en accord avec les résultats de Vorvolakos *et al.* [81], qui ont mesuré  $\sigma(65 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) = 11 \text{ kPa}$  pour  $T = 45^\circ \text{C}$  pour le frottement d'un élastomère de PDMS sur une couche auto assemblée d'hexadécylsiloxane, ce qui se situe entre nos résultats sur l'OTS et la couche greffée de PDMS. Sur les deux surfaces, quelle que soit la température, la contrainte de frottement dépend linéairement de la vitesse de glissement. Les pointillés sur la figure 4.9 correspondent aux ajustements de courbe  $\sigma = k_{\text{élastomère}} V + \sigma_0$ . La même dépendance affine avait été observée par Bureau [67] et Cohen [80] pour un frottement sur des surfaces greffées de PDMS à température ambiante. Le coefficient de frottement interfacial de l'élastomère  $k_{\text{élastomère}}$  est donc directement le coefficient directeur de l'ajustement de courbe. Nous retrouvons une décroissance du coefficient de frottement interfacial quand la température augmente. De plus, cette décroissance est deux fois plus importante sur la surface d'OTS que sur la couche de PDMS.

La figure 4.10 (a) présente l'ensemble des mesures des coefficients de frottement solide,  $k_{\text{élastomère}}$ , et des coefficients interfaciaux de Navier,  $k_{\text{fondu}}$ , en fonction de la température  $T$  sur la couche d'OTS et sur les couches greffées de PDMS.

Tous les coefficients des frottements dépendent de la nature chimique de la surface.

Pour une surface donnée, les coefficients  $k_{\text{fondu}}$  et  $k_{\text{élastomère}}$  sont égaux, indépendamment de la température d'étude. Notons qu'aucun paramètre ajustable n'est nécessaire à cette comparaison.

Nous retrouvons la décroissance des coefficients de frottement avec la température. Cette décroissance est plus importante sur la surface d'OTS que sur la couche de PDMS.

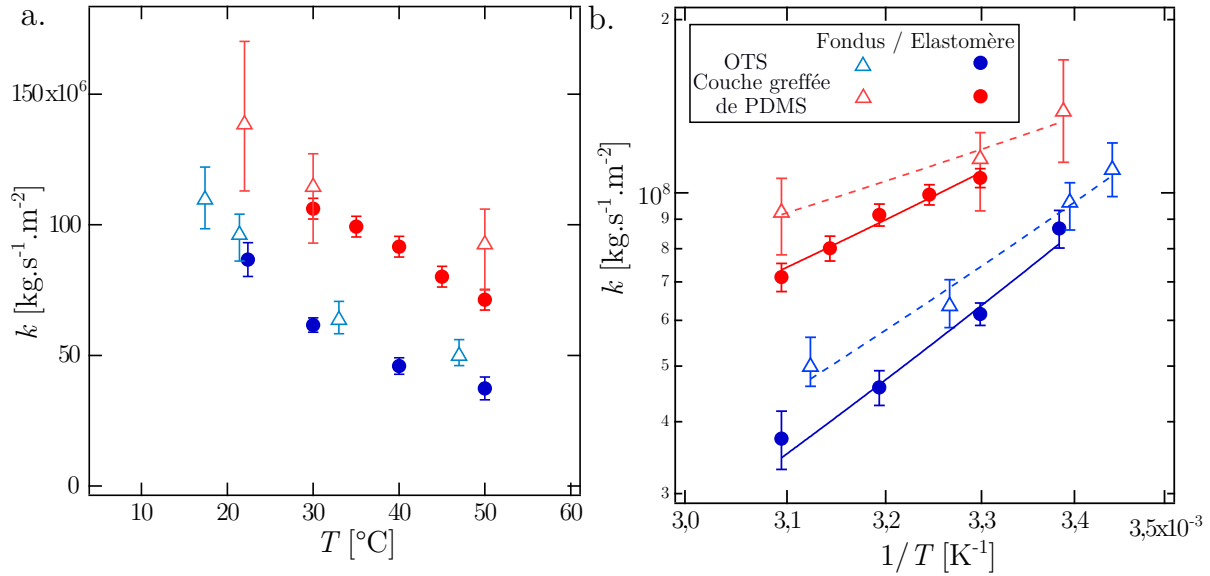


FIGURE 4.10 – Coefficient de frottement interfacial  $k$  pour l'élastomère réticulé de PDMS (marqueurs pleins) et pour le fondu de PDMS (marqueurs vides) sur une surface d'OTS (en bleu) et une couche greffée de PDMS (en rouge) en fonction (a) de la température  $T$ , (b) de l'inverse de la température  $1/T$ . Les lignes pleines et en pointillés représentent les ajustements de courbe pour un processus thermiquement activé.

Vorvolakos *et al.* ont également reporté une décroissance de la contrainte de frottement solide quand la température augmente [81]. Ils ont proposé un mécanisme thermiquement activé pour décrire le frottement interfacial. Ceci conduit à une dépendance arhéniennne du coefficient de frottement interfacial :

$$k \propto \exp\left(\frac{E_{\text{frottement}}}{RT}\right) \quad (4.2)$$

avec  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  la constante des gaz parfaits et  $E_{\text{frottement}}$  une énergie d'activation de frottement. Ils ont mesuré une énergie d'activation  $E_{\text{frottement}} = 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour une lentille de PDMS frottant sur une couche d'hexadécylsiloxane. Suivant la même hypothèse, nous avons repris les données de la figure 4.10 (a) pour tracer sur la figure 4.10 (b) les coefficients de frottement  $k_{\text{fondu}}$  et  $k_{\text{élastomère}}$  en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température  $1/T$ , exprimée en Kelvin. Sur la gamme de température étudiée, les lignes pleines et pointillées représentent les ajustements de courbe pour un processus thermiquement activé. Nous déduisons les énergies d'activation de frottement suivantes :

	OTS	Couche greffée de PDMS
$E_{\text{frottement, fondu}} [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$21, 3 \pm 4, 0$	$11 \pm 7$
$E_{\text{frottement, élastomère}} [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$24, 6 \pm 3, 4$	$15, 8 \pm 2, 3$

TABLE 4.1 – Énergies d’activation de frottement mesurées sur une couche d’OTS et des couches greffées de PDMS pour un fondu et un élastomère de PDMS.

Les incertitudes ont été estimées par la méthode des moindres carrés sur l’ajustement de courbe linéaire de  $\ln(k)$  en fonction de  $1/T$ . Les énergies d’activation trouvées par les deux méthodes expérimentales indépendantes (frottement fluide et frottement solide) se recouvrent aux barres d’erreur près. Nous retrouvons le fait que le coefficient de frottement interfacial diminue plus sur l’OTS que sur la couche de PDMS en comparant les énergies d’activation  $E_{\text{frottement}}(\text{OTS}) > E_{\text{frottement}}(\text{PDMS})$ . L’incertitude sur  $E_{\text{frottement, fondu}}(\text{PDMS})$  peut paraître importante : elle est due à la forte dispersion des données de longueurs de glissement  $b$  en fonction de la viscosité  $\eta$  présentées sur la figure 4.7 (b), dispersion qui se répercute sur les valeurs de  $k_{\text{fondu}}(\text{PDMS})$ . Enfin remarquons que l’énergie d’activation de frottement sur le PDMS est de l’ordre de  $5k_{\text{B}}T$  et sur l’OTS de  $10k_{\text{B}}T$ , avec  $k_{\text{B}}$  la constante de Boltzmann. Ces valeurs sont compatibles avec un processus thermiquement activé.

Sur cette gamme limitée de température, loin de la température de transition vitreuse du PDMS ( $T_{\text{g}} = -127^{\circ}\text{C}$ ) le frottement peut donc être décrit raisonnablement comme un processus thermiquement activé. Une étude sur une gamme élargie en température, typiquement  $100^{\circ}\text{C}$ , serait nécessaire pour savoir si ce processus est réellement thermiquement activé.

## 4.4 Discussion

### 4.4.1 Retour sur la dépendance de la longueur de glissement avec la température loin de la température de transition vitreuse

Le but de ce travail était de comprendre le sens de variation de la longueur de glissement  $b$  avec la température  $T$ . Rappelons que la longueur de glissement est donnée par le rapport entre la viscosité  $\eta$  et le coefficient de frottement interfacial  $k$ . Grâce aux équations (4.1) et (4.2), nous pouvons écrire :

$$b(T) \propto \exp\left(\frac{E_{\text{visqueux}} - E_{\text{frottement}}}{RT}\right) \quad (4.3)$$

La monotonie de  $b(T)$  dépend donc de la comparaison entre l’énergie d’activation de la viscosité  $E_{\text{visqueux}}$ , issue des mouvements moléculaires en volume, et l’énergie d’activation de frottement  $E_{\text{frottement}}$ , issue des processus moléculaires à l’interface. Pour rappel, nous avons trouvé dans la section 4.1.1  $E_{\text{visqueux}} = 16, 3 \pm 2, 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le fondu de PDMS de masse molaire  $M_{\text{n}} = 685 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Pour la surface d’OTS, nous avons mesuré  $E_{\text{frottement}} > E_{\text{visqueux}}$  : la longueur de glissement augmente avec la température, comme visible sur la figure 4.7 (a).

Pour la couche greffée de PDMS, nous avons mesuré  $E_{\text{frottement}} \approx E_{\text{visqueux}}$  : la longueur de glissement dépend faiblement de la température. Ceci explique la dispersion des

données de la figure 4.7 (b). L'égalité des énergies d'activation de la viscosité et de frottement sur la couche greffée de PDMS était prévisible : dans les deux cas, une couche de PDMS glisse sur une autre couche de PDMS. La dépendance en température de  $k(T)$  est alors liée à celle du coefficient de frottement monomérique  $\zeta_0(T)$ . Remarquons que sans la mesure par frottement de l'élastomère de  $E_{\text{frottement}}(\text{PDMS})$ , nous n'aurions pas compris les données expérimentales de  $b(T)$  sur le PDMS.

#### 4.4.2 Influence de la transition vitreuse sur le glissement de polymère fondu

L'équation 4.3 prédit également une décroissance de la longueur de glissement avec la température si  $E_{\text{frottement}} < E_{\text{visqueux}}$ . Si nous n'avons pas observé ce cas de figure sur nos deux substrats, Bäumchen *et al.* ont observé une telle décroissance de  $b(T)$  pour un fondu de polystyrène (PS) de masse molaire  $M_n = 13,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  en écoulement sur une surface de dodécyltrichlorosilane (DTS) [69]. La longueur de glissement diminue de  $6 \mu\text{m}$  à  $1 \mu\text{m}$  quand la température augmente de 383 K à 403 K. L'étude de Bäumchen *et al.* a été menée proche de la température de transition vitreuse du PS ( $T_g = 366 \text{ K}$  pour  $M_n = 13,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Si nous avons montré que, sur une gamme restreinte en température loin de la  $T_g$ , le frottement est un processus thermiquement activé, il est possible que cela ne soit pas le cas au voisinage de  $T_g$  où la viscosité ne suit plus une dépendance arhéniennne. Afin d'affiner cette question, nous avons repris les données sur le PS issues de l'article de Bäumchen *et al.* et de les avons analysé à la lumière de nos résultats sur le PDMS.

La figure 4.11 (a) reprend les données issues de l'article [69]. Elle présente la longueur de glissement  $b$  en fonction de la température expérimentale  $T$  pour le PS sur une surface respectivement de DTS, d'OTS (marqueurs noirs) et d'AF 1600 (couche de Téflon amorphe). Sur le DTS,  $b(T)$  est décroissante. Sur l'OTS et l'AF 1600,  $b(T)$  semble constant.

Afin d'extraire de ces données le coefficient de frottement interfacial  $k(T) = \frac{b(T)}{\eta(T)}$ , il est nécessaire de connaître la dépendance en température de la viscosité  $\eta(T)$  du PS. La figure 4.11 (b) reprend des données de  $\eta(T)$  issues de la thèse de Bäumchen pour le PS de masse molaire  $M_n = 13,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (p. 95 [128]). Un ajustement de courbe suivant la théorie de Williams–Landel–Ferry, en ligne pointillée sur la figure 4.11 (b), permet de déduire les coefficients  $c_1^0 = 13.3$  et  $c_2^0 = 59 \text{ K}$  avec  $T_0 = 373 \text{ K}$ . Il est alors possible de calculer une énergie d'activation de viscosité (p.289 [84]) :

$$E_{\text{visqueux}}(T) = \ln(10)Rc_1^0c_2^0 \frac{T^2}{(c_2^0 + T - T_0)^2} \quad (4.4)$$

La figure 4.12 présente l'énergie d'activation de viscosité  $E_{\text{visqueux}}$  en fonction de la température expérimentale  $T$  pour du polystyrène de masse molaire  $M_n = 13,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , suivant l'équation (4.4).

Remarquons que cette énergie d'activation de viscosité n'a pas le sens communément admis pour une énergie d'activation puisque, proche de la température de transition vitreuse  $T_g$ , elle dépend de la température.

Munis des données de  $\eta(T)$ , nous pouvons calculer le coefficient de frottement interfacial  $k$  sur chaque surface en fonction de la température. La figure 4.13 présente le coefficient de frottement interfacial  $k$  en échelle logarithmique en fonction de l'inverse température expérimentale  $1/T$  sur les trois surfaces étudiées.

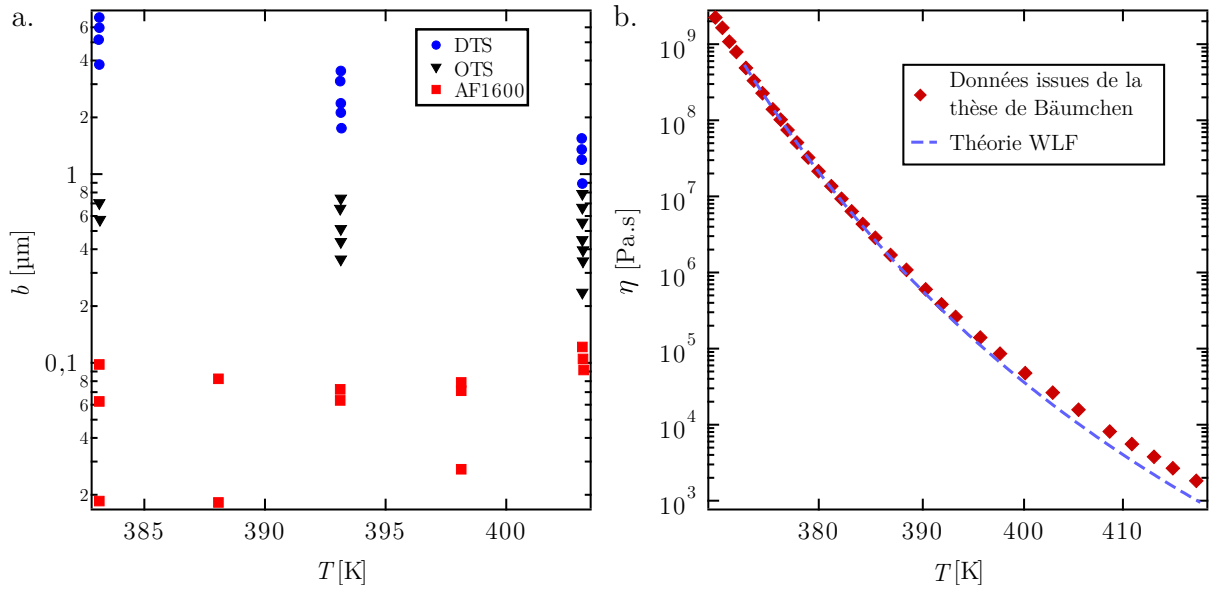


FIGURE 4.11 – (a) Longueur de glissement  $b$  en fonction de la température expérimentale  $T$  pour du polystyrène de masse molaire  $M_n = 13,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  sur une surface de DTS (marqueurs bleus), d’OTS (marqueurs noirs) et d’AF 1600 (marqueurs rouges). Données issues de Bäümchen *et al.* [69]. (b) Viscosité  $\eta$  du PS de masse molaire  $M_n = 13,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  en fonction de la température expérimentale  $T$ . La ligne en pointillés correspond à un ajustement de courbe suivant la théorie de Williams–Landel–Ferry. Données issues de la thèse de Bäümchen [128].

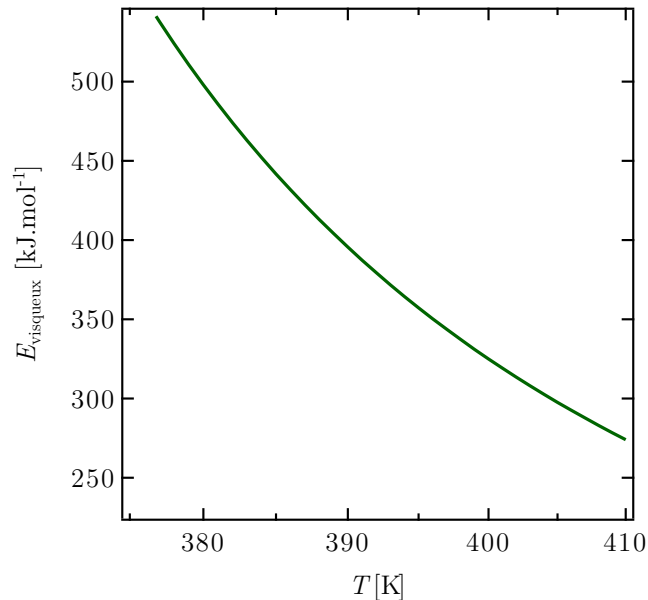


FIGURE 4.12 – Énergie d’activation de viscosité  $E_{\text{visqueux}}$  en fonction de la température expérimentale  $T$  pour du polystyrène de masse molaire  $M_n = 13,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , suivant l’équation (4.4).



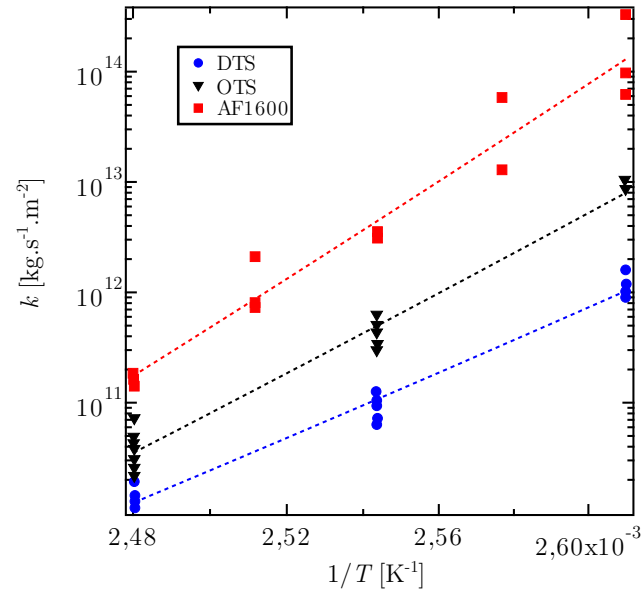


FIGURE 4.13 – Coefficient de frottement interfacial  $k$  en échelle logarithmique en fonction de l'inverse température expérimentale  $1/T$  pour du polystyrène de masse molaire  $M_n = 13,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  sur une surface de DTS (marqueurs bleus), d'OTS (marqueurs noirs) et d'AF 1600 (marqueurs rouges). Les pointillés correspondent aux ajustements de courbe pour un processus thermiquement activé.

Sur les trois surfaces,  $k(T)$  diminue quand la température augmente. Nous retrouvons donc le même sens de variation de  $k(T)$  pour le PS que pour le PDMS. De plus, sur l'OTS, le coefficient de frottement interfacial du PS diminue de  $10^{13} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  à  $5\cdot 10^{10} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  quand la température augmente de 383 K à 403 K. Pour rappel, pour le PDMS sur l'OTS, le coefficient de frottement interfacial variait de  $10^8 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  à  $3\cdot 10^7 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  quand  $T$  augmentait de 293 K à 323 K.  $k_{\text{PS}}$  est donc supérieur à  $k_{\text{PDMS}}$  de plus de 3 ordres de grandeur ! Et la diminution relative de  $k(T)$  est nettement plus importante pour le PS ( $\frac{\Delta k}{k} \approx 100\%$ ) que pour le PDMS ( $\frac{\Delta k}{k} \approx 70\%$ ) pour une variation de température deux fois plus faible ! La proximité de la température de transition vitreuse impacte donc clairement le frottement du polymère fondu.

Sur la gamme réduite de température étudiée ( $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ ), il est possible de trouver une dépendance exponentielle du coefficient de frottement interfacial avec l'inverse de la température. L'équation (4.2), valable pour le PDMS, est vérifiée ici aussi pour le PS. Nous pouvons donc estimer une énergie d'activation de frottement du PS pour chaque surface. Sur la figure 4.13, les pointillés correspondent aux ajustements de courbe sur une dépendance de processus thermiquement activé. Nous obtenons  $E_{\text{frottement,OTS}} = 347 \pm 18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $E_{\text{frottement,DTS}} = 283 \pm 13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $E_{\text{frottement,AF1600}} = 423 \pm 28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le PS sur l'OTS, le DTS et l'AF 1600 respectivement. Cela correspond à des énergies de l'ordre de  $100k_B T$  ! Des énergies si importantes sont une signature supplémentaire de l'influence de la température de transition vitreuse sur le frottement de polymères fondus.

Il est tentant de comparer l'énergie d'activation de viscosité avec les énergies d'activation de frottement estimées ci-dessus et d'en déduire la monotonie de  $b(T)$ . La figure 4.14 compare l'énergie d'activation de viscosité  $E_{\text{visqueux}}$  avec les énergies d'activation de frottement  $E_{\text{frottement}}$  en fonction de la température expérimentale  $T$  pour du polystyrène de masse molaire  $M_n = 13,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  sur la surface de DTS, d'OTS et de AF1600. Sur la

surface de DTS, quelle que soit  $T$ ,  $E_{\text{frottement}} < E_{\text{visqueux}}(T)$  : d'après l'équation (4.3), ceci implique que la longueur de glissement  $b$  diminue avec la température. C'est bien ce qui est observé sur la figure 4.11 (a). Sur l'OTS, entre 383 K et 403 K,  $E_{\text{frottement}}$  de l'ordre de  $E_{\text{visqueux}}(T)$  : ceci est en accord avec le fait que  $b$  est à peu près indépendant de  $T$  sur la figure 4.11 (a). Enfin, sur l'AF 1600,  $E_{\text{frottement}} \geq E_{\text{visqueux}}(T)$  : pour toutes les températures étudiées,  $b(T)$  devrait être croissant. Cependant les données sur la figure 4.11 (a) sont trop bruitées pour conclure quand à la monotonie de  $b(T)$  sur cette surface. Notons que, les données de Bäümchen *et al.* ne correspondant pas à des mesures indépendantes de  $b(T)$  et  $k(T)$ , il est tout à fait normal de retrouver la bonne monotonie de  $b(T)$  dans ce problème fermé.

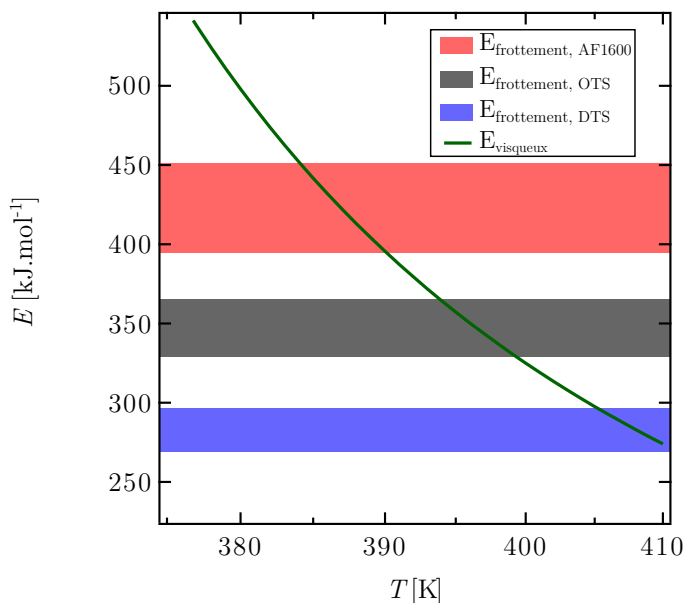


FIGURE 4.14 – Comparaison de l'énergie d'activation de viscosité  $E_{\text{visqueux}}$  avec les énergies d'activation de frottement  $E_{\text{frottement}}$  en fonction de la température expérimentale  $T$  pour du polystyrène de masse molaire  $M_n = 13,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  sur une surface de DTS (en bleu), d'OTS (en noir) et de AF 1600 (en rouge).

Rappelons que l'énergie d'activation de viscosité du PS sur la gamme de température étudiée dépend de la température, du fait de la proximité de  $T$  avec la température de transition vitreuse. Il n'y a, *a priori*, aucune raison pour que les mécanismes thermiquement activés pour le PDMS restent valables pour le PS. Pour réellement trancher sur la question de l'influence de la température de transition vitreuse sur le frottement de polymère fondu, et vérifier si le processus est réellement thermiquement activé, il serait intéressant de mesurer le coefficient de frottement interfacial et la longueur de glissement grâce au nanotribomètre et à la vélocimétrie par suivi de motif photoblanchi sur une gamme de température de plus de  $100^\circ\text{C}$ . Les deux dispositifs expérimentaux actuellement disponibles au laboratoire ne sont pas équipés de fours permettant de telles mesures.

## 4.5 Conclusion

Nous avons mesuré la dépendance de la longueur de glissement avec la température pour un fondu de PDMS en écoulement sur deux surfaces idéales différentes : une couche

greffée de PDMS, de nature chimique comparable au fondu, et une couche d'OTS. Sur l'OTS, la longueur de glissement augmente avec la température. Sur le PDMS, la longueur de glissement est presque constante avec la température. De manière indépendante, nous avons caractérisé la dépendance en température du coefficient de frottement interfacial d'un élastomère de PDMS réticulé sur les mêmes surfaces. Pour le PDMS fondu, ce coefficient de frottement interfacial est déduit des mesures de longueur de glissement et de viscosité du fondu. Pour le frottement solide, le coefficient de frottement interfacial est mesuré directement. Nous avons ainsi confirmé l'égalité des coefficients de frottement mesurés par ces deux méthodes  $k_{\text{fondu}}$  et  $k_{\text{élastomère}}$  quelle que soit la température.

Quel que soit le substrat, le coefficient de frottement interfacial décroît quand la température augmente. Nous avons proposé d'écrire :

$$k \propto \exp\left(\frac{E_{\text{frottement}}}{RT}\right)$$

Où  $E_{\text{frottement}}$  est une énergie d'activation de frottement et  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  la constante des gaz parfaits.

Nous avons montré alors que le sens de variation de la longueur de glissement avec la température dépend de la comparaison des énergies d'activation de volume  $E_{\text{visqueux}}$  (dite de viscosité) et interfaciale  $E_{\text{frottement}}$  (dite de frottement).

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

Ceci permet de proposer une image unifiée de l'influence de la température sur le glissement, et de rationaliser des données antérieures, montrant soit une croissance soit une décroissance de  $b$  avec  $T$ .

Enfin, une analyse des données de Bäumchen *et al.* [69] à la lumière de cette utilisation d'énergies d'activation des dissipations de volume et de surface a permis de mettre en avant le fait que la proximité de la température de transition vitreuse affecte profondément le frottement des polymères fondus. Les mécanismes moléculaires détaillés de ces effets de proximité de  $T_g$  restent à élucider. Un premier pas pourrait être effectué en analysant de façon systématique le coefficient de frottement interfacial aux interfaces fondu de PDMS / couches greffées de PDMS, en fonction de la longueur des chaînes greffées de PDMS, et en allant vers des chaînes très courtes pour que le greffage affecte la mobilité des monomères en extrême surface de la couche. Il serait aussi utile, comme nous l'avons déjà pointé, de conduire des expériences de glissement de PS sur une large plage de températures proches et loin de  $T_g$ .

## CHAPITRE

### 5

# GLISSEMENT DE SOLUTIONS DE POLYMÈRE EN RÉGIME NEWTONIEN

Si le glissement des polymères fondus est aujourd'hui mieux compris, le glissement des solutions de polymère pourrait *a priori* être plus complexe. La section 1.8 a mis en évidence les résultats contradictoires dans la littérature pour le frottement de solutions semi-diluées sur des parois solides. Par conséquent, les mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement des solutions semi-diluées sur un solide ne sont pas encore identifiés. En particulier, la question de l'échelle pertinente pour la localisation du frottement reste ouverte : le frottement est-il localisé à l'échelle d'un monomère, comme c'est le cas pour les fondus ? Est-ce à l'échelle d'un blob, et donc de monomères avec le solvant qui les entoure ? Comme cela a été exposé dans le chapitre 1, le glissement fort observé est-il apparent et dû à la formation d'une couche déplétée à la paroi ? Comment le frottement des solutions dépend-il de la fraction volumique en polymère ?

Pour amener des éléments de réponses à ces questions, nous avons développé un programme d'expériences de mesure de glissement et d'observation de l'interface solide / solution de polymère par réflectivité de neutrons, sur des systèmes à la physico-chimie contrôlée. Nous avons choisi d'étudier le glissement de solutions de polystyrène dans le diéthylphtalate : le polystyrène est un polymère linéaire neutre couramment étudié dans la littérature et disponible commercialement avec une polydispersité très faible et de hauts poids moléculaires. Ceci permet d'avoir des solutions visqueuses et d'augmenter nos chances d'observer un glissement important, plus facile à mesurer. Le diéthylphtalate n'est pas un solvant classique du PS, mais il est peu volatil et presque 20 fois plus visqueux que le toluène, augmentant ainsi la viscosité des solutions.

Les trois chapitres qui suivent sont consacrés à la description et à la discussion des résultats de glissement et de réflectivité de neutrons sur ce système, et sont organisés comme suit. Ce chapitre se focalise sur le glissement des solutions en régime newtonien. Le système étudié nous a aussi permis de mettre en évidence et de caractériser un régime transitoire de mise en glissement du fluide dans les expériences de vélocimétrie par

photoblanchiment : ce travail est détaillé au chapitre 6. Afin de mieux cerner les mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement de ces solutions, nous avons observé directement la structure de l'interface solide / solutions de polymère par réflectivité de neutrons : les résultats de ces expériences sont discutés au chapitre 7.

Dans ce chapitre, nous présentons les caractérisations que nous avons réalisées pour ce système peu commun : nous discutons de sa rhéologie et nous avons vérifié la qualité du solvant. Puis nous détaillons nos résultats sur l'influence de la fraction volumique en polymère sur le frottement des solutions semi-diluées. Enfin, nous discutons des mécanismes moléculaires mis en jeu lors de ce frottement.

### 5.1 Caractérisation des solutions de polystyrène dans le diéthylphtalate

Pour mesurer le glissement des solutions de polymère avec la technique de vélocimétrie par suivi d'un motif photoblanchi, les solutions de polymère doivent respecter plusieurs critères.

Afin de photolyser un motif, nous devons avoir à notre disposition des polymères photoblanchissables. Pour étudier des solutions les plus homogènes possible, nous utilisons des polymères photoblanchissables de même nature chimique que les polymères en solution. Ainsi, M. Hénot a étudié pendant sa thèse des solutions de polydiméthylsiloxane dans une huile silicone (47V20) contenant environ 1 %*w* de chaînes de PDMS di-NBD terminées en écoulement sur une couche d'OTS [36]. Seules les solutions concentrées en régime rhéofluidifiant ont été étudiées pour ce système. Les longueurs de glissement de solutions moins concentrées étaient inférieures à 1  $\mu\text{m}$ , limite de résolution de notre dispositif expérimental. Nous souhaitons étudier le glissement de solutions de polymère en régime semi-dilué et en régime newtonien. Le PDMS n'est donc pas un bon candidat pour les solutions de polymère. Nous avons préféré travailler avec des solutions de polystyrène (PS) dans le diéthylphtalate (DEP). Le diéthylphtalate (DEP) n'est pas un solvant « classique » du PS. Nous l'avons choisi parce que sa viscosité élevée permet d'une part de ralentir la diffusion des chaînes photolysées et donc d'accroître le temps accessible à l'expérience, et d'autre part cette même viscosité conduit à une viscosité de solution plus élevée qu'avec du toluène par exemple, augmentant potentiellement la longueur de glissement. Enfin, c'est un solvant peu volatil, permettant de contrôler la concentration des solutions durant toute l'expérience de mesure de glissement, même en cellule ouverte

Nous décrivons ici le protocole de préparation des solutions de PS dans le DEP. Ce système étant peu classique, nous le caractérisons par rhéologie et diffusion de neutrons aux petits angles.

#### 5.1.1 Préparation des solutions

É. Drockenmuller et I. Antoniuk du laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères de Lyon, ont synthétisé des polystyrènes  $\alpha$ - $\omega$  NBD terminés, à partir de polystyrènes  $\alpha$ - $\omega$  carboxy terminés de masse molaire  $M_n = 456 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et d'indice de polymolécularité  $D = 1,06$  (Polymer Source). Le protocole de synthèse est adapté à partir de celui des PDMS di-NBD terminés [129].

Les longueurs de glissement étant théoriquement proportionnelles à la viscosité des solutions, nous souhaitons avoir des solutions de viscosité élevée. Pour cela, nous avons

## 5.1. Caractérisation des solutions de polystyrène dans le diéthylphtalate

utilisé du polystyrène de très haut poids moléculaire. De plus, la viscosité de la solution dépend beaucoup du solvant utilisé. De nombreux solvants ont déjà été étudiés dans la littérature des solutions de polystyrène étudiées sous écoulement : parmi d'autres, des mélanges dichlorobenzène/diméthylsulfoxyde [90], le dioctylphtalate (DOP) [130, 131], le 1,2,3-trichloropropane [131] et le diéthylphtalate (DEP) [36, 61, 89]. Bien que la viscosité du DOP soit supérieure à celle du DEP ( $\eta_{\text{DOP}, 20^\circ\text{C}} = 54,8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  et  $\eta_{\text{DEP}, 20^\circ\text{C}} = 10,5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ), le DOP est connu pour être un solvant  $\theta$  du polystyrène. Nous utilisons donc du DEP comme solvant et vérifions dans la section 5.1.2 s'il est un bon solvant pour le polystyrène.

Pour les expériences de glissement, nous avons préparé 5 solutions de PS, de masse molaire  $M_n = 10,153 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et d'indice de polymolécularité  $\mathcal{D} = 1,08$  (standards de GPC chez Agilent), dans le DEP (Sigma-Aldrich) avec des fractions volumiques en PS  $\phi \in [0,023 - 0,0608]$ . Les solutions de PS dans le DEP sont préparées par pesée, puis la fraction volumique  $\phi$  est calculée à l'aide des masses volumiques du PS et du DEP, respectivement  $\rho_{\text{PS}} = 1,04 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  et  $\rho_{\text{DEP}} = 1,12 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  (voir table 5.1).

$\phi$	$m_{\text{PS}}$ [mg]	$m_{\text{DEP}}$ [g]	$m_{\text{marqueurs}}$ [mg]
0,023	93,7	4,198	< 1
0,0314	62,4	2,072	1,4
0,0397	122,4	3,184	< 1
0,0495	113,0	2,336	0,8
0,0608	135,8	2,261	1,3

TABLE 5.1 – Récapitulatifs des solutions de polystyrène dans le diéthylphtalate préparées.

Moins de 1%w de PS di-NBD terminés est ajouté à la solution. Afin de faciliter l'homogénéisation de la solution, du toluène est utilisé comme co-solvant : un volume de toluène équivalent à celui du DEP est ajouté à la solution. La solution est laissée sous agitation pendant 3 semaines minimum. Les pressions de vapeur saturante du DEP et du toluène sont respectivement de  $P_{\text{sat, DEP}, 20^\circ\text{C}} = 0,28 \text{ Pa}$  et  $P_{\text{sat, toluène}, 20^\circ\text{C}} = 29.10^2 \text{ Pa}$ . Le toluène est évaporé sous vide à température ambiante pendant plus d'une semaine, sans que le volume de DEP ne soit affecté. Le toluène est considéré comme totalement évaporé quand la masse totale de la solution est identique à celle attendue sans toluène à 1 % près.

Le même protocole a été appliqué pour préparer des solutions de PS-D dans le DEP-H pour caractériser la qualité du solvant DEP pour le PS (voir section 5.1.2).

### 5.1.2 Diffusion de neutrons aux petits angles

Le DEP n'étant pas un solvant classiquement utilisé pour étudier les solutions de PS, nous avons caractérisé sa qualité de solvant pour les solutions de PS. Pour cela, nous avons utilisé la technique de diffusion de neutrons aux petits angles. Le DEP n'étant pas disponible commercialement sous forme deutérée, nous avons préparé des solutions de PS-D, de masse molaire  $M_n = 1,33 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et d'indice de polymolécularité  $\mathcal{D} = 1,17$  (Polymer Standards Service) dans du DEP-H (Sigma-Aldrich) pour 6 fractions volumiques  $\phi \in [0,03 - 0,30]$ . Il est possible d'estimer la fraction volumique de premier recouvrement :  $\phi^* \sim P^{-4/5} \sim 1,3 \cdot 10^{-5}$  (voir éq. (1.9)). Nous nous attendons à ce que les solutions préparées soient en régime semi-dilué, voire concentré. Les solutions sont placées dans des cellules en Duraluminium, équipées de fenêtres en quartz et des cales de quartz d'épaisseur 1 mm. Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre PACE du Laboratoire Léon

Brillouin, pour 3 températures : 10 °C, 20 °C et 55 °C.

La figure 5.1 présente les spectres de diffusion des solutions de PS-D dans le DEP-H pour  $T = 20^\circ\text{C}$ . Nous avons séparé les spectres pour des fractions volumiques comprises (a) entre 0,03 et 0,1 et (b) entre 0,15 et 0,30. En effet, pour ces plus fortes fractions volumiques, nous observons une remontée de l'intensité diffusée aux petites valeurs de vecteurs de diffusion. Cela correspond à des inhomogénéités de concentration de tailles grandes devant la taille caractéristique d'une chaîne. Pour des fractions volumiques  $\phi > 0,1$ , les solutions préparées ne sont donc plus homogènes, malgré l'agitation des solutions, avec le co-solvant, pendant un mois. Par la suite, nous avons analysé les spectres pour  $\phi \geq 0,15$  sans tenir compte des points à faible vecteur de diffusion affectés par ces inhomogénéités.

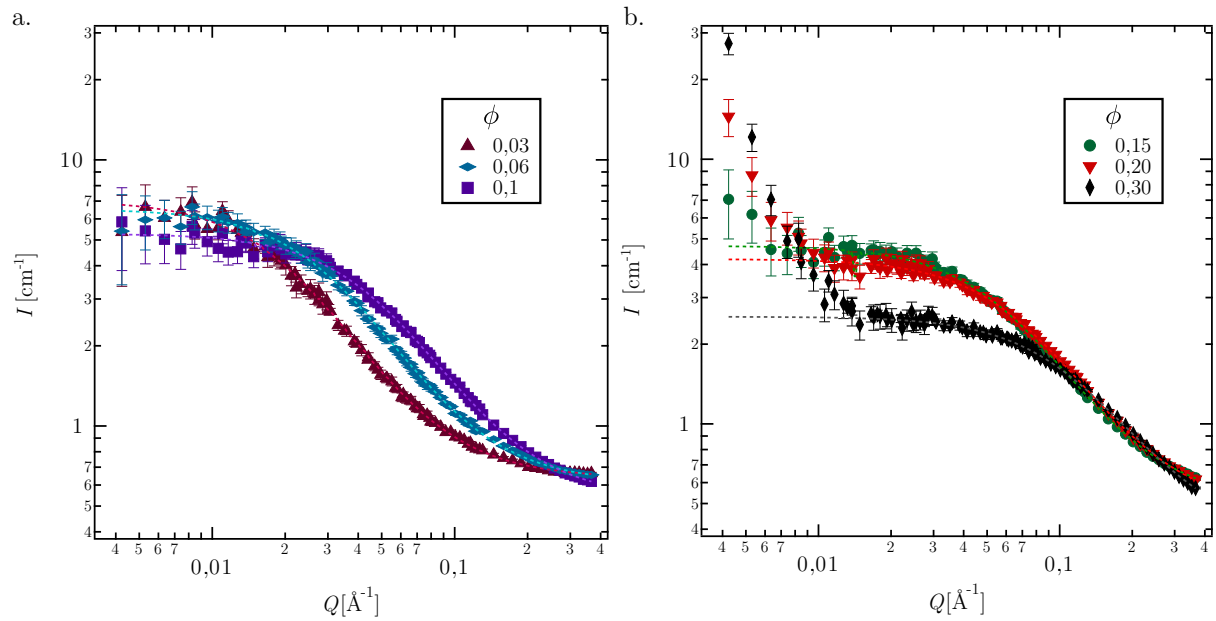


FIGURE 5.1 – Spectres de diffusion des solutions de PS-D dans le DEP-H pour des fractions volumiques  $\phi$  comprises (a) entre 0,03 et 0,1, (b) entre 0,15 et 0,30. Les pointillés représentent les ajustements de courbe Lorentzien.

En régime semi-dilué, du fait de l'écrantage des interactions de volume exclu (voir section 1.1.3.2), la solution peut être considérée comme constituée d'un ensemble dense de blobs de taille  $\xi$ , chaque chaîne se comportant comme une chaîne idéale de blobs. Pour des échelles supérieures à la taille d'un blob,  $r > \xi$ , la fonction de corrélation des monomères peut être postulée [3, 103] :

$$g(r) = \frac{\phi}{\delta V} \frac{\xi}{r} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (5.1)$$

où  $\delta V$  est le volume moléculaire.

L'intensité diffusée s'écrit alors, pour  $Q < \xi^{-1}$  :

$$I(Q) = I_0 \mathcal{C}^2 \frac{\phi}{\delta V} \xi \frac{1}{Q^2 + \xi^{-2}} \quad (5.2)$$

où  $\mathcal{C}$  est le contraste entre le polymère et le solvant, défini dans la section 2.2.2.

Pour des échelles inférieures à la longueur d'écrantage,  $r < \xi$ , la fonction de corrélation

## 5.1. Caractérisation des solutions de polystyrène dans le diéthylphthalate

reste dominée par les corrélations à l'intérieur d'une même chaîne de polymère. Dans le cas d'un bon solvant, cette fonction de corrélation pour  $r < \xi$  s'écrit [3] :

$$g(r) = \frac{1}{r^{4/3}a^{5/3}} \quad (5.3)$$

L'intensité diffusée s'écrit alors, pour  $Q > \xi^{-1}$  :

$$I(Q) = I_0 \mathcal{C}^2 \frac{1}{(Qa)^{5/3}} \quad (5.4)$$

Si les solutions étudiées se trouvent en régime semi-dilué, un ajustement de courbe par une lorentzienne pour  $Q < \xi^{-1}$  donne donc accès à la longueur d'écrantage  $\xi$ . Les ajustements de courbe de nos données expérimentales sont présentés en pointillés sur la figure 5.1. Comme le solvant est hydrogéné, le signal incohérent est fort, ne permettant pas de vérifier la forme attendue pour l'intensité diffusée pour  $Q > \xi^{-1}$ . En effet, la gamme de vecteurs d'onde sondés pour lesquels  $Q > \xi^{-1}$  atteint rapidement le début du plateau d'intensité dû au signal incohérent, autour de  $Q \sim 0,3 \text{ \AA}$ . La figure 5.2 présente les longueurs d'écrantage  $\xi$  issues de ces ajustements, en fonction de la fraction volumique  $\phi$  des solutions pour 3 températures. Sur la gamme explorée [10 – 55] °C, la température n'a pas d'effet notable sur la taille d'un blob. Comme indiqué par les pointillés, la longueur d'écrantage suit la loi d'échelle attendue pour des solutions en régime semi-dilué en bon solvant :  $\xi = a\phi^{-3/4}$ , avec  $a$  la taille effective d'un monomère. Notons que cette loi d'échelle est clairement différente de celle attendue pour les solutions en régime concentré :  $\xi = a\phi^{-1}$  (voir eq. (1.14)). Un ajustement de courbe donne  $a = 3,6 \text{ \AA}$ . Cette valeur est en accord raisonnable avec l'estimation de la taille d'un monomère par  $a = \left(\frac{M_0}{\rho \mathcal{N}_A}\right)^{1/3} = 5,5 \text{ \AA}$ , où  $M_0$  est la masse molaire d'un monomère de PS,  $\rho$  la masse volumique du PS et  $\mathcal{N}_A$  le nombre d'Avogadro (voir table 2.1).

