Morphologie et propriétés mécaniques de films lubrifiants auto-assemblés réticulés en milieu aqueux

Jeanne-Marie Lagleize

▶ **To cite this version:**

Jeanne-Marie Lagleize. Morphologie et propriétés mécaniques de films lubrifiants auto-assemblés réticulés en milieu aqueux. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Bordeaux 1, 2010. Français. NNT : . tel-00626960

HAL Id: tel-00626960

https://theses.hal.science/tel-00626960

Submitted on 27 Sep 2011

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.

N° d'ordre : 4175

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

École doctorale des sciences chimiques

par

JEANNE-MARIE LAGLEIZE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Morphologie et propriétés mécaniques de films lubrifiants auto-assemblés réticulés en milieu aqueux

---

Date de soutenance : 15 Décembre 2010

Après avis de : M. Gustavo Luengo Rapporteur

M. Denis Mazuyer Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M.	Jean-François Berret	Directeur de recherche CNRS	Examinateur
M.	Carlos Drummond	Chargé de recherche CNRS	Codirecteur de thèse
M.	Ivan Iordanoff	Professeur, Bordeaux 1	Examinateur
M.	Gustavo Luengo	Directeur RetD L'Oréal	Rapporteur
M.	Denis Mazuyer	Professeur, EC Lyon	Rapporteur
M.	Philippe Richetti	Directeur de recherche, CNRS	Codirecteur de thèse

-2010-

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

Tout d'abord, ce travail n'aurait pu aboutir sans l'accord de mes rapporteurs, Gustavo Luengo et Denis Mazuyet que je remercie vivement d'avoir accepté de juger ce travail ainsi que mes examinateurs, Ivan Iordanoff et Jean-François Berret.

Je tiens à remercier Philippe Richetti sous la casquette (ou plutôt le chapeau d'Indiana Jones !) de directeur de laboratoire qui m'a permis de mener à son terme ce travail de thèse dans les meilleures conditions.

Je remercie également Philippe dans son rôle de directeur de thèse. Combiner les deux rôles n'a pas toujours été facile et je te remercie pour le temps que tu m'as accordé ainsi que tes corrections/idées pertinentes.

Un grand merci à Carlos, travailler au quotidien avec toi a été un réel plaisir. Tu es un directeur de thèse très présent, très patient et très sympathique ! Merci de m'avoir initiée à la technique de SFA, qui finalement finit par me manquer ! La salle de SFA est une salle un peu magique où le temps s'arrête. Je n'oublie pas non plus nos séances de « détente » de clivage de mica ! Merci pour m'avoir confié tes secrets sur la tribologie, tes conseils précieux, pour ton calme à toute épreuve. Je te souhaite (surtout pour les futurs étudiants) beaucoup de thésards.

Je remercie également chaleureusement Jean-Paul qui nous a rejoints par la suite, tes conseils, tes idées et ton dynamisme m'ont été très précieux.

Sidi Hassan ارڭش *pour m'avoir formée à l'AFM, avoir bien voulu me le « prêter » et surtout être là quand on a besoin de toi ! Par contre fais attention, je connais presque toutes tes cachettes maintenant ! Mais promis je ne dirai pas où sont cachées les cornes de gazelle.*

Joanna, merci pour ta disponibilité et ton écoute. En cas de coup dur tu sais toujours trouver les mots d'encouragements !

Je remercie également l'ensemble de l'équipe SFA, Igor, avec qui nous nous sommes souvent partagés l'AFM, la SFA et la hotte, ton sourire et ta bonne humeur sont vraiment un rayon de soleil dans le labo. Je ne traduis pas cette phrase, je sais que de toute façon tu comprends tout ! Je vous souhaite plein de bonnes choses pour la suite, à toi et à Diana. Merci également aux « nouveaux » : Bharani, Emeline, Anne-Sophie…Les membres de l'équipe SFA viennent d'horizons très différents avec cependant un même trait commun qui est le respect et l'ouverture vers les autres qui en fait une équipe idéale pour travailler. Bonne chance à tous !

Je souhaite également remercier tous les services qui travaillent dans l'ombre et sont pourtant essentiels. Corinne, un grand merci pour ton efficacité à toute épreuve. Merci à la cellule gestion et en particulier Christine qui nous accompagne dans toutes nos missions, merci à Nadine, la gardienne de la bibliothèque. Merci à la cellule instrumentation, Ahmed, Lionel, Pascal, à l'atelier mécanique, Philippe, Manu et Jean-Yves, et au service info, Anne, Sandrine, J-Luc, Philippe pour leur aide au quotidien.

Je remercie également le personnel du LTDS à Lyon, et en particulier Juliette Cayer-Barrioz et Denis Mazuyer qui m'ont accueillie à deux reprises au sein de leur labo et qui m'ont permis de réaliser des expériences sur le tribomètre EHD (« dans la vraie vie !! »). Juliette merci beaucoup pour ton aide sur les manips, ton assistance logistique et tes adresses de resto ! Ces séjours à Lyon ont toujours été très sympathiques.

Un grand merci aussi à Suzanne Giasson de l'université de Montréal qui a été d'une aide précieuse pour la fin de mon dernier chapitre !

Ces trois années de thèse ne se résument pas à ce manuscrit, elles ont été bien plus riches notamment sur le plan personnel et je souhaite remercier les gens que j'ai cotoyé et qui sont devenus des amis.

Je souhaite tout d'abord remercier Brigitte, nous avons commencé à travailler ensemble et c'était un vrai plaisir. Tu m'as beaucoup épaulé et je t'en remercie, si ce travail a abouti c'est aussi un peu grâce à toi.

Merci également à Damien qui a été le point de départ de tout ceci.

Sophie, plus qu'un bureau, nous avons partagé beaucoup de bons moments et ce n'est pas terminé !

Un grand merci également à Ahmed et Maryse.

Et puis il y a aussi les collègues de tous les jours, les « non-permanents »…

Les anciens, Jeff et Seb, Seb, plus que le Père Noël tu seras toujours pour moi le boss d'Art of Illusion, (si ça te dit tu peux écrire « Art of Illusion pour les nuls », je te garantis un best seller au CRPP !).

Ceux qui m'ont accompagnée pendant ces trois années :

Karell, on a mis du temps à se connaître et je t'avoue je m'en mords les doigts. Heureusement il y a les fêtes du CRPP !!En tout cas je ne te souhaite que le meilleur et n'oublie pas que tu as toujours une chambre à Bordeaux !

Célia, mon accolyte de gym, ma jumelle selon certains…Merci pour ton dynamisme et tous ces bons moments !

Nico le pro de la voiture-balai ! Tu me donnes confiance en l'avenir quand je vois le résultat d'un mélange périgourdo-vendéen !

Damien, notre colloc de la dernière heure, t'inquiète tu as aussi toujours ta chambre, arrange toi avec Karell ! Et si tu as besoin de parler le vendredi après midi, tu as mon adresse mail !

Ceux qui sont arrivés entre temps :

Mélanie, ton moral d'acier m'impressionne, merci de nous avoir tous soutenus (et supportés) pendant la période de rédaction, j'espère pouvoir faire de même avec toi maintenant ! Par contre juste pour info, je crois que je vais me mettre au volley le jeudi soir !

Valérie, quel courage d'avoir partagé le bureau des garçons pendant tout ce temps ! Merci pour les bons moments passés ensemble.

Andie, la pro des commandes groupées, merci !

Je n'oublie pas non plus Amélie, Gaétane, Hélène, Fabienne, Tatiana, Ludivine, Fred, Julien V, Julien K, Damien H, Simon, Mathieu, Antonin, Victoria, Sandy…

J'en oublie sûrement et je m'en excuse, à tous plein de bonnes choses pour la suite.

Je tiens à remercier ceux qui sont là depuis toujours, ma famille. Papa, maman merci pour votre soutien et vos encouragements pendant toutes ces années, merci d'avoir toujours respecté nos choix. Juliette, Vincent, ma vie ne serait pas pareille sans vous ! Je remercie également Joël et ma belle-famille qui ont, eux aussi, suivi de près cette aventure ! J'ai également une pensée pour ceux qui hélas sont partis trop tôt.

Enfin Philippe, j'ai des milliers de choses à te dire mais on a le temps pour ça, simplement merci d'être là. Prends soin de toi, mais je compte bien être là pour y veiller.

Sommaire

INTRODUCTION _____ *1*

CHAPITRE 1 Méthodes et rappels _____ *7*

1.1. Techniques de caractérisation _____ **8**

1.1.1. Diffusion de la lumière _____ 8

1.1.2. La microbalance à cristal de quartz avec mesure de dissipation (QCM-D) _____ 11

1.1.3. La microscopie à force atomique ou AFM _____ 16

1.1.4. L'appareil de mesure de forces de surface ou Surface Force Apparatus (SFA) _____ 21

1.1.5. Le tribomètre Iris (LTDS) _____ 36

1.2. Rappels _____ **41**

1.2.1. Lois générales de la friction _____ 41

1.2.2. Les tensioactifs _____ 45

1.2.3. Les polymères _____ 61

1.2.4. Systèmes mixtes tensioactif copolymère _____ 72

1.2.5. Système film de polyélectrolytes formant un hydrogel par réticulation chimique _____ 76

1.3. Conclusion _____ **78**

CHAPITRE 2 : Système tensioactif cationique/copolymère double hydrophile anionique-neutre _____ *83*

2.1. Présentation du système _____ **84**

2.1.1. Conditions expérimentales _____ 85

2.1.2. Comportement du système en solution _____ 86

2.1.3. Résultats déjà connus _____ 87

2.2. Etude de l'adsorption du système _____ **91**

2.2.1. Quantification de l'adsorption par QCM _____ 91

2.2.2. Morphologie du film adsorbé _____ 99

2.3. Comportement sous contrainte _____ **107**

2.3.1. Film mixte dimère + PAA-PAM _____ 107

2.3.2. Formulation : Influence du degré d'oligomérisation du tensioactif _____ 128

2.3.3. Formulation : Influence de la taille du polymère _____ 136

2.3.4. Etude des propriétés de lubrification du système mixte dimère/PAA-PAM au tribomètre IRIS 144

2.4. Conclusion 150

Chapitre 3: Etude du renforcement de la cohésion d'un film de copolymère tribloc par réticulation chimique 155

3.1. Rappels et précisions 156

3.1.1. Système étudié 156

3.1.2. La poly(L-lysine) 156

3.1.3. Réaction de réticulation 158

3.1.4. Etudes précédentes 161

3.2. Système Plys-PAA-Plys : Résultats expérimentaux 168

3.2.1. Chimie et procédés 168

3.2.2. Comportement en solution 169

3.2.3. Etude de l'adsorption par QCM 171

3.2.4. Structure et cohésion du film adsorbé : Etude par AFM 179

3.2.5. Etude du comportement tribologique du gel moléculaire à l'aide du SFA 191

3.3. Conclusion 204

CONCLUSION 209

Introduction

Pourquoi avançons-nous quand nous mettons un pied devant l'autre ? Pourquoi une roue de voiture se déplace-t-elle et ne patine pas indéfiniment ? Pourquoi un ski glisse sur la neige alors qu'un après- ski s'y accroche ? Pourquoi l'encre se dépose-t-elle sur le papier ?

Nous pouvons répondre en partie à toutes ces questions grâce à la tribologie ; du grec *tribein* (frottement) et *logos* (étude), la tribologie concerne la science des frottements et sera au cœur de l'étude présentée dans ce manuscrit. La description des forces de frottements est une science complexe, elle fait intervenir un nombre important de paramètres, rendant la modélisation des phénomènes souvent très compliquée. Les échelles d'étude varient énormément. Un même événement de friction pourra être étudié à un niveau macroscopique, par exemple la friction d'un câble sur une poulie ralentissant le mouvement, nous nous situons alors dans le domaine de la mécanique. Il pourra aussi bien être étudié à l'échelle nanométrique au niveau des interactions entre les molécules du câble et celles de la poulie, les considérations seront alors de l'ordre de la physico-chimie. La difficulté réside, dans la plupart des cas, dans le fait que les effets les plus macroscopiques sont induits par des phénomènes nanométriques. Mais d'où vient alors réellement le frottement ? Le frottement est une action de contact qui a lieu entre deux surfaces en mouvement l'une par rapport à l'autre. Qu'elle soit visible à l'œil nu ou au contraire de l'ordre du nanomètre, chaque surface possède une rugosité propre et donc de multi-aspérités. Sous une contrainte normale, ces aspérités entrent en contact. Si un mouvement tangentiel est appliqué, elles créent une résistance au mouvement, entrainant par exemple, des phénomènes de déformation, d'abrasion ou encore des réactions chimiques et par conséquent des dissipations d'énergie. Ces considérations géométriques ne sont pas les seules mises en cause, les forces d'interaction sévissant entre les surfaces doivent aussi être prises en compte. Des forces adhésives vont, par exemple, elles aussi s'opposer au mouvement tangentiel.

Contrairement aux idées reçues, les frottements sont indispensables dans certains cas de la vie quotidienne, pour écrire ou marcher par exemple. Il va cependant souvent falloir les maîtriser car ils seront la cause de dissipation d'énergie et souvent d'usure des matériaux. Les maitriser permettra d'assurer le bon fonctionnement et la fiabilité des machines, d'améliorer le rendement et la longévité des appareils.

Dès l'antiquité, ce type de problème est résolu avec l'utilisation de lubrifiants qui ne sont alors que des simples graisses animales. Ce n'est qu'avec l'essor des transports, où la friction est un paramètre critique, que des améliorations notables apparaissent dans ce domaine.

Grâce à ces perfectionnements, l'industrie a aujourd'hui accès à une large gamme de lubrifiants, principalement organiques qui répondent à des applications de plus en plus spécifiques. Le choix d'un lubrifiant devient alors assez complexe : prenons par exemple le cas d'un moteur, le lubrifiant doit être capable de refroidir les zones chaudes du contact, protéger les surfaces internes contre la corrosion, nettoyer et protéger les organes du moteur et bien évidemment réduire les frottements c'est-à-dire faciliter la mise en mouvement de toutes les pièces quelque soit le niveau de température. A chaque type d'application correspondra un lubrifiant bien particulier.

L'objet de cette thèse est d'étudier une toute autre classe de lubrifiant, les lubrifiants aqueux, nécessaires pour répondre par exemple à des contraintes biomédicales avec des exigences de compatibilité ou à des besoins environnementaux, car ils sont moins polluants.

Cette étude reste cependant fondamentale, bien en amont des applications et explore des systèmes modèles à une échelle nanométrique dans un contact symétrique. Les deux surfaces seront de même nature, lisses à l'échelle moléculaires pour éviter toutes contributions dues à la rugosité.

Dans ce contexte, plusieurs systèmes peuvent être envisagés :

-Les premiers candidats sont des molécules particulières, les tensioactifs. Effectivement, il a été montré que l'auto-assemblage de ces molécules en monocouche sur des surfaces solides dans l'air modifiait les propriétés de surface. Suivant l'environnement extérieur[1] (pression, humidité, température, vitesse de cisaillement et densité de molécules sur les surfaces) ou les paramètres intrinsèques à la molécule[2] tels que la longueur de chaîne, ou le groupe terminal fonctionnel, la force de friction mesurée peut être très faible. Dans cette étude, nous allons nous intéresser à une classe particulière de molécules, les tensioactifs chargés qui s'auto-adsorbent sur les surfaces immergées dans une solution en une bicouche homogène. En effet, plusieurs études[3,4,5,6] témoignent des bonnes propriétés de lubrification de ces films. Ces études expliquent ces propriétés par deux raisons. La première est que les molécules étant chargées, les surfaces en contact comportant chacune un film de lubrifiant ne sont pas adhésives. La seconde raison est qu'à chaque tête polaire sont associées quelques molécules d'eau, ces têtes étant orientées vers l'extérieur de la surface, un film aqueux sera formé entre les surfaces en contact favorisant le glissement. L'inconvénient de ce type de système est que les deux couches de tensioactifs adsorbés sont souvent peu cohésives. Sous

contrainte mécanique, une partie du film lubrifiant peut être éjectée vers l'extérieur du contact mécanique entrainant l'endommagement des surfaces à protéger.

-Une deuxième approche consiste à utiliser des polymères. Plusieurs études montrent que des polymères employés dans des conditions adaptées peuvent être de bons lubrifiants. Klein et al. ont mesuré une diminution significative des forces de friction en présence de brosses de polystyrène en bon solvant et sous faible compression[7]. Ils ont conclu que cette faible friction avait une origine entropique. Les effets de volume exclu, qui réduisent l'entropie de configuration des chaînes, dominent les interactions, créant une répulsion à longue portée qui maintient les surfaces séparées[8]. D'autre part, des études théoriques[8] montrent qu'en bon solvant et quand la contrainte normale ne dépasse pas une certaine valeur, les chaînes ne sont que faiblement interpénétrées, ce qui maintient une zone relativement fluide à l'interface des brosses, facilitant le glissement. D'autres études rapportent que la bonne lubrification des polymères dépend fortement des paramètres expérimentaux : les conditions de solvant, la morphologie et la densité de polymères sont des paramètres importants[9,10]. Le dernier est d'ailleurs critique dans des conditions d'auto-adsorption car les molécules sont gênées par l'encombrement stérique des molécules déjà adsorbées et il est difficile d'obtenir un bon taux de couverture des surfaces. C'est ce qui rend l'utilisation des polymères complexe.

Notre objectif est de formuler des systèmes lubrifiants par auto-adsorption suffisamment denses et cohésifs pour avoir de bonnes performances. Nous allons suivre deux stratégies :

La première, consistera à combiner par auto-assemblage les deux composés décrits ci-dessus. Le tensioactif formera une couche homogène sur la surface utilisée et la cohésion sera renforcée par un copolymère associatif qui permettra la formation d'un réseau entre les têtes des tensioactifs. Le comportement lubrifiant de tels systèmes à l'échelle moléculaire est encore assez méconnu. Lors de travaux précédents que je rappellerai par la suite[3,11,12], notre équipe a étudié plusieurs systèmes. Elle s'est d'abord penchée sur un système polymère dibloc hydrophile/hydrophobe qui s'adsorbe par ségrégation du bloc hydrophobe du copolymère avec les chaînes aliphatiques du tensioactif. La partie hydrophobe du tensioactif est ainsi greffée dans la bicouche de tensioactif. Plusieurs tensioactifs ont été étudiés et si les résultats sont différents, nous pouvons conclure dans tous les cas à une coadsorption du

tensioactif et du copolymère entraînant des changements de comportements de lubrification du film obtenu.
Dans ce manuscrit, nous utiliserons une autre classe de polymères, qui sont des polyélectrolytes avec de charges opposées à celles des tensioactifs[13]. Ils s'associent aux tensioactifs de manière électrostatique. Nous étudierons comment le système s'adsorbe sur la surface choisie, le mica ou la silice, en fonction de deux paramètres : le degré d'oligomérisation du tensioactif et la taille du copolymère associatif. Nous verrons alors qu'un tel système améliore effectivement la cohésion du film lubrifiant sous compression et sous cisaillement même s'il présente des comportements originaux que nous décrirons. L'effet des paramètres précités sera discuté.

Une deuxième approche consistera à créer chimiquement un gel sur nos surfaces par des réactions de réticulation. Une étude précédente[14] s'est intéressée au triblock poly(L-lysine)-PDMS-poly(L-lysine). Si l'architecture de la molécule est bien choisie, le copolymère s'adsorbe en un film moléculaire lisse sur les surfaces d'étude par l'intermédiaire des blocs poly(L-lysines). Le tribloc présente de bonnes propriétés de lubrification mais comme dans le cas des bicouches de tensioactifs, il est rapidement endommagé sous contrainte. Le but de l'étude était donc de réticuler chimiquement les chaînes entre-elles au niveau des blocs poly(L-lysines) avec un diacide carboxylique afin d'améliorer la cohésion du film. Suivant la taille de cet acide, les résultats sont différents. Avec un acide court, la cohésion est diminuée et le film est très rapidement endommagé. Avec un acide plus long, la cohésion est améliorée mais les performances de lubrification se détériorent. La nouvelle stratégie explorée dans ce travail est d'utiliser un autre tribloc, la poly(L-lysine)-PAA-poly(L-lysine) qui s'auto-assemblera également en film sur la surface et d'en réticuler les blocs centraux grâce à une molécule de diamine. Les effets sur la cohésion et les propriétés de lubrification des films seront étudiées.

Les différentes caractérisations s'effectuent au moyen de plusieurs techniques qui seront rappelées dans le prochain chapitre. La diffusion de la lumière est une étude en amont où les systèmes sont caractérisés en solution. La microscopie à force atomique (AFM) permettra une approche morphologique où le comportement interfacial du système sera sondé afin de caractériser son adsorption. Cette étude est essentielle car la morphologie des films adsorbés influence les propriétés de lubrification. En effet l'adsorption d'agrégats ou la présence d'inhomogénéités entraîneront assez souvent une mauvaise lubrification ou un

endommagement plus rapide de la couche sous cisaillement. Nous quantifierons également l'adsorption de nos systèmes à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz. Enfin nous étudierons les interactions normales ou de cisaillement de deux surfaces identiques mises en contact à l'aide de l'appareil à mesure de force-nanotribomètre (SFA-nanotribometer).

1. Yoshizawa, H. & Israelachvili, J. Fundamental mechanisms of interfacial friction. 2. Stick-slip friction of spherical and chain molecules. *The Journal of Physical Chemistry* **97**, 11300-11313 (1993).
2. Liu, Y., Evans, D.F., Song, Q. & Grainger, D.W. Structure and Frictional Properties of Self-Assembled Surfactant Monolayers. *Langmuir* **12**, 1235-1244 (1996).
3. Blom, A., Drummond, C., Wanless, E.J., Richetti, P. & Warr, G.G. Surfactant Boundary Lubricant Film Modified by an Amphiphilic Diblock Copolymer. *Langmuir* **21**, 2779-2788 (2005).
4. Richetti, P., Drummond, C., Israelachvili, J., In, M. & Zana, R. Inverted stick-slip friction. *Europhys.Lett* **55**, 653
5. Drummond, C., Israelachvili, J. & Richetti, P. Friction between two weakly adhering boundary lubricated surfaces in water. *Phys. Rev. E* **67**, 066110 (2003).
6. Drummond, C., Elezgaray, J. & Richetti, P. Behavior of adhesive boundary lubricated surfaces under shear: A new dynamic transition. *Europhys.Lett* **58**, 503 (2002).
7. Klein, J. Long-ranged surface forces:the structure and dynamics of polymers at interfaces. *Pure Appl Chem* **64**, 1577-1584
8. Klein, J., Kumacheva, E., Mahalu, D., Perahia, D. & Fetters, L.J. Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes. *Nature* **370**, 634-636 (1994).
9. Chen, M., Briscoe, W.H., Armes, S.P. & Klein, J. Lubrication at Physiological Pressures by Polyzwitterionic Brushes. *Science* **323**, 1698-1701 (2009).
10. Schorr, P.A., Kwan, T.C.B., Kilbey, S.M., Shaqfeh, E.S.G. & Tirrell, M. Shear Forces between Tethered Polymer Chains as a Function of Compression, Sliding Velocity, and Solvent Quality. *Macromolecules* **36**, 389-398 (2003).
11. Robelin, C., Duval, F.P., Richetti, P. & Warr, G.G. Grafting of Diblock Copolymers onto Adsorbed Surfactant Films. *Langmuir* **18**, 1634-1640 (2002).
12. Drummond, C., In, M. & Richetti, P. Behavior of adhesive boundary lubricated surfaces under shear: Effect of grafted diblock copolymers. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics* **15**, 159-165 (2004).
13. Drummond, C., Marinov, G. & Richetti, P. Reinforcement of a Surfactant Boundary Lubricant Film by a Hydrophilic−Hydrophilic Diblock Copolymer†. *Langmuir* **24**, 1560-1565 (2008).
14. Drummond, C., Richetti, P., Rodríguez-Hernández, J. & Lecommandoux, S. Triblock Copolymer Lubricant Films under Shear: Effect of Molecular Cross-Linking. *The Journal of Adhesion* **83**, 431 (2007).

CHAPITRE 1 Méthodes et rappels

Dans ce chapitre, nous décrivons les principales techniques expérimentales qui seront utilisées dans la suite de cette étude. Nous rappelons aussi certaines généralités sur les systèmes étudiés, tensioactifs et polymère et certains aspects sur la friction des films de tensioactifs et de polymères pour faciliter la compréhension de nos études.

CHAPITRE 1 Méthodes et rappels _____ *7*

1.1. Techniques de caractérisation _____ **8**

1.1.1. Diffusion de la lumière _____ 8

1.1.2. La microbalance à cristal de quartz avec mesure de dissipation (QCM-D) _____ 11

1.1.3. La microscopie à force atomique ou AFM _____ 16

1.1.4. L'appareil de mesure de forces de surface ou Surface Force Apparatus (SFA) _____ 21

1.1.5. Le tribomètre Iris (LTDS) _____ 36

1.2. Rappels _____ **41**

1.2.1. Lois générales de la friction _____ 41

1.2.2. Les tensioactifs _____ 45

1.2.3. Les polymères _____ 61

1.2.4. Systèmes mixtes tensioactif copolymère _____ 72

1.2.5. Système film de polyélectrolytes formant un hydrogel par réticulation chimique _____ 76

1.3. Conclusion _____ **78**

1.1. Techniques de caractérisation

Dans cette première partie, nous introduisons les différentes techniques utilisées, la diffusion de la lumière, la microbalance à cristal de quartz, la microscopie à force atomique, l'appareil de mesure de force-nanotribomètre et le tribomètre.

1.1.1. Diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière est une technique importante dans notre étude car elle permet de caractériser les solutions de tensioactifs et de polymère dans lesquelles les surfaces sont immergées pour réaliser l'adsorption des films lubrifiants.

1.1.1.1. Principe

La diffusion de la lumière est une technique qui permet de déterminer la présence d'objets en solution et leurs caractéristiques (taille, coefficient de diffusion….) de manière non destructive. Cette technique est basée sur la diffusion élastique de la lumière ou diffusion Rayleigh[1]. Lorsqu'une molécule est éclairée par un faisceau lumineux, elle subit une onde électromagnétique de longueur d'onde λ et de fréquence f, elle est donc soumise à un champ électrique oscillant. Son nuage électronique se déforme, formant un dipôle oscillant à la même fréquence f. De la même manière, si une assemblée de petites particules (petites devant la longueur d'onde du champ incident) est irradiée, il y aura diffusion dans toutes les directions d'un champ électrique de même longueur d'onde que le champ incident. Sous l'effet du mouvement brownien des particules, le champ incident subit des variations temporelles, qui dans les conditions d'une source monochromatique et cohérente, *i.e.* un laser, se traduisent en interférences constructrices ou destructrices. L'autocorrélation de l'intensité de la lumière en fonction du temps permet alors de remonter aux caractéristiques des particules.

1.1.1.2. Procédé expérimental

L'expérience de diffusion de la lumière est schématisée sur la figure I-1. Au laboratoire, un laser Excelsior 532-200-CDRH de Spectra-Physics émet un faisceau vert à λ=532,1 nm et à puissance maximale P=200W. Ce faisceau traverse la solution contenant le système à étudier. Celle-ci est placée dans tube, dans une cellule thermostatée qui sera maintenue, sauf indication contraire, à

une température de 23°C. Le faisceau est diffusé par l'échantillon et l'intensité est mesurée à différents angles par un photomultiplicateur. Le signal est ensuite transmis pour chaque angle au corrélateur digital Brookhaven BI-9000 AT qui construit la fonction d'autocorrelation.

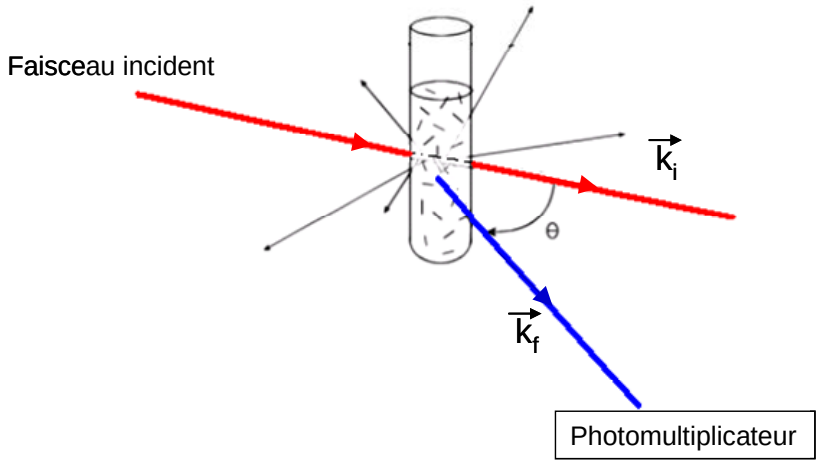


Figure I-1: Schéma expérimental de diffusion de la lumière. Un faisceau laser est diffusé par les objets en solution. Le faisceau diffusé est mesuré par un photomultiplicateur, à un angle donné *θ*.

1.1.1.3. Analyse des résultats

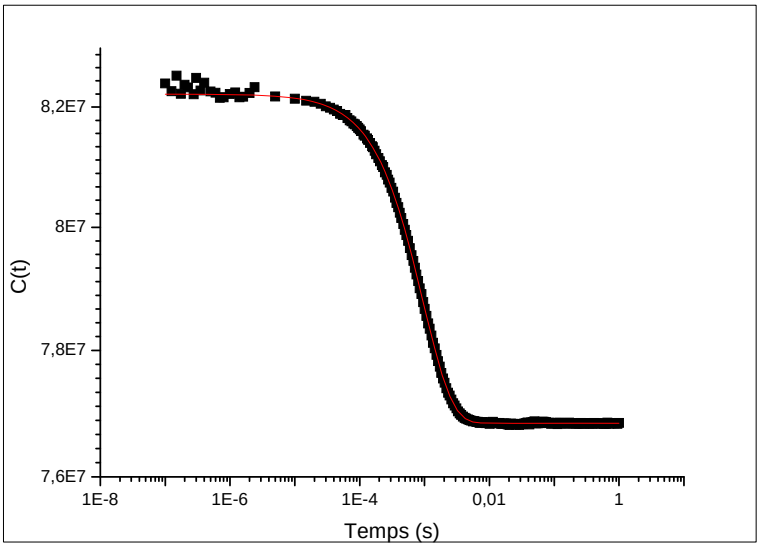


Figure I-2 : Courbe d'auto-corrélation typique de l'intensité de la lumière diffusée en fonction du temps

La figure I-2 est une courbe typique d'autocorrélation qui, dans les cas simples de solutions diluées, peut généralement être ajustée par l'expression :

$$C(t) = a + b\exp(-(\frac{t}{\tau})^{\alpha})$$

Le terme α est un facteur d'étirement de l'exponentielle qui résulte de la polydispersité des particules. Lorsque plusieurs populations très distinctes sont en solution, la fonction d'autocorrélation sera une somme d'exponentielles. Les ajustements des fonctions d'autocorrelation[1] donnent accès au temps de relaxation τ. A partir de cette donnée, nous pouvons déduire le coefficient de diffusion, D, ou diffusivité thermique, par la relation :

$$D = \frac{1}{2q^2\tau}$$

q, le module du vecteur d'onde, est défini comme la différence $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$.

Nous pouvons calculer sa norme par la relation

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda}\sin(\frac{\theta}{2})$$

avec n l'indice de réfraction du solvant, θ l'angle de diffusion (figure I-1) et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

Puisque les agrégats que nous étudierons par la suite sont *a priori* de forme sphérique, nous pouvons appliquer l'équation de Stokes-Einstein[1] pour obtenir le diamètre d de nos objets à partir des caractéristiques dynamiques.

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0 d}$$ avec k_B la constante de Boltzmann

T la température

η_0 la viscosité de l'eau à la température étudiée

d le diamètre des particules

1.1.2. La microbalance à cristal de quartz avec mesure de dissipation (QCM-D)

1.1.2.1. Choix du substrat

Le substrat que nous utilisons pour l'expérience de microbalance à quartz est une fine couche de silice (50 nm) évaporée sur un cristal de quartz. Il est commercialisé par Q-sense, le constructeur de l'appareil que nous utilisons. La silice[2]consiste en un réseau tétraédrique d'unités siloxanes. Différents groupements fonctionnels peuvent être présents à la surface suivant la préparation de la surface et de la solution d'immersion. La charge de la silice dépend du pH de la solution dans laquelle elle se trouve. Elle sera chargée négativement[2] aux pH>2. Cependant la densité de charges négatives reste faible tant que le pH est inférieur à 6. Des composés cationiques s'adsorberont néanmoins sur la silice pour ces pH.

1.1.2.2. Principe

La microbalance à cristal de quartz, également appelée QCM, Quartz Crystal Microbalance, est une technique de mesure de masse très sensible puisqu'elle peut mesurer des masses de l'ordre de quelques nanogrammes. Elle est basée sur la mesure du changement de la fréquence de résonance d'un cristal de quartz lors d'une adsorption. Un résonateur à quartz est constitué d'un fin disque de quartz dont les deux faces planes sont couvertes par des électrodes. Soumis à un champ électrique, le résonateur entre en mouvement. Si le champ est alternatif, une onde acoustique va être créée et se propager. Nous mesurons alors les modes et la fréquence de résonance. Plusieurs matériaux possèdent ces propriétés de piezorésistance mais le quartz est privilégié pour plusieurs raisons. Il offre une faible résistance à la propagation des ondes, il est assez aisé d'en obtenir des cristaux très pures et il est stable chimiquement, notamment au contact des solutions.

Comment obtenir une mesure de masse à partir d'un résonateur à quartz ? Il est apparu qu'une faible variation de masse entraînait une variation de la fréquence de résonance du quartz. En 1959, Sauerbrey[3] a quantifié cette variation par l'expression qui porte désormais son nom :

$$\Delta f = \frac{-2 f_0^{\,2}}{A \rho_q c} \Delta m$$

Avec f_0 la fréquence de résonance du quartz, A l'aire de recouvrement des électrodes, ρ_q la masse volumique du quartz (2650 kg.m^{-3}) et c la célérité d'une onde acoustique dans la coupe de quartz. Connaissant la densité du film adsorbé et la surface d'adsorption, il est aussi possible de connaître l'épaisseur du film adsorbé à partir de la masse calculée.

L'appareil de QCM fut initialement utilisé dans l'air et dans le vide pour explorer des dépôts de masse. Plus tard, en 1982, Nomura et Hattori[4] ont montré que le cristal de quartz pouvait aussi être mis en oscillation dans un liquide de manière stable. La QCM a alors pu être utilisée en solution et exploitée dans des disciplines diverses telles que l'électrochimie, la physico-chimie ou la biologie notamment pour caractériser l'adsorption de protéines. Cependant, l'analyse des résultats en solution devient plus compliquée. En effet, l'équation de Sauerbrey résulte de l'approximation que la masse déposée peut être assimilée au quartz lui-même. Cette approximation n'est valable que dans le cas d'une couche, rigide, homogène, sans glissement et avec une faible masse. Dans le cas contraire, il faut appliquer un modèle viscoélastique.

La rigidité de la couche est traduite par la dissipation d'énergie acoustique. Pour la mesurer, nous utilisons un appareil de QCM-D, microbalance à quartz classique couplée avec un oscillateur à technologie d'excitation pulsée. Le cristal de quartz est soumis à une impulsion, lorsque l'alimentation est arrêtée, ses oscillations sont amorties de manière exponentielle (Figure I-3), de temps caractéristique τ, à partir duquel nous pouvons calculer le facteur de dissipation, D.

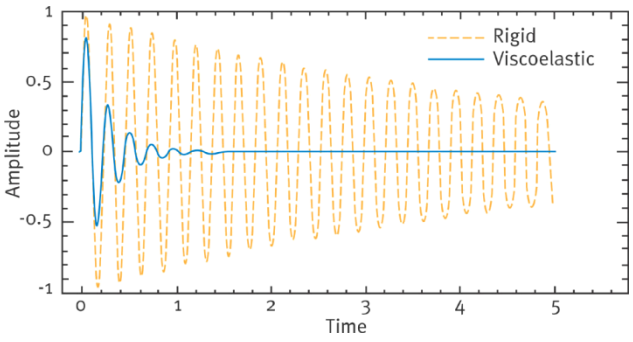


Figure I-3: Signal de dissipation engendrée par une couche rigide en rouge et par une couche viscoélastique en vert[13]

En effet, la décroissance des oscillations peut être ajustée par l'équation :

$$A(t) = A_0 e^{\frac{-t}{\tau}} \sin(2\pi ft + \phi)$$

A partir de cette équation, nous déduisons la fréquence de résonance, f et le temps caractéristique, τ puis le facteur de dissipation, D défini comme :

$D = \frac{1}{\pi f \tau} = \frac{1}{Q} = \frac{2\Gamma}{f} = \frac{E_{dissipée}}{2\pi E_{stockée}}$ où Q est le facteur de qualité, Γ la demi-largeur de bande, $E_{dissipée}$ l'énergie dissipée et $E_{stockée}$ l'énergie emmagasinée par le système pendant une période d'oscillation[5].

Il est ensuite possible de relier le décalage de la fréquence de résonnance Δf et la dissipation D aux caractéristiques de la couche adsorbée. Le système quartz + film adsorbé est alors modélisé par un circuit électrique ou mécanique équivalent.

Deux types de circuits sont généralement utilisés, un circuit en série (modèle de Maxwell[6]) valable pour les films de polymère qui présentent au moins pour les faibles taux de cisaillement un comportement de type fluide [7] ou un circuit en parallèle (modèle de Voigt (Figure I-5)). Nous allons nous intéresser à ce dernier modèle.

De manière générale, nous pouvons schématiser le système de la manière suivante (Figure I-4):

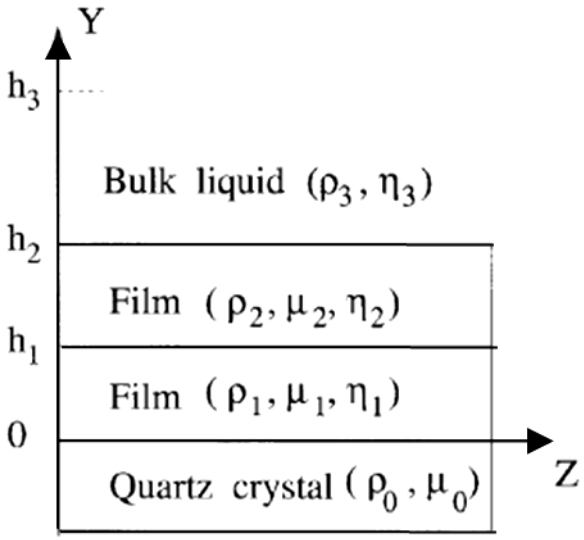


Figure I-4 : Modèle viscoélastique à plusieurs couches[7]

Avec ρ_i, h_i, μ_i et η_i, respectivement la masse volumique, l'épaisseur, le module élastique et la viscosité de la couche *i*.

Chaque film visqueux est représenté par le modèle mécanique de Voigt (Figure I-5) :

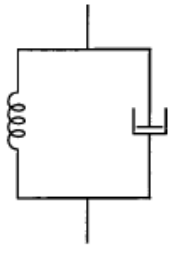


Figure I-5 : Modèle mécanique de Voigt d'un film viscoélastique[7]

A partir du modèle mécanique de Voigt, nous pouvons écrire l'équation :

$\sigma_{xy} = \mu \frac{\partial u_x(y,t)}{\partial y} + \eta \frac{\partial v_x(y,t)}{\partial y}$ avec σ_{xy} la sollicitation en cisaillement, μ le module élastique du film, η la viscosité du film, u_x le déplacement de la couche dans la direction des x et v_x, la vitesse correspondant à ce déplacement.

L'équation d'onde correspondante s'écrit[7] :

$$\mu^* \frac{\partial^2 u_x(y,t)}{\partial y^2} = -\rho\omega^2 u_x(y,t) \quad \textbf{[I-1]}$$

avec $\mu^* = \mu' + i\mu'' = \mu + i\omega\eta$ le module de cisaillement complexe et $\omega = 2\pi f_0$, f_0 la fréquence de résonance

En considérant le système présenté sur la figure I-4 et en résolvant l'équation [I-1] , Voinova et al [7] ont montré que l'on pouvait écrire les équations[7] :

$$\Delta f \approx \frac{1}{2\pi\rho_0 h_0}\left\{\frac{\eta_3}{\delta_3} + \sum_{j=1.2}\left[h_j\rho_j\omega - 2h_j\left(\frac{\eta_3}{\delta_3}\right)^2 \frac{\eta_j\omega^2}{\mu_j^2 + \omega^2\eta_j^2}\right]\right\} \quad \textbf{[I-2]}$$

$$D \approx \frac{1}{2\pi f\rho_0 h_0}\left\{\frac{\eta_3}{\delta_3} + \sum_{j=1.2}\left[2h_j\left(\frac{\eta_3}{\delta_3}\right)^2 \frac{\mu_j\omega^2}{\mu_j^2 + \omega^2\eta_j^2}\right]\right\} \quad \textbf{[I-3]}$$

Avec $\delta_3 = \sqrt{\frac{2\eta_3}{\rho_3\omega}}$

Si nous appliquons les équations [I-2] et [I-3] à un film non-viscoélastique dans l'air, il vient :

$\Delta f \approx \frac{h_1\rho_1\omega}{2\pi\rho_0 h_0}$ et $D \approx 0$, nous retrouvons l'équation de Sauerbrey

Si nous appliquons les équations [I-2] et [I-3] à un système composé d'un seul film viscoélastique dans un liquide Newtonien, il vient :

$$\Delta f \approx \frac{1}{2\pi\rho_0 h_0}\left\{\frac{\eta_3}{\delta_3} + h_1\rho_1\omega - 2h_1\left(\frac{\eta_3}{\delta_3}\right)^2 \frac{\eta_1\omega^2}{\mu_1^2 + \omega^2\eta_1^2}\right\}$$

$$D \approx \frac{1}{2\pi f \rho_0 h_0}\left\{\frac{\eta_3}{\delta_3} + 2h_1\left(\frac{\eta_3}{\delta_3}\right)^2 \frac{\mu_1\omega^2}{\mu_1^2 + \omega^2\eta_1^2}\right\}$$

Nous voyons bien que chaque contribution, (quartz en solution et film viscoélastique) est prise en considération dans ces équations. Cependant les paramètres à prendre en compte lors des ajustements sont nombreux et les ajustements que nous avons obtenus sont souvent équivoques. C'est pourquoi dans la suite de ce manuscrit nous présenterons les résultats en différence de fréquence de résonance, Δf et de dissipation, D.

1.1.2.3. Procédé expérimental

L'appareil de QCM utilisé est un QCM-D E1 commercialisé par Q-Sense et piloté par le logiciel QSoft (Q-Sense). Le cristal de quartz, l'élément de mesure à proprement parlé, est un cristal de quartz AT-cut QSX 303 (Q-Sense) recouvert d'une fine couche métallique sur chaque face (100 à 300 nm), constituant les électrodes, et d'une fine couche de silice (50 nm), la surface active, pour permettre la bonne adsorption des échantillons (Figure I-6). Sa fréquence de résonance fondamentale est de 5 MHz.

Figure I-6 : Cristal de Quartz Q sense [8]

Avant toute expérience, le cristal subit un nettoyage systématique. Pour cette expérience, cette étape est une nécessité car elle garantit une bonne adsorption du système étudié. Le cristal est rincé plusieurs fois à l'eau ultrapure milli Q et à l'éthanol. Il est ensuite irradié aux rayons ultra-violets pendant 10 minutes, puis après un nouveau rinçage, il est laissé 20 minutes dans une solution de SDS 0,1 M. Il est de nouveau rincé et nous laissons une goutte de potasse alcoolique saturée agir sur la face active pendant une dizaine de minutes. Après rinçage il est de nouveau mis aux UV pendant 10 minutes.

Lorsque le cristal est propre et sec, il est introduit dans la cellule liquide. Cette cellule (Figure I-7) est conçue pour un échange de fluide rapide et n'entraînant pas de perturbation. Elle est entièrement thermostatée, évitant ainsi toute dérive thermique dans les mesures. Un circuit en

amont du cristal permet au fluide d'adopter la température désirée avant d'atteindre la surface active. Le volume en contact avec le cristal est de 40µL. Cependant, un volume total d'environ 300µL est nécessaire pour l'expérience. Avant d'injecter la solution, le cristal est excité dans l'air afin de trouver le pic de résonance et quelques harmoniques. Lorsque le système est stable, la solution peut être injectée. La circulation du fluide est assurée par une pompe péristaltique Ismatec IP 4. Elle aspire la solution à une vitesse que nous fixons pour la suite des expériences à 0,1 $mL.min^{-1}$. Le cristal est ensuite excité à sa fréquence de résonance f (fondamentale et harmoniques) en appliquant le courant alternatif correspondant à travers les électrodes. Nous mesurons la réponse et la décroissance de la dissipation pour plusieurs harmoniques impaires (1 à 13). Cependant, la première harmonique n'est pas exploitée car elle est souvent très bruitée.