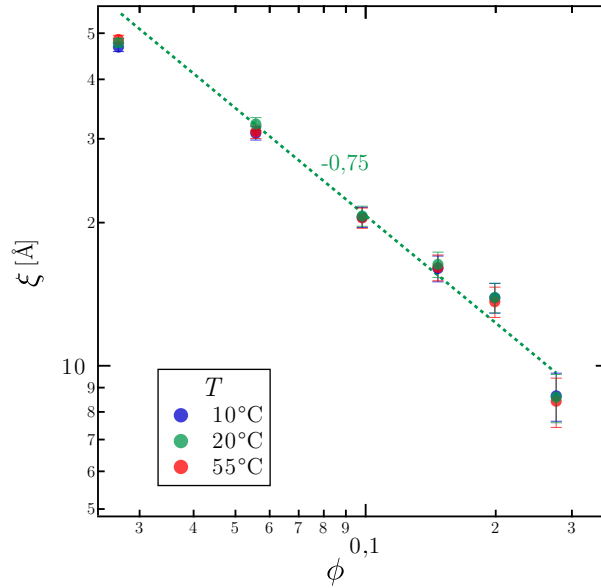


FIGURE 5.2 – Longueur d'écrantage  $\xi$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  en PS-D dans le DEP-H. Les mesures sont faites pour trois températures  $T$ . Les pointillés représentent la loi d'échelle attendue pour des solutions semi-diluées en bon solvant.



Grâce à ces mesures de diffusion de neutrons aux petits angles, nous avons donc pu établir que les solutions de PS dans le DEP pour des fractions volumiques comprises entre 0,03 et 0,1 sont des solutions en bon solvant, en régime semi-dilué. Pour des fractions volumiques plus importantes, nous avons observé des inhomogénéités. Comme nous souhaitons étudier le glissement de solution de polystyrène de masse molaire 10 fois plus grande que celle utilisée pour la diffusion de neutrons, il est possible que de telles inhomogénéités se forment pour des fractions volumiques plus faibles que 0,15. Par prudence, nous avons restreint la plage de fraction volumique étudiée et considéré les solutions comme homogènes, en bon solvant et en régime semi-dilué pour des fractions volumiques  $\phi \in [0,02 - 0,07]$ .

### 5.1.3 Rhéologie des solutions

Nous avons vu en introduction de ce chapitre que nous voulions caractériser le glissement de ces solutions en restant dans le régime newtonien. Afin de connaître la limite du régime newtonien pour les solutions de polystyrène de masse molaire  $M_n = 10,153 \text{ Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $D = 1,08$ ) et de fraction volumique en PS  $\phi \in [0,023 - 0,0608]$  dans le diéthylphthalate (voir table 5.1), nous avons caractérisé leurs propriétés rhéologiques. Les mesures ont été réalisées en géométrie cône-plan, à température  $T = 22^\circ\text{C}$ <sup>1</sup>, en oscillation d'amplitude  $\gamma = 7\%$  (voir section 2.2.1).

La figure 5.3 présente les données rhéologiques pour les 5 solutions de PS dans le DEP étudiées. La table 5.2 regroupe les valeurs du temps de reptation, de la pulsation critique et de la viscosité dans le régime newtonien pour chaque solution, valeurs issues des données présentées sur la figure 5.3. Pour rappel, ces valeurs sont déduites des mesures présentées sur la figure 5.3 en suivant la démarche présentée dans la section 2.2.1.

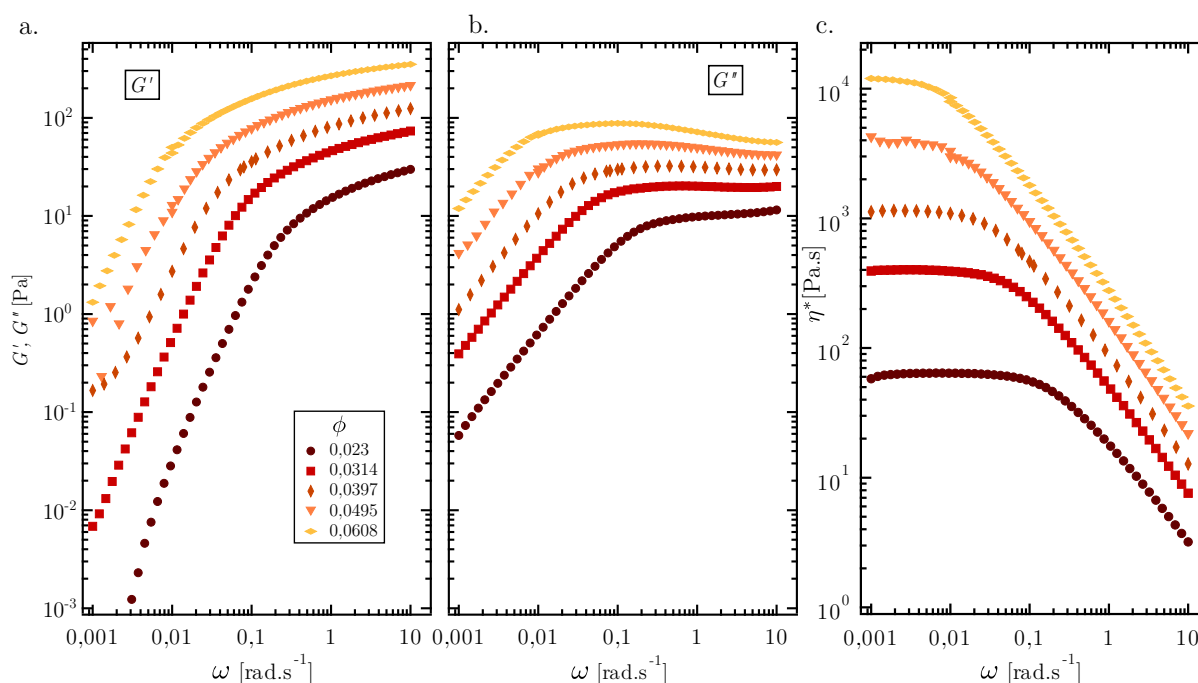


FIGURE 5.3 – Données de rhéologie des solutions de PS de masse molaire  $M_n = 10,153 \text{ Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $D = 1,08$ ) dans le DEP. (a) Module de stockage  $G'$ , (b) module de perte  $G''$  et (c) viscosité complexe en fonction de la pulsation angulaire d'excitation  $\omega$ .

1. Rhéomètre Anton Paar MCR 302 avec un cône de diamètre 25 mm et un angle de  $2^\circ$

$\phi$	$\tau_{\text{rep}}$ [s]	$\omega_c$ [rad·s <sup>-1</sup> ]	$\eta_\phi$ [Pa·s]
0,023	2,7	0,37	64
0,0314	8,3	0,12	401
0,0397	16	0,062	1147
0,0495	24	0,041	3840
0,0608	50	0,020	12000

TABLE 5.2 – Récapitulatifs des données issues de la rhéologie des solutions de polystyrène dans le diéthylphtalate.

En supposant que la loi phénoménologique de Cox-Merz est valide, à savoir que les mesures sous écoulement et sous oscillation sont équivalentes :  $|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})$  [100], nous utilisons ces données rhéologiques pour déterminer le coefficient de frottement interfacial à partir des mesures de glissement que nous décrivons dans la section 5.2

## 5.2 Glissement des solutions de polystyrène dans le diéthylphtalate

Nous présentons maintenant les résultats obtenus sur le glissement des cinq solutions de polystyrène dans le diéthylphtalate, sur les deux substrats préparés.

Le premier substrat étudié est une pastille de silicium, dite *nue*, car nous n'avons pas cherché à y greffer ou y adsorber des polymères. Afin de s'assurer de la propreté de ce substrat pour toutes les mesures de glissement, la pastille de Si subit un traitement UV ozone pendant environ 30 minutes avant qu'une solution ne soit mise en écoulement dessus. Ce traitement UV-ozone est crucial pour obtenir des résultats reproductibles sur cette surface *nue*.

La seconde surface est une pastille de Si sur laquelle a été greffée une couche de PS de masse molaire  $M_n = 5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et d'indice de polymolécularité  $\mathcal{D} = 1,18$  (PS-NH2 chez Polymer Source), suivant le protocole détaillé dans la section 2.3.3. Nous avons cherché à obtenir la couche la plus dense possible afin de limiter l'adsorption de chaînes en solution. Après 48 H de greffage, nous avons obtenu une couche d'épaisseur à sec  $z^* = 2,84 \text{ nm}$ , correspondant à une densité de greffage adimensionnée  $\Sigma = 0,12$ , comparable à celles de la littérature [36, 58, 132]. D'après le diagramme présenté dans la section 1.4.3, les chaînes de cette surface ne s'interpénètrent pas avec les chaînes des solutions de PS dans le DEP décrites dans la section 5.1.1 (les chaînes greffées sont dans le régime ① de la figure 1.10). Cette surface sera appelée par la suite *brosse de PS*.

La surface d'entraînement du fluide est un prisme en silice amorphe sur lequel ont été adsorbées des chaînes de PS de même masse molaire que celles en solution ( $M_n = 10,153 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\mathcal{D} = 1,08$ ). L'épaisseur de la couche adsorbée n'a pu être mesurée du fait de la faible réflectivité du prisme, nécessaire pour une mesure par ellipsométrie. Cette adsorption est nécessaire pour entraîner le fluide : sans elle, le fluide glisse sur le prisme de silice et le motif photoblanchi n'est que peu déformé. Cependant, malgré cette adsorption, nous ne pouvons garantir qu'il n'y a pas de glissement sur cette surface. C'est pourquoi nous avons toujours mesuré les longueurs cisillées réelles sur le fluide en contact avec le prisme, longueurs correspondants à la longueur de cisaillement moins la longueur de glissement sur le prisme  $d_{\text{cis}} - d_{\text{g, prisme}}$ .

### 5.2.1 Une complication du comportement de glissement : dépendance du glissement avec le temps de cisaillement de la solution

Le dispositif expérimental a été conçu pour que la vitesse de cisaillement soit imposée, avec une montée très rapide ( $< 40$  ms) puis une vitesse constante  $V_{\text{cis}}$  pendant un temps  $t$  lié à  $V_{\text{cis}}$  et à la distance de déplacement du prisme  $d_{\text{cis}}$  par  $t = \frac{d_{\text{cis}}}{V_{\text{cis}}}$ . Pour chaque mesure de longueur de glissement, les solutions de PS dans le DEP sont cisailées à vitesse de cisaillement  $V_{\text{cis}}$  choisie pour une longueur de cisaillement donnée  $d_{\text{cis}}$ .

Nous avons mesuré la longueur de glissement des solutions de PS dans le DEP pour différents temps de cisaillement  $t$ . La figure 5.4 (a) présente les résultats, en termes de longueurs de glissement  $b$  en fonction du temps de cisaillement  $t$ , pour deux solutions de PS dans le DEP de fraction volumique  $\phi = 0,0495$  et  $\phi = 0,0608$  en écoulement sur la brosse de PS et pour la solution de fraction volumique  $\phi = 0,0608$  en écoulement sur la pastille de silicium. Les autres systèmes suivent le même comportement que ceux présentés ici et l'ensemble des résultats sera discuté au chapitre suivant, 6. Les expériences ont été menées pour différentes vitesses de cisaillement, donc différents taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . La figure 5.4 regroupe toutes les données expérimentales pour les trois systèmes spécifiés ci-dessus, indépendamment du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Nous reviendrons dans le chapitre 6 sur la dépendance des résultats avec le taux de cisaillement.

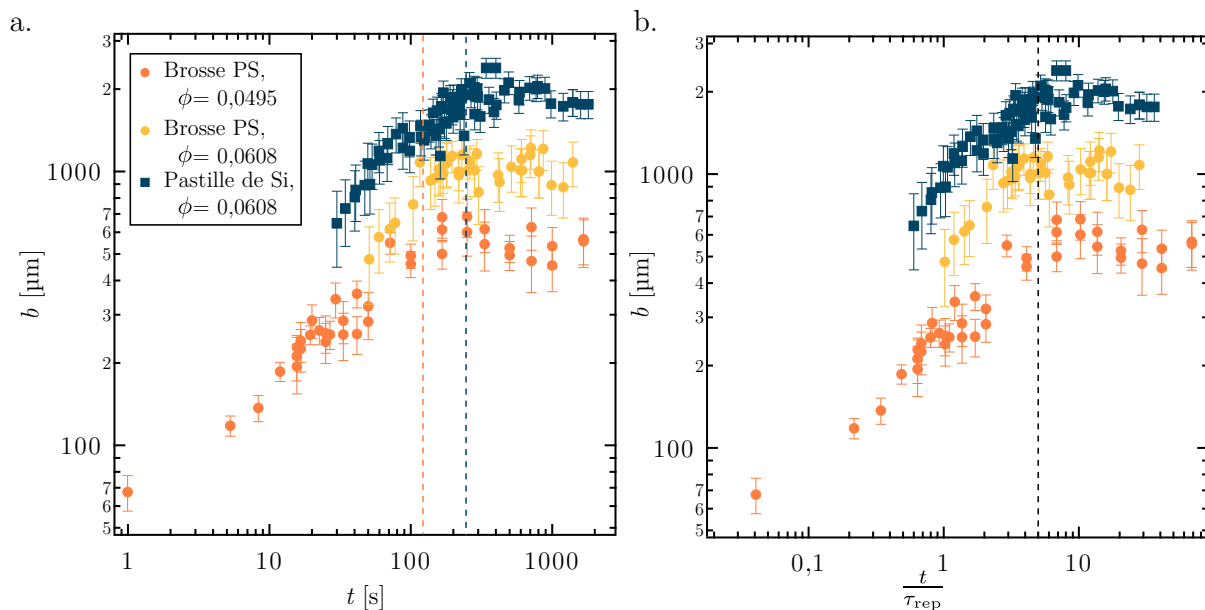


FIGURE 5.4 – Longueur de glissement  $b$  en fonction (a) du temps de cisaillement  $t$ , (b) du temps de cisaillement  $t$  normalisé par le temps de reptation  $\tau_{\text{rep}}$  respectif des solutions. Seuls les résultats pour les solutions de fraction volumique  $\phi = 0,0495$  et  $\phi = 0,0608$  en écoulement sur la brosse de PS et pour la solution de fraction volumique  $\phi = 0,0608$  en écoulement sur la pastille de silicium sont représentés. Les pointillés indiquent le temps de cisaillement pour lequel le régime stationnaire de glissement semble atteint.

Pour les trois systèmes, les longueurs de glissement augmentent avec le temps de cisaillement jusqu'à atteindre une valeur plateau. Il apparaît donc clairement un régime transitoire de mise en glissement avant de rejoindre un régime de glissement stationnaire. La longueur de glissement atteinte en régime stationnaire dépend de la fraction volumique

et de la surface sur laquelle s'écoule la solution.

Pour faciliter l'identification des mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement des solutions, il est pertinent de se focaliser en premier sur le régime stationnaire, puis de revenir sur le régime transitoire. C'est pourquoi ce chapitre ne discute que du régime stationnaire et le chapitre 6 est consacré au transitoire. Il nous faut maintenant trouver un critère pour savoir quand le glissement est stationnaire. En effet, la limite de la transition n'apparaît pas de manière évidente sur la figure 5.4 (a). Afin de trouver ce critère, nous avons renormalisé le temps de cisaillement  $t$  par un temps caractéristique de l'écoulement des solutions : le temps de reptation  $\tau_{\text{rep}}$  respectif de chaque solution. La figure 5.4 (b) présente les mêmes données de longueurs de glissement  $b$  en fonction des temps de cisaillement normalisés.

Le régime stationnaire semble ici être atteint pour une même valeur seuil du temps de cisaillement normalisé. Les pointillés sur la figure 5.4 (b) indiquent le temps de cisaillement  $\frac{t}{\tau_{\text{rep}}} = 5$ , temps à partir duquel le régime stationnaire est considéré comme atteint, aux incertitudes près. Si cette valeur de temps de cisaillement  $\frac{t}{\tau_{\text{rep}}} = 5$  semble arbitraire à ce stade, elle sera discutée en détail dans le chapitre 6 consacré à la mise en glissement des solutions de polymère.

Dans la suite de ce chapitre, nous choisissons de ne présenter que des mesures de longueur de glissement pour lesquelles les temps de cisaillement sont supérieurs à 5 fois le temps de reptation respectif de chaque solution. Nous considérons que le régime stationnaire de glissement est atteint.

### 5.2.2 Dépendance du glissement stationnaire avec la fraction volumique des solutions

Nous présentons ici les mesures de glissement stationnaire des solutions de PS de masse molaire  $M_n = 10,153 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $D = 1,08$ ) dans le DEP en écoulement sur une brosse de PS ( $M_n = 5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $D = 1,18$ ) de densité de greffage  $\Sigma = 0,12$  et sur une pastille de silicium nue. Une épaisseur  $h$  de solution est cisailée à vitesse de cisaillement  $V_{\text{cis}}$  constante. Les longueurs de glissement sont mesurées grâce à la technique de vélocimétrie par suivi d'un motif photolysé. Seules les mesures pour lesquelles le temps de cisaillement est supérieur à 5 fois le temps de reptation respectif de chaque solution sont présentées. Ces mesures correspondent à des taux de cisaillement toujours inférieurs au taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  respectif de chaque solution, taux de cisaillement au-delà duquel le fluide est rhéofluidifiant. Seul le **régime newtonien** est donc sondé ici.

La figure 5.5 présente les longueurs de glissement  $b$  en fonction du taux de cisaillement réellement subi par le fluide  $\dot{\gamma} = \frac{V_{\text{cis}}}{h+b}$  (a) sur la brosse de PS et (b) sur la pastille de silicium nue. Bien que les fractions volumiques en PS soient assez faibles, les longueurs de glissement atteintes sont de l'ordre de la centaine de micromètres, voire du millimètre. L'ordre de grandeur est comparable à celui du glissement d'un fondu de PDMS de masse molaire  $M_n = 962 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\eta = 7.10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ) en écoulement sur une couche greffée de PDMS  $M_n = 2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $z^* = 3,2 \text{ nm}$ ) [65]. Remarquons que la viscosité de ce fondu est comparable à celle de la solution de PS dans le DEP pour  $\phi = 0,0608$

Sur les deux surfaces étudiées, la longueur de glissement augmente avec  $\phi$ . À fraction volumique fixée, les longueurs de glissement sont plus grandes sur la pastille de silicium nue que sur la brosse de PS.

Pour certains couples  $\{\phi, \text{surface}\}$ , deux régimes sont observés : à faible taux de cisaillement, la longueur de glissement augmente avec le taux de cisaillement ; puis, au-

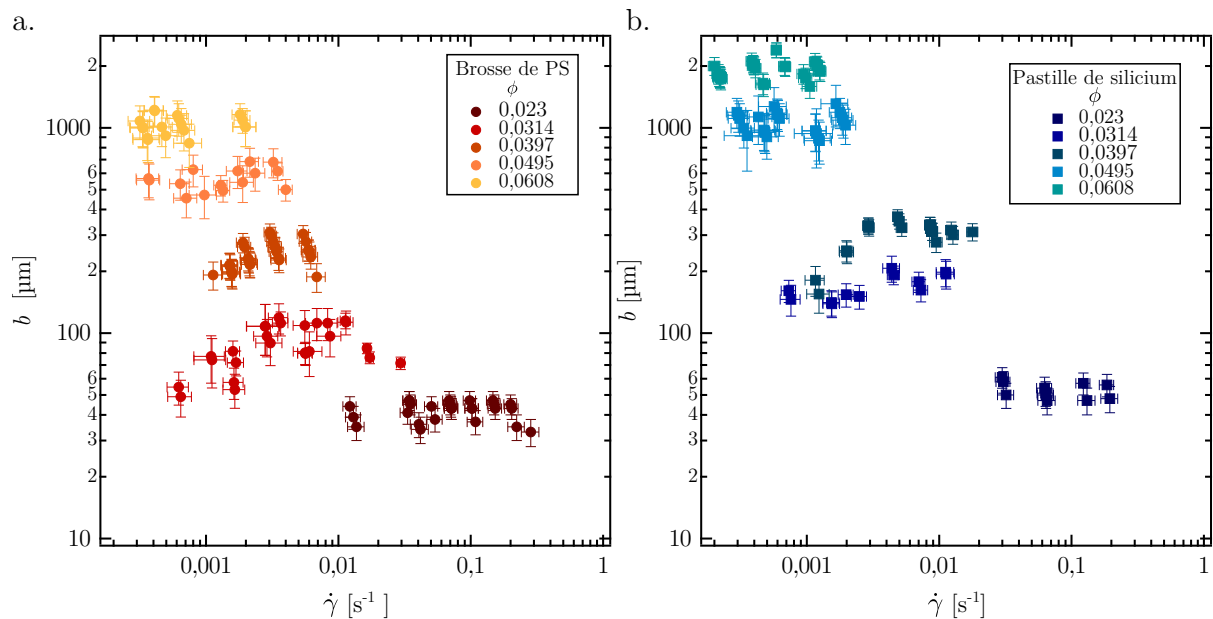


FIGURE 5.5 – Longueur de glissement  $b$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  pour les solutions de PS dans le DEP, de fraction volumique  $\phi$ , en écoulement sur (a) la brosse de PS, (b) la pastille de silicium.

delà d'un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$ , elle devient constante. Cette transition de glissement a déjà été observée pour des solutions de PS dans le DEP de masse molaire plus faible ( $M_n = 4,48 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_n = 2,12 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), mais de fraction volumique plus grande ( $\phi = 0,178$  et  $\phi = 0,2$  respectivement) en écoulement sur des pastilles de silicium [36,61]. Une transition similaire est également décrite pour des fondus de PDMS s'écoulant sur des pastilles de Si [60]. Cette transition peut être attribuée à la présence de chaînes de polymère adsorbées sur la paroi, comme prédit par le modèle de Brochard *et al.* [55]. Pour des taux de cisaillement inférieurs à  $\dot{\gamma}^*$ , les chaînes en écoulement sont enchevêtrées avec les chaînes adsorbées sur la surface : le glissement est faible. Les taux de cisaillement autour de  $\dot{\gamma}^*$  correspondent au régime marginal : les chaînes sont à la limite de se désenchevêtrer, ce qui entraîne une diminution des forces de frottement à la surface. Le glissement augmente progressivement avec la vitesse de cisaillement, tandis que le taux de cisaillement effectif reste constant. Enfin, quand le désenchevêtrement des chaînes est total, le régime de glissement fort est atteint.

Nous observons sur la figure 5.5 la fin de ce régime marginal, puis le régime de glissement fort. M. Hénot a observé que le taux de cisaillement seuil  $\dot{\gamma}^*$ , et donc la densité de chaînes adsorbées, augmentaient avec le temps de contact des solutions avec les surfaces [36]. Dans nos expériences, les surfaces ne sont jamais mises en contact avec les solutions plus d'une heure, ce qui limite la quantité de chaînes adsorbées. De plus, la pastille de silicium subit un traitement UV-ozone avant chaque expérience, ce qui assure d'avoir une surface *nue* au départ de chaque mesure. Malgré ces précautions, la transition de glissement est visible pour les solutions de fraction volumique  $\phi = 0,0314$  et  $\phi = 0,0397$ . Il est difficile d'expliquer pourquoi elle n'est pas visible pour tous les systèmes, car la cinétique d'adsorption dépend bien sûr de  $\phi$ , mais aussi des vitesses de réorganisation des chaînes à la surface. Cependant, on peut avancer plusieurs hypothèses. À densité de chaînes adsorbées fixe (ce qui n'est peut être pas le cas ici), le taux de cisaillement seuil  $\dot{\gamma}^*$  diminue avec la concentration des solutions [36] : il n'est peut être pas atteint pour les

## 5.2. Glissement des solutions de polystyrène dans le diéthylphtalate

fractions volumiques  $\phi = 0,0495$  et  $\phi = 0,0608$ . Nous n'avons pas focalisé notre étude sur cette transition et avons concentré nos efforts sur le régime de fort glissement.

Dans le régime de fort glissement, à couple  $\{\phi, \text{surface}\}$  donné,  $b(\dot{\gamma})$  est constant. Nous notons  $b_\infty$  cette valeur. Rappelons que seul le régime newtonien est ici étudié. La viscosité des solutions est donc constante sur la gamme des taux de cisaillement explorée.

Par conséquent le coefficient de frottement interfacial  $k(\dot{\gamma}) = \frac{\eta}{b}$  est constant en régime newtonien, dans le régime de fort glissement.

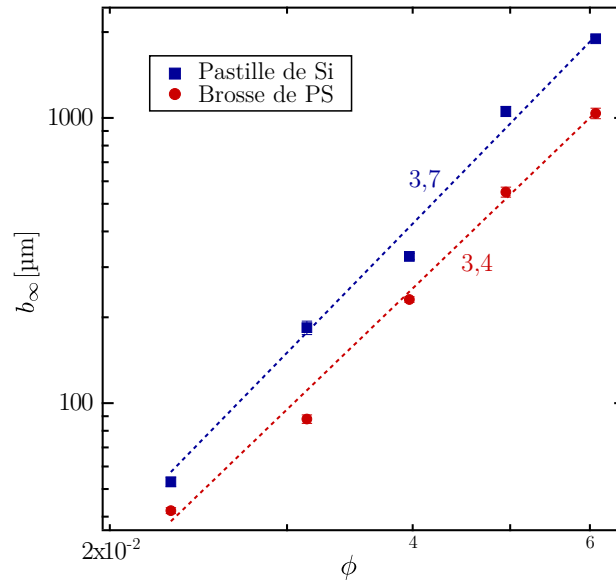


FIGURE 5.6 – Longueur de glissement  $b_\infty$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  en PS des solutions de PS dans le DEP en écoulement sur la brosse de PS et sur la pastille de silicium. Les pointillés correspondent aux ajustements de courbe pour une loi de puissance.

Nous avons mesuré la longueur de glissement moyenne  $b_\infty$  pour chaque système étudié dans ce régime de fort glissement. La figure 5.6 présente  $b_\infty$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  des solutions de PS dans le DEP en écoulement sur les deux surfaces de l'étude. La longueur de glissement augmente avec la fraction volumique de la solution. De plus, il apparaît ici plus clairement que sur la figure 5.5 que le glissement est plus important sur la pastille de silicium que sur la brosse de PS. Sur les deux substrats, la dépendance de la longueur de glissement  $b_\infty$  avec la fraction volumique en polymère  $\phi$  peut être décrite par une loi de puissance. Des ajustements de courbe, représentés en pointillés sur la figure 5.6, donnent respectivement pour la brosse de PS :  $b_{\infty, \text{brosse}} \propto \phi^{3,4 \pm 0,3}$  et pour la pastille de Si :  $b_{\infty, \text{pastille de Si}} \propto \phi^{3,7 \pm 0,2}$ . Aux incertitudes près, l'exposant de la loi de puissance est le même sur les deux substrats. Ceci nous pousse à supposer que les mécanismes moléculaires qui contrôlent le glissement sont identiques sur la pastille de silicium et la brosse de PS, deux substrats quasi idéaux. Rappelons que même s'il se forme une couche adsorbée de PS sur la surface, le régime de glissement fort correspond à un désenchevêtrement complet entre chaînes de volume et de surface, donc à une situation de surface idéale. Nos résultats ne sont pas en accord avec les lois de puissances qui ont été extrapolées des données de la littérature pour des solutions de PS dans le DEP en écoulement sur différents substrats ( $b \propto \phi^2$  sur une pastille de Si [61] et  $b \propto \phi$  sur de l'acier [89]). Mais ces données de la littérature correspondent à des écoulements en régime rhéofluidifiant sur des surfaces de la chimie non contrôlée (forte adsorption de PS sur

l'acier). À notre connaissance, nos résultats sont les premiers à quantifier le glissement de solutions de polymère en régime semi-dilué en écoulement newtonien sur des surfaces de la chimie contrôlée et hors effet d'enchevêtrements entre chaînes adsorbées et de volume.

Dans le chapitre 1, deux mécanismes possibles de glissement ont été évoqués : un glissement contrôlé par l'apparition d'une couche de déplétion à l'interface solide/liquide ou un glissement contrôlé par la dissipation d'énergie dans la dernière couche de blobs en contact avec le solide. Ces deux mécanismes aboutissent à la même loi de puissance pour la dépendance de la longueur de glissement avec la fraction volumique des solutions de polymère :  $b \propto \phi^3$ . Si nos expériences donnent une puissance proche de celle attendue par ces modèles, elles ne permettent pas conclure quant à un accord avec ces modèles. Nous essayons ci-dessous de mieux cerner l'origine de la loi d'échelle expérimentale  $b_\infty \propto \phi^{3,5}$ .

### 5.3 Discussion sur le frottement des solutions de polymère

Nous avons trouvé une dépendance forte de la longueur de glissement avec la fraction volumique des solutions de PS dans le DEP. Or nous avons vu au chapitre 4 que la longueur de glissement est une grandeur complexe, issue de la comparaison des dissipations en volume avec les dissipations à l'interface solide / liquide. Afin de mieux cerner les mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement des solutions de polymère, il est donc important d'analyser plutôt comment le coefficient de frottement interfacial  $k$  est affecté par la fraction volumique  $\phi$ .

#### 5.3.1 Dépendance du coefficient de frottement interfacial avec la fraction volumique des solutions

Nous avons montré que  $b(\dot{\gamma})$  est constant dans le régime de glissement fort, pour un écoulement en régime newtonien. Donc le coefficient de frottement interfacial est indépendant du taux de cisaillement dans ce régime. Ayant mesuré la dépendance de la longueur de glissement avec la fraction volumique des solutions de PS dans le DEP, ainsi que celle de la viscosité des solutions en régime newtonien  $\eta_\phi$ , nous pouvons en déduire l'évolution du coefficient de frottement interfacial  $k(\phi) = \frac{\eta_\phi}{b_\infty(\phi)}$  avec la fraction volumique. La figure 5.7 présente cette évolution pour des solutions en écoulement sur la brosse de PS et sur la pastille de silicium.

Le coefficient de frottement interfacial augmente avec la fraction volumique pour les deux substrats. Des ajustements de courbe, en pointillés sur la figure 5.7, donnent les lois d'échelle suivantes :  $k_{\text{brosse}} \propto \phi^{1,9 \pm 0,3}$  et  $k_{\text{pastille de Si}} \propto \phi^{1,6 \pm 0,2}$ . Si la croissance de  $k(\phi)$  est cohérente avec la monotonie attendue d'après les deux mécanismes moléculaires de frottement présentés dans la section 1.8.3, les exposants ne correspondent pas. En effet, les modèles prédisent  $k \propto \phi^{3/4}$ . Remarquons que l'écart à la loi d'échelle prédite n'était pas aussi important pour la longueur de glissement :  $b_{\text{modèle}} \propto \phi^3$  et  $b_{\text{exp}} \propto \phi^{3,5}$ .

Pour avancer dans la compréhension de ces écarts, nous revenons sur les dépendances en fraction volumique de la viscosité des solutions.

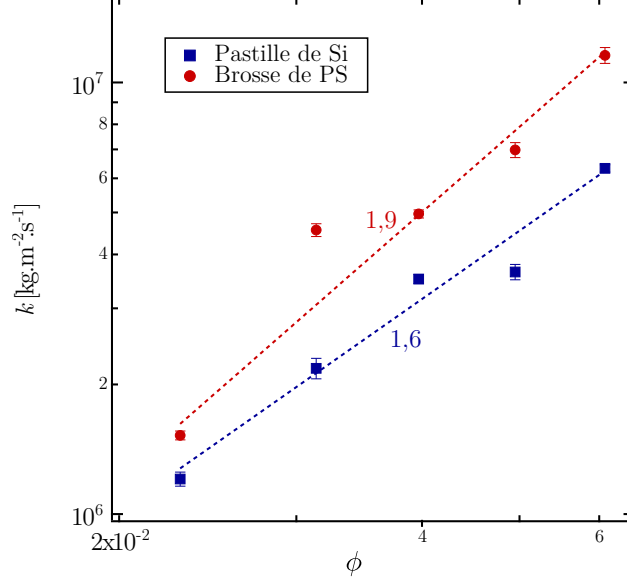


FIGURE 5.7 – Coefficient de frottement interfacial  $k$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  en PS des solutions en écoulement sur la brosse de PS et sur la pastille de silicium.

### 5.3.2 Viscosité des solutions en régime semi-dilué et loi d'échelle

Pour rappel, nous avons montré au chapitre 1 que les lois d'échelle attendues pour les solutions de polymère en régime semi-dilué sont :  $\eta_\phi \sim \eta_{\text{solvant}} P^3 \phi^{15/4}$  (voir (1.38)) et  $\tau_{\text{rep}} \sim \frac{\eta_{\text{solvant}} a^3}{k_B T} P^3 \phi^{3/2}$  (voir (1.36)), avec  $a$  la taille d'un monomère,  $P$  l'indice de polymérisation des chaînes et  $\eta_{\text{solvant}}$  la viscosité du solvant. Dans la littérature, on montre que ces lois d'échelles sont bien vérifiées pour des solutions de PS dans le toluène [17] et dans benzène pour deux températures [15, 16] (voir section 1.3.2). Un exposant 3,9 et non 15/4 pour la variation de la viscosité avec la fraction volumique est reporté. Cette différence d'exposant est expliquée par la prise en compte de l'exposant de Flory réel  $\nu = 0,588$ , plutôt que son approximation  $\nu = 3/5$ .

Il est utile d'analyser si cette même loi d'échelle est observée pour la viscosité des solutions de PS dans le DEP. La figure 5.8 présente la viscosité  $\eta_\phi$  du plateau newtonien et le temps de reptation  $\tau_{\text{rep}}$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  des solutions de PS dans le DEP, données présentées dans la section 5.1.3.

Comme attendu, la viscosité du plateau et le temps de reptation augmentent avec la fraction volumique des solutions. Les lignes rouges représentent les ajustements de courbes  $\eta_\phi \propto \phi^{5,3 \pm 0,1}$  et  $\tau_{\text{rep}} \propto \phi^{2,9 \pm 0,2}$ . Nous sommes loin des lois d'échelle attendues et observée pour des solutions de PS dans le toluène ou le benzène. Nous avons pourtant vérifié grâce à la diffusion de neutrons aux petits angles que le DEP est un bon solvant pour le PS. Devant cet écart important avec les lois d'échelle attendues, nous avons comparé nos données rhéologiques de solutions de PS dans le DEP à celles de 6 publications [36, 61, 89, 133–135]. La table 5.3 donne les caractéristiques des polystyrènes utilisés, ainsi que les températures auxquelles ont été faites les mesures dans chaque publication.

Les mesures n'ont pas été effectuées à la même température, ce qui affecte nécessairement les données de rhéologie. La gamme de température étudiée étant restreinte à une dizaine de degrés Celsius, nous avons décidé de comparer les données de ces publications, tout en gardant à l'esprit cette différence notable de condition expérimentale. De plus, des polystyrènes de masses molaires différentes ( $M_n \in [1,23 - 20] \text{Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) sont étudiés.



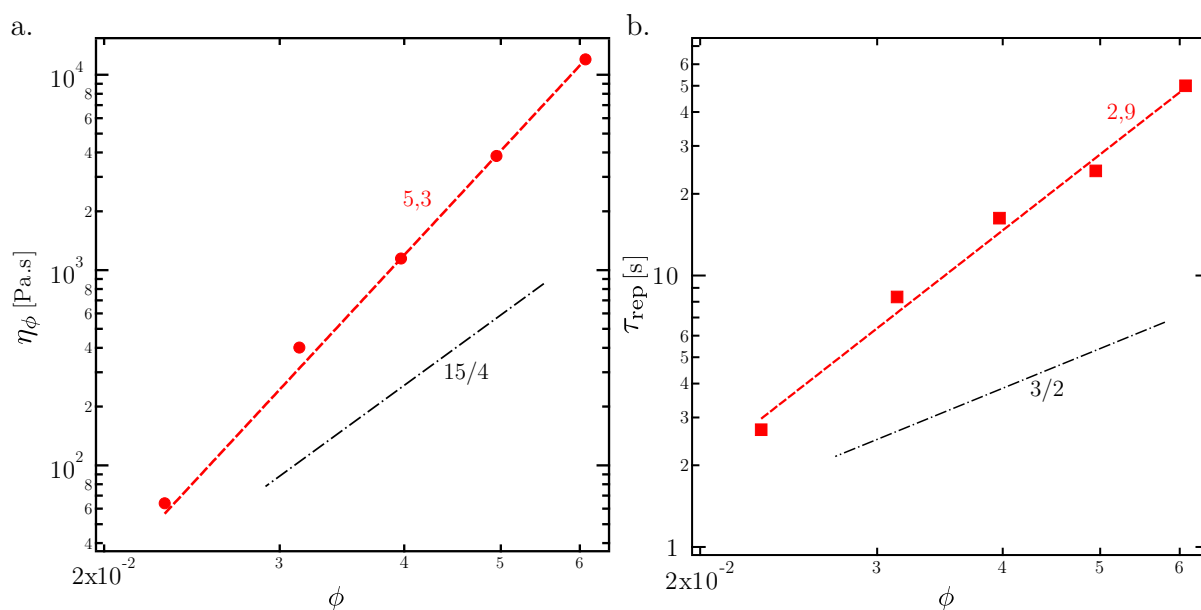


FIGURE 5.8 – (a) Viscosité  $\eta_\phi$  du plateau newtonien, (b) temps de reptation  $\tau_{\text{rep}}$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  des solutions de PS dans le DEP. Les lignes rouges représentent les ajustements de courbes, les lignes noires indiquent les lois d'échelle attendues.

Auteur	$M_n$ [Mg·mol <sup>-1</sup> ]	$T$ [°C]
Grzelka	10,153	22
Hénot [36]	4,48	20
Bhattacharjee <i>et al.</i> [133]	3,9	21
Acharya <i>et al.</i> [134]	1,95 et 3,9	21,5
Osaki <i>et al.</i> [135]	1,23, 3,1, 5,53 et 7,62	30
Mhetar <i>et al.</i> [61]	2,12 et 6,85	25
Sanchez-Reyes <i>et al.</i> [89]	3,8, 5,4, 8,4 et 20	28

TABLE 5.3 – Récapitulatifs des solutions de polystyrène dans le diéthylphthalate étudiées en rhéologie.

### 5.3. Discussion sur le frottement des solutions de polymère

Afin de nous affranchir des effets de masse molaire, nous supposons que les lois d'échelle en fonction de la masse molaire,  $\eta_\phi \propto M_n^3$  et  $\tau_{\text{rep}} \propto M_n^3$ , sont respectées. Rappelons que nous avons montré dans la section 1.3.2 que cette dépendance est bien vérifiée pour les solutions de PS dans le toluène et le benzène. La figure 5.9 présente (a)  $\frac{\eta_\phi}{M_n^3}$  et (b)  $\frac{\tau_{\text{rep}}}{M_n^3}$  en fonction des fractions volumiques des solutions.

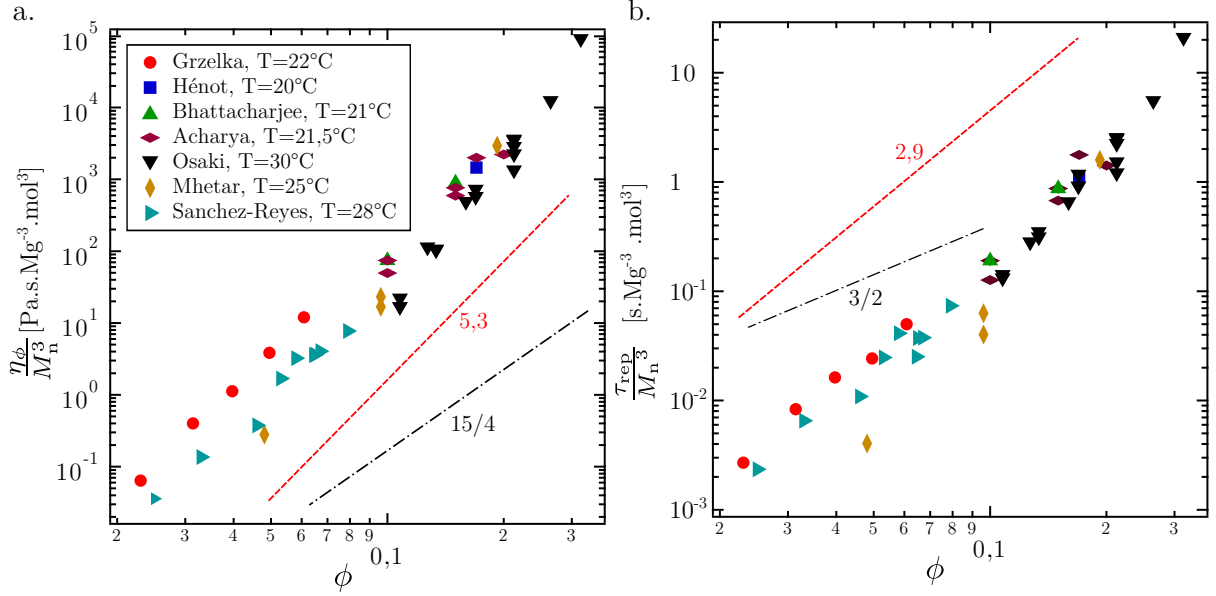


FIGURE 5.9 – (a) Viscosité du plateau newtonien  $\eta_\phi$  divisée par la loi d'échelle en masse molaire des chaînes en solution  $M_n^3$ , (b) temps de reptation  $\tau_{\text{rep}}$  divisé par la loi d'échelle en masse molaire des chaînes en solution  $M_n^3$ , en fonction de la fraction volumique  $\phi$  des solutions de PS dans le DEP. Sont regroupées ici nos données 5.2, mais aussi celles de Hénot [36], de Bhattacharjee *et al.* [133], d'Acharya *et al.* [134], d'Osaki *et al.* [135], de Mhetar *et al.* [61] et de Sanchez-Reyes *et al.* [89].

Nous n'avons pas cherché d'ajustement de courbe à cause de la différence entre les températures expérimentales. Cependant, les ajustements de courbes pour nos données, en pointillés rouges, et les lois d'échelle attendues, en pointillés noirs, sont représentés sur la figure 5.9. L'ensemble des données suit les mêmes courbes de tendance que nos résultats pour des fractions volumiques comprises dans [0,023-0,30]. Il est intéressant de remarquer que la gamme de fractions volumiques étudiée est plus large que celle que nous nous étions autorisée dans la section 5.1.2 ( $\phi < 0,1$ ).

Les lois d'échelle attendues ne sont donc pas respectées pour les solutions de PS dans le DEP. Notons que Landel *et al.* [136] et Johnson *et al.* [137] ont également trouvé une dépendance de la viscosité avec la fraction volumique de la forme  $\eta \propto \phi^5$  pour des solutions de cellulose tributyrat dans l'eau et des solutions de polyisobutylène dans le xylène. Cet écart aux lois d'échelle n'est donc pas spécifique aux solutions de PS dans le DEP.

Une raison possible est que ces solutions présentent des températures de transition vitreuse dépendantes de la fraction volumique en PS. La température de transition vitreuse  $T_g$  des solutions doit suivre la loi de Fox [138], à masse molaire fixée :  $T_g^{-1} = \frac{1-\phi}{T_{g,\text{DEP}}} + \frac{\phi}{T_{g,\text{PS}}}$ , avec  $T_{g,\text{DEP}} = 188\text{K}$  la température de transition vitreuse du DEP pur [139] et  $T_{g,\text{PS}}$  la température de transition vitreuse du fondu de PS, qui dépend de la masse molaire du PS, suivant l'équation de Fox-Flory [140]. Pour les PS de très haut poids moléculaire utilisés dans les solutions ici décrites, la température de transition vitreuse peut être considérée

indépendante de la masse molaire,  $T_{g,PS} = 373K$ . La figure 5.10 présente la différence entre la température expérimentale à laquelle les mesures de rhéologies sont réalisées et la température de transition vitreuse des solutions de PS dans le DEP,  $T - T_g$  en fonction de la fraction volumique en PS  $\phi$ .

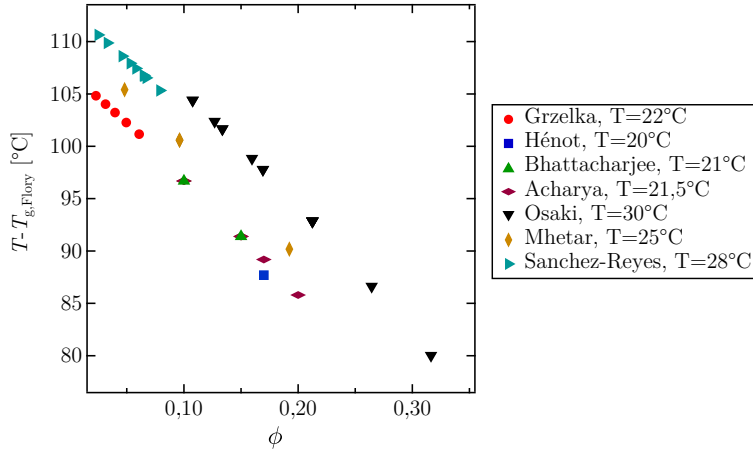


FIGURE 5.10 – Différence entre la température expérimentale  $T$  à laquelle les mesures de rhéologies sont réalisées et la température de transition vitreuse  $T_g$  des solutions de PS dans le DEP en fonction de la fraction volumique en PS  $\phi$ .

La différence entre la température expérimentale et la température de transition vitreuse des solutions décroît entre  $110^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  quand la fraction volumique augmente de 0,02 à 0,3. La dépendance de la température de transition vitreuse avec la fraction volumique en polymère est liée à la fraction de volume libre  $f$ .  $f(T - T_g, \phi)$  est liée à la fraction en polymère et la température expérimentale par une formule complexe que nous ne présentons pas ici (voir Ferry p. 487 [84]).

Or le coefficient de frottement d'un blob  $\zeta_{\text{blob}}$  est aussi relié à la fraction de volume libre  $f(T - T_g, \phi)$  (voir Ferry p. 492 [84]) suivant :

$$\zeta_{\text{blob}} \propto \exp\left(\frac{B(\phi, T)}{f(T - T_g, \phi)}\right) \quad (5.5)$$

où  $B(\phi, T)$  est un coefficient proche de l'unité qui dépend de  $\phi$  et de  $T$ . Le coefficient de frottement d'un blob  $\zeta_{\text{blob}}$  peut donc lui aussi dépendre de  $\phi$  et de  $T$  [84, 141]. Cette double dépendance  $\zeta_{\text{blob}}(T - T_g, \phi)$  en  $\phi$  et en  $T - T_g$  a notamment été étudiée pour des solutions de polyisobutylène dans du n-hexadécane. La figure 5.11, extraite de Ferry [84], présente le logarithme du coefficient de frottement d'un blob  $\zeta_{\text{blob}}$  divisé par le coefficient de frottement d'un monomère  $\zeta_{\text{mono}}$  en fonction de la fraction volumique en polyisobutylène  $\phi$  dans le n-hexadécane pour 4 températures  $T$ .

Le coefficient de frottement d'un blob  $\zeta_{\text{blob}}(T - T_g, \phi)$  dépend donc de  $\phi$  et  $T^2$  Or nous avons vu avec le modèle de de Gennes (voir section 1.3.1, éq. (1.33)) :

$$\zeta_{\text{blob}} \sim \eta_{\text{solvant}} \xi \quad (5.6)$$

2. Pour éviter d'avoir des effets de température de transition vitreuse dans les mesures de viscosité, il ne faut pas travailler à température constante, mais à coefficient de frottement constant. Ainsi, pour étudier la dépendance de  $\eta$  avec  $\phi$ , Colby *et al.* ont tracé  $\eta/\zeta$  en fonction de  $\phi$  pour des solutions de polybutadiène dans du phényloctane. Ils ont trouvé  $\eta \propto \phi^{4,5}$ .

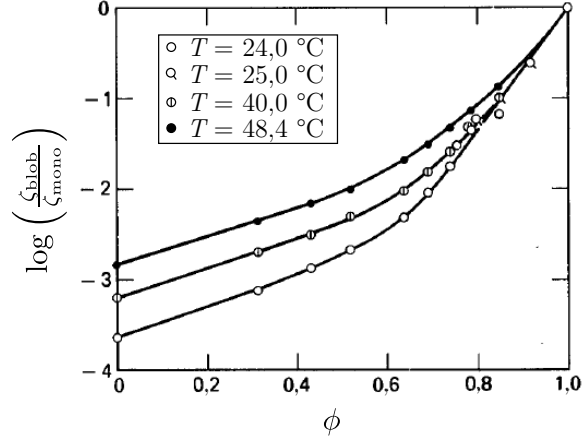


FIGURE 5.11 – Logarithme du coefficient de frottement d’un blob  $\zeta_{\text{blob}}$  divisé par le coefficient de frottement d’un monomère  $\zeta_{\text{mono}}$  en fonction de la fraction volumique en polyisobutylène  $\phi$  dans le n-hexadécane pour 4 températures. Figure extraite de Ferry [84]

Par des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (voir section 5.1.2), nous avons montré que la longueur d’écrantage  $\xi$  est indépendante de la température, pour  $T \in [10 - 55] \text{ }^\circ\text{C}$ . La dépendance de  $\zeta_{\text{blob}}(T - T_g, \phi)$  en  $T$  implique nécessairement une dépendance de la viscosité du solvant avec la température, ou plutôt avec l’écart à la température de transition vitreuse :  $\eta_{\text{solvant}}(T - T_g)$  est la viscosité du solvant dans un blob de polymère. Plus la fraction volumique augmente, plus la dynamique des chaînes de polymère en solution est lente, affectée par une plus grande proximité de la transition vitreuse. Une molécule de solvant dans un blob est alors elle aussi affectée par la dynamique des chaînes qui l’entoure. La viscosité de la solution  $\eta_\phi$  s’écrit alors :

$$\eta_\phi \sim \eta_{\text{solvant}}(T - T_g) P^3 \phi^{15/4} \quad (5.7)$$

Comme la température de transition vitreuse est dépendante de la fraction volumique en polymère, il est possible de réécrire l’équation 5.7 sous la forme :

$$\eta_\phi \sim \eta_{\text{solvant}}(T, \phi) P^3 \phi^{15/4} \quad (5.8)$$

Pour nos solutions de PS dans le DEP, en mesurant  $\eta_\phi \propto \phi^{5,3 \pm 0,1}$  pour une température expérimentale  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ , nous sondons l’effet de la transition vitreuse sur la viscosité du solvant en présence des chaînes de PS en solution :

$$\eta_{\text{solvant}}(T = 22 \text{ }^\circ\text{C}, \phi) \propto \phi^{1,55 \pm 0,1} \quad (5.9)$$

Remarquons que pour  $\phi < 0,1$ , l’écart à la température de transition vitreuse est supérieur à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pour les polymères fondus, cet écart de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  à la température de transition vitreuse est communément admis comme limite à l’équation de Williams-Landel-Ferry, équation qui prédit la variation de la viscosité de polymères fondus avec la température [142]. Nous remarquons donc ici que l’effet de la transition vitreuse dans les solutions de polymère se fait apparemment ressentir sur une gamme de températures plus large que pour les polymères fondus.

Enfin, rappelons que Plucktaveesak *et al.* avaient déjà évoqué l’influence de la température de transition vitreuse sur le coefficient de frottement  $\zeta(\phi, T)$  de solutions de polybutadiène (PB) dans des oligomères de PB (voir section 1.8.2.2). Ils avaient alors

expliqué les différentes lois d'échelle pour  $\eta(\phi, T)$  grâce à la dépendance de  $\zeta$  avec  $\phi$  et  $T$ .

### 5.3.3 Retour sur la dépendance du coefficient de frottement interfacial avec la fraction volumique des solutions

Nous avons compris que, dans le volume, la dynamique des chaînes de PS en solution dans le DEP est affectée par l'écart à la température de transition vitreuse. Nous souhaitons maintenant revenir sur les modèles de frottement des solutions de polymères et voir si en surface, la dynamique des chaînes, et donc l'écart à  $T_g$ , peuvent aussi affecter le glissement.

Pour le modèle de frottement sur des surfaces répulsives, nous avons fait l'hypothèse de l'existence d'une couche de déplétion constituée uniquement de solvant pur. La viscosité de ce solvant n'est donc pas, a priori, affectée par la concentration de la solution. L'équation 1.62 est donc toujours vraie :  $k_{\text{app}} \sim \frac{\eta_{\text{solvant pur}}}{a} \phi^{3/4}$ . Ce modèle de frottement n'est donc pas affecté par l'écart à la température de transition vitreuse.

Si le frottement a lieu dans la dernière couche de blobs en contact avec le solide, le coefficient de frottement interfacial suit l'équation 1.65. Nous rappelons ici cette équation :  $k \sim \frac{\zeta}{\xi^2}$  où  $\zeta \sim \eta_{\text{solvant}} \xi$  est le coefficient de frottement correspondant à la traînée d'un blob de polymère. Ce coefficient de frottement  $\zeta$  est nécessairement affecté par la transition vitreuse. Nous avons quantifié grossièrement dans la section précédente 5.3.2 l'influence de l'écart à la température de transition vitreuse sur la viscosité du solvant vu par les chaînes en solutions  $\eta_{\text{solvant}}$  5.9. Nous avons vu dans la section 5.1.2 que la longueur d'écrantage  $\xi$  est indépendante de la température pour  $T \in [10 - 55]^\circ\text{C}$ . De plus,  $\xi$  suit bien la loi d'échelle attendue pour des solutions de polymère en bon solvant dans le régime semi-dilué :  $\xi \sim a\phi^{-3/4}$ . Nous pouvons donc réécrire le coefficient de frottement interfacial  $k$  en prenant en compte sa dépendance en fonction de l'écart à la température de transition vitreuse :

$$k(T, \phi) \sim \frac{\eta_{\text{solvant}}(T, \phi)}{\xi} \quad (5.10)$$

$$k(T = 22^\circ\text{C}, \phi) \propto \phi^{2,3 \pm 0,1} \quad (5.11)$$

En prenant en compte cette dépendance de la dynamique des chaînes de polymère en solution avec l'écart à la température de transition vitreuse, nous pouvons maintenant distinguer le modèle de frottement dû à la présence d'une couche totalement déplétée en polymère du modèle de frottement de blob.

Pour rappel, nous avons trouvé la dépendance avec la fraction volumique  $\phi$  en PS dans le DEP des coefficients de frottement pour des solutions en écoulement sur une brosse de PS et sur une pastille de silicium (voir section 5.3.1) :  $k_{\text{brosse}} \propto \phi^{1,9 \pm 0,3}$  et  $k_{\text{pastille de Si}} \propto \phi^{1,6 \pm 0,2}$ . La figure 5.12 présente le coefficient de frottement interfacial  $k$  en fonction de la fraction volumique en PS  $\phi$  des solutions de PS dans le DEP, résultats déjà présentés sur la figure 5.7, ainsi que les lois d'échelle attendues pour les modèles de frottement de blobs et de couche de déplétion. **Les dépendances expérimentales pour  $k_{\text{brosse}}(\phi)$  et  $k_{\text{pastille de Si}}(\phi)$  s'éloignent très clairement du modèle de frottement par couche de déplétion.** Bien que l'existence d'une telle couche soit souvent utilisée dans la littérature pour expliquer l'apparition de grandes longueurs de glissement, cela ne peut expliquer la dépendance du coefficient de frottement interfacial ici observée. De plus, la transition de glissement observée dans la section 5.2.2 est attribuée au désenchevêtrement

de chaînes en solution avec des chaînes adsorbées à la surface. La présence de ces chaînes adsorbées est en contradiction avec l'hypothèse de surface répulsive, base du modèle de couche de déplétion.

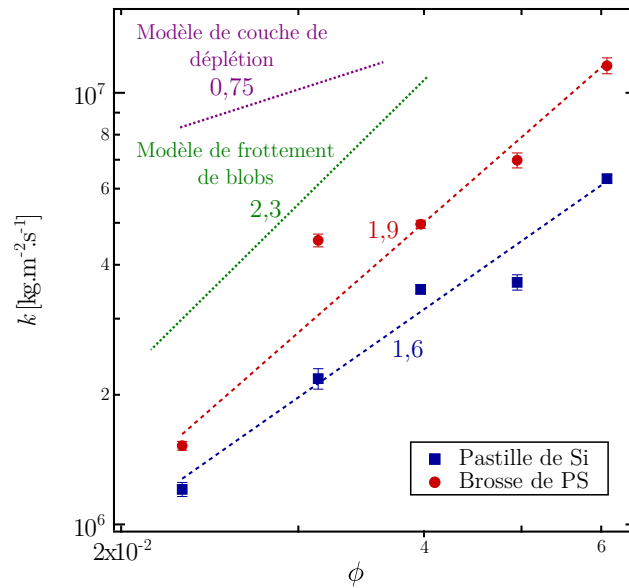


FIGURE 5.12 – Coefficient de frottement interfacial  $k$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  en PS des solutions en écoulement sur la brosse de PS et sur la pastille de silicium. Les pointillés mauve représentent la loi d'échelle attendue pour le modèle de frottement sur une couche de déplétion. Les pointillés verts représentent la loi d'échelle attendue pour le modèle de frottement de blobs. Les données expérimentales ont déjà été présentées dans la figure 5.7.

Le modèle de frottement de blobs sur la surface semble donc plus pertinent : les blobs frottent sur la surface et dans le régime de fort glissement, il n'y a pas d'enchevêtrement avec les chaînes adsorbées et il n'y a pas de formation d'une couche déplétée en polymère. Les exposants trouvés expérimentalement sont proches de ceux du modèle.

Pour rappel, nous avons vu dans la section 1.6 que le frottement de fondus est local, identique au frottement de monomères. Nos expériences sur le frottement des solutions de PS dans le DEP montrent que le coefficient de frottement interfacial est affecté par l'écart à la température de transition vitreuse. Un blob frotte sur la surface en entraînant le solvant qui le compose. Si l'on garde l'idée d'un frottement local comme pour les fondus, le frottement des solutions serait essentiellement dû au solvant, composant majoritaire des blobs de la solution. Mais les polymères interviennent directement sur ce frottement : leur concentration fixe la taille caractéristique du frottement, à savoir la taille du blob, et elle affecte la dynamique d'écoulement du solvant, liée à l'écart à la température de transition vitreuse de la solution. Le frottement des solutions de polymères est donc semi-local.

Si les données expérimentales donnent des exposants proches du modèle de frottement de blobs, les exposants ne se recouvrent pas aux barres d'erreur près. Notons que la loi d'échelle proposée pour le modèle de frottement de blobs n'est ici valide que pour une température expérimentale  $T = 22 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , température à laquelle les expériences de rhéologie des solutions de PS dans le DEP ont été faites. Bien que nous ayons tenté de contrôler la température pour les expériences de glissement, les longueurs de glissement ont été mesurées à  $T = 21 \pm 2^\circ\text{C}$ . Il est connu qu'un écart en température de quelques

degrés joue sur la dynamique des chaînes de polymère en solution. Ce même écart de température doit aussi affecter le frottement. De plus, le modèle de frottement de blob est ici développé pour un substrat idéal, c'est-à-dire sans chaînes adsorbées. Or nous savons que des chaînes de PS sont adsorbées sur la brosse de PS comme sur la pastille de silicium, grâce à l'observation d'une transition de glissement. À fort taux de cisaillement, les chaînes adsorbées sont complètement étirées, sauf l'extrémité libre de la chaîne dont la dynamique reste semblable à une chaîne dans un blob. La figure 5.13 schématise (a) l'interface solution de polymère / pastille de silicium sans adsorption, (b) la même interface, avec des chaînes adsorbées, étirées sous l'effet d'un écoulement à fort taux de cisaillement, (c) l'interface solution de polymère / brosse de polymère sans adsorption et (d) la même interface, avec des chaînes adsorbées, étirées sous l'effet d'un écoulement à fort taux de cisaillement. Le modèle de frottement de blobs développé jusqu'ici correspond au frottement sur des surfaces idéales, représentées sur la figure 5.13 (a) et (c). Les interfaces réellement étudiées sont sans doute plus proches des figures 5.13 (b) et (d). Le frottement y est alors plus compliqué : les blobs des chaînes en solution peuvent frotter sur la pastille de Si ou la brosse de PS, comme dans les cas (a) et (c), mais ils peuvent également frotter sur les chaînes adsorbées étirées ou sur le blob de l'extrémité d'une chaîne adsorbée. Il est donc facile d'imaginer que les coefficients de frottement  $k_{\text{brosse}}(\phi)$  et  $k_{\text{pastille de Si}}(\phi)$  ne suivent pas exactement la loi d'échelle prédite pour des surfaces non adsorbantes.

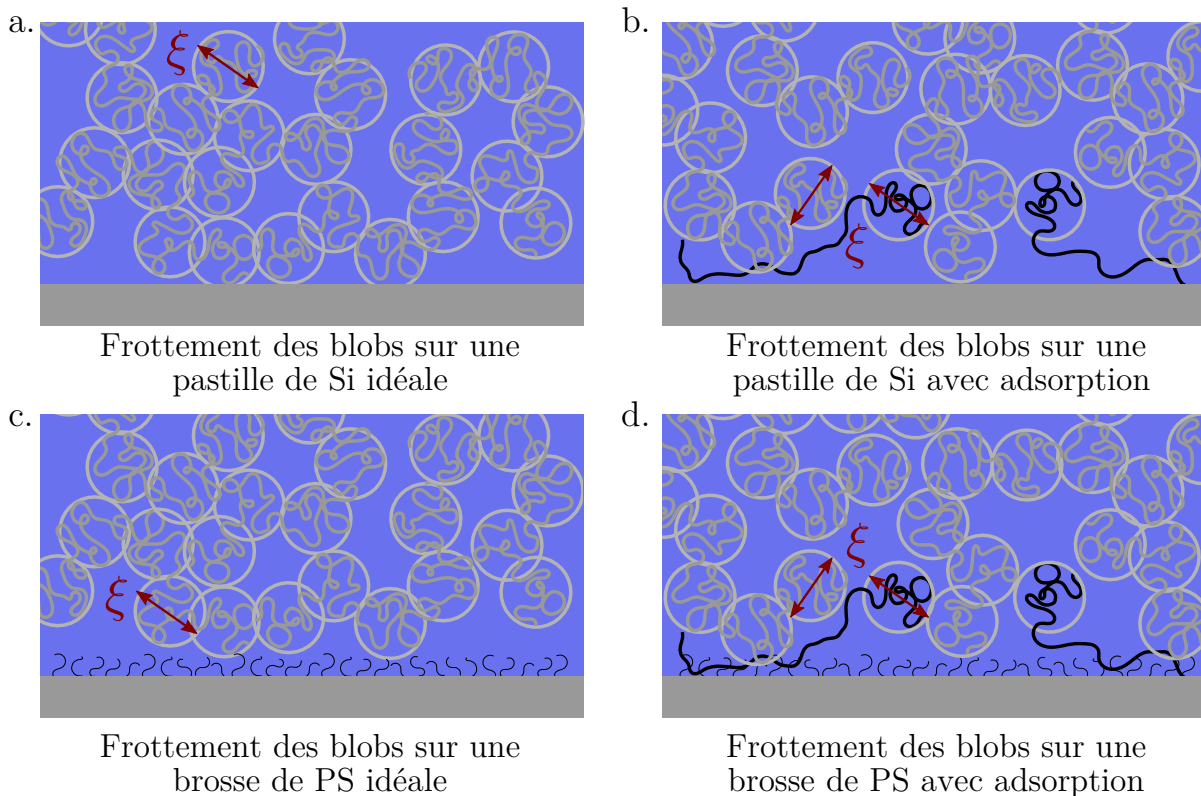


FIGURE 5.13 – Schéma de l'écoulement à fort taux de cisaillement de solutions de polymère en régime semi-dilué sur (a) une pastille de silicium *nue*, (b) une pastille de silicium avec des chaînes de la solution adsorbées, (c) une brosse de polymère idéale et (d) une brosse de polymère avec des chaînes de la solution adsorbées.

Enfin, nous pouvons penser que l'adsorption est moins importante sur la brosse de PS que sur la pastille de silicium, car moins de sites d'adsorption sont disponibles pour les

chaînes de PS en solution. Ceci expliquerait que  $k_{\text{brosse}}(\phi)$  soit plus proche de  $k_{\text{modèle frottement blob}}(\phi)$  que  $k_{\text{pastille de Si}}(\phi)$ .

## 5.4 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons décrit les résultats que nous avons obtenus sur le glissement stationnaire de solutions de PS dans le DEP sur une brosse de PS et sur une pastille de silicium, deux substrats « quasi » idéaux. Nous nous sommes concentrés sur l'étude de solutions en écoulement en régime newtonien. Nous avons mis en évidence que le glissement des solutions est très dépendant de la fraction volumique en polymère dans les solutions, et que, lorsque les variations de fraction volumique entraînent des variations de l'écart à la température de transition vitreuse des solutions, alors le frottement des solutions devient très dépendant de l'écart à la température de transition vitreuse. Cela implique que le frottement de solutions de polymère est, comme pour les polymères fondus, une propriété locale, dont l'échelle pertinente est la taille du blob, et que le coefficient de frottement interfacial résulte du frottement solvant / surface, avec une dynamique pour le solvant affectée par le polymère et l'écart à  $T_g$ .

Plusieurs mécanismes moléculaires ont été envisagés pour expliquer le glissement des solutions de polymère. Bien que le modèle de glissement sur une couche de déplétion soit souvent invoqué dans la littérature, il est clairement à écarter pour le système étudié ici, car aucune dépendance à l'écart à la température vitreuse n'y apparaît. Le modèle de frottement de blobs sur la surface permet lui de prendre en compte cette dépendance. Ce modèle se limite cependant à des surfaces idéales, difficiles à obtenir expérimentalement. Nos résultats expérimentaux restent essentiellement en bon accord avec les prédictions de ce modèle. Il serait intéressant de faire varier la masse des polymères en solution, mais aussi la densité de greffage ou d'adsorption pour en tester les limites.

Pour aller plus loin dans l'analyse, il apparaît indispensable de lever de façon claire les hypothèses faites sur la structure de l'interface. Les expériences de réflectivité neutrons présentées au chapitre 7 sont un premier pas en ce sens.

Nous aurions aimé mener la même étude qu'au chapitre 4 pour les solutions de polymère, mais la limite en temps d'une thèse ne nous a pas permis de conduire une telle étude. Elle reste à faire : en mesurant la longueur de glissement pour différentes températures, nous aurions ainsi joué sur l'écart à la température de transition vitreuse. Il serait intéressant de vérifier si pour des écarts supérieurs à 120 °C il est possible de retrouver une dépendance arhénienne du coefficient de frottement interfacial avec la température. Une étude pour des températures plus faibles permettrait de sonder les effets de la transition vitreuse sur le glissement. Ceci reste une question ouverte aussi bien pour les fondus que pour les solutions de polymère.





## CHAPITRE

### 6

# RÉGIME TRANSITOIRE DU GLISSEMENT DE SOLUTIONS DE POLYMÈRE

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté et analysé nos résultats sur la dépendance du glissement fort et stationnaire de solutions de polymère en fonction de leur fraction volumique. Pour ce faire, nous avons limité l'analyse aux points expérimentaux pour lesquels le temps de cisaillement  $t$  était au moins cinq fois supérieur au temps de reptation  $\tau_{\text{rep}}$  des solutions. En amont de ces temps, nous avons vu qu'un régime transitoire de mise en glissement était accessible expérimentalement. Dans le présent chapitre, nous nous intéressons à l'ensemble des mesures réalisées, indépendamment du temps de cisaillement, afin de mieux comprendre les mécanismes de mise en glissement et le régime transitoire de glissement des solutions. Nous présenterons et discuterons un modèle mécanique que nous avons développé pour expliquer cette mise en glissement.

## 6.1 Mise en évidence d'un régime transitoire de glissement des solutions de polymère

Dans ce chapitre, nous étudions les résultats du glissement des solutions de polystyrène (PS) dans le diéthylphtalate (DEP) sur une brosse de polystyrène et une pastille de silicium, soient les mêmes matériaux présentés au chapitre précédent 5. La table 6.1 rappelle les caractéristiques des solutions de polymère. On note  $b_{\infty, \text{brosse PS}}$  et  $b_{\infty, \text{pastille de Si}}$  les longueurs de glissement, respectivement sur la brosse de PS et sur la pastille de Si, obtenues au chapitre précédent. Rappelons que ces longueurs  $b_{\infty}$  sont issues d'un ajustement de courbe des longueurs de glissement en fonction du taux de cisaillement, en ne prenant que les longueurs de glissement pour lesquelles le temps de cisaillement est supérieur à cinq fois le temps de reptation  $\tau_{\text{rep}}$  de chaque solution.

$\phi$	$\tau_{\text{rep}}$ (s)	$b_{\infty, \text{brosse PS}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$b_{\infty, \text{pastille de Si}}$ ( $\mu\text{m}$ )
0,023	2,7	42	53
0,0314	8,3	88	184
0,0397	16,3	231	327
0,0495	24,3	550	1054
0,0608	50	1038	1896

TABLE 6.1 – Récapitulatifs des données relatives aux solutions de polystyrène dans le diethylphtalate.

Comme nous l'avons décrit au chapitre 3 (voir section 3.4), pour chaque expérience, la vitesse de cisaillement  $V_{\text{cis}}$  est fixée. Une photo est prise après un déplacement  $d_{\text{cis}}$  de la surface entraînant le liquide. Ce déplacement correspond à un temps de cisaillement  $t = \frac{d_{\text{cis}}}{V_{\text{cis}}}$ . La longueur de glissement  $b(t)$  est ainsi mesurée pour ce temps de cisaillement  $t$ . La figure 6.1 présente les longueurs de glissement  $b$  des solutions de PS dans le DEP pour différentes fractions volumiques  $\phi$  respectivement (a) sur la brosse de PS et (b) sur la pastille de silicium nue, en fonction du temps de cisaillement  $t$ . Les longueurs de glissement sont toutes présentées ici, indépendamment du taux de cisaillement du fluide  $\dot{\gamma}$ . Les lignes pleines sont des guides pour l'œil.

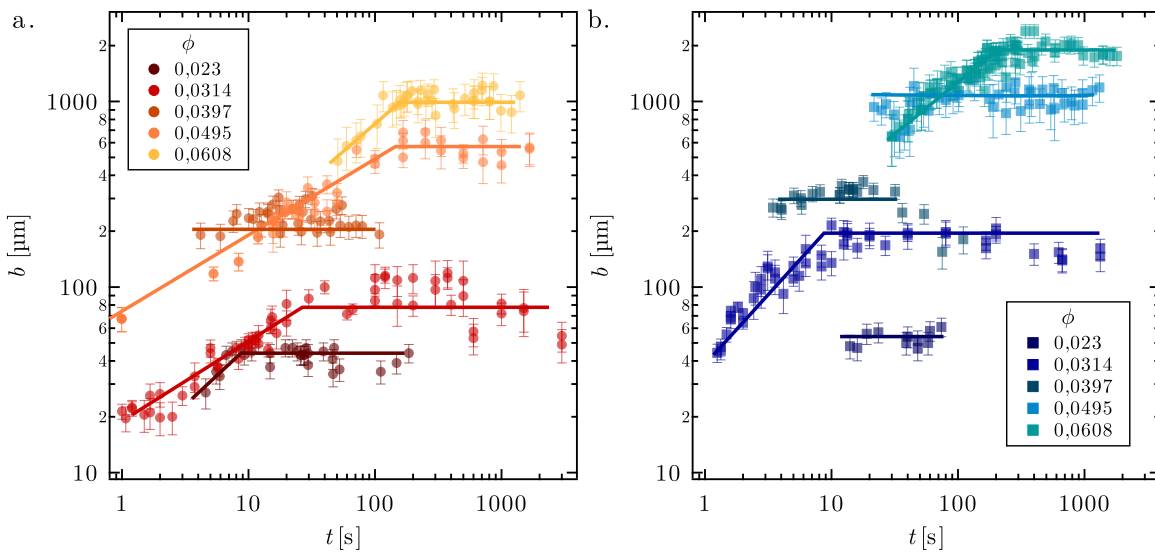


FIGURE 6.1 – Longueur de glissement  $b$  de solution de PS dans le DEP de fraction volumique  $\phi$  et de masse molaire  $M_n = 10,153 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , en fonction du temps de cisaillement  $t$  des solutions. (a) Glissement sur la brosse de polystyrène. (b) Glissement sur une pastille de Si nue. Les lignes pleines sont des guides pour l'œil.

Quelles que soient la surface et la solution de polymère étudiées, la longueur de glissement  $b$  augmente avec le temps de cisaillement  $t$  jusqu'à atteindre un régime stationnaire. Il existe donc un régime transitoire, correspondant à une mise en glissement de la solution.

Remarquons que le taux de cisaillement  $\dot{\gamma} = \frac{V_{\text{cis}} - V}{h}$  peut être variable au cours d'une même expérience si la longueur de glissement  $b$ , et donc la vitesse glissée  $V$ , dépendent du temps de cisaillement  $t$ . Les longueurs de glissement sont présentées pour des taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  variables : la mise en glissement de la solution semble donc indépendante du taux de cisaillement appliqué initialement à la solution.

Afin de mieux comparer les données relatives au glissement des cinq solutions de PS sur les deux surfaces, la figure 6.2 reprend les mêmes données que la figure 6.1 en représentant la longueur de glissement  $b$  normalisée par la longueur de glissement  $b_\infty$  en fonction du temps de cisaillement normalisé par le temps de reptation respectif de chaque solution,  $T = \frac{t}{\tau_{\text{rep}}}$ .

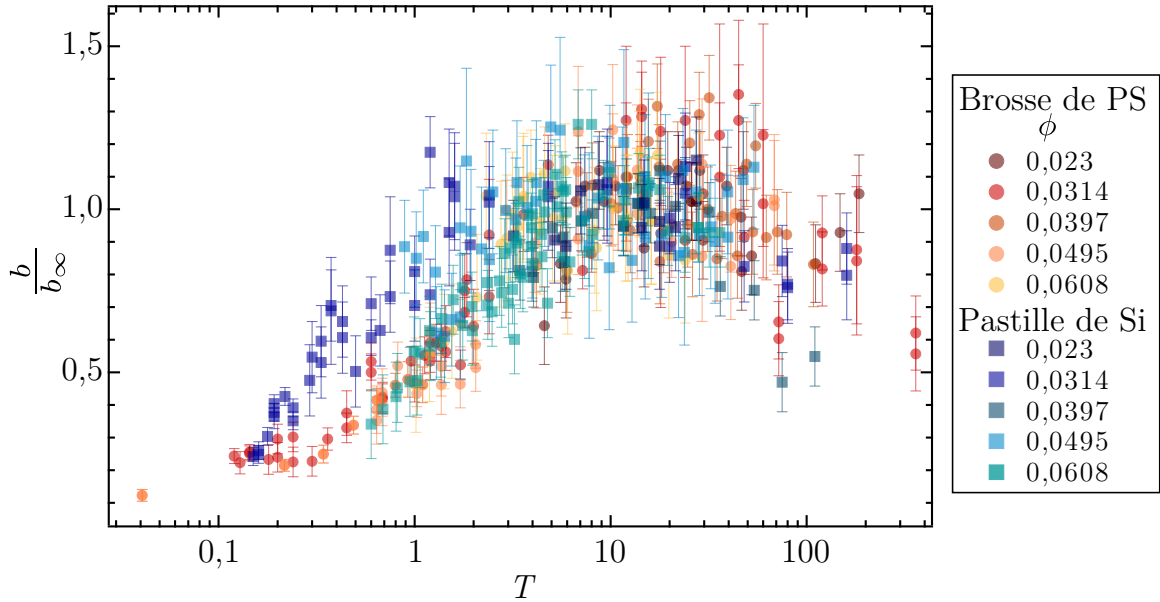


FIGURE 6.2 – Courbe maîtresse de la longueur de glissement  $b$  normalisée par la longueur de glissement en régime stationnaire  $b_\infty$  en fonction du temps de cisaillement  $t$  normalisé par le temps de reptation  $\tau_{\text{rep}}$  des solutions de PS dans le DEP,  $T = \frac{t}{\tau_{\text{rep}}}$ . Les solutions de PS dans le DEP, de masse molaire  $M_n = 10,153 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et de fraction volumique  $\phi$  variable, sont en écoulement sur une brosse de PS et une pastille de Si nue.

Mise à part la solution de fraction volumique  $\phi = 0,0314$  en écoulement sur la pastille de silicium, toutes les données se superposent en une courbe maîtresse : la longueur de glissement normalisée  $\frac{b}{b_\infty}$  augmente avec le temps de cisaillement normalisé  $T = \frac{t}{\tau_{\text{rep}}}$  jusqu'à atteindre une valeur moyenne de 1 quand  $T > 5$ . Le mécanisme de mise en glissement des solutions semble donc indépendant de la surface et de la solution étudiées. Remarquons que le régime stationnaire semble bien atteint autour de  $T = 5$  : il était donc bien pertinent de définir de la longueur de glissement en régime stationnaire  $b_\infty$  comme la moyenne des longueurs de glissement pour lesquels le temps de cisaillement  $t$  est supérieur à  $5\tau_{\text{rep}}$ , comme cela a été fait pour les données présentées dans le chapitre 5.

Dans la littérature, la longueur de glissement est généralement considérée indépendante du temps expérimental. Nous avons discuté dans le chapitre 1 (voir section 1.9) des quelques rares publications où cette dépendance temporelle est évoquée. Ainsi, nous avons vu que Reiter et Khanna ont observé une longueur de glissement décroissante avec le temps de démouillage pour des films de PDMS démouillant sur des couches de PDMS greffées [92]. La décroissance de  $b(t)$  a été attribuée à l'enchevêtrement de chaînes du fondu aux chaînes de surface. Nous observons une monotonie de  $b(t)$  opposée celle de Reiter *et al.* : les mécanismes de frottement mis en jeux dans nos expériences ne sont sans doute pas liés aux désenchevêtrements des chaînes libres des solutions de polymère avec les chaînes adsorbées sur la surface.

1.  $T$  est donc l'inverse du nombre de Deborah  $De = \frac{\tau_{\text{rep}}}{t}$ .

Archer *et al.* avaient observé la dynamique d'arrêt de glissement pour des solutions de PS dans le phosphate de tricrésyle [95]. La longueur glissée  $d_g$  augmente avec le temps une fois l'écoulement arrêté. Nous trouvons une tendance similaire, non pas pour l'arrêt du glissement, mais pour la mise en glissement des solutions de PS dans le DEP.<sup>2</sup> Enfin, Hayes *et al.* ont mesuré une augmentation de la vitesse de glissement  $V_g$  en fonction du temps de cisaillement  $t$  pour des solutions de PS dans le DEP. Ils ont relié cette dépendance temporelle à un pic de contrainte  $\sigma$  lors de la mise en écoulement des solutions. Hélas, nous ne pouvons comparer leurs résultats aux nôtres. En effet, nous ne mesurons directement ni  $\sigma$  ni  $V_g$  et le calcul de ces grandeurs est basé sur le fait que la longueur de glissement est indépendante du temps, ce qui n'est pas le cas ici. Notons néanmoins que dans l'ensemble de la littérature, le temps caractéristique mesuré de mise en glissement (ou d'arrêt de glissement) est toujours proche du temps de reptation des polymères liquides. Cette observation est donc en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

## 6.2 Dépendance temporelle du taux de cisaillement

À cause de l'existence d'un régime transitoire de glissement des solutions de polymère, le taux de cisaillement d'une solution  $\dot{\gamma}$ , jusqu'ici considéré constant au cours d'une expérience, peut lui aussi présenter une dépendance temporelle. Nous nous proposons ici de relier la dépendance temporelle de la longueur de glissement à celle du taux de cisaillement.

Lors de nos expériences de glissement de liquide, le liquide est cisailé entre deux surfaces, espacées par des cales de hauteur  $h$ , comme indiqué sur la figure 6.3. Comme détaillé dans le chapitre 3, nous imposons un déplacement  $d_{\text{cis}}$  à la surface entraînant le liquide, durant un temps de cisaillement donné  $t$ . Le dispositif expérimental est construit pour que la vitesse de déplacement soit constante :  $V_{\text{cis}} = \frac{d_{\text{cis}}}{t}$ . La longueur de glissement  $b$  sur la surface du bas, et donc la distance glissée  $d_g$ , sont mesurées.

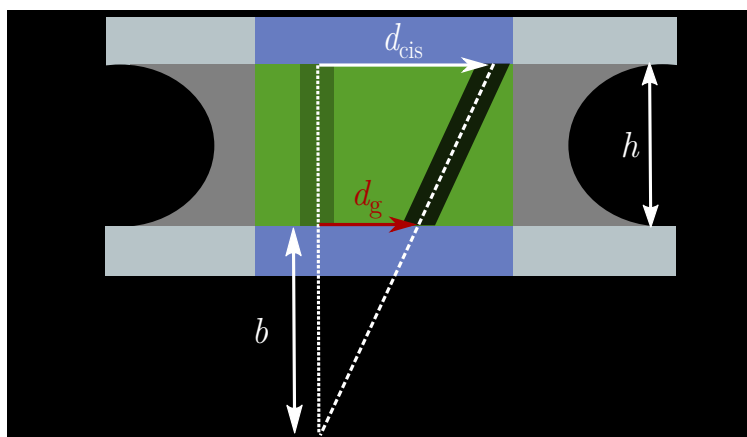


FIGURE 6.3 – Schéma de la mesure du glissement de liquide. La surface solide du haut entraîne le liquide sur une distance  $d_{\text{cis}}$  pendant un temps  $t$ . Le fluide glisse sur la surface du bas sur une distance  $d_g$  : la longueur de glissement  $b$  est alors extrapolée du profil de déplacement du fluide. L'épaisseur de fluide cisailé est notée  $h$ .

2. Remarquons que  $\frac{dd_g}{dt} = \frac{V_{\text{cis}}}{(h+b)^2} (hb + \dot{b} + tb\dot{h})$ . Comme  $\dot{b} > 0$ ,  $\frac{dd_g}{dt} > 0$ .

On peut donc écrire, sans aucune hypothèse, la déformation du fluide :

$$\gamma(t) = \frac{d_{\text{cis}} - d_{\text{g}}(t)}{h} = \frac{d_{\text{g}}(t)}{b(t)} = \frac{d_{\text{cis}}}{h + b(t)} \quad (6.1)$$

Si la longueur de glissement est constante au cours du temps, le taux de cisaillement  $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$  peut s'écrire (voir (3.2)) :

$$\dot{\gamma} = \frac{V_{\text{cis}} - V}{h} = \frac{V}{b} = \frac{V_{\text{cis}}}{h + b} \quad (6.2)$$

Si la longueur de glissement n'est pas constante au cours du temps, l'équation (6.2) n'est plus valable. Le taux de cisaillement s'écrit toujours :

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{V_{\text{cis}} - V(t)}{h} \quad (6.3)$$

Mais pour les deux autres égalités, il faut prendre en compte la dépendance temporelle de la longueur de glissement  $b(t)$  :

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{d}{dt} \left( \frac{d_{\text{cis}}}{h + b(t)} \right) \quad (6.4)$$

$$= \frac{V_{\text{cis}}[h + b(t)] - d_{\text{cis}}\dot{b}(t)}{[h + b(t)]^2} \quad (6.5)$$

$$= \frac{V_{\text{cis}}[h + b(t)] - V_{\text{cis}}t\dot{b}(t)}{[h + b(t)]^2} \quad (6.6)$$

Le taux de cisaillement dépend donc du temps de cisaillement lors de la mise en glissement. Notons qu'à ce stade, il n'est pas possible de conclure sur la monotonie de  $\dot{\gamma}$ . Nous pourrions imaginer que le taux de cisaillement décroît avec le temps de cisaillement. Le liquide cisailé pourrait alors être rhéofluidifiant pour un temps de cisaillement  $t_1$  puis se comporter comme un fluide newtonien pour un temps  $t_2 > t_1$ .

## 6.3 Modèle de Maxwell avec glissement à la paroi solide

Dans le chapitre 1 (voir section 1.9), nous avons présenté un modèle développé par Pearson et Petrie [94] puis Kazatchkov *et al.* [93] pour la mise en glissement d'un fondu de polymère. S'inspirant du modèle de Maxwell pour la mémoire de déformation d'un liquide, Pearson et Petrie introduisent la notion de glissement « retardé ». La vitesse de glissement  $V$  est supposée suivre l'équation différentielle suivante (voir (1.70)) :

$$V + \lambda_{\text{g}} \frac{dV}{dt} = \varphi(\sigma) \quad (6.7)$$

Un temps de relaxation de glissement  $\lambda_{\text{g}}$  est postulé, sans lien direct avec les propriétés dynamiques du fondu de polymère. L'origine même de  $\lambda_{\text{g}}$  est inconnue. Kazatchkov *et al.* développent un modèle plus complexe, en s'inspirant du modèle de Maxwell généralisé. Ils introduisent plusieurs temps de relaxation de glissement  $\lambda_{\text{g},i}$ .

Nous avons développé un modèle mécanique simple de la mise en glissement d'un fluide viscoélastique linéaire, non pas en nous inspirant du modèle de Maxwell, mais en partant de ce modèle.

Le fluide viscoélastique est supposé suivre le modèle classique de Maxwell. Notons que le modèle de Maxwell généralisé pourrait être plus approprié à l'étude des solutions de polymère. Néanmoins, ceci compliquerait grandement les calculs. Nous nous cantonnons donc à n'utiliser que le modèle simple de Maxwell. Ce modèle de Maxwell est utilisé pour décrire la relaxation des contraintes pour des fluides viscoélastiques linéaires. Nos solutions, rhéofluidifiantes, sont des fluides viscoélastiques non linéaires. Notre modèle se concentrera donc principalement sur le régime newtonien des solutions de polymère. Soit un fluide viscoélastique linéaire, caractérisé par une viscosité  $\eta$  (indépendante du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ ) et un temps de reptation  $\tau_{\text{rep}} = \frac{\eta}{E}$ , avec  $E$  le module élastique du fluide. Une déformation  $\gamma_{\text{tot}}$  est imposée au fluide et on cherche à connaître l'évolution de la contrainte au cours du temps. Le modèle de Maxwell décrit la réponse visqueuse du fluide comme :

$$\sigma_{\text{visq}}(t) = \eta \dot{\gamma}_{\text{visq}}(t) \quad (6.8)$$

La réponse élastique du fluide s'écrit :

$$\sigma_{\text{élas}}(t) = E \gamma_{\text{élas}}(t) \quad (6.9)$$

À la paroi solide, l'hypothèse de Navier sur le frottement des liquides s'écrit :

$$\sigma_{\text{frottement}}(t) = kV(t) \quad (6.10)$$

Le coefficient de frottement interfacial  $k$  est ici supposé indépendant du temps de cisaillement. Cette hypothèse forte impose que la paroi soit idéale, sans chaînes de polymères adsorbées.