Figure I-7 : Cellule liquide contenant le cristal de quartz

Cet appareillage de QCM-D est très performant : il a une sensibilité en détection de masse en liquide de l'ordre de 1,8 $ng.cm^{-2}$ et de $0,1.10^{-6}$ en dissipation.

1.1.3. La microscopie à force atomique ou AFM

1.1.3.1. Choix du substrat

Pour cette technique, ainsi que pour l'appareil de mesure de forces de surface, le substrat utilisé sera du mica muscovite. Ce matériau argileux et naturel est un phyllosilicate de formule chimique $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. Le matériau s'organise en feuillets dont les liaisons intracouches sont des liaisons covalentes Si-O ou Al-O. Ce sont des liaisons très fortes alors que les liaisons intercouches sont des liaisons K-O faiblement électrostatiques et de van der Waals (Figure I-8). Elles sont donc plus faibles que les liaisons intracouches, ce qui confère au matériau une propriété intéressante pour l'expérience : il est facilement clivable et offre alors une surface propre et lisse à l'échelle moléculaire, dépourvue de toute rugosité (0,5 Å RMS).

D'autre part, lors de la formation du mica, environ un quart des ions Si^{4+} sont substitués par des ions Al^{3+}. Cet échange crée un déficit de charges positives, des ions K^+ s'intercalent entre les plans pour assurer l'électroneutralité et dans l'eau ils se remettent en solution. Le mica est alors négativement chargé (avec une charge tous les 48 $Å^2$) [9]. Des composants cationiques seront donc facilement adsorbés sur ce substrat.

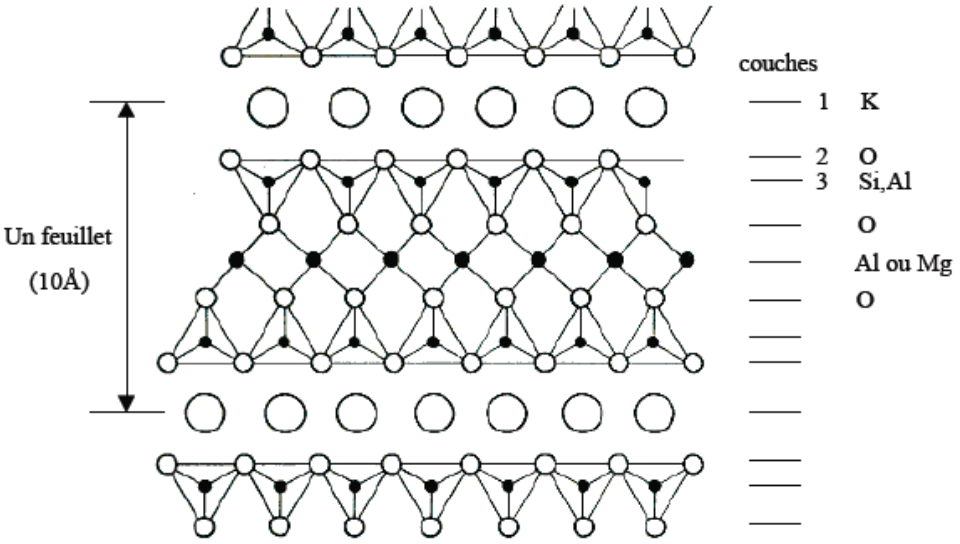


Figure I-8 : Structure du mica muscovite, le plan de clivage est suivant l'axe des ions potassium[10]

1.1.3.2. Principe

La microscopie à force atomique est une technique introduite en 1986 par G. Binning, C.F. Quate et C. Gerber[11] qui permet d'imager des surfaces à l'échelle nanométrique grâce à une pointe très fine qui balaye la surface. Un cantilever de constante de raideur *K*, solidaire de la pointe est irradié par un faisceau laser. Le faisceau est réfléchi par le microlevier sur une photodiode à quatre cadrans (Figure I-10). Suivant le relief balayé, le faisceau est défléchit proportionnellement à la déformation du cantilever donnant ainsi la position de la pointe (Figure I-9). Les données sont ensuite retranscrites en une image. Pour une position fixée, la déformation du levier permet aussi de remonter aux forces d'interactions entre la pointe et la surface en appliquant la loi de Hooke.

$$\textit{Loi de Hooke} \qquad F = K\Delta x \qquad \textbf{[I-4]}$$

avec K =constante de raideur du ressort et Δx = déflexion de ce même ressort (écart par rapport à sa situation d'équilibre)

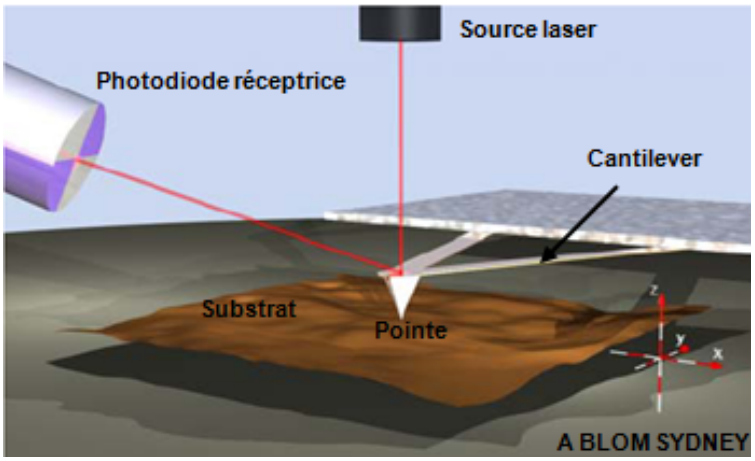


Figure I-9: Principe expérimental de la microscopie à force atomique[12]

Avec l'appareil d'AFM que nous utilisons, ce n'est pas la pointe qui scanne la surface, c'est en réalité la surface qui se déplace sous elle au moyen de translateurs piezoélectriques.

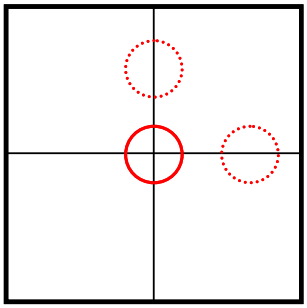


Figure I-10 : Photodiode réceptrice d'une expérience d'AFM. La déviation du faisceau dans un quadrant à partir de sa position d'équilibre (au centre) permet de connaître la position de la pointe.

Si le principe est finalement assez simple, les champs d'utilisation sont très étendus. Par exemple, cette technique est utilisée en biologie pour imager des cellules ou sonder l'interaction entre différentes protéines en fonctionnalisant la pointe, en électrochimie avec des pointes conductrices, en magnétisme avec des pointes aimantées pour mesurer le champ crée entre l'échantillon et la pointes ou encore en physico-chimie pour imager l'auto-assemblage de tensioactifs sur une surface par exemple.

L'ensemble pointe/cantilever est un élément critique de l'appareillage ; l'utilisateur a besoin d'une pointe très fine de rayon de courbure de l'ordre de quelques nanomètres pour pouvoir imager des objets les plus petits possibles sans les « écraser », d'une fréquence de résonnance importante (quelques dizaines de kilohertz) et d'une raideur déterminée pour mesurer avec précision chaque déplacement. Les cantilevers et leur pointe, la plupart du temps en silicium ou

nitrure de silicium, sont fabriqués industriellement par gravure ou attaque chimique. Les pointes pourront par la suite être fonctionnalisées pour répondre aux différentes applications.
Il existe différents types de mesure :

- Le mode contact : la pointe est en contact continu avec le substrat, la force normale appliquée est imposée et est contrôlée par une boucle d'asservissement. La variable mesurée est la déflexion du cantilever. Plusieurs types d'images sont accessibles, les images de hauteur qui retranscrivent le relief mesuré par le cantilever et les images de déflexion qui rapportent la déviation mesurée par la boucle de rétractation (qui correspond à un relief corrigé). Ces dernières images sont souvent les plus lisibles, ce sont donc celles que nous présenterons dans la suite du manuscrit.

  L'inconvénient de ce mode de mesure est qu'il risque d'endommager un substrat fragile lors du passage de la pointe. C'est néanmoins le mode préféré avec des échantillons liquides car il affranchit ainsi des artéfacts hydrodynamiques liés à l'oscillation de la pointe en milieu liquide. Il existe un mode proche du mode contact, le mode dit « soft contact » qui est utilisable pour des échantillons qui présentent une répulsion avec la pointe à plus ou moins longue portée. Dans ce mode, la pointe est maintenue à distance de l'échantillon sur la répulsion ce qui permet de préserver l'échantillon et de pouvoir imager des structures fragiles qui ne sont pas visibles en mode contact. C'est le mode que nous utiliserons.
- Dans le mode tapping ou résonnant, la pointe est excitée proche de sa fréquence de résonnance, non loin du substrat. Elle entre donc en contact avec la surface de façon très éphémère ce qui permet de ne pas endommager le substrat et de s'affranchir des forces de friction. Il sera particulièrement adéquat dans l'étude de surfaces adhésives.

D'autres modes existent, comme le mode frottement, mais ils ne seront pas utilisés dans cette étude.

1.1.3.3. Procédé expérimental

Le microscope à force atomique utilisé est un AFM MultiMode Nanoscope IIIa, Digital Instruments. Le substrat choisi est du mica muscovite. Dans le cas de l'AFM, le mica est collé sur une pastille fixée magnétiquement sur le scanner, dont la plage de balayage est de 12 µm, puis clivé à l'aide d'une bande de ruban adhésif immédiatement avant son utilisation. Comme nous travaillons en solution, nous utilisons une cellule liquide (Figure I-11), étanche grâce à un

Figure I-11 : Cellule liquide utilisée pour les expériences en solution

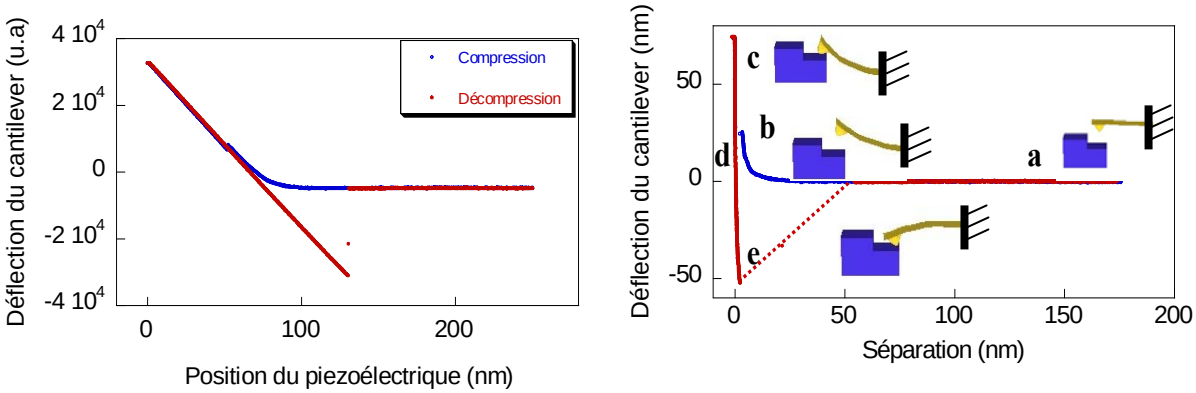
joint en silicone. Les deux éléments sont préalablement nettoyés à l'eau millipore et à l'éthanol puis séchés à l'azote sec filtré. La pointe utilisée est une pointe contact de rayon 40 nm en nitrure de silicium Si_3N_4, plus adaptée au mode contact qu'une pointe en silicium. Le point isoélectrique de cette pointe se situe aux environs de pH 6. Le cantilever a une constante de raideur de 0,12 $N.m^{-1}$. La pointe est irradiée pendant 20 minutes aux ultra-violets pour la nettoyer. Elle est ensuite installée dans la cellule et les réglages préliminaires (ajustement du laser sur le cantilever et réglage du récepteur) sont effectués. De l'eau milli Q est d'abord injectée pour contrôler l'état de la pointe : une absence ou une trop forte adhésion sont la preuve d'une pointe en mauvais état. La solution contenant notre système d'étude est ensuite injectée. Le système s'adsorbe à température ambiante sauf exception qui sera précisée. Les images sont obtenues à des fréquences de balayage comprises entre 1Hz et 3Hz et des gains compris entre 1 et 5. Elles ne subiront aucun traitement excepté un lissage qui n'affecte pas les résultats observés.

1.1.3.4. Analyse des profils de force

La microscopie à force atomique permet aussi de mesurer les interactions entre la pointe et le substrat en approchant la pointe de la surface et en mesurant la déflexion du cantilever. Cependant les données enregistrées pour un profil de force ne sont en fait que la tension appliquée au translateur piézoélectrique pour approcher le cantilever et la tension mesurée à la sortie de la photodiode. Une calibration permet de convertir ces grandeurs en déplacements. A partir de ces données, le profil de force à proprement dit est obtenu : dans un premier temps, l'écart entre le déplacement mesuré à la sortie de la photodiode et le déplacement imposé au piézoélectrique est calculé. Le déplacement du cantilever est obtenu et la force exercée est calculée grâce à l'équation [I-4]. Précisons que s'il existe une valeur nominale de la constante de raideur du cantilever, cette valeur est propre à chaque levier et sera légèrement différente pour chaque expérience. Nous avons donc préféré exprimer les profils mesurés à l'AFM en déflexion du cantilever. Un profil typique est présenté dans la Figure I-12. Plusieurs zones sont identifiables. En compression, à longue distance (a) il n'y a aucune interaction détectable, la pointe étant très éloignée de la surface. Lorsque celle-ci s'approche, il peut se produire à plus ou moins longue portée une répulsion ou une attraction (une répulsion sur la figure) (b) puis, la pointe entre en contact avec la surface (c). Suivant le substrat et la charge appliquée, la pointe

peut brutalement sauter sur la surface avant le contact. Cette instabilité peut avoir différentes origines. Les plus fréquentes sont une forte attraction à courte distance (interaction de van der Waals) ou encore la rupture d'un film adsorbé.

En décompression, la pointe est éloignée de la surface jusqu'à ce que le levier retrouve sa position d'équilibre (d). Deux cas peuvent alors se produire. La pointe se détache de la surface et s'éloigne, elle retourne en (a) en suivant le même chemin que la compression. Le profil est réversible. Il peut aussi arriver que la pointe adhère au substrat. Dans ce cas le cantilever dépasse sa position d'équilibre (e) et nous observons un saut de rétractation lorsque la pointe se décroche pour retourner en (a). Il s'agit dans ce cas de systèmes adhésifs dont l'énergie correspond à la différence de force mesurée entre le minimum et la position d'équilibre.



<u>Figure I-12</u> : Profil de force obtenu par l'AFM en compression (bleu) et en décompression (rouge) avant (à gauche) et après (à droite) transformation

1.1.4. L'appareil de mesure de forces de surface ou Surface Force Apparatus (SFA)

1.1.4.1. Historique

L'appareil de SFA tel que nous le connaissons aujourd'hui est le fruit de développements de plusieurs équipes. Au début des années 50, en cherchant à mesurer les forces d'interactions de van der Waals, Derjaguin et al [13] introduisent pour la première fois le concept « d'appareil de mesure de forces ». Ils utilisent la configuration d'une sphère contre un plan dans le vide, les deux éléments étant en verre. Ils mesurent la séparation entre les deux surfaces par une technique d'interférométrie et la force d'interaction par un système de microbalance. Les distances mesurées sont alors supérieures à 100 nm puisque le verre est trop rugueux. Suite aux avancées

de Bailey et Courtney Pratt sur plusieurs points de l'expérience—utilisation des surfaces de mica, nouvelle géométrie en cylindres croisés et développement d'un interféromètre de Fabry Perrot[14]—J. Israelachvili, D.Tabor et R.H Winterton adaptent le tout en utilisant des surfaces de mica argentées sur une face et collées sur des lentilles de verre[15]. Le mouvement des surfaces est assuré par un translateur piezoéléctrique. Les interactions mesurées sont dès lors beaucoup plus précises, et les séparations sont déterminées avec une résolution de 3 Å, ils peuvent établir les premiers profils de force.

En 1970, J. Israelachvili et D.Tabor ont aussi développé un appareil similaire pour pouvoir mesurer les forces de friction entre deux surfaces [16]. Mais les mesures sont toujours effectuées dans l'air avec un film préadsorbé sur les surfaces. Par la suite, J. Israelachvili et Adams perfectionnent le montage pour pouvoir étudier des surfaces immergées dans un liquide[17]. Dans notre cas l'appareil que nous utilisons a été construit au laboratoire. Il reprend le concept de l'enceinte développée à Canberra en Australie au Applied Maths Laboratory pour le module SFA et la technologie développée par J. Israelachvili à Santa Barbara pour le module nanotribomètre.

1.1.4.2. Choix du substrat

Comme pour la technique d'AFM, le substrat utilisé est du mica muscovite. Les propriétés qui font du mica le substrat par excellence des expériences de SFA sont d'abord sa quasi-absence de rugosité et d'autre part le fait qu'il soit transparent en film mince, ce qui est indispensable pour réaliser des mesures optiques comme nous allons le voir par la suite. Précisons que le mica est un matériau biréfringent, il possède donc deux indices de réfraction. Pour le mica muscovite, nous avons pour les composantes β et γ les expressions de dispersion[17] :

$$\mu_\gamma = 1.5846 + \frac{4.76x10^5}{\lambda^2} \qquad \mu_\beta = 1.5794 + \frac{4.76x10^5}{\lambda^2}$$

Pour répondre à des exigences particulières, des équipes ont testé d'autres substrats, le mica a ainsi été traité au plasma pour obtenir une surface hydrophobe, de l'or, de l'argent ou du platine ont été déposés. L'inconvénient de ces traitements et des ces adsorptions est que la rugosité des surfaces est augmentée, et dans le cas de dépôt métallique, l'utilisation de la technique d'interférométrie est plus difficile.

1.1.4.3. Principe

L'appareil de mesure de force-nanotribomètre correspond à un appareil de mesure de force classique modifié pour mesurer les forces de friction.

Le SFA permet de mesurer les forces d'interactions entre deux surfaces dans l'air ou en solution avec une précision de 10^{-7} N. Comme montré sur la Figure I-13, les feuillets de mica clivés, sont collés sur des lentilles cylindriques en verre mises en regard dont les génératrices sont perpendiculaires. Cette configuration en cylindres croisés est essentielle car elle permet d'avoir un contact ponctuel (un contact multi aspérités rend les interprétations beaucoup plus compliquées). En cas d'endommagement ou de contamination d'une des surfaces, il est possible de déplacer légèrement la surface supérieure pour avoir de nouveau un contact unique. Cette configuration permet aussi de comparer les résultats obtenus avec ceux d'expériences macroscopiques. Cette configuration peut être assimilée à celle d'une sphère sur un plan (géométrie plus largement utilisée dans les études macroscopiques).

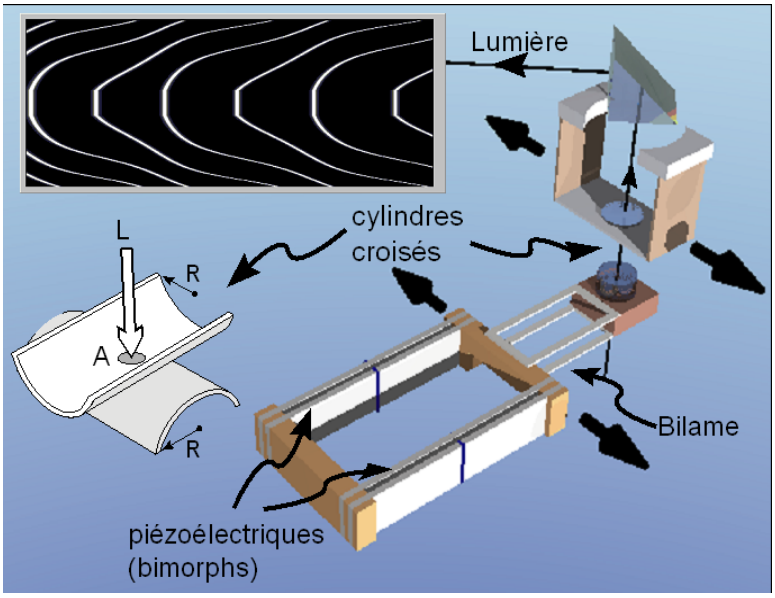


Figure I-13 : Surface force apparatus : l'interférométre donne accès aux franges d'interférence tandis que les piezoéléctriques assurent le déplacement

Sous l'effet d'une charge normale, le film de colle qui assure le maintien des feuillets de mica sur les lentilles est déformé élastiquement et le contact ponctuel devient un contact planaire d'aire circulaire.

L'originalité de cette technique réside dans le fait que la séparation entre les deux surfaces peut être mesurée par une technique d'interférométrie. En effet, les surfaces de mica ont une face argentée (collée sur les lentilles de verre) qui lorsqu'elles sont traversées par la lumière créent un interféromètre de Fabry-Perrot. Des franges d'interférence sont créées et lorsque les surfaces s'approchent, les longueurs d'onde se décalent. Il est possible à l'aide des franges de calculer la séparation entre les surfaces et l'indice de réfraction du film confiné entre les surfaces de mica. La théorie de l'interféromètre sera développée au paragraphe suivant.

La forme des franges (Figure I-13) reflète de plus la géométrie du contact. Elle permet de calculer les rayons de courbure des cylindres localement au point de contact, de déceler tout endommagement et aussi de mesurer l'aire d'un contact. En effet, lorsque les deux surfaces sont en contact, le sommet des franges s'aplatit proportionnellement au diamètre de l'aire de contact (Figure I-13, Figure I-17). Connaître cette aire de contact est essentielle pour calculer la contrainte exercée, et ainsi s'affranchir des caractéristiques géométriques propres à chaque expérience et pouvoir alors comparer plusieurs études entre elles.

Le SFA classique a été modifié pour réaliser les mesures tribologiques c'est-à-dire caractériser le comportement des surfaces sous cisaillement. Simplement, un dispositif appelé bimorph, que nous décrirons par la suite assure le mouvement tangentiel de la surface inférieure. La force de friction est obtenue en mesurant la déformation du ressort vertical supportant la surface supérieure. Pratiquement, nous appliquons une charge normale sur les surfaces mises en contact et la lentille inférieure est déplacée latéralement selon des cycles à une vitesse constante que nous imposons par deux paramètres, la fréquence et l'amplitude du mouvement. Si le déplacement induit des forces de cisaillement, nous observons une déflexion du ressort vertical convertie en signal électrique.

L'intégralité des éléments (optiques et mécaniques) est située dans la chambre fermée du SFA dans laquelle est injectée la solution à étudier.

1.1.4.4. Théorie

a. Principe général de l'interféromètre de Fabry-Perot

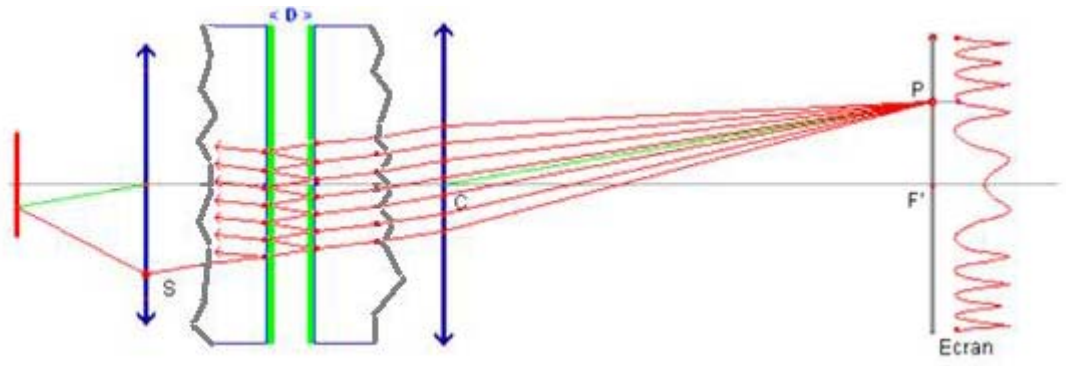


Figure I-14: Schéma d'un interféromètre de Fabry Perrot[18], en vert les faces semi réfléchissantes et en rouge les rayons lumineux.

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, la séparation entre les surfaces est rendue accessible par la technique d'interférométrie. Le principe général de l'interféromètre de Fabry-Perot est représenté sur la Figure I-14 : une cavité est créée entre deux surfaces réfléchissantes. Si cette cavité est éclairée en lumière blanche, seulement une partie de la lumière est transmise suite à un phénomène d'interférence des réflexions multiples entre les interfaces.

Une partie des rayons réfléchis est transmise. Comme ils n'ont pas parcouru le même chemin optique, ils présentent un déphasage φ et interfèrent, créant des franges d'interférence.

Notons que le faisceau incident est transmis pour des valeurs limitées de θ (angle d'incidence), seules certaines longueurs d'onde sont transmises. Ceci est exprimé par l'équation de la transmittance, T obtenue pour un interféromètre de Fabry Perot à une couche[19] (Figure I-14):

$$T = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2}\sin^2(\frac{\phi}{2})}$$

avec R la réflectivité sur les surfaces

$\phi = \frac{2\pi}{\lambda}\delta$ et $\delta = \frac{2nD}{\cos(\theta)}$ où λ est la longueur d'onde de la source, D la séparation entre les surfaces et θ l'angle d'incidence normale.

Pour mesurer l'épaisseur du film confiné dans le cas précis de la technique de SFA nous avons besoin d'adapter le modèle à notre système.

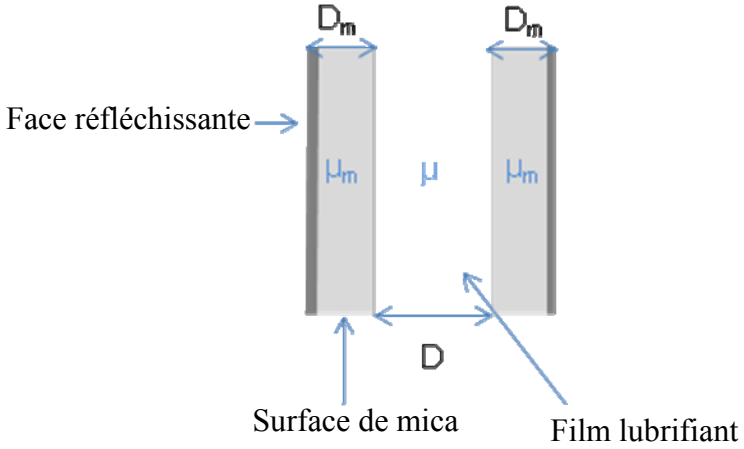


Figure I-15 : Représentation d'interférométrie à trois couches correspondant à la configuration du SFA

La configuration de l'interféromètre utilisée dans le SFA est représentée sur la Figure I-15.

Dans ce cas, les rayons sont réfléchis sur la face argentée des feuillets de mica. La lumière transmise est focalisée sur la fente d'un spectromètre qui sépare les différentes longueurs d'onde, nous visualisons ainsi des franges colorées et brillantes correspondant chacune à un ordre d'interférence, *n* (Figure I-16).

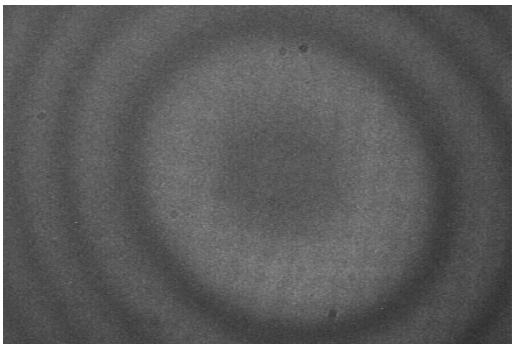


Figure I-16 : Anneaux de Newton mesurés par une caméra en noir et blanc. Les anneaux sont dus à la géométrie particulière du SFA, cylindres croisés équivalent à une sphère sur un plan

Nous considérons un modèle symétrique à trois couches : deux feuillets de mica de même épaisseur, D_m et d'indice de réfraction μ_m, séparés par un film liquide d'épaisseur D et d'indice de réfraction μ.

Pour s'affranchir de l'épaisseur des surfaces de mica et connaitre ainsi précisément l'épaisseur du film confiné, D, nous mesurons la longueur d'onde λ_n^0 d'ordre n et λ_{n-1}^0 d'ordre $n-1$ dans l'air, lorsque les deux surfaces de mica sont en contact ($D=0$). Nous pouvons alors calculer l'épaisseur des feuillets de mica :

$$2D_m = \frac{n\lambda_n^0}{4\mu_{mica}}$$

A partir de ce modèle à trois couches, il est montré que lorsque les surfaces sont séparées par une distance D (épaisseur du film confiné au centre), le déplacement de la frange d'ordre n dépend de l'indice de réfraction du milieu et de l'épaisseur. Il vient alors[20] :

$$\tan(k\mu D) = \frac{2\overline{\mu}\sin\left[n\pi\frac{\Delta\lambda_n}{\lambda}\right]}{(1+\overline{\mu}^2)\cos\left[n\pi\frac{\Delta\lambda_n}{\lambda}\right] \pm (\overline{\mu}^2 - 1)} \qquad \textbf{[I-5]}$$

Avec *k* le vecteur d'onde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, *n* l'ordre d'interférence $\frac{1}{n} = \frac{\lambda_{n-1}^0 - \lambda_n^0}{\lambda_{n-1}^0}$ et $\Delta\lambda_n = \lambda_n - \lambda_n^0$

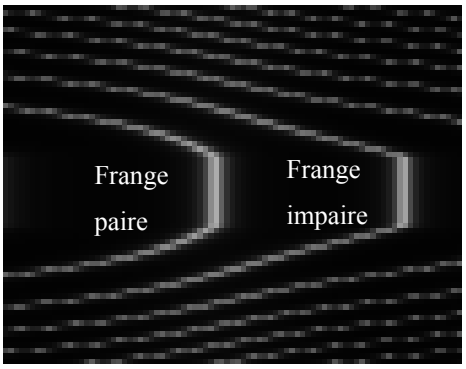


Figure I-17: Franges de même ordre chromatique, on distingue les franges paires des franges impaires

Dans l'expression précédente le signe ± dépend de la parité des franges étudiées. Le signe + correspond à une frange d'ordre *n* pair alors que le signe – à une frange d'ordre *n* impair.

Pour connaître la séparation, il suffit alors de mesurer la longueur d'onde λ_n d'une frange choisie lors de la mesure du contact dans l'air. Pour l'indice de réfraction du milieu (film + solution aqueuse), nous ferons l'approximation qu'il est proche de celui de l'eau ($\mu \approx 1{,}333$).

Pour les faibles séparations entre les surfaces (inférieures à 30 nm) les approximations suivantes peuvent être faites[21]:

$$D \approx \frac{n\Delta\lambda_n}{2\mu_m} \text{ pour une frange impaire}$$

$$D\mu^2 \approx \frac{n\Delta\lambda_n\mu_m}{2} \text{ pour une frange paire}$$

Cependant, dans notre cas, les séparations mesurées seront souvent supérieures à 30 nm, les équations ci-dessus ne pourront donc être utilisées et il faudra résoudre[21] l'équation [5]. Nous pourrons ainsi connaître à l'Angstrom près la séparation entre les deux surfaces. A partir de cette même équation, il est possible de connaître l'indice de réfraction du milieu confiné en mesurant les longueurs d'onde de deux franges consécutives paires et impaires identifiées lors du contact dans l'air.

b. Principes mécaniques

Les forces normales et tangentielles sont obtenues à l'aide de montages mécaniques faisant intervenir des éléments piezoélectriques et des ressorts double-cantilever. Si les forces sont aussi calculées au moyen de la loi de Hooke (équation [I-4] paragraphe 1.1.3.2), la mesure des déflexions des ressorts est différente de celle utilisée avec l'AFM.

✓ Mesure des forces normales

La mesure des forces normales s'effectue grâce à un mouvement vertical de la lentille inférieure (Figure I-13) assuré par un translateur piezoéléctrique E-750 PI. Un ressort double lame de constante de raideur K connue (530 $N.m^{-1}$), relié à cette même surface est défléchi lorsqu'une force s'exerce entre les surfaces. Il impose la charge normale.

Un profil de force normal est obtenu en imposant un déplacement avec le translateur piézoélectrique, le déplacement des surfaces l'une par rapport à l'autre est alors mesuré à l'aide des franges d'interférence. La différence entre le déplacement imposé et la différence de séparation donne la déflexion du ressort à chaque séparation entre les surfaces et permet de construire le profil de force (Figure I-18).

Le profil de force est souvent exprimé en une force sur le rayon de courbure moyen des surfaces au point de contact pour deux raisons :

- S'affranchir du rayon de courbure car il varie à chaque expérience et/ou à chaque position explorée. Les expériences peuvent ainsi être comparées entre elles.
- Relier la force à l'énergie d'interaction par unité d'aire pour une surface plane, E puisque dans une configuration de cylindres croisés, si les rayons de courbure sont grands devant la portée de l'interaction, l'approximation de Derjaguin[22] nous donne :

$\frac{F}{R} \approx 2\pi E$ avec $R = \sqrt{R_1 R_2}$ R_1 et R_2 étant les rayons principaux de courbure au contact

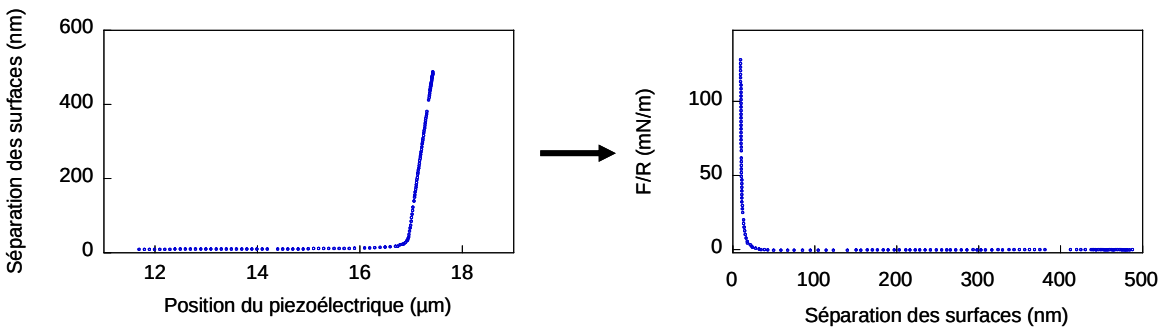


Figure I-18 : Transformation du profil de force obtenu avec le SFA : données obtenues par l'expérience (à gauche) et profil de force transformé (à droite)

Précisons que dans certains cas, notamment d'interactions attractives, le montage mécanique peut présenter une instabilité qui, comme nous l'avons vu dans le cas de l'AFM, se traduit par un « saut » au niveau des profils de force. En effet, quand localement, la dérivée première de la force devient supérieure à la constante de raideur du cantilever, $\left|\frac{\partial F}{\partial D}\right| > K$ alors une instabilité mécanique se produit. Les surfaces sautent à une position stable où cette inégalité n'est plus vérifiée. Dans cette zone d'instabilité, les forces ne peuvent être mesurées, à moins de raidir le ressort, possibilité qui n'existe pas sur le montage que nous avons utilisé.

- ✓ Mesures de force de cisaillement

Pour sonder les propriétés tribologiques des films confinés entre les deux surfaces, un mouvement latéral est appliqué sous une charge normale déterminée. Le déplacement de la surface inférieure est assuré par quatre lames bimorph sectorisées (Figure I-13). Chacune de ces lames est constituée de deux céramiques piézoélectriques qui sont liées entre elles avec une polarité inversée l'une par rapport à l'autre. Lorsqu'une tension est appliquée, l'une s'étire tandis que l'autre se contracte, induisant une déformation latérale du bimorph. Dans notre cas, nous souhaitons un déplacement latéral le plus linéaire possible. Chaque lame est alors sectorisée et chaque demi-face est connectée électriquement à celle qui lui est opposée diagonalement. Lorsqu'elles sont mises sous tension, une moitié fléchit dans un sens et l'autre dans le sens opposé, la surface est alors déplacée quasiment linéairement sans mouvement de rotation de ses extrémités comme l'illustre la Figure I-19.

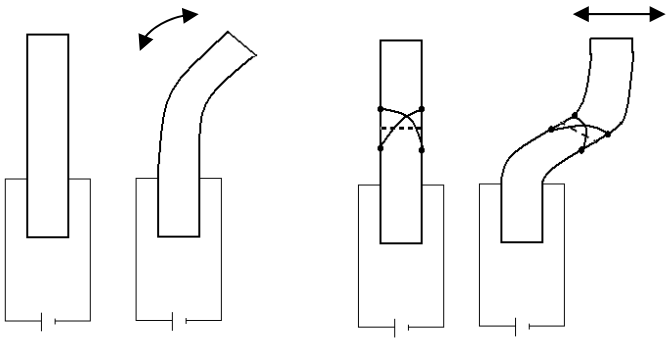


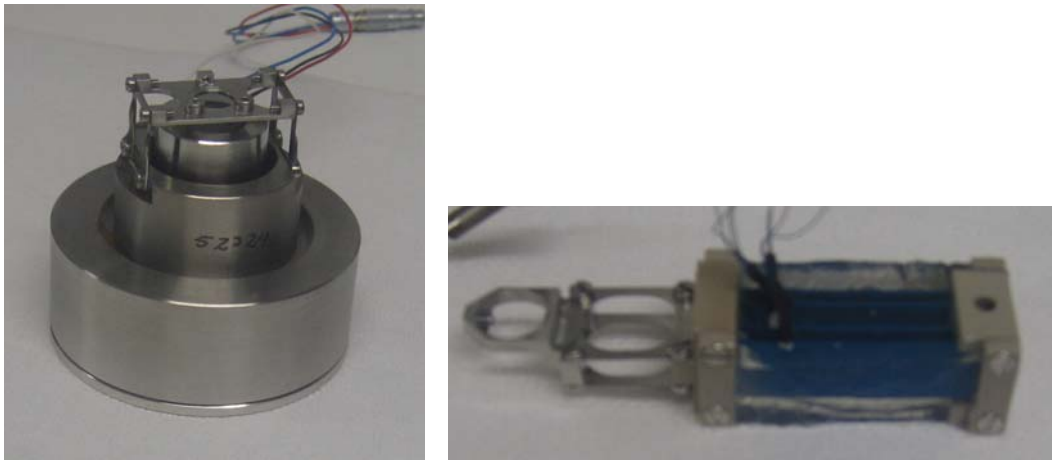
Figure I-19 : Fonctionnement d'une lame bimorph, à gauche non sectorisé, à droite sectorisé

Dans le montage que nous utilisons, quatre lames sont parallélisées afin d'avoir la capacité de déformation nécessaire pour surmonter le frottement quand il est présent. Notons que dans ce

montage, le bimorph est coulé dans du PDMS (polydimethylsulfoxide) qui est un polymère solide mais très souple, pour isoler les éléments piezoéléctriques et ainsi pouvoir travailler en solution (Figure I-20). Les caractéristiques du déplacement dépendent du bimorph. Dans notre cas des cycles périodiques d'amplitude fixée sont imposés sur une gamme d'amplitude de 0,1 à 40 V produisant les déplacements latéraux entre 1 µm et 20 µm à des fréquences pouvant varier entre 0,001 et 2 Hz.

Le déplacement des lames bimorphs induit le mouvement de la surface inférieure qui si elle est en interaction avec la surface supérieure peut créer des forces de friction. Ces forces sont mesurées à l'aide d'un module appelé « friction device » constitué d'un double ressort (cantilever) supportant cette surface (Figure I-13). Les déflexions du cantilever sont mesurées par des jauges de déformation piezoresistantes collées sur le ressort qui, lorsqu'elles sont soumises à une déformation, subissent un changement de conductibilité. Ces jauges de contrainte sont fixées sur le double ressort (Figure I-20) et sont câblées pour former un pont de Wheatstone adapté pour mesurer de très faibles variations de résistance. Nous obtenons alors un signal électrique qu'il faut convertir d'abord en déflexion puis en force de friction à l'aide de calibrations préalables.

Dans le cas de mesures tribologiques, le signal électrique appliqué au bimorph pour assurer le déplacement de la surface inférieure est une fonction triangulaire pour des cycles d'aller-retour à vitesse constante.



<u>Figure I-20</u> : A gauche la friction device qui mesure les forces de friction, à droite un bimorph, avec ses 4 lames qui imposent le mouvement latéral

1.1.4.5. Procédé expérimental

a. Préparation du substrat

Avant toute chose, il est nécessaire de préparer les feuillets de mica pour qu'ils soient opérationnels lors de la mise en place de l'expérience. Les feuillets de mica utilisés doivent être très fins, entre 2 et 5 µm, pour avoir une bonne résolution au niveau de l'interférométrie et pour que les surfaces soient assez souples pour permettre un collage qui épouse les lentilles cylindriques. Il faut donc cliver les feuillets de mica. Cette opération ainsi que la mise en place de l'expérience dans son ensemble s'effectue sous une hotte à flux laminaire. L'épaisseur recherchée est obtenue lorsque les feuillets clivés présentent des zones colorées uniformément, très brillantes. Ces zones sont découpées en carrés d'un centimètre de côté (la taille des lentilles). La découpe est réalisée au moyen d'un fil de platine tendu que nous portons à incandescence. Ce fil est monté sur un support que l'on peut déplacer en X et en Y par deux translateurs. Les surfaces ainsi préparées sont alors protégées par adhésion sur un support en mica plus épais, lui-même « fraichement » clivé. Les deux parties étant toutes deux très propres, l'adhésion est très forte et les surfaces peuvent être conservées sous vide sans risque de pollution.

La face extérieure des feuillets, clivés et découpés, est ensuite argentée pour former l'interféromètre de Fabry-Perrot. Le support en mica avec les surfaces à argenter est placé dans un évaporateur sous vide Edwards Auto 306. Une fois le vide établi, un creuset contenant de l'argent est chauffé, l'argent évaporé se dépose sur les surfaces. L'épaisseur du dépôt est contrôlée par un capteur (résonateur à quartz), il permet aussi de contrôler la vitesse de déposition qui est un paramètre important. En ajustant la température du creuset, nous pouvons adapter cette vitesse. L'épaisseur du film d'argent déposé est de 40 nm. Les surfaces sont ensuite stockées sous vide dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation.

b. Mise en place de l'expérience

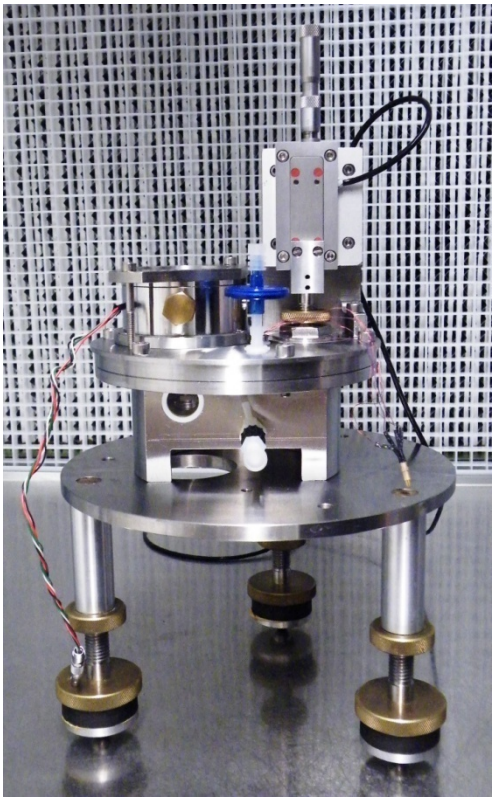


Figure I-21 : Enceinte de SFA mise en place

La propreté des surfaces est une condition *sine qua non* à la mise en place de l'expérience. La première étape est donc un nettoyage approfondi. L'appareillage est nettoyé à l'éthanol sauf le friction device et le bimorph, éléments plus sensibles qui sont nettoyés à l'eau. L'ensemble est remonté (Figure I-21) et une circulation d'azote pendant une trentaine de minutes assure la fin du séchage. Il ne doit pas rester de traces d'humidité car les molécules d'eau se déposeraient sur les micas, modifiant sensiblement le contact dans l'air pour mesurer leur épaisseur. L'appareil étant nettoyé, il faut préparer les lentilles de verre qui supportent les feuillets de mica. Elles sont généralement conservées dans du chloroforme, solvant qui dissout la colle provenant des expériences précédentes. Elles sont alors nettoyées au chloroforme et à l'éthanol puis frottées sur du papier absorbant non abrasif pour enlever toute trace de colle résiduelle. Elles sont ensuite irradiées vingt minutes aux ultra-violets. Les surfaces de mica sont collées sur les lentilles au moyen d'un époxy thermoactif (EPIKON 1004, Shell Chemical Co). Une pastille de colle est déposée sur les lentilles reposant sur une plaque chauffante à 148°C. Lorsqu'elle est fondue, elle est étalée de manière à former un film fin et homogène sur toute la surface. Un feuillet de mica est ensuite collé sur chaque lentille avec le côté argenté contre la lentille. L'opération est délicate étant donnée la finesse du mica.

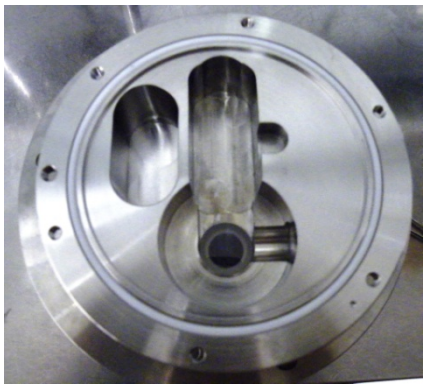


Figure I-22 : Chambre du SFA contenant la solution

Lorsque l'enceinte est fermée et introduite sur le montage, les réglages optiques sont effectués. A partir d'une position des surfaces correcte (pas d'impuretés dans le contact), nous mesurons le contact comme nous l'avons décrit dans la partie théorique pour connaître l'épaisseur du mica. La solution (environ 50 mL) contenant notre système est ensuite injectée dans l'enceinte (Figure I-22) et laissée au repos une nuit entière pour permettre l'adsorption d'un film sur les surfaces de mica. La température est un paramètre important de l'expérience car des variations peuvent entrainer des dérives notamment dans le contrôle de la séparation entre les surfaces. L'appareil de SFA en entier est donc placé sous une cloche thermostatée (Figure I-23). La majorité des expériences sera réalisée à une température de 23°C, sauf indication contraire.

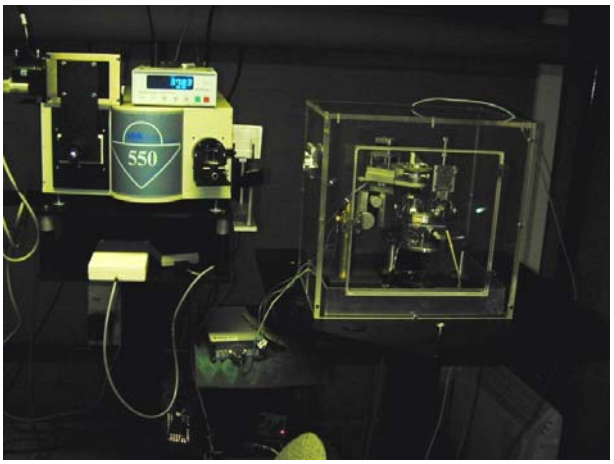


Figure I-23: Appareillage de SFA sous cloche thermostatée

c. Analyse des résultats

Une fois l'expérience réalisée, les données nécessitent un travail d'analyses pour pouvoir être exploitées. Les profils de force obtenus subissent un traitement similaire à celui précédemment expliqué pour les profils de force AFM : l'écart entre le déplacement du piezoélectrique et la séparation entre les surfaces mesurée est calculée puis ce déplacement est converti en une force par la loi de Hooke. Cette valeur est ensuite normalisée par le rayon de courbure moyen mesuré. Les expériences de cisaillement nécessitent plus de travail, notamment de conversion de données expérimentales en grandeurs physiques (soustraction des valeurs des plateaux positifs et négatifs de la trace de friction, conversion en une force par la loi de Hooke).

✓ Le signal de cisaillement

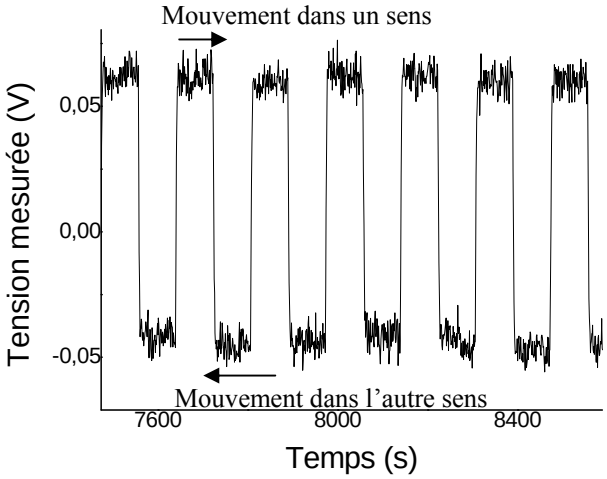


Figure I-24 : Signal de friction : le logiciel mesure la tension du pont de Wheastone créé par le cisaillement. Cette tension sera ensuite convertie en une force. Les parties positives correspondent au mouvement dans un sens et la partie négative dans le sens opposé

La figure 24 montre le signal de cisaillement obtenu au sortir des jauges de contraintes. Nous remarquons une partie positive et une partie négative. Ceci tient au fait que le déplacement latéral est limité. Aussi des cycles d'allers-retours sont imposés.
Dans un premier temps nous moyennons les valeurs absolues du signal pour avoir la tension aux plateaux (partie négative et positive). Cette tension est ensuite convertie en une force de friction F grâce à une calibration préalable entre tension et déformation imposée. Il est intéressant de convertir cette force de cisaillement en contrainte, σ selon la relation

$$\sigma = \frac{F}{A}$$ avec F la force de cisaillement, A l'aire de contact

Nous nous affranchissons ainsi des paramètres géométriques spécifiques à l'expérience.

✓ L'aire de contact se calcule à partir du méplat des franges d'interférence connaissant l'agrandissement du montage. L'aire varie avec la charge imposée. Cette dépendance est très bien modélisée par la théorie du contact mécanique de Hertz si le contact est non-adhésif ou celle de JKR, du nom de ses auteurs Johnson, Kendall et Roberts[20] s'il est adhésif. Ils ont prédit que

pour un contact sphère/plan (qui est équivalent à notre géométrie cylindres croisées) le rayon *a* de l'aire de contact varie comme :

$$a^3 = \frac{R}{K}\left[F + 3\pi R W_{12} + \sqrt{6\pi R W_{12} F + (3\pi R W_{12})^2}\right] \quad \textbf{[I-6]}$$

Avec R le rayon de courbure moyen des sphères (dans notre cas des demi-cylindres)
K le module élastique de nos surfaces
F la charge normale exercée
W_{12} l'énergie d'adhésion entre les surfaces

En pratique, nous vérifions que les rayons de contact mesurés expérimentalement soient en accord avec l'équation [I-6] en réalisant un ajustement de ces valeurs en fonction de la charge. Dans le cas de surfaces non-adhésives le paramètre W_{12} est fixé à 0, le modèle devient celui dit de Hertz.

✓ La vitesse de cisaillement, V, se déduit des paramètres imposés dans l'expérience, l'amplitude, A (en V) et la fréquence, selon la relation $V = \alpha A f$ avec α un coefficient déterminé lors de la calibration du bimorph pour convertir l'amplitude en volt en un déplacement.

A partir de ces grandeurs, nous pouvons construire la courbe typique d'expérience de cisaillement, la courbe de glissement, contrainte=f(vitesse).
Dans cette étude je présenterai également les traces de friction comme celle présentée dans la Figure I-25. Il s'agit en noir de l'évolution temporelle de la force de friction, une contraction d'une multitude de cycles. L'épaisseur du film cisaillé entre les deux surfaces mesurée, continuellement au centre du contact, est superposée en rouge. Cette représentation est très instructive puisqu'elle permet de corréler l'évolution de la force et de l'épaisseur du film lubrifiant et d'interpréter plus facilement certains comportements.

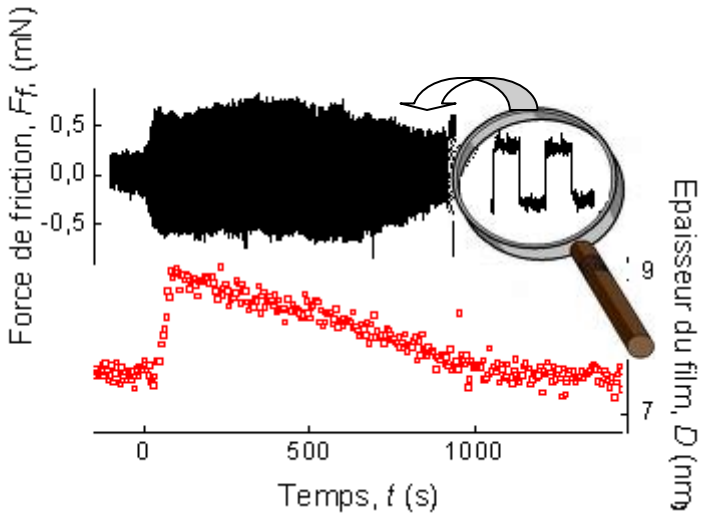


Figure I-25 : Trace de friction : en noir la force de friction non moyennée, en rouge l'épaisseur mesurée au centre du contact. Loupe : détail de la trace de friction

1.1.5. Le tribomètre Iris (LTDS)

Afin de tester certains systèmes dans des conditions plus proches des applications usuelles que ne peut le faire l'appareil de SFA, (avec des compressions plus importantes et des vitesses de cisaillement plus grandes), il a été réalisé des expériences sur le tribomètre Iris développé au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes à Lyon avec l'assistance de Juliette Cayer-Barrioz.

1.1.5.1. Principe

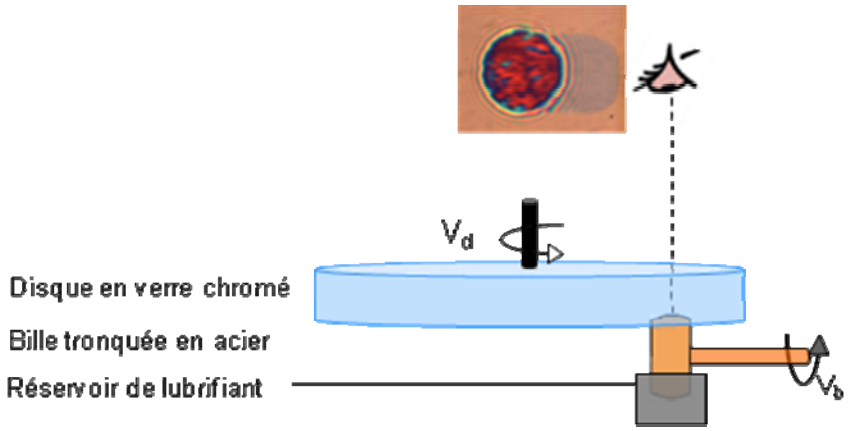


Figure I-26 : Schéma de principe du tribomètre IRIS

Le tribomètre Iris (Figure I-26), permet simultanément la visualisation du contact lubrifié par interférométrie optique, les mesures de l'épaisseur de film entrainé entre les surfaces et de la force de friction, le tout avec une cinématique de contact sphère/plan bien contrôlée. Cette configuration de contact est équivalente à celle des cylindres croisés en SFA. Nous réalisons ici un contact entre une bille en acier et un disque en verre. La charge normale appliquée par un bras de levier peut être comprise entre 0 et 20 N, ce qui est bien supérieur aux charges imposées en SFA (toujours inférieures à 10 mN). Cette charge est mesurée continuellement par un capteur de force statique. La bille est plongée dans un réservoir contenant la solution lubrifiante. Les vitesses de la bille et du disque sont pilotées et contrôlées indépendamment grâce à deux moteurs « brushless ». Elles varient entre 25 µm.s $^{-1}$ et 3 m.s^{-1}. Nous pouvons alors définir la vitesse d'entrainement V_e et la vitesse de glissement V:

$$\langle V_e \rangle = \frac{V_b + V_d}{2}$$

$$\langle V \rangle = |V_b - V_d|$$

Avec *Vb* la vitesse de la bille et *Vd* celle du disque.

Lorsque la bille et le disque tournent à la même vitesse (V=0), le mouvement est un roulement pur qui entraine la solution dans le contact et permet de former un film. Nous pouvons définir le convergent et le divergent du contact : le lubrifiant entre dans le contact par le convergent et en sort par le divergent. L'épaisseur du film créé est également mesurée par une technique d'interférométrie. En effet la bille étant en acier et le disque comportant une couche de chrome semi réfléchissante, lorsque l'ensemble est éclairé, un interféromètre de Fabry Perrot est créé donnant lieu à des franges d'interférence dont la position dépend de l'épaisseur du film entrainé. Une caméra CCD prend régulièrement des clichés du contact qui sont analysés ultérieurement.

Si les vitesses du disque et de la bille au contact sont différentes ($V\neq0$), il y a un cisaillement entre les deux éléments et nous pouvons mesurer la force de friction résultante par un capteur de couple placé entre le disque et le moteur pas à pas. Les vitesses de cisaillement varient de 25µm.s^{-1} à 6m.s^{-1} ce qui, là encore, est bien supérieur aux conditions de SFA (0,001µm.s^{-1} à 10µm.s^{-1}). L'ensemble des moteurs est piloté par un logiciel.

$$\sigma = \pm \frac{v\eta}{h} - \frac{h}{2}\frac{\partial p}{\partial x}$$ avec v la vitesse de glissement **[I-7]**

η la viscosité du film

h l'épaisseur du film

p la pression

Le couple mesuré résulte de deux composantes : la composante de Couette qui correspond à la force de cisaillement entre les surfaces pour une épaisseur de film constante (premier terme de l'équation [I-7]) et la composante de Poiseuille (deuxième terme de l'équation [I-7]) qui est liée au roulement des surfaces et au gradient de pression et qui est due au fait que les surfaces (la bille) ne soit pas des surfaces planes[23].

Pour connaitre la contrainte liée uniquement au cisaillement, nous nous affranchissons de la composante de Poiseuille en mesurant le couple pour une vitesse de cisaillement, V positive (la vitesse de la bille est supérieure à celle du disque) et V négative (inversement la vitesse du disque est supérieure à celle de la bille) et en soustrayant les données mesurées.

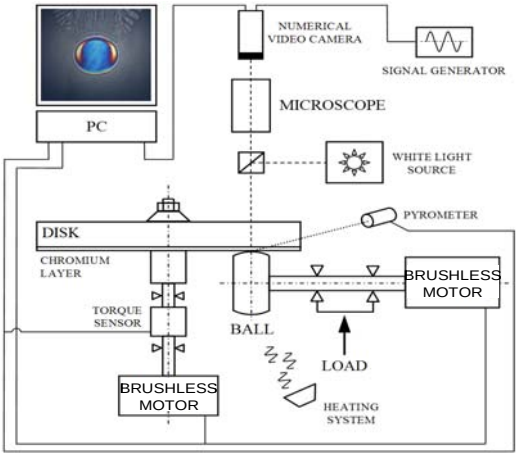


Figure I-27: Schéma technique du tribomètre IRIS

1.1.5.2. Conditions expérimentales

La bille utilisée est une bille en acier 100 C6 de rayon 9,525 mm et de module 210 GPa. Le disque est un disque de silice de 60 mm de diamètre recouvert d'une couche semi réfléchissante de chrome de 10 nm d'épaisseur lui-même recouvert d'une couche de silice de 200 nm d'épaisseur. La rugosité de la bille est inférieure à 10 nm et celle du disque à 5 nm. Avant chaque expérience la bille subit un polissage selon un protocole bien établi à l'aide d'une suspension diamantée de 0,1µm. La position du contact sur le disque doit être connue précisément pour

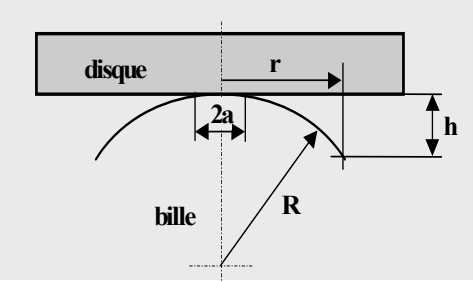
ajuster la vitesse de rotation de chacun des éléments. Le contact est d'abord réalisé dans l'air et un cliché est pris comme référence du contact nu pour l'analyse des épaisseurs. Sans décharger ce contact, une goutte de la solution lubrifiante à étudier est appliquée autour de ce contact afin de tenir compte des indices de réfraction. Cette calibration permet d'identifier la couleur correspondant à une épaisseur nulle et ainsi de connaitre l'épaisseur du contact en s'affranchissant des différents indices optiques (silice, chrome, solution lubrifiante). Nous commençons ensuite l'expérience par une phase de roulement tout en suivant la cinétique de formation du film par la caméra CCD. Le couple et la force normale sont mesurés en continu. Lorsque le film a atteint une épaisseur stable, l'étape de cisaillement commence. Nous appliquons une vitesse de glissement successivement positive et négative pour s'affranchir de la composante de Poiseuille. La vitesse d'entrainement est maintenue constante afin de conserver un film lubrifiant dans le contact. La vitesse de glissement est augmentée par palier jusqu'à l'endommagement du contact que nous identifions visuellement grâce à la caméra CCD.

1.1.5.3. Analyse des épaisseurs de film

L'épaisseur du film lubrifiant se déduit des couleurs des franges d'interférence mesurées. Dans un premier temps il faut convertir l'image obtenue originellement en RGB (Red-Green-Blue) en HSI (Hue-Saturation-Intensity). Le codage en Hue est effectivement plus adapté à ce type de mesure puisqu'il est directement relié à la longueur d'onde dominante du spectre de la couleur d'un pixel de l'interférogramme. La composante *H* donne la teinte, la saturation *S* est relative à la pureté de la couleur. Si *S* tend vers 1 la couleur est proche de celle du spectre de la couleur pure, si elle tend vers 0, la couleur se rapproche de la lumière blanche. *I* correspond à l'intensité du rayon lumineux[24].

Il s'agit ensuite de calibrer le contact en absence de film pour déterminer l'épaisseur « 0 » du contact. Grâce au logiciel d'image, le rayon de contact, *a*, peut être déterminé très précisément, Cette valeur peut être comparée à celle prédite pour un contact de Hertz. A partir de l'équation de la déformée de la bille (équation [I-8]), il est ensuite possible de déterminer pour chaque pixel du contact la séparation entre la bille et le disque.

$$h = \frac{a^2}{\pi R}\left[\left(\frac{r^2}{a^2}-1\right)^{\frac{1}{2}} - (2-\frac{r^2}{a^2})\cos^{-1}(\frac{a}{r})\right]$$



h = épaisseur

a=rayon du contact **[I-8]**

R= rayon de la bille

r=distance au centre du point mesuré

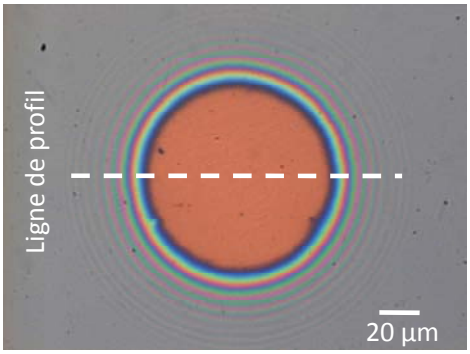


Figure I-28 : Contact sec immergé par une goutte de lubrifiant, épaisseur nulle au centre du contact

Nous pouvons alors construire la courbe de calibration en associant pour chaque pixel du contact la séparation bille/disque calculée à la teinte correspondante mesurée de ce même pixel (Figure I-29) :

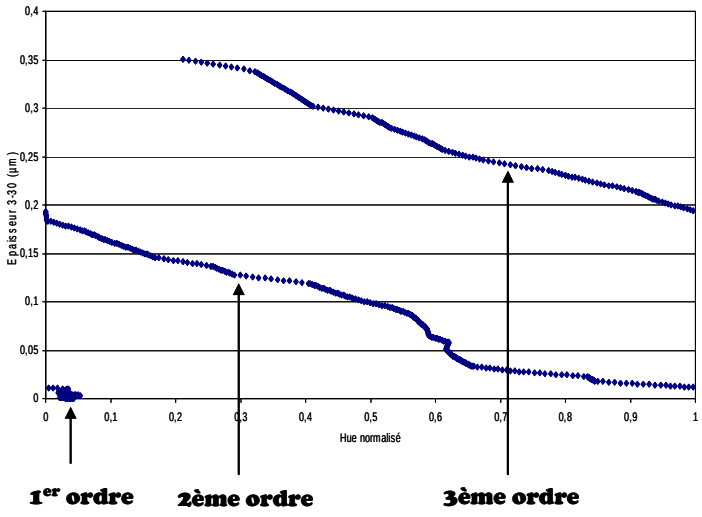


Figure I-29: Courbe de calibration épaisseur du contact en fonction de la teinte pour trois ordres d'interférences tenant compte de l'indice de réfraction du lubrifiant

C'est à partir de cette courbe et en prenant le bon ordre de la frange d'interférence que nous pouvons associer une couleur à une épaisseur de film et connaître par la suite l'épaisseur du film en tout point du contact.

Dans cette première partie, nous avons présenté les principes, les conditions expérimentales et les analyses des résultats obtenus avec les différentes techniques qui seront utilisées par la suite. Si des conditions expérimentales venaient à changer occasionnellement, elles seraient alors précisées. A l'aide des différentes techniques nous allons pouvoir caractériser les systèmes en solution (diffusion de la lumière), identifier leur adsorption (AFM et QCM) et mesurer leurs propriétés tribologiques (SFA et Tribomètre IRIS).
*Nous allons maintenant introduire certains rappels indispensables à la compréhension de l'étude comme quelques lois générales de la friction, l'introduction de chaque élément utilisé par la suite, tensioactif et polymère et leur comportement tribologique qui ont précédemment été rapportés dans la littérature***.**

1.2. Rappels

1.2.1. Lois générales de la friction

L'objectif de ce paragraphe n'est pas d'être exhaustif mais de rappeler les principales lois et comportements observés dans les phénomènes de friction et dont nous nous servirons dans la suite de ce manuscrit.

1.2.1.1. Loi d'Amontons Coulomb

La force de friction peut être comprise comme étant la résistance rencontrée par un corps pour se déplacer sur un autre. La friction ne résulte pas d'un mécanisme unique, elle est fonction de nombreux facteurs comme les propriétés mécaniques des corps en contact, la rugosité et la physico-chimie des surfaces. Certains comportements peuvent cependant souvent être vérifiés comme par exemple la loi d'Amontons-Coulomb[25,26] dans le cas de la friction solide:

- Le frottement est proportionnel à la charge normale supportée par les surfaces en contact

A partir de cette loi, nous pouvons définir le coefficient de friction, μ :

$$\mu = \frac{F}{L} = cte$$

Ce coefficient est souvent utilisé comme grandeur de référence dans les études de tribologie, il sera par exemple de l'ordre de 0,02 à 0,03[27,28] pour un bloc de glace glissant sur de la glace ou de 0,8 à 1 pour des surfaces de cuivre propres et lisses glissant l'une sur l'autre.

Une explication à cette loi a pu être apportée par Bowden et Tabor[27,29] quand les aspérités subissent des déformations plastiques. Ils définissent la friction comme la force nécessaire pour cisailler les jonctions de contact formées par les aspérités des surfaces. Chaque jonction d'aire A_i contribue donc à la friction par une force de cisaillement $f_i=\sigma A_i$ où σ est la contrainte de cisaillement. La force de friction est la somme des contributions locales $F = \sum_i f_i = \sigma \sum_i A_i$ soit $F = \sigma A_r$ avec A_r l'aire de contact réelle qui est très différente de l'aire nominale apparente. Dans de nombreux cas, les aspérités subissent une déformation plastique, ainsi l'aire de contact réelle peut être estimée comme étant $A_r = \frac{L}{\sigma_C}$ où σ_C est la contrainte de plasticité ou la dureté du matériau[29]. Nous retrouvons alors bien la loi d'Amonton-Coulomb, avec $\mu \approx \frac{\sigma}{\sigma_c}$. Cette loi ne se limite cependant pas aux déformations plastiques, elle est aussi très généralement vérifiée lors de déformations élastiques. Il peut être montré que la linéarité arrive à la fois de l'augmentation de la surface des rugosités déjà en contact et de leur nombre quand la charge augmente.

1.2.1.2. Force statique-Force cinétique

Coulomb introduit[26] les concepts de force statique et de force cinétique pour caractériser le frottement de deux corps en contact glissant (Figure I-30).

La force statique est la force nécessaire pour provoquer le mouvement initial d'une surface sur une autre.

La force cinétique correspond à la force nécessaire pour maintenir à vitesse constante le mouvement une fois qu'il a été enclenché.

Coulomb montra entre autre que la force cinétique pouvait être sensiblement plus faible que la force statique. Intuitivement, nous anticipons bien le fait qu'il faut appliquer une force plus importante à un objet pour le mettre en mouvement.

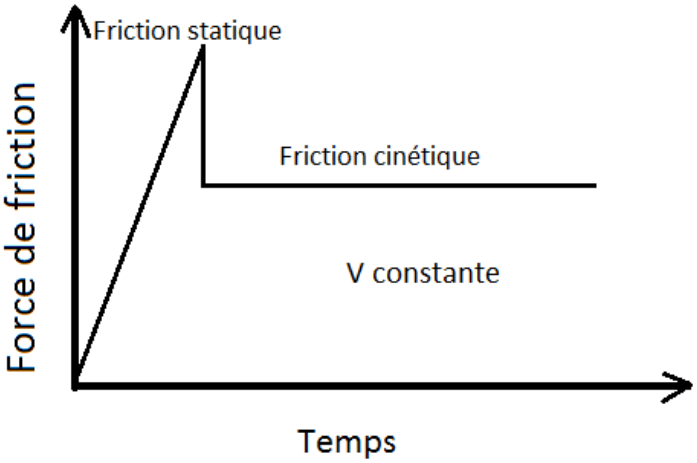


Figure I-30 : Schéma des notions de force statique et force cinétique

1.2.1.3. Les différents régimes de lubrification : la courbe de Stribeck

Il existe différents régimes de lubrification qui peuvent être résumés par la courbe de Stribeck[30]. La courbe de Stribeck représente la force de friction en fonction d'un paramètre $\chi = \frac{\eta v}{L}$ avec η la viscosité du film entre les surfaces, v la vitesse de cisaillement et L la charge de compression, (Figure I-31).

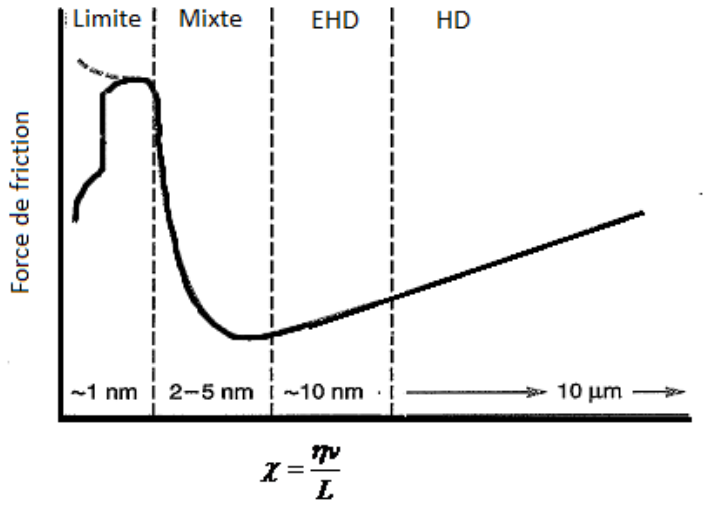


Figure I-31 : Courbe de Stribeck exprimant la force de friction en fonction d'un paramètre χ et résumant les différents régimes de lubrification[31]

Nous pouvons distinguer quatre régimes de lubrification différents :

- La lubrification hydrodynamique[32] apparaît pour χ relativement grand. Les surfaces sont complètement séparées par un fluide ou un film lubrifiant relativement épais (≈10 µm). Elle caractérise un régime où χ est suffisamment élevé pour que le fluide reste dans le contact lors du cisaillement. La friction est très faible et d'origine principalement visqueuse (coefficient de friction typique de l'ordre de 0,001)[27]. L'usure est quasiment nulle.

  Avec un film lubrifiant très peu visqueux comme ce sera le cas avec nos systèmes (à une viscosité proche de celle de l'eau), le régime hydrodynamique peut être plus facilement atteint avec un tribomètre classique qu'avec le SFA car la gamme de vitesses accessible est beaucoup plus élevée.
- La lubrification élastohydrodynamique (EHD) est observée pour un paramètre χ plus faible correspondant à des épaisseurs de film plus minces (≈10 nm). Sans rentrer dans les détails, nous pouvons simplement dire qu'en régime élastohydrodynamique (EHD), le film lubrifiant sépare totalement les deux surfaces et la déformation élastique du contact est grande devant l'épaisseur des films lubrifiants[24]. Pour ce type de contacts, il y a la combinaison de trois phénomènes, formation du film hydrodynamique, modification de la géométrie du contact par déformation élastique ainsi que modification possible de la viscosité du lubrifiant sous pression. La distribution d'épaisseur dans un tel contact n'est donc pas homogène et présente une zone de cavitation à la sortie du contact, Figure I-32.

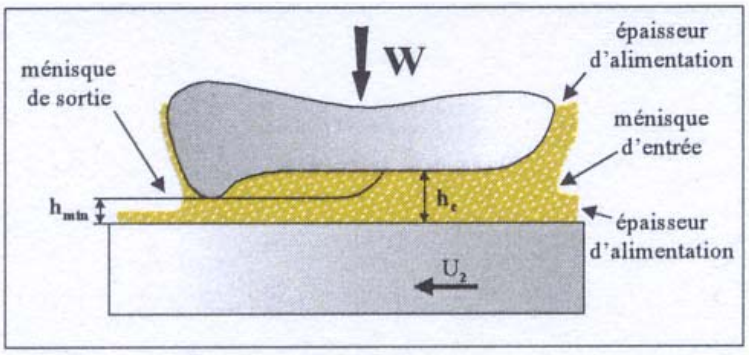


Figure I-32 : Distribution d'épaisseur dans un contact EHD[24]

- La « lubrification limite » qui caractérise un régime où le paramètre χ est faible et le film lubrifiant est mince (≈1 nm). L'épaisseur de film lubrifiant est insuffisante pour empêcher les micro-contacts entre les rugosités des surfaces antagonistes, sauf pour les surfaces

chargées en milieu aqueux qui restent hydratées et induisent un film d'eau très mince entre les surfaces. C'est le régime dans lequel nous travaillons avec le SFA.

- Le régime mixte correspond à la transition graduelle entre la lubrification limite et la lubrification EHD. Dans ce régime à la fois le comportement d'un régime EHD et celui de lubrification limite peuvent être observés.

Dans ce premier paragraphe, nous avons vu certaines considérations générales sur les phénomènes de friction dont nous nous servirons par la suite.
Dans cette étude, nous avons étudié l'amélioration de la cohésion de deux systèmes lubrifiants, un film de tensioactifs par association d'un copolymère et un film de polyéléctrolytes par réticulation chimique. Il est donc important de rappeler les caractéristiques de ces systèmes.

1.2.2. Les tensioactifs

1.2.2.1. Présentation et structure

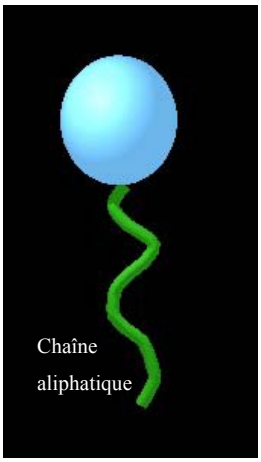


Figure I-33: Molécule de tensioactif

Un tensioactif se traduit par « surfactant » en anglais, une abréviation de « surface active agent ». Ce terme caractérise leur tendance à s'adsorber à des interfaces. Cette spécificité est liée à leur structure moléculaire. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles avec une tête polaire et une chaîne aliphatique (Figure I-33). Lorsqu'une interface polaire/apolaire tel que eau/air, eau/huile se présente, la tête polaire s'orientera vers la zone polaire (l'eau) et la chaîne aliphatique vers la partie apolaire (l'huile ou l'air). La molécule amphiphile se place à l'interface et ainsi abaisse l'énergie libre de surface. Comme il existe une grande variété d'espèces chimiques, il en résulte une gigantesque famille de tensioactifs. Ils sont classés suivant les fonctions chimiques de leur tête polaire. Nous pouvons distinguer trois différentes classes :

- ✓ les tensioactifs chargés, cationiques ou anioniques avec la tête chargée, positivement ou négativement
- ✓ les non-ioniques
- ✓ les zwitterioniques. Ces derniers comportent deux groupes chargés de signe opposé.

Dans le cas de molécules chargées, chaque tête polaire est associée à un contre-ion de charge opposée. Si la plupart des tensioactifs sont des monomères, il est aussi chimiquement possible de lier les têtes polaires entre elles pour créer des oligomères comme nous le verrons par la suite.

Par leurs propriétés, les tensioactifs sont largement utilisés dans l'industrie, en particulier sous forme de détergent mais aussi de stabilisateur (crème cosmétique, alimentaire) et comme composants de systèmes lubrifiants.

Lorsque le tensioactif est en solution, il existe une compétition entre l'entropie du système qui tend à maintenir le maximum de désordre et les interactions attractives hydrophobes entre les chaînes aliphatiques. Lorsque la concentration de tensioactifs en solution dépasse une valeur critique, la concentration micellaire critique (cmc), les forces d'interactions l'emportent et la molécule tend à se regrouper avec d'autres chaînes en formant des objets microscopiques. Les molécules peuvent s'agréger suivant différentes configurations microscopiques qui sont le plus énergétiquement favorables, des micelles sphériques ou vermiculaires, des bicouches ou des vésicules (Figure I-35). Ces structures sont molles et déformables car les forces qui maintiennent les molécules assemblées ne sont pas des interactions fortes covalentes ou ioniques mais plutôt des interactions faibles de type van der Waals, hydrophobes, liaisons hydrogène. Généralement, modifier des paramètres d'environnement tels que la force ionique ou le pH peut engendrer des changements de structure.

Pour comprendre les différentes structures adoptées par les agrégats, il faut prendre en compte les différents paramètres géométriques de la molécule.

Nous définissons a_0 l'aire optimum interfaciale par molécule, elle est déterminée par l'équilibre entre les forces attractives hydrophobes qui poussent les molécules à s'assembler et les répulsions stériques, hydrophiles, ioniques des têtes qui privilégient leur contact avec l'eau donc peu associées. Le volume v de la chaîne hydrocarbonée et la longueur maximale de chaîne lc sont également à prendre en compte. A partir de ces paramètres nous définissons le rapport d'aspect[29] p, $p = \frac{v}{a_0 l_c}$. Ce rapport détermine la forme de la structure (Figure I-34) :

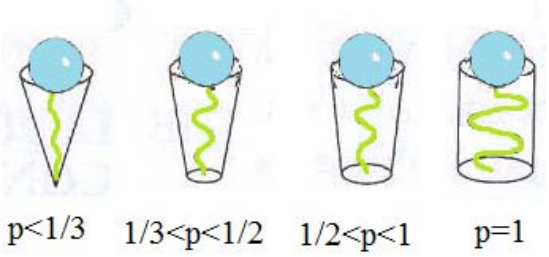


Figure I-34 : conformation adoptée par la molécule de tensioactif en fonction du rapport d'aspect

- $p<1/3$: a_0 est grand par rapport au volume de la chaîne, la molécule peut être grossièrement représentée comme un cône (Figure I-34), ce qui favorise la formation d'une micelle sphérique Figure I-35 (b).
- $1/3<p<1/2$: la molécule est représenté par un cône tronqué (Figure I-34), la structure d'association préférée est une micelle cylindrique
- $1/2<p<1$: là encore la forme de la molécule peut être assimilée à celle d'un cône tronqué mais très proche d'un cylindre (Figure I-34), la structure de l'agrégat se rapproche donc de celle d'une bicouche et les molécules s'assemblent en une bicouche flexible ou une vésicule Figure I-35 (c).
- $p=1$: la molécule peut être représenté par un cylindre parfait (Figure I-34), les tensio-actifs s'assemblent donc sous forme d'une bicouche plutôt pleines, en membrane Figure I-35 (a).

Les agrégats ne peuvent se former qu'au-dessus d'une certaine température nommée température ou point de Krafft. En dessous de cette température, la cmc est supérieure à la solubilité du tensioactif, les tensioactifs ne peuvent donc former des agrégats organisés. Ils recristallisent avant d'atteindre la cmc. Cette température dépend principalement de la structure chimique du tensioactif, de la taille de la chaîne aliphatique et de la polarité de la tête[33].

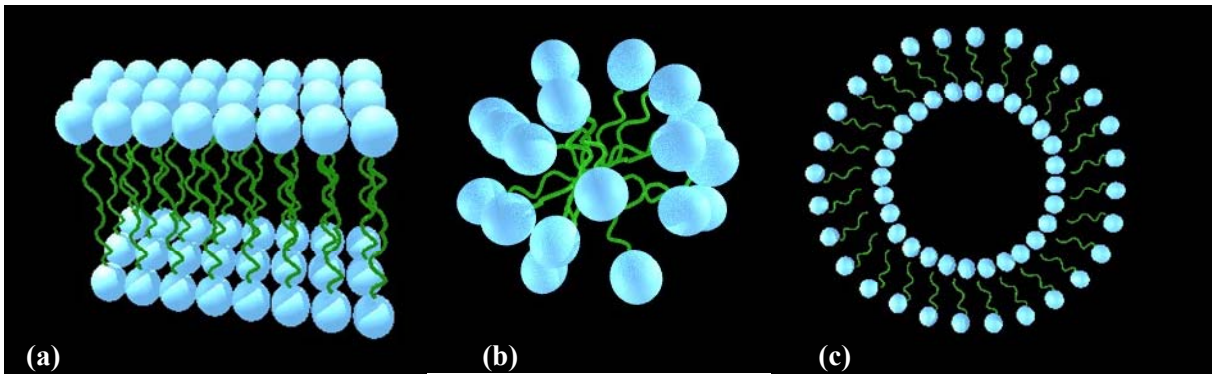


Figure I-35 : Conformations adoptées par les tensioactifs dans l'eau (a) bicouche,(b) micelle, (c) vésicules (ici en 2D)

Considérons maintenant l'adsorption des tensioactifs sur des surfaces. Elle est gouvernée par l'énergie libre d'adsorption qui dépend à la fois de l'entropie du système et des forces d'interactions entre molécules et entre les molécules et la surface. L'importance de chaque contribution relève de plusieurs paramètres comme la nature du substrat, la concentration en tensioactif, la salinité, le pH…..

L'adsorption sur des surfaces est caractérisée par les isothermes d'adsorption qui mesurent la quantité de tensioactif adsorbé sur une surface par rapport à sa concentration en solution. Comme

pour l'agrégation en solution, des études ont montré que les tensioactifs peuvent s'adsorber sur une surface suivant différentes formes : des bicouches, des monocouches, des bicouches incomplètes, des cylindres ou des hémimicelles[20,34,35,36]. Là encore, les différentes configurations dépendent de paramètres intrinsèques à la molécule comme le rapport d'aspect et son interaction avec le substrat mais aussi de paramètres extérieurs tels que la température, la concentration en tensioactifs ou la force ionique.

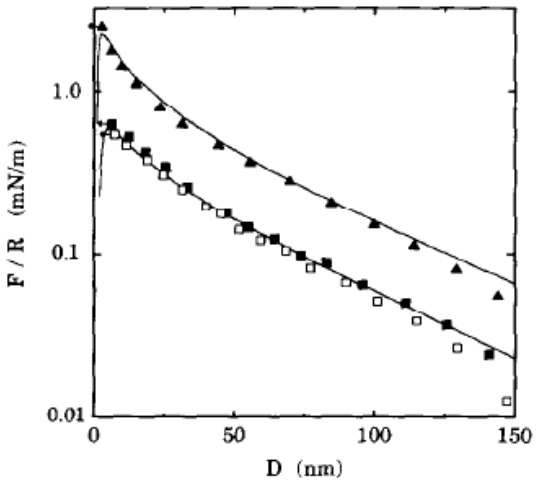
Sauf cas particulier qui sera précisé, les systèmes que nous étudierons par la suite, les tensioactifs cationiques s'adsorbent sous forme de bicouches sur du mica ou de la silice. Dans ce contexte, voyons comment de telles structures se comportent sous compression avec la mise en évidence d'un phénomène particulier pour certains tensioactifs, l'hémifusion.

1.2.2.2. Comportement d'une bicouche de tensioactifs cationiques sous compression

a. Profil de force sous compression pour des concentrations en tensioactifs inférieures à la cmc

La force d'interaction entre deux couches de tensioactifs cationiques s'adsorbant sur des surfaces de mica ont déjà été étudiés pour des concentrations en tensioactif inférieures à la cmc[37,38].

Des études en SFA ont montré que pour des concentrations à 10^{-2}-10^{-3} cmc, le profil de force normale mesuré entre les deux surfaces de mica en présence de tensioactifs avait la même allure que celui mesuré entre les deux surfaces de mica nues dans une solution d'électrolytes (Figure I-36).



▲ Profil de forces mesuré entre deux surfaces de mica

■□ Profils de forces mesurés entre deux surfaces de mica en présence de $1{,}1\times10^{-6}$M CTAB

Figure I-36 : Profil de force normale mesuré entre deux surfaces de mica dans l'eau (courbe supérieure) et en présence de $1{,}1\times10^{-6}$M CTAB ($\approx1\times10^{-3}$CMC)[38]

Le profil est caractérisé aux larges séparations par une répulsion à longue portée et une attraction à courte portée que l'on peut très bien interpréter par la théorie DLVO.

La théorie DLVO est un modèle développé par Derjaguin, Landau et Verwey, Overbeek qui décrit les interactions entre des surfaces identiques, chargées avec un faible potentiel, en présence d'un électrolyte. Elle combine à la fois les forces attractives de van der Waals et les répulsions électrostatiques.

- ✓ Les forces de van Der Waals sont induites par les interactions dipolaires entre les molécules. Elles peuvent être de diverses natures, dipôle permanent/dipôle permanent (forces de Keesom), dipôle permanent/dipôle induit (forces de Debye), dipôle induit/dipôle induit (forces de London). La contribution de van der Waals pour des molécules distantes de D varie en $-C/D^6$ avec C une constante qui dépend des polarisabilités des molécules. Notons que cette relation n'est valable que dans le cas où D est relativement faible. Dans le cas contraire il existe un temps de réponse retardé pour les dipôles induits (suite à la vitesse finie de propagation des interactions) et la contribution de van der Waals devient alors homogène à $-C/D^7$.

  Pour calculer les forces de van der Waals nous émettons l'hypothèse que l'interaction est non-retardée. Entre deux surfaces planes, nous pouvons calculer le potentiel d'interaction V par unité de surface, il vient[20] :

$$V(D) = -\frac{A}{12\pi D^2}$$

  En appliquant alors l'approximation de Derjaguin[22], il vient que la force F entre deux surfaces dans une configuration de cylindres croisés avec des rayons moyens $R>>D$.

$$\left(\frac{F}{R}\right)_{VDW} = -\frac{A}{6D^2}$$

  où A est la constante de Hamaker, pour deux surfaces de mica immergées dans l'eau[20], elle est de l'ordre de $2{,}2\times10^{-20}$J.

- ✓ Les forces de double-couche d'origine électrostatique apparaissent dans le cas de surfaces uniformément chargées, identiques, dans une solution d'électrolytes. Elles sont calculées à partir de l'équation de Poisson[20]

$$\frac{d^2\Psi(z)}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \text{ avec } \Psi \text{ le potentiel électrostatique}$$

  $\rho(z)$ la densité surfacique de charge

  ε_0 la permittivité du vide

  ε_r la permittivité du milieu

En première approximation, nous pouvons calculer l'expression adaptée à notre géométrie de SFA en considérant le potentiel d'interaction entre deux surfaces planes[20]:

$$\frac{F}{R}\alpha\frac{1}{\kappa}\exp(-\kappa D) \text{ pour } D > \kappa^{-1}$$

avec κ^{-1} la longueur de Debye : $\kappa^{-1} \approx \frac{0.3}{\sqrt{I}}$ à 25°C en présence d'un électrolyte 1 :1 [20] où I est la force ionique, $I = \frac{1}{2}\sum_i c_i Z_i^2$ avec c_i la concentration en mol/L de l'ion i de nombre de charges Z_i.