La continuité de la contrainte à la paroi impose :

$$\sigma_{\text{visq}} = \sigma_{\text{élas}} = \sigma_{\text{frottement}} \quad (6.11)$$

La déformation totale subie par le fluide est la résultante des composantes élastique et visqueuse :

$$\gamma_{\text{tot}} = \gamma_{\text{élas}} + \gamma_{\text{visq}} \quad (6.12)$$

On retrouve donc le résultat classique du modèle de Maxwell :

$$\dot{\gamma}_{\text{tot}} = \dot{\gamma}_{\text{élas}} + \dot{\gamma}_{\text{visq}} \quad (6.13)$$

$$= \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (6.14)$$

Cependant, en prenant en compte le glissement à la paroi grâce à l'équation (6.3), l'équation (6.14) diffère du modèle classique de Maxwell :

$$\dot{\sigma} + \frac{\sigma}{\tau} = \frac{V_{\text{cis}} E}{h} \quad (6.15)$$

- $\tau = \frac{\tau_{\text{rep}}}{1 + \frac{b_{\infty}}{h}}$  est un temps caractéristique dépendant du glissement par  $b_{\infty}$ .
- $b_{\infty} = \frac{\eta}{k}$  est la longueur de glissement atteinte en régime stationnaire, telle que nous l'avons mesurée et décrite au chapitre 5 pour  $t > 5\tau_{\text{rep}}$ .

### 6.3. Modèle de Maxwell avec glissement à la paroi solide

Avec la condition initiale  $\sigma(0) = 0$ , la dépendance temporelle de la contrainte à la paroi est donc :

$$\sigma(t) = \frac{V_{\text{cis}} E \tau}{h} \left(1 - e^{-t/\tau}\right) \quad (6.16)$$

La contrainte  $\sigma(t)$  prend ici la même forme que pour le modèle classique de Maxwell, à la différence importante que le temps caractéristique  $\tau$  dépend du glissement à la paroi  $b_\infty$  et de l'épaisseur de liquide cisailé  $h$ .

Notons ici que l'équation différentielle pour  $\sigma$  peut être réécrite pour la vitesse de glissement  $V$  grâce à l'équation (6.10) :

$$\dot{V} + \frac{V}{\tau} = \frac{V_{\text{cis}} E}{kh} \quad (6.17)$$

Il est intéressant de comparer cette équation différentielle à l'équation (6.7). La vitesse de glissement suit une équation différentielle du premier ordre, comme dans l'hypothèse du modèle de Pearson et Petrie. Le temps de relaxation de glissement  $\lambda_g$  introduit par ces derniers est ici égal à  $\tau = \frac{\tau_{\text{rep}}}{1 + \frac{b_\infty}{h}}$ . Notre modèle relie donc le temps de relaxation de glissement aux propriétés dynamiques des solutions, à travers  $\tau_{\text{rep}}$  et  $b_\infty$ , mais aussi à la géométrie du dispositif expérimental, à travers  $h$ .

En pratique, nous souhaitons trouver la dépendance temporelle de la longueur de glissement  $b(t)$ . Pour cela, il nous faut combiner les équations (6.3), (6.6) et (6.16) :

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{V_{\text{cis}}}{h} \left(1 - \frac{b_\infty/h}{1 + b_\infty/h} (1 - e^{-t/\tau})\right) \quad (6.18)$$

$$= \frac{V_{\text{cis}}}{h + b(t)} - \frac{\dot{b}(t) V_{\text{cis}} t}{[h + b(t)]^2} \quad (6.19)$$

On obtient alors l'équation différentielle pour  $y(t) = h + b(t)$  :

$$t\dot{y}(t) + y^2(t) \left(\frac{1}{h} - \frac{b_\infty/h^2}{1 + b_\infty/h} (1 - e^{-t/\tau})\right) - y(t) = 0 \quad (6.20)$$

En imposant comme condition initiale une longueur de glissement nulle  $b(0) = 0$ , la solution unique de cette équation différentielle est <sup>3</sup> :

$$b(T) = h \left[ \frac{T(1+X)}{T - \frac{X}{1+X} e^{-T(1+X)} + \frac{X}{1+X}} - 1 \right] \quad (6.21)$$

•  $T = \frac{t}{\tau_{\text{rep}}}$  est le rapport entre le temps de cisaillement  $t$  et le temps de reptation  $\tau_{\text{rep}}$ , caractéristique de la dynamique des chaînes de polymère en solution.

•  $X = \frac{b_\infty}{h}$  compare la longueur de glissement en régime stationnaire  $b_\infty$ , pour  $T > 5$ , à l'épaisseur de fluide cisailé  $h$ .

D'après ce modèle très simple, pour un fluide viscoélastique linéaire en écoulement sur un solide dont le coefficient de frottement interfacial  $k$  est indépendant du temps de cisaillement et du taux de cisaillement, la longueur de glissement  $b$  a une dépendance temporelle complexe. Cependant, elle est indépendante de la vitesse de cisaillement  $V_{\text{cis}}$

3. Pour résoudre cette équation différentielle, nous avons écrit l'équation différentielle de Bernoulli sur  $y$  et nous avons utilisé Mathematica pour résoudre l'équation différentielle linéaire obtenue pour  $v = y^{-1}$ .



et donc du taux de cisaillement apparent  $\dot{\gamma}_{\text{app}} = \frac{V_{\text{cis}}}{h}$ . La figure 6.4 présente la longueur de glissement  $b$  calculée à partir de l'équation (6.21) normalisée par la longueur de glissement atteinte en régime stationnaire  $b_{\infty}$  en fonction du temps de cisaillement adimensionné  $T$  pour 5 valeurs du paramètre  $X$ .

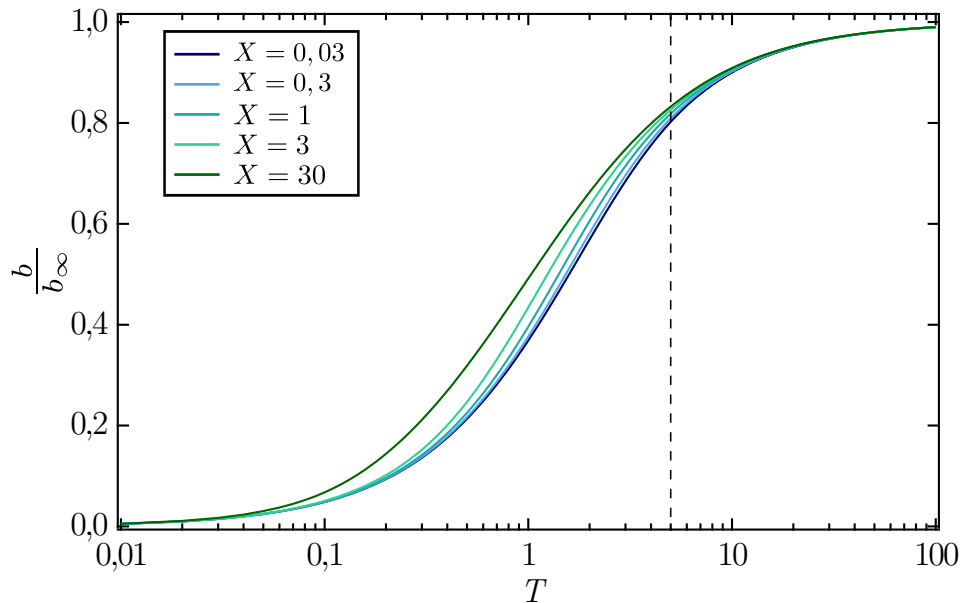


FIGURE 6.4 – Longueur de glissement  $b$  calculée à partir de l'équation (6.21) normalisée par la longueur de glissement atteinte en régime stationnaire  $b_{\infty}$  en fonction du temps de cisaillement  $t$  normalisé par le temps de reptation  $\tau_{\text{rep}}$  du fluide,  $T = \frac{t}{\tau_{\text{rep}}}$ . La ligne en pointillés indique la limite  $t = 5\tau_{\text{rep}}$ , choisie au chapitre précédent pour calculer  $b_{\infty}$ .

Quel que soit le rapport entre la longueur de glissement en régime stationnaire  $b_{\infty}$  et l'épaisseur de fluide cisailé  $h$ , la longueur de glissement  $b$  augmente avec le temps de cisaillement. Comme indiqué par la ligne en pointillés, il faut que le temps de cisaillement atteigne plusieurs fois le temps de reptation de la solution de polymère pour que la longueur de glissement soit presque constante. Pour  $t = 5\tau_{\text{rep}}$ , la longueur de glissement s'approche à 80 % de sa valeur en régime stationnaire  $b_{\infty}$ , quelle que soit la valeur de  $X$ . Si ce modèle était en accord avec les données expérimentales présentées dans la section 6.1, cela validerait le choix de ne prendre en compte que les longueurs de glissement pour lesquelles le temps cisaillement excède  $5\tau_{\text{rep}}$  pour mesurer la longueur de glissement en régime stationnaire  $b_{\infty}$ . Remarquons que la valeur de  $X$  joue sur la dynamique de mise en glissement : plus l'épaisseur  $h$  est importante devant la longueur de glissement  $b_{\infty}$ , c'est-à-dire plus  $X$  est petit, plus la dynamique est lente.

La dépendance en  $X$  de la dynamique de mise en glissement apparaît dès l'équation (6.16) pour la contrainte  $\sigma(t)$  : plus  $X$  est petit, plus il faut cisailier longtemps le fluide pour que la contrainte à la paroi atteigne un état stationnaire. La figure 6.5 présente la contrainte  $\sigma$  calculée à partir de l'équation (6.16) normalisée par la contrainte atteinte en régime stationnaire  $\sigma_{\infty}$  en fonction du temps de cisaillement normalisé  $T$ . Remarquons que  $X$  affecte plus la dynamique de la contrainte  $\sigma(t)$  que celle de la longueur de glissement  $b(t)$ .

Enfin remarquons que, d'après les équations (6.1) et (6.21), la déformation du fluide  $\gamma$  dépend aussi de la valeur de  $X$ . De plus,  $\gamma$  ne dépend pas linéairement du temps de cisaillement  $t$ , contrairement au cas sans glissement. La figure 6.6 présente la déformation

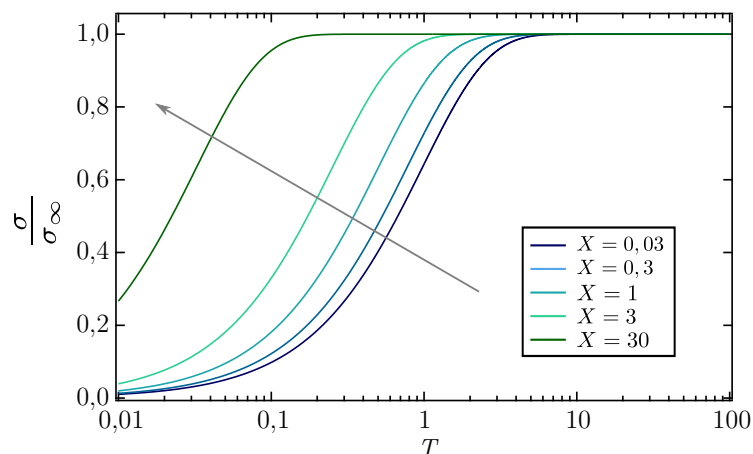


FIGURE 6.5 – Évolution temporelle de la contrainte  $\sigma$  calculée à partir de l'équation (6.16) normalisée par la contrainte atteinte en régime stationnaire  $\sigma_\infty$ . La flèche indique que  $X$  augmente.

subie par le fluide  $\gamma$ , normalisée par sa valeur maximale  $\gamma_\infty$ , en fonction du temps de cisaillement normalisé  $T$ . À temps de cisaillement long, c'est-à-dire  $T > 5$ , la déformation dépend linéairement du temps de cisaillement. La longueur de glissement, et donc la déformation, atteignent un régime stationnaire. Pour un temps de cisaillement  $T < 5$ , l'évolution temporelle  $\gamma(t)$  est très dépendante de la valeur de  $X$  : pour  $X < 1$ , à savoir une longueur de glissement  $b_\infty$  petite devant l'épaisseur de fluide cisailée  $h$ , le terme  $h + b(t)$  dépend faiblement du temps, donc la déformation  $\gamma$  est quasi linéaire. Cependant, quand  $X$  augmente, la déformation augmente plus faiblement avec le temps de cisaillement.

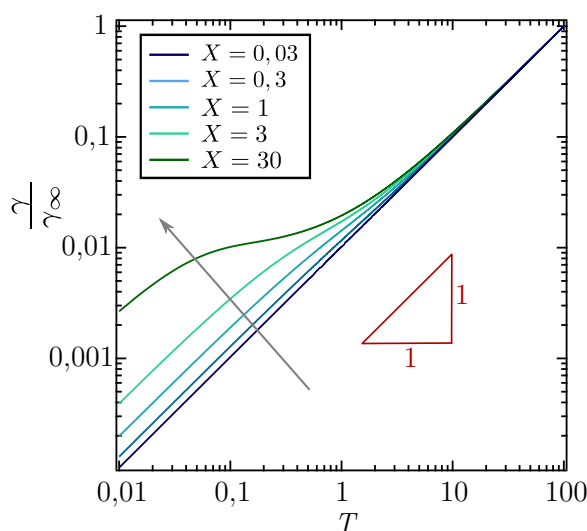


FIGURE 6.6 – Évolution temporelle de la déformation subie par le fluide  $\gamma$  normalisée par sa valeur maximale  $\gamma_\infty$ . La flèche indique que  $X$  augmente.

Ces différents comportements pour la déformation se répercutent sur l'évolution temporelle du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , dépendance explicitée dans la section 6.2. La figure 6.7 présente le taux de cisaillement subi par le fluide  $\dot{\gamma}$  normalisé par sa valeur maximale  $\dot{\gamma}_\infty$  en fonction du temps de cisaillement normalisé  $T$ . Pour  $X \gg 1$ , à faible temps de cisaillement, le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est supérieur à dix fois le taux de cisaillement en régime

stationnaire  $\dot{\gamma}_\infty$ . Le liquide pourrait alors passer en régime rhéofluidifiant si la vitesse de cisaillement  $V_{\text{cis}}$  avait été choisie pour que le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_\infty$  soit proche du taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  au-delà duquel le fluide devient rhéofluidifiant. Le modèle développé ci-dessus, pour un fluide viscoélastique linéaire, ne serait alors plus applicable.

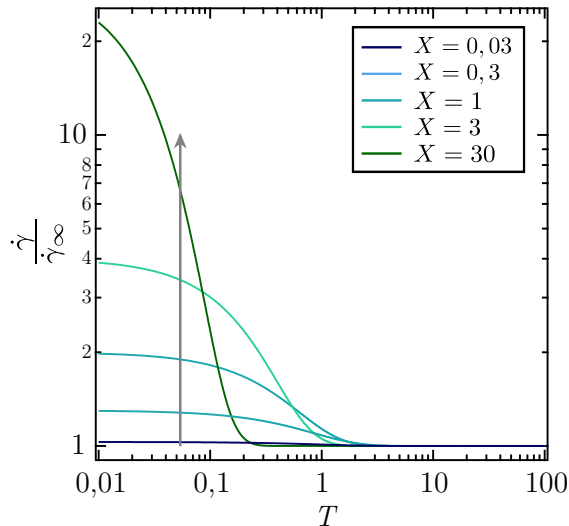


FIGURE 6.7 – Évolution temporelle du taux de cisaillement subi par le fluide  $\dot{\gamma}$  normalisé par sa valeur maximale  $\dot{\gamma}_\infty$ . La flèche indique que  $X$  augmente.

## 6.4 Comparaison du modèle aux expériences de glissement

Nous reprenons ici les résultats expérimentaux présentés dans la section 6.1 et les comparons au modèle développé pour un fluide de Maxwell frottant sur une paroi solide. La figure 6.8 présente la longueur de glissement  $b$  normalisée par la longueur de glissement en régime stationnaire  $b_\infty$  mesurée (marqueurs) et calculée (ligne) en fonction du temps de cisaillement normalisé par le temps de reptation  $T$ , pour une solution de PS dans le DEP de fraction volumique  $\phi$  en écoulement sur : (a) une brosse de PS, (b) une pastille de silicium nue. Les longueurs de glissement calculées à partir de l'équation (6.21) ne comportent aucun paramètre ajustable, les grandeurs utiles  $\tau_{\text{rep}}$ ,  $h$  et  $b_\infty$  étant toutes mesurées par ailleurs. Pour plus de clarté, les résultats présentés sur la figure 6.2 sont repris sur la figure 6.8 en séparant les résultats des deux surfaces étudiées, même si nous avons vu que la mise en glissement est indépendante de la surface lorsque toutes les grandeurs du problème sont adimensionnées. Cette représentation différenciée suivant les surfaces n'affecte donc pas les conclusions de la comparaison modèle / expériences.

À l'exception des données pour le glissement de la solution de fraction volumique  $\phi = 0,0314$  s'écoulant sur la pastille de Si, les résultats expérimentaux se superposent avec les longueurs de glissement issues du modèle de Maxwell avec glissement. Aucun paramètre ajustable n'est nécessaire pour reproduire l'ensemble de l'évolution temporelle de  $b(t)$ .

Rappelons que les mesures présentées sur la figure 6.8 ont été réalisées pour différentes vitesses de cisaillement  $V_{\text{cis}}$ , et donc différents taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Or le modèle développé plus haut se concentre sur un fluide viscoélastique linéaire. Il n'est donc valable

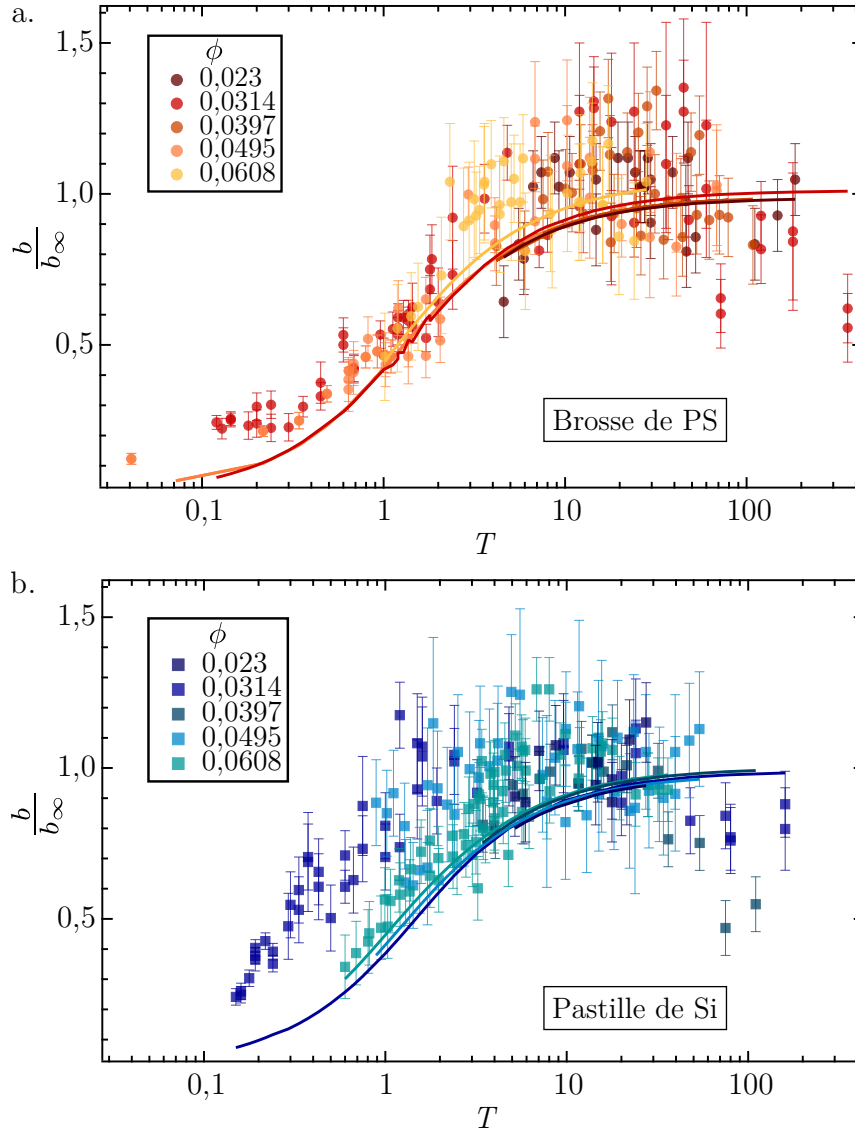


FIGURE 6.8 – Comparaison de la longueur de glissement  $b$  de solution de PS dans le DEP mesurée et calculée à partir de l'équation (6.21) pour différents temps de cisaillement normalisé  $T$ . (a) Glissement sur la brosse de PS. (b) Glissement sur une pastille de Si nue. Les données expérimentales sont les mêmes que présentées sur la figure 6.2.

que pour  $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ , où  $\dot{\gamma}_c$  est le taux de cisaillement critique au-delà duquel le fluide devient rhéofluidifiant. Il faut donc comparer les données expérimentales au modèle en ne prenant en compte que les données où le fluide est en régime newtonien. Pour cela, il faut calculer le taux de cisaillement subi par le fluide lors de l'expérience. Nous avons montré dans les sections 6.2 et 6.3 que le taux de cisaillement est très dépendant de la mise en glissement. N'ayant pas accès à la dynamique complète de la mise en glissement, et donc à une mesure précise de  $\dot{b}(t)$  nécessaire au calcul du taux de cisaillement instantané réellement subi par le fluide  $\dot{\gamma}_{\text{réel}}(t)$  (éq. (6.6)), nous évaluons le taux de cisaillement en faisant l'hypothèse d'un glissement en régime stationnaire  $\dot{\gamma}_{\text{stat}} = \frac{V_{\text{cis}}}{h+b}$  (éq. (6.2)). D'après l'équation (6.6), ce taux de cisaillement calculé est supérieur au taux de cisaillement réellement subi par le fluide :  $\dot{\gamma}_{\text{stat}} > \dot{\gamma}_{\text{réel}}$ . Donc les données expérimentales pour lesquelles  $\dot{\gamma}_{\text{stat}} < \dot{\gamma}_c$  vérifient aussi  $\dot{\gamma}_{\text{réel}} < \dot{\gamma}_c$ .

La figure 6.9 (a) présente le nombre de Weissenberg  $Wi = \frac{\dot{\gamma}_{\text{stat}}}{\dot{\gamma}_c}^4$  en fonction du temps de cisaillement normalisé  $T^5$ . Les pointillés indiquent  $Wi = 1$ , seuil au-delà duquel le fluide devient rhéofluidifiant. Pour des temps de cisaillement  $T < 1$ , le nombre de Weissenberg est supérieur à 1 : le liquide se trouve alors dans le régime rhéofluidifiant. Nous pouvons d'ailleurs le vérifier sur la figure 6.9 (b) qui présente la viscosité  $\eta$  des solutions de PS dans le DEP de fraction volumique  $\phi$  en fonction du nombre de Weissenberg  $Wi$ . L'entrée dans le régime rhéofluidifiant peut donc expliquer pourquoi les longueurs de glissement  $b$  mesurées pour des temps de cisaillement  $T < 1$  sont légèrement différentes des longueurs calculées pour un fluide viscoélastique linéaire.

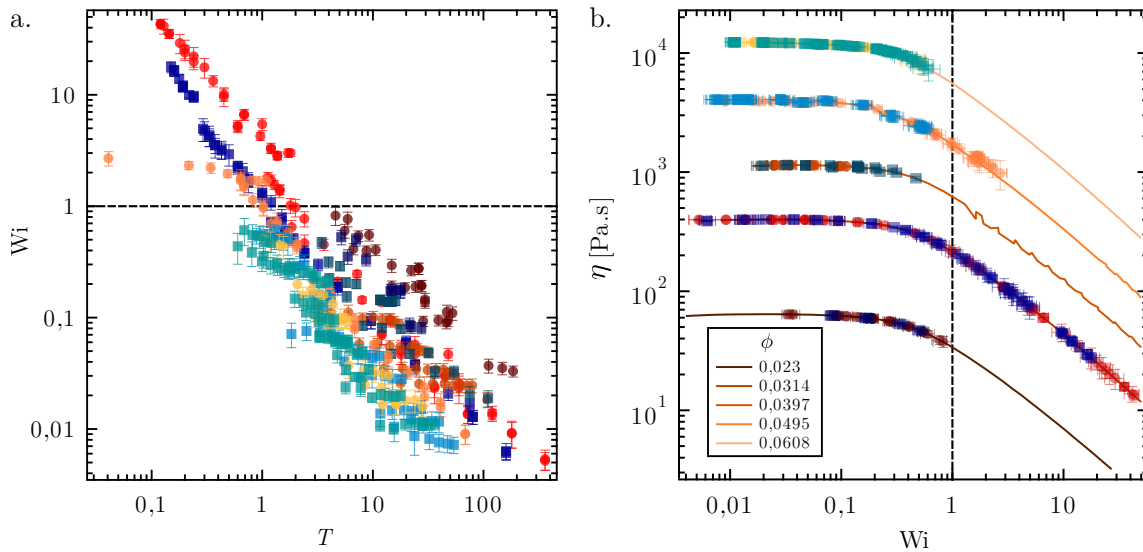


FIGURE 6.9 – (a) Nombre de Weissenberg  $Wi = \frac{\dot{\gamma}_{\text{stat}}}{\dot{\gamma}_c}$  en fonction du temps de cisaillement normalisé  $T$ . (b) Viscosité  $\eta$  des solutions de PS dans le DEP de fraction volumique  $\phi$  en fonction du nombre de Weissenberg  $Wi$ . Les données issues de la rhéologie sont données à titre indicatif en traits pleins. Les lignes en pointillé indiquent  $Wi = 1$ , seuil au-delà duquel le fluide devient rhéofluidifiant. Les légendes sont les mêmes que pour la figure 6.8.

Finalement, notons que l'épaisseur de fluide cisailé est choisie pour chaque expérience afin de réduire les barres d'erreur lors de la mesure de la longueur de glissement en régime

4. Pour nos écoulements,  $Wi \neq De$ .

5. La figure 6.9 (a) est donc équivalente à un diagramme de Pipkin, puisque  $T = 1/De$ , avec  $De$  le nombre de Déborah.

stationnaire  $b_\infty$ . Le paramètre  $X = \frac{b_\infty}{h}$  a donc varié au cours des expériences. Cependant, il ne varie que sur une gamme réduite :  $X \in [0, 3 - 3, 8]$ . D'après la figure 6.4, on voit que la longueur de glissement dépend peu de  $X$  dans la gamme étudiée. Une courbe maîtresse est donc attendue en traçant  $\frac{b}{b_\infty}$  en fonction de  $T$ . Afin de vérifier pleinement le modèle proposé, il pourrait être intéressant de faire varier  $X$  sur un intervalle plus large, mais des problèmes expérimentaux se posent alors. Si  $X$  est petit, c'est-à-dire l'épaisseur de fluide cisailée est grande devant la longueur de glissement, la distance glissée  $d_g$  est trop petite pour être mesurée par la méthode résolue en  $z$  (voir section 3.6). De même, le profil d'intensité n'est pas assez déformé pour une mesure propre de  $b$  par la méthode intégrée en  $z$  (voir section 3.5). À l'inverse, pour  $X$  grand, le trait photoblanchi n'est pas assez incliné pour avoir une bonne précision sur la mesure de  $b$  par la méthode résolue en  $z$  et, pour la méthode intégrée en  $z$ , l'erreur sur la mesure de  $b$  devient trop importante (rappelons que l'erreur est minimale pour  $b = h$ ).

Notre modèle, bien que simple, reproduit donc nos données expérimentales, sans paramètre ajustable. À notre connaissance, c'est la première fois que le caractère élastique des solutions de polymère à temps court est pris en compte et analysé de façon quantitative.

## 6.5 Discussion

Malgré la bonne adéquation entre nos résultats expérimentaux et le modèle de fluide de Maxwell avec un glissement à la paroi, nous avons vu des écarts entre nos données et le modèle pour des temps de cisaillement inférieurs au temps de reptation. Nous avons attribué ceci à la limite simple de notre modèle, seulement développé pour un fluide viscoélastique linéaire. Nous avons alors cherché à prendre en compte le régime rhéofluidifiant. Nous présentons ci-dessous cette analyse, puis nous reviendrons sur les données de la littérature de variation de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement dans le régime rhéofluidifiant.

### 6.5.1 Prise en compte de la rhéofluidification des solutions de polymère

À plusieurs reprises, nous avons précisé que le modèle de Maxwell avec glissement à la paroi n'a été traité analytiquement que dans le cas du régime newtonien. En effet, le modèle de Maxwell n'est valide que pour un fluide viscoélastique linéaire, donc non rhéofluidifiant. Pour prendre en compte la rhéofluidification du fluide pour  $Wi > 1$ , il est nécessaire de changer le modèle. Nous nous proposons de garder la base du modèle de Maxwell, tout en y ajoutant la dépendance de la viscosité avec le taux de cisaillement :  $\eta(\dot{\gamma})$ .

Pour cela, nous avons ajusté les données de rhéologie des solutions de PS dans le DEP avec la loi de Carreau-Yasuda :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)(1 + (\tau\dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}} \quad (6.22)$$

$\eta_0$  est la viscosité à cisaillement nul.  $\eta_\infty$  est la viscosité à cisaillement infini, soit la viscosité du solvant.  $\tau$  est un temps caractéristique.  $n$  et  $a$  sont des nombres sans dimension. Par exemple, pour la solution de PS dans le DEP de fraction volumique  $\phi = 0,0495$ , l'ajustement de la courbe  $\eta(\dot{\gamma})$  par l'équation (6.22) donne :  $\eta_0 = 4126 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $\eta_\infty = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $n = 0,235$  et  $a = 1,36$ .

Nous avons ensuite repris le modèle développé dans la section 6.3, en remplaçant l'équation  $\sigma_{\text{visq}}(t) = \eta \dot{\gamma}_{\text{visq}}(t)$  (voir éq. (6.8)) par :

$$\sigma_{\text{visq}}(t) = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}(t) \quad (6.23)$$

En combinant l'équation (6.23) aux équations (6.3), (6.10), (6.14) et (6.19), nous obtenons le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \dot{\gamma}(t) = \frac{1}{h} \left( V_{\text{cis}} - \frac{\sigma(t)}{k} \right) \\ \dot{\sigma}(t) = E \left( \dot{\gamma}(t) - \frac{\sigma(t)}{\eta[\dot{\gamma}(t)]} \right) \\ \dot{b}(t) = \frac{h + b(t)}{t} \left( 1 - \dot{\gamma}(t) \frac{h + b(t)}{V_{\text{cis}}} \right) \end{cases} \quad (6.24)$$

Les définitions des grandeurs sont les mêmes que dans la section 6.3. Le coefficient de friction  $k$  est toujours supposé indépendant du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ .

Le système d'équations (6.24) n'a pas de solution analytique : une résolution numérique est nécessaire. Cette résolution est unique à chaque couple {solution de polymère, surface} étudié, puisque le système d'équations (6.24) dépend de  $k$  et de  $\eta(\dot{\gamma})$ . Nous concentrons la discussion sur l'étude du glissement de la solution de PS dans le DEP de fraction volumique  $\phi = 0,0495$  en écoulement sur la brosse de PS. Les calculs numériques ont néanmoins été menés pour plusieurs couples {solution de polymère, surface} et les conclusions qualitatives sont indépendantes du couple étudié.

Pour rappel, pour la solution de PS dans le DEP de fraction volumique  $\phi = 0,0495$  en écoulement sur la brosse de PS, nous avons mesuré  $b_{\infty} = 550 \mu\text{m}$  (voir table 6.1). De plus, l'ensemble des mesures de  $b$  a été pris à épaisseur de fluide cisailé constante, égale à  $h = 250 \mu\text{m}$ . Nous gardons donc ces paramètres pour résoudre numériquement le système d'équations (6.24).

Nous imposons des conditions initiales nulles pour la longueur de glissement  $b$ , la contrainte  $\sigma$  et la déformation  $\gamma$  du fluide :  $b(0) = 0$ ,  $\sigma(0) = 0$  et  $\gamma(0) = 0$ . Nous avons calculé numériquement la solution du système d'équations (6.24) pour différentes vitesses de cisaillement du fluide  $V_{\text{cis}}$ . Nous avons ainsi obtenu la dépendance temporelle de la longueur de glissement  $b(T)$ , de la contrainte  $\sigma(T)$  et de la déformation  $\gamma(T)$ .

La figure 6.10 présente les longueurs de glissement normalisées  $b/b_{\infty}$  calculées analytiquement grâce à l'équation (6.21) sans prise en compte de la rhéofluidification en fonction du temps de cisaillement normalisé par le temps de reptation  $T$ . Ces longueurs de glissement  $y$  sont comparées aux longueurs de glissement calculées numériquement en prenant en compte la rhéofluidification, pour quatre vitesses de cisaillement  $V_{\text{cis}}$ . Remarquons ici que  $b_{\infty}$  ne correspond pas à la longueur de glissement atteinte en régime stationnaire quel que soit le taux de cisaillement. En effet,  $b_{\infty}$  est fixée par nos mesures rapportées du chapitre 5, dans le régime stationnaire newtonien.

Quelle que soit la vitesse de cisaillement  $V_{\text{cis}}$ , la longueur de glissement augmente avec le temps de cisaillement jusqu'à atteindre une valeur stationnaire. À vitesse de cisaillement faible, c'est-à-dire  $V_{\text{cis}} = 0,1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $V_{\text{cis}} = 1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  ici, les calculs analytique et numérique donnent les mêmes courbes pour  $b(T)$ . Néanmoins, contrairement au calcul analytique, pour  $V_{\text{cis}} = 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $V_{\text{cis}} = 100 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , la valeur atteinte en régime stationnaire dépend de la vitesse de cisaillement du fluide et est différente de  $b_{\infty}$ , valeur mesurée et obtenue par le calcul sans rhéofluidification. Plus la vitesse de cisaillement est

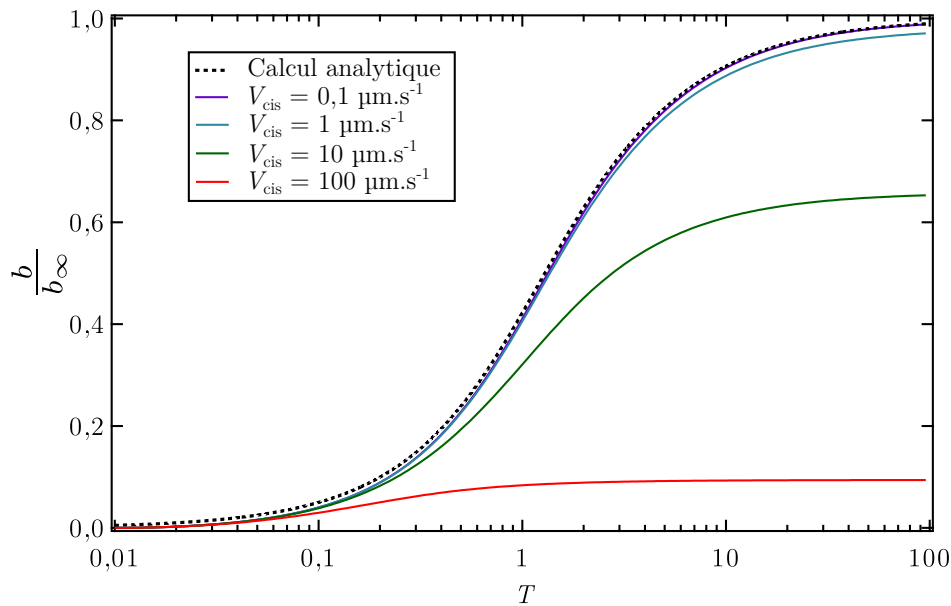


FIGURE 6.10 – Longueur de glissement normalisée par la longueur de glissement atteinte en régime stationnaire  $b_\infty$  en fonction du temps de cisaillement normalisé par le temps de reptation de la solution de polymère  $T$ . Comparaison entre le modèle analytique (en pointillés) et la résolution numérique du système d'équations (6.24) prenant en compte la rhéofluidification du fluide. Les calculs numériques sont menés pour 4 vitesses de cisaillement  $V_{\text{cis}}$ .

grande, plus la longueur atteinte en régime stationnaire est faible. De plus, la dynamique de mise en glissement dépend elle aussi de la vitesse de cisaillement : plus la vitesse de cisaillement est grande, plus le régime stationnaire est atteint vite.

La figure 6.11 présente (a) le nombre de Weissenberg réel  $Wi = \dot{\gamma}\tau_{\text{rep}}$  en fonction du temps de cisaillement normalisé  $T$  et (b) la viscosité  $\eta$  de la solution pour la gamme de vitesses de cisaillement explorée, en fonction du nombre de Weissenberg  $Wi$ .

Le nombre de Weissenberg  $Wi$ , et donc le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , diminuent avec le temps de cisaillement jusqu'à atteindre un régime stationnaire. Il est d'autant plus clair sur cette figure que le régime stationnaire est atteint plus rapidement pour des vitesses de cisaillement grandes. En effet, pour  $V_{\text{cis}} = 100 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , le taux de cisaillement est presque constant. Notons que pour cette même vitesse  $V_{\text{cis}} = 100 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , quel que soit  $T$ ,  $Wi > 1$  : le fluide est dans le régime rhéofluidifiant tout au long de l'expérience. Pour  $V_{\text{cis}} = 1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $V_{\text{cis}} = 0,1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , quel que soit  $T$ ,  $Wi < 1$  : le fluide est dans le régime newtonien tout au long de l'expérience. Enfin, pour  $V_{\text{cis}} = 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $Wi$  tourne autour de 1 : le fluide est à la limite du régime rhéofluidifiant. Nous voyons d'ailleurs sur la figure 6.11 (b) que la rhéofluidification est bien prise en compte dans le calcul numérique, avec une viscosité qui varie avec le temps de cisaillement. En effet, même pour des vitesses de cisaillement faibles, typiquement  $V_{\text{cis}} = 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , la viscosité n'est plus constante au cours du cisaillement, bien que le nombre de Weissenberg soit toujours inférieur, mais voisin de 1 (fig. 6.11 (a)).

Enfin, rappelons que les longueurs de glissement expérimentales pour des temps de cisaillement  $T < 1$  étaient supérieures aux prédictions du modèle pour un liquide viscoélastique linéaire. Nous remarquons sur la figure 6.10 que les longueurs de glissement avec prise en compte du régime rhéofluidifiant sont toujours inférieures à celles en régime



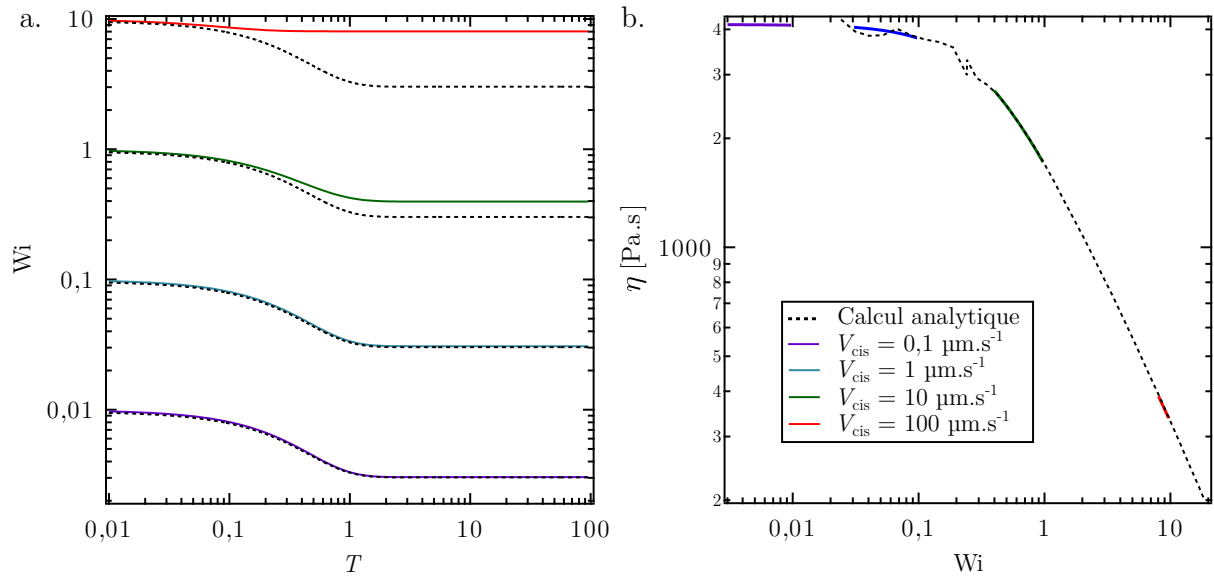


FIGURE 6.11 – (a) Nombre de Weissenberg réel  $Wi$  en fonction du temps de cisaillement normalisé  $T$ . (b) Viscosité de la solution  $\eta$  en fonction du nombre de Weissenberg  $Wi$ . Comparaison entre le modèle analytique (en pointillés) et la résolution numérique du système d'équations (6.24) prenant en compte la rhéofluidification du fluide. Les calculs numériques sont menés pour 4 vitesses de cisaillement  $V_{cis}$ .

newtonien. La prise en compte du régime rhéofluidifiant ne permet donc pas d'expliquer les écarts entre le modèle décrit dans la section 6.3 et les résultats expérimentaux.

Notre modèle trouve ici ses limites. Rappelons que malgré la prise en compte de la rhéofluidification des solutions de PS dans le DEP, nous avons toujours fait l'hypothèse d'un coefficient de friction  $k$  constant, indépendant du taux de cisaillement. Cette hypothèse forte n'a pu être vérifiée expérimentalement sur nos systèmes d'étude et pourrait se révéler fautive. Un calcul numérique supplémentaire ne nous donnerait pas plus de réponses, car il faudrait faire une hypothèse sur la forme de  $k(\dot{\gamma})$ . Des expériences en régime stationnaire de glissement dans le régime rhéofluidifiant de la solution sont nécessaires pour mieux comprendre le mécanisme de mise en glissement d'un fluide viscoélastique rhéofluidifiant.

### 6.5.2 Évolution de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement apparent

Tout au long de ce chapitre, nous avons répété que le taux de cisaillement réel du fluide dépend de sa mise en glissement, et donc du temps de cisaillement. Or il est courant dans la littérature de présenter l'évolution de la longueur de glissement en fonction du taux de cisaillement, indépendamment du temps de cisaillement. Nous proposons ici de reprendre les données de glissement de solutions de PS dans le DEP sans tenir compte du temps de cisaillement. La figure 6.12 présente les longueurs de glissement  $b$  en fonction du nombre de Weissenberg  $Wi = \frac{\dot{\gamma}_{stat}}{\dot{\gamma}_c}$ , sans précision sur les temps de cisaillement  $t$  pour chaque mesure. Notons une fois de plus que nous ne connaissons pas  $\dot{\gamma}_{réel}$ , dépendant de la dynamique de  $b(t)$ . Nous nous contentons donc ici d'estimer le nombre de Weissenberg avec  $\dot{\gamma}_{stat}$ , en faisant l'hypothèse d'un glissement indépendant du temps.