La longueur de Debye est homogène à une longueur et caractérise la profondeur sur laquelle le champ électrique généré par la surface chargée est ressentie par les espèces en solution.

Notons que cette expression est fortement influencée par plusieurs paramètres notamment la salinité et la valence des ions. Cette force est toujours répulsive pour des surfaces identiques.

Ainsi en combinant ces deux interactions, la théorie DLVO permet de prédire les interactions entre deux surfaces identiques chargées uniformément, avec un potentiel faible, en présence d'électrolytes (Figure I-37) :

La courbe représentative potentiel=f(distance) est présentée ci-dessous.

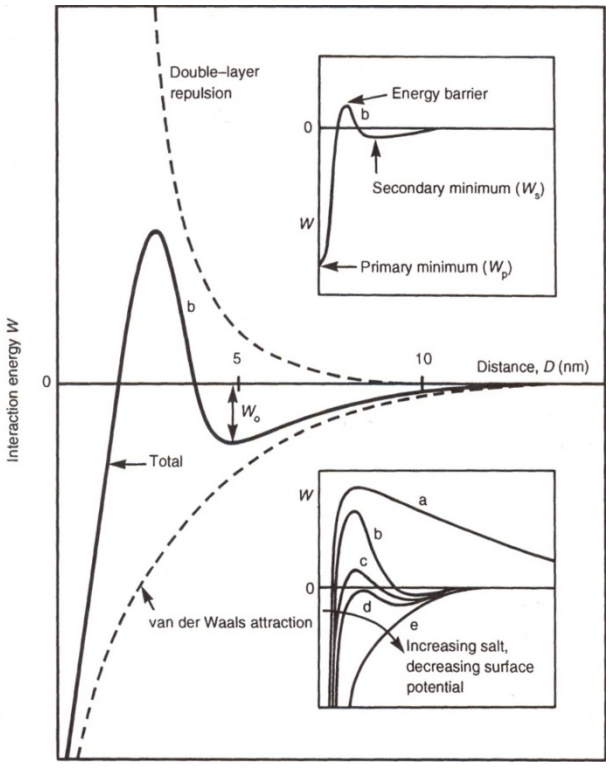


Figure I-37: Courbe du potentiel en fonction de la distance de séparation illustrant la théorie DLVO[20]

En première approximation, nous pouvons considérer que la contribution de van der Waals est indépendante de paramètres tels que la salinité ou le pH, ce qui n'est pas le cas de la répulsion électrostatique, du fait de la longueur de Debye. La courbe va donc évoluer avec la salinité comme on le voit dans l'insert de la figure I-37. L'interaction observée sur le profil de force de la figure I-36 entre les deux surfaces de mica dans une solution de tensioactifs correspond d'avantage à la courbe (a) de l'insert de la figure I-37.
Si l'allure des deux profils de force de la figure I-36 semble similaire, nous notons tout de même une faible adsorption (de l'ordre de 0,8 nm d'épaisseur) mis en évidence sur le profil de force du tensioactif (Figure I-36) par une diminution de la répulsion électrostatique à longue portée. En effet, l'adsorption de molécules de tensioactifs cationiques sur le mica chargé négativement neutralise les sites d'adsorption et la densité surfacique de charge du mica diminue.

Pour des concentrations en tensioactif de l'ordre de 10^{-1} cmc, l'adsorption du tensioactif s'effectue sous forme de monocouches et le profil de force en surface devient différent. La répulsion électrostatique à longue portée devient négligeable puisque les charges négatives de la surface de mica sont compensées par les charges positives du tensioactif adsorbé. Les surfaces deviennent adhésives à des séparations plus importantes que celles prédites par la théorie DLVO. Cette adhésion résulte des interactions hydrophobes (non DLVO) qui s'exercent entre les deux monocouches. La séparation finale entre les deux surfaces en contact est d'environ 3 nm ce qui correspond à l'épaisseur d'une bicouche.
Dans les cas considérés par la suite dans notre étude, nous nous situons à une concentration en tensioactif supérieure ou égale à la cmc. L'adsorption se réalise alors sous forme de bicouche. Sous compression, nous observons pour les tensioactifs utilisés dans cette étude un phénomène particulier, l'hémifusion.

b. Profil de force sous compression à la cmc

La figure I-38 présente un profil de force normale observée entre deux surfaces recouvertes de bicouches de tensioactifs (tensioactif dimérique cationique que nous décrirons par la suite).

- Aux larges séparations (Figure I-38 (1)), ce profil de force est caractérisé par une répulsion à longue portée qui comme nous l'avons vu précédemment, est bien décrite par la théorie DLVO. Elle provient de l'inversion de charges due aux tensioactifs adsorbés.

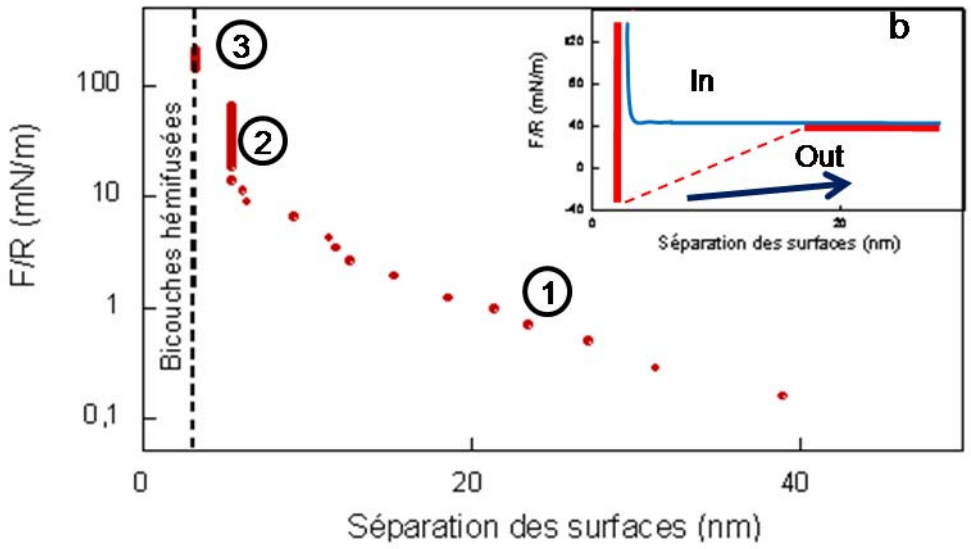


Figure I-38 : Profil de force normale en compression typique de l'hémifusion; en b profil de compression et décompression avec une discontinuité correspondant au saut adhésif illustré par la flèche.

- Sur ce même profil (Figure I-38 (2)), apparaît aux faibles séparations une barrière d'hydratation qui dévie de la courbe exponentielle de double-couche. Les deux bicouches sont en contact, seulement séparées par un petit nombre de couches d'eau d'hydratation qui rendent l'interaction entre les deux surfaces répulsives.
- Une fois sur ce mur répulsif (Figure I-38 (3)), au-delà d'une certaine force de compression, une instabilité se produit dans le profil de force avec un saut brutal des surfaces entre 6 nm et 3 nm environ, caractéristique de l'hémifusion.

c. L'hémifusion

L'hémifusion est un processus qui a d'abord été mis en évidence dans les systèmes biologiques où elle conduit à des fusions de membranes lipidiques[39]. L'état d'hémifusion (étapes B et C de la Figure I-39) correspond à un état intermédiaire avant la fusion de deux membranes (étapes D et E).

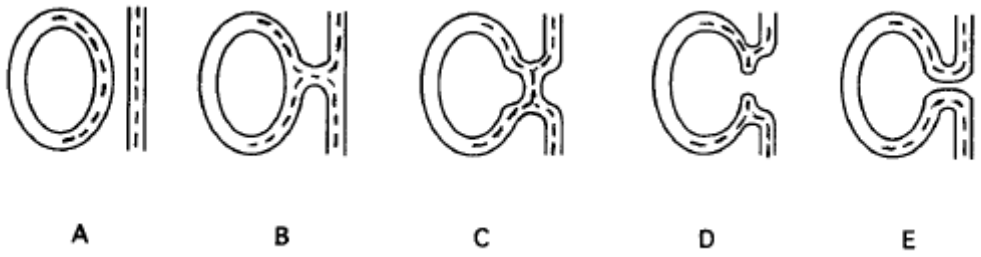


Figure I-39 : Processus de fusion de membranes biologiques[40]

Dans notre cas, elle intervient non pas comme dans le cas biologique entre des membranes lipidiques libres en solution mais entre deux bicouches de tensioactifs adsorbées sur des surfaces. Israelachvili[41,42] avait déjà observé ce phénomène et a montré que des bicouches de lipides ou de tensioactifs adsorbées sur des surfaces rendues incomplètes par désorption pouvaient « hémifuser ».

Avec les bicouches que nous étudions, l'hémifusion ne se produit pas forcément suite à une désorption mais plutôt à la compression des deux surfaces, elle résulte d'un manque de cohésion des bicouches. En effet, les deux bicouches mises en contact ne peuvent supporter une pression trop importante. Elles fusionnent en un pore généralement au centre du contact, ce pore s'élargit latéralement en déplétant des molécules de tensioactifs de la zone de contact. Une monocouche adsorbée sur chaque surface est alors obtenue dans le contact. Elle fusionne avec celle en regard suite aux interactions hydrophobes (Figure I-40), provoquant la discontinuité du profil de force de la figure I-38. La diminution d'épaisseur est caractéristique d'une transition d'un contact bicouche-bicouche (6nm) à un contact monocouche-monocouche (3nm) (Figure I-40). Si la contrainte appliquée augmente, nous pourrions certainement parvenir à éjecter partiellement les monocouches, il n'y aura alors plus de film structuré entre les surfaces à protéger. Dans un état d'hémifusion, le contact devient adhésif comme l'indique la rupture abrupte du contact dans le profil de force de décompression (Figure I-38 (b)). Cette adhésion est due à des interactions hydrophobes entre les deux monocouches adsorbées sur chaque surface.

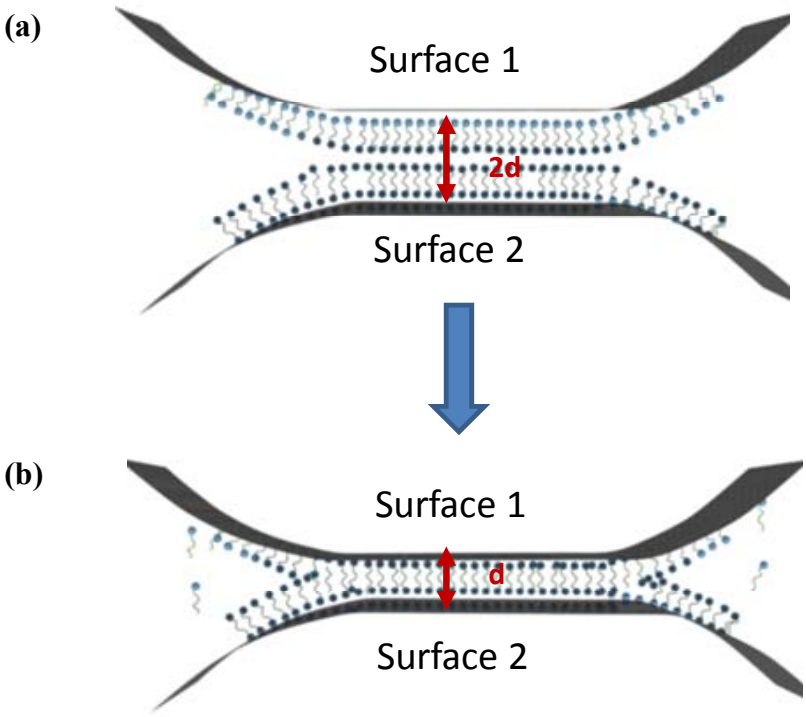


Figure I-40 : Bicouches de tensioactifs en contact avant l'hémifusion (a) et sous compression après l'hémifusion (b)

En dehors de la zone centrale du contact, les bicouches sont préservées, les deux domaines sont séparés par une ligne de défauts (Figure I-40). Ce n'est qu'en séparant les surfaces de nouveau et en laissant les molécules de tensioactifs diffuser sur la surface que la configuration initiale de bicouche adsorbée est retrouvée.

Ainsi, sous compression, certaines bicouches de tensioactifs « hémifusent » laissant place à deux monocouches de tensioactifs adhésives. Ce phénomène n'est pas sans conséquences au niveau des propriétés de lubrification

1.2.2.3. Comportement de deux bicouches de tensioactifs sous cisaillement

Une étude[43] a précédemment présenté le comportement sous friction de trois catégories de tensioactifs dans l'air:

- ✓ Comportement de type solide comme obtenu avec les tensioactifs DPPE et DMPE. Dans ce cas, Yoshizawa et al ont montré que la friction était caractérisée par une trace

particulière, le stick slip que l'on décrira par la suite. La friction mesurée est globalement élevée et diminue avec la vitesse de cisaillement.

- ✓ Comportement de type fluide comme obtenu avec les tensioactifs CaABS. Les traces de friction sont régulières avec des frictions faibles (coefficient de friction de l'ordre de 0,04 dans l'air)
- ✓ Comportement intermédiaire comme obtenu avec les tensioactifs DMPC, DHDAA, CTAB de type « amorphe ». Les propriétés de friction sont plus sensibles à certains paramètres comme la température, le degré d'humidité ou la charge imposée. Les frictions mesurées restent cependant faibles.

Une autre étude présente les propriétés de friction de monocouches de tensioactifs cationiques dans l'air[44]. Elle conclut que la force de friction peut dépendre de la structure moléculaire du surfactant notamment la longueur de la chaîne ou encore du groupe fonctionnel de la tête polaire. Néanmoins, là encore les forces de friction restent faibles. Il faut cependant être prudent avec ces résultats car les molécules de tensioactifs adsorbées à une interface solide/air sont dans un état de non-équilibre et la densité d'adsorption dépend du procédé. Sans caractérisation structurale des films, il est difficile de pouvoir comparer les études entre elles.

Dans notre cas, nous travaillons avec des bicouches cationiques adsorbées sur des surfaces de mica immergées dans la solution contenant le tensioactif. Il a été montré que la friction de tels systèmes en contact avant l'hémifusion est souvent très faible[45,46,47,48]. Cet effet est attribué d'une part au fait qu'il n'y a pas d'adhésion entre les surfaces chargées et d'autre part au fait que les têtes hydrophiles des tensioactifs en contact sont hydratées, associées à quelques molécules d'eau qui favorisent le glissement. La lubrification avant l'hémifusion est ainsi très bonne comme nous pouvons le voir sur la figure I-41 (a), tellement bonne que les forces de friction sont généralement inférieures à la sensibilité du SFA-nanotribomètre, 10^{-7} N. Au contraire, lorsque les bicouches ont « hémifusées », le glissement ne se fait plus au niveau d'un film d'eau avec des surfaces répulsives mais au niveau de chaînes aliphatiques dans un contact adhésif. La force de friction devient alors plus importante (Figure I-41 (b)). Le comportement sous cisaillement d'un tel système a été étudié et a permis de mettre en évidence différents régimes.

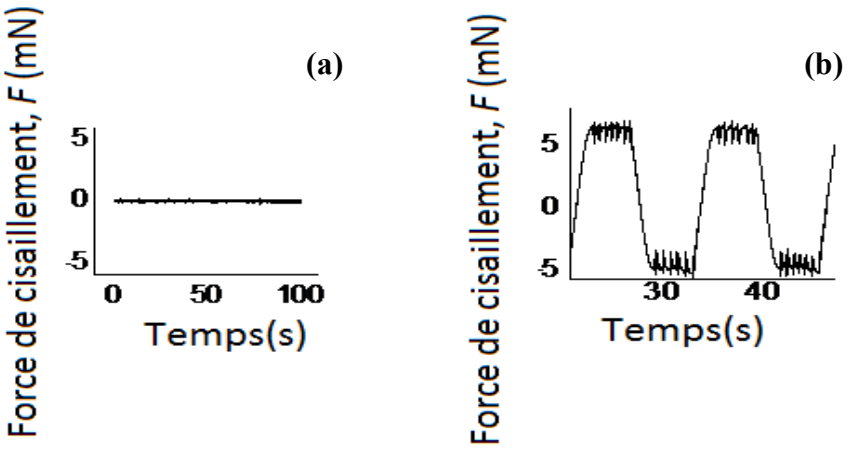


Figure I-41 : Traces de friction mesurées entre deux bicouches adsorbées avant (a) et après (b) hémifusion. Le stick-slip est visible sur la figure (b)

a. Courbe de glissement typique dans l'état d'hémifusion

Les courbes de glissement obtenues dans l'état d'hémifusion présentent une forme particulière précédemment décrite[46,47, 48]. Drummond et collaborateurs[47] distinguent au moins quatre régimes différents (Figure I-42).

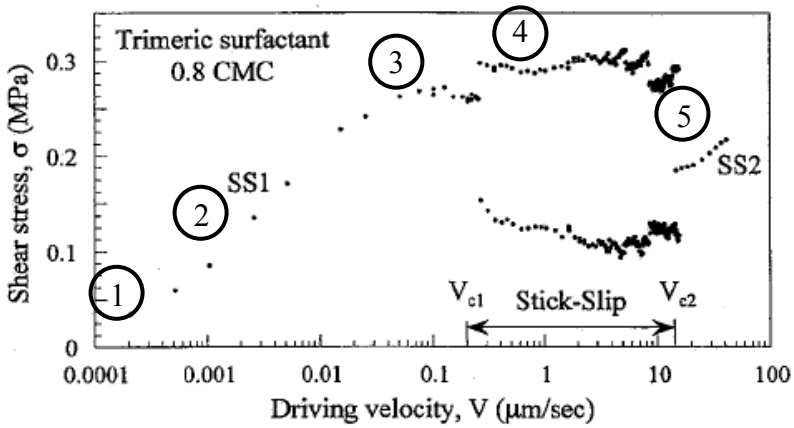


Figure I-42 : Courbe de glissement typique dans l'état d'hémifusion[47]

- Régime logarithmique (régime 2 Figure I-42)

La courbe commence par un régime à faible vitesse où la contrainte augmente de façon logarithmique avec la vitesse sur plus de deux décades.

- Plateau (régime 3 Figure I-42)

La courbe présente ensuite un plateau où la contrainte ne dépend plus de la vitesse de cisaillement.

- Stick slip (régime 4 Figure I-42)

Au-delà d'une vitesse critique V_{C1}, une instabilité de stick slip apparaît au niveau de la trace de friction (Figure I-41 (b)), appelée stick-slip inverse.

Afin de mieux comprendre ce qu'est le stick-slip inverse, il est important de rappeler les caractéristiques du stick-slip classique. Le stick-slip se caractérise au niveau de la trace de friction par des oscillations entre un état de haute friction statique et de faible friction cinétique. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de ce phénomène : il a été montré que des rugosités à la surface pouvaient entrainer ce type d'instabilités[46] mais elles se produisent aussi sur des surfaces lisses, lorsque la friction diminue avec la vitesse et que la raideur du tribomètre est inférieure à une valeur critique. Le stick-slip est généralement observé dans les régimes des plus faibles cisaillements. Dans le cas de la figure I-42, l'instabilité est aussi mécanique, elle est due à la décroissance de la friction avec la vitesse et donne un signal oscillant. Cependant, la nature des oscillations est différente, elles apparaissent entre deux états cinétiques, l'un de basse et l'autre de haute friction.

- Régime linéaire (régime 5 Figure I-42)

Au-delà d'une vitesse critique V_{C2}, la zone d'instabilité laisse place à une augmentation linéairement continue de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement.

Remarquons que la contrainte mesurée à V_{C1} est supérieure à celle mesurée à V_{C2}. Suivant le tensioactif utilisé, sa concentration, la température ou la force de compression, la courbe de la figure I-42 peut apparaître incomplète, car V_{C1} et V_{C2} dépendent de ces paramètres, et peuvent être déplacées à des valeurs inaccessibles à l'expérience.

b. Modèle théorique

Le comportement global reporté précédemment est assez bien décrit par un modèle viscoélastique particulier[47]. Les bases du modèle sont les suivantes. Considérons que l'aire globale hémifusée adhésive soit constituée de N nanodomaines adhésifs indépendants, d'aire moyenne δA, que nous appellerons par la suite « jonctions adhésives ». Au repos, ces jonctions peuvent se défaire par rupture spontanée de la liaison par activation thermique.

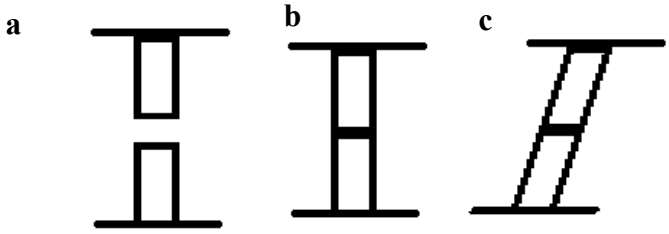


Figure I-43 : Schéma de jonctions libres (a), liée (b), liée sous cisaillement (c)

Chaque jonction fluctue entre un état lié et un état libre (Figure I-43 (a) et (b)). Nous pouvons alors définir deux temps caractéristiques :

- ✓ τ_0 le temps de vie moyen d'une jonction dans l'état lié (la rupture est attribuée aux fluctuations thermiques).
- ✓ τ le temps moyen dans l'état libre avant de réactiver l'adhésion.

Au repos le système est globalement adhésif, les jonctions sont donc majoritairement dans l'état lié.

Sous cisaillement les jonctions dans l'état lié se déforment élastiquement induisant une réduction de la barrière d'énergie pour passer de l'état lié à l'état libre. Il y a aussi rupture de la liaison au-delà d'un certain seuil de cisaillement (Figure I-43 (c)). Il existe alors deux mécanismes pour rompre une jonction adhésive, soit thermiquement soit mécaniquement si le seuil limite de déformation, l^*, est atteint.

Le temps de vie moyen d'une jonction sous cisaillement rompue thermiquement est défini comme :

$$\tau_{cisaillement} = \tau_0 \exp(-\frac{\gamma f_{élastique}}{k_B T}) \text{ avec } \gamma \text{ une constante}$$

La force élastique qui s'exerce sur une jonction liée s'écrit :

$f_{élastique} = \frac{\delta AGVt}{d}$ où G est le module de cisaillement, d l'épaisseur de la jonction et t le temps passé en cisaillement

Nous pouvons définir la déformation critique au point de rupture de la liaison

$l^* = Vt_b$ avec $t_b(V)$ le temps pour atteindre la déformation critique en fonction de V

Puisqu'*a priori*, la seule dissipation vient de l'énergie élastique accumulée dans l'état lié puis perdue lors de la rupture, la force de friction s'écrit donc

$F = N_0 \overline{f_{élastique}}$ avec N_0 le nombre de jonctions dans l'état lié, $N_0 = \frac{\langle t \rangle}{\langle t \rangle + \tau} N$

avec <t> le temps moyen écoulé depuis la position de repos

Soit d'après l'équation précédente

$$\boxed{F = \frac{N_0 \delta A G V \langle t \rangle}{d}} \qquad \textbf{[I-9]}$$

A partir de l'équation [I-9], nous distinguons quatre régimes de friction différents si $\tau_0 >> \tau$ en fonction de *No*(V) et <t>(V):

- ✓ Pour les très faibles vitesses, $V << \frac{l^*}{\tau_0}$, les jonctions sont majoritairement rompues par les fluctuations thermiques $\langle t \rangle \cong \tau_0$. Par conséquent $N_0 \approx N$. A partir de l'équation [I-9], nous pouvons déduire $\sigma = \frac{F}{N \delta A} \approx \frac{G V \tau_0}{d}$. La force de friction varie linéairement avec la vitesse et définit ainsi un régime visqueux. Le film se comporte comme un fluide newtonien puisque $\sigma \approx \frac{G V \tau_0}{d}$. Ce régime apparaît aux vitesses de cisaillement les plus faibles (régime 1 peu ou pas observé dans la courbe expérimentale de la Figure I-42).

- ✓ Lorsque $V \approx \frac{l^*}{\tau_0}$, il y a compétition au niveau de la rupture entre le mécanisme thermique et le mécanisme de rupture mécanique, t_b est du même ordre de grandeur que τ_0 et N_0 toujours du même ordre que N. L'expression de la contrainte de cisaillement devient plus compliquée. Il a été montré[47] qu'elle pouvait s'écrire : $\sigma \approx \frac{k_B T}{\gamma \delta A} \ln(\frac{V}{V_0})$ avec $V_0 = \frac{k_B T d}{\gamma \delta A G \tau_0}$

  Nous nous situons dans un régime logarithmique (régime 2 Figure I-42), classique dans les cas de glissement où une activation thermique intervient dans le mécanisme de dissipation.

- ✓ Si $\frac{l^*}{\tau_0} \leq V \leq \frac{l^*}{\tau}$ les jonctions sont majoritairement rompues mécaniquement par le cisaillement, $<t> \approx t_b >> \tau$ avec $N_0 \approx N$. La contrainte ne varie plus avec la vitesse tant que N est constant et nous pouvons faire l'approximation que $\sigma \approx \frac{Gl^*}{2d}$ si le nombre moyen de jonctions est constant. C'est le plateau que nous observons sur la courbe (Figure I-42 régime 3).

- ✓ Si $V >> \frac{l^*}{\tau}$ alors $t_b << \tau$, les jonctions se brisent plus rapidement qu'elles ne se créent. Le nombre de jonctions dans l'état lié, $N_0 \approx \frac{t_b}{\tau} N \approx \frac{l^*}{\tau V} N$, diminue comme l'inverse de la vitesse ainsi que la contrainte, σ qui est proportionnelle à N_0.

Comparons maintenant ce modèle théorique avec la courbe que nous observons sur la figure I-42. Le premier régime, linéaire, n'est pas observé, sans doute parce que les vitesses pour ce premier régime sont trop faibles et inaccessibles expérimentalement. Nous retrouvons bien le régime logarithmique (régime 2) et le plateau (régime 3). Nous observons le régime de stick-slip (régime 4) lorsque $\sigma \propto \frac{1}{V}$, quand le nombre de jonctions adhésives commence à décroitre avec la vitesse de cisaillement. Le système est mécaniquement instable.

Après le régime de stick-slip, un cinquième régime d'états stationnaires est mesuré tel que la contrainte de cisaillement augmente avec la vitesse. Le modèle élastique s'avère insuffisant pour en rendre compte. Il faut alors considérer la contribution visqueuse des jonctions libres qui glissent les unes sur les autres. Cette contribution devient dominante lorsque les jonctions sont majoritairement libres. **Le modèle adéquat est donc l'association de deux contributions, correspondant aux deux populations de jonction, une force visqueuse et une force élastique** qui s'exprime sous la forme :

$$\boxed{F(V) = \phi(V) N \overline{f_{élastique}}(V) + \left[1 - \phi(V)\right] N f_{visqueuse}(V)}$$

Avec ϕ la fraction de jonction dans l'état lié. Au vu de cette équation la contribution visqueuse n'est conséquente que lorsque le nombre de jonctions dans l'état libre commence à augmenter

(Figure I-44), c'est-à-dire quand ϕ (V) devient proche de 0 et $(1-\phi(V)) \approx 1)$. La contrainte varie alors linéairement avec la vitesse et c'est le dernier régime que nous observons sur la courbe expérimentale (Figure I-42).

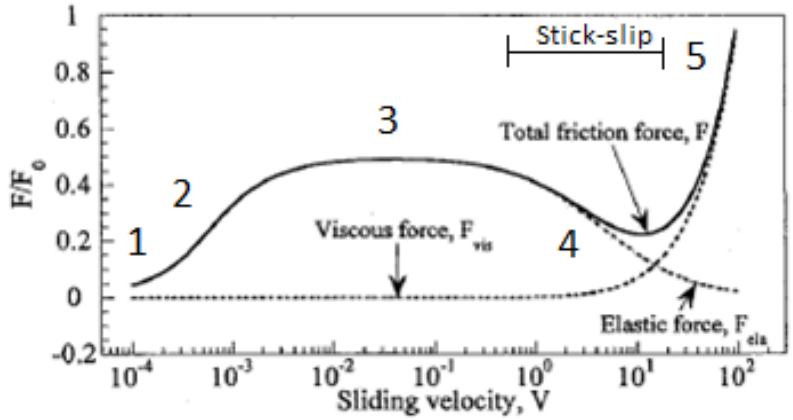


Figure I-44 : Représentation du modèle viscoélastique pour décrire la courbe de glissement obtenue dans le cas de deux bicouches hémifusées[47]

Dans ce paragraphe, nous avons fait quelques rappels sur les tensioactifs et en particulier les tensioactifs cationiques et leur adsorption sur des surfaces de mica ou de silice. Le comportement de bicouches de tensioactifs adsorbées sur des surfaces a été étudié sous compression et sous cisaillement avec notamment la mise en évidence d'un phénomène particulier : l'hémifusion.

Nous allons maintenant nous intéresser à un autre composant qui interviendra dans le premier système que nous avons étudié, le polymère.

1.2.3. Les polymères

Les polymères sont des macromolécules constituées d'une répétition d'un même motif chimique appelé monomère. Les monomères sont liés entre eux par des liaisons covalentes. Un polymère composé d'un même motif est un homopolymère tandis qu'un enchaînement de plusieurs motifs caractérise un copolymère. De même le greffage entre deux homopolymères A et B est un copolymère dibloc A-B.

Rappelons certaines caractéristiques des polymères et de leurs comportements en solution et à une interface solide/liquide.

Plusieurs grandeurs caractérisent un polymère[49,50]. Nous définissons le nombre de monomères de longueur *a* par chaîne, *N* et la longueur de persistance *lp* de la chaîne qui traduit la rigidité de la

chaîne. Elle correspond à la longueur au-delà de laquelle les positions des monomères ne sont plus spatialement corrélées. Elle s'exprime suivant l'expression $l_p=K.a$ avec K un coefficient qui dépend de la nature chimique du couple polymère-solvant. Nous définissons aussi le rayon de giration R_g, qui correspond au rayon d'une sphère fictive qui pourrait contenir la chaîne de polymère. R_g varie en aN^{ν} avec ν un exposant qui dépend de la qualité du solvant[51].

En solution, il existe deux types d'interactions[52]: les interactions de volume exclu qui traduisent le fait que deux monomères ne peuvent se trouver au même endroit, il s'agit d'une interaction répulsive ; et les autres interactions du type « solvant/solvant », « monomère/monomère » ou « monomère/solvant ». Nous notons E_{SS}, E_{MM} et E_{MS} respectivement les contributions correspondant à chaque interaction. En faisant le bilan de ces interactions, nous définissons le paramètre de Flory, χ[52].

$$\chi = \frac{1}{kT}\left(E_{MS} - \frac{1}{2}\left[E_{MM} + E_{SS}\right]\right)$$

Suivant la valeur de χ, plusieurs régimes sont observés, ils définissent la qualité du solvant[51].

- ✓ Le système est dit en bon solvant (χ<0.5) si les monomères minimisent leur énergie libre au contact du solvant, les interactions monomère/solvant prédominent sur les interactions monomère/monomère, les chaînes adoptent une conformation gonflée et ν (paramètre de R_g)= 3/5.
- ✓ Un solvant θ (χ=0.5) est un solvant particulier dans lequel les chaînes de polymère ont une interaction similaire avec le solvant et avec les autres chaînes de polymère. Ce régime correspond à une température précise, la température θ où les forces de van der Waals entre les monomères d'une même chaîne compensent exactement les forces répulsives de volume exclu. Dans ce cas les chaînes sont dites idéales et ν= 1/2.
- ✓ Nous appelons mauvais solvant (χ>0.5), un solvant dans lequel les interactions monomères/solvant sont dominées par les interactions monomère/monomère, la chaîne devient globulaire, ν= 1/3.

Ces considérations ne sont valables qu'en régime dilué ; lorsque la concentration en polymère augmente, les molécules de polymères commencent à interagir entre elles. Nous définissons alors une fraction volumique des monomères en solution particulière ϕ^* au delà de laquelle les pelotes commencent à s'enchevêtrer. Il est montré[51] qu'en bon solvant, $\phi^* \sim N^{-4/5}$. Dans ce régime, les chaînes de polymères n'ont plus une configuration de pelote avec pour longueur caractéristique

$R_{g,}$ mais s'organisent sous forme de filet dont la longueur caractéristique devient la distance moyenne entre deux points d'enchevêtrement ξ.

1.2.3.1. Structure des films de polymères greffés à une interface solide/liquide

Il existe deux manières de recouvrir une surface de polymères : l'adsorption et le greffage. Dans cette étude, les polymères utilisés seront des multiblocs greffés sur la surface par l'adsorption d'un des blocs. Les molécules seront donc dans une configuration de polymères greffés, c'est-à-dire qu'une seule extrémité de la chaîne ne peut se fixer sur la surface. Il existe deux techniques pour greffer des molécules de polymère, soit par auto-assemblage (« grafting to »), soit par polymérisation de la macromolécule de polymère à partir de la surface (« grafting from »). Alexander[53] a décrit le greffage de polymères au moyen de deux grandeurs, la distance moyenne entre deux points d'ancrage, s, et le rayon de giration R_g en bon solvant. Deux cas de figure se présentent (Figure I-45) :

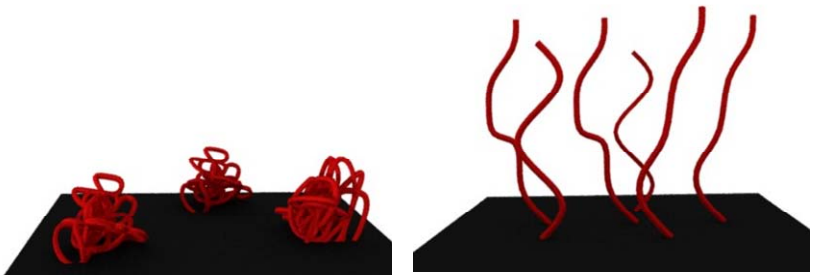


Figure I-45 : Polymère greffé sur une surface à gauche en régime champignon, à droite en régime brosse

- ✓ $s > R_g$ Les chaînes greffées n'interagissent pas les unes avec les autres, elles forment le régime « champignon ».
- ✓ $s<R_g$ les chaînes sont obligées d'interagir et elles adoptent en bon solvant une configuration de chaîne étirée, c'est le régime « brosse ». Cependant, en mauvais solvant les chaînes s'agrègent entre elles dans une configuration que l'on peut assimiler à un fondu de polymères.

Les chaînes de polymères ainsi greffées sur surface peuvent former des films de polymère. La difficulté dans la formation de ce type de films réside dans la capacité à obtenir une densité de greffage importante sur les surfaces. En effet, le recouvrement d'une surface par des chaînes de

polymère est très rapidement limité par la gène stérique des chaînes déjà greffées, à moins de polymériser les molécules directement sur la surface (grafting from).

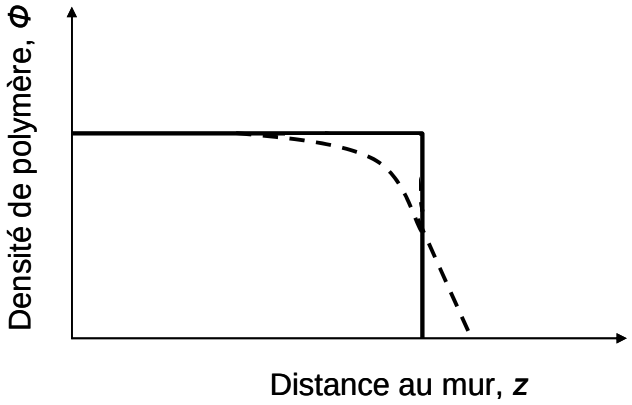


Figure I-46 : Profil de densité d'un film de polymères greffés sur un mur. L'approximation d'une marche d'escalier est souvent faite alors que le profil est en réalité parabolique (pointillé)

Pierre-Gilles de Gennes[54] a décrit un film de polymères non chargés greffés sur une surface (les chaînes n'étant pas attirées par le mur), en bon solvant comme un film homogène dans l'épaisseur avec profil de densité en marche d'escalier comme représenté sur la figure I-46. En réalité, plusieurs études théoriques et expérimentales, notamment celles de Semenov et Milner, Witten et Cates[55] ont montré que le profil de densité était plutôt parabolique[56,57] (ligne pointillée Figure I-46). Cependant le profil de densité en marche d'escalier suffit largement à rendre compte quantitativement de nombreux résultats expérimentaux.

1.2.3.2. Comportement sous compression de surfaces recouvertes de polymères greffés

a. Résultats expérimentaux

Plusieurs groupes se sont intéressés aux profils de force entre deux surfaces recouvertes de polymères greffés.

Toutes les études[58,59,60] rapportent que l'addition de polymères en bon solvant se greffant sur la surface engendre une répulsion comme nous pouvons le voir sur la Figure I-47.

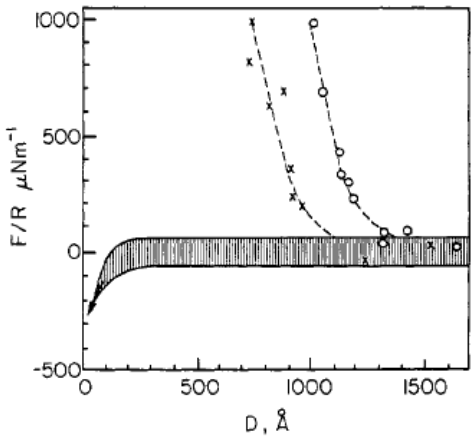


Figure I-47 : Profil de force mesuré entre deux surfaces de mica immergées dans une solution de polymère PS-PEO (greffage réalisé par le bloc PEO) après 30min (croix) et après 12h d'incubation (cercles). La zone grisée correspond aux profils de force mesurés entre deux surfaces de mica dans une solution sans polymère.[58]

La répulsion due à la présence des polymères est induite par des effets de volume exclu qui diminuent l'entropie de configuration des chaînes sous compression. Il a été montré que la répulsion dépendait des conditions de solvant. En effet, P. Schorr étudie un système polystyrène-poly(vinylpyridine) (PS-PVP) greffé sur une surface de mica par le groupe PVP en bon solvant et en solvant proche de θ[61]. Il ressort que la répulsion est décalé en solvant θ vers de plus faibles séparations ce qui peut s'expliquer par le fait qu'en moins bon solvant, les forces d'interaction inter et intrachaînes sont supérieures aux interactions chaînes/solvant, les brosses sont moins gonflées et la portée de la répulsion s'affaiblit (Figure I-48).

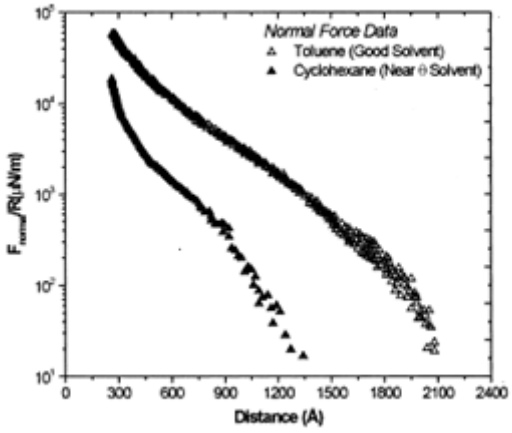


Figure I-48 : Profil de force normale et sous cisaillement d'un film de PS/PVP 255-24kDa greffé sur une sur surface de mica en fonction de la qualité du solvant : en bon solvant (symboles ouverts) et en mauvais solvant (symboles fermés)[62]

Dans les films de polymères greffés, nous distinguons le cas des films de polyélectrolytes. En effet, les profils de force en compression mesurés entre deux films de polyélectrolytes lorsque la force ionique est faible[63,64,65,66] montrent une répulsion plus importante que dans le cas de films neutres. L'interaction répulsive supplémentaire peut être attribuée à la présence des contre-ions à l'intérieur ou a proximité de la couche de polymère assurant l'électroneutralité de celle-ci (Figure I-49)[67,68]. Dans le cas de films neutres, la pression osmotique est due à l'agitation thermique des monomères. Dans le cas de films chargés, à l'agitation thermique des monomères, s'ajoute celle des contre-ions qui augmente la pression osmotique, induisant alors une répulsion plus importante et une interpénétration des chaînes plus faible.

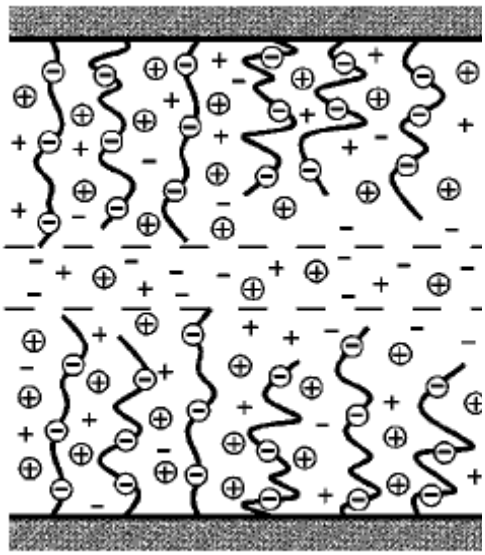


Figure I-49 : Représentation schématique de deux surfaces en opposition recouvertes de brosses de polyélectrolytes (chargées négativement) avec les contre-ions (positifs) qui lui sont associés.

Cette répulsion supplémentaire confère aux films de polyélectrolytes la propriété d'être moins compressibles et interpénetrables. C'est d'ailleurs pour cette raison que souvent ces systèmes sont adsorbés ou greffés sur des colloïdes pour maitriser leur stabilisation[69] en solution pour éviter leur agrégation.

Comme nous le voyons sur figure I-50, cette interaction est naturellement dépendante de la force ionique[63,66]. En effet une augmentation de la force ionique en solution induit un écrantage des charges. La portée de la répulsion entre les surfaces diminue.

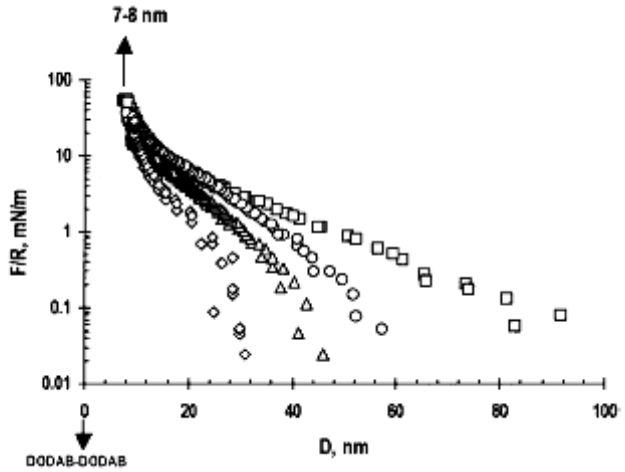


Figure I-50 : Profil de force normal mesuré entre des surfaces de mica rendues hydrophobes recouvertes de Poly(tert-butyl methacrylate)-b-poly(glycidyl methacrylate sodium sulfonate), (greffé par le premier bloc, hydrophobe) en présence de différentes concentrations en sel NaCl : pas de sel (rectangle), 0,01M NaCl (cercle), 0,1M NaCl (triangle), 1M NaCl (losange)[66]

b. Modèles théoriques

Alexander[53] et De Gennes[70] ont établi un modèle pour la pression de disjonction qui s'exerce entre deux surfaces recouvertes de brosses de polymère de hauteur *h* séparées d'une distance *D*<2h. Ils pré-supposent que la densité de monomères est constante à l'intérieur des brosses.

$$P(D) \approx \frac{kT}{s^3}\left(\left(\frac{2L_0}{D}\right)^{9/4} - \left(\frac{D}{2L_0}\right)^{3/4}\right) \text{ avec } L_0 \text{ l'épaisseur d'une brosse}^{70}$$

Notons que cette équation n'est valable que si les brosses sont en compression, c'est-à-dire $D<2L_0$ et qu'elles ne s'interpénètrent pas quand elles sont en contact. Le terme $-\left(\frac{D}{2L_0}\right)^{3/4}$ correspond à la pression osmotique à l'intérieur des brosses qui s'oppose au confinement alors que le terme $\left(\frac{2L_0}{D}\right)^{9/4}$ vient de force de rappel élastique qui tend à ramener les brosses sous forme de pelotes.