À première vue, quelles que soient la surface étudiée et la fraction volumique  $\phi$  de

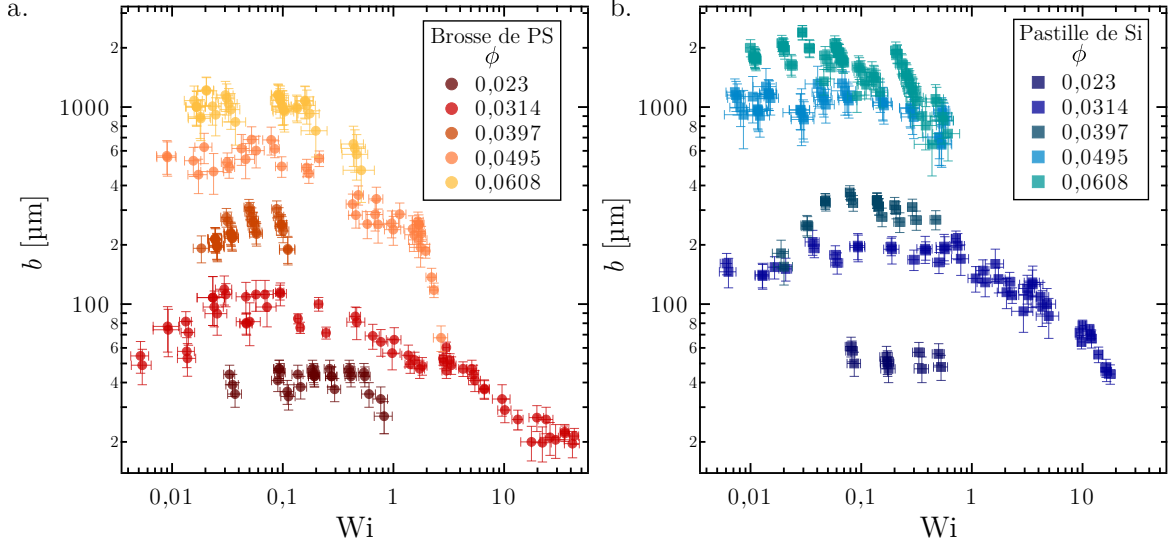


FIGURE 6.12 – Longueur de glissement  $b$  en fonction du nombre de Weissenberg  $Wi = \frac{\dot{\gamma}_{stat}}{\dot{\gamma}_c}$  pour des solutions de PS dans le DEP de fraction volumique  $\phi$  en écoulement sur : (a) une brosse de PS, (b) une pastille de silicium nue.

la solution de polymère, la longueur de glissement est constante quand la solution se comporte comme un fluide newtonien, c'est-à-dire  $Wi < 1$ . Puis quand le fluide devient rhéofluidifiant, la longueur de glissement diminue avec le nombre de Weissenberg. Mais ces données dans le régime rhéofluidifiant n'ont pas atteint le régime stationnaire de la mise en glissement, comme indiqué sur la figure 6.9 (a) : les données pour lesquelles  $Wi > 1$  correspondent à des temps de cisaillement  $T < 5$ . Il n'est donc pas possible avec ces données de conclure quand à l'évolution du glissement des solutions de polymère viscoélastique dans le régime rhéofluidifiant.

La littérature présente souvent l'évolution de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement apparent  $\dot{\gamma}_{app} = \frac{V_{cis}}{h}$ . Suite à notre discussion sur la mise en glissement, il faut donc être très prudent sur les conclusions à tirer de ces résultats, où le temps de cisaillement est rarement précisé.

## 6.6 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons montré l'existence d'un régime transitoire de mise en glissement de solutions de polystyrène dans le diéthylphthalate. Ce régime transitoire semble indépendant de la solution et de la surface sur laquelle s'écoule le fluide. Nous avons montré qu'un régime stationnaire est atteint après un temps de cisaillement  $t > 5\tau_{rep}$ .

Nous avons proposé un modèle mécanique, en nous appuyant sur le modèle de Maxwell pour décrire un fluide viscoélastique linéaire. En appliquant l'hypothèse de Navier pour décrire le frottement du fluide à la paroi solide, ce modèle nous a permis de trouver une formule analytique pour la dépendance de la longueur de glissement  $b$  avec le temps de cisaillement du fluide  $t$ . Sans aucun paramètre ajustable, les résultats expérimentaux sont en bonne adéquation avec ce modèle pour des temps de cisaillement  $t > \tau_{rep}$ .

À notre connaissance, aucun modèle n'avait été développé pour décrire le retard à la mise en glissement pour des solutions de polymère. Un modèle de glissement « retardé » a bien été développé par Pearson et Petrie [94] puis amélioré par Kazatchkov *et al.* [93], mais

pour des polymères fondus. Ces modèles introduisent un temps de relaxation de glissement sans le relier aux propriétés dynamiques du fondu. Notre modèle permet de proposer que ce temps de relaxation de glissement soit directement lié aux propriétés dynamiques des solutions, à travers  $\tau_{\text{rep}}$  et  $b_{\infty}$ , mais il est aussi à la géométrie du dispositif expérimental, à travers  $h$ .

Enfin, nous avons cherché à prendre en compte le caractère rhéofluidifiant des solutions de polymère à travers des calculs numériques. Le régime transitoire de mise en glissement est toujours observé, malgré la prise en compte de la rhéofluidification. Néanmoins, la dynamique de mise en glissement est ralentie quand le fluide est dans le régime rhéofluidifiant. De plus, la longueur de glissement atteinte en régime stationnaire en régime rhéofluidifiant est plus faible que dans le régime newtonien. Nous n'avons pas obtenu de meilleur accord entre les résultats expérimentaux pour  $t < \tau_{\text{rep}}$  et ce modèle, qui atteint là ses limites.

Pour garder une certaine simplicité aux modèles, nous avons fait l'hypothèse forte d'un coefficient de frottement interfacial  $k$  indépendant du taux de cisaillement, même en régime rhéofluidifiant. Pour des raisons pratiques, il ne nous a pas été possible de tester cette hypothèse sur nos systèmes expérimentaux. Il serait donc intéressant de prolonger notre étude en caractérisant l'écoulement des solutions de polymères dans le régime rhéofluidifiant, en prenant en compte de façon systématique l'existence du régime transitoire de mise en glissement des solutions. Kazatchkov *et al.* [93] ont utilisé la méthode dite *Large Amplitude Oscillatory Shear* (LAOS) pour tester leur modèle sur la mise en glissement de fondu de polymère. Il serait intéressant d'utiliser cette même méthode pour les solutions de polymère pour voir si un modèle de Maxwell généralisé reproduit mieux les résultats expérimentaux qu'un modèle de Maxwell simple.

## CHAPITRE

### 7

# ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE L'INTERFACE SOLIDE / SOLUTION DE POLYMÈRE PAR RÉFLECTIVITÉ DE NEUTRONS

Tout au long de ce manuscrit, nous avons vu que la détermination de la structure de l'interface solide / liquide est primordiale à la compréhension des mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement des liquides. Les résultats présentés dans le chapitre 5 sur le glissement de solutions de polymère sur des surfaces solides ont permis d'éliminer sur ces surfaces le mécanisme de frottement apparent lié à la formation d'une couche de déplétion du polymère, et nous avons proposé un mécanisme de frottement des blobs de polymère sur le substrat, en meilleure adéquation avec nos mesures de coefficient de frottement interfacial. De plus, nous avons mis en évidence une transition de glissement à relativement faible taux de cisaillement, que nous avons attribuée à la présence de chaînes adsorbées à la surface. Cependant, le frottement des blobs et l'adsorption de chaînes libres ne sont que des observations indirectes de la structure de l'interface solide / liquide. Afin d'accéder directement à la structure de l'interface et de conforter les mécanismes de frottement proposés au chapitre 5, nous avons développé un programme expérimental spécifique fondé sur la technique de réflectivité de neutrons.

En effet, la réflectivité de neutrons est la méthode d'investigation la plus adaptée à notre système d'étude, une solution de polymère sur un substrat de silice. Cette technique est non intrusive et non destructrice. Sensible au contraste neutronique entre les différents constituants de l'interface, la réflectivité de neutrons est la seule technique qui permette de mesurer le profil de concentration de polymère en fonction de la distance à l'interface, avec une résolution spatiale meilleure que la dimension des chaînes de polymère. Elle a déjà été utilisée pour sonder des interfaces air / liquide et liquide / solide, comme indiqué dans la section 1.4.

Nous présentons d'abord le principe de la réflectivité de neutrons, ainsi que la détermination du profil de densité de longueur de diffusion neutronique. Nous détaillons ensuite le montage expérimental utilisé sur le réflectomètre HERMES, au Laboratoire Léon Brillouin, et les matériaux utilisés. Enfin, nous présentons les résultats obtenus pour l'étude de l'interface silice / solution de polymère en statique, c'est-à-dire sans écoulement.

## 7.1 Principe de la réflectivité de neutrons

La réflectivité de neutrons consiste à envoyer un faisceau de neutrons sur une surface plane. L'étude de l'intensité réfléchie permet de remonter à la structure de l'interface dans le plan normal d'incidence du faisceau. Nous détaillons ici le principe de cette technique. Dans le formalisme décrit par la suite, nous négligerons l'adsorption des neutrons par la matière et ne traiterons pas des propriétés magnétiques du neutron.

### 7.1.1 Interaction neutrons-matière

À la différence des rayons X qui interagissent avec le nuage électronique des atomes, les neutrons interagissent directement avec le noyau atomique. Cette interaction neutron-atome est représentée par un pseudo-potentiel de Fermi  $V_F$  ponctuel centré sur l'atome. Pour un matériau constitué de plusieurs atomes, l'interaction totale résulte de la somme des potentiels de chaque atome le constituant :

$$V_F(r) = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \sum_i b_i \delta(r - r_i) \quad (7.1)$$

$m$  est la masse du neutron,  $\delta(r)$  est la fonction Dirac,  $r_i$  la position de chaque noyau atomique  $i$  et  $b_i$  est la **longueur de diffusion cohérente** de l'atome  $i$ , paramètre décrivant l'interaction neutron-atome. Cette longueur est complexe : la partie réelle peut être positive ou négative. Sa partie imaginaire représente la probabilité pour un neutron d'être absorbé par le noyau atomique : généralement faible, nous la négligerons par la suite. Comme le neutron interagit avec le noyau atomique, la longueur de diffusion cohérente dépend de l'isotope de l'atome. Ainsi, la longueur de diffusion cohérente de l'hydrogène est  $b_H = -0,374.10^{-12}$  cm quand celle du deutérium vaut  $b_D = 0,667.10^{-12}$  cm. Il est donc intéressant d'utiliser des matériaux deutérés, qui présentent un bon contraste avec les matériaux hydrogénés.

Pour un milieu dense homogène, le potentiel de Fermi peut être approximé par :

$$V_F = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \mathcal{N}b \quad (7.2)$$

où  $\mathcal{N}$  est le nombre d'atomes par unité de volume. Le produit  $\mathcal{N}b$  est appelé **densité de longueur de diffusion cohérente** (DLDC). Cette DLDC dépend de  $b$  et peut donc être positive ou négative. Elle est également dépendante de l'élément périodique et de l'isotope des atomes constituant le milieu. Cette différence d'interaction entre les isotopes est une spécificité des neutrons, très utilisée pour l'étude des polymères. En effet, cela permet d'obtenir un bon contraste entre un élément deutéré et un élément hydrogéné, sans pour autant changer de façon importante les interactions chimiques entre les éléments. Il est ainsi possible de distinguer des chaînes de polymères deutérées de chaînes hydrogénées.

## 7.1.2 Indice de réfraction neutronique

La figure 7.1 schématise l'incidence d'un faisceau de neutrons sur une surface plane. Ce dioptre sépare l'air d'un milieu homogène d'indice  $n$ . L'angle d'incidence du faisceau de neutrons est noté  $\theta$  : notons qu'il est défini par rapport à la surface, et non par rapport à la normale à la surface comme en optique. Le vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  est associé au faisceau incident de neutrons :

$$k_i = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (7.3)$$

$\lambda = \frac{h}{mv}$  est la longueur d'onde de de Broglie pour un neutron, où  $m$  est la masse du neutron,  $v$  est sa vitesse et  $h$  est la constante de Planck. Pour les neutrons thermiques,  $\lambda$  est de l'ordre de 3 Å à 25 Å. L'énergie d'un neutron est alors :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (7.4)$$

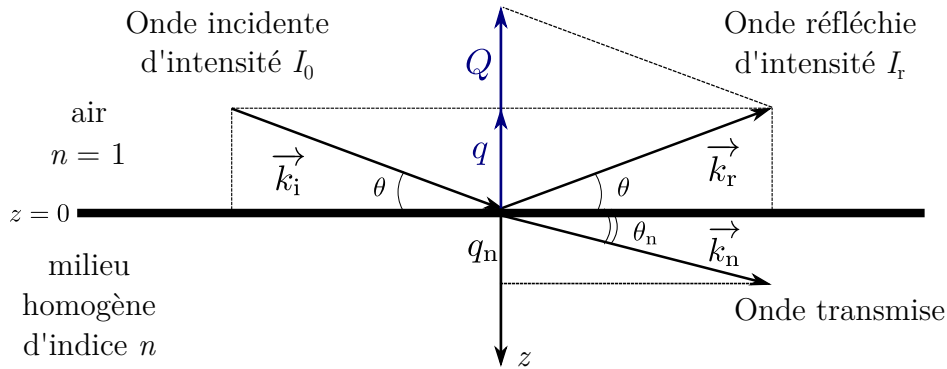


FIGURE 7.1 – Réflexion sur un dioptre.

Les faisceaux de neutrons incidents comme transmis sont décrits par une fonction d'onde  $\psi(r)$  qui vérifie l'équation de Schrödinger. Par invariance dans le plan (xy) parallèle à la surface, l'équation de Schrödinger peut se simplifier sous la forme :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial z^2} + [E_z - V_F] \psi_z = 0 \quad (7.5)$$

La solution générale de cette équation est la superposition de deux ondes planes, une transmise et une réfléchie :

$$\begin{cases} \psi_z(z) = Ae^{iqz} + Be^{-iqz} & \text{pour } z < 0 \\ \psi_z(z) = Ce^{iq_n z} & \text{pour } z > 0 \end{cases} \quad (7.6)$$

$q = |k_i| \sin \theta = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$  est la projection du vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  sur la normale au dioptre, et  $q_n$  celle de  $\vec{k}_n$ , vecteur d'onde transmis. Remarquons que la réflectivité du faisceau de neutrons dépend uniquement de  $q$ . Nous souhaitons ici noter que suivant les différentes écoles de la neutronique, certains préfèrent travailler avec le vecteur de diffusion  $Q = |\vec{k}_r - \vec{k}_i| = 2q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ . Nous présenterons nos résultats expérimentaux en fonction de  $Q$  par la suite.

Dans l'hypothèse d'une diffusion élastique des neutrons, l'énergie se conserve en  $z = 0$  :

$$\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} + V_F \quad (7.7)$$

L'équation ci-dessus (7.7) combinée à l'équation (7.2) permet de définir l'indice de réfraction neutronique  $n$  du milieu comme le rapport entre les vecteurs d'onde des neutrons réfléchis  $k_n$  et incidents  $k_i$  :

$$n^2 = \left| \frac{k_n}{k_i} \right|^2 = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} \mathcal{N}b \quad (7.8)$$

Notons que cet indice de réfraction ne dépend que de la longueur d'onde du neutron et de la densité de longueur de diffusion cohérente  $\mathcal{N}b$ . Remarquons que, comme  $\mathcal{N}b$  peut être positive ou négative, il est possible d'avoir des indices de réfraction supérieurs comme inférieurs à 1. Ceci est une spécificité des neutrons.

### 7.1.3 Réflectivité de Fresnel

Ayant défini l'indice de réfraction neutronique, il est possible de faire l'analogie entre l'optique géométrique et la réflectivité de neutrons. Il est possible d'écrire les lois de Snell-Descartes pour un dioptré entre un milieu homogène d'indice  $n_1$  et un milieu d'indice  $n_2$  :

$$n_1 \cos \theta_1 = n_2 \cos \theta_2 \quad (7.9)$$

Si  $n_2 < n_1$ , il existe un angle d'incidence critique  $\theta_c$  au-dessous duquel il y a réflexion totale du faisceau incident :

$$\sin \theta_c = \sqrt{\frac{\mathcal{N}b_2 - \mathcal{N}b_1}{\pi}} \lambda \quad (7.10)$$

La mesure de cet angle critique permet une mesure précise de la DLDC du milieu 1 ou 2 (voir la section 7.4.1 pour un exemple), si on connaît celle de l'autre milieu.

Lors d'une expérience de réflectivité de neutrons, nous mesurons le coefficient de réflexion en intensité  $R$ , définie comme le rapport entre l'intensité réfléchie et l'intensité incidente :

$$R = |r|^2 \quad (7.11)$$

où  $r$  est le coefficient de réflexion en amplitude. Dans le cas d'un dioptré sans rugosité, le coefficient de réflexion est appelé **réflectivité de Fresnel**  $R_F$ . Il est classique de présenter les courbes expérimentales  $R$  suivant la représentation de Fresnel :  $\frac{R}{R_F}$ .

### 7.1.4 Milieu stratifié

Le cas d'un dioptré idéal, séparant deux milieux homogènes, est en réalité peu présent dans la nature. Il est plus fréquent de trouver une interface constituée d'un milieu inhomogène suivant la normale à la surface d'incidence du faisceau de neutrons. Le calcul de la réflectivité  $R$  pour un tel milieu est plus délicat. Nous présentons ici les principes utiles à cette détermination.

Considérons un milieu inhomogène suivant la direction  $z$ , normale à la surface d'incidence du faisceau de neutrons. Ce milieu de profil de DLDC  $\mathcal{N}b(z)$  peut être modélisé

## 7.1. Principe de la réflectivité de neutrons

par un empilement de  $N$  milieux homogènes. Comme indiqué sur la figure 7.2, chaque couche  $i$ , où  $i \in [1; N]$ , est caractérisée par son épaisseur  $d_i$  et sa DLDC  $\mathcal{N}b_i$ . Le substrat est la couche  $N + 1$ , caractérisée par sa DLDC  $\mathcal{N}b_{\text{substrat}}$ .

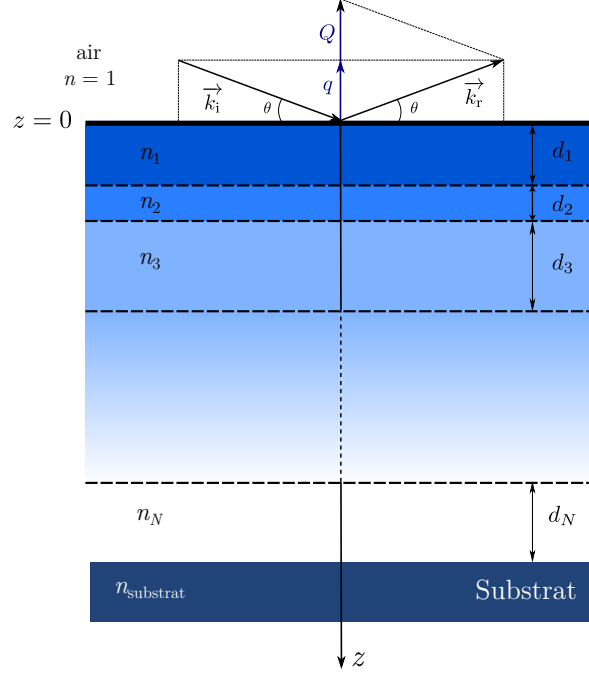


FIGURE 7.2 – Schéma de la réflexion de neutrons sur un milieu stratifié.

Pour chaque interface  $i - 1/i$ , le coefficient de réflexion de Fresnel peut être défini par analogie avec l'optique géométrique :

$$r_{i-1/i} = \frac{q_{i-1} - q_i}{q_{i-1} + q_i} \quad (7.12)$$

Pour calculer chaque  $r_{i-1/i}$ , il est nécessaire de calculer au préalable l'ensemble des vecteurs d'onde  $q_i$ , pour  $i \in [1; N]$ , grâce à la continuité de l'énergie à l'interface  $i - 1/i$  :

$$q_i^2 = q_{i-1}^2 - 4\pi (\mathcal{N}b_{i-1} - \mathcal{N}b_i) \quad (7.13)$$

Par récurrence, nous obtenons :

$$q_i = \sqrt{q_0^2 - 4\pi (\mathcal{N}b_{i-1} - \mathcal{N}b_0)} \quad (7.14)$$

L'onde transmise à l'interface  $i - 1/i$  interfère avec l'onde réfléchie à l'interface entre la couche  $i$  et la couche  $i + 1$ . Il est alors possible de calculer le coefficient de réflexion complexe  $\tilde{r}_{i-1/i}$  pour l'interface  $i - 1/i$ , avec  $j^2 = -1$  :

$$\tilde{r}_{i-1/i} = \frac{r_{i-1/i} + \tilde{r}_{i/i+1} e^{2jq_i d_i}}{1 + r_{i-1/i} \tilde{r}_{i/i+1} e^{2jq_i d_i}} \quad (7.15)$$

Pour l'interface entre la couche  $N$  et la couche  $N + 1$ , c'est-à-dire le substrat, le coefficient de réflexion complexe est égal au coefficient de réflexion de Fresnel :

$$\tilde{r}_{N/\text{substrat}} = r_{N/\text{substrat}} = \frac{q_N - q_{\text{substrat}}}{q_N + q_{\text{substrat}}} \quad (7.16)$$



Le calcul des coefficients de réflexion  $\tilde{r}_{i-1/i}$  se fait par itération en partant du substrat  $i = N + 1$  jusqu'à  $i = 0$ , grâce à l'algorithme de Parratt [143]. La réflectivité mesurée pour ce milieu stratifié est :  $R(q) = |\tilde{r}_{0/1}|^2$ .

## 7.2 Détermination du profil de densité de longueur de diffusions cohérente pour un milieu continu

Nous venons de voir qu'à profil de DLDC  $\mathcal{N}b$  connu, la réflectivité  $R(q)$  peut être calculée numériquement. Cependant, l'inverse, à savoir déterminer  $\mathcal{N}b(z)$  à partir de la mesure de  $R(q)$ , est beaucoup plus délicat. En effet, lors d'une expérience de réflectivité de neutrons, seul le rapport entre les intensités réfléchie et incidente est mesuré. L'information sur le déphasage entre les deux ondes est donc perdue lors de la mesure de  $R(q)$ . À cause de cette perte d'informations, un ensemble de profils de DLDC peut donner la même courbe de réflectivité. La détermination du profil de DLDC du système étudié demande donc une analyse des données poussée et optimisée. Cela constitue la partie la plus délicate des expériences de réflectivité de neutrons. Dans cette section, nous détaillons les outils que nous avons utilisés lors de l'analyse de nos données. Avec A. Chennevière, nous avons développé un programme Python qui s'inspire du programme Matlab qu'avait développé A. Chennevière pendant sa thèse.

En pratique, nous postulons un profil de DLDC physiquement cohérent avec le système étudié. Dans notre programme, nous avons implémenté différents types de profils. Le plus simple est une couche homogène dont les paramètres à fixer sont son épaisseur  $d$ , sa DLDC  $\mathcal{N}b$  et la rugosité avec la couche suivante  $\Sigma$ . Nous avons également implémenté des profils pour des milieux continus. La DLDC est alors décrite par une fonction analytique. Par exemple, la DLDC d'une brosse en bon solvant est décrite par un profil parabolique [29] ; la DLDC d'une couche déplétée peut être décrite par  $\tanh^2$  [20]. Ce milieu continu est alors discrétisé en couches d'épaisseur fixe très petite  $z_{\text{pas}}$  (de l'ordre de 1 à 2 Å), et la DLDC de chaque couche est calculée grâce à la fonction analytique. Les paramètres de ce milieu sont alors l'épaisseur  $z_{\text{pas}}$ , laissée fixe, et les paramètres de définition de la fonction analytique. Ceci permet d'obtenir des profils de DLDC lisses avec peu de paramètres ajustables en comparaison à un système à  $N$  couches (avec  $N$  grand).

Une fois le profil postulé, il est aisé de calculer la réflectivité associée à ce profil et de le comparer aux données expérimentales. Nous ajustons ensuite les paramètres du profil pour trouver le meilleur accord entre les réflectivités calculée et expérimentale. L'ajustement des paramètres du profil de DLDC se fait par minimisation du  $\chi^2$  défini comme :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{points}}} \left( \frac{R_{\text{exp}}(q_i) - R_{\text{calc}}(q_i)}{dR_{\text{exp}}(q_i)} \right)^2 \quad (7.17)$$

$N_{\text{points}}$  est le nombre de points expérimentaux,  $R_{\text{exp}}$  la réflectivité mesurée,  $R_{\text{calc}}$  celle calculée pour le profil de DLDC postulé et  $dR_{\text{exp}}$  la barre d'incertitude pour la réflectivité mesurée. Il est plus classique de travailler avec le  $\chi^2$  réduit, défini par :  $\chi_{\text{red}}^2 = \frac{\chi^2}{N_{\text{points}} - N_{\text{paramètres variables}}}$ . Afin d'élaborer un programme Python réutilisable pour un grand nombre d'inversions de données de réflectivité, nous avons préféré travailler avec le  $\chi^2$  non-réduit. La minimisation du  $\chi^2$  se fait *via* la fonction de la bibliothèque Python `scipy.optimize.minimize`, qui permet d'utiliser une vingtaine d'algorithmes de minimisation. Pour l'étude de nos systèmes, nous avons principalement utilisé l'algorithme de

Levenberg-Marquard, qui permet d'estimer les barres d'erreur sur les paramètres ajustés.

## 7.3 Description du réflectomètre à temps de vol HERMES

Les mesures de réflectivité de neutrons ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin, sur le réflectomètre à temps de vol HERMES. Nous en décrivons ici le principe de fonctionnement. La figure 7.3 schématise le réflectomètre HERMES.

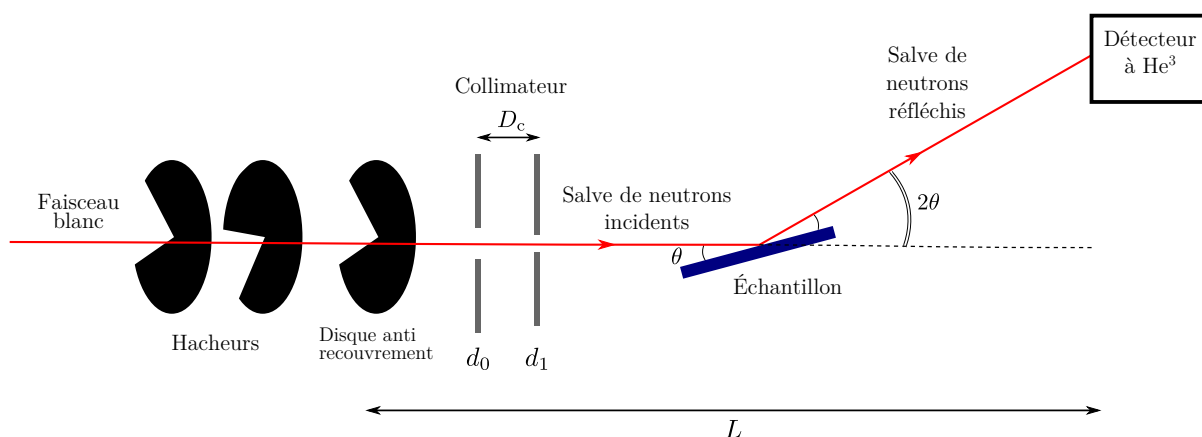


FIGURE 7.3 – Schéma du réflectomètre HERMES.

### 7.3.1 Principe d'une mesure de réflectivité en temps de vol

Un guide de neutrons amène les neutrons produits par fission et modérés dans le réacteur d'Orphée jusqu'au spectromètre HERMES. Ce faisceau « blanc » de neutrons passe à travers deux hacheurs. Ces disques sont coupés pour qu'une partie des neutrons puissent passer au travers, l'autre partie étant absorbée. Une salve de neutrons d'environ 11 ms, sort des hacheurs. Un troisième hacheur est placé après les deux premiers : il permet d'éviter le recouvrement entre deux salves de neutrons. Le faisceau de neutrons est ensuite collimaté sur l'échantillon grâce à deux fentes de largeurs  $d_0$  et  $d_1$ . La spécificité du réflectomètre à temps de vol réside dans le fait que, en sortie des hacheurs, les neutrons peuvent avoir des vitesses  $v$  différentes. Les neutrons mettront donc des temps de vol  $t = \frac{L}{v}$  variables pour atteindre le détecteur de neutrons placé à une distance  $L$  du hacheur anti-recouvrement. Le temps de vol  $t$  d'un neutron considéré est lié à sa longueur d'onde  $\lambda$  par :  $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{mL}t$ , où  $m$  est la masse du neutron. En pratique, la gamme de longueurs d'onde accessibles est comprise entre 3 Å et 25 Å. La mesure de réflectivité se fait à angle d'incidence  $\theta$  fixe. En changeant  $\theta$ , il est possible de faire varier la gamme de vecteurs d'onde accessible puisque  $\lambda = \frac{2\pi}{q} \sin \theta$ . Les mesures sont généralement effectuées à un ou deux angles d'incidence, compris entre  $0,1^\circ$  et  $5^\circ$ . Enfin, l'intensité réfléchie est mesurée en fonction du temps de vol à l'aide d'un détecteur ponctuel à  $\text{He}^3$ . La réflectivité minimale détectable sur HERMES est de l'ordre de  $10^{-6}$ .

### 7.3.2 Résolution du spectromètre

Pour un vecteur de diffusion  $Q_0 = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \theta_0$  donné, la réflectivité mesurée  $R(Q_0)$  est le produit de convolution de la réflectivité réelle  $R_{\text{réelle}}(\lambda, \theta)$  avec la fonction de résolution en longueur d'onde  $g_{\lambda_0}(\lambda)$  et la fonction de résolution en angle  $f_{\theta_0}(\theta)$  :

$$R(Q_0) = \int_{\lambda} g_{\lambda_0}(\lambda) \int_{\theta} f_{\theta_0}(\theta) R_{\text{réelle}}(\lambda, \theta) d\theta d\lambda \quad (7.18)$$

La fonction de résolution en angle provient de la collimation du faisceau par les deux fentes : le faisceau incident sur l'échantillon est divergent. Cette divergence est quantifiée par  $\delta\theta$ , reliée aux grandeurs caractéristiques du collimateur par  $\tan(\delta\theta) = \frac{d_0+d_1}{2D_c}$ , si l'effet de la gravité sur le neutron est négligé. La figure 7.4 (a) schématise la divergence du faisceau dans le collimateur.

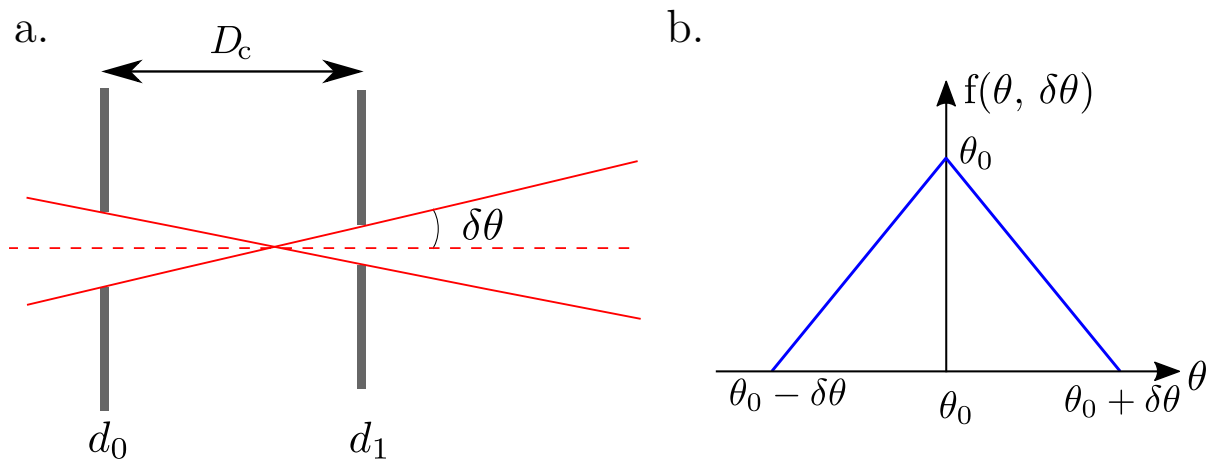


FIGURE 7.4 – (a) Schéma de la divergence du faisceau incident. (b) Représentation de la fonction de résolution en angle  $f$  rendant compte de la divergence du faisceau.

Pour la meilleure résolution de HERMES, elle s'apparente à une fonction triangle, représentée sur la figure 7.4 (b). La fonction de résolution en longueur d'onde  $g_{\lambda_0}(\lambda)$  dépend de la source de neutrons ainsi que des hacheurs. Lairez *et al.* ont calculé cette fonction complexe pour différentes résolutions sur le réflectomètre HERMES [144]. Pour la meilleure résolution sur HERMES, la fonction de résolution en vecteur de diffusion  $Q$  peut être approximée par une gaussienne d'écart type  $\delta Q$  :

$$\frac{\delta Q^2}{Q} = \frac{\delta\theta^2}{\theta} + \frac{\delta\lambda^2}{\lambda} \quad (7.19)$$

où  $\delta\lambda$  est l'écart type de la résolution en longueur d'onde.

## 7.4 Matériaux

Nous décrivons ici les matériaux utilisés lors des expériences de réflectivité de neutrons que nous avons menées au Laboratoire Léon Brillouin, ainsi que leurs caractérisations. Afin de se rapprocher au plus près des expériences de glissement présentées aux chapitres 5 et 6, nous utilisons un substrat et des solutions de polymère comparables à ceux utilisés

pour le glissement : un bloc de silice et des solutions de polystyrène deutéré dans du diéthylphtalate hydrogéné.

### 7.4.1 Substrat : bloc de silice

Le substrat est composé de silice synthétique CORNING 7980, de masse volumique  $\rho = 2,201 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$  (valeur du fabricant). Afin que le faisceau de neutrons soit incident sur l'ensemble du substrat<sup>1</sup>, nous avons choisi les dimensions  $L.l.e$  suivantes pour le bloc de silice :  $L = 100 \text{ mm}$ ,  $l = 50 \text{ mm}$  et  $e = 10 \text{ mm}$ . Ce bloc a été poli afin d'obtenir la rugosité la plus faible possible.

Nous avons caractérisé le substrat par profilométrie optique afin de vérifier la planéité du bloc. Une fois la planéité confirmée, nous avons mesuré la rugosité moyenne du bloc par réflectivité de rayons X. Cet outil a été préféré à la réflectivité de neutrons, car la réflectivité minimale détectée  $y$  est beaucoup plus faible (de l'ordre de  $10^{-8}$ ). Ceci permet donc de sonder des vecteurs de diffusion  $Q$  plus grands. La figure 7.5 (a) présente le spectre de réflectivité de rayons X pour l'interface air / silice. La ligne pleine correspond à l'ajustement de courbe pour lequel la rugosité est de  $\Sigma = 3,7 \text{ \AA}$ . Dans la suite de ce chapitre, nous garderons cette mesure de rugosité comme une donnée fixe, caractéristique de notre bloc de silice.

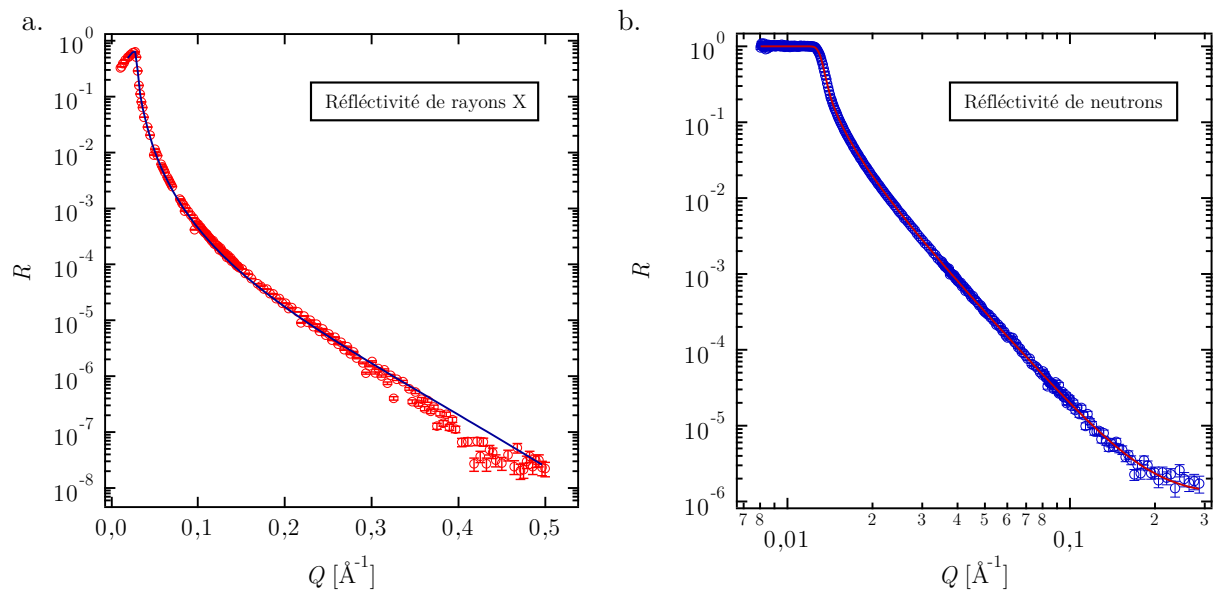


FIGURE 7.5 – Spectre de réflectivité de l'interface air / silice. La ligne pleine correspond à l'ajustement de courbe. (a) Réflectivité de rayons X. Nous mesurons la rugosité de la silice  $\Sigma = 3,7 \text{ \AA}$ . (b) Réflectivité de neutrons. Nous mesurons la DLDC de la silice  $\mathcal{N}b_{\text{SiO}_2} = 3,406 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . La décroissance de  $R$  à petit  $Q$  est liée à la variation du *footprint*.

Nous avons enfin caractérisé ce bloc par réflectivité de neutrons afin de mesurer sa densité de longueur de diffusion neutronique cohérente. La figure 7.5 (b) présente le spectre de réflectivité de neutrons pour l'interface air / silice. La ligne pleine correspond à l'ajustement de courbe pour une DLDC de  $\mathcal{N}b_{\text{SiO}_2} = 3,406 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . Cette valeur est proche de celle tabulée pour de la silice de masse volumique  $\rho = 2,201 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$ ,

1. Si une partie du substrat n'est pas touchée par le faisceau incident, on parle d'effets de *footprint*

$\mathcal{N}b_{\text{SiO}_2, \text{tab}} = 3,47.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . Nous garderons la valeur mesurée comme une caractéristique fixe de notre bloc de silice.

## 7.4.2 Solutions de polystyrène deutéré dans le diéthylphthalate hydrogéné

Afin de pouvoir comprendre nos expériences de glissement de solutions de polymère grâce à l'observation directe de la structure de l'interface silice / solution de polymère, nous avons étudié des solutions de polystyrène deutéré dans le diéthylphthalate hydrogéné. En effet, le DEP n'étant pas disponible commercialement sous sa forme deutérée, nous avons travaillé en solvant hydrogéné. Ceci rend les expériences de réflectivité de neutrons plus difficiles, car le signal incohérent est plus fort. Les temps de comptage sont également plus grands (minimum 6 H), car il n'y a pas de plateau de réflectivité.

Nous avons caractérisé le DEP par réflectivité de neutrons. La figure 7.6 présente le spectre de réflectivité de l'interface silice / DEP-H. La ligne pleine correspond à l'ajustement de courbe pour lequel le seul paramètre libre est la DLDC du DEP-H. Nous mesurons  $\mathcal{N}b_{\text{DEP}} = 1,476.10^{-6} \pm 0,007.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , valeur que nous garderons fixée pour la suite de ce travail.

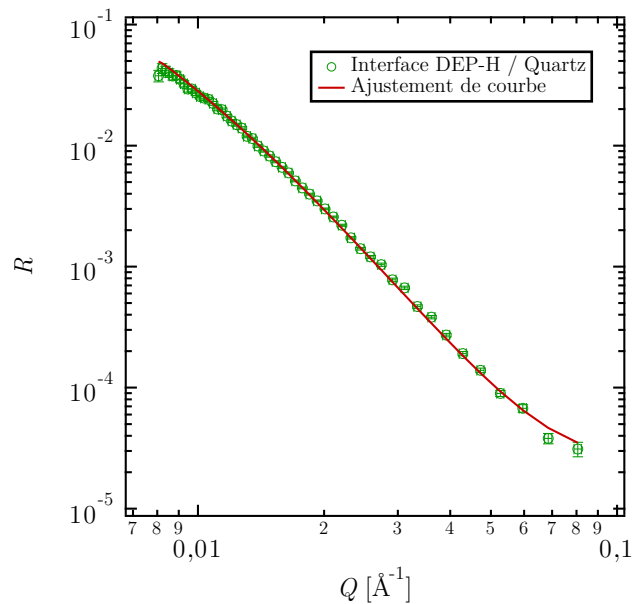


FIGURE 7.6 – Spectre de réflectivité de l'interface silice / DEP-H. La ligne pleine correspond à l'ajustement de courbe, pour lequel nous mesurons la DLDC du DEP-H  $\mathcal{N}b_{\text{DEP-H}} = 1,476.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ .

Les solutions de PS-D dans le DEP-H ont été préparées une semaine<sup>3</sup> avant les expériences de réflectivité suivant un protocole décrit dans la section 5.1.1 identique à celui des solutions utilisées pour les expériences de glissement. Nous avons travaillé avec des masses molaires plus faibles que pour les expériences de glissement :  $M_n = 80 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $D = 1,05$ )

2. Calcul de la DLDC sur <https://sld-calculator.appspot.com>

3. Les masses molaires des solutions étudiées en réflectivité de neutrons sont 100 fois plus faibles que celles des expériences de frottement. L'homogénéisation des solutions est donc plus rapide et ne nécessite pas l'addition de toluène comme co-solvant. Ceci est important, car nous sommes ainsi certains la valeur de la DLDC des solutions, qui aurait pu être affectée par la présence de traces de toluène.

et  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour la réflectivité de neutrons, contre  $M_n = 10 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le glissement. Nous avons préparé deux solutions de fraction volumique  $\phi = 0,0300$  et  $\phi = 0,0604$  pour  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , et une solution à  $\phi = 0,0599$  pour l'autre masse molaire. Le choix de ces masses molaires et fractions volumiques n'est pas aléatoire : nous souhaitons travailler dans le régime semi-dilué, avec des tailles de blobs identiques à celles de nos expériences de frottement. Nous avons donc travaillé avec les mêmes gammes de fractions volumiques. De plus, nous souhaitons obtenir des solutions moins visqueuses que pour le glissement, afin de faciliter le remplissage de la cellule neutrons. C'est pourquoi nous avons choisi des masses molaires nettement plus petites que celles pour les expériences de frottement, en restant dans la même plage de fraction volumique pour conserver la taille des blobs.