A partir de cette expression, nous pouvons calculer la force d'interaction qui s'exerce entre les deux surfaces de SFA, recouvertes de brosses de polymères dans la géométrie de cylindres croisés[20] :

$$\left(\frac{F}{R}\right) = \frac{16\pi kTL_0}{35s^3}\left(7\left(\frac{2L_0}{D}\right)^{5/4} + 5\left(\frac{D}{2L_0}\right)^{7/4} - 12\right)$$

Ce modèle est intéressant pour interpréter les profils de force. Il n'est cependant valable que sous certaines conditions. En effet il présuppose un profil de concentration en marche d'escalier, c'est-à-dire que la densité de monomères est constante sur l'épaisseur de la brosse alors qu'il est en réalité de forme parabolique (Figure I-46). L'interpénétration entre les brosses est donc exclue, les brosses se compriment sans interpénétration ce qui n'est pas la réalité. En effet une distribution parabolique permet l'interpénétration simultanément à la compression. Ce modèle ne concerne d'autre part que les brosses de polymère, ce qui implique une densité de polymère à la surface importante. Dolan et Edwards[71,72] ont établi un modèle pour décrire les interactions entre deux surfaces recouvertes d'une faible densité de polymères en solvant θ, la distance D entre les deux surfaces étant comprise entre 2 et 8 R_g . Chaque chaîne ou champignon interagit donc avec la surface opposée indépendamment des autres chaînes. Dans ce cas l'interaction peut s'exprimer selon la forme[20] :

$$\left(\frac{F}{R}\right) = 72\pi\Gamma kTe^{-D/R_g}$$

Avec R_g le rayon de giration de la chaîne en solvant θ et Γ , la densité de greffage, le nombre de chaînes par unité d'aire. Γ peut être relié à la distance s entre les points d'ancrage selon la relation : $\Gamma = \frac{1}{s^2}$

Nous avons donc vu que la compression de polymères greffés sur une surface induisait une force répulsive d'origine osmotique, voyons maintenant comment les films de polymères se comportent sous cisaillement.

1.2.3.3. Comportement sous cisaillement

Plusieurs études rapportent les propriétés de très bon lubrifiant de films de polymères greffés sur une surface. Quel est le mécanisme mis en jeu et dans quelles conditions cette affirmation est – elle vérifiée?

Klein[60] a étudié le comportement d'un film de brosses de polystyrène chimiquement greffées sur une surface de mica dans du toluène (bon solvant). Pour des compressions relativement importantes, ce système présente des forces de friction très faibles (coefficient de friction inférieur à 0,001). A très forte compression, ils observent une augmentation de la force de friction. Ces résultats peuvent être expliqués qualitativement par deux contributions d'origine visqueuse : la première est due au frottement des molécules de solvant entre les films de polymère lorsqu'ils sont en mouvement, il n'est pas spécifique des films de polymères et

intervient quand les surfaces ne sont pas sous forte compression. La seconde contribution intervient aux plus faibles séparations et concerne l'interpénétration des brosses de polymère. En effet lorsque les brosses s'interpénètrent (avec une épaisseur d'interpénétration δ), il y a frottement entre les monomères de chaque brosse ce qui augmente la force de friction. L'interpénétration des brosses est fortement dépendante de la charge de compression. Aux faibles compressions, la profondeur d'interpénétration est faible ($\delta \approx D^{-1/3}$ pour des brosses[73]), ainsi que la friction mesurée. Le glissement se fait au niveau d'une couche relativement fluide à l'interface entre les brosses, d'autant plus que les brosses de polymère en bon solvant sont très hydratées. Selon Klein, il se forme d'ailleurs comme une « gaine d'hydratation » à l'interface[74].

Au contraire, aux fortes compressions, les deux brosses sont plus fortement interpénétrées, ce qui induit une augmentation du frottement.

Plusieurs paramètres peuvent influencer les propriétés de friction des films de polymère. La qualité du solvant notamment joue un rôle important. Une étude[61] menée sur du PS-PVP greffé sur une surface de mica en bon et en mauvais solvant montre que les forces de friction sont plus importantes dans le cas du mauvais solvant. Granick[75] attribue ce phénomène à une interpénétration plus importante des chaînes (car les interactions interchaînes sont favorisées), ce qui conduit à un enchevêtrement accru entrainant plus de dissipation et des forces de friction plus importantes.

La friction des polymères dépend aussi de la vitesse de cisaillement, Schorr[61] a montré qu'une couche de PS-PVP avait un comportement newtonien à vitesse faible ou modérée puisque la force de friction dépendait linéairement de la vitesse. Par contre, il observe pour des compressions importantes, une transition vers une dépendance non linéaire à haute vitesse, attestant d'un comportement rhéofluidifiant, c'est-à-dire que la viscosité effective diminue avec le taux de cisaillement comme nous le verrons au chapitre suivant. Nous pouvons expliquer cela qualitativement de la manière suivante :

- A faible vitesse, une chaîne cisaillée au-delà de sa longueur linéaire est extraite lentement de la couche opposée, elle relaxe et a le temps par la suite de se réinterpéneter avant d'être à nouveau étirée.
- A plus grande vitesse, une chaîne extraite plus rapidement n'a plus le temps de retrouver sa position d'équilibre avant de s'interpénétrer de nouveau et son interpénétration n'est que partielle. La dissipation est alors moins importante, c'est pourquoi la courbe dévie de la droite.[76,77] (Figure I-51)

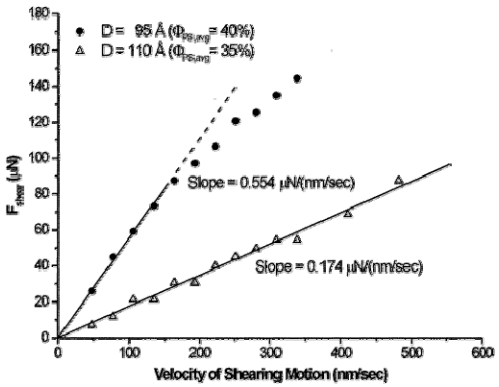


Figure I-51 : Force de friction en fonction de la vitesse pour un polymère en bon solvant pour différentes compressions (D correspond à la séparation entre les surfaces elle diminue avec la compression)[62]

Le comportement de bon lubrifiant des polymères greffés est d'autant plus vrai avec les polyélectrolytes. Dans leurs études [78,79], Raviv et al montrent que la présence de brosses de polyéléctrolytes greffées par un bloc hydrophobe sur deux surfaces de mica rendues hydrophobes donne des forces de friction très faibles, à peine détectables par la technique du SFA-nanotribomètre. Cet effet est attribué à la résistance à l'interpénétration des chaînes, due à la répulsion osmotique entre les deux couches de polyélectrolytes que nous avons décrite au paragraphe précédent. Cette lubrification exceptionnelle est vérifiée en-dessous d'une charge normale critique au-delà de laquelle la friction devient très importante car le système devient adhésif, (Figure I-52).

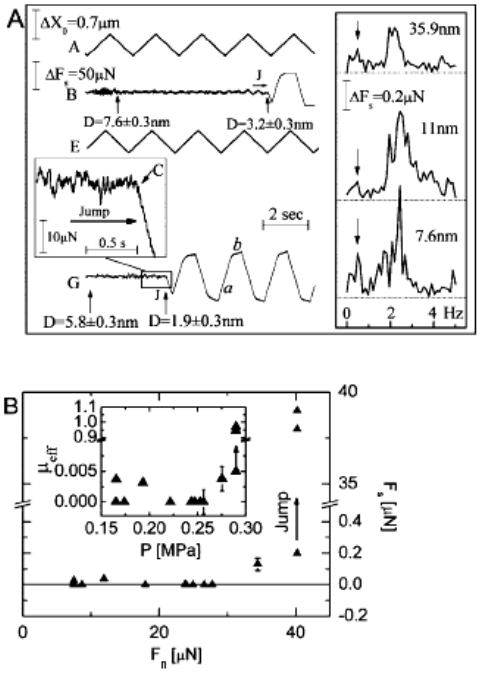
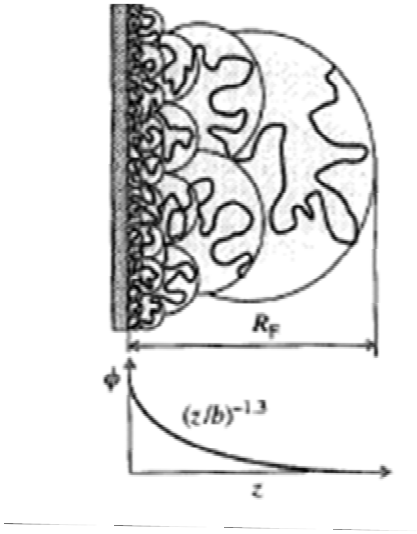


Figure I-52 : Trace de friction (A) et Forces de frottement (B) entre des surfaces de mica rendues hydrophobes par du STAI recouvertes de PMMA-b-PSGMMA. Le polymère est adsorbé par le bloc hydrophobe PMMA[79].

Sur la figure I-52, les traces A et E montrent les déplacements allers et retours imposés aux surfaces et les traces B et G les forces de friction mesurée. Elles sont indétectables tant que la séparation entre les surfaces reste élevée (taux de compression des films au repos inférieurs à 3,5). La figure B montre l'évolution de la force de friction en fonction de la force normale. Tant que la compression est faible, la force de friction est négligeable ; à partir d'une compression critique, elle augmente fortement. Les auteurs attribuent cette augmentation à un endommagement de la couche lubrifiante avec l'expulsion du polyélectrolyte suite à un manque de cohésion.

Dans notre travail de thèse, nous utiliserons des polymères greffés car les polymères adsorbés présentent un cas particulier. En effet, avec les systèmes adsorbés, la lubrification est moins bonne qu'avec les films greffés. Contrairement aux systèmes greffés, le profil de densité d'un film adsorbé sur un mur n'est pas homogène dans l'épaisseur, le film est très peu dense dans la zone distale ce qui favorise l'interpénétration des chaînes. La figure I-53 montre un tel profil selon le modèle auto-similaire de De Gennes[80].



<u>Figure I-53</u> : Profil de densité, ϕ d'un polymère adsorbé sur un mur en fonction de l'épaisseur, z[81]

Des mécanismes de pontage entrent aussi en jeu[82,83] dans les propriétés limites de lubrification des films adsorbés. Le pontage correspond à une interaction attractive entre les surfaces, il a une origine principalement entropique et correspond au fait que les chaînes de polymère aient dépassé la mi-distance entre les surfaces, elles ont alors la possibilité d'adopter un large nombre de conformations de faible énergie puisqu'elles subissent une attraction de la part des deux surfaces. Elles n'ont pas besoin d'être liées directement sur chacune des surfaces pour engendrer cet effet. Les deux surfaces deviennent alors adhésives, ce qui augmente la force de friction.

Nous avons donc vu que les polymères greffés, neutres ou chargés présentaient de bonnes propriétés de lubrification quand ils étaient en bon solvant principalement car les chaînes de polymères s'interpénètrent peu.
Les deux éléments composant le premier système que nous avons étudié dans cette thèse ont été décrits indépendamment. Voyons maintenant comment ils se comportent lorsqu'ils sont associés. Il existe plusieurs possibilités de les associer, cependant peu d'études se sont intéressées aux propriétés de lubrification de ces films mixtes.

1.2.4. Systèmes mixtes tensioactif copolymère

L'objectif du travail que nous présenterons dans le chapitre suivant était d'améliorer la cohésion d'une bicouche de tensioactif tout en gardant son caractère bon lubrifiant à l'aide d'un copolymère associatif. Deux pistes peuvent être explorées :

- le polymère peut être ancré dans la bicouche de tensioactifs pour augmenter la densité du film et le rendre plus cohésif[84, 85, 45].
- le polymère peut être coadsorbé sur le film de manière à créer un réseau bidimensionnel.

Afin de présenter le contexte de notre travail, nous rapportons ici les résultats qui ont été obtenus lors de l'exploration de la première piste avec un copolymère hydrophile/hydrophobe ancré dans une bicouche de tensioactifs.

1.2.4.1. Structure du film

Dans des publications précédentes, notre équipe a étudié plusieurs associations tensioactif/copolymère[84,85,45]. Elle a montré que l'addition de copolymères hydrophiles/hydrophobes sur un film de tensioactifs induisait deux types de comportements.

- Dans certains cas, comme par exemple avec le DTAB, des changements de morphologie du film sont observés[84]. Le DTAB s'adsorbe spontanément sur des surfaces mica immergées dans une solution supérieure à la cmc. Le tensioactif s'auto-assemble sur le mica en agrégats de type cylindre. Il est intéressant de remarquer que la présence de copolymère, C_p dans la solution induit une transition morphologique du film. En effet en augmentant la concentration du copolymère, les cylindres deviennent petit à petit des agrégats globulaires (Figure I-54). Cette évolution graduelle s'explique par un changement de courbure du système qui prouve qu'il y a bien coadsorption entre le

tensioactif et le copolymère : le bloc hydrophobe interagit avec les chaînes aliphatiques du tensioactif et s'ancre dans la bicouche de tensioactif.

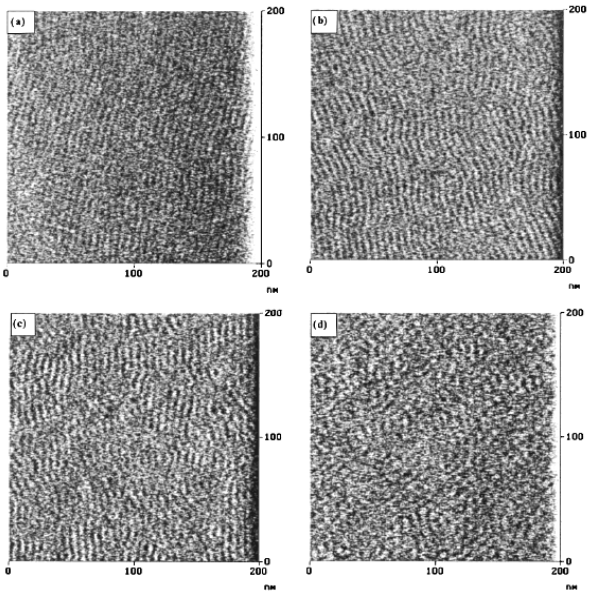


Figure I-54 : Images AFM d'un film de DTAB sur du mica avec l'addition progressive de D50 : (a) DTAB seul, configuration cylindre, (b) 0,01%wt en polymère, configuration cylindre, (c) 0,053%wt en polymère, mélange de bâtonnets et globules, (d) 0,5%wt en polymère, configurations globules[84]

- Dans d'autres cas que nous regarderons par la suite où le film de tensioactifs est sous forme de bicouches lisses et homogènes, l'addition de ce copolymère augmente légèrement la rugosité du film, prouvant sa coadsorption. **Le film reste lisse et homogène avec le bloc hydrophobe ancré dans la bicouche de tensioactifs et le bloc hydrophile sur le film de tensioactif sous forme de brosse ou de champignon**[45] **(**Figure I-55**)**.

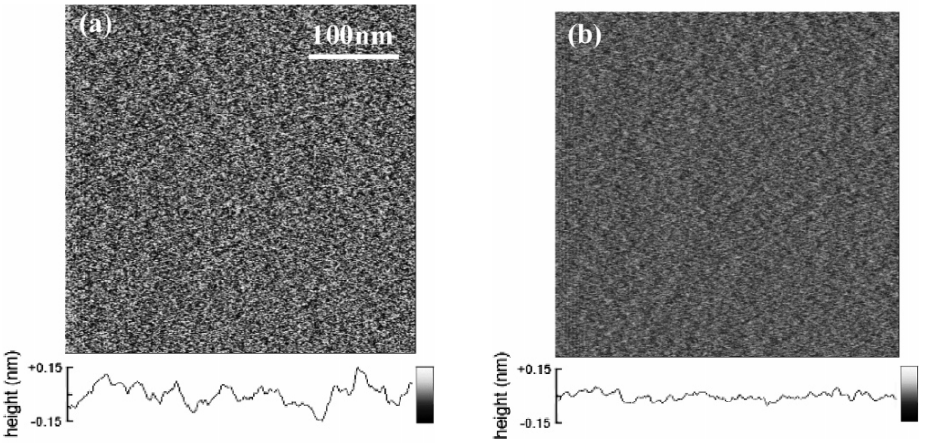


Figure I-55 : Image de déflection AFM 300nmx300nmd'une couche mixte DDAB 1mM +0,5% de D100 montrant la surface du film (a) et l'intérieur du film (b) [45]

1.2.4.2. Comportement sous compression

A l'aide du SFA, il a été montré que l'addition d'un copolymère hydrophile/hydrophobe sur un film de tensioactif préadsorbé induisait une répulsion supplémentaire au niveau des profils de force en compression du film mixte (Figure I-56).

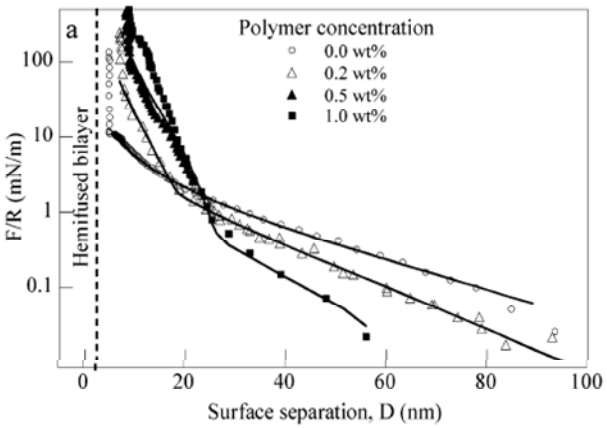


Figure I-56 : Profils de force mesurés avec le SFA entre deux surfaces de mica recouvertes de tensioactifs DDAB et de copolymère D100 pour différentes concentrations en copolymère[45]

1.2.4.3. Comportement sous cisaillement

A.Blom et al ont étudié le système DDAB + D100[45]. Le DDAB a un comportement bien particulier puisque contrairement à la plupart des tensioactifs étudiés, il forme sur le mica une bicouche très cohésive qu'il est très difficile de déstabiliser. Il est impossible d'atteindre l'hémifusion avec les capacités du SFA. Il permet ainsi d'avoir de très bonnes propriétés de lubrification. Suivant la concentration en copolymère ajoutée, deux comportements distincts vont être observés. A de faibles concentrations en polymère (<0,4wt %), les auteurs ont remarqué que le polymère diminuait la cohésion latérale du film et que sous l'effet simultané de la compression et du cisaillement, l'hémifusion était atteinte ce qui était impossible avec la bicouche de tensioactif seule. Sous compression, le polymère migre latéralement laissant une couche moins dense avec des défauts propices à l'hémifusion. Pour des concentrations plus élevées en polymère (>0,4wt %) le comportement est différent, l'hémifusion est très difficile à réaliser mais la force de friction entre les deux surfaces est élevée. Ce comportement est celui d'un système adhésif dont l'origine de l'adhésion est encore mal comprise, elle pourrait provenir d'un phénomène de déplétion du polymère qui impliquerait des inhomogénéités dans le film avec des zones denses en tensioactif, et d'autres en polymères ce qui créeraient localement des jonctions

adhésives. La coadsorption d'un copolymère hydrophile/hydrophobe a été testé sur un autre système, un tensioactif trimèrique qui s'adsorbe sous forme de bicouches et qui hémifuse facilement sous compression[85]. Il a été montré que pour les faibles concentrations en copolymère, le copolymère n'empêche pas les bicouches d'hémifuser, la lubrification n'est donc pas meilleure et nous retrouvons la courbe en cloche caractéristique de l'hémifusion (Figure I-57). Lorsque la concentration en polymère augmente, l'hémifusion est évitée, la force de friction augmente avec la vitesse selon une loi de puissance d'exposant compris entre 0,3 et 0,15 selon la charge normale appliquée et C_p (Figure I-57). Cette augmentation de la cohésion n'est cependant observée que dans une gamme limitée de C_p[85].

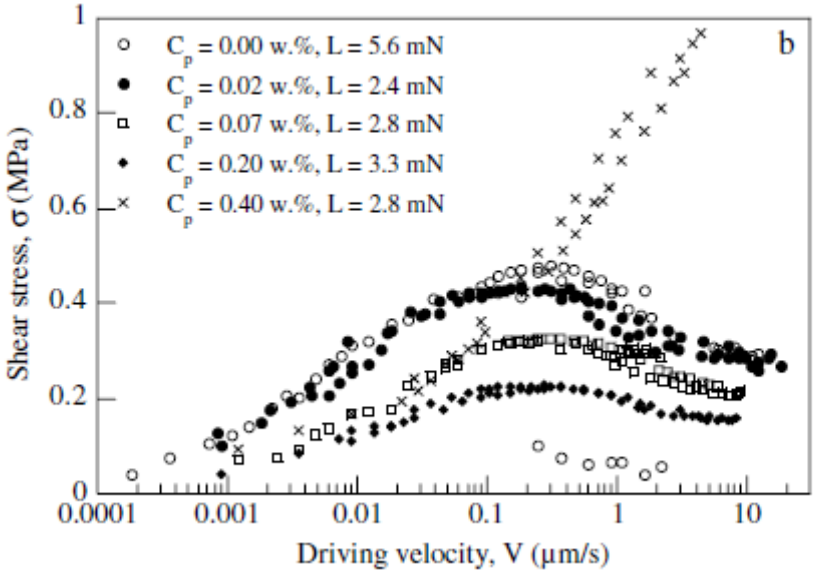


Figure I-57 : Courbe de glissement mesurée par SFA entre deux surfaces de mica recouvertes d'un film de tensioactifs trimèriques et de D100 pour différentes concentrations en copolymère C_p[85].

Il apparait que le choix de ce type de copolymères, hydrophiles/hydrophobes est peu efficace car l'amélioration de la cohésion et des propriétés de friction a lieu pour une gamme de concentration en copolymère limitée, sûrement car le polymère s'ancre dans la bicouche de tensioactifs et déstructure le film de tensioactifs. Nous verrons dans le chapitre 2 si ces résultats peuvent être améliorés en utilisant un polymère hydrophile/hydrophile anionique qui s'auto-adsorbe ***sur*** *le film de tensioactifs cationiques.*

1.2.5. Système film de polyélectrolytes formant un hydrogel par réticulation chimique

Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous améliorerons la cohésion d'un film de polyélectrolytes par réticulation chimique en formant un hydrogel.

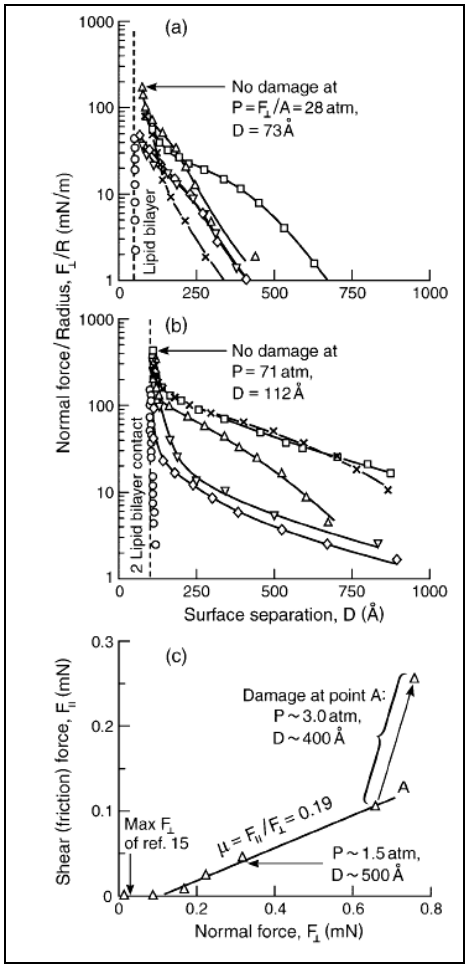
Les hydrogels sont définis comme étant des réseaux de polymères hydrophiles réticulés qui gonflent en présence d'eau. Ils connaissent un intérêt croissant car ils pourraient être une solution pour la lubrification artificielle des articulations humaines[86].

Plusieurs équipes ont étudié la friction de blocs d'hydrogels de manière macroscopiques[87,86,88,89,90,91,92]. Ils ont montré que les blocs d'hydrogel présentaient de très bonnes propriétés de lubrification qui sont fonction notamment du taux de réticulation des chaînes et du nombre de réseaux interconnectés. La faible friction est principalement attribuée à la présence de molécules d'eau en permanence à la surface des blocs.

Dans notre cas, nous souhaitons améliorer la cohésion d'une couche de polymères déjà adsorbée sur une surface par une réticulation chimique et étudier si les propriétés de lubrification en sont modifiées. Il s'agira donc d'un film d'hydrogel et non d'un bloc. Des recherches similaires ont été menées par Benz et collaborateurs[93] avec l'acide hyaluronique qui est un composant majeur du fluide synovial des articulations diarthrodiales. Ce composé est réticulable et donne un gel appelé hylan. Cette étude montre qu'avant réticulation, l'acide hyaluronique greffé, soit de manière biologique (en utilisant des protéines biotine-streptavidine) ou de manière covalente, sur des bicouches lipidiques (elles-mêmes adsorbées sur des surfaces de mica) est peu cohésif sous compression. Les profils de force normale montrent en effet qu'un contact bicouche-bicouche peut être atteint (Figure I-58), signe que l'acide hyaluronique est expulsé du contact. Sous cisaillement, des endommagements sont aussi observés. Le coefficient de friction d'un tel système n'est d'ailleurs pas très intéressant puisqu'il se situe aux environs de 0,2-0,3, cette valeur peut être comparée avec la valeur du coefficient de friction du fluide synovial entre les cartilages (μ=0,002-0,03) [93].

Après la réticulation, la cohésion du système est améliorée sous compression puisque le contact bicouche-bicouche n'est plus atteint même pour de très fortes compressions (allant jusqu'à plusieurs centaines d'atmosphères). La répulsion entre les surfaces est observée à des séparations plus importantes après réticulation (Figure I-58). Sous cisaillement, le système ne présente plus non plus d'endommagement, cependant le coefficient reste élevé (μ=0,15). Ce coefficient de friction important ne peut être expliqué par des phénomènes de pontage car la surface de mica

opposée est de charge négative, comme le polymère adsorbé. Il ne s'agit pas non plus d'une interpénétration importante entre les chaînes car la plupart des expériences a été réalisée dans une configuration asymétrique avec une surface opposée qui est une surface de mica nue.



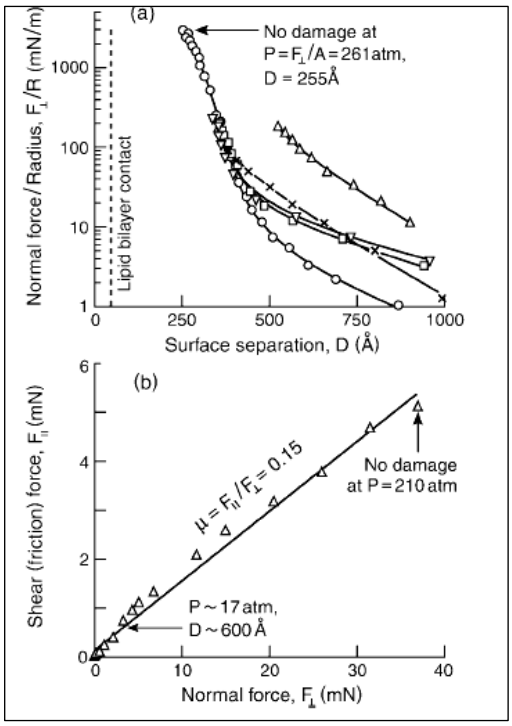


Figure I-58 : Résultats obtenus avec l'acide hyaluronique avant réticulation (à gauche) : profils de force sous compression, la surface opposée est une surface de mica (a) ou une surface avec bicouche lipidique et HA (b) (c) force de friction en fonction de la force de compression. Après réticulation (ci-dessus), (a) profil de force normale, la surface opposée est une surface de mica, (b) force de friction en fonction de la force de compression. Les différents symboles correspondent à des contacts différents[22]

Nous avons donc vu que les hydrogels pouvaient constituer de bons lubrifiants, phénomène dû notamment à leur importante hydratation favorisant certainement la présence d'un film liquide dans le plan de cisaillement. Une étude sur un film de polymères avant et après réticulation a été menée et a montré que ***la réticulation a bien apporté de la cohésion à l'acide hyaluronique*** *sans pour autant améliorer les propriétés de lubrification. Les causes d'un coefficient de friction similaire avant et après la réaction ne sont pas comprises et nous avons très peu d'informations sur la structure du film avant et après réticulation. Il sera donc intéressant de mener une nouvelle étude en réalisant cette réaction sur un autre polymère, un tribloc à base de poly(L-lysine).*

1.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques de caractérisation qui vont nous permettre d'étudier le comportement en solution, l'adsorption et les propriétés tribologiques des systèmes d'étude. Par la suite, nous avons fait quelques rappels nécessaires à la compréhension de ce travail et introduit certaines connaissances sur chacun de nos systèmes. Nous avons en particulier vu que les tensioactifs cationiques qui s'adsorbent sous forme de bicouches sur les surfaces d'étude (mica ou silice) peuvent être de très bons lubrifiants mais que les bicouches sont peu cohésives. Sous compression, l'hémifusion des deux bicouches apparait. Les polymères greffés par la méthode de « grafting to » sur des surfaces sont aussi de bons lubrifiants, notamment grâce à une faible interpénétration lorsque les films sont denses. Il est cependant compliqué d'obtenir des films denses par auto-assemblage. Une stratégie pourrait alors être d'associer ces deux systèmes pour obtenir un film réticulé, dense et cohésif. Des études précédentes, avec un copolymère hydrophile/hydrophobe ancré dans la bicouche de tensioactifs, ont montré qu'il y avait bien coadsorption des deux molécules mais la cohésion du film de tensioactif n'est améliorée que dans une gamme de concentration très restreinte. Nous verrons si nous parvenons à obtenir de meilleurs résultats avec un copolymère hydrophile-polyélectrolyte de charge opposée à celle du tensioactif. Il s'adsorbera de manière électrostatique au tensioactif, créant ainsi un réseau physique, tout en formant une surcouche de champignons ou de brosses.

Nous avons également vu que les brosses de polyélectrolytes greffées sur une surface étaient de bons lubrifiants en-dessous d'une compression critique. Au-delà, le film s'endommage rapidement. Un moyen pour y remédier serait alors de réticuler cette fois-ci chimiquement le film greffé afin d'améliorer la cohésion. Une étude similaire a précédemment été menée et si la cohésion est améliorée, la lubrification reste importante. Nous étudierons l'impact de cette réaction sur un autre système, un tribloc qui s'auto-assemble sur les surfaces de mica.

1. Berne, B.J. & Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*.
2. Iler, R. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*.
3. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur W□gung d□nner Schichten und zur Mikrow□gung. *Z. Physik* **155**, 206-222 (1959).
4. Nomura, T. & Hattori, O. Determination of micromolar concentrations of cyanide in solution with a piezoelectric detector. *Analytica Chimica Acta* **115**, 323-326 (1980).
5. Rodahl, M. et al. Simultaneous frequency and dissipation factor QCM measurements of biomolecular adsorption and cell adhesion. *Faraday Disc.* **107**, 229-246 (1997).
6. Johannsmann, D. Modeling of QCM data.
7. M V Voinova, Rodahl, M., Jonson, M. & Kasemo, B. Viscoelastic Acoustic Response of Layered Polymer Films at Fluid-Solid Interfaces: Continuum Mechanics Approach. **59**, 391-396 (1999).
8. QCM-D Technology - Q-Sense - QCMD - quartz crystal microbalance with dissipation. à <http://www.q-sense.com/>
9. Gaines, G.L. & Tabor, D. Surface Adhesion and Elastic Properties of Mica. *Nature* **178**, 1304-1305 (1956).
10. Dorel, S. . Nanostructuration de la muscovite : Une étude par diffraction d'électrons lents en mode oscillant. (2000).
11. Binnig, G., Quate, C.F. & Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
12. Blom, A. Structure and physical properties of surfactant and mixed surfactant films at the solid-liquid interface. (2005).
13. Derjaguin, B.V., Titijevskaia, A.S., Abricossova, I.I. & Malkina, A.D. Investigations of the forces of interaction of surfaces in different media and their application to the problem of colloid stability. *Discuss. Faraday Soc.* **18**, 24-41 (1954).
14. Bailey, A. & Courtney-Pratt, J. The Area of Real Contact and the Shear Strength of Monomolecular Layers of a Boundary Lubricant. *Proc.R.Soc.Lond* **227**, 500-515 (1955).
15. Tabor D & Winterton RHS The Direct Measurement of Normal and Retarded van der Waals Forces. *Proc.Roy.Soc* 435-450 (1969).
16. Israelachvili, J. & Tabor, D. The shear properties of molecular films. *Wear* **24**, 386-390 (1973).
17. Israelachvili, J.N. & Adams, G.E. Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1:* **74**, 975-1001 (1978).
18. Cortial, Y. Interféromètre de Fabry et Perot. à <http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/perso/cortial/bibliohtml/fabry.html>
19. Tolansky, S. Low-order multiple-beam interferometry. *Proc. Phys. Soc.* **58**, 654-662 (1946).
20. Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*.
21. Israelachvili, J.N. Thin film studies using multiple-beam interferometry. *Journal of Colloid and Interface Science* **44**, 259-272 (1973).
22. Derjaguin, B. Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV. *Colloid & Polymer Science* **69**, 155-164 (1934).
23. de Vicente, J., Stokes, J. & Spikes, H. The Frictional Properties of Newtonian Fluids in Rolling–Sliding soft-EHL Contact. *Tribology Letters* **20**, 273-286 (2005).
24. Bouré, P. Lubrifiaction et usure du contact fil/outil en trefilage humide. (1999).
25. Amontons, G. *Histoire de l'académie royale des sciences avec les mémoires de*

mathematique et de physique. **206**,
26. Coulomb, C. *Memoires de mathematiques et de physique de l'académie royale des sciences*. **6**,
27. Bowden, F. & Tabor, D. *Friction et lubrification*. (1959).
28. Maeno N., Arakawa M., Yasutome A., Mizukami N. & Kanazawa S. Ice-ice friction measurements, and water lubrication and adhesion-shear mechanisms. *Canadian Journal of Physics* **81**, 241-249 (2003).
29. Nanotribologie : les processus élémentaires de la friction = Nanotribology : Elementary process of friction.
30. Stribeck, R. Die Wesentlichen Eigenschaften der Gleit und Rollenlager. *Z.Verein Deut Ing* **46**, 1341-1348 (1902).
31. Bhushan, B. *Handbook of Micro/Nanotribology: Second Edition*. (CRC-Press: 1998).
32. Persson, B.N.J. *Sliding friction: physical principles and applications*.
33. Rubingh, D.N. & Holland, P.M. *Cationic surfactants: physical chemistry*. (CRC Press: 1991).
34. Chen, Y.L., Chen, S., Frank, C. & Israelachvili, J. Molecular mechanisms and kinetics during the self-assembly of surfactant layers. *Journal of Colloid and Interface Science* **153**, 244-265 (1992).
35. Manne, S. & Gaub, H.E. Molecular Organization of Surfactants at Solid-Liquid Interfaces. *Science* **270**, 1480-1482 (1995).
36. Atkin, R., Craig, V.S.J., Wanless, E.J. & Biggs, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Adv Colloid Interface Sci* **103**, 219-304 (2003).
37. Pashley, R.M. & Israelachvili, J.N. A comparison of surface forces and interfacial properties of mica in purified surfactant solutions. *Colloids and Surfaces* **2**, 169-187 (1981).
38. Kékicheff, P., Christenson, H. & Ninham, B. Adsorption of cetyltrimethylammonium bromide to mica surfaces below the critical micellar concentration. *Colloids and Surfaces* **40**, 31-41 (1989).
39. Kozlovsky, Y., Chernomordik, L.V. & Kozlov, M.M. Lipid intermediates in membrane fusion: formation, structure, and decay of hemifusion diaphragm. *Biophys J* **83**, 2634-2651 (2002).
40. The hemifusion intermediate and its conversion to complete fusion: regulation by membrane composition. (1995).
41. Helm, C.A., Israelachvili, J.N. & McGuiggan, P.M. Role of hydrophobic forces in bilayer adhesion and fusion. *Biochemistry* **31**, 1794-1805 (1992).
42. Helm, C., Israelachvili, J. & McGuiggan, P. Molecular mechanisms and forces involved in the adhesion and fusion of amphiphilic bilayers. *Science* **246**, 919-922 (1989).
43. Yoshizawa, H., Chen, Y.L. & Israelachvili, J. Fundamental mechanisms of interfacial friction. 1. Relation between adhesion and friction. *The Journal of Physical Chemistry* **97**, 4128-4140 (1993).
44. Liu, Y., Evans, D.F., Song, Q. & Grainger, D.W. Structure and Frictional Properties of Self-Assembled Surfactant Monolayers. *Langmuir* **12**, 1235-1244 (1996).
45. Blom, A., Drummond, C., Wanless, E.J., Richetti, P. & Warr, G.G. Surfactant Boundary Lubricant Film Modified by an Amphiphilic Diblock Copolymer. *Langmuir* **21**, 2779-2788 (2005).
46. Richetti, P., Drummond, C., Israelachvili, J., In, M. & Zana, R. Inverted stick-slip friction. *Europhys.Lett* **55**, 653
47. Drummond, C., Israelachvili, J. & Richetti, P. Friction between two weakly adhering boundary lubricated surfaces in water. *Phys. Rev. E* **67**, 066110 (2003).
48. Drummond, C., Elezgaray, J. & Richetti, P. Behavior of adhesive boundary lubricated surfaces under shear: A new dynamic transition. *Europhys.Lett* **58**, 503 (2002).

49. Fleer, G.J. *Polymers at interfaces*. (Springer: 1993).
50. Robelin, C. Comportement à une interface solide de solutions mixtes polymère-tensioactif = Behavior at a solid/liquid interface of polymer-surfactant mixtures.
51. Rubinstein, M. & Colby, R.H. *Polymer physics*. (2003).
52. Flory, P. *Principles of Polymer Chemistry*. (1953).
53. Alexander, S. Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description. *Journal de Physique* **38**, 5 pages (1977).
54. de Gennes, P.G. Conformations of Polymers Attached to an Interface. *Macromolecules* **13**, 1069-1075 (1980).
55. Milner, S.T., Witten, T.A. & Cates, M.E. A Parabolic Density Profile for Grafted Polymers. *Europhys. Lett.* **5**, 413-418 (1988).
56. Milner, S.T., Witten, T.A. & Cates, M.E. Theory of the grafted polymer brush. *Macromolecules* **21**, 2610-2619 (1988).
57. MILNER, S.T. Polymer Brushes. *Science* **251**, 905-914 (1991).
58. Taunton, H.J., Toprakcioglu, C., Fetters, L.J. & Klein, J. Interactions between surfaces bearing end-adsorbed chains in a good solvent. *Macromolecules* **23**, 571-580 (1990).
59. Klein, J. Long-ranged surface forces:the structure and dynamics of polymers at interfaces. *Pure Appl Chem* **64**, 1577-1584
60. Klein, J., Kumacheva, E., Mahalu, D., Perahia, D. & Fetters, L.J. Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes. *Nature* **370**, 634-636 (1994).
61. Schorr, P.A., Kwan, T.C.B., Kilbey, S.M., Shaqfeh, E.S.G. & Tirrell, M. Shear Forces between Tethered Polymer Chains as a Function of Compression, Sliding Velocity, and Solvent Quality. *Macromolecules* **36**, 389-398 (2003).
62. Schorr, P.A., Kwan, T.C.B., Kilbey, S.M., Shaqfeh, E.S.G. & Tirrell, M. Shear Forces between Tethered Polymer Chains as a Function of Compression, Sliding Velocity, and Solvent Quality. *Macromolecules* **36**, 389-398 (2003).
63. Balastre, M. et al. A Study of Polyelectrolyte Brushes Formed from Adsorption of Amphiphilic Diblock Copolymers Using the Surface Forces Apparatus. *Macromolecules* **35**, 9480-9486 (2002).
64. Tamashiro, M.N. et al. Salt dependence of compression normal forces of quenched polyelectrolyte brushes. *J. Chem. Phys.* **115**, 1960 (2001).
65. Liberelle, B. & Giasson, S. Friction and Normal Interaction Forces between Irreversibly Attached Weakly Charged Polymer Brushes†. *Langmuir* **24**, 1550-1559 (2008).
66. Abraham, T., Giasson, S., Gohy, J.F. & Jérôme, R. Direct Measurements of Interactions between Hydrophobically Anchored Strongly Charged Polyelectrolyte Brushes. *Langmuir* **16**, 4286-4292 (2000).
67. Rabin, Y., Fredrickson, G.H. & Pincus, P. Compression of grafted polyelectrolyte layers. *Langmuir* **7**, 2428-2430 (1991).
68. Ballauff, M. & Borisov, O. Polyelectrolyte brushes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **11**, 316-323 (2006).
69. Pincus, P. Colloid stabilization with grafted polyelectrolytes. *Macromolecules* **24**, 2912-2919 (1991).
70. de Gennes, P.G. Polymers at an interface; a simplified view. *Advances in Colloid and Interface Science* **27**, 189-209 (1987).
71. Kuhl, T.L., Leckband, D.E., Lasic, D.D. & Israelachvili, J.N. Modulation of interaction forces between bilayers exposing short-chained ethylene oxide headgroups. *Biophys. J* **66**, 1479-1488 (1994).
72. Dolan, A.K. & Edwards, S.F. Theory of the Stabilization of Colloids by Adsorbed Polymer. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **337**, 509-516 (1974).

73. Klein, J. Shear, Friction, and Lubrication Forces Between Polymer-Bearing Surfaces. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **26**, 581-612 (1996).
74. Chen, M., Briscoe, W.H., Armes, S.P. & Klein, J. Lubrication at Physiological Pressures by Polyzwitterionic Brushes. *Science* **323**, 1698-1701 (2009).
75. Dhinojwala, A., Cai, L. & Granick, S. Critique of the Friction Coefficient Concept for Wet (Lubricated) Sliding†. *Langmuir* **12**, 4537-4542 (1996).
76. Ajdari, A., Brochard-Wyart, F., Gay, C., Gennes, P.D. & Viovy, J. Drag on a Tethered Chain Moving in a Polymer Melt. *Journal de Physique II* **5**, 5 pages (1995).
77. Adjari, A. et al. Slippage of an entangled polymer melt on a grafted surface. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **204**, 17-39 (1994).
78. Raviv, U. et al. Lubrication by charged polymers. *Nature* **425**, 163-165 (2003).
79. Raviv, U. et al. Normal and Frictional Forces between Surfaces Bearing Polyelectrolyte Brushes. *Langmuir* **24**, 8678-8687 (2008).
80. De Gennes, P.G. Polymer solutions near an interface. Adsorption and depletion layers. *Macromolecules* **14**, 1637-1644 (1981).
81. Aubouy, M., Guiselin, O. & Raphael, E. Scaling Description of Polymer Interfaces: Flat Layers. *Macromolecules* **29**, 7261-7268 (1996).
82. Bremmell, K.E., Jameson, G.J. & Biggs, S. Polyelectrolyte adsorption at the solid/liquid interface: Interaction forces and stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **139**, 199-211 (1998).
83. Claesson, P.M., Poptoshev, E., Blomberg, E. & Dedinaite, A. Polyelectrolyte-mediated surface interactions. *Advances in Colloid and Interface Science* **114-115**, 173-187 (2005).
84. Robelin, C., Duval, F.P., Richetti, P. & Warr, G.G. Grafting of Diblock Copolymers onto Adsorbed Surfactant Films. *Langmuir* **18**, 1634-1640 (2002).
85. Drummond, C., In, M. & Richetti, P. Behavior of adhesive boundary lubricated surfaces under shear: Effect of grafted diblock copolymers. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics* **15**, 159-165 (2004).
86. Freeman, M.E., Furey, M.J., Love, B.J. & Hampton, J.M. Friction, wear, and lubrication of hydrogels as synthetic articular cartilage. *Wear* **241**, 129-135 (2000).
87. Ishikawa, Y., Hiratsuka, K. & Sasada, T. Role of water in the lubrication of hydrogel. *Wear* **261**, 500-504 (2006).
88. Caravia, L., Dowson, D., Fisher, J., Corkhill, P.H. & Tighe, B.J. Friction of hydrogel and polyurethane elastic layers when sliding against each other under a mixed lubrication regime. *Wear* **181-183**, 236-240 (1995).
89. Gong, J., Higa, M., Iwasaki, Y., Katsuyama, Y. & Osada, Y. Friction of Gels. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 5487-5489 (1997).
90. Gong, J.P., Kagata, G. & Osada, Y. Friction of Gels. 4. Friction on Charged Gels. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 6007-6014 (1999).
91. Gong, J., Iwasaki, Y., Osada, Y., Kurihara, K. & Hamai, Y. Friction of Gels. 3. Friction on Solid Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 6001-6006 (1999).
92. Gong, J. & Osada, Y. Gel friction: A model based on surface repulsion and adsorption. *J. Chem. Phys.* **109**, 8062 (1998).
93. Benz, M., Chen, N. & Israelachvili, J. Lubrication and wear properties of grafted polyelectrolytes, hyaluronan and hylan, measured in the surface forces apparatus. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **71A**, 6-15 (2004).

CHAPITRE 2 : Système tensioactif cationique/copolymère double hydrophile anionique-neutre

Dans ce chapitre, nous étudions l'amélioration de la cohésion d'un film de tensioactifs cationiques par l'association d'un copolymère anionique-hydrophile. Après avoir précisé les caractéristiques chimiques de chacun des constituants, nous rappellerons les résultats obtenus précédemment par notre équipe sur ce même système avec des concentrations en polymères faibles. Nous caractériserons ensuite l'adsorption du système sur des surfaces de mica ou de silice pour des concentrations plus importantes en polymère et enfin nous étudierons le comportement de ce film mixte sous contrainte mécanique. Nous verrons que l'addition du copolymère aux tensioactifs induit des comportements différents suivant les systèmes étudiés (différents degrés d'oligomérisation et taille du copolymère) et le ratio en copolymère.

CHAPITRE 2 : Système tensioactif cationique/copolymère double hydrophile anionique-neutre ___ *83*

2.1. Présentation du système ___ **84**

2.1.1. Conditions expérimentales ___ 85

2.1.2. Comportement du système en solution ___ 86

2.1.3. Résultats déjà connus ___ 87

2.2. Etude de l'adsorption du système ___ **91**

2.2.1. Quantification de l'adsorption par QCM ___ 91

2.2.2. Morphologie du film adsorbé ___ 99

2.3. Comportement sous contrainte ___ **107**

2.3.1. Film mixte dimère + PAA-PAM ___ 107

2.3.2. Formulation : Influence du degré d'oligomérisation du tensioactif ___ 128

2.3.3. Formulation : Influence de la taille du polymère ___ 136

2.3.4. Etude des propriétés de lubrification du système mixte dimère/PAA-PAM au tribomètre IRIS 144

2.4. Conclusion ___ **150**

2.1. Présentation du système

La problématique de cette thèse est de construire des couches moléculaires lubrifiantes **cohésives.** Un premier axe de travail consiste à utiliser des tensioactifs cationiques qui s'adsorbent spontanément sous forme de bicouches sur des surfaces de mica ou de silice. Les films obtenus sont de bons lubrifiants mais la cohésion du système est souvent insuffisante. La stratégie que nous développons dans la deuxième partie de ce manuscrit est d'ajouter un polymère associatif qui, en s'associant au tensioactif permettrait de créer un réseau bidimensionnel et ainsi améliorer la cohésion du film (figure II-1).

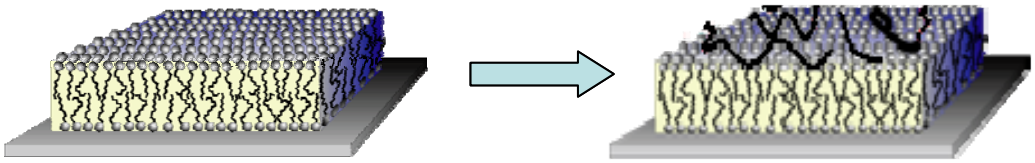


Figure II-1 : Renforcement d'une bicouche de tensioactif par un polymère associatif

Nous allons donc caractériser en termes de **lubrification** et de **cohésion** un système constitué d'un **tensioactif cationique** et d'un **copolymère associatif**.

L'influence du degré d'oligomérisation des tensioactifs sera notamment étudiée (un tensioactif oligomèrique est une molécule constituée de plusieurs tensioactifs liés entre eux chimiquement, Figure II-3). En effet, nous pouvons supposer que la densité de nœuds de réticulation du réseau formé par le polymère dépendra du degré d'oligomérisation du tensioactif (Figure II-2). D'après la Figure II-2, nous voyons qu'un monomère ne peut se lier qu'à une chaîne polymère. Le réseau ne sera donc que des enchevêtrements de chaînes entre elles alors qu'un dimère (ou un trimère) pourra physiquement réticuler deux (respectivement trois) chaînes de polymères. La cohésion et les propriétés de lubrification pourraient en être affectées et c'est ce que nous souhaitons étudier.

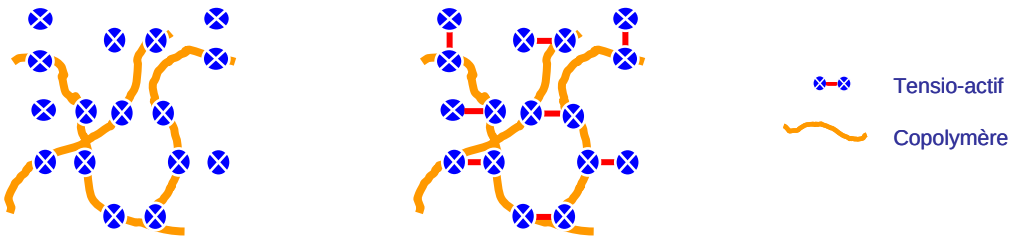


Figure II-2 : Vue de dessus d'un réseau créé par le polymère sur une bicouche de monomère (à gauche) et de dimère (à droite)

2.1.1. Conditions expérimentales

Deux éléments composent notre système : le tensioactif cationique et le copolymère.

2.1.1.1. Les tensioactifs

Même si leur degré d'oligomérisation est différent (1, 2 ou 3), les tensioactifs choisis présentent la même structure chimique. Les têtes polaires sont des groupes ammoniums cationiques. Elles sont reliées entre elles par des chaînes propyl et le contre-ion associé à chaque tête est un ion bromure. Les chaînes aliphatiques sont des chaînes à douze carbones sauf pour le monomère où une chaîne à seize carbones a été choisie car le monomère avec une chaîne de douze carbones s'adsorbe sur le mica sous forme de cylindres et non de bicouches[1]. Nous utiliserons un **trimère**, le 12-3-12-3-12 methyldodecylbis[3-(dimethyldodecylammonio) propyl]ammonium tribromide, un **dimère**, le 12-3-12 propyl-α, ω-bis dodecyldimethylammoniumbromide et deux **monomères**, le cethyltrimethylammonium bromide (CTAB) (Aldrich) et le cethyltrimethylammonium chloride (CTAC) (Aldrich). Le dimère et le trimère ont été synthétisés par Dr M In de l'université de Montpellier. Le CTAC est recristallisé dans un mélange éthanol/éthylacétate avant utilisation. Les concentrations utilisées sont au dessus de la cmc, 1 mM pour le trimère (6,3 cmc), 1,5 mM pour le dimère (1,5 cmc) et 1,5 mM pour le monomère (1,1 cmc). Tous ces tensioactifs s'adsorbent spontanément sur le mica chargé négativement en milieu aqueux.

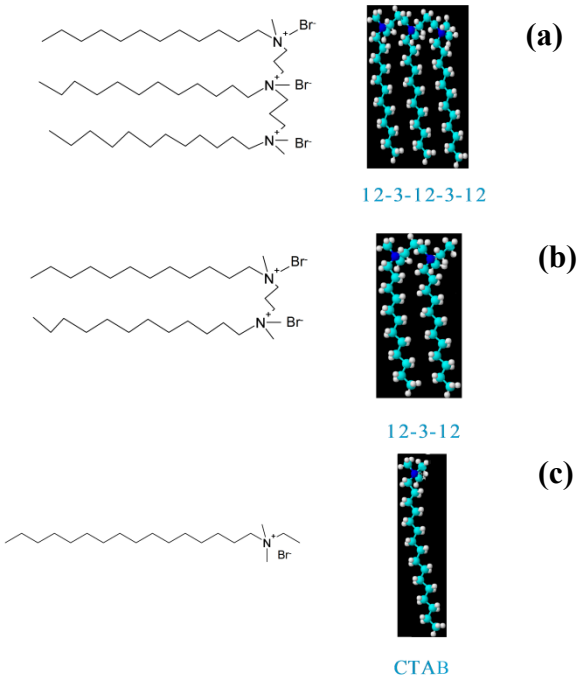


Figure II-3 : Formules chimiques des tensioactifs : trimère (a), dimère (b), CTAB (c)

2.1.1.2. Le polymère

Le polymère utilisé est un copolymère dibloc double hydrophile, l'acide polyacrylique-polyacrilamide (PAA-PAM). Nous utilisons ce copolymère dibloc pour assurer à la fois la coadsorption avec les tensioactifs et la stabilité en solution du complexe formé. En effet, le bloc acide polyacrylique est chargé négativement, il s'adsorbe donc sur la tête cationique du tensioactif. A priori, ce bloc suffirait pour créer le réseau physique. Mais en solution il pourrait y avoir une agrégation du polymère et du tensioactif entrainant une séparation de phase. Le bloc hydrophile neutre polyacrilamide permet de stabiliser ces agrégats en solution.
Nous utiliserons principalement un copolymère de poids moléculaire 3-30 kDa, ou environ 40-400 monomères. Un même copolymère de poids moléculaire 5-10 kDa sera aussi étudié par la suite. Ils sont fournis par Rhodia et utilisés sans traitement préalable. Nous définissons *Z* le ratio en polymère qui correspond aux nombres de charges anioniques en solution provenant du copolymère divisé par le nombre de charges cationiques des molécules de tensioactif.

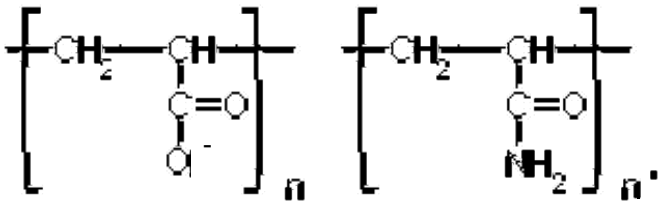


Figure II-4 : Molécule de copolymère, à gauche le bloc acide polyacrylique et à droite le polyacrilamide

2.1.2. Comportement du système en solution

J-F Berret a étudié les systèmes mixtes tensioactifs+copolymères avec un bloc chargé s'associant au tensioactif et un bloc neutre. Il a par exemple utilisé le DTAB, un tensioactif cationique avec un copolymère PAN-PAM ou le SDS, un tensioactif anionique avec un copolymère PTEA-PAM [2]. L'étude a été menée avec différentes techniques telles que la diffusion de la lumière [3], la diffusion des neutrons, la diffraction des rayons X[4] et le cryo-TEM[2]. Il a montré que les composants s'agrégeaient selon une configuration sphérique cœur-couronne[2,3,4] (représentée sur la Figure II-5).
Nous avons étudié l'auto-assemblage de nos composants (copolymère et tensioactif) en solution par la diffusion de la lumière. Les mesures ont montré que le système s'agrégeait en objets sphériques dont la taille dépend du tensioactif. Cette configuration est présentée sur la

figure II-5. Les micelles de tensioactifs, en bleu sont reliées entre elles par les chaînes de PAA, tandis qu'en brun, les chaînes de PAM s'organisent dans la phase aqueuse.
Nous avons mesuré des tailles moyennes de respectivement 95 nm, 85 nm et 73 nm pour le trimère, le dimère et le monomère (CTAC).

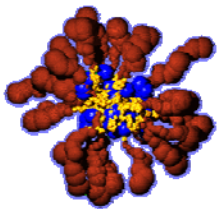


Figure II-5 : Système tensioactif + copolymère en solution avec en bleu les micelles de tensioactifs liées entre elles par le bloc PAA (en jaune) et en brun les chaînes de PAM.

2.1.3. Résultats déjà connus

L'étude que nous présentons ici s'inscrit dans la suite de celle de G. Marinov menée au sein de notre équipe. Il a étudié la coadsorption sur du mica du tensioactif trimère et du copolymère 3-30 pour des ratios Z compris entre 1/10 et 1
Il a montré que le système s'adsorbait de façon homogène avec cependant une augmentation de la rugosité et une modification des forces d'interaction en fonction du temps d'adsorption (Figure II-6) qui attestent d'une coadsorption. L'absence d'agrégats indique que la répartition des macromolécules doit être globalement homogène. La rugosité observée sur les substrats est bien inférieure en taille à celle des agrégats en solution.

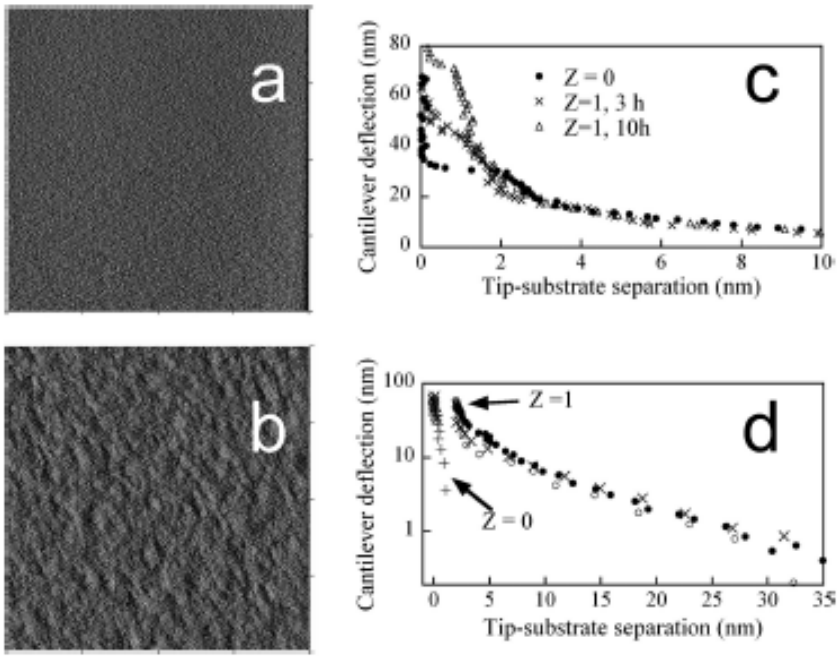


Figure II-6 : Images de déflexion AFM d'une bicouche de trimère 1µmx1µm (a) et d'une couche mixte trimère + PAA-PAM 1µmx1µm (b) Z=1 et profil de force normale mesuré par AFM en solution à Z=0 et Z=1 à différents temps d'adsorption (c) et lors d'un cycle de compression-décompression entre la pointe et le substrat après 24h d'adsorption.

Le copolymère améliore la cohésion des bicouches sous contrainte normale. En effet, les profils de force mesurés par SFA entre deux surfaces de mica recouvertes d'un film mixte tensioactif/copolymère présentent une épaisseur croissante avec la concentration de polymère (Figure II-7). Au-delà d'une certaine concentration, le film adsorbé n'est plus transpercé par la pointe comme c'est le cas à *Z*=0 (Figure II-6 et Figure II-7).

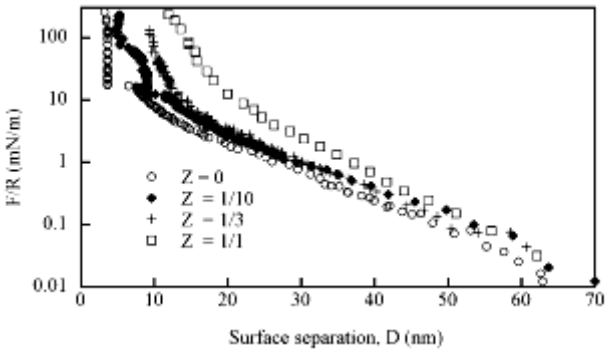


Figure II-7 : Profil de force mesuré entre deux couches mixtes trimère-PAA-PAM pour différents ratios de polymère[5]

A l'aide du SFA-nanotribomètre, sous cisaillement, plusieurs comportements sont observés en fonction du ratio en copolymères *Z*. Les données sont regroupées dans le Tableau II-1 :

Z	***D* avant l'hémifusion (nm)**	***D* après l'hémifusion (nm)**	***D* après cisaillement (nm)**	**Courbe de glissement σ(V)**	**Contrainte de cisaillement σ (MPa) à 0,1µm.s^{-1}**
0	**6,5±0,2**	**3,5±0,2**	**3,5±0,2**	**Courbe en cloche**	**0,350**
1/10	**8,0±0,5**	**4,0±0,5**	**4,0±0,5**	**constante**	**0,22**
1/3	**9,5±0,5**		**8,0±0,5**	**$\sigma \approx V^{\alpha}$ α=1/3**	**0,007**
1/1.8	**10,0±0,5**		**4,0±0,5**		**0**
1/1	**11,5±0,5**		**3,5±0,5**		**0**

Tableau II-1 : Mesure de la contrainte de cisaillement, σ et de l'épaisseur du film, *D* avant et après l'hémifusion et après cisaillement pour les différents ratios étudiés.

- ✓ A Z=0, le comportement est celui décrit dans le paragraphe 1.1.3 avec l'hémifusion des deux bicouches sous compression.

- ✓ A Z=1/10 le système reste instable et l'hémifusion est atteinte. Nous retrouvons le même comportement qu'en absence de copolymère. Bien que l'épaisseur du mur de répulsion au contact soit sensiblement plus importante, l'épaisseur après hémifusion est de 4 nm, environ l'épaisseur d'une bicouche (Tableau II-1). Le copolymère a donc été évacué. Cette transition est irréversible, le film mixte ne se reconstruit que si les surfaces sont séparées pour se retrouver en contact avec le réservoir de solution.

- ✓ A Z=1/3, la cohésion du système est largement améliorée et l'hémifusion ne peut plus être atteinte sous compression. Nous observons cependant un saut correspondant à l'hémifusion sous cisaillement et durant les premières heures d'adsorption. Mais la cohésion augmente avec le temps : après 48 h d'adsorption, le système n'atteint plus l'hémifusion. Une force de friction faible est alors observée, elle varie avec la vitesse de cisaillement selon une loi de puissance d'exposant 1/3 et ne présente pas d'hystérésis après plusieurs cycles d'augmentation et de diminution de la vitesse de cisaillement (Figure II-8). Une diminution d'épaisseur apparaît de 9,5 à 8 nm au cours des cycles de cisaillement et le contact devient adhésif (Tableau II-1).

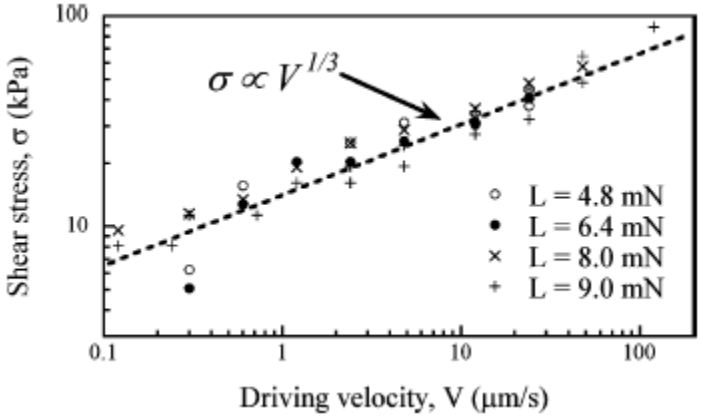


Figure II-8 : Courbe de glissement mesurée avec le SFA entre deux couches mixtes trimère+PAA-PAM Z=1/3 après 48h d'adsorption.

- ✓ A Z=1/1.8, le système est déjà cohésif après une nuit d'adsorption et la force de friction mesurée est toujours très faible. Sous cisaillement, l'épaisseur du film lubrifiant diminue graduellement jusqu'à atteindre la valeur de 4 nm qui est très faible (Tableau II-1). Lorsque cette épaisseur est atteinte, le système présente une très grande stabilité, de très bonnes propriétés de lubrification et une grande cohésion.

- ✓ A Z=1, il est observé le même comportement que précédemment, il n'y a pas d'hémifusion et la force de friction reste faible. La cohésion est cependant diminuée, comme nous le verrons par la suite dans le cas du tensioactif dimérique. Pour des charges élevées le système présente des transitions de cet état de basse friction vers un état de haute friction qui s'apparente à de l'endommagement.

Au vu de ces expériences, nous pouvons dire que le copolymère améliore la cohésion des bicouches de tensioactif. Pour de faibles ratios en copolymère, la cohésion reste faible (Z=1/10) et elle augmente lorsque la concentration en copolymère est suffisante (Z>1/3).
Lorsque la concentration en copolymère est faible, le réseau n'est pas assez dense et l'hémifusion est atteinte. Si la concentration en copolymère est plus élevée (à partir d'un ratio 1/3), le réseau est suffisamment étendu pour que le film soit cohésif. Le contact est alors constitué en son centre d'un film de brosses de PAM comprimées. La friction a deux origines : d'une part, la friction entre les molécules de PAM et le solvant ou entre les molécules de PAM opposées et d'autre part la résistance visqueuse des chaînes de copolymères au mouvement. Les chaînes de copolymère n'étant pas ancrées sur les surfaces de mica, elles peuvent glisser sur la bicouche de tensioactifs. Dans ce cas il est prédit théoriquement[6,7] que la mobilité et l'alignement des chaînes induisent une résistance au

mouvement qui varie avec la vitesse en puissance 1/3, ce qui est en accord avec les résultats présentés pour Z=1/3.

Pour des concentrations plus importantes en copolymères, ($Z \geq 1$), un phénomène particulier apparait avec une diminution d'épaisseur et de cohésion du film lubrifiant. Une concentration importante en copolymère entraine un confinement plus important des chaînes sous compression pouvant provoquer un réarrangement des molécules. Ces réarrangements pourraient être à l'origine de l'affaiblissement du film.

L'étude précédente constitue un très bon appui pour le travail que je présente ici puisque nous allons utiliser le même système, en faisant varier les degrés d'oligomérisation des tensioactifs et la taille du copolymère. Nous étudierons principalement les phénomènes qui conduisent à la perte de matière et de cohésion à des concentrations élevées en polymère.

Dans un premier temps, nous allons étudier l'adsorption du film sur les substrats de mica ou de silice.

2.2. Etude de l'adsorption du système

2.2.1. Quantification de l'adsorption par QCM

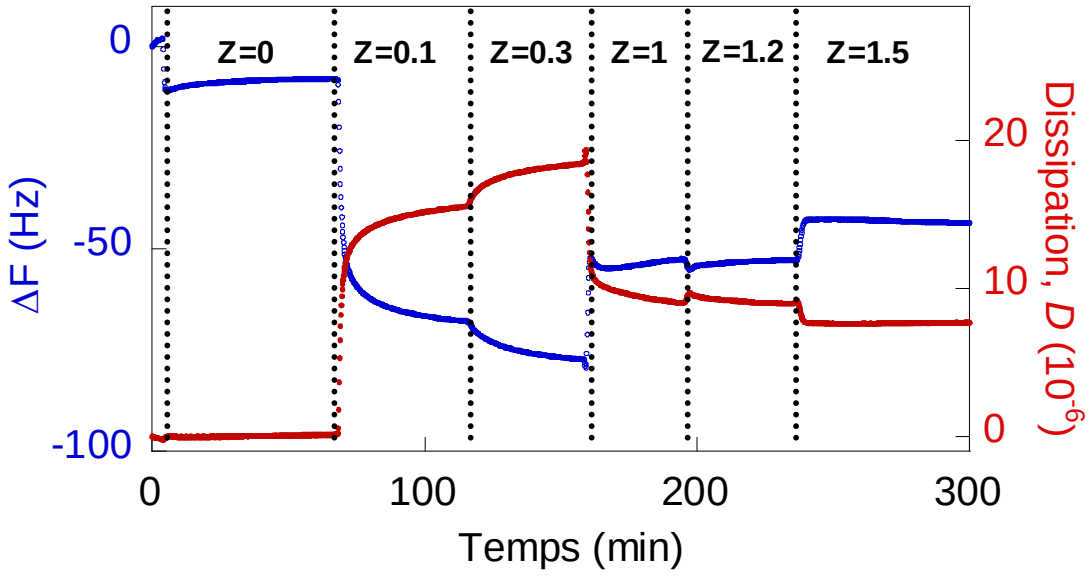
Les isothermes d'adsorption réalisées par QCM permettent de quantifier la quantité de matière adsorbée sur un cristal de quartz grâce à la variation de sa fréquence de résonance mais aussi les propriétés mécaniques des couches adsorbées à partir de la mesure de la dissipation de l'énergie emmagasinée dans le résonateur. Rappelons qu'une chute de fréquence correspond à une augmentation de la quantité de matière adsorbée et que la dissipation caractérise les propriétés viscoélastiques du film. Dans notre cas, l'adsorption de la couche mixte sera réalisée sur une couche de silice qui présente l'avantage d'être chargée négativement dans l'eau comme les surfaces de mica utilisées dans les autres techniques expérimentales.

2.2.1.1. Isotherme d'adsorption en fonction du degré d'oligomérisation

a. Systèmes dimérique et trimérique

L'isotherme d'adsorption de la couche mixte est mesurée de la manière suivante : une solution de tensioactifs au-dessus de la cmc est injectée dans l'enceinte de la QCM.

L'adsorption des molécules de tensioactifs sur la couche de silice solidaire du cristal de quartz engendre une chute de la fréquence de résonance. Lorsque le film adsorbé est à l'équilibre (la courbe expérimentale atteint un plateau), nous injectons une solution de tensioactifs + PAA-PAM dans un rapport *Z*=0,1. De nouveau, lorsque l'équilibre est atteint, la concentration en copolymère est augmentée tout en gardant constante la concentration de tensioactifs. Les données sont représentées sur la figure II-9 avec le tensioactif trimérique. A partir de ces données, nous pouvons reporter les points mesurés à l'équilibre pour chaque grandeur (fréquence et dissipation) en fonction du taux de polymère pour les différents ensembles tensioactifs/copolymère et construire la courbe de la Figure II-10 (les points présentés sont ceux de la 5ème harmonique).



<u>Figure II-9</u> : Isotherme d'adsorption du trimère à différents *Z* avec en bleu la différence de fréquence de résonance normalisée par le numéro de l'harmonique et en rouge la dissipation.

La même étude a été réalisée avec le tensioactif gemini. Nous pouvons voir à partir de la figure II-10 que les films à base d'oligomères présentent un comportement similaire. Il est seulement détaillé pour le film mixte avec le trimère sur la figure II-9.

- L'adsorption du tensioactif seul est semblable dans les deux cas, avec une différence de fréquence de -11 Hz pour le dimère et -8 Hz pour le trimère sans modification notable de la dissipation, ce qui, d'après l'équation de Sauerbrey vue au chapitre 1, donne respectivement des épaisseurs de 2,3 nm et 1,6 nm.
- Pour *Z* =0,1 ou 0,3, nous observons une brusque chute de fréquence (-78 Hz pour un ratio de 0,3) et une augmentation de la dissipation, due à la coadsorption. Pour ces ratios, la dissipation mesurée est assez importante ($18x10^{-6}$ pour un ratio de 0,3). La

couche est rendue plus visqueuse qu'une bicouche de tensioactifs par la présence du copolymère. Les blocs de PAM seraient donc bien hydratés. Les molécules d'eau qui sont associées contribuent au décalage de la fréquence (pour un même nombre de molécules adsorbées, la masse d'une couche hydratée sera plus importante qu'une couche compacte due à la contribution des molécules d'eau associées). En première approximation, nous pouvons calculer l'épaisseur de la couche adsorbée par l'équation de Sauerbrey, 13,5 nm pour le dimère + PAA-PAM 3-30 Z=0,3. Cette épaisseur correspond en réalité à la valeur limite inférieure de l'épaisseur réelle car l'équation de Sauerbrey, ne tient pas compte de la dissipation visqueuse[8].

- Pour des ratios supérieurs en copolymère (à partir de Z=0,6), la fréquence augmente brutalement (elle augmente de 25 Hz pour le système dimérique pour un ratio de 0,6) alors que la dissipation diminue (de $7x10^{-6}$ pour le système dimérique). L'augmentation de fréquence implique une perte effective de masse de la couche adsorbée. L'épaisseur de la couche mesurée grâce à l'équation de Sauerbrey est alors de 9 nm pour le dimère + PAA-PAM 3-30 Z=1. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de ces changements : il peut y avoir une désorption du copolymère, ce qui parait peu probable lorsque sa concentration est augmentée en solution. Nous pouvons aussi envisager l'hypothèse que la couche de copolymère change de conformation. Les chaînes greffées passent d'une configuration « étendue » à une configuration « effondrée ». Lors des vibrations du cristal de quartz, les chaînes de polymères entrainent alors beaucoup moins de molécules d'eau dans leur sillage, ce qui peut expliquer la perte de masse effective. Cette hypothèse est soutenue par la diminution de la dissipation. Lorsque cette couche « collapse », elle dissipe moins d'énergie que lorsqu'elle est plus étendue.

  Malgré la perte constatée effective de masse de la couche, il est cependant probable que plus de molécules de copolymère soient adsorbées à Z=1 qu'à Z=0,3.
- Pour des ratios en polymère supérieurs à 0,6, nous voyons que le passage d'un ratio de 1 à 1,2 en copolymères n'induit quasiment plus de différences au niveau de la fréquence ou de la dissipation. La différence de fréquence augmente très légèrement lorsque l'on passe à un ratio de 1,5 en copolymère. La coadsorption en polymères semble avoir atteint la saturation.

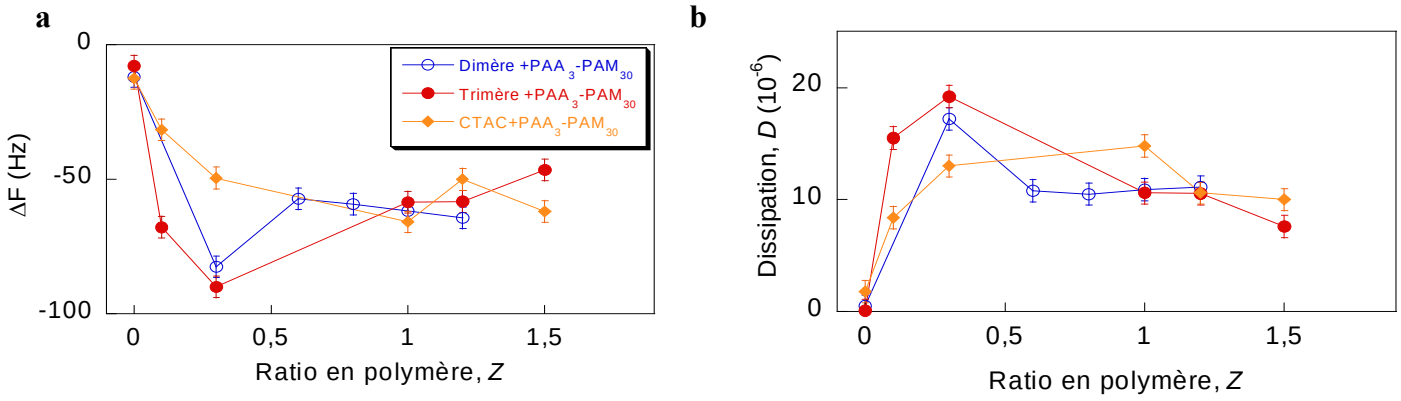


Figure II-10 : Isotherme d'adsorption pour les trois systèmes considérés : trimère + PAA-PAM (cercles fermés rouges), dimère + PAA-PAM (cercles ouverts bleus), monomère + PAA-PAM (losanges oranges). Les points sont pris à l'équilibre pour chaque ratio pour la fréquence de résonnance (a) ou la dissipation (b)

b. Système monomérique

L'isotherme d'adsorption du monomère présente un comportement sensiblement différent (Figure II-10).

- L'épaisseur de la couche constituée du tensioactif seul est similaire à celle obtenue pour les oligomères et est de l'ordre de 2 nm.
- En augmentant le ratio en copolymère, la fréquence de résonance diminue graduellement jusqu'à Z=1 et atteint une valeur de -65 Hz pour Z=1 (et inversement la dissipation augmente jusqu'à $15x10^{-6}$ pour Z=1). Ces résultats montrent qu'il y a coadsorption du copolymère et l'épaisseur atteinte par la couche à Z=1 serait de 11,4 nm selon Sauerbrey.
- La différence de fréquence augmente ensuite très légèrement à Z=1,2 (de 15 Hz) (et inversement la dissipation diminue de $4x10^{-6}$), l'épaisseur calculée par l'équation de Sauerbrey est alors de 10,5 nm. Il pourrait s'agir du changement de conformation de la couche mixte.

Nous n'observons pas de brusque variation de fréquence et de dissipation à Z=0,6 comme c'était le cas pour les systèmes oligomériques. Dans une hypothèse de changement de conformation de la couche, elle serait donc moins marquée que dans le cas du système dimèrique ou trimèrique et elle se produirait à un ratio plus élevé en polymère (Z=1,2 au lieu de Z=0,6). Ceci pourrait s'expliquer par des conditions expérimentales différentes, qui sont justifiées par la suite. En effet, le système CTAC + PAA-PAM est dilué deux fois et est utilisé à une température supérieure.

Ainsi l'étude de l'adsorption montre que pour les films mixtes ***oligomériques****, il existe une* ***concentration critique en polymère*** *au-delà de laquelle* ***le film semble collapser.*** *Le changement de morphologie est plus difficile à identifier pour la couche mixte à base de monomères.*

Des précisions peuvent être apportées par l'isotherme d'adsorption d'un autre système constitué du dimère associé à un polymère PAA-PAM de poids moléculaire plus faible avec notamment des blocs de polyacrylamide de taille réduite (PAA-PAM 5kD-10kD).

c. Influence de la taille du copolymère

L'isotherme d'adsorption du film mixte dimère/PAA-PAM 5-10 en fonction du ratio en copolymère est comparée dans la figure II-11 à celui obtenu avec le copolymère 3-30 déjà décrit:

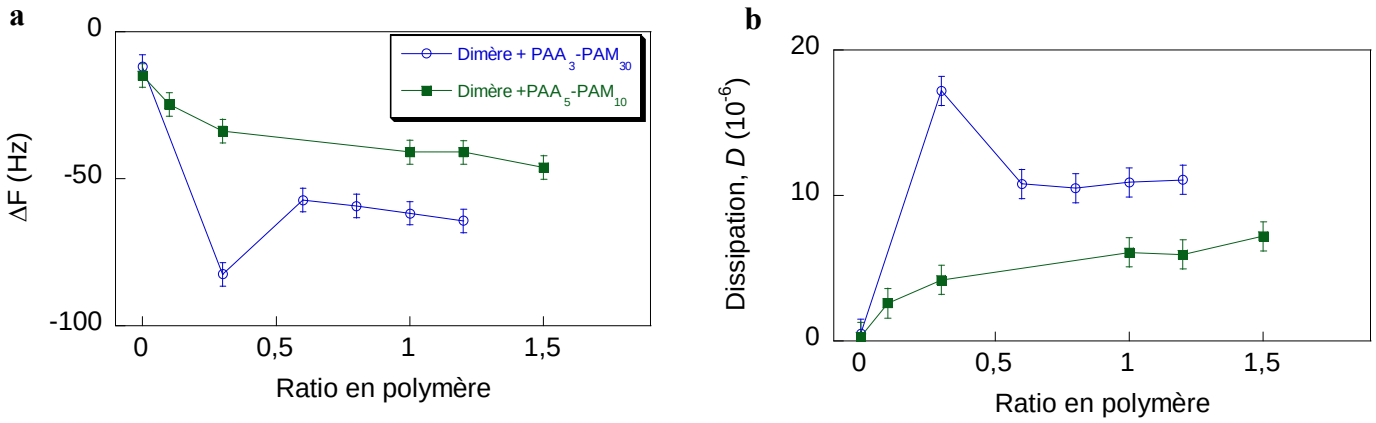


Figure II-11 : Isotherme d'adsorption en fréquence (a) et en dissipation (b) pour le système dimère+PAA-PAM 3-30 (cercles ouverts bleus) et dimère+PAA-PAM 5-10 (carrés verts)

Sur les courbes obtenues avec le copolymère 5-10, il n'apparaît pas de discontinuité. La fréquence diminue et la dissipation augmente graduellement avec *Z*, jusqu'à atteindre une valeur de -45 Hz pour la différence de fréquence à Z=1,5 et $7x10^{-6}$ pour la dissipation.

Aucun changement de régime n'apparaît, le film pousse au fur et à mesure que la concentration en polymère augmente sans changement apparent de conformation. Il atteint une épaisseur théorique de 8 nm pour un ratio en copolymère de 1,5 (calculée à partir de l'équation de Sauerbrey).

Au vu de ces résultats, il semble donc que la transition observée pour les systèmes avec un polymère comportant des blocs de PAM de masse molaire plus importante soit liée à la taille de ce bloc.

Nous allons maintenant chercher son origine. L'hypothèse la plus plausible serait un effet de concentration trop importante en copolymère. Cependant, lorsque la concentration en

copolymère augmente, la force ionique en solution augmente elle aussi par la présence des contre-ions et des sels résiduels. La force ionique peut donc elle aussi être mise en cause.

d. Influence de la force ionique

Nous pouvons supposer que la force ionique joue un rôle dans la solubilité des blocs de PAM. Ce phénomène est assez controversé dans la littérature. Il est bien connu pour d'autres polymères non-ioniques, par exemple le polyéthylène oxyde PEO [14,15,16] par le mécanisme dit de « salting out ». La dissolution du PEO dans l'eau est essentiellement due à la création de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les éthers-oxygènes de la molécule. L'ajout de sel dans cette solution induit une compétition entre le sel et les éthers oxygènes pour les molécules d'eau, la molécule d'eau préférant le sel, chargé. Les liaisons hydrogènes sont rompues et la solubilité du PEO est diminuée, les chaînes collapsent et le système précipite en solution. Ce phénomène a été observé pour d'autres macromolécules comme le PNIPAM [17, 18] ainsi que pour le PAM[19]. Liu et collaborateurs utilisent d'ailleurs ce phénomène pour séparer le polyacrylamide en solution[19]. Bien que certaines études soient en contradiction avec ces résultats[14,20], le supposé collapse de notre couche pourrait bien être facilité par ce phénomène. Pour le vérifier nous avons fait l'expérience suivante : nous avons étudié un film mixte dimère PAA-PAM (3-30) Z=0,4 (à la limite du changement de régime de la couche décrit précédemment) pour différentes concentrations en sel (Figure II-12).

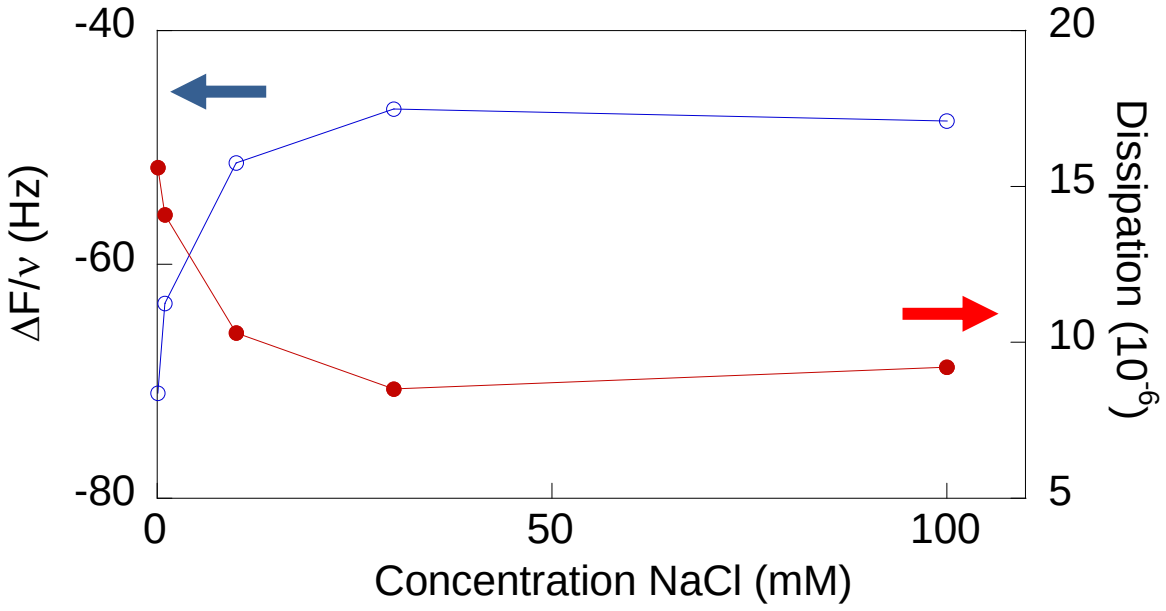


Figure II-12 : Influence de la concentration en sel NaCl sur la fréquence de résonance (cercles ouverts bleus) et la dissipation (cercles fermés rouges) d'un cristal de quartz recouvert d'une couche mixte dimère + PAA-PAM (3-30) à un ratio de Z=0.4 mesurée par QCM

Nous voyons nettement sur la figure II-12, que pour une concentration en sel de 1mM, la différence de fréquence commence à augmenter tandis que la dissipation diminue. Ces deux grandeurs atteignent un plateau à 30 mM de sel (différence de fréquence = -47Hz et dissipation=9,16x10^{-6}) suggérant une désorption ou que la couche s'affaisse. L'augmentation de la force ionique n'est cependant pas suffisante pour expliquer le changement observé dans le cas d'une augmentation de concentration de copolymère. En effet, lors du passage de Z=0,3 à Z=0,6 l'augmentation de la concentration en sel est inférieure à 1mM, ce qui d'après la figure II-12 correspond certes à une diminution de fréquence, de l'ordre de 10 Hz et non 25 Hz comme mesuré sur la figure II-10. Remarquons tout de même que l'expérience représentée sur la figure II-12 est réalisée pour Z=0,4 pour se situer juste avant la diminution de fréquence. Les effets de la force ionique sont peut être plus importants lorsque la concentration en copolymère est plus élevée.

Suite à cette expérience, nous avons donc vu que l'augmentation de la force ionique joue sûrement un rôle dans le changement de morphologie du film adsorbé mais n'est pas suffisante pour expliquer l'effet avec l'augmentation de la concentration en copolymères.

2.2.1.2. Interprétation et discussion

Au vu des résultats précédents, il semble que pour les systèmes oligomériques, pour des ratios supérieurs à 0,6 en copolymère, le film mixte adsorbé change de morphologie et ceci uniquement pour le copolymère comportant un bloc de polyacrylamide de taille importante (30 kDa). Cela suggère que c'est ce bloc polyacrylamide qui subit cette transition (Figure II-13). Ce phénomène est en contradiction avec le résultat attendu : lorsque la concentration surfacique augmente, le polymère est soumis à plus de contraintes stériques, il devrait avoir tendance à gonfler et à se mettre sous forme de brosses [9].

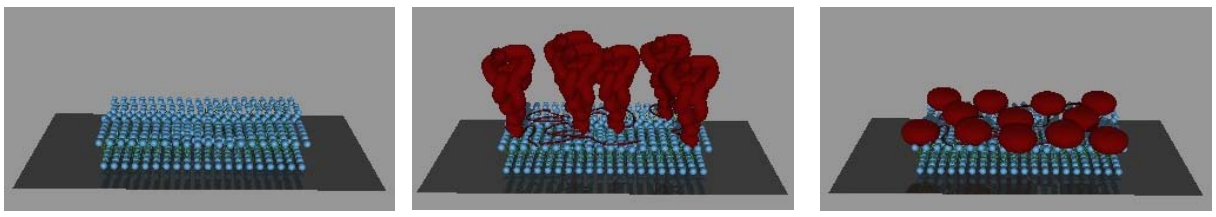


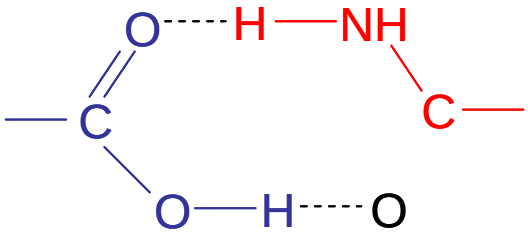
Figure II-13 : Représentation du système dimère (en bleu) +PAA-PAM 3-30 (en rouge) en fonction du ratio en copolymère : Z=0 (a), Z=0.3 (b), Z=1.5 (c)

Essayons de comprendre pourquoi le film collapse.