La table 7.1 récapitule les caractéristiques des solutions étudiées par réflectivité de neutrons. La DLDC des solutions a été calculée à partir de la formule :  $\mathcal{N}b_{\text{solution}} = \phi \mathcal{N}b_{\text{PS}} + (1 - \phi) \mathcal{N}b_{\text{solvant}}$ , avec  $\mathcal{N}b_{\text{PS-D}} = 6,41 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  la DLDC du PS-D et  $\mathcal{N}b_{\text{DEP-H}} = 1,476 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  celle du DEP-H, telle mesurée ci-dessus. L'interface silice / solutions de PS-D dans le DEP-H ne présentant pas de réflectivité totale qui permettrait de mesurer ces DLDC grâce à un vecteur de diffusion critique  $Q_c$ , ces valeurs calculées de DLDC seront considérées fixes dans la suite de ce travail.

$M_n [\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\phi$	$\phi^*$	$\mathcal{N}b_{\text{solution}} [10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
80	0,0599	$4,9 \cdot 10^{-3}$	1,77
180	0,0300	$2,6 \cdot 10^{-3}$	1,62
180	0,0604	$2,6 \cdot 10^{-3}$	1,77

TABLE 7.1 – Récapitulatifs des caractéristiques des solutions de polystyrène deutéré dans le diéthylphtalate hydrogéné étudiées par réflectivité de neutrons.

### 7.4.3 Conception d'une cellule pour étudier l'interface bloc de silice / solution de PS dans le DEP

Afin d'étudier l'interface bloc de silice / solution de PS dans le DEP sous le faisceau de neutrons, nous avons conçu une cellule étanche. La figure 7.7 présente le schéma de cette cellule (a) avec une perspective isométrique et (b) une coupe vue de face. Le bloc de silice, noté (4) sur la figure, est posé sur un support inférieur en Duraluminium (5), dans lequel nous avons laissé une fenêtre, pour permettre de vérifier le bon remplissage de la cellule avec les solutions de polymère (3). Un bloc de Téflon (2) a été usiné afin d'être déposé sur le bloc de silice. Il permet de maintenir la solution de polymère sur le bloc de silice, sans polluer la solution. Ce bloc a été dessiné pour qu'une épaisseur de 2 mm de fluide soit en contact sur une surface de 900 mm x 40 mm : une surépaisseur de 2 mm de Téflon est présente sur les bords du bloc pour jouer le rôle de cales. Les « colonnes » de remplissage de la cellule ont été élargies sur le haut du bloc de Téflon afin de permettre un dégazage de la solution dans la cellule sans perte de solution. Enfin l'étanchéité de la cellule est assurée grâce à un bloc supérieur de Duraluminium (1) qui vient comprimer l'ensemble. L'étanchéité de la cellule a été vérifiée pour du diéthylphtalate seul. Une perte de moins de 0,1 % a été observé après plus de 3 jours en cellule. Cette perte est négligeable vu les concentrations et le volume total utilisés par la suite.

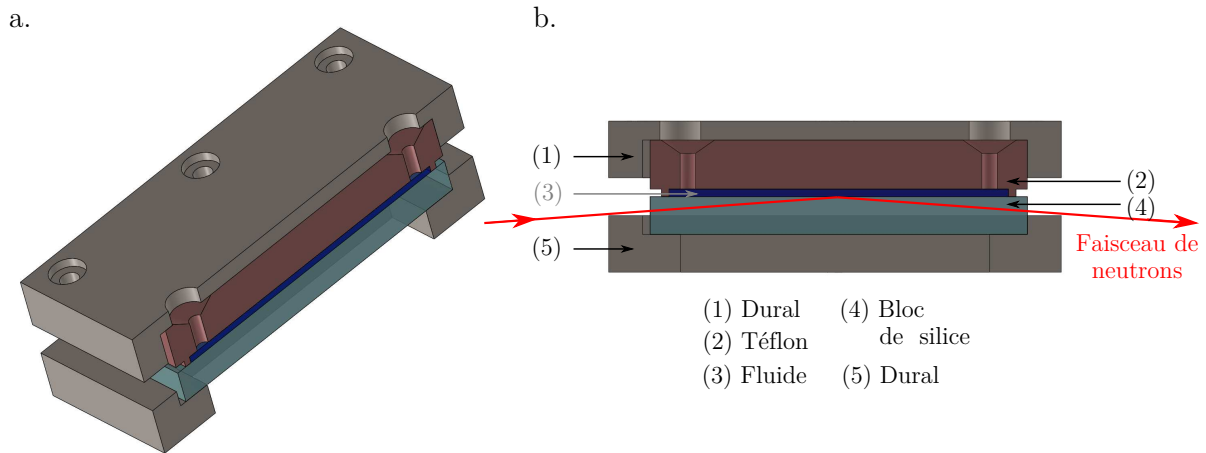


FIGURE 7.7 – Schéma de la cellule pour l'étude de l'interface bloc de silice / solution de PS dans le DEP. (a) Perspective isométrique de la cellule. (b) Coupe de la cellule, vue de face.

## 7.5 Influence de la fraction volumique en polymère sur la structure l'interface silice / solution de polystyrène dans le diéthylphthalate

Nous présentons ici les résultats obtenus lors des mesures de réflectivité pour l'interface silice / solution de PS-D dans le DEP-H qui, comme nous l'avons déjà indiqué, permettent d'observer directement la structure de l'interface. Pour des raisons pratiques, ces expériences ont été réalisées sans écoulement. Nous n'aurons donc pas accès à un éventuel changement de structure de l'interface sous écoulement. Nous comparerons cependant cette observation directe de la structure de l'interface grâce à la réflectivité de neutrons aux informations indirectes sur cette structure déduites des expériences de glissement et présentées aux des chapitres 5 et 6. Le paramètre clé est bien sûr la fraction volumique en polymère dans la solution.

### 7.5.1 Configuration des expériences de réflectivité de neutrons

Nous présentons ici les résultats de réflectivité de neutrons obtenus pour les solutions de PS-D de masse molaire  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , de fractions volumiques  $\phi = 0,0300$  et  $\phi = 0,0604$  dans le DEP-H, en contact avec un bloc de silice. Avant chaque utilisation, le bloc de silice est nettoyé par un traitement UV-ozone afin de s'assurer de sa propreté. La cellule décrite dans la section 7.4.3 est alors immédiatement remplie avec la solution à étudier, afin de limiter autant que possible la pollution du bloc de silice par les composés organiques présents dans l'air.

Pour ces interfaces, nous avons effectué les mesures à deux angles d'incidence,  $\theta = -0,92^\circ$  et  $\theta = -2,5^\circ$ , ce qui correspond à une gamme de vecteurs d'onde totale  $Q \in [0,008; 0,30] \text{ \AA}^{-1}$ . Les fentes du collimateur ont été ouvertes de  $d_0 = 2 \text{ mm}$  et  $d_1 = 1 \text{ mm}$  pour  $\theta = -0,92^\circ$  et  $d_0 = 4 \text{ mm}$  et  $d_1 = 2 \text{ mm}$  pour  $\theta = -2,5^\circ$ . Afin d'augmenter le flux de neutrons et donc la statistique des mesures pour les faibles niveaux de réflectivité, chaque interface a été mesurée 12 heures pour  $\theta = -0,92^\circ$  et 8 heures pour  $\theta = -2,5^\circ$ .

### 7.5.2 Spectres de réflectivité bruts

La figure 7.8 (a) présente les spectres de réflectivité pour les interfaces silice / solutions de PS-D de masse molaire  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP-H pour  $\phi = 0,03$  et  $\phi = 0,0604$ , sans traitement des données, en termes de coefficient de réflexion  $R$  en fonction des vecteurs de diffusion  $Q$ .

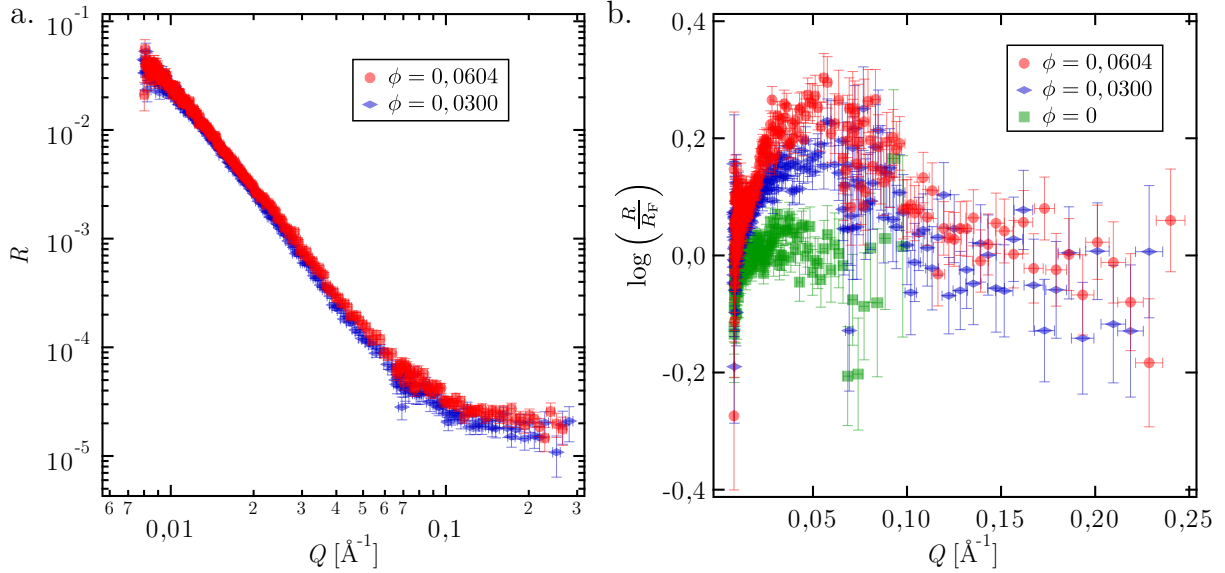


FIGURE 7.8 – Étude par réflectivité de neutrons de l'interface silice / solutions de PS-D de masse molaire  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP-H pour  $\phi = 0,0604$  et  $\phi = 0,0300$ . (a) Spectre de réflectivité. (b) Courbe de Fresnel  $\log\left(\frac{R}{R_F}\right)$  en fonction du vecteur de diffusion  $Q$ . Les données présentées ici sont brutes.

Sur la figure 7.8 (a), les deux spectres semblent presque se superposer, bien que  $\phi$  varie. Ceci s'explique par la faible variation de la DLDC des solutions (voir table 7.1). Cependant, les solutions étant de fractions volumiques différentes, et donc de contrastes avec le substrat différents, leurs courbes de réflectivité de Fresnel  $R_F(Q)$  respectives sont différentes. C'est pourquoi il est plus pertinent de tracer  $R(Q)/R_F(Q)$  pour analyser l'influence de la fraction volumique en polymère. De plus, cette représentation permet de savoir si l'interface observée est un simple dioptré ou une interface plus complexe. Nous avons donc retracé les mêmes données sous la forme  $\log\left(\frac{R}{R_F}\right)$ , sur la figure 7.8 (b). Nous avons ajouté sur cette même figure les données pour l'interface silice / DEP-H présentées sur la figure 7.6 dans la section 7.4.2. Comme attendu, la courbe  $\log\left(\frac{R(Q)}{R_F(Q)}\right)$  pour  $\phi = 0$ , c'est à dire correspondant au DEP-H seul, est presque constante et voisine de 0. L'interface silice / DEP-H est bien un simple dioptré, comme déjà mentionné dans la section 7.4.2. Pour  $\phi = 0,0300$  et  $\phi = 0,0604$ , les courbes  $\log\left(\frac{R(Q)}{R_F(Q)}\right)$  présentent un pic d'intensité qui se déplace avec  $\phi$ . L'intensité de ce pic paraît faible, mais cela n'est pas très étonnant : lors de la mesure effectuée par L.T. Lee pour des solutions de PS dans le toluène à l'interface air / solution [20], un maximum de  $\log\left(\frac{R(Q)}{R_F(Q)}\right)$  à 0,1 a permis de démontrer la présence d'une couche de déplétion à l'interface. Le pic que nous observons est donc significatif et traduit clairement une interface plus complexe qu'un simple dioptré. Les solutions de PS dans le DEP présentent une inhomogénéité de fraction volumique au voisinage de la surface de silice, pour les deux fractions volumiques étudiées. Il s'agit maintenant d'ajuster les profils de DLDC pour quantifier cette inhomogénéité de fraction



volumique et la traduire en profils  $\phi(z)$ .

### 7.5.3 Traitement des données de réflectivité : *binning*

La DLDC des solutions étant plus petite que celle de la silice, nous n'avons pas de plateau de réflexion totale sur la figure 7.8 (a). Ainsi, la réflectivité maximale mesurée est de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-2}$ . De plus, le solvant étant hydrogéné, le signal incohérent est important. Enfin, malgré un temps de mesure long, les barres d'erreur relatives  $dR/R$  restent de l'ordre de 10 %, ce qui est important. Pour diviser ces barres d'erreurs ne serait-ce que d'un facteur 2, il aurait fallu multiplier le temps de comptage des échantillons par 4. Le temps d'utilisation du réflectomètre alloué aux expériences ne nous le permettait pas. Au regard de la figure 7.8 (b), il est évident que l'ajustement des profils de DLDC est délicat. En effet, rappelons que cet ajustement se fait par la minimisation du  $\chi^2$  (voir section 7.2). Dans la définition de  $\chi^2$  (voir l'équation (7.17)),  $dR_{\text{exp}}$  apparaît au dénominateur : plus l'incertitude sur la mesure est faible, plus le nombre de profils de DLDC qui donnent une réflectivité calculée en « bon » accord avec celle expérimentale est réduit.

Nous avons donc commencé par traiter nos données pour les lisser et ainsi diminuer l'erreur relative. Pour cela, nous avons appliqué un processus de regroupement par classe, que nous appellerons par la suite *binning*. Nous avons choisi de travailler en regroupant les données par  $N_{\text{bin}} = 3$ . Pour chaque groupe de données, nous avons calculé la moyenne  $R_{\text{bin}}$  pour la réflectivité  $R_{\text{exp}}$  et la moyenne  $Q_{\text{bin}}$  pour le vecteur d'onde  $Q_{\text{exp}}$ . Ce traitement de données s'apparente à une moyenne glissante, pour laquelle la fenêtre se décale de  $N_{\text{bin}}$  pour chaque point. Nous obtenons à la fin de ce traitement une courbe avec  $N_{\text{bin}} = 3$  fois moins de points qu'expérimentalement. Physiquement, ce traitement de données est équivalent à augmenter le temps d'intégration de chaque canal du détecteur, entraînant une baisse de la résolution du spectromètre. La figure 7.9 compare les données brutes et des données *binnées* pour l'interface silice / solution de PS-D dans la DEP-H à  $\phi = 0,0604$ . Pour plus de lisibilité, les données *binnées* ont été multipliées par 10 sur la figure (a).

Il faut par la suite prêter une attention particulière au traitement des incertitudes. En effet, nous souhaitons par ce traitement réduire  $dR_{\text{exp}}$ , mais ceci ne peut se faire sans perdre en résolution  $dQ_{\text{exp}}$ . La réflectivité mesurée  $R_{\text{exp}}$  en chaque vecteur d'onde est une variable aléatoire indépendante. Ainsi l'incertitude sur la réflectivité *binnée*  $dR_{\text{bin}}$  peut être simplement calculée par :

$$dR_{\text{bin}}(Q) = \frac{1}{3} \sqrt{\sum_{\substack{i \in 3 \text{ points} \\ \text{du regroupement}}} dR_{\text{exp}}(Q_i)^2} \quad (7.20)$$

Cependant, un tel traitement d'incertitude pour  $dQ_{\text{bin}}$  n'est pas possible, car le *binning* revient à changer les fonctions de résolution du réflectomètre  $g_{\lambda_0}(\lambda)$  et  $f_{\theta_0}(\theta)$ . En effet, les vecteurs d'onde ne sont pas des variables aléatoires indépendantes. Comme expliqué dans la section 7.3, la fonction de résolution de l'appareil pour le vecteur d'onde  $Q_{\text{exp}}$  est une fonction complexe qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la résolution angulaire. Pour des raisons de temps de calcul, il n'est pas possible de prendre en compte cette probabilité de distribution exacte. Nous avons déjà discuté du fait que, pour la résolution d'appareil utilisée pour nos mesures, la fonction de résolution de l'appareil  $F_{Q_0}(Q)$  peut être approximée par une gaussienne d'écart type  $dQ$ . Chaque vecteur d'onde  $Q_{\text{exp}}$  a alors une probabilité de distribution  $P(Q)$  de forme gaussienne, d'écart type  $dQ_{\text{exp}}$ .

Nous avons calculé sur la figure 7.10 ces probabilités pour 3 vecteurs d'onde  $Q_1, Q_2$

## 7.5. Influence de la fraction volumique en polymère sur la structure l'interface silice / solution de polystyrène dans le diéthylphtalate

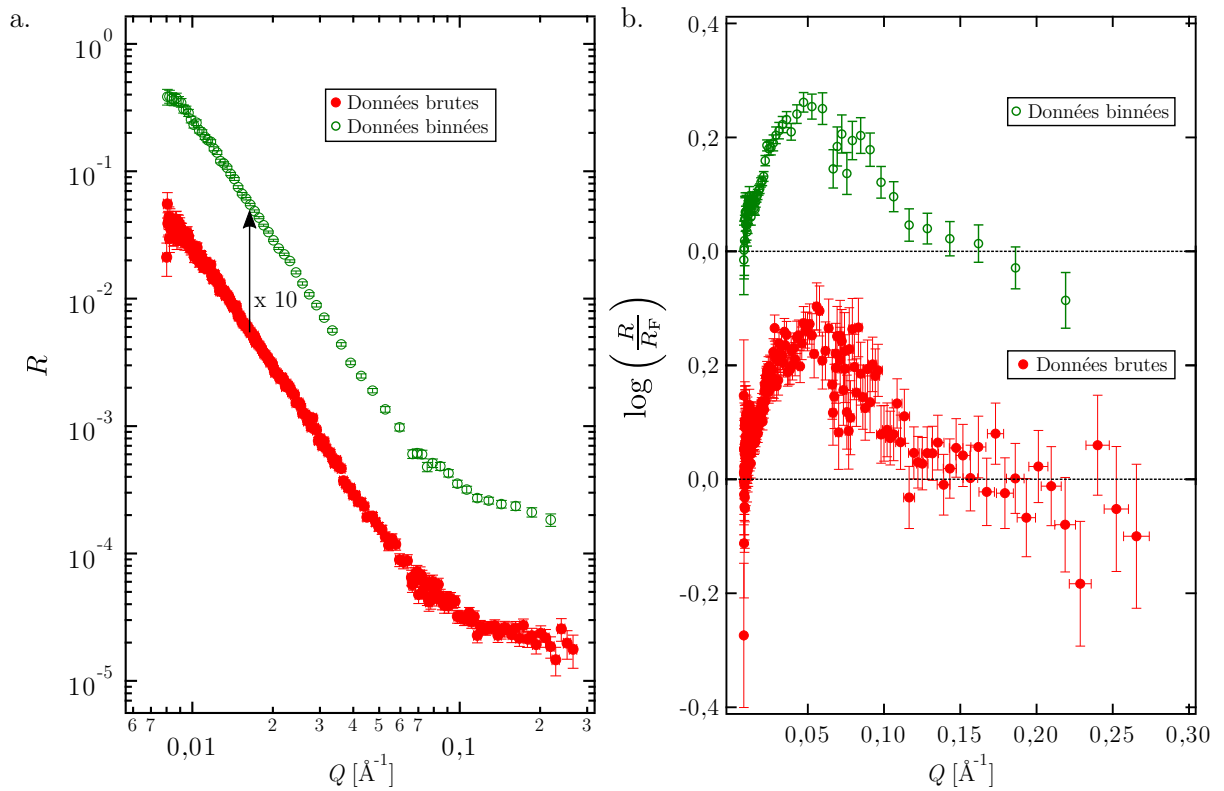


FIGURE 7.9 – Comparaison des données brutes et des données *binnées* pour l'interface silice / solution de PS-D de masse molaire  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans la DEP-H à  $\phi = 0,0604$ . (a) Spectre de réflectivité en fonction du vecteur de diffusion  $Q$ . Pour plus de lisibilité, les données *binnées* ont été multipliées par 10. (b) Courbe de Fresnel  $\log\left(\frac{R}{R_F(Q)}\right)$ .

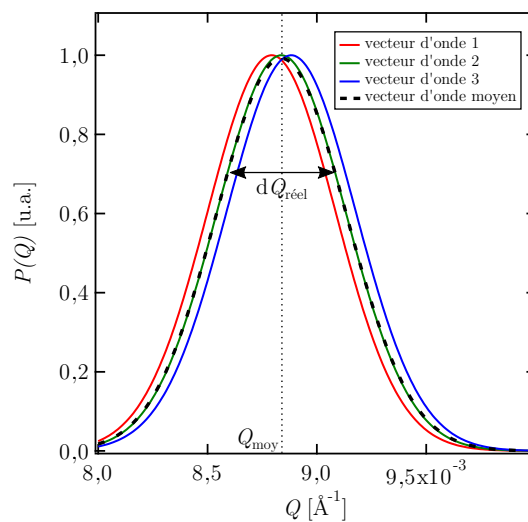


FIGURE 7.10 – Calcul des incertitudes par *binning* sur le vecteur d'onde  $Q$ . Exemple sur 3 points de la probabilité de densité  $P(Q)$  en fonction de  $Q$ .

et  $Q_3$ , représentées en lignes pleines. Nous avons calculé la somme de ces distributions, représentée en pointillés. Elle correspond à une gaussienne d'écart type  $dQ_{\text{réel}}$  représenté par une flèche noire. Sur cet exemple issu de nos données, il est évident que l'incertitude  $dQ_{\text{réel}}$  est proche de  $dQ_{\text{exp},2}$ . Nous considérons donc dans la suite l'incertitude sur le vecteur de diffusion comme inchangée.

La figure 7.11 présente les spectres de réflectivité de la figure 7.8 après *binning*.

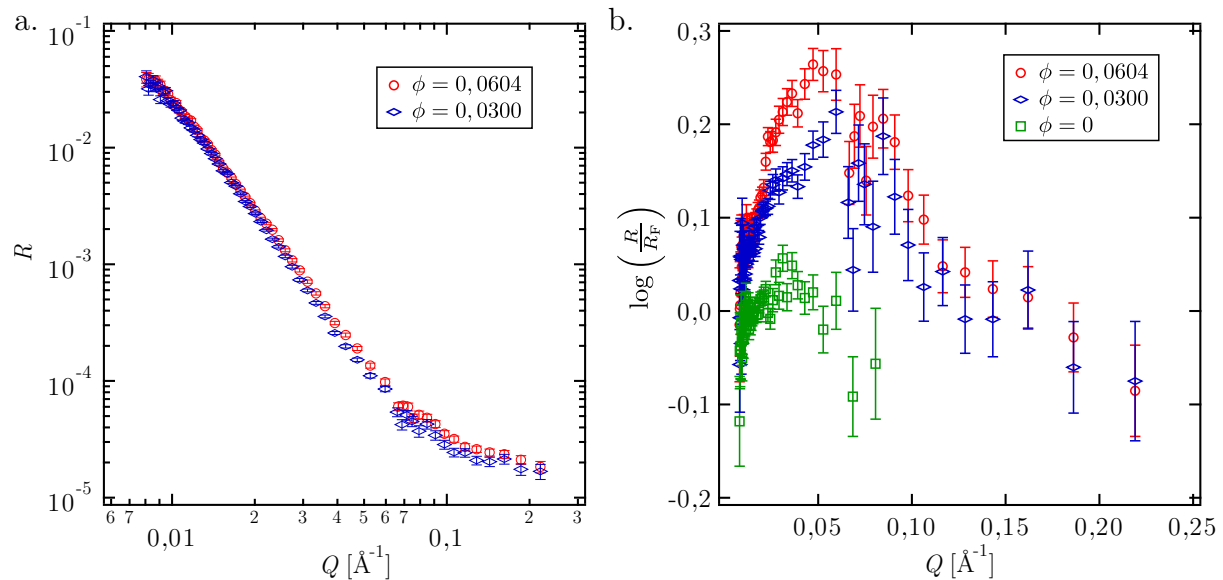


FIGURE 7.11 – Étude par réflectivité de neutrons de l'interface silice / solutions de PS-D de masse molaire  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP-H pour  $\phi = 0,0604$  et  $\phi = 0,0300$ . (a) Spectre de réflectivité. (b) Courbe de Fresnel  $\log\left(\frac{R}{R_F}\right)$  en fonction du vecteur de diffusion  $Q$ . Les données présentées ici sont *binnées*.

Nous constatons que les courbes sont bien « lissées » par rapport à la figure 7.8, sans pour autant déformer le signal. Dans la suite de ce chapitre nous ne présenterons plus que les spectres *binnés* à 3 points.

#### 7.5.4 Couche de polymères adsorbés ou couche de solvant déplétée ?

Comme expliqué dans la section 7.2, pour ajuster les profils de DLDC, nous devons d'abord imposer un profil physiquement probable. Dans nos expériences, deux profils différents sont possibles : un profil correspondant à une couche de solvant déplétée proche de la surface, et un correspondant à une couche de polymères adsorbés. Dans un premier temps, nous avons donc étudié les deux profils de DLDC  $\mathcal{N}b(z)$  indépendamment, en espérant obtenir des spectres de réflectivité suffisamment distincts. Pour simplifier les ajustements de courbe, les profils de DLDC correspondent à des modèles à 3 couches : silice / couche de PS solvaté par le DEP de DLDC et d'épaisseur variables ou couche de DEP d'épaisseur variable / solution de PS dans le DEP de fraction volumique  $\phi$ . La figure 7.12 (a) présente les données expérimentales brutes pour l'étude de la solution à  $\phi = 0,0604$ , ainsi que deux ajustements de courbe de réflectivité, correspondant respectivement à une couche déplétée d'épaisseur  $d_{\text{dép}} = 54,9 \text{ \AA}$  et de DLDC  $\mathcal{N}b_{\text{dép}} = 1,476 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et à une couche sur concentrée en PS, d'épaisseur  $d_{\text{ads}} = 39,6 \text{ \AA}$  et de DLDC  $\mathcal{N}b_{\text{ads}} = 3,864 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ .

### 7.5. Influence de la fraction volumique en polymère sur la structure l'interface silice / solution de polystyrène dans le diéthylphtalate

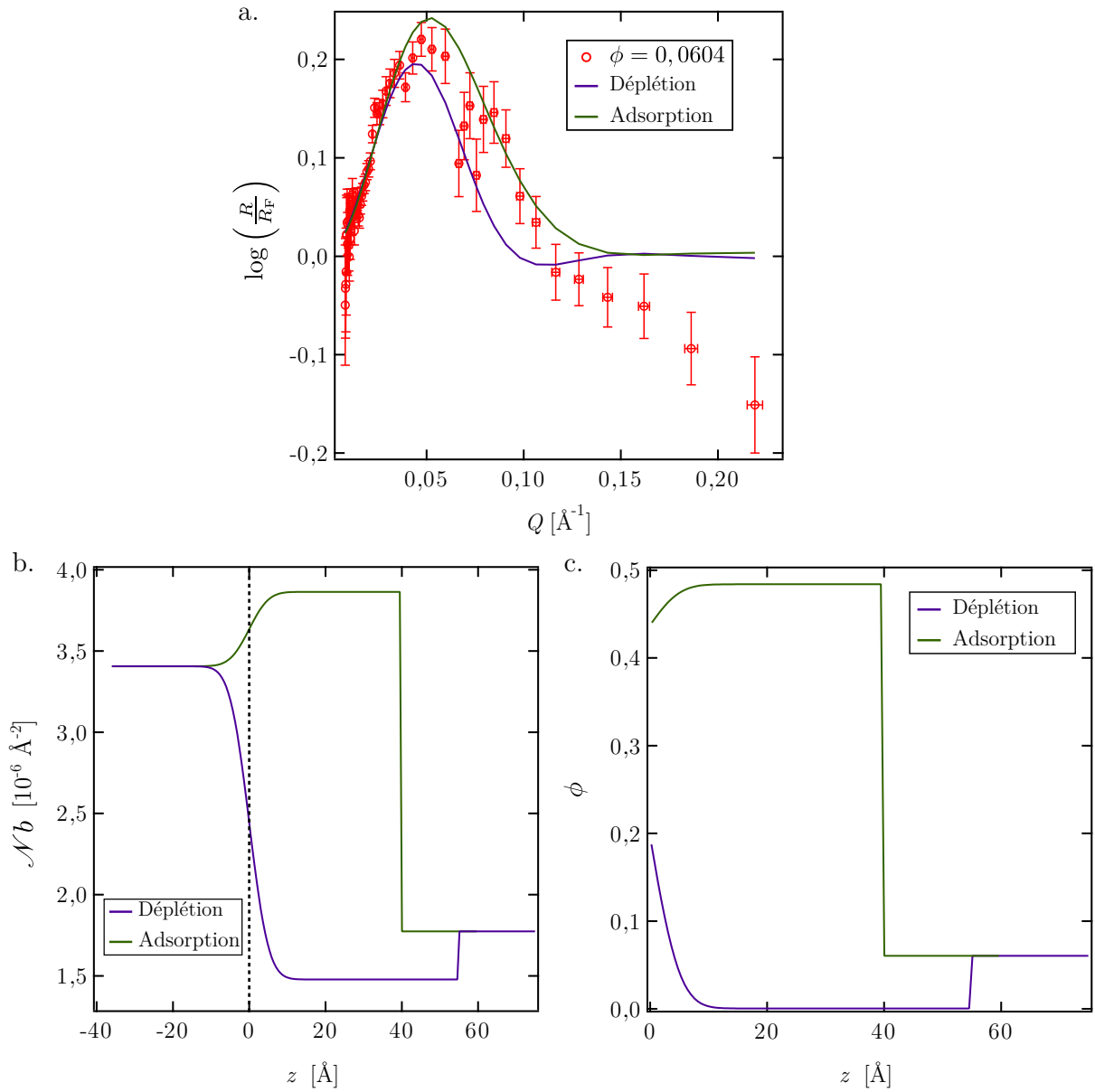


FIGURE 7.12 – Comparaison des ajustements de courbes pour une couche déplétée ou une couche adsorbée pour l'interface silice / solution de PS-D de masse molaire  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP-H pour  $\phi = 0,0604$ . (a) Courbe de Fresnel  $\log\left(\frac{R}{R_F}\right)$  en fonction du vecteur de diffusion  $Q$ . (b) Profil de DLDC  $\mathcal{N}b$  en fonction de la distance à l'interface  $z$  issu des ajustements de courbes. (c) Profil de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance à l'interface  $z$  issu des ajustements de courbes. Pour les graphes (b) et (c), les pointillés à  $z = 0 \text{ \AA}$  représentent l'interface silice / solution.

Notons que la courbe expérimentale ici présentée est légèrement différente de celle de la figure, 7.11 car nous avons laissé l'intensité de bruit de fond  $I_{\text{bruit}}$  et un paramètre d'ajustement lié au *footprint*  $I_0$  libres lors de l'ajustement de courbe.  $I_{\text{bruit}}$  est d'ailleurs surestimé dans cet ajustement. Néanmoins, nous avons délibérément gardé les valeurs de  $I_{\text{bruit}}$  et  $I_0$  données par l'ajustement de courbe pour un modèle à 3 couches. Ces paramètres ne sont pas essentiels ici : ils permettent simplement d'obtenir un ajustement de courbe correct, afin d'expliquer comment est fait le choix de profils de DLDC entre une couche déplétée ou une couche sur concentrée en PS. Le profil final choisi sera par la suite raffiné et nous porterons plus d'attention à l'ajustement des paramètres  $I_0$  et  $I_{\text{bruit}}$ . Même si l'ajustement de courbe est un peu meilleur pour la couche sur concentrée, avec  $\chi_{\text{ads}}^2 \sim 1,7$  contre  $\chi_{\text{dép}}^2 \sim 2,1$ , le spectre de réflectivité correspondant à une couche déplétée reste cohérent avec les données expérimentales, aux incertitudes près. Les figures 7.12 (b) et (c) présentent respectivement les profils de DLDC  $\mathcal{N}b$  et les profils de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance à l'interface  $z$ , issus des ajustements de courbes. Les pointillés à  $z = 0 \text{ \AA}$  représentent l'interface silice / solution. Nous nous trouvons donc ici dans un cas de figure où deux profils de DLDC complètement différents donnent des spectres de réflectivité compatibles avec les données expérimentales. Nous n'avons à ce stade pas de raisons physiques pour éliminer un profil plutôt qu'un autre.

Un moyen de trancher entre ces deux profils aurait été de faire une variation de contraste. Mais nous ne disposons pas de solvant deutéré. Nous avons tenté de réaliser la même expérience en remplaçant le PS-D<sub>8</sub> par du PS-D<sub>5</sub> de masses molaires proches, mais nous n'avons pas réussi à obtenir une solution homogène avec le PS-D<sub>5</sub> dont nous disposions. Nous avons donc choisi une méthode complémentaire, la réflectivité de rayons X, afin de savoir quel profil devait être privilégié. Pour cela, après les mesures de réflectivité, durant lesquelles le bloc de silice est en contact avec la solution de polymère pendant près de 24 heures, nous avons rincé abondamment au toluène la surface. Elle a ensuite été séchée sous vide pendant plus d'une heure. Enfin, nous avons mesuré le spectre de réflectivité de rayons X de l'interface air / silice après incubation dans la solution de polymère. Si une couche de déplétion à l'interface silice / solution a été formée, lors de l'incubation, le spectre devrait être similaire à celui avant incubation, tel que présenté sur la figure 7.5 (a). Si une couche sur concentrée à l'interface silice / solution s'est formée durant l'incubation, le spectre devrait présenter une oscillation liée à la présence d'une couche de PS adsorbée irréversiblement. La figure 7.13 présente les spectres de réflectivité de rayons X de l'interface air / silice avant incubation et après incubation. Nous avons aussi nettoyé à nouveau le bloc de silice incubé par un traitement UV-ozone de 1 heure. Le spectre de réflectivité de rayons X après UV-ozone est également présenté sur cette même figure 7.13.

Le spectre de réflectivité pour la surface après incubation présente clairement une oscillation pour  $Q \approx 0,32 \text{ \AA}^{-1}$  attestant de la présence d'au moins une couche de matière sur le substrat dont la densité électronique diffère de l'air et du substrat. La ligne pleine sur la figure 7.13 correspond à l'ajustement de courbe pour une couche de PS d'épaisseur  $z^* = 9,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$  et de rugosité  $\Sigma = 4,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$ . L'épaisseur maximale théorique pour une couche adsorbée à partir d'une solution pour  $\phi = 0,0604$  et  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  est de  $z_{\text{max}}^* = 12,8 \text{ \AA}$  (obtenu grâce à  $z_{\text{max}}^* = aN^{1/2}\phi^{7/8}$  [24]). La couche mesurée par RX est plus petite que  $z_{\text{max}}^*$ , mais la rugosité de la couche est assez importante. Il est possible que le lavage au toluène ait endommagé la couche adsorbée. Par ailleurs, après traitement UV-ozone, nous obtenons la même courbe qu'avant incubation. La surface est donc bien nettoyée par le traitement : chaque mesure par réflectivité de neutrons n'est

## 7.5. Influence de la fraction volumique en polymère sur la structure l'interface silice / solution de polystyrène dans le diéthylphtalate

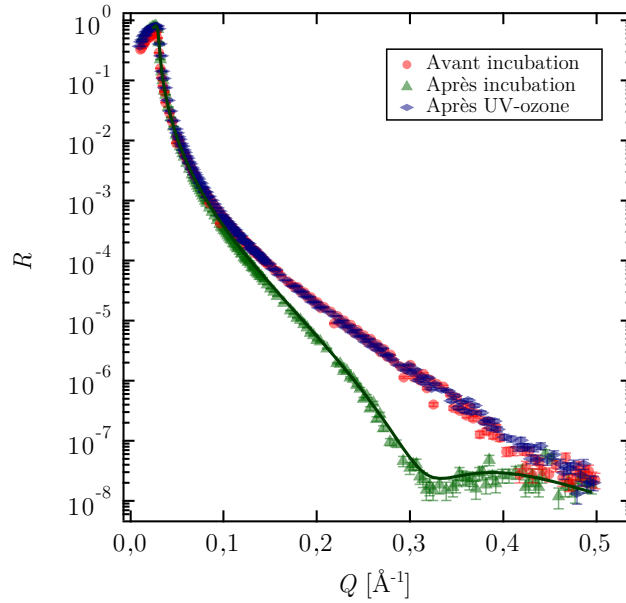


FIGURE 7.13 – Spectres de réflectivité de rayons X de l'interface air / silice avant incubation dans une solution de PS dans la DEP, après incubation et après traitement UV-ozone. La ligne pleine correspond à l'ajustement de courbe pour une couche de PS d'épaisseur  $z^* = 9,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$  et de rugosité  $\Sigma = 4,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$ .

pas influencée par la mesure précédente. Ces résultats sont en accord avec ceux de Parida *et al.* qui attribuent l'adsorption de PS sur la silice à une liaison de type hydrogène entre les fonctions silanols de surface et les groupements phényle du PS [112, 113].

Grâce à cette expérience complémentaire de réflectivité de rayons X, nous pouvons affirmer que le PS est attiré par la surface de silice. Le profil de couche sur concentrée est donc à privilégier dans l'analyse des données de réflectivité de neutrons présentées sur la figure 7.11.

### 7.5.5 Quantification de l'adsorption de PS sur la silice

Nous avons donc cherché à ajuster des profils de DLDC pour une couche adsorbée de PS, solvatée par le DEP. Nous cherchons un profil lisse, donc décrit par une fonction analytique, dont la décroissance avec  $z$  est proche du profil de couche auto similaire prédit par de Gennes [18] pour une couche adsorbée en contact avec une solution de polymère. Nous avons postulé un profil exponentiel, de la forme :

$$\mathcal{N}b(z) = Ae^{-z/d} + \mathcal{N}b_{\text{solution}} \quad (7.21)$$

Les paramètres  $A$ ,  $d$  sont laissés libres dans l'ajustement de courbe. En principe, avec les dimensions du bloc de silice que nous avons choisies, nous ne devrions pas avoir d'effet de *footprint*. Néanmoins, nous avons observé la formation d'une bulle d'air dans la cellule lors du remplissage. Les expériences où  $\phi$  varie ont été réalisées en présence de cette bulle, qui occupe moins de 3% de la surface exposée au faisceau de neutrons. Cette bulle peut donc avoir un effet sur l'empreinte du faisceau incident, prise en compte à l'aide du paramètre  $I_0$  dans notre modèle :  $R_{\text{normalisé}} = I_0 R_{\text{footprint}} + I_{\text{bruit}}$ . Enfin, le signal de diffusion incohérente de l'échantillon  $I_{\text{bruit}}$  est un paramètre libre dans l'ajustement de courbe qui caractérise le bruit de fond sur le réflectomètre (bruit électronique et neutrons

ne venant pas du faisceau incident).

Nous avons mesuré indépendamment (voir section 7.4.1) la rugosité du bloc de silice  $\Sigma$ , mais les autres interfaces peuvent présenter une rugosité. L'ensemble de ces rugosités d'interfaces est regroupé dans un paramètre noté  $\sigma$ . Pour un tel paramétrage, l'extension de l'interface est donnée par une fonction erreur erf  $\left(\frac{z-z_{p/p+1}}{\sigma_{p/p+1}}\right)$ , où  $p/p+1$  est l'intervalle entre deux couches successives.

Les figures 7.14 (a) et (b) présentent les spectres de réflectivité des interfaces silice / solutions de PS-D de masse molaire  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP-H pour  $\phi = 0,0604$  et  $\phi = 0,0300$  en représentation  $R(Q)$  et  $\log\left(\frac{R(Q)}{R_F(Q)}\right)$ . Les lignes pleines et les fuseaux correspondent respectivement aux ajustements de courbe et aux incertitudes sur ces ajustements. Les figures 7.14 (c) et (d) présentent respectivement les profils de DLDC  $\mathcal{N}b$  et de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance à l'interface  $z$  issus des ajustements de courbes. Les lignes pleines et les fuseaux ont la même signification que pour (a) et (b). Les pointillés à  $z = 0 \text{ \AA}$  représentent l'interface silice / solution.

Le profil exponentiel choisi, bien que sans doute trop simple pour représenter la complexité de l'interface, donne de bons ajustements de courbes, avec des  $\chi_{\text{red}}^2$  entre 1,1 et 1,2. Remarquons que ces ajustements de courbe sont meilleurs qu'avec un simple modèle à 3 couches, présenté sur la figure 7.12. La table 7.2 regroupe les valeurs des paramètres obtenues après ajustements des courbes.

$\phi$	$I_0$	$I_{\text{bruit}}$	$A [10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$	$d [\text{ \AA}]$
0,0604	1,0	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$4,38 \pm 0,06$	$20,6 \pm 1,5$
0,0300	0,84	$1,98 \cdot 10^{-5}$	$4,15 \pm 0,03$	$28,0 \pm 2,8$

TABLE 7.2 – Récapitulatifs des variables d'ajustement de courbe pour les interfaces silice / solutions de PS-D de fraction volumique  $\phi$  dans le DEP-H étudiées par réflectivité de neutrons.

Quelle que soit la fraction volumique en PS de la solution, les ajustements de courbe donnent bien une surconcentration ( $A > 0$ ) proche de la surface de silice. Ceci est bien en accord avec une couche adsorbée. D'après la figure 7.14 (d), la fraction volumique de surface  $\phi_{\text{surf}} = \phi(z = \Sigma)$  est de l'ordre de 0,7. Pour des solutions de fraction volumiques  $\phi = 0,0604$  et  $\phi = 0,0300$ , il peut paraître surprenant de mesurer une valeur si importante de  $\phi_{\text{surf}}$ . Toutefois, une telle surconcentration a déjà été mesurée en réflectivité de neutrons. Ainsi, E.M. Lee a mesuré une fraction volumique de surface  $\phi_{\text{surf}} = 0,3$  pour des solutions aqueuses de PEO à  $\phi_{\text{massique}} = 0,015$  [28]. Le fait d'avoir  $\phi_{\text{surf}} < 1$  montre que la couche adsorbée est solvatée par le DEP. De plus,  $\phi_{\text{surf}}$  semble légèrement augmenter quand  $\phi$  augmente. Ceci induit que, pour ces fractions volumiques, le paramètre limitant de l'adsorption du polymère est le nombre de chaînes de polymère pouvant accéder à la surface et non le nombre de sites d'adsorption présents à la surface.

L'extension de la couche adsorbée, en contact avec la solution de polymère, diminue quand  $\phi$  augmente : ceci se caractérise par une diminution du paramètre  $d$  quand  $\phi$  augmente.

Une autre manière de quantifier l'influence de la fraction volumique  $\phi$  de la solution de polymère sur l'extension du profil de DLDC est de mesurer le premier moment du profil  $\mathcal{M}_1$ , calculé suivant l'équation :

$$\mathcal{M}_1 = 2 \frac{\int_0^\infty z(\phi(z) - \phi_{\text{solution}})dz}{\int_0^\infty (\phi(z) - \phi_{\text{solution}})dz} \quad (7.22)$$

## 7.5. Influence de la fraction volumique en polymère sur la structure l'interface silice / solution de polystyrène dans le diéthylphtalate

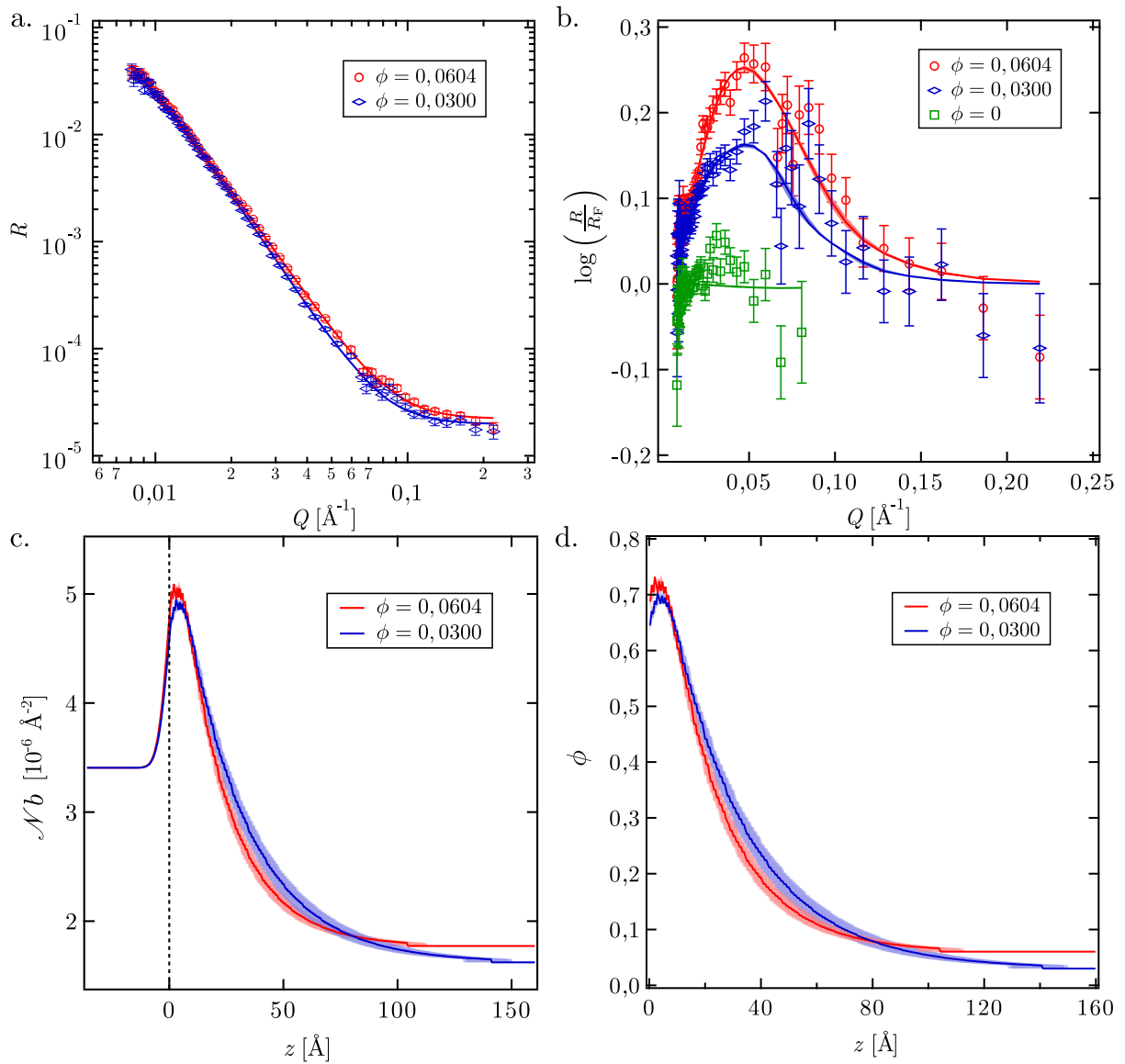


FIGURE 7.14 – Étude par réflectivité de neutrons de l'interface silice / solutions de PS-D de masse molaire  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP-H pour  $\phi = 0,0604$  et  $\phi = 0,0300$ . (a) Spectre de réflectivité. (b) Courbe de Fresnel  $\log\left(\frac{R}{R_F}\right)$  en fonction du vecteur de diffusion  $Q$ . (c) Profil de DLDC  $\mathcal{N}b$  en fonction de la distance à l'interface  $z$  issu des ajustements de courbes. (d) Profil de fraction volumique  $\phi$  en fonction de la distance à l'interface  $z$  issu des ajustements de courbes. Pour l'ensemble des graphes, les lignes pleines et les fuseaux correspondent respectivement aux ajustements de courbe et aux barres d'erreur. Pour les graphes (c) et (d), les pointillés à  $z = 0 \text{ \AA}$  représentent l'interface silice / solution.



Pour un profil de forme exponentiel, décrit par l'équation 7.21, le calcul de  $\mathcal{M}_1$  donne :  $\mathcal{M}_1 = 2d$ . À partir des profils de fractions volumiques représentés sur la figure 7.14 (d), nous mesurons  $\mathcal{M}_1(\phi = 0,0604) = 42,1 \text{ \AA}$  et  $\mathcal{M}_1(\phi = 0,0300) = 56,2 \text{ \AA}$ . Remarquons que les valeurs obtenues à partir des profils calculés sont légèrement différentes de  $2d$ , car le profil est ici découpé en pas d'épaisseur  $z_{\text{pas}} = 1 \text{ \AA}$ . Si les valeurs mesurées de  $\mathcal{M}_1$  confirment que l'extension de profil est plus importante pour la solution à  $\phi = 0,0300$  que pour  $\phi = 0,0604$ , elles ne nous apportent pas d'information plus fine sur la couche adsorbée. En effet, nous aimerions savoir ce qui fixe la surconcentration de cette couche adsorbée. Pour répondre à cette question, pour les deux solutions de polymère, nous avons calculé l'excès de surface :

$$\Gamma_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} [(\phi(z) - \phi_{\text{solution}})] dz \quad (7.23)$$

Nous mesurons  $\Gamma_{\text{tot}}(\phi = 0,0604) = 17,5 \text{ \AA}$  et  $\Gamma_{\text{tot}}(\phi = 0,0300) = 22,9 \text{ \AA}$ . Quelle que soit la fraction volumique en polymère  $\phi$ , l'excès de surface  $\Gamma_{\text{tot}}$  est supérieur à l'épaisseur de la couche de PS adsorbée  $z^* = 9,6 \text{ \AA}$  mesurée par réflectivité de rayons X (voir section 7.5.4). La surconcentration mesurée par réflectivité de neutrons n'est donc pas seulement due à la couche adsorbée. Les chaînes de la solution de polymère peuvent s'interpénétrer avec les chaînes adsorbées. La concentration est alors plus importante que si la couche n'était pas interpénétrée. Afin de savoir où est principalement localisée la surconcentration, et donc la couche adsorbée, nous avons comparé l'excès de surface  $\Gamma_{\text{tot}}$  à la surconcentration  $\Gamma_{\xi_{\phi_{\text{solution}}}}$  localisée sur la taille d'un blob  $\xi_{\phi_{\text{solution}}}$  :

$$\Gamma_{\xi_{\phi_{\text{solution}}}} = \int_0^{\xi_{\phi_{\text{solution}}}} (\phi(z) - \phi_{\text{solution}}) dz \quad (7.24)$$

Pour rappel, nous avons mesuré la taille d'un blob  $\xi_{\phi_{\text{solution}}}$  indépendamment par diffusion de neutrons aux petits angles (voir section 5.1.2) :  $\xi_{\phi_{\text{solution}}=0,03} = 48 \text{ \AA}$  et  $\xi_{\phi_{\text{solution}}=0,06} = 32 \text{ \AA}$ . Le rapport  $\frac{\Gamma_{\xi_{\phi_{\text{solution}}}}}{\Gamma_{\text{tot}}}$  est proche de 0,8, quelle que soit la fraction volumique de la solution. Ceci signifie que la surconcentration est localisée sur la taille d'un blob  $\xi_{\phi_{\text{solution}}}$ . Ce résultat est cohérent avec le modèle de profil de concentration auto similaire proposé par de Gennes pour une couche adsorbée en contact avec une solution de polymère [18]. La surconcentration liée à la couche adsorbée est principalement localisée sur la taille d'un blob  $\xi_{\phi_{\text{solution}}}$ . Les chaînes de la solution peuvent donc s'interpénétrer avec celles de la couche adsorbée et mener à un profil de concentration décroissant.

La table 7.3 regroupe l'ensemble des données obtenues sur les profils de DLDC à masse molaire en PS constante.

$\phi$	$\xi_{\phi_{\text{solution}}} [\text{\AA}]$	$\mathcal{M}_1 [\text{\AA}]$	$\Gamma_{\text{tot}} [\text{\AA}]$	$\Gamma_{\xi_{\phi_{\text{solution}}}} [\text{\AA}]$
0,0604	32	42,1	17,5	13,6
0,0300	48	56,2	22,9	18,7

TABLE 7.3 – Récapitulatifs des mesures pour l' interface silice / solution de PS-D de masse molaire  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  de fraction volumique  $\phi$  dans le DEP-H étudiées par réflectivité de neutrons.

Nous avons choisi un profil de DLDC de forme exponentielle pour plus de simplicité. D'autres profils (gaussien, *spline*...) étaient possibles, mais nous pensons que cela n'aurait pas changé les conclusions même si les résultats numériques sur les paramètres avaient été légèrement différents.

## 7.6. Influence de la masse molaire des polymères sur la structure de l'interface silice / solution de PS dans le DEP

L'extension de ces résultats à une gamme de fractions volumiques plus grande permettrait d'étudier plus finement l'évolution de l'extension de la couche adsorbée avec  $\phi$  et de la comparer avec les modèles en loi d'échelle proposés par de Gennes. Cependant, une telle extension des résultats se révèle extrêmement délicate à réaliser en pratique. En effet, pour des fractions volumiques plus faibles que  $\phi = 0,03$ , le rapport signal sur bruit des mesures de réflectivité devient trop faible et le traitement des données par *binning* n'est plus suffisant pour permettre une analyse quantitative. À l'opposée, pour de fortes fractions volumiques, l'extension du profil de DLDC devient de plus en plus petite et son influence risque d'apparaître sur une gamme de vecteurs de diffusion trop grande pour le réflectomètre. Nous n'avons donc pas entrepris de nous lancer dans un tel programme, compte tenu de plus des limites en temps de faisceau accessible.

### 7.5.6 Conclusion

Grâce à des mesures par réflectivité de rayons X et par réflectivité de neutrons, nous avons mis en évidence l'existence d'une couche de polystyrène adsorbé sur la silice. Nous avons utilisé un profil de DLDC de la forme exponentielle pour modéliser l'interface silice / solution de PS dans le DEP, de fraction volumique  $\phi$ . Nous avons caractérisé ces couches en quantifiant la fraction volumique surfacique  $\phi_{\text{surf}}$  et son extension, par la distance caractéristique notée  $d$  et par  $\mathcal{M}_1$ , le premier moment du profil de DLDC.  $\phi_{\text{surf}}$  augmente avec la fraction volumique  $\phi$  de la solution. L'adsorption est donc limitée par le nombre de chaînes en solution.  $d$  et  $\mathcal{M}_1$  diminuent quand  $\phi$  augmente. Enfin la couche adsorbée est principalement localisée sur la taille d'un blob de la solution de polymère  $\xi_{\phi_{\text{solution}}}$ . La surconcentration pour  $z > \xi_{\phi_{\text{solution}}}$  est due à l'interdigitation entre les chaînes de la couche adsorbée et les chaînes libres de la solution de polymère. L'ensemble de ces résultats est cohérent avec la description proposée par de Gennes pour le profil de concentration d'une couche adsorbée en contact avec une solution de polymère [18].

## 7.6 Influence de la masse molaire des polymères sur la structure de l'interface silice / solution de PS dans le DEP

D'après de Gennes, comme la taille d'un blob ne dépend pas de la masse molaire du polymère  $M_n$ , le profil auto similaire d'une couche adsorbée en contact avec une solution de polymère doit aussi être indépendant de  $M_n$ . Pour vérifier ce postulat, nous avons changé la masse molaire du polystyrène et nous avons travaillé à fraction volumique constante  $\phi = 0,06$  : ainsi, la taille de blobs est fixée,  $\xi_{\phi_{\text{solution}}=0,06} = 32 \text{ \AA}$ , indépendante de la masse molaire du PS. Limités en temps de faisceau de neutrons, nous avons travaillé avec deux masses molaires :  $M_n = 80 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Suivant les mêmes protocoles de mesure, de traitement et d'analyse de données que pour l'étude en fraction volumique, nous présentons les résultats pour l'interface silice / solution de PS-D dans le DEP, à  $\phi = 0,0599$  en PS-D de masse molaire  $M_n = 80 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et d'indice de polydispersité  $\mathcal{D} = 1,05$  (Polymer Source, P4204-dPS).

La figure 7.15 présente les résultats pour l'étude par réflectivité de neutrons de l'interface silice / solutions de PS-D dans le DEP-H à  $\phi = 0,06$  pour  $M_n = 80 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Les figures (a) et (b) présentent les spectre de réflectivité  $R(q)$  et les courbes de Fresnel  $\log\left(\frac{R}{R_F}\right)$  en fonction du vecteur de diffusion  $Q$ . Les figures (c) et (d)

présentent respectivement les profils de DLDC  $\mathcal{N}b$  et les profils de fraction volumique  $\phi(s)$  en fonction de la distance à l'interface  $z$ , issus des ajustements de courbes. Pour l'ensemble des graphes, les lignes pleines et les fuseaux correspondent respectivement aux ajustements de courbe et aux barres d'erreur. Pour les graphes (c) et (d), les pointillés à  $z = 0 \text{ \AA}$  représentent l'interface silice / solution.

Pour les ajustements de courbes, nous avons travaillé avec les données *binnées*. Nous avons choisi un profil exponentiel, décrit par l'équation (7.21).

Pour les deux masses molaires, les courbes de réflectivité ont la même allure. Néanmoins, sur la figure 7.15 (b), le pic semble légèrement diminuer d'intensité quand la masse molaire du polymère diminue. Ceci se traduit dans les profils de fraction volumique par une fraction volumique de surface  $\phi_{\text{surf}}$  plus faible. Comme pour l'étude de l'influence de la fraction volumique, l'intensité du pic en représentation  $\log\left(\frac{R(Q)}{R_F(Q)}\right)$  dépend principalement de la fraction volumique de surface. Comme la densité d'adsorption  $\Sigma$  est liée à la masse molaire du polymère par  $\Sigma \propto M_n^{-1/2}$  [24], nous attendions que  $\phi_{\text{surf}}$  diminue quand  $M_n$  augmente. Nos résultats sont contraires à cette tendance.

Jusqu'à présent, nous avons négligé la cinétique d'adsorption du polymère, car elle est lente [145]. Cependant, celle-ci peut affecter nos résultats. Dijt *et al.* ont étudié la cinétique d'adsorption de solutions de PS dans un solvant  $\theta$ , la décalin, sur une pastille de silicium [146]. Ils ont observé deux régimes d'adsorption : un premier régime augmentant rapidement avec le temps d'adsorption  $t$  puis un second régime augmentant comme  $\log(t)$ . Les auteurs ont montré que la cinétique d'adsorption est corrélée à la diffusion des chaînes de polymères près de la paroi solide. L'adsorption est donc plus rapide quand la concentration en polymère est élevée. À l'inverse, la diffusion des chaînes de polymères près de la paroi solide, et donc la cinétique d'adsorption, diminuent quand la masse molaire des chaînes augmente. Bien que le solvant que nous utilisons dans nos expériences soit différent, les conclusions des travaux de Dijt *et al.* doivent rester vraies pour notre étude. Comme nous travaillons ici à fraction volumique constante, nous n'attendons qu'un effet de la masse sur la cinétique d'adsorption. La cinétique d'adsorption du PS de masse molaire  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  doit être plus lente que celle du PS de masse molaire  $M_n = 80 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Nous n'avons pas vu d'évolution des signaux au cours des expériences, ce qui nous a conduits à penser que nous travaillons pour les deux masses dans le régime de « saturation », c'est-à-dire celui pour lequel l'adsorption évolue comme  $\log(t)$ . Nos résultats sur l'évolution avec la masse molaire de la fraction volumique de surface  $\phi_{\text{surf}}$  sont peut-être dus à une différence de cinétique d'adsorption et au fait que la couche adsorbée n'est pas vraiment « saturée ».

Sur la figure 7.15 (d), l'extension du profil de DLDC semble similaire pour les deux masses, même si les barres d'erreur sont plus importantes pour  $M_n = 80 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Quantitativement, la distance caractéristique  $d$  est égale à  $21, 2 \pm 1, 6 \text{ \AA}$  pour  $M_n = 80 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , contre  $d = 20, 6 \pm 1, 5 \text{ \AA}$  pour  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . De plus, pour  $M_n = 80 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  nous mesurons un excès de surface  $\Gamma_{\text{tot}}$  de  $17, 3 \text{ \AA}$ , comparable à  $\Gamma_{\text{tot}} = 17, 5 \text{ \AA}$  pour  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Enfin, la surconcentration localisée sur la taille d'un blob vaut  $\Gamma_{\xi_{\phi_{\text{solution}}}} = 13, 3 \text{ \AA}$  pour  $M_n = 80 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Pour cette masse, le rapport  $\frac{\Gamma_{\xi_{\phi_{\text{solution}}}}}{\Gamma_{\text{tot}}}$ , qui compare la surconcentration sur la taille d'un blob à la surconcentration totale, est proche de 0,76. Ce résultat est comparable au 0,78 obtenu pour  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Ainsi, l'extension de la couche adsorbée ne semble pas dépendre de la masse molaire du polymère. De même, la couche adsorbée est bien localisée sur la taille d'un blob de la solution, indépendamment de  $M_n$ , en accord avec le modèle de couche auto similaire de de Gennes.

## 7.6. Influence de la masse molaire des polymères sur la structure de l'interface silice / solution de PS dans le DEP

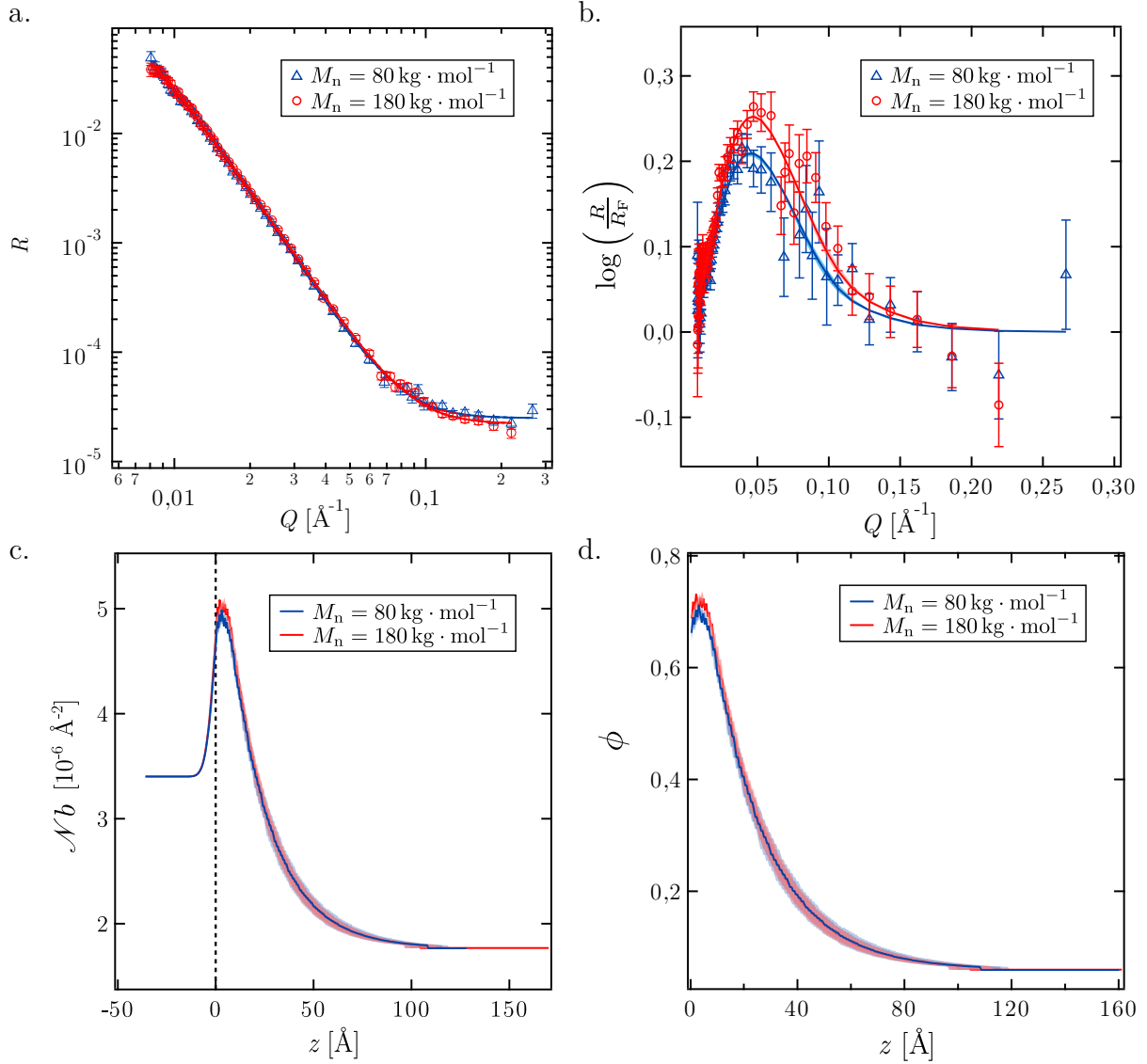


FIGURE 7.15 – Étude par réflectivité de neutrons de l'interface silice / solutions de PS-D dans le DEP-H à  $\phi = 0,06$  pour  $M_n = 80 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_n = 180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . (a) Spectre de réflectivité. (b) Courbe de Fresnel  $\log\left(\frac{R}{R_F}\right)$  en fonction du vecteur de diffusion  $Q$ . (c) Profil de DLDC  $\mathcal{N}b$  en fonction de la distance à l'interface  $z$  issu des ajustements de courbes. (d) Profil de fraction volumique  $\phi(z)$  en fonction de la distance à l'interface  $z$  issu des ajustements de courbes. Pour l'ensemble des graphes, les lignes pleines et les fuseaux correspondent respectivement aux ajustements de courbe et aux barres d'erreur. Pour les graphes (c) et (d), les pointillés à  $z = 0 \text{ \AA}$  représentent l'interface silice / solution.

La table 7.4 regroupe l'ensemble des données obtenues sur les profils de DLDC à fraction volumique en PS constante.

$M_n$ [kg·mol <sup>-1</sup> ]	$\xi_{\phi_{\text{solution}}}$ [Å]	$\mathcal{M}_1$ [Å]	$\Gamma_{\text{tot}}$ [Å]	$\Gamma_{\xi_{\phi_{\text{solution}}}}$ [Å]
180	48	42,1	17,5	13,6
80	48	43,2	17,3	13,3

TABLE 7.4 – Récapitulatifs des mesures pour l' interface silice / solution de PS-D de fraction volumique  $\phi \sim 0,06$  et de masses molaires variables dans le DEP-H étudiées par réflectivité de neutrons.

## 7.7 Retour sur les expériences de glissement

Les expériences de réflectivité de neutrons donnent une vue directe de l'interface solide / solution de polymère. Cette information permet alors de discuter de façon plus précise les mécanismes de glissement évoqués dans le chapitre 5.

### 7.7.1 Transition de glissement

Au chapitre 5, nous avons présenté nos mesures de glissement de solutions de PS dans le DEP sur une brosse de PS et sur une pastille de Si *nue*. Nous avons observé une transition de glissement, dépendante de la surface étudiée et de la fraction volumique de la solution en écoulement. La figure 7.16 reprend les données de glissement présentées dans le chapitre 5, en se focalisant sur les données pour lesquelles une transition de glissement est visible. La longueur de glissement  $b$  est représentée en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  de la solution de PS dans le DEP, de fraction volumique  $\phi$ .

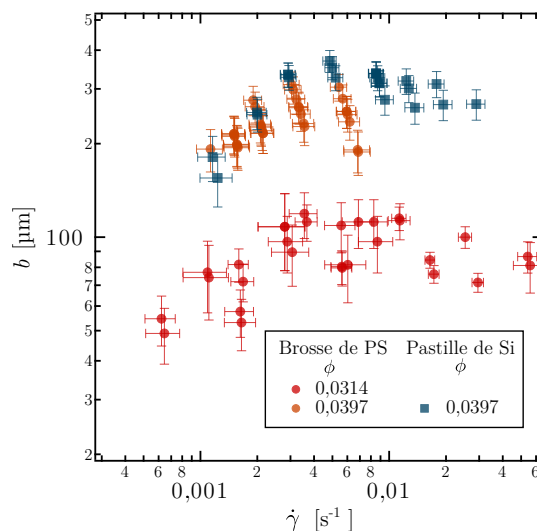


FIGURE 7.16 – Longueur de glissement  $b$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  de la solution de PS de masse molaire  $M_n = 10,153 \text{ Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le DEP, de fraction volumique  $\phi$ , en écoulement sur une pastille de Si ou sur une brosse de PS.

$b(\dot{\gamma})$  augmente quand le taux de cisaillement est supérieur à un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$ , puis  $b(\dot{\gamma})$  devient constante, égale à la longueur de cisaillement en régime de

fort glissement. Nous observons ici la fin de cette transition de glissement. Remarquons que cette transition est « large », dans le sens où elle ne se fait pas à  $\dot{\gamma}$  constant (contrairement à ce qui a été vu sur des brosses [54]). Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'une telle transition à beaucoup été étudiée, tant pour les polymères fondus 1.6.2, que pour les solutions de polymère 1.8.1. Cette transition est attribuée au désenchevêtrement des chaînes de volume d'avec les chaînes de polymère adsorbées à la surface. Pour nos expériences de glissement de solutions de PS dans le DEP, nous n'avons pas de preuve directe de l'existence de cette adsorption de chaînes de PS sur la surface. Grâce aux données de réflectivité de neutrons, nous avons directement observé et caractérisé cette couche adsorbée *in situ*.

### 7.7.2 Frottement d'une solution de polymère en régime newtonien

Nous avons montré dans la section 5.3.3 que le coefficient de frottement interfacial  $k$  d'une solution de PS dans le DEP sur une surface de Si ou sur une couche greffée de PS dépend de la fraction volumique  $\phi$  de la solution. Nous avons évoqué deux modèles pour expliquer la loi d'échelle suivie par  $k(\phi)$  : un glissement « apparent », associé au frottement de la solution sur une couche de solvant déplétée en polymère, ou bien un glissement « réel », lié au frottement des blobs de la solution de polymère sur la surface. L'écart à la température de transition vitreuse affectant la viscosité des solutions de polymère, nous avons pu distinguer les lois d'échelle attendues pour ces deux modèles, en comparant la loi d'échelle  $k(\phi)$  expérimentale à celles attendues pour chacun de ces modèles. Nous rappelons ce résultat ici, dans la figure 7.17.

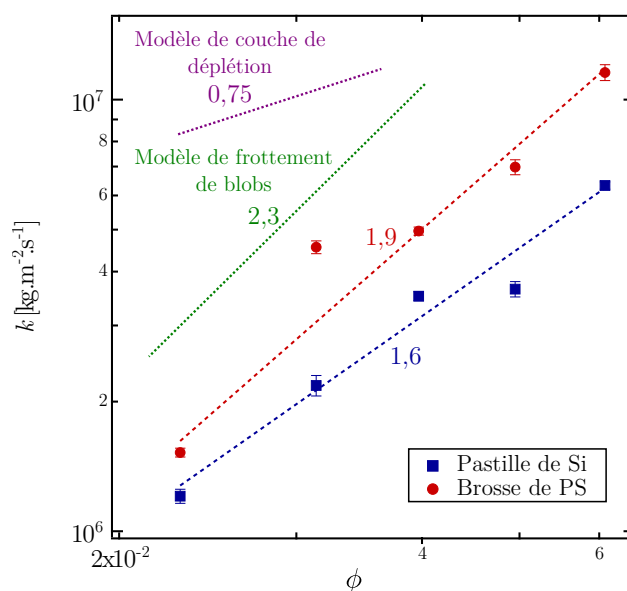


FIGURE 7.17 – Coefficient de frottement interfacial  $k$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  en PS des solutions en écoulement sur la brosse de PS et sur la pastille de silicium. Les pointillés mauves représentent la loi d'échelle attendue pour le modèle de frottement sur une couche de déplétion. Les pointillés verts représentent la loi d'échelle attendue pour le modèle de frottement de blobs. Cette figure a déjà été présentée dans la section 5.3.3.

L'ajustement par une loi de puissance des mesures de glissement en fonction de la fraction volumique en polymère donne  $k \sim \phi^{1,9}$  sur la brosse de PS et  $k \sim \phi^{1,6}$  sur la

pastille de Si nue. Ces deux exposants, bien que différents, sont en bien meilleur accord avec le modèle de frottement de blobs prévoyant un exposant de 2,3 qu'avec le modèle de déplétion. Grâce à la réflectivité de neutrons, nous avons montré la présence de chaînes adsorbées de PS à la surface d'un bloc de silice, de nature chimique analogue à celle d'une pastille de Si nue. Par conséquent, les chaînes libres en solution ne glissent pas sur une surface idéale, non adsorbante, mais sur une couche adsorbée. Dans le régime de glissement fort, on s'attend à ce qu'il n'y ait plus d'enchevêtrements entre les chaînes de volume et celle de la couche adsorbée. Cette dernière ne doit donc que peu influencer le frottement de blobs. Il est cependant possible que ces chaînes de surface pénètrent partiellement la dernière couche de blobs sur une taille liée aux fluctuations thermiques de leur extrémité [57]. Il se peut que ce frottement additionnel par rapport à ce qui se produirait pour une solution en contact avec une surface idéale soit à l'origine de l'écart entre les exposants mesurés et attendus pour  $k(\phi)$ .

Une autre observation expérimentale nous permet d'aller dans ce sens : la présence de chaînes courtes greffées en surface influe sur l'exposant de la loi  $k(\phi)$ . Nous remarquons que la loi de puissance sur  $k$  est plus proche du modèle de frottement de blobs pour une solution en contact avec une brosse dense de chaîne courte. Ces chaînes courtes ont pour effet de limiter l'adsorption des chaînes libres sur le substrat. Par conséquent un tel système se trouve plus proche des hypothèses du modèle de frottement de blobs. Une modélisation du frottement prenant en compte la contribution de ces chaînes de surface pourrait permettre d'affiner cette discussion, mais reste encore à développer.

### 7.8 Conclusion et perspectives

Pour conclure, nous avons directement sondé la structure de l'interface silice / solution de PS-D dans le DEP-H par réflectivité de neutrons en fonction de la fraction volumique en polymère  $\phi$  et de la masse molaire du polymère  $M_n$ . La difficulté de ces mesures a nécessité d'affiner le traitement des données expérimentales en développant des méthodes de lissage des données et des méthodes d'analyse des spectres de réflectivité. Nous avons pu mettre directement en évidence la présence d'une couche de PS adsorbée à la surface. Ces expériences excluent donc l'hypothèse de formation d'une couche déplétée en polymère à la surface. D'un point de vue quantitatif, nous avons montré que la fraction volumique de surface  $\phi_{\text{surf}}$  augmente quand la fraction volumique de la solution  $\phi$  augmente, et que l'extension de la couche adsorbée diminue quand  $\phi$  augmente. Enfin, nous avons montré que la couche adsorbée est principalement localisée sur la taille d'un blob de la solution  $\xi_{\phi_{\text{solution}}}$ . Tous ces résultats sont cohérence avec le profil de couche auto similaire proposé par de Gennes pour une couche adsorbée en contact avec une solution de polymère [18].

Nous avons également observé une légère influence de la masse molaire  $M_n$  du PS sur la structure de l'interface sans doute liée à des aspects de cinétique d'adsorption. La couche adsorbée reste principalement localisée sur la taille d'un blob de la solution  $\xi_{\phi_{\text{solution}}}$ , indépendamment de la masse molaire du polymère.

L'ensemble de ces résultats sur la structure de l'interface, mis en parallèle de nos expériences de glissement de solutions de polymère présentées au chapitre 5 nous a permis de trancher de façon non ambiguë entre les deux modèles de glissement, couche déplétée en polymère ou frottement de blobs, invoqués pour expliquer les données de glissement. Nous avons supposé la présence de chaînes adsorbées sur les surfaces de Si pour les expériences de glissement, à cause de l'observation de la diminution du glissement à faible taux de cisaillement des solutions de polymère. Nos expériences de réflectivité de neutrons

confirment l'existence d'une couche adsorbée et en précisent les caractéristiques.

À l'issue de ce travail, nous pouvons proposer une image simple du frottement des solutions de polystyrène sur une surface quasi idéale : ce frottement est directement lié aux blobs de la solution glissant sur la surface. La fraction volumique en polymère pilote donc ce frottement et le glissement stationnaire de la solution.

Malgré les éléments de réponses amenés par ce travail, plusieurs questions restent ouvertes. Ainsi, il serait intéressant de réaliser une étude plus approfondie sur l'influence de la masse molaire du polymère sur la structure de l'interface silice / solution de PS-D dans le DEP-H, mais aussi sur l'influence du solvant. Il doit être possible de trouver un solvant pour lequel l'interaction solvant / silice est plus favorable que l'interaction silice / PS. Nous avons tenté de mesurer ces effets avec du toluène (pour lequel une variation de contraste est possible), sans succès à cause de l'évaporation du solvant. Enfin, une question majeure subsiste : est-ce que la structure de l'interface évolue quand le liquide est cisailé ? Mesurer par réflectivité de neutrons l'évolution de la couche adsorbée de PS sous cisaillement de la solution PS dans le DEP pourrait permettre de répondre à cette question.





# CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre travail de thèse a été focalisé sur l'identification des mécanismes moléculaires du frottement de polymères liquides sur une paroi solide. Pour ce faire, nous avons étudié des polymères modèles linéaires, du PDMS et du PS, sous forme de fondus et de solutions semi-diluées en contact avec des solides contrôlés aussi bien en ce qui concerne leur chimie de surface que leur rugosité. Notre travail s'est appuyé sur deux techniques complémentaires. Nous avons d'abord caractérisé les propriétés de glissement, grâce à la technique de vélocimétrie par photoblanchiment de polymères fluorescents. Le suivi des déformations sous l'effet de l'écoulement d'un motif photoblanchi à travers la veine fluide permet de mesurer la longueur de glissement d'un liquide pour différents taux de cisaillement. Nous avons aussi caractérisé directement la structure de l'interface solide / polymère liquide grâce à des expériences de réflectivité de neutrons. Le couplage de ces deux approches nous a permis de proposer des mécanismes de frottement réalistes pour les interfaces étudiées.

La première partie de notre travail a visé à lever les ambiguïtés et contradictions rapportées dans la littérature quant à l'influence de la température sur le glissement de fondus de PDMS, dans le régime de glissement « idéal ». Pour un fondu de PDMS en écoulement soit sur une surface d'OTS, soit sur une couche greffée de PDMS, nous avons mesuré l'évolution de la longueur de glissement et de la viscosité du fondu avec la température. Nous avons obtenu des longueurs de glissement augmentant avec la température sur l'OTS, alors que sur la couche greffée de PDMS, la longueur de glissement est essentiellement indépendante de la température. Pour rappel, l'hypothèse de Navier, largement vérifiée dans la littérature du frottement de fondu, permet de définir le coefficient de frottement interfacial  $k$  comme le rapport entre les dissipations d'énergie en volume et en surface :  $k = \frac{\eta}{b}$ . Ainsi, grâce aux mesures de l'évolution de la viscosité avec la température, nous avons pu déduire des mesures de longueur de glissement l'évolution avec la température du coefficient de frottement interfacial. Pour les surfaces étudiées, le coefficient de frottement interfacial diminue avec la température. En nous appuyant sur le fait que le frottement de polymères fondus est identique à celui de lentilles réticulées du même polymère [122], nous avons mesuré indépendamment la dépendance avec la température du coefficient de frottement interfacial de lentilles de PDMS réticulé sur les mêmes surfaces que pour les expériences de glissement de fondu. Nous avons confirmé que le coefficient de frottement

interfacial augmente exponentiellement avec l'inverse de la température. Nous avons donc proposé que, loin de la température de transition vitreuse, le mécanisme de frottement d'un polymère fondu soit lui aussi un processus thermiquement activé. L'énergie d'activation de frottement ainsi définie dépend de la nature chimique de la surface. Comme la longueur de glissement est le rapport entre la viscosité et le coefficient de frottement interfacial, tous deux dépendant d'un processus thermiquement activé, la comparaison des énergies d'activation de frottement  $E_{\text{frottement}}$  et de viscosité  $E_{\text{visqueux}}$  permet de prédire le sens de variation de la longueur de glissement  $b$  avec la température. Notre approche conduit à une vision unifiée de l'effet de la température sur le glissement de polymères fondus.

Les limitations des dispositifs expérimentaux nous ont contraints à n'explorer qu'une gamme de températures réduite à une trentaine de degrés. Afin d'étudier l'influence de la température sur le coefficient de frottement interfacial de fondus sur une gamme de température plus large, à l'image des études réalisées pour vérifier la théorie Williams-Landel-Ferry, il serait intéressant de développer des fours plus performants aussi bien pour l'expérience de vélocimétrie que pour le nanotribomètre. Le temps ne nous a pas permis d'envisager un tel changement des dispositifs, pour lesquels les contraintes sont de maintenir la qualité du montage optique et la précision des capteurs de force sur de larges plages de température. Néanmoins, l'exploration de la gamme proche de la température de transition vitreuse apparaît particulièrement intéressante, afin de vérifier si le frottement de polymère y est, comme loin de la  $t_g$ , toujours contrôlé à l'échelle locale.

Le second volet de notre travail visait à identifier les mécanismes moléculaires du frottement de solutions semi-diluées de polymère. Pour cela, nous avons défini un système optimisé pour mesurer de grandes longueurs de glissement : des solutions de PS dans le diéthylphtalate s'écoulant sur deux substrats supposés idéaux, à savoir une brosse dense de PS courts et une pastille de silicium. Ces systèmes étant peu communs dans la littérature, nous en avons déterminé les caractéristiques de volume et de surface. Pour dégager clairement les mécanismes moléculaires du frottement, nous avons utilisé deux approches complémentaires : nous avons mesuré le glissement de ces solutions par vélocimétrie et nous avons directement caractérisé la structure de l'interface solide / solution de polymère par réflectivité de neutrons.

Les expériences de glissement sur ces systèmes nous ont permis de mettre en évidence un régime transitoire de glissement des solutions, correspondant à une mise en glissement du fluide. Nous avons développé un modèle mécanique qui, sans aucun paramètre ajustable, est en bon accord avec nos données expérimentales : la combinaison des propriétés de volume, à savoir la viscoélasticité du fluide, avec les propriétés de frottement des solutions sur la surface explique ce régime transitoire. Le temps de reptation des solutions de polymère fixe l'échelle de temps du régime transitoire : pour un temps de cisaillement supérieur à cinq fois le temps de reptation de la solution, le régime de glissement stationnaire est atteint. Nos données et notre modèle permettent de préciser les limites entre régimes de glissement transitoire et stationnaire et donc d'éviter de comparer des données provenant de régimes différents.

L'étude du régime de glissement stationnaire nous a permis de mieux cerner l'influence de la fraction volumique en polymère sur le frottement des solutions. Nous avons remarqué qu'à faible taux de cisaillement du fluide, la longueur de glissement diminue. Cette transition de glissement a été attribuée à la formation d'une couche adsorbée de PS sur les surfaces. Nous avons confirmé la présence de cette couche adsorbée grâce à des expériences de réflectivité de neutrons et de rayons X, conduites sans écoulement du fluide.

Nous avons extrait de ces mesures les caractéristiques de la couche adsorbée et nous avons vérifié que son profil de concentration par rapport à la distance à la paroi est cohérent avec le profil d'une couche auto similaire proposé par de Gennes pour une couche adsorbée en contact avec une solution de polymère [18]. Pour des taux de cisaillement plus important, mais toujours dans le régime newtonien, la longueur de glissement est indépendante du taux de cisaillement et augmente avec fraction volumique  $\phi$  en polymère. La dépendance en  $\phi$  de la longueur de glissement suit une loi d'échelle dont l'exposant est en accord avec les prédictions de deux mécanismes moléculaires de frottement envisagés : un mécanisme de glissement « apparent », qui suppose l'existence d'une couche de déplétion en polymère proche de l'interface, et un mécanisme qui repose sur le frottement des blobs de la solution. Nos expériences de réflectivité de neutrons écartent clairement l'existence d'une couche déplétée en polymère sur les surfaces étudiées. Nous attribuons donc le frottement des solutions de PS dans le DEP au frottement des blobs, même si les exposants des lois d'échelle en fraction volumique mesurés ne sont pas exactement ceux prédits par le modèle de frottement de blobs. De fait, grâce aux mesures de la viscosité des solutions, nous avons pu comprendre l'origine de ces écarts d'exposants. Nous avons extrait de nos mesures de  $b$  la dépendance du coefficient de frottement interfacial avec  $\phi$ . La loi d'échelle mesurée pour  $k(\phi)$  met en évidence la dépendance du coefficient de frottement interfacial avec l'écart à la température de transition vitreuse des solutions.

L'ensemble de ces résultats de vélocimétrie et de réflectivité de neutrons permet donc de dégager un mécanisme moléculaire de frottement pour des solutions semi-diluées de PS dans le DEP s'écoulant en régime newtonien sur des surfaces « quasi » idéales : le frottement des solutions est dû au frottement des blobs, principalement composés de solvant. Le frottement est donc en partie local, lié au frottement du solvant. Mais ce frottement du solvant est lui-même affecté par la fraction volumique en polymère, qui d'une part fixe la taille du blob, échelle pertinente pour la dynamique de volume et le frottement, et d'autre part affecte la dynamique des molécules du solvant, à travers l'écart à la température de transition vitreuse. Le frottement des solutions est donc « semi-local ».

Notre travail constitue une base pour mieux cerner les mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement de solution de polymère. Néanmoins, certaines questions subsistent. Comment le glissement du solvant affecte-t-il le glissement des solutions de polymère ? Comment ceci se transpose-t-il sur des surfaces répulsives présentant une couche déplétée en polymère ? La masse molaire des chaînes libres en solution affecte-t-elle l'échelle spatiale du frottement ? Les mécanismes moléculaires sont-ils les mêmes dans le régime rhéofluidifiant que dans le régime newtonien ? La température influence-t-elle le frottement des solutions de polymère ? Les chaînes de surface changent-elles de conformation lorsque des chaînes libres en solution sont mises en écoulement à leur contact, comme cela est le cas pour des fondus ? La réalisation d'expériences similaires à nos expériences de réflectivité de neutrons, mais avec un écoulement des solutions, permettrait de répondre à cette dernière question. Une étude systématique du glissement des solutions de polymère, pour différentes masses molaires, différentes températures et différents taux de cisaillement, mais aussi différentes surfaces, greffées plus ou moins densément, avec des chaînes de surfaces de masses molaires différentes, pourrait amener des éléments de réponses aux autres questions. Enfin, l'analogie entre le frottement de solutions de polymère et le frottement des gels reste à étudier de façon systématique.

Nos travaux en tous les cas, illustrent l'intérêt d'utiliser des polymères pour apporter des réponses à des questions fondamentales en permettant de faire varier des quantités comme la fraction volumique ou la masse molaire. En retour, les quelques réponses que

## Conclusion

---

nous apportons, ainsi que celles qui seront apportées aux questions ouvertes que nous pointons revêtent une importance pratique claire pour nombre d'applications industrielles ou dans des systèmes biologiques.