Une explication possible est que **la forte concentration en copolymère induit des associations entre le PAA et le PAM**. Ce comportement a déjà été observé en solution.

K.Sivadasan a montré que le polyacrylamide pouvait se complexer avec l'acide polyacrylique [10]. Il mesure dans un mélange de PAA et de PAM par spectroscopie de fluorescence, le taux de complexation intermoléculaire entre le PAA et le PAM. Il trouve que pour des molécules de PAM non hydrolysées, le taux de complexation augmente en fonction du pH, il observe même une démixtion de complexes pour des bas pH, de l'ordre de 3,4, et atteint un maximum de complexation à pH= 4,3.

L'explication est la suivante : à bas pH, le PAA est peu chargé ce qui induit d'une part que la molécule soit moins hydratée et donc plus compacte et d'autre part que des interactions de type liaisons hydrogènes se développent entre les groupes carboxyliques non chargés du PAA et les groupes amides du PAM, créant ainsi les complexes observés (Figure II-14). Plus le pH est diminué, plus le PAA comporte des groupements carboxyliques non chargés, favorisant la complexation.



<u>Figure II-14</u> : Interaction entre le groupe carboxylique du PAA(en bleu) et le groupe amide du PAM (en rouge)

Dans notre cas, nous nous situons à un pH >5 en présence de sel, nous sommes donc à un pH supérieur au pH critique de complexation (pH=4.3). Cependant le pH à la surface de silice est sans doute différent de celui de la solution [11,12], il est peut-être plus proche du pH critique de complexation. D'autre part, à pH 5-6, le PAA n'est pas complètement dissocié, il reste donc sur la chaîne des groupements carboxyliques non chargés qui pourraient interagir avec les groupements amides des chaînes de PAM. En augmentant la concentration en polymères sur la surface, nous augmentons la probabilité de rencontre entre les deux éléments et nous diminuons aussi les degrés de liberté des chaînes ce qui favorise la formation d'agrégats.

Ce phénomène d'association entre le polyacrylamide et l'acide polyacrylique a été mis en évidence dans d'autres études [13]. L'influence de la concentration en polymère a été montrée : la complexation n'apparaît que pour des concentrations supérieures à 1% ce qui pourrait expliquer que nous identifions le possible changement de conformation sur les surfaces et non en solution (le polymère est bien plus concentré sur la surface qu'en solution). Les auteurs de ces études ont aussi montré qu'une masse molaire de polyacrylamide plus importante

favorisait la complexation, c'est sûrement pourquoi elle n'est pas observée quand nous utilisons un copolymère avec des blocs de PAM de 10 kDa. La probabilité de rencontre entre la fonction carboxylique du PAA et la fonction amide du PAM diminue puisqu'il y a moins de groupements amides sur les chaînes de PAM.

Ainsi les études par QCM ont montré un comportement singulier du film oligomère + PAA-PAM 3-30 qui semble changer de morphologie pour des concentrations en polymères importantes (Figure II-13). Le collapse de la couche pourrait avoir deux origines. D'une part une réaction de complexation peut être induite entre le PAA et le PAM lorsque les molécules sont proches (c'est-à-dire que la concentration en polymère est élevée). Voyons maintenant si ce phénomène a une influence sur la morphologie du film adsorbé.

2.2.2. Morphologie du film adsorbé

Il s'agit ici d'étudier la coadsorption et la structure du complexe tensioactif/copolymère sur une surface de mica. Cette étude est menée par AFM.

2.2.2.1. Système dimèrique et trimèrique

Les images de la figure II-15 montrent la morphologie de la couche auto-assemblée en l'absence et en présence du copolymère PAA-PAM 3-30 à différents ratios en copolymère et différentes échelles. Les films sont observés entre 1h et 24h après l'adsorption, le temps d'adsorption n'a pas d'influence sur la morphologie du film, excepté pour les systèmes avec le PAA-PAM 3-30 pour Z=1,5, cas qui sera détaillé par la suite.

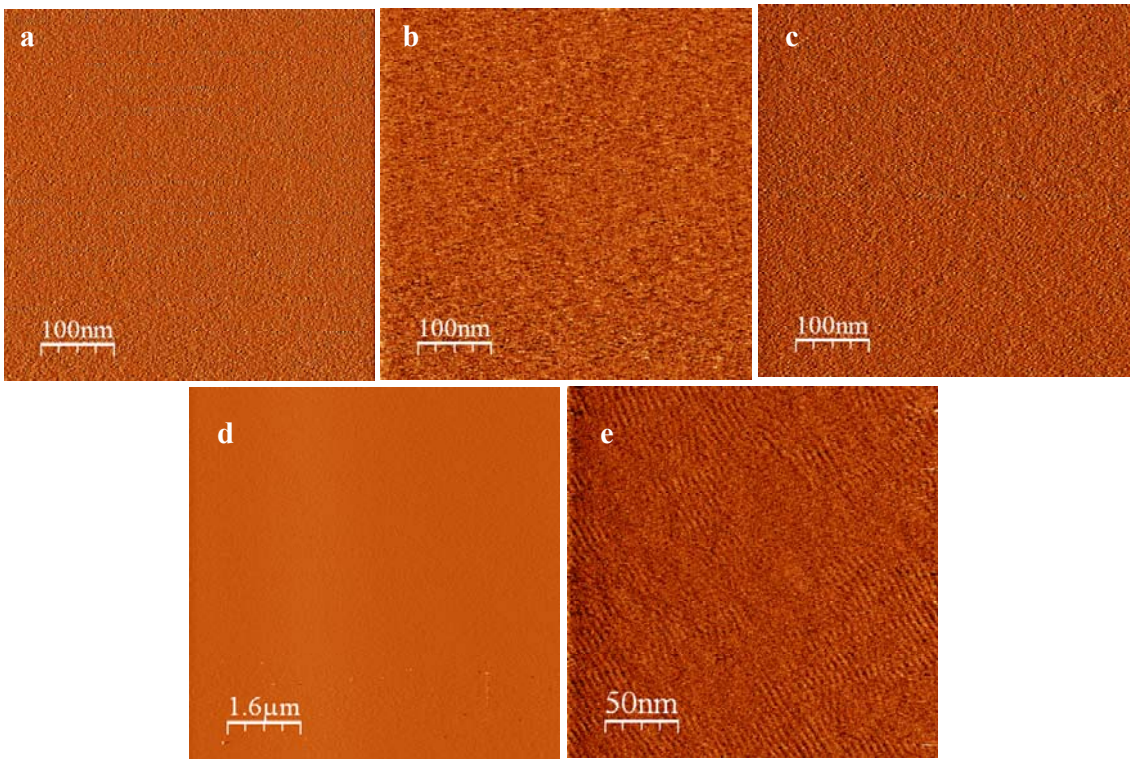


Figure II-15 : Images de déflexion AFM des systèmes adsorbés ; (a) bicouche de dimère (500nmx500nm), (b) couche mixte dimère + PAA-PAM 3-30 à Z=0,3 (500nmx500nm), (c),(d) couche mixte dimère + PAA-PAM 3-30 à Z=1, (500nmx500nm) (c) et (8µmx8µm) (d) ; (e) couche mixte dimère + PAA-PAM 3-30 à Z=1,5 (250nmx250nm).

- Dans un premier temps, nous remarquons que pour des ratios en polymère inférieurs à Z=1,5, la couche adsorbée est homogène (images (a), (b), (c) et (d)). La rugosité a été mesurée à partir des clichés de 500nm x 500nm et nous pouvons comparer la rugosité RMS de la bicouche de tensioactifs adsorbée, 0,5 Å, (similaire à celle d'un feuillet de mica) avec celle du système tensioactif/copolymère à Z=1 qui est de 1,5 Å. Son augmentation témoigne d'une certaine complexation de la couche, mais elle reste cependant très faible. Les résultats obtenus pour le système mixte du trimère sont similaires.
- Si nous étudions maintenant la morphologie de la couche adsorbée à partir du système avec un ratio Z=1,5 (image (e)), nous voyons apparaître une structure en cylindres. En réalité, dans le cas d'un ratio Z=1,5, la morphologie de la couche mixte dimère + PAA-PAM 3-30 dépend de la séparation pointe d'AFM-surface comme le montre la figure II-16. Il ne s'agit pas ici d'étudier le comportement de la couche sous compression (qui sera vu au chapitre suivant) mais de montrer que les différentes morphologies observées pour une couche mixte dimère+PAA-PAM 3-30 pour un

ratio de 1,5 en PAA-PAM dépendent de la séparation pointe d'AFM-substrat appliquée. Nous observons des cylindres dans une zone de compression bien particulière, sans doute après l'indentation de la couche de copolymère. Il est cependant difficile de savoir si la couche de tensioactifs présente réellement des cylindres ou s'ils sont créés par la pointe en érodant le polymère. Toujours est-il qu'ils peuvent être caractéristiques d'un changement de morphologie du film adsorbé pour des concentrations importantes du copolymère.

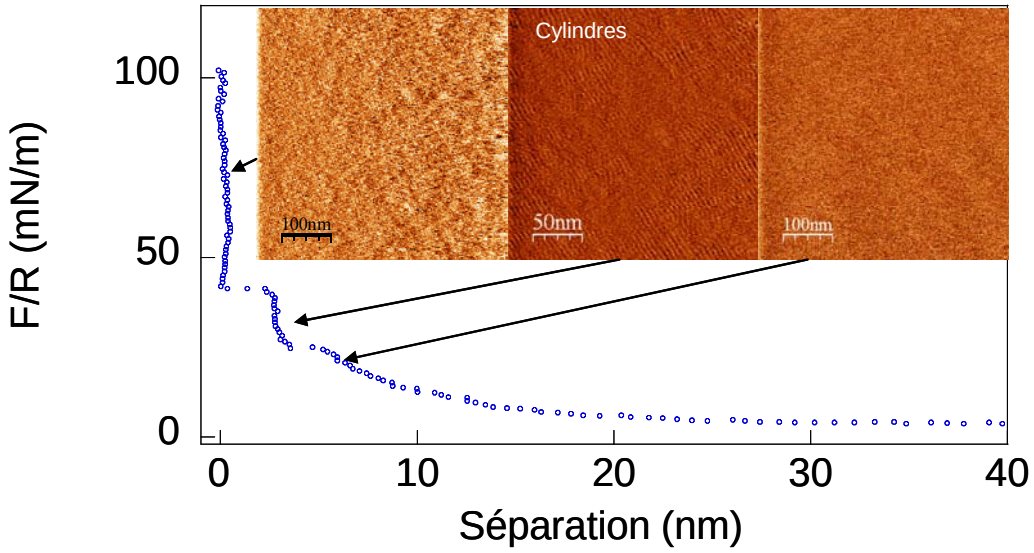


Figure II-16 : Différents clichés d'AFM en déflexion obtenus à la compression illustrée par le profil de force pour un système dimère + PAA-PAM Z=1,5 après trois heures d'adsorption

Les films sont ensuite laissés à l'équilibre pendant une nuit et nous remarquons après 24h, que les systèmes de ratios Z=1,2 et Z=1,5 présentent des agrégats d'environ 500 nm de diamètre et de 3 nm d'épaisseur (Figure II-17).

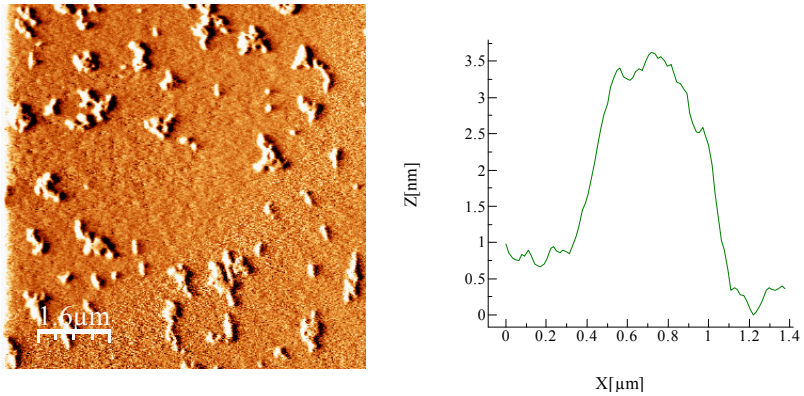


Figure II-17 : Image AFM en déflexion d'une couche mixte dimère + PAA-PAM Z=1,5 après 24 h d'adsorption ; à droite une coupe représentant la hauteur des agrégats

Il semble peu probable qu'il s'agisse d'objets présents dans la solution (agrégats supramicellaires) qui se déposent sur la surface car dans ce cas, un passage répété de la pointe d'AFM permettrait probablement de les évacuer, ce qui n'est pas le cas ici. D'autre part la taille de ces agrégats relativement fins explique mal un dépôt d'objet dont la taille caractéristique en solution est de l'ordre de 100 nm. Ils seraient d'ailleurs présents à des ratios en polymères inférieurs et nous verrions une évolution temporelle de l'adsorption à la QCM (des expériences ont été réalisées pendant 24h et aucune évolution temporelle n'a été mise en évidence).

Il est difficile d'expliquer une telle morphologie. Nous pouvons cependant essayer de relier ces résultats à ceux obtenus avec la microbalance à quartz. Le fait que l'étude de QCM à concentration fixe de copolymère ne montre pas d'évolution temporelle de la quantité adsorbée suggère qu'une ségrégation se développe sur le film mixte. Comme la surépaisseur des agrégats est du même ordre de grandeur que le rayon de giration du PAM (~5 nm), nous pourrions imaginer qu'il s'agisse d'une ségrégation entre des copolymères dans une conformation étendue et une conformation collapsée. Si la transition d'affaissement des copolymères révélée par la technique de QCM à des $Z>0,6$ apparait très rapide, la ségrégation peut avoir une cinétique beaucoup plus lente. Les diffusions se font sur un film gélifié par les blocs PAA. Cependant il est difficile d'expliquer pourquoi cette ségrégation ne se voit pas à des $Z<1,2$ alors que selon l'étude d'adsorption la saturation arrive à des concentrations inférieures en copolymères $0,6<Z<1$. Ce qui change entre $Z=1$ et $Z=1,2$ est plutôt dans la solution que sur le film en termes de concentration. Comme déjà signalé, la force ionique augmente avec Z, a-t-elle une influence ? Nous pouvons aussi imaginer que la polydispersité des copolymères entraine cette ségrégation. Selon l'étude de QCM, les chaînes de PAM courtes ne semblent pas être sujettes à une conformation affaissée. Entropiquement, il est certainement plus favorable de les adsorber. A des Z élevés, ces copolymères de petite masse sont plus nombreux en nombre dans la solution. Y'a-t-il des désorptions-réadsorptions au court du temps en faveur des plus petites masses ? Une autre possibilité serait due à la sous-couche elle-même, constituée principalement de tensioactifs, qui comme nous l'avons vu semble hésiter aux larges *Z* entre une morphologie de bicouches ou de cylindres. Cependant, une surépaisseur de 3 nm entre ces deux conformations semble au moins deux fois trop grandes (voir l'étude suivante avec le CTAB).

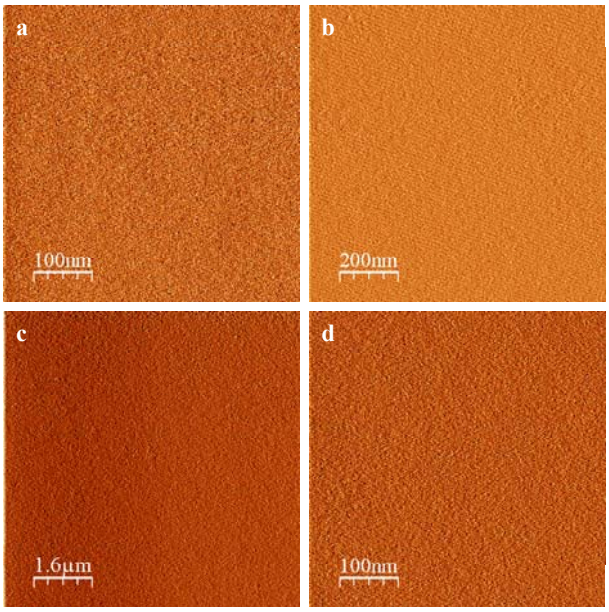


Figure II-18 : Images de déflexion AFM d'une couche mixte dimère/PAA-PAM 5kDa-10kDa pour différents ratio: 500nmx500nm Z=0,3 (a), 1µmx1µm(b) et 8µmx8µm(c) Z=1 et 500nmx500nm Z=1,5(d) après six heures d'adsorption.

L'adsorption du système mixte dimère + PAA-PAM de poids moléculaire 5kD-10kD a aussi été étudié (Figure II-18). Le système s'adsorbe de façon lisse et homogène sans ségrégation apparente même pour des concentrations en polymère élevées (Z=1,5) (Figure II-18). Ceci confirme les résultats de QCM : lorsque la taille du bloc de polyacrylamide est plus petite, le système ne semble pas collapser, même quand la concentration en polymère est importante.

L'étude de l'adsorption par AFM montre que les systèmes mixtes oligomériques s'adsorbent de façon homogène pour des ratios en polymère allant de Z=0,3 à Z=1. Une désorganisation de la couche est induite pour des concentrations élevées en polymères (Z≥1,2) mise en évidence par la présence de cylindres dans une certaine zone de compression et l'apparition d'agrégats aux temps longs d'adsorption. Avec le copolymère PAA-PAM 5-10, ces effets ne sont pas observés, même à un Z aussi élevé que 1,5.

2.2.2.2. Système monomèrique

a. Le CTAB

Le monomère utilisé comporte une chaîne aliphatique à seize carbones contrairement aux oligomères aux chaînes de douze carbones, afin de conserver une morphologie de bicouches adsorbée. En effet, il a été reporté précédemment que le tensioactif monomérique

correspondant aux oligomères, le DTAB (C_{12}), s'adsorbe sur le mica sous forme de cylindres[1]. Au contraire, le CTAB (C_{16}) s'adsorbe lui sous forme de bicouche (Figure II-19 (a)).

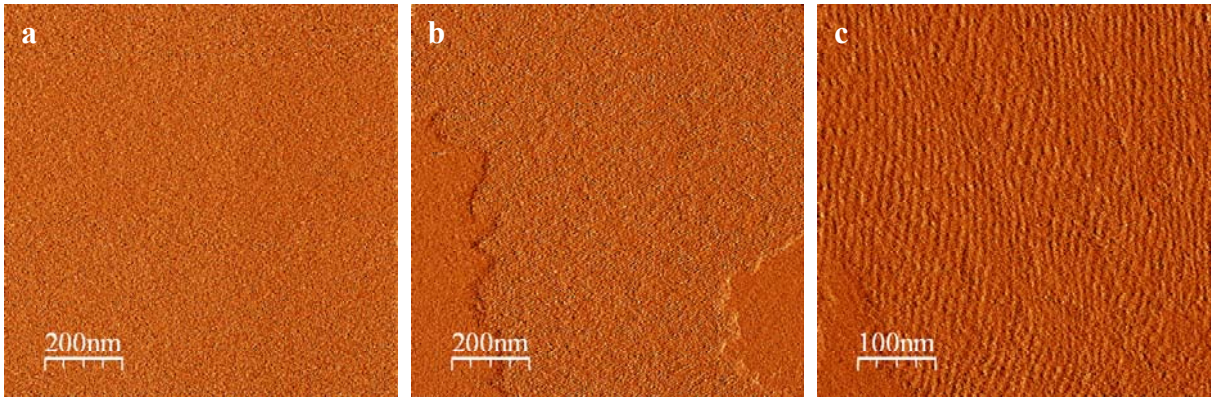


Figure II-19 : Images AFM de déflexion d'une bicouche de CTAB (a) et d'une couche mixte CTAB+PAA-PAM 3kD-30kD (b) et (c) à Z=1

Dans le cas d'un système mixte CTAB/PAA-PAM 3kD-30kD, la morphologie de la couche est différente (Figure II-19 (b) et (c)) : une séparation de phase est observée avec une phase plane et une phase qui présente une structure en cylindres. L'ajout du polymère induit une déstructuration de la bicouche auto assemblée.

Une phase cylindre a été plusieurs fois observée. Il a notamment été montré qu'une solution de CTAB dont la concentration était au-dessus de la CMC développait une structure de cylindre dans les premières heures d'adsorption avant que le système adopte ensuite la morphologie d'une bicouche plane[21]. Cette transition est expliquée par une cinétique très lente d'échange d'ions à la surface[22]. En effet, chaque site négatif du mica comporte un ion K^+. Lorsque la surface de mica est immergée dans l'eau, ces ions se détachent pour aller en solution. Si la cinétique de cette réaction n'est pas assez rapide, les ions CTA^+ présents en solution ne disposent pas d'assez de sites négatifs, ce qui peut influencer la morphologie de la couche adsorbée. Dans notre cas, l'adsorption du CTAB forme une bicouche plane beaucoup plus rapidement ; plusieurs paramètres peuvent en être à l'origine, le degré de pureté du tensioactif, la concentration en sel….

Une autre étude montre que le contre-ion associé au tensioactif joue un rôle dans la morphologie du film adsorbé [23]. En effet, en solution et aux interfaces le comportement du CTAC et du CTAB est différent. Cet effet est assez intuitif : le brome est un ion plus gros que le chlore ; l'aire de la tête polaire est supérieure et *p* (le rapport d'aspect) inférieur, le CTAB

aura donc plus de difficultés à former des bicouches sur une surface (voir paragraphe 1.2.2). Dans la suite de l'étude nous avons donc substitué le CTAC au CTAB.

b. Le CTAC

L'adsorption du CTAC en l'absence et en présence de copolymère a été étudiée et est illustrée sur la figure suivante. Elle présente peu de différences avec l'adsorption du CTAB. En effet le tensioactif seul s'adsorbe rapidement sous forme d'une bicouche homogène et la présence de copolymère déstructure là encore la couche créant une séparation de phase avec une phase non-structurée (bicouche) et une phase de cylindres (la différence de hauteur entre les deux phases est de l'ordre de 1,5 nm). Il n'y a pas d'effet cinétique sur la séparation de phase.
La substitution du contre-ion n'est donc pas suffisante pour rendre la couche homogène.

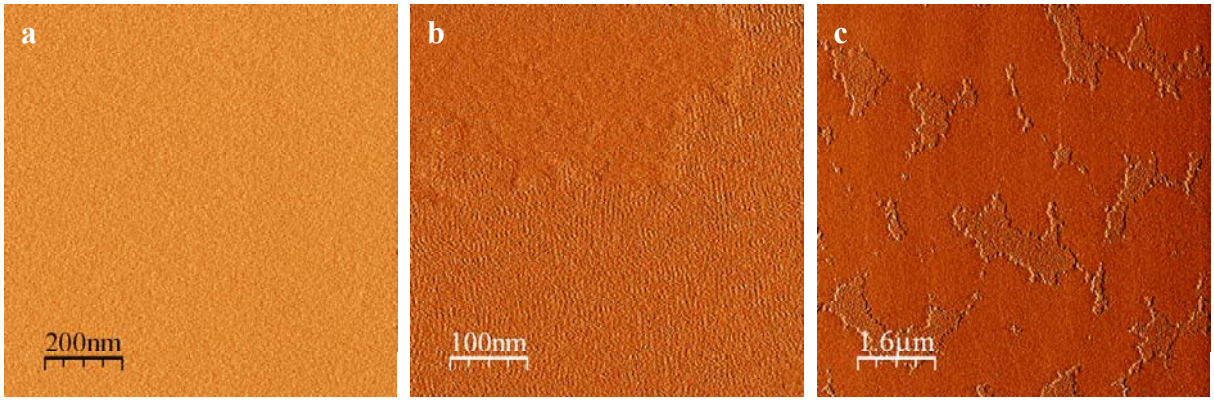


Figure II-20 : Images de déflexion AFM de l'adsorption du CTAC (Z=0) (a) et du CTAC en présence de PAA-PAM Z=1 500nmx500nm (b) et 8µmx8µm (c)

Il est pourtant essentiel d'avoir une couche plane car une telle séparation de phase est l'indice d'une couche peu cohésive qui ne résistera que faiblement à des contraintes mécaniques. Nous avons donc cherché à comprendre ce phénomène pour pouvoir le contourner. Plusieurs mécanismes peuvent l'expliquer. Il peut y avoir un effet thermique, en effet la température de Krafft du CTAC se situe aux alentours de 24°C. Rappelons qu'en dessous de cette température, le tensioactif est peu soluble et précipite [24] or nous nous situons à température ambiante c'est-à-dire proche de cette température. Si rien n'est observé en solution, il est possible que des agrégats soient néanmoins formés sur la surface où les phénomènes physiques sont souvent accentués. Une première solution consiste donc à augmenter la température d'expérience. Nous nous placerons par la suite à 26°C.
Le mécanisme de séparation de phase avec une phase cylindre peut aussi être induit par une augmentation de la force ionique. Plusieurs études rapportent des transitions de morphologie

de couches adsorbées avec la force ionique[1,21,23]. Il est pensé que le cation apporté par le sel entre en compétition avec le tensioactif pour s'adsorber sur le mica. Le tensioactif s'adsorbe moins sur la surface de mica au profit des contre-ions, ce qui induit une modification de la structure de la couche adsorbée.

Dans notre cas, lorsque nous augmentons la concentration en copolymère, nous augmentons aussi la force ionique (ajustement du pH, sels résultants de la synthèse, contre-ions…). Une seconde solution consiste à diluer la solution mixte CTAC/PAA-PAM. Nous diminuons ainsi la force ionique tout en gardant une concentration en tensioactif au-delà de la cmc (1.5 mM soit 1,1 x cmc) et un ratio copolymère/tensioactif de 1.

Dans ces conditions (température à 26°C, solution diluée) la couche s'adsorbe de façon plane et homogène comme nous pouvons le voir sur la figure II-21.

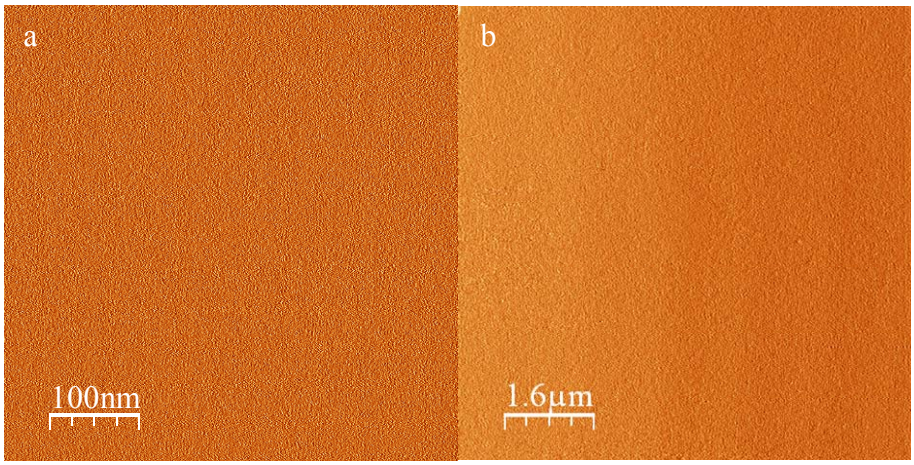


Figure II-21 : Image de déflexion AFM du système mixte CTAC+PAA-PAM à Z=1 et à 26°C dilué deux fois 500nmx500nm (a) et 8µmx8µm(b)

Nous avons étudié dans cette partie l'adsorption des différents systèmes que nous allons utiliser. Même si nous pouvons relever certaines différences, les résultats obtenus avec la microbalance à quartz et la microscopie à force atomique concordent et montrent un comportement particulier pour les systèmes dimériques et trimériques. En effet, une trop grande concentration en polymère pourrait induire un collapse des molécules de polyacrylamide. Aux temps longs, nous avons également noté l'apparition d'agrégats. Ce possible changement de morphologie pourrait être attribué à l'interaction entre les blocs PAA et les blocs PAM qui peut induire le collapse du PAM. Les blocs de PAM longs sont plus sensibles à cette interaction.

Le comportement du monomère associé au PAA-PAM est différent, la présence du copolymère induit une séparation de phase entre des domaines de cylindres et des domaines

plans. Elle est induite par une augmentation de la force ionique et une température d'expérience proche ou inférieure à la température de Krafft. En diluant la solution et en se plaçant à une température supérieure à la température de Krafft, l'adsorption devient homogène.

Dans la zone de concentration en polymère étudiée (Z ≥1), l'adsorption des couches mixtes avec le PAA-PAM 3-30 est a priori différente de celle pour des ratios inférieurs (Z=0,3), comme il a été reporté précédemment [5] pour le trimère où le système s'adsorbe de façon homogène et stable. Il est maintenant intéressant de voir si cette différence au niveau de l'adsorption de la couche va influer sur le comportement sous compression et sous cisaillement du système.

2.3. Comportement sous contrainte

2.3.1. Film mixte dimère + PAA-PAM

L'objectif de cette étude est de comprendre le comportement sous compression et sous cisaillement des films décrit précédemment, constitués de molécules de tensioactifs et de copolymères PAA-PAM 3-30 à des Z≥1. Dans un premier temps, nous nous focaliserons sur le tensioactif de degré d'oligomérisation II et nous verrons si nous retrouvons les résultats présentés au paragraphe 2.1.3 pour les fortes concentrations en copolymère pour un tensioactif de degré III.

La cohésion de ce film peut être mise en défaut par deux types de contrainte : la compression et le cisaillement. Nous allons dans un premier temps étudier les interactions normales mesurées conjointement à l'AFM (entre une pointe et une surface de mica recouverte du film lubrifiant) et avec le SFA (entre deux surfaces de mica sur lesquelles s'est adsorbée la couche mixte).

2.3.1.1. Comportement sous compression

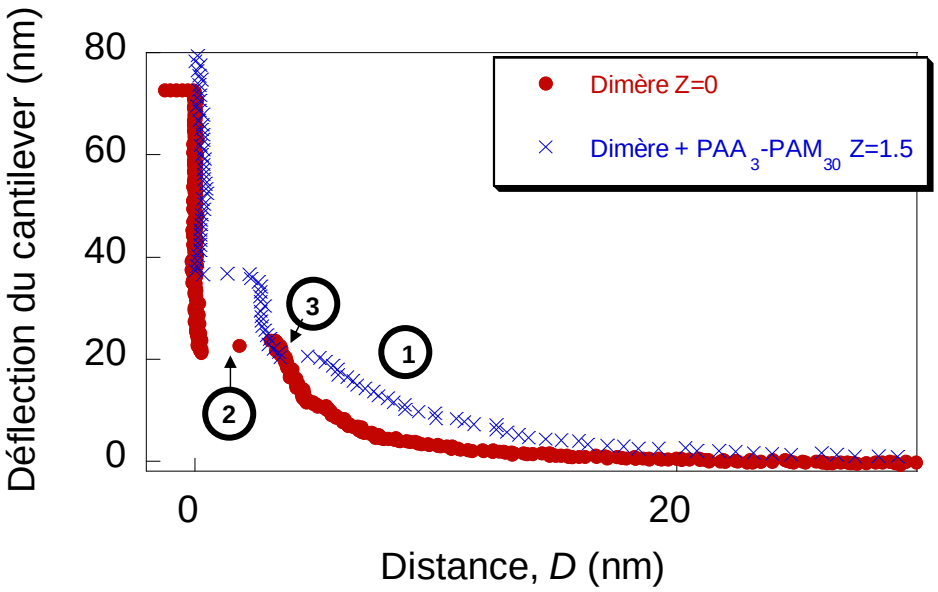


Figure II-22 : Profil de force normale en compression obtenu à l'AFM en solution pour le dimère Z=0 (cercles pleins) et le dimère +PAA-PAM 3-30 Z=1.5 (croix). Les chiffres correspondent à différentes zones de la courbe qui seront discutées dans le texte

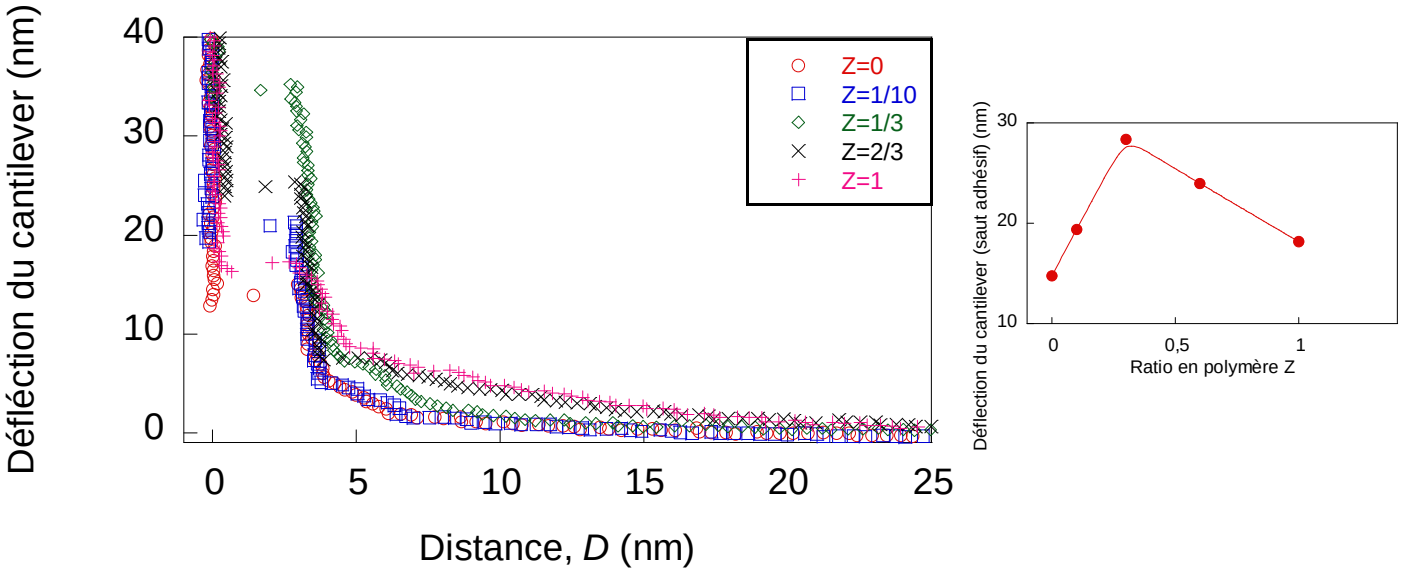
La figure II-22 montre l'interaction mesurée par AFM entre la pointe et la bicouche de tensioactifs adsorbée, seule ou en présence de copolymère. **Les comparaisons entre les différents profils ne peuvent être faites qu'à titre qualitatif** car chaque profil dépend du cantilever utilisé et celui-ci est généralement différent pour chaque expérience. L'étude des profils de force permet néanmoins d'obtenir certaines informations.

Pour la bicouche de tensioactif seule, nous observons une répulsion à longue portée d'origine électrostatique (zone 1 de la figure) puis une instabilité mécanique vers 3nm (zone 2) qui correspond à la percée de la bicouche de tensioactifs. Cette percée a lieu à une force relativement faible témoignant de la mauvaise cohésion de la couche.

Pour le système mixte tensioactif/copolymère, le constat est différent.

- Nous mesurons une répulsion plus importante due à la présence du copolymère (zone 1 de la figure).
- Nous observons ensuite une première instabilité mécanique à 6 nm qui n'apparaît pas pour le système tensioactif seul (zone 3). Cette instabilité pourrait correspondre à la traversée d'une première couche, certainement de PAA-PAM située au dessus de la bicouche de tensioactifs.
- Une deuxième instabilité apparaît à 3 nm correspondant à la percée de la bicouche de tensioactif (zone 2). Elle a lieu même en présence de polymère car étant donnée la taille de la pointe, la contrainte exercée pendant la mesure d'un profil de force est très

importante. Cependant, même si les résultats restent qualitatifs, nous voyons sur la figure II-22 que la percée de la bicouche de tensioactifs intervient à une déflexion du cantilever moindre en l'absence de copolymère. Nous pouvons conclure que la force de compression nécessaire pour traverser une bicouche de tensioactif sans copolymère est plus faible qu'en présence de copolymère. **Le copolymère renforce la cohésion de la couche.**



<u>Figure II-23</u> : (a) Profils de force AFM en compression pour le système dimère+PAA-PAM à différents ratios en copolymère : Z=0 (cercles ouverts rouges), Z=1/10 (carrées ouverts bleus), Z=1/3 (losanges verts), Z=2/3 (x), Z=1 (+). Chacun de ces profils a été réalisé avec une même pointe, ils peuvent donc être comparés quantitativement. (b) Déflection du cantilever au moment du saut adhésif en fonction du ratio en compolymères

La figure II-23 présente les profils de force en compression mesurés à différents ratios en copolymère avec une même pointe (les profils peuvent donc être comparés quantitativement). Nous voyons que l'amélioration de la cohésion n'est pas monotone avec la concentration en copolymères. En effet, pour des ratios 1/10 et 1/3, l'instabilité observée vers 3 nm intervient à des déflections du cantilever plus importantes avec la concentration en copolymère, la cohésion augmente. Elle diminue ensuite pour des ratios de 2/3 et 1. Il existe donc une concentration optimum (aux alentours de 1/3) où la cohésion de la couche mixte est maximale.

Nous observons pour des ratios supérieurs à 1 en copolymères, un effet cinétique observable de façon continue (Figure II-24) : après 24 heures d'adsorption, la force nécessaire pour

traverser la couche mixte de tensioactif et de copolymère est plus élevée, ce qui suggère qu'elle est plus dense après 24h d'adsorption ou mieux structurée, avec un réseau de polyélectrolytes PAA plus développé en surface.

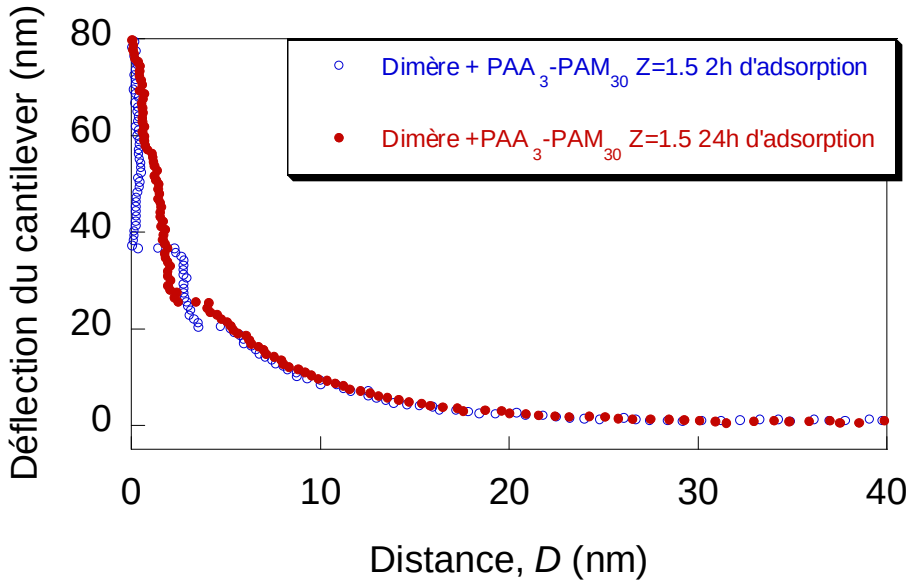


Figure II-24 : Profils de force AFM en compression pour le système dimère+PAA-PAM Z=1.5 après 2h d'adsorption (cercles ouverts bleus) et après 24h d'adsorption (cercles fermés rouges)

Ces profils de force peuvent être comparés avec ceux obtenus avec le SFA (Figure II-25 et Figure II-26). Les profils de force à l'AFM sont différents de ceux obtenus avec l'appareil à mesure de force puisqu'avec l'AFM. Les conditions de symétrie ne sont pas respectées (nous ne contrôlons pas ce qui s'adsorbe sur la pointe). La mesure est plus locale avec l'AFM. La contrainte exercée est nettement plus importante, de par la taille de la pointe. Les profils de force mesurés par AFM constituent cependant un bon indicatif de la cohésion du système.

Dans une solution pure en tensioactifs, Z=0, le profil en compression normale obtenu avec le SFA est similaire à ceux qui ont été rapportés précédemment pour d'autres surfactants s'adsorbant en bicouche au-dessus de la cmc[5]. Nous observons à longue portée une répulsion électrostatique − le fit théorique obtenu correspond bien aux données expérimentales (zone 1 Figure II-25). Apparaît ensuite la barrière due aux forces d'hydratation vers 8 nm (zone 2) et l'instabilité de 5 nm à 2,5 nm correspondant à l'hémifusion (zone 3). Sur le profil de force normale en décompression (Figure II-26), nous notons une discontinuité qui correspond à l'adhésion des surfaces observée lors de l'hémifusion. L'énergie d'adhésion par unité de surface correspondant à cette interaction est d'environ 6 $mJ.m^{-2}$ pour une couche de dimère sans copolymère.

Que se passe-t-il maintenant pour la couche mixte avec copolymère ? Le profil est globalement différent : à longue portée, la répulsion électrostatique est toujours présente jusqu'à une séparation de 18 nm (Figure II-25 zone 4). A cette distance la contribution des molécules de polymères est ressentie (zone 5) et les données peuvent être ajustées avec le modèle de Dolan et Edwards pour l'interaction entre des molécules de polymères en régime champignon décrit au chapitre précédent comme le montre l'ajustement de la Figure II-25 (jusqu'à 20 nm, la courbe est ajustée par une exponentielle correspondant à la répulsion électrostatique et à partir de 20 nm, on ajoute le modèle de Dolan et Edwards). Les paramètres de ce fit R_g et s (la distance entre deux points d'ancrage) sont de l'ordre de 2 nm, ces chiffres paraissent faibles (nous attendions par exemple un rayon de giration de l'ordre de 5 nm) et sont en désaccord avec ceux attendus dans un régime champignon. Cela pourrait traduire le fait que les molécules de polymères soient dans un état collapsé.

Le système arrive sur une barrière de répulsion due à la présence du polymère. Le système ne se déstructure pas, même sous forte compression contrairement aux bicouches de tensioactif nues (dans la limite des capacités du SFA). Les profils en compression et en décompression sont identiques (Figure II-26), le saut adhésif observé pour la bicouche de tensioactifs a disparu.

Le comportement sous compression normale ne semble pas dépendre du taux de polymère pour des ratios supérieurs à 1, car la différence des profils de force normale des systèmes mixtes dimère + PAA-PAM Z=1, Z=1,2, Z=1,5 est comprise dans l'erreur de mesure, ce qui est d'ailleurs cohérent avec les mesures de QCM où un palier stationnaire est atteint lorsqu'on augmente la concentration en copolymère à partir de Z=1.

La différence observée au niveau des profils de force montre que le copolymère se coadsorbe bien avec le tensioactif sur les surfaces de mica et reste confiné dans le contact lorsque les deux surfaces sont approchées.

La présence du polymère améliore donc la cohésion du système sous compression et évite l'hémifusion dans la gamme de compression accessible avec le SFA.

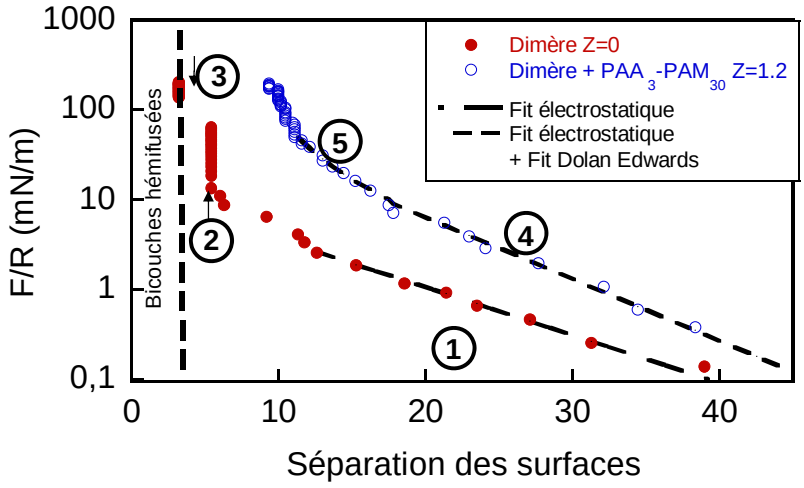


Figure II-25 : profils de force normale en compression pour le dimère Z=0 (cercles fermés rouges) et pour le système dimère + polymère Z=1,2 (cercles ouverts bleus) les lignes discontinues correspondent au fit théorique de la répulsion électrostatique par une exponentielle (κ^{-1}=8 nm) pour Z=0 et au fit répulsion électrostatique (κ^{-1}=6nm) + fit Dolan et Edwards pour le système Z=1,2. Les paramètres pour le fit de Dolan et Edwards *s* et R_g sont de l'ordre de 2 nm.