## ANNEXE

### A

# PHOTOBLANCHIMENT DE PEO DI-FITC

Nous avons commencé à explorer le glissement de solutions aqueuses de polymères. Il a donc été nécessaire de choisir un marqueur qui fluoresce dans l'eau. Nous avons choisi l'isothiocyanate de fluorescéine (FITC), fonctionnalisée sur des poly(oxyde d'éthylène). Les PEO di-FITC ont été synthétisés par Iurii Antoniuk et Éric Drockenmuller à partir de PEO di hydroxyle terminé, de masse molaire  $M_n = 430 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et de polydispersité  $D = 1,12$  (Polymer Source, P5617-EG2OH). Nous avons exploré la sensibilité du PEO di-FITC à son environnement en caractérisant son spectre d'excitation dans l'eau pour différents pH. La figure A.1 présente le spectre d'excitation du PEO di-FITC terminé dans l'eau. Cette figure illustre cette sensibilité du polymère marqué à son environnement, avec, pour un  $\text{pH} < 3,5$ , une intensité de fluorescence émise plus faible que pour un  $\text{pH} > 6$ .

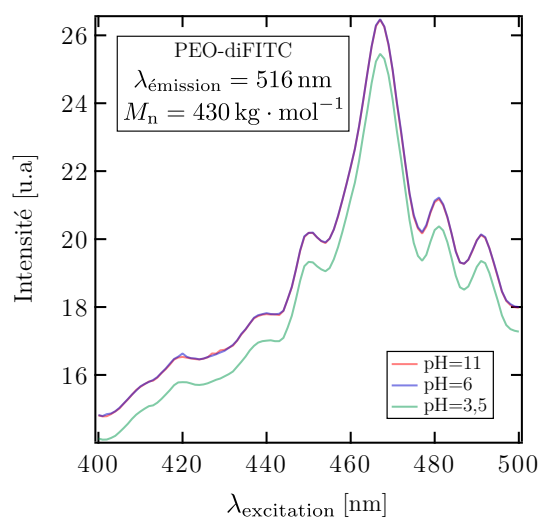


FIGURE A.1 – Spectre d'excitation du PEO di-FITC terminé dans l'eau.

Nous avons étudié l'évolution de l'intensité de fluorescence d'une solution de PEO di-FITC à 10 %*w* dans de l'eau avec  $I_{\text{bleach}}$  et  $t_{\text{bleach}}$  afin de vérifier si cette solution obéissait à l'équation (3.1). Pour cela, une goutte de la solution de polymère est placée entre deux lames de quartz. Elle est éclairée avec un faisceau laser en mode TEM<sub>00</sub> de longueur d'onde  $\lambda_{\text{excitation}} = 458 \text{ nm}$  (laser Innova 90C) pendant un temps  $t_{\text{bleach}}$  à la puissance  $P_{\text{laser}}$ . Le faisceau est focalisé en un point du liquide. Puis la goutte de liquide est éclairée à une puissance environ 1000 fois plus faible, avec un faisceau défocalisé. Une photo de la goutte vue de dessus est prise. Un profil de la zone photoblanchie est extrait de chaque photo. La figure A.2 présente ces profils d'intensité  $I(x)$  (a) pour des temps de photoblanchiment variables et (c) pour des puissances de laser variables. Les figures A.2 (b) et (d) présentent l'aire sous la courbe des profils d'intensité  $I(x)$ , proportionnelle à la concentration de molécules photoblanchie, en fonction respectivement de  $t_{\text{bleach}}$  et  $P_{\text{laser}}$ . Les lignes pleines correspondent à des ajustements de courbe de forme exponentielle. Comme le faisceau laser est gaussien,  $I_{\text{bleach}}$  est proportionnel à  $P_{\text{laser}}$ . Le photoblanchiment du PEO di-FITC suit donc bien l'équation (3.1).

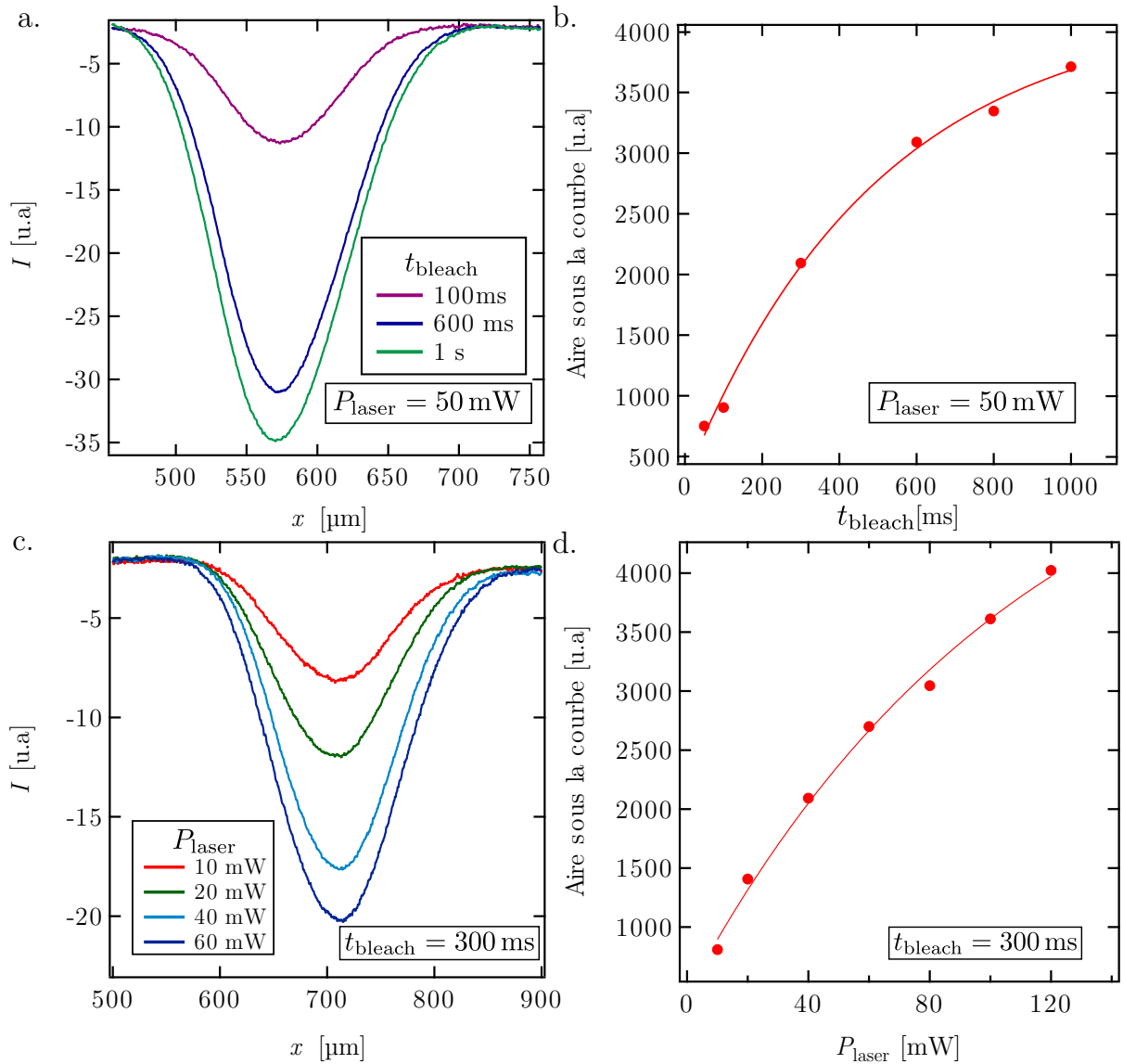


FIGURE A.2 – Influence du temps de photoblanchiment  $t_{\text{bleach}}$  et de la puissance du laser  $P_{\text{laser}}$  sur le motif photoblanchi. (a) et (c) Intensité  $I$  en fonction de la taille latérale  $x$  du motif photoblanchi. (b) et (d) Aire sous la courbe, proportionnelle à la concentration de molécules photoblanchies, en fonction respectivement de  $t_{\text{bleach}}$  et  $P_{\text{laser}}$ . Les lignes pleines correspondent à des ajustements de courbe de forme exponentielle. (a) et (b) sont réalisées pour  $P_{\text{laser}} = 50 \text{ mW}$ . (c) et (d) sont réalisées pour  $t_{\text{bleach}} = 300 \text{ ms}$ .





# BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, and J. des Cloizeaux. Conformation of Polymer Chain in the Bulk. *Macromolecules*, 7(6) :863–872, 1974, doi : 10.1021/ma60042a033.
- [2] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Cornell, 1953.
- [3] P.-G. De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Cornell, 1979.
- [4] M. Rubinstein and R. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, New York, 2003.
- [5] P. J. Flory. The Configuration of Real Polymer Chains. *The Journal of Chemical Physics*, 17(3) :303–310, 1949, doi : 10.1063/1.1747243.
- [6] L. J. Fetters, N. Hadjichristidis, J. S. Lindner, and J. W. Mays. Molecular Weight Dependence of Hydrodynamic and Thermodynamic Properties for Well-Defined Linear Polymers in Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23(4) :619–640, 1994, doi : 10.1063/1.555949.
- [7] Ferenc Horkay, Anne-Marie Hecht, and Erik Geissler. Fine Structure of Polymer Networks As Revealed by Solvent Swelling. *Macromolecules*, 31(25) :8851–8856, December 1998, doi : 10.1021/ma971606j.
- [8] D. J. Plazek, W. Dannhauser, and J. D. Ferry. Viscoelastic dispersion of polydimethyl siloxane in the rubberlike plateau zone. *Journal of Colloid Science*, 16(2) :101–126, 1961, doi : 10.1016/0095-8522(61)90011-3.
- [9] Ralph H. Colby, Lewis J. Fetters, and William W. Graessley. The melt viscosity-molecular weight relationship for linear polymers. *Macromolecules*, 20(9) :2226–2237, 1987, doi : 10.1021/ma00175a030.
- [10] P. E. Rouse. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 21(7) :1272–1280, 1953, doi : 10.1063/1.1699180.
- [11] P.-G. de Gennes. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *The Journal of Chemical Physics*, 55(2) :572–579, 1971, doi : 10.1063/1.1675789.

- [12] S. F. Edwards. Statistical mechanics with topological constraints : I. *Proceedings of the Physical Society*, 91(3) :513, 1967, doi : 10.1088/0370-1328/91/3/301.
- [13] P. G. De Gennes. Dynamics of Entangled Polymer Solutions. II. Inclusion of Hydrodynamic Interactions. *Macromolecules*, 9(4) :594–598, July 1976, doi : 10.1021/ma60052a012.
- [14] Masao Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, 1988.
- [15] M. Adam and M. Delsanti. Viscosity and longest relaxation time of semi-dilute polymer solutions. I. Good solvent. *Journal de Physique*, 44(10) :1185–1193, 1983, doi : 10.1051/jphys :0198300440100118500.
- [16] E. Raspaud, D. Lairez, and M. Adam. On the Number of Blobs per Entanglement in Semidilute and Good Solvent Solution : Melt Influence. *Macromolecules*, 28(4) :927–933, 1995, doi : 10.1021/ma00108a020.
- [17] W. M. Kulicke and R. Kniewske. The shear viscosity dependence on concentration, molecular weight, and shear rate of polystyrene solutions. *Rheologica Acta*, 23(1) :75–83, 1984, doi : 10.1007/BF01333878.
- [18] P.-G. De Gennes. Polymer solutions near an interface. Adsorption and depletion layers. *Macromolecules*, 14(6) :1637–1644, 1981, doi : 10.1021/ma50007a007.
- [19] J. F. Joanny, L. Leibler, and P. G. De Gennes. Effects of polymer solutions on colloid stability. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 17(6) :1073–1084, 1979, doi : 10.1002/pol.1979.180170615.
- [20] L.-T. Lee, O. Guiselin, A. Lapp, B. Farnoux, and J. Penfold. Direct measurements of polymer depletion layers by neutron reflectivity. *Physical review letters*, 67(20) :2838, 1991, doi : 10.1103/PhysRevLett.67.2838.
- [21] D. Ausserre, H. Hervet, and F. Rondelez. Concentration dependence of the interfacial depletion layer thickness for polymer solutions in contact with nonadsorbing walls. *Macromolecules*, 19(1) :85–88, 1986, doi : 10.1021/ma00155a015.
- [22] J. M. H. M. Scheutjens and G. J. Fleer. Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 2. Train, loop, and tail size distribution. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(2) :178–190, 1980, doi : 10.1021/j100439a011.
- [23] Philippe Auroy. *Polymeres greffes a l'interface solide-liquide*. thesis, Paris 11, 1990.
- [24] L Léger, H Hervet, Y Marciano, M Deruelle, and G Massey. Role of Surface-Anchored Polymer Chains in Adhesion and Slippage. *Israel journal of chemistry*, 35(1) :65–74, 1995, doi : 10.1002/ijch.199500012.
- [25] O. Guiselin. Irreversible adsorption of a concentrated polymer solution. *EPL*, 17(3) :225, 1992, doi : 10.1209/0295-5075/17/3/007.
- [26] C. Marzolin, P. Auroy, M. Deruelle, J. P. Folkers, L. Léger, and A. Menelle. Neutron Reflectometry Study of the Segment-Density Profiles in End-Grafted and Irreversibly Adsorbed Layers of Polymer in Good Solvents. *Macromolecules*, 34(25) :8694–8700, 2001, doi : 10.1021/ma010156z.
- [27] M. Aubouy and E. Raphael. Structure of an Irreversibly Adsorbed Polymer Layer Immersed in a Solution of Mobile Chains. *Macromolecules*, 27(18) :5182–5186, 1994, doi : 10.1021/ma00096a048.

- [28] E. M. Lee, R. K. Thomas, and A. R. Rennie. Reflection of Neutrons from a Polymer Layer Adsorbed at the Quartz-Water Interface. *Europhysics Letters (EPL)*, 13(2) :135–141, 1990, doi : 10.1209/0295-5075/13/2/007.
- [29] S. T. Milner, T. A. Witten, and M. E. Cates. Theory of the grafted polymer brush. *Macromolecules*, 21(8) :2610–2619, 1988, doi : 10.1021/ma00186a051.
- [30] P.-G. de Gennes. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules*, 13(5) :1069–1075, 1980, doi : 10.1021/ma60077a009.
- [31] M. Aubouy, G. H. Fredrickson, P. Pincus, and E. Raphael. End-tethered chains in polymeric matrixes. *Macromolecules*, 28(8) :2979–2981, 1995, doi : 10.1021/ma00112a051.
- [32] X. Zhao, W. Zhao, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, T. P. Russell, S. K. Kumar, S. A. Schwarz, and B. J. Wilkens. Conformation of Grafted Polystyrene Chains in a Melt. *Europhysics Letters (EPL)*, 15(7) :725–730, August 1991, doi : 10.1209/0295-5075/15/7/006.
- [33] Richard A. L. Jones, Laura J. Norton, Kenneth R. Shull, Edward J. Kramer, Gian P. Felcher, Alamgir Karim, and Lewis J. Fetters. Interfacial segment density profiles of end-anchored polymers in a melt. *Macromolecules*, 25(9) :2359–2368, April 1992, doi : 10.1021/ma00035a012.
- [34] T. Nicolai, C. J. Clarke, R. A. L. Jones, and J. Penfold. Segment density profiles of end-adsorbed polymers in chemically identical melts. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 86 :155–163, July 1994, doi : 10.1016/0927-7757(94)02659-9.
- [35] C. J. Clarke, R. A. L. Jones, J. L. Edwards, K. R. Shull, and J. Penfold. The Structure of Grafted Polystyrene Layers in a Range of Matrix Polymers. *Macromolecules*, 28(6) :2042–2049, November 1995, doi : 10.1021/ma00110a043.
- [36] Marceau Hénot. *Glissement de polymères liquides*. thesis, Paris Saclay, 2018.
- [37] P. Auroy and L. Auvray. Influence of a Polymer Solution on a Polymer Interface. *Macromolecules*, 29(1) :337–342, January 1996, doi : 10.1021/ma946421g.
- [38] Lay-Theng Lee, Bradford J. Factor, Francis Rondelez, and Michael S. Kent. Structure of tethered polymer chains immersed in a solution of mobile polymer. *Faraday Discussions*, 98(0) :139–147, January 1994, doi : 10.1039/FD9949800139.
- [39] L.-T. Lee and M. S. Kent. Direct measurement of the penetration of free chains into a tethered chain layer. *Physical review letters*, 79(15) :2899, 1997, doi : 10.1103/PhysRevLett.79.2899.
- [40] Ekaterina B Zhulina, Oleg V Borisov, and Victor A Priamitsyn. Theory of steric stabilization of colloid dispersions by grafted polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 137(2) :495–511, 1990, doi : 10.1016/0021-9797(90)90423-L.
- [41] E.B. Zhulina, O.V. Borisov, and L. Brombacher. Theory of a planar grafted chain layer immersed in a solution of mobile polymer. *Macromolecules*, 24(16) :4679–4690, 1991, doi : 10.1021/ma00016a031.
- [42] A. Chennevière, F. Cousin, F. Boué, E. Drockenmuller, K. R. Shull, L. Léger, and F. Restagno. Direct Molecular Evidence of the Origin of Slip of Polymer Melts on Grafted Brushes. *Macromolecules*, 49(6) :2348–2353, 2016, doi : 10.1021/acs.macromol.5b02505.

- [43] A. Korolkovas, C. Rodriguez-Emmenegger, A. de los Santos Pereira, A. Chennevière, F. Restagno, M. Wolff, F. A. Adlmann, A. J. C. Dennison, and P. Gutfreund. Polymer Brush Collapse under Shear Flow. *Macromolecules*, 50(3) :1215–1224, 2017, doi : 10.1021/acs.macromol.6b02525.
- [44] C. L. Navier. Mémoire sur les lois du mouvement des fluides. In *Mémoire de l'académie des sciences de l'institut de France*, pages 389–440. Imprimerie royale, 1823.
- [45] Cécile Cottin-Bizonne, Audrey Steinberger, Benjamin Cross, Olivier Raccurt, and Elisabeth Charlaix. Nanohydrodynamics : The Intrinsic Flow Boundary Condition on Smooth Surfaces. *Langmuir*, 24(4) :1165–1172, 2008, doi : 10.1021/la7024044.
- [46] R. Pit, H. Hervet, and L. Léger. Direct experimental evidence of slip in hexadecane : solid interfaces. *Physical Review Letters*, 85(5) :980–983, 2000, doi : 10.1103/PhysRevLett.85.980.
- [47] P. Joseph, C. Cottin-Bizonne, J.-M. Benoît, C. Ybert, C. Journet, P. Tabeling, and L. Bocquet. Slippage of Water Past Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests in Microchannels. *Physical Review Letters*, 97(15) :156104, 2006, doi : 10.1103/PhysRevLett.97.156104.
- [48] Jia Ou and Jonathan P. Rothstein. Direct velocity measurements of the flow past drag-reducing ultrahydrophobic surfaces. *Physics of Fluids*, 17(10) :103606, 2005, doi : 10.1063/1.2109867.
- [49] M. M. Denn. Extrusion instabilities and wall slip. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 33(1) :265–287, 2001, doi : 10.1146/annurev.fluid.33.1.265.
- [50] N. El Kissi and J. M. Piau. The different capillary flow regimes of entangled polydimethylsiloxane polymers : macroscopic slip at the wall, hysteresis and cork flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 37(1) :55 – 94, 1990, doi : 10.1016/0377-0257(90)80004-J.
- [51] Douglass S. Kalika and Morton M. Denn. Wall Slip and Extrudate Distortion in Linear Low-Density Polyethylene. *Journal of Rheology*, 31(8) :815–834, November 1987, doi : 10.1122/1.549942.
- [52] K. B. Migler, H. Hervet, and L. Léger. Slip transition of a polymer melt under shear-stress. *Physical Review Letters*, 70(3) :287–290, 1993, doi : 10.1103/PhysRevLett.70.287.
- [53] O. Bäümchen, R. Fetzer, M. Klos, M. Lessel, L. Marquant, H. Hähl, and K. Jacobs. Slippage and nanorheology of thin liquid polymer films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(32) :325102, 2012, doi : 10.1088/0953-8984/24/32/325102.
- [54] E. Durliat, H. Hervet, and L. Léger. Influence of grafting density on wall slip of a polymer melt on a polymer brush. *Europhysics Letters*, 38(5) :383–388, 1997, doi : 10.1209/epl/i1997-00255-3.
- [55] F. Brochard and P.-G. De Gennes. Shear-dependent slippage at a polymer/solid interface. *Langmuir*, 8(12) :3033–3037, 1992, doi : 10.1021/la00048a030.
- [56] A. Ajdari, F. Brochard-Wyart, C. Gay, and P.-G. De Gennes. Drag on a Tethered Chain Moving in a Polymer Melt. *Journal de Physique II*, 5(4) :491, 1995, doi : 10.1051/jp2 :1995145.
- [57] A. Adjari, F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, L. Leibler, J.-L. Viovy, and M. Rubinstein. Slippage of an entangled polymer melt on a grafted surface. *Physica A* :

- Statistical Mechanics and its Applications*, 204(1) :17–39, 1994, doi : 10.1016/0378-4371(94)90415-4.
- [58] A. Chennevière. *Dynamique de chaînes de polymère greffées et glissement aux interfaces*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud, 2014.
- [59] P.-G. De Gennes. Ecoulements viscométriques de polymères enchevêtrés. *C. R. Acad. Sc. Paris*, pages 219–220, 1979, doi : 10.1142/9789812564849\_0019.
- [60] G. Massey, H. Hervet, and L. Léger. Investigation of the slip transition at the melt polymer interface. *Europhysics Letters (EPL)*, 43(1) :83–88, 1998, doi : 10.1209/epl/i1998-00323-8.
- [61] V. Mhetar and L. A. Archer. Slip in entangled polymer solutions. *Macromolecules*, 31(19) :6639–6649, 1998, doi : 10.1021/ma971339h.
- [62] S.-Q. Wang and Patrick A. Drda. Superfluid-Like Stick-Slip Transition in Capillary Flow of Linear Polyethylene Melts. 1. General Features. *Macromolecules*, 29(7) :2627–2632, 1996, doi : 10.1021/ma950898q.
- [63] S.-Q. Wang and Patrick A. Drda. Stick-Slip Transition in Capillary Flow of Polyethylene. 2. Molecular Weight Dependence and Low-Temperature Anomaly. *Macromolecules*, 29(11) :4115–4119, 1996, doi : 10.1021/ma951512e.
- [64] O. Bäumchen, R. Fetzer, and K. Jacobs. Reduced Interfacial Entanglement Density Affects the Boundary Conditions of Polymer Flow. *Physical Review Letters*, 103(24), 2009, doi : 10.1103/PhysRevLett.103.247801.
- [65] M. Hénot, E. Drockenmuller, L. Léger, and F. Restagno. Friction of Polymers : from PDMS Melts to PDMS Elastomers. *ACS Macro Letters*, 7(1) :112–115, 2018, doi : 10.1021/acsmacrolett.7b00842.
- [66] F. Brochard-Wyart, C. Gay, and P.-G. de Gennes. Slippage of Polymer Melts on Grafted Surfaces. *Macromolecules*, 29(1) :377–382, 1996, doi : 10.1021/ma950753j.
- [67] L. Bureau and L. Léger. Sliding Friction at a Rubber/Brush Interface. *Langmuir*, 20(11) :4523–4529, 2004, doi : 10.1021/la036235g.
- [68] A. J. Barlow, G. Harrison, and J. Lamb. Viscoelastic Relaxation of Polydimethylsiloxane Liquids. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 282(1389) :228–251, 1964, doi : 10.1098/rspa.1964.0229.
- [69] O. Bäumchen, M. Lessel, R. Fetzer, R. Seemann, and K. Jacobs. Sliding fluids : Dewetting experiments reveal the solid/liquid boundary condition. *Journal of Physics : Conference Series*, 216 :012002, 2010, doi : 10.1088/1742-6596/216/1/012002.
- [70] Charles W. Stewart. Wall slip in the extrusion of linear polyolefins. *Journal of Rheology*, 37(3) :499, 1993, doi : 10.1122/1.550456.
- [71] S. G. Hatzikiriakos. A Slip Model for Linear Polymers Based on Adhesive Failure. *International Polymer Processing*, 8(2) :135–142, 1993, doi : 10.3139/217.930135.
- [72] H. C. Lau and W. R. Schowalter. A Model for Adhesive Failure of Viscoelastic Fluids During Flow. *Journal of Rheology*, 30(1) :193–206, 1986, doi : 10.1122/1.549888.
- [73] Davide A. Hill, Tomiichi Hasegawa, and Morton M. Denn. On the apparent relation between adhesive failure and melt fracture. *Journal of Rheology*, 24(4), 1990, doi : 10.1122/1.550105.
- [74] J. Servantie and M. Müller. Temperature Dependence of the Slip Length in Polymer Melts at Attractive Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 101(2) :026101, 2008, doi : 10.1103/PhysRevLett.101.026101.

- [75] Martial Deruelle, Matthew Tirrell, Yves Marciano, Hubert Hervet, and Liliane Léger. Adhesion energy between polymer networks and solid surfaces modified by polymer attachment. *Faraday Discussions*, 98(0) :55–65, January 1994, doi : 10.1039/FD9949800055.
- [76] M. Rubinstein, A. Ajdari, L. Leibler, F. Brochard-Wyart, and P.-G. De Gennes. Glissement d’un caoutchouc sur un solide greffée. *C. R. Acad. Sc. Paris*, pages 317–320, 1993.
- [77] A. Casoli, M. Brendle, J. Schultz, P. Auroy, and G. Reiter. Friction induced by grafted polymeric chains. *Langmuir*, 17(2) :388–398, 2001, doi : 10.1021/la0007067.
- [78] T. Vilmin and E. Raphael. Sliding friction between an elastomer network and a grafted polymer layer : The role of cooperative effects. *EPL*, 69(6) :971, 2005, doi : 10.1209/epl/i2004-10451-7.
- [79] C. Cohen. *Mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymères souples*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud, 2011.
- [80] C. Cohen, F. Restagno, C. Poulard, and L. Léger. Incidence of the molecular organization on friction at soft polymer interfaces. *Soft Matter*, 7(18) :8535, 2011, doi : 10.1039/C1SM05874F.
- [81] K. Vorvolakos and M. K. Chaudhury. The Effects of Molecular Weight and Temperature on the Kinetic Friction of Silicone Rubbers. *Langmuir*, 19(17) :6778–6787, 2003, doi : 10.1021/la027061q.
- [82] A. Schallamach. A theory of dynamic rubber friction. *Wear*, 6(5) :375–382, 1963, doi : 10.1016/0043-1648(63)90206-0.
- [83] Y. B. Chernyak and A. I. Leonov. On the theory of the adhesive friction of elastomers. *Wear*, 108(2) :105 – 138, 1986, doi : 10.1016/0043-1648(86)90092-X.
- [84] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, 1961.
- [85] Jian Ping Gong and Yoshihito Osada. Surface friction of polymer gels. *Progress in Polymer Science*, 27(1) :3–38, 2002, doi : 10.1016/S0079-6700(01)00037-5.
- [86] Tristan Baumberger, Christiane Caroli, and Olivier Ronsin. Self-Healing Slip Pulses along a Gel/Glass Interface. *Physical Review Letters*, 88(7) :075509, 2002, doi : 10.1103/PhysRevLett.88.075509.
- [87] T. Baumberger, C. Caroli, and O. Ronsin. Self-healing slip pulses and the friction of gelatin gels. *The European Physical Journal E*, 11(1) :85–93, 2003, doi : 10.1140/epje/i2003-10009-7.
- [88] G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, N. K. Blinova, S. I. Sergeyenkov, M. P. Zabugina, L. V. Titkova, Yu. G. Yanovsky, and V. G. Shalganova. Peculiarities of flow and viscoelastic properties of solutions of polymers with a narrow molecular-weight distribution. *European Polymer Journal*, 9(11) :1231–1249, 1973, doi : 10.1016/0014-3057(73)90123-7.
- [89] J. Sanchez-Reyes and L. A. Archer. Interfacial Slip Violations in Polymer Solutions : Role of Microscale Surface Roughness. *Langmuir*, 19(8) :3304–3312, 2003, doi : 10.1021/la0265326.
- [90] A. Cuenca. *Écoulements de fluides complexes dans des canaux sub-microniques*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2012.

- [91] N. Plucktaveesak, S.-Q. Wang, and A. Halasa. Interfacial Flow Behavior of Highly Entangled Polybutadiene Solutions. *Macromolecules*, 32(9) :3045–3050, 1999, doi : 10.1021/ma981808v.
- [92] Günter Reiter and Rajesh Khanna. Real-Time Determination of the Slippage Length in Autophobic Polymer Dewetting. *Physical Review Letters*, 85(13) :2753–2756, 2000, doi : 10.1103/PhysRevLett.85.2753.
- [93] Igor B. Kazatchkov and Savvas G. Hatzikiriakos. Relaxation effects of slip in shear flow of linear molten polymers. *Rheologica Acta*, 49(3) :267–274, 2010, doi : 10.1007/s00397-009-0416-2.
- [94] JRA Pearson and CJS Petrie. On the melt-flow instability of extruded polymers. In *Polymer systems : deformation and flow*, pages 163–187. Wetton RE, Whorlow RH, macmillan edition, 1968.
- [95] L. A. Archer, R. G. Larson, and Y.-L. Chen. Direct measurements of slip in sheared polymer solutions. *Journal of Fluid Mechanics*, 301 :133–151, 1995, doi : 10.1017/S0022112095003831.
- [96] Keesha A. Hayes, Mark R. Buckley, Haibo Qi, Itai Cohen, and Lynden A. Archer. Constitutive Curve and Velocity Profile in Entangled Polymers during Start-Up of Steady Shear Flow. *Macromolecules*, 43(9) :4412–4417, 2010, doi : 10.1021/ma100162c.
- [97] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, and A. Zirkel. Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties. *Macromolecules*, 27(17) :4639–4647, 1994, doi : 10.1021/ma00095a001.
- [98] L. Aras and M. J. Richardson. The glass transition behaviour and thermodynamic properties of amorphous polystyrene. *Polymer*, 30, 1989, doi : 10.1016/0032-3861(89)90256-5.
- [99] M. Deruelle. *Les polymères aux interfaces, application à l’adhésion solide-elastomère*. Thèse de doctorat, Paris 6, 1995.
- [100] W. P. Cox and E. H. Merz. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science*, 28(118) :619–622, 1958, doi : 10.1002/pol.1958.1202811812.
- [101] Fabrice Cousin. Small angle neutron scattering. *EPJ Web of Conferences*, 104 :01004, 2015, doi : 10.1051/epjconf/201510401004.
- [102] D. Lairez and J. Pelta. Diffusion de neutrons aux petits angles : application à l’étude des macromolécules biologiques en solution. *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 130 :39–62, 2005, doi : 10.1051/jp4 :2005130003.
- [103] J.-P. Cotton, B. Farnoux, and G. Jannink. Neutron Diffraction in Dilute and Semidilute Polymer Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 57(1) :290–294, 1972, doi : 10.1063/1.1677960.
- [104] L. T. Zhuravlev. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 173(1) :1 – 38, 2000, doi : 10.1016/S0927-7757(00)00556-2.
- [105] C. G. Armistead, A. J. Tyler, F. H. Hambleton, S. A. Mitchell, and John A. Hockey. Surface hydroxylation of silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(11) :3947–3953, 1969, doi : 10.1021/j100845a065.
- [106] C. P. Tripp and M. L. Hair. An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica. *Langmuir*, 8(4) :1120–1126, 1992, doi : 10.1021/la00040a018.



- [107] J. R. Vig. UV/ozone cleaning of surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(3) :1027, 1985, doi : 10.1116/1.573115.
- [108] Werner Kern. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(6) :1887–1892, 1990, doi : 10.1149/1.2086825.
- [109] P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserre, and J. J. Benattar. Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers. *Langmuir*, 7(8) :1647–1651, 1991, doi : 10.1021/la00056a017.
- [110] Remmelt Pit. *Mesure locale de la vitesse a l'interface solide-liquide simple : glissement et role des interactions*. thesis, Paris 11, January 1999.
- [111] Tatiana Schmatko. *Etude experimentale des mécanismes moléculaires de la friction fluides simples/solide : rôle des interactions et de la rugosité à l'échelle nanométrique*. thesis, Paris 6, January 2003.
- [112] A. Haouam and E. Pefferkorn. Adsorption and desorption of macromolecules at a solid—liquid interface. *Colloids and Surfaces*, 34(4) :371–379, 1988, doi : 10.1016/0166-6622(88)80161-6.
- [113] Sudam K. Parida, Sukalyan Dash, Sabita Patel, and B. K. Mishra. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 121(1) :77–110, 2006, doi : 10.1016/j.cis.2006.05.028.
- [114] P. Drude. Ueber Oberflächenschichten. II. Theil. *Annalen der Physik*, 1889, doi : 10.1002/andp.18892720409.
- [115] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland Personal Library, 1988.
- [116] Jean Daillant and Alain Gibaud, editors. *X-ray and Neutron Reflectivity : Principles and Applications*. Lecture Notes in Physics. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009.
- [117] Marceau Hénot, Marion Grzelka, Jian Zhang, Sandrine Mariot, Eric Drockenmuller, Liliane Léger, and Frédéric Restagno. Supplementary materials - Temperature-Controlled Slip of Polymer Melts on Ideal Substrates. *Physical Review Letters*, 121(17) :9, 2018.
- [118] D. Frot. *Étude expérimentale de la dynamique de polymères au voisinage d'une surface solide par recouvrement de fluorescence après photolyse en onde évanescente*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1991.
- [119] G. Massey. *Étude expérimentale du glissement de polymères fondus sous cisaillement à une interface solide*. Thèse de doctorat, Paris 6, 1995.
- [120] J. Vasquez. *Étude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymère fondu - solide*. Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2003.
- [121] E. Durliat. *Étude expérimentale du glissement d'un polymère fondu sur une surface solide décorée de polymère*. Thèse de doctorat, Université Paris 6, 1997.
- [122] Marceau Hénot, Alexis Chennevière, Eric Drockenmuller, Liliane Léger, and Frédéric Restagno. Comparison of the Slip of a PDMS Melt on Weakly Adsorbing Surfaces Measured by a New Photobleaching-Based Technique. *Macromolecules*, 50(14) :5592–5598, 2017, doi : 10.1021/acs.macromol.7b00601.
- [123] Marceau Hénot, Marion Grzelka, Jian Zhang, Sandrine Mariot, Iurii Antoniuk, Eric Drockenmuller, Liliane Léger, and Frédéric Restagno. Temperature-Controlled Slip

- of Polymer Melts on Ideal Substrates. *Physical Review Letters*, 121(17) :177802, 2018, doi : 10.1103/PhysRevLett.121.177802.
- [124] T. Kataoka and S. Ueda. Viscosity–molecular weight relationship for polydimethylsiloxane. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Letters*, 4(5) :317–322, 1966, doi : 10.1002/pol.1966.110040503.
- [125] A. Chennevière, E. Drockenmuller, D. Damiron, F. Cousin, F. Boué, F. Restagno, and L. Léger. Quantitative Analysis of Interdigitation Kinetics between a Polymer Melt and a Polymer Brush. *Macromolecules*, 46(17) :6955–6962, 2013, doi : 10.1021/ma4007335.
- [126] L. Léger, H. Hervet, G. Massey, and E. Durliat. Wall slip in polymer melts. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9(37) :7719–7740, 1997, doi : 10.1088/0953-8984/9/37/006.
- [127] A. Schallamach. How does rubber slide? *Wear*, 17(4) :301–312, 1971, doi : 10.1016/0043-1648(71)90033-0.
- [128] Oliver Bäumchen. *Fluidics of thin polymer films : boundary conditions and interfacial phenomena*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2010.
- [129] C. Cohen, D. Damiron, S. B. Dkhil, E. Drockenmuller, F. Restagno, and L. Léger. Synthesis of well-defined poly(dimethylsiloxane) telechelics having nitrobenzoxadiazole fluorescent chain-ends via thiol-ene coupling. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 50(9) :1827–1833, 2012, doi : 10.1002/pola.25952.
- [130] F. Boué and P. Lindner. Semi-Dilute Polymer Solutions under Shear. *Europhysics Letters (EPL)*, 25(6) :421–427, 1994, doi : 10.1209/0295-5075/25/6/005.
- [131] Jules J. Magda, Chang Soon Lee, Susan J. Muller, and Ronald G. Larson. Rheology, flow instabilities, and shear-induced diffusion in polystyrene solutions. *Macromolecules*, 26(7) :1696–1706, 1993, doi : 10.1021/ma00059a032.
- [132] Y. Tran and P. Auroy. Synthesis of Poly(styrene sulfonate) Brushes. *Journal of the American Chemical Society*, 123(16) :3644–3654, 2001, doi : 10.1021/ja992562s.
- [133] P. K. Bhattacharjee, J. P. Oberhauser, G. H. McKinley, L. G. Leal, and T. Sridhar. Extensional Rheometry of Entangled Solutions. *Macromolecules*, 35(27) :10131–10148, 2002, doi : 10.1021/ma0118623.
- [134] M. V. Acharya, P. K. Bhattacharjee, D. A. Nguyen, and T. Sridhar. Are Entangled Polymeric Solutions Different from Melts? *AIP Conference Proceedings*, 1027(1) :391–393, 2008, doi : 10.1063/1.2964702.
- [135] K. Osaki, M. Fukuda, and M. Kurata. Relaxation spectra of concentrated polystyrene solutions. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 13(4) :775–786, 1975, doi : 10.1002/pol.1975.180130410.
- [136] Robert F Landel, John W Berge, and John D Ferry. Viscosities of concentrated polymer solutions. IV. Cellulose tributyrat. *Journal of Colloid Science*, 12(4) :400–411, 1957, doi : 10.1016/0095-8522(57)90039-9.
- [137] Myrle F Johnson, Warren W Evans, Ivo Jordan, and John D Ferry. Viscosities of concentrated polymer solutions. II. Polyisobutylene. *Journal of Colloid Science*, 7(5) :498–510, 1952, doi : 10.1016/0095-8522(52)90033-0.
- [138] T. G. Fox. Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1 :123, 1956.

- [139] L. J. Garfield and S. E. Petrie. Viscosity and Glass-Transition Behavior of Polymer—Diluent Systems <sup>1</sup>. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(7) :1750–1754, 1964, doi : 10.1021/j100789a013.
- [140] Thomas G. Fox and Paul J. Flory. The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight. *Journal of Polymer Science*, 14(75) :315–319, 1954, doi : 10.1002/pol.1954.120147514.
- [141] G. C. Berry and T. G. Fox. The viscosity of polymers and their concentrated solutions. In *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, volume 5 of *Advances in Polymer Science*, pages 261–357. Spinger, 1968.
- [142] Malcolm L. Williams, Robert F. Landel, and John D. Ferry. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14) :3701–3707, 1955, doi : 10.1021/ja01619a008.
- [143] L. G. Parratt. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Physical Review*, 95(2) :359–369, July 1954, doi : 10.1103/PhysRev.95.359.
- [144] Didier Lairez, Alexis Chennevière, and Frédéric Ott. Exact resolution function for double-disk chopper neutron time-of-flight spectrometers : Application to reflectivity. *arXiv :1906.09577 [physics]*, 2019. arXiv : 1906.09577.
- [145] Caroline Housmans, Michele Sferrazza, and Simone Napolitano. Kinetics of Irreversible Chain Adsorption. *Macromolecules*, 47(10) :3390–3393, May 2014, doi : 10.1021/ma500506r.
- [146] J. C. Dijt, M. A. Cohen Stuart, and G. J. Fleer. Kinetics of Adsorption and Desorption of Polystyrene on Silica from Decalin. *Macromolecules*, 27(12) :3207–3218, 1994, doi : 10.1021/ma00090a014.

**Titre :** Mécanismes de frottement aux interfaces polymères liquides / solide : propriétés de glissement et structure interfaciale

**Mots clés :** glissement, frottement, solution de polymère, polymères fondus, structure d'interface

**Résumé :** Le but de ce travail de thèse est d'identifier les mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement de polymères liquides sur une paroi solide. Dans une première partie, nous avons étudié l'influence de la température  $T$  sur le glissement de fondus. Grâce à la technique de vélocimétrie par photoblanchiment, nous avons mesuré la longueur de glissement de PDMS pour plusieurs températures et vérifié l'hypothèse de Navier, qui permet de définir le coefficient de frottement interfacial  $k$  comme le rapport entre la viscosité et la longueur de glissement. Loin de la température de transition vitreuse,  $k$  augmente exponentiellement avec  $1/T$ , tendance que nous avons vérifiée par une mesure indépendante pour des lentilles de PDMS réticulé. Ainsi, le mécanisme de frottement d'un fondu de polymère est un processus thermiquement activé. La comparaison des énergies d'activation du frottement et de la viscosité prédit le sens de variation de la longueur de glissement avec la température.

Le second volet de notre travail s'est focalisé sur l'identification des mécanismes moléculaires du frottement de solutions semi-diluées de polymère. Les expériences de glissement pour des solutions

de PS dans le DEP nous ont permis de mettre en évidence un régime transitoire de glissement des solutions, correspondant à une mise en glissement du fluide. Nous avons proposé un modèle de glissement d'un fluide de Maxwell en accord quantitatif avec les expériences.

Dans le régime de glissement stationnaire, nous avons étudié l'influence de la fraction volumique  $\phi$  en polymère sur le frottement des solutions. En régime newtonien, la loi d'échelle mesurée pour  $k(\phi)$  met en évidence la dépendance du coefficient de frottement interfacial avec l'écart à la température de transition vitreuse des solutions. Nous attribuons le frottement des solutions de PS dans le DEP au frottement des blobs sur la paroi et non à la formation d'une couche déplétée en polymère.

Enfin des expériences de réflectivité de neutrons nous ont permis d'observer directement l'interface solide / solution de polymère. Nous avons mis en évidence l'existence d'une couche adsorbée en polymère. Nous avons mesuré son profil de concentration en fonction de la distance à la paroi. L'interdigitation des chaînes libres et de surface affecte le glissement des solutions.

**Title:** Friction mechanisms at solid / liquid polymers interfaces : wall slip and interfacial structure

**Keywords:** slippage, friction, solutions of polymer, melt, interfacial structure

**Abstract:** The aim of this work is to identify the molecular mechanisms driving the friction of liquid polymers on a solid substrate.

First, we studied the effect of the temperature  $T$  on the slippage properties of PDMS melts. Using a velocimetry technique based on photobleaching, we measured the temperature dependence of the slip length of PDMS and checked the validity of Navier's hypothesis, which defines the friction coefficient  $k$  as the ratio between the bulk viscosity to the slip length. Far above the glass transition temperature,  $k(T)$  increases exponentially with  $1/T$ , a result that we confirmed with an independent measurement of  $k$  for the friction of crosslinked PDMS lenses. The friction mechanism of melts is a thermally activated process. The comparison of the activation energies for the friction and for the viscosity allows one to predict if the slip length increases or decreases with temperature.

We then focused our work on the identification of the friction mechanisms of semi diluted polymer solutions. Based on slip experiments of PS in DEP solutions,

we evidenced a transient onset of slippage regime. Considering the viscoelasticity of the fluid and its friction properties, we developed a mechanical model of friction of a Maxwell-like fluid that well describes our experimental data.

In the stationary slippage regime, we studied the influence of the polymer volume fraction  $\phi$  on the slippage of solutions of polymer. In the Newtonian regime, the measured scaling law for  $k(\phi)$  highlights the dependence of the friction coefficient on the distance to the glass transition temperature of the solution. Thus, the friction of the PS in DEP solutions can be attributed to the friction of blobs on the surface, rather than to the existence of a depletion layer.

We directly observed the solid / polymer solution interface thanks to neutron reflectivity: these experiments reveal the formation of an adsorbed polymer layer and we could measure its concentration profile close to the solid wall. The interdigitation between volume and surface polymer chains plays a key role in the slippage of the solutions.