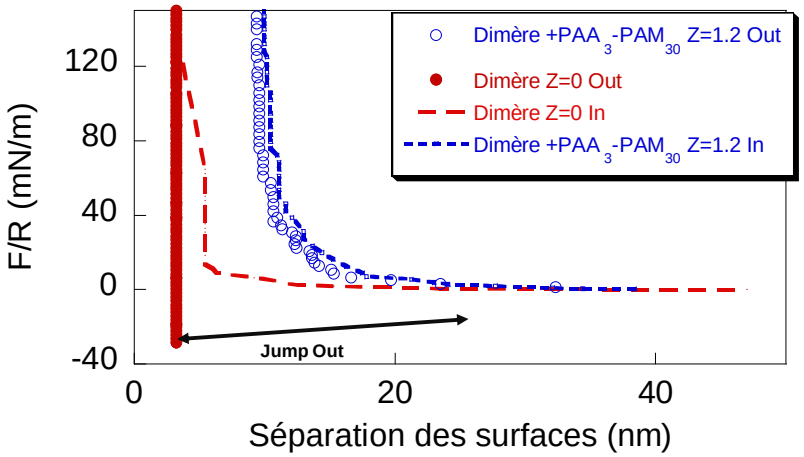


Figure II-26 : profils de force en décompression pour le dimère Z=0 (cercles fermés rouges) et pour le système dimère + polymère Z=1,2 (cercles ouverts bleus). Les lignes discontinues correspondent aux profils obtenus en compression aux mêmes concentrations.

L'ensemble de ces éléments indique que le copolymère joue un rôle de renfort sous contrainte normale pour le système étudié. L'hémifusion est évitée. Voyons maintenant s'il en est de même sous cisaillement et si les propriétés de lubrification sont conservées.

2.3.1.2. Comportement sous cisaillement

Les études qui suivent portent sur des films mixtes « dimère + PAA-PAM 3-30» pour des ratios en polymère de 1, 1,2 et 1,5. En l'absence de copolymère, avant l'hémifusion, les propriétés de lubrification sont exceptionnelles avec un coefficient de friction inférieur à 10^{-3}. Cependant pour des contraintes mécaniques même peu sévères, le film se déstructure rapidement suite à l'hémifusion[5] pour donner lieu à des forces de friction plus importantes. En présence de copolymère, le comportement est différent. D'après le paragraphe précédent, pour des ratios en copolymère compris entre 1 et 1,5, la cohésion sous compression est améliorée par rapport au système sans polymère. Sous cisaillement, le système présente des transitions dynamiques, d'un état de basse friction, vers d'autres états de basse ou de haute friction, associées à des variations d'épaisseur du film. Nous retrouvons aussi ces phénomènes avec le système trimèrique. Il existe deux types de transitions dépendant principalement de la charge normale appliquée mais aussi de l'épaisseur de départ du film et de l'histoire qu'il a subi. Aucune tendance n'a réellement pu être mise en évidence pour caractériser l'apparition de ces transitions. Elles s'apparentent à des délaminations partielles de films adsorbées.

a. Premier type de transition : Délamination conduisant à un état stable de basse friction, $SS_L \rightarrow SS_{L'}$

La figure suivante est une trace typique de friction comme définie dans le premier chapitre. L'épaisseur des deux films lubrifiants en contact est mesurée en continu simultanément avec la force de friction.

Plusieurs régimes sont identifiables :

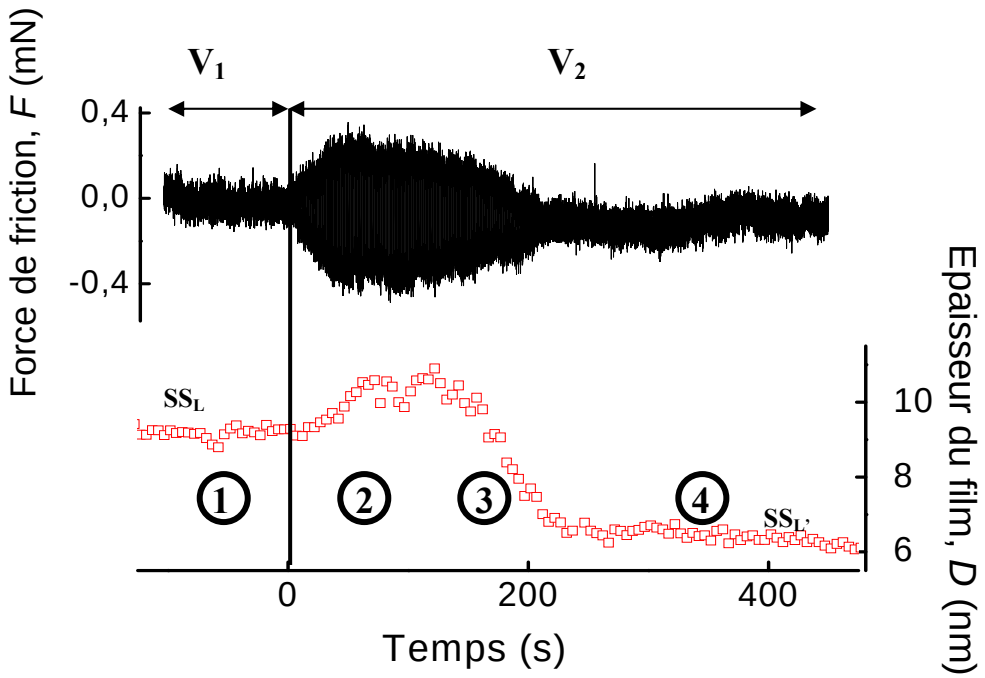
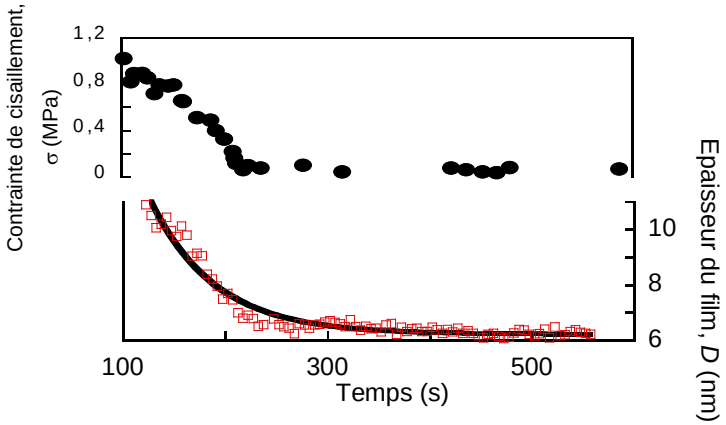


Figure II-27 : Délamination en une étape : Evolution temporelle de la force de friction (en noir) et l'épaisseur (en rouge) pour un système dimère + PAA-PAM Z=1,2 sous une charge *L* de 1,05 mN. La vitesse de cisaillement est augmentée de 2,04 µm.s^{-1} à 4,08 µm.s^{-1} à t=0.

- Régime 1 : état stable de basse friction SS_L où l'épaisseur du contact, D_{ini}, est constante.
- Régime 2 : Suite à une augmentation de la vitesse de glissement (indépendamment amplitude ou fréquence), la force de friction augmente brutalement ainsi que l'épaisseur mesurée au centre du contact.
- Régime 3 : De lui-même le système « relaxe ». La friction diminue avec une cinétique lente, similaire à celle de la diminution de l'épaisseur. Les deux grandeurs évoluent conjointement avec un même temps caractéristique, environ 60 s (Figure II-28).
- Régime 4 : Le système atteint de nouveau un état stable $SS_{L'}$ d'aussi basse friction que précédemment avec une épaisseur $D_{final}<D_{ini}$ qui n'est plus affectée par des changements de vitesses. Plusieurs cycles d'aller-retour dans la gamme de vitesses de l'appareil peuvent être effectués sans induire de nouvelle transition, le système reste stable.



<u>Figure II-28</u> : Retour à l'état d'équilibre pour la contrainte de cisaillement (cercles noirs) et l'épaisseur du contact (carrés rouges) pour le système décrit précédemment (zone3) : les deux grandeurs varient simultanément suivant la même loi exponentielle avec un temps caractéristique de 60s (ligne continue).

Comment comprendre ces résultats ? Ils indiquent que la cohésion est effectivement améliorée sous cisaillement par rapport au système sans polymère puisque nous ne retrouvons pas ni de friction importante, ni d'instabilité (stick slip) et les épaisseurs mesurées ne sont pas celles attendues lors du processus d'hémifusion. Le film présente néanmoins des faiblesses, illustrées par la brusque augmentation de la friction et la diminution d'épaisseur. Cette transition peut être comprise comme suit (Figure II-27 et Figure II-29) : le changement de vitesse induit un endommagement du film lubrifiant, la friction augmente et de la matière est détachée des surfaces. Les débris restent temporairement confinés dans le contact, et en augmentent l'épaisseur et la friction, (Figure II-27 zone 2 et Figure II-29(c)). Au fur et à mesure des cycles de cisaillement, les débris d'endommagement sont expulsés vers l'extérieur du contact, (Figure II-27 zone 3 et Figure II-29(d)) diminuant ainsi la force de friction.

Friction et épaisseur sont intimement liées lors de cette étape puisque les dynamiques de relaxation ont le même temps caractéristique (Figure II-28). Lorsque toute la matière détachée a été évacuée, le film confiné présente une nouvelle épaisseur moindre mais, chose étonnante, les propriétés de friction similaires à celles de départ sont retrouvées (Figure II-27 zone 4 et Figure II-29(e)). Ces résultats sont en accord avec l'étude réalisée précédemment avec le système trimèrique [5] et décrite au paragraphe 2.1.3.

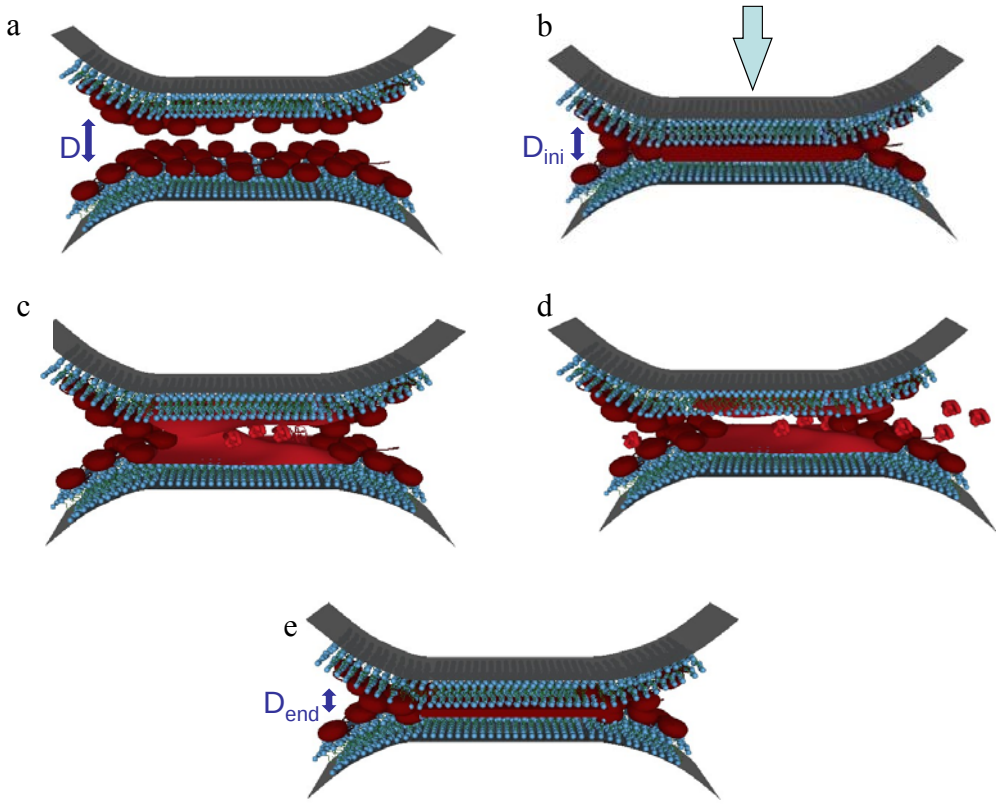


Figure II-29 : Schéma des mécanismes mis en jeu entre des surfaces de mica recouvertes d'une couche mixte tensioactifs-copolymères lors de la transition de type 1 SS_L→ SS_L'

La matière qui est arrachée est assimilée à du tiers corps. Un contact endommagé est fait de deux « premiers corps » qui sont les éléments en contact et le « tiers corps » est le film de débris intermédiaire piégé à l'intérieur du contact. Suivant son origine, il implique différents comportements ; en effet s'il est alimenté de façon tangentielle (la matière provient de l'extérieur du contact), il peut lubrifier le contact. Si au contraire comme dans notre cas, il est alimenté de façon normale, c'est-à-dire que la matière provient des « premiers corps », il est le résultat d'usure et peut entrainer une mauvaise lubrification[25]. Une étude théorique sur des particules adhésives[26] a montré qu'il existait deux phases dans le processus de formation du tiers corps. Dans un premier temps, le tiers corps est produit dans le contact jusqu'à ce qu'il atteigne une certaine épaisseur, la deuxième phase est alors activée, avec un équilibre entre éjection et formation de tiers corps. Nous observons aussi ce phénomène cependant, dans notre cas, l'éjection de tiers corps n'est pas compensée par une formation continue puisque l'épaisseur au centre du contact diminue dans la seconde phase.

Plusieurs équipes ont étudié les phénomènes d'usure avec formation de tiers corps de manière macroscopique, elles ont regardé l'influence du premier corps utilisé (PTFE, polyéthylène haute densité ou basse densité)[27], le nombre de cycles de cisaillement sur la cohésion d'un

tiers corps dans un contact PMMA-Acier[28], la réponse du tiers corps à un contact linéaire ou sous torsion[29]…

Dans notre cas, il est difficile de connaître la composition du tiers-corps puisque même si le cisaillement est arrêté au moment de la transition, la matière arrachée ne peut être analysée. La séparation des surfaces induit des échanges avec le réservoir de solution qui réalimentent les films adsorbés. D'autre part, nous ne connaissons pas précisément la composition de notre couche. Le modèle de la bicouche décorée par les blocs de polymère est une représentation idéalisée. Néanmoins certaines hypothèses peuvent être avancées. Au cours de cette transition, l'épaisseur diminue mais ne s'annule pas, la bicouche de tensioactif ou sa réminiscence sont à priori conservées ; rappelons que le polymère ne s'adsorbe pas sur le mica. D'autre part, le dibloc dans sa globalité ne peut être éjecté car nous verrions par la suite une hémifusion du film, ce qui n'est pas le cas. L'hypothèse la plus plausible serait donc qu'une partie du dibloc soit enlevée sur chaque surface de telle sorte que l'ensemble du contact soit couvert par une couche de polymères suffisante pour assurer la stabilité de la sous-couche de tensioactif.

Cette hypothèse est appuyée par l'étude des variations d'épaisseurs lors de la transition. Nous avons tracé l'épaisseur perdue, $\Delta D = D_{ini} - D_{end}$ en fonction de l'épaisseur de départ pour différentes charges, différents ratios en copolymère (Z≥1) et différentes expériences (Figure II-30)

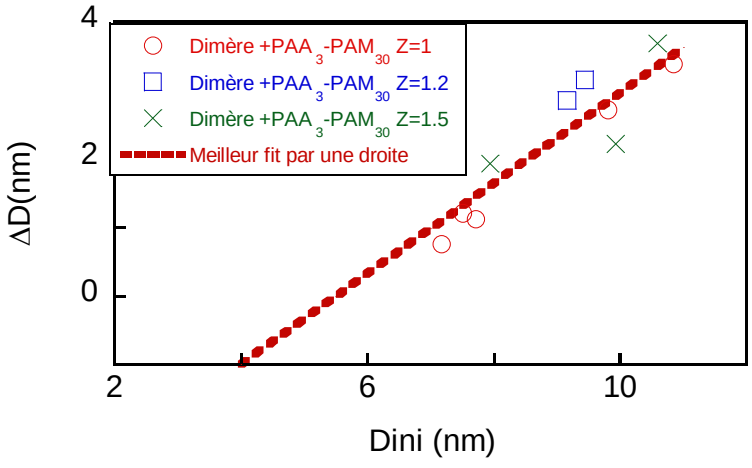


Figure II-30 : Evolution de l'épaisseur de délamination ΔD en fonction de l'épaisseur de départ D_{ini} pour différents ratios :Z=1 (cercles), Z=1,2 (carrés), Z=1,5 (croix). La ligne rouge correspond au meilleur fit obtenu pour l'ensemble des valeurs (eq suiv)

Il est remarquable que tous les points s'alignent sur une même droite. L'ajustement par une droite de ces points nous donne l'équation :

$\Delta D = 0{,}66 D_{ini} - 3{,}63$ **[II-1]**

Soit

$\Delta D = 0{,}66(D_{ini} - 5{,}5)$

Faisons l'hypothèse d'un film constitué de deux bicouches confinant un film de polymère, $D_{ini} = d_{ini} + 2D_0$ avec $2D_0$ correspondant à l'épaisseur attendue de deux bicouches de tensioactif (≈5,5nm), d_{ini} correspond à l'épaisseur du film de polymères confiné. Il vient alors :

$\Delta D = 0{,}66 d_{ini}$

Or par définition,

$\Delta D = D_{ini} - D_{end} = d_{ini} - d_{end}$

D'où $d_{end} = (1-\alpha) d_{ini}$ avec $\alpha = 0{,}66$

d_{ini} et d_{end} correspondent à l'épaisseur des couches de copolymère comprimées avant et après la transition.

A partir de cette équation, nous pouvons montrer qu'environ 2/3 du polymère est éjecté lors de cette délamination.

En effet, au niveau de la zone de contact, la charge normale imposée est compensée par la force de répulsion électrostatique et la force de pression osmotique. Nous faisons l'approximation que les forces à longue portée à l'extérieur du contact sont négligeables. Soit

$L = F_{élec} + F_{osm} = F_{élec} + A.\Pi osm(\phi)$ **[II-2]**

avec A l'aire de contact et ϕ la fraction volumique de chaînes de PAM piégée dans le contact.

D'après les profils de force reportés précédemment (Figure II-25), nous pouvons déduire que sous forte compression $F_{élec} << F_{osm}$ (la contribution osmotique due au polymère domine sur la répulsion électrostatique). $L \approx F_{osm} = A.\Pi osm(\phi)$

Pendant la transition, L est imposée, elle donc constante ainsi que l'aire de contact. Par conséquent, à partir de l'équation [II-2], nous pouvons déduire que ϕ demeure constante lors de la transition, $\phi_{ini} \approx \phi_{end}$, avec $\phi_i \propto \frac{1}{d_i S_i}$ où S_i^{-1} est la densité de greffage ($S_i = s_i^2$, s_i séparation moyenne entre deux ancrages).

Ainsi la densité de greffage varie comme : $\frac{S_{ini}}{S_{end}} = \frac{d_{end}}{d_{ini}}$.

Sachant que le nombre de copolymères dans le contact est $n_i = \frac{2A}{S_i}$, nous pouvons déduire :

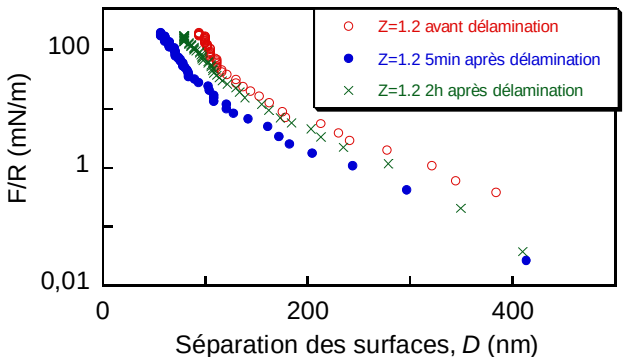
$$\frac{n_{ini} - n_{end}}{n_{ini}} = \alpha$$

66% des polymères sont donc éjectés.

L'épaisseur du film de copolymères diminue de 33% après chaque transition.

Cependant, comme nous l'avons mentionné précédemment, l'épaisseur après cette délamination est supérieure à celle d'une bicouche de tensioactifs, des molécules de polymères restent présentes dans le contact.

Il est important de préciser que cette délamination est effective tant que les surfaces sont en contact. Lorsqu'elles sont séparées, le film étant remis en équilibre avec le réservoir de la solution, il se reconstruit et nous pouvons ensuite réitérer l'expérience en observant de nouveau une transition de laminage. Cependant, la cinétique de réadsorption est lente (plusieurs heures).



<u>Figure II-31</u> : Profil de force normale obtenu en SFA pour le système mixte Z=1,2 avant (cercles ouverts rouges) et quelques minutes (cercles fermés bleus) ou quelques heures (croix vertes) après la délamination.

La figure II-31 présente les profils de force obtenus avant et après la délamination. Quelques minutes après la délamination, nous observons que l'épaisseur atteinte sous forte compression est plus faible que celle du profil de force initial. Le contact a perdu de la matière, la contribution stérique-entropique du polymère est plus faible, signe que la quantité de copolymère adsorbée a diminué. Lorsque le système est laissé au repos quelques heures, les surfaces séparées, le profil de force ensuite mesuré se superpose avec celui que nous avions

avant la délamination. Ce résultat confirme que le film adsorbé sur les surfaces est en équilibre avec le reste de la solution.

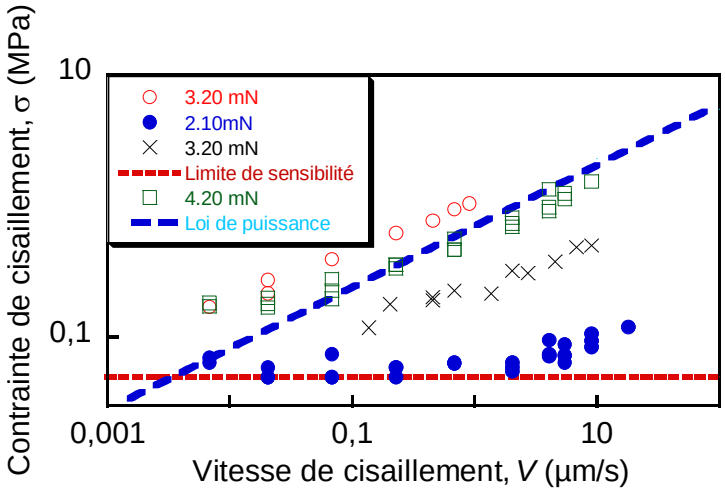


Figure II-32 : Courbes de glissement obtenues pour des films de dimère+tensioactifs adsorbés Z=1,2 après la transition pour différentes charges: charge 2,10 mN (cercles fermés), de 3,20 mN (cercles ouverts), 3,20 mN (croix) et 4,20mN (carrés). La ligne rouge représente la limite de sensibilité de l'expérience et la ligne bleue une loi de puissance d'exposant 0,3.

Si nous considérons maintenant l'évolution de la force de friction après la transition, la contrainte de cisaillement varie avec la vitesse selon une loi de puissance d'exposant α = 0,3 (Figure II-32). Nous retrouvons la même variation que celle mesurée dans l'étude avec le trimère pour Z=1/3[5] (paragraphe 2.1.3). Elle est typique d'un comportement rhéofluidifiant, c'est-à-dire que la viscosité apparente diminue quand le taux de cisaillement augmente. Cette dépendance apparaît indépendante de la charge appliquée ou de l'épaisseur de départ du film. Une telle loi a déjà été observée lors de l'étude [30] du cisaillement de bicouches de trimère associées à un copolymère PEO-C_{18} pour des concentrations en copolymère supérieures à 0,3 w %. Nous pouvons aussi relier ces résultats à ceux de Raviv et al [31] qui obtiennent, une dépendance de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement également suivant une loi de puissance avec un exposant de 1/3 pour des surfaces de mica recouvertes de PEGs greffés. Pour un fondu de PDMS confiné entre deux surfaces de mica sous cisaillement, Yamada[32] obtient un exposant de l'ordre de 0,2 dépendant de l'épaisseur du film de PDMS et de la nature des surfaces. En étudiant un film ultramince lubrifiant à base de dodécane et d'huile de silicone confiné, Hu[33] a montré que la viscosité effective η du système diminuait en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en une loi de puissance d'exposant -2/3. Sachant que $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$, on retrouve bien α =1/3.

Cette valeur $\alpha=1/3$ a été prédite théoriquement par Subbotin et collaborateurs[6] pour un fondu de chaînes de polymères non interpénétrées soumis à un cisaillement pour des vitesses élevées. Nous pouvons expliquer ce coefficient de la manière suivante. La force de friction correspond à la friction moléculaire des chaînes qui glissent les unes contre les autres. Elle dépend du nombre de contacts qui existe entre les différentes chaînes. A faible vitesse de cisaillement, entre deux contacts chaînes contre chaînes, les chaînes relaxent et retrouvent leur position d'équilibre. Au contraire, si la vitesse de cisaillement est trop élevée, les chaînes n'ont pas le temps de retrouver leur position d'équilibre, elles demeurent dans une configuration plus ou moins étirée et offrent alors moins de surface de contact avec les autres chaînes. La force de friction n'augmente plus de façon linéaire avec la vitesse de cisaillement car la surface de contact moléculaire diminue avec la vitesse.

b. Deuxième type de transition : Délamination conduisant à un état stable de haute friction $SS_L \rightarrow SS_H$

Pour des concentrations en polymère élevées (il est plus fréquent d'observer cette transition à Z=1,5 qu'à Z=1), il apparaît un autre type de transition, plus complexe comme nous pouvons le voir sur la figure suivante :

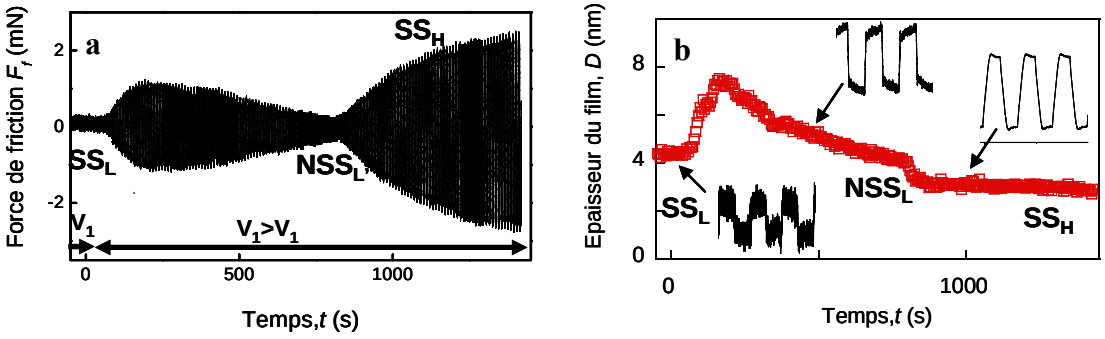


Figure II-33 : Délamination en deux étapes pour un système dimère + PAA-PAM Z= 1,2 et sous une charge *L* de 4,23 mN : Evolution temporelle de la force de friction (a) et de l'épaisseur de contact (b). La vitesse est augmentée de 0,07 à 0,23µm.s^{-1}. Les différentes traces de friction sont représentées sur le graphe (b).

- Dans un premier temps, nous reconnaissons le type de délamination que nous venons d'étudier avec, au départ, un état stable de basse friction (SS_L) puis une augmentation brusque de l'épaisseur et de la friction suite à l'augmentation de la vitesse. De lui-

même, le système relaxe vers un état de basse friction avec une épaisseur moindre ($NSS_{L'}$).

Cependant cet état n'est que transitoire ; alors que les paramètres de contrôle restent inchangés, la force de friction augmente de nouveau spontanément, tandis que l'épaisseur diminue. Le système atteint un état stable de haute friction avec une épaisseur finale de l'ordre de 3,5 nm.

Les différentes traces de friction enregistrées lors de cette transition ont des formes remarquables très spécifiques (Figure 32): dans la première phase, le signal est plat, caractéristique d'un régime stationnaire. Lors du transitoire NSS_L, jamais les traces de friction ne sont stationnaires. Elles ont un profil en « dent de scie », la friction augmente continuellement lors du glissement. Par contre lorsque le nouvel état stationnaire SS_H est atteint, les traces redeviennent plates bien qu'elles présentent généralement un pic de stiction plus ou moins marqué.

Nous pouvons interpréter cette nouvelle transition de la manière suivante : nous observons au départ le même type de délamination que lors de la transition $SS_L \rightarrow SS_{L'}$, cependant, sous forte pression, la quantité de polymères arrachée et le réarrangement des couches lors du transitoire ne permettent plus d'assurer la cohésion. Une transition de type hémifusion se produit alors. Cependant celle-ci est très lente pour envahir tout le contact. La cinétique est donnée par l'enveloppe des traces de friction (Figure II-34).

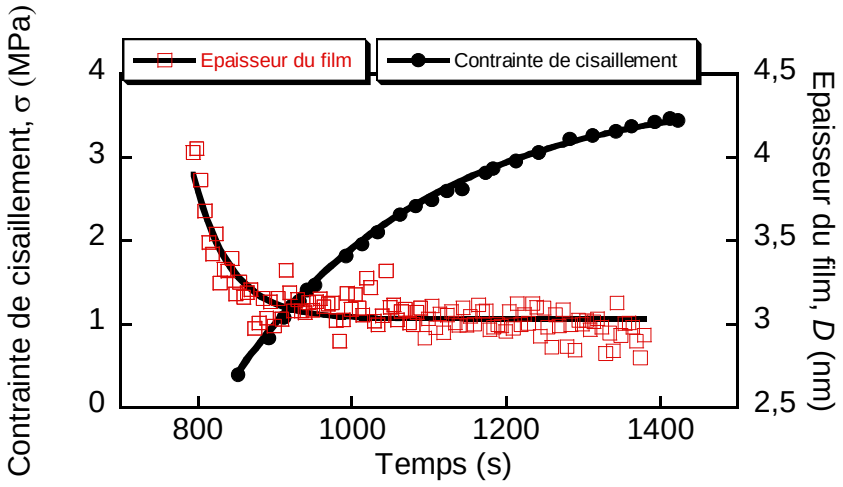


Figure II-34 : Evolution temporelle de σ (cercles noirs) et D (carrés rouges) durant la transition vers l'état SSH (Z=1,2, L=4,23mN, V=0,23µm.s^{-1}).

Sans polymère, l'hémifusion entre deux bicouches de tensioactifs sur toute la zone de contact est beaucoup plus rapide, tout se passe en quelques secondes, voire moins. Cette différence de

cinétique indique que des polymères renforcent les bicouches, pas assez pour éviter l'hémifusion mais suffisamment pour fortement ralentir sa propagation. La cinétique rapide pour le changement d'épaisseur de l'état NSS_L à SS_H montrée sur la figure II-34 vient du fait que la mesure d'épaisseur est locale au centre de contact contrairement à la mesure de la force de friction qui est une réponse globale de toute la zone de contact. En effet, le faisceau lumineux pour l'interférométrie est focalisé en un spot, là où la pression normale est la plus élevée de la zone de contact, précisément au centre du contact, le lieu le plus favorable pour déclencher l'hémifusion. Une interprétation possible de cette transition en deux étapes avec une cinétique lente lors de la seconde étape pourrait être celle-ci. La première étape délamine partiellement les sous-couches de polymères de chaque film en contact, laissant des films encore chargés en copolymères mais de façon hétérogène. Certaines zones sont suffisamment érodées en copolymères, voire en tensioactifs, telles que leur cohésion est devenue sous-critique en regard des contraintes mécaniques à supporter. Si de telles zones sur chaque film sont mises en regard, une hémifusion peut localement se déclencher. Cependant sa propagation dans l'ensemble du contact est fortement ralentie par les domaines encore suffisamment chargés en copolymères. Les allers et retours des cycles de cisaillement vont aider l'expansion des domaines déjà hémifusés ainsi que l'évacuation latérale de la matière.

Il ne s'agit pas d'une hémifusion totale pour plusieurs raisons :

- Nous ne retrouvons pas le comportement de friction précédemment observé lors de l'hémifusion[34,35,30] : la courbe de glissement mesurée sur l'état de haute friction ne présente pas une allure de courbe en cloche comme nous l'avions vu lors de l'hémifusion, mais une courbe qui peut être ajustée par une loi logarithmique ou de puissance de faible exposant, aux alentours de 0,1. La force de friction observée est d'ailleurs bien inférieure à celle mesurée lors de l'hémifusion. La figure II-35 résume les différents états observés.
- L'épaisseur atteinte dans l'état de haute friction est de 3,5 nm, elle est donc légèrement plus élevée que dans le cas d'une bicouche de tensioactifs, suggérant qu'il doit rester des molécules de copolymère dans le contact
- Nous ne retrouvons pas non plus sur cet état de haute friction, d'instabilités comme le stick slip.

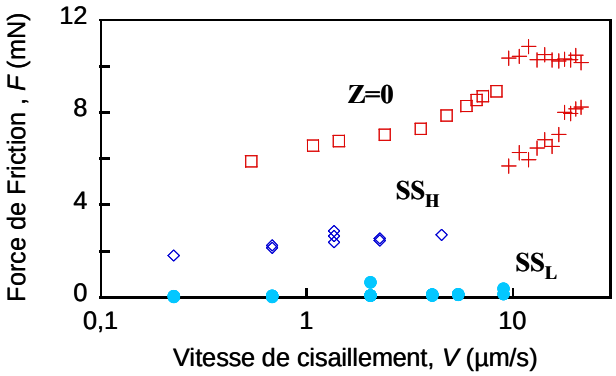


Figure II-35 : Courbes de glissement mesurées pour différents films dimériques : film de tensioactif seul (Z=0) après l'hémifusion (L=-1,6mN, D=2,5nm)(rectangles) avec un régime de stick slip (les croix représentent les maximum et minimum des signaux de stick slip), film dimère + PAA-PAM Z=1,2 dans l'état de basse friction SS_L (cercles fermés) (L=2,1mN) et dans l'état de haute friction SS_H (losanges) (L=2,1mN)

La forme des signaux de friction est informative. Excepté le signal du « stick-slip », largement décrit dans la littérature[35,36], la forme des signaux de friction et leurs significations ont été très peu étudiées. Tadmor et collaborateurs discutent les formes complexes des signaux. Ils interprètent chaque forme de signal comme un phénomène physique différent [37]. Dans notre cas, chaque signal apparaît de forme différente selon l'état du contact. Le premier type de signal, droit, est observé dans l'état de basse friction et est le type de signal classique observé en SFA. Il s'agit du signal correspondant à un état stationnaire. Lors du transitoire avec le tiers corps confiné, le signal est incliné vers le haut : la force de friction augmente continuellement lors du glissement. Le pic de stiction quant à lui indique qu'il faut imposer au système une force de départ supplémentaire pour pouvoir enclencher le mouvement. Dans le cadre d'une hémifusion partielle, le pic de stiction peut être compris comme le fait qu'il faille rompre un nombre donné de liaisons adhésives pour enclencher le mouvement. Lorsqu'elles sont rompues, elles se recréent apparemment difficilement, peut être car le système présente des hétérogénéités avec des chaînes de copolymère encore piégées dans le contact. La force de friction cinétique est alors inférieure à la force statique.

De même que pour la transition $SS_L \rightarrow SS_{L'}$, il est intéressant d'étudier les variations d'épaisseur pour mieux comprendre la composition de notre film et le mécanisme de délamination. Pour la première délamination, nous avions observé que l'épaisseur de film finale était proportionnelle à l'épaisseur initiale et nous en avions déduit que lors de la

délamination, environ 2/3 du copolymère étaient évacués. Qu'en est-il pour ce second type de délamination ? Les données sont représentées sur la figure suivante :

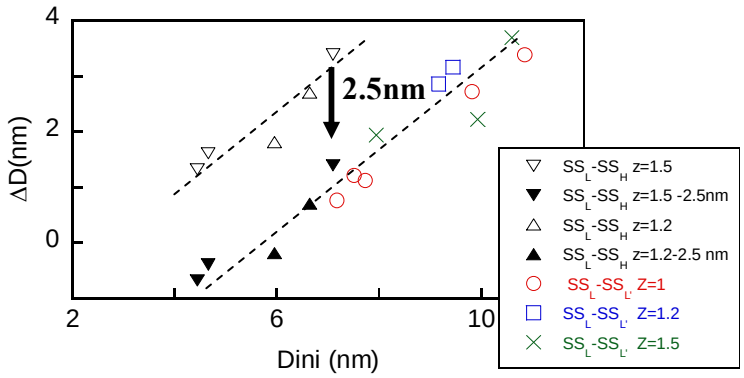


Figure II-36 : Evolution de la matière perdue lors de la délamination ΔD en fonction de l'épaisseur initiale D_{ini} pour la transition SS_L → $SS_{L'}$: Z=1(cercle), Z=1,2 (carré) et z=1,5 (croix) et pour la transition SS_L → SS_H : Z=1,2 (triangle ouvert) et Z=1,5 (triangle inversé ouvert). Si on retire 2,5 nm, l'équivalent d'une épaisseur de bicouche, à ces derniers points, ils se superposent sur la même droite que les points de la transition SS_L → $SS_{L'}$ (symboles fermés)

Cette fois encore, l'épaisseur évacuée augmente linéairement avec l'épaisseur initiale. Nous remarquerons cependant que l'épaisseur perdue est plus importante lors de la deuxième transition que pour la première, SS_L → $SS_{L'}$. Le décalage entre les deux droites est de 2,5 nm ce qui correspond typiquement à l'épaisseur d'une bicouche de tensioactifs, ou encore à celle de deux monocouches. Après avoir retranché cette épaisseur, les points se superposent parfaitement avec ceux obtenus pour la transition SS_L → $SS_{L'}$ et nous retrouvons l'équation [1]. Ce résultat va dans le sens de notre interprétation d'une transition en deux étapes. Dans un premier temps, il y a une délamination par usure. L'endommagement enlève une quantité de matière assez équivalente que lors d'une transition SS_L → $SS_{L'}$. Dans un second temps, l'équivalent de deux monocouches de tensioactifs est évacué, comme cela était attendu pour une hémifusion. Il reste localement sur chaque surface, une monocouche et quelques molécules de copolymère visiblement piégées dans le contact, qui favorisent la lubrification.

c. Troisième type de transition : « relamination » du film SS_H→ $SS_{L'}$

L'état de haute friction est conservé tant que les surfaces restent en contact et que l'amplitude du mouvement de cisaillement n'est pas augmentée. Au contraire dans certaines conditions, si nous augmentons l'amplitude de cisaillement, la force de friction diminue progressivement

tandis que l'épaisseur augmente, passe par un maximum avant de décroitre, puis se stabilise. Le système évolue ensuite vers un état stable de basse friction (Figure II-37).

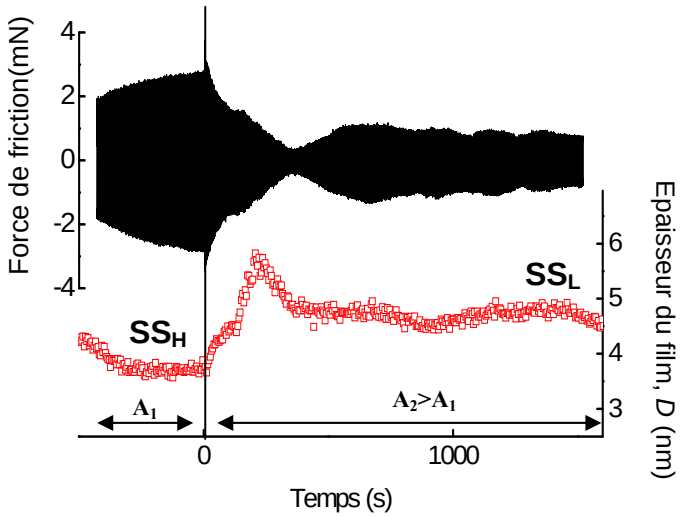


Figure II-37 : Evolution temporelle de la force de friction (en noir) et de l'épaisseur (carrés ouverts). A t=0 l'amplitude est augmenté de 2,26 µm à 6,80 µm(Z=1,2, L=4,23mN)

Ce comportement rappelle le processus de délamination observé lors de la transition SS_L → $SS_{L'}$ avec la présence d'un tiers-corps pendant un transitoire. Lorsque l'amplitude de cisaillement augmente, les surfaces explorent une nouvelle zone de contact. Peuvent alors se produire deux effets : d'une part, si de la matière a été accumulée aux frontières du contact précédemment endommagé, elle peut être réinjectée dans le contact. D'autre part la nouvelle zone explorée encore dans son état initial peut être à son tour endommagée par le cisaillement et effectuer une transition du premier type. Le tiers corps arraché lors de cette délamination est expulsé ou réintroduit au centre du contact, ce qui correspondrait au pic observé sur la courbe d'épaisseur. Le tiers corps serait ensuite redistribué sur tout le contact pour reconstruire un film dans la zone précédemment délaminée. Dans tous les cas, l'hémifusion locale est rompue et un nouveau film lubrifiant est reconstruit. Ce film présente les mêmes propriétés de lubrification que le film dans les états de basse friction SS_L ou $SS_{L'}$ comme en témoigne la figure II-38:

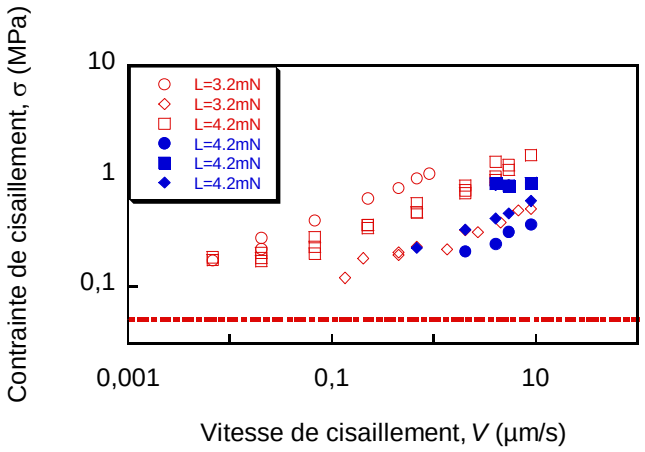


Figure II-38 : Courbes de glissement obtenues pour un système dimère+PAA-PAM Z=1.2 sur l'état de basse friction avant (symboles ouverts rouges) et après (symboles fermés bleus) la relamination du film : L=3,20mN (cercle ouvert) ;L=4,20mN (carré ouvert) ;L=3,2mN (losange ouvert), L=4,23mN(cercle fermé), L=4,23mN (carré fermé) ; L=4,23mN (losange fermé)

Les points obtenus après la « relamination » se superposent assez bien à ceux obtenus sur l'état de basse friction avant la transition $SS_L \rightarrow SS_H$.

Précisons que cette relamination n'a lieu que si l'augmentation relative d'amplitude est supérieure à 10%. Dans le cas contraire aucune augmentation d'épaisseur n'a lieu et le système reste dans l'état de haute friction. Une transition de « relamination » n'a jamais été observée à partir d'un état $SS_{L'}$ qui ramènerait le système à l'équivalent d'un état SS_L. Dans l'état $SS_{L'}$, l'épaisseur du film reste constante même si nous augmentons l'amplitude.

Ainsi, nous avons montré dans ce paragraphe que lorsque le ratio en polymère est supérieur à 1, le système est rendu plus cohésif que la bicouche de tensioactif simple mais présente néanmoins des transitions dynamiques. Elles s'accompagnent de délamination du film conduisant dans les cas les plus extrêmes à une « hémifusion partielle » des couches qui n'implique cependant pas d'endommagement des surfaces. Cette dernière transition est réversible à la condition de réintroduire de la matière dans le contact pour reconstruire un nouveau film. Pour des ratios en copolymère supérieurs à 1, la couche apparaît donc moins cohésive que celle que obtenue pour des Z inférieurs où les transitions ne sont pas observées dans les gammes de contrainte du SFA-nanotribomètre. Ces défauts de cohésion peuvent peut-être être reliés aux hétérogénéités que l'on a observées sur la surface à l'AFM.

Après avoir obtenu ces résultats pour une couche mixte dimère + PAA-PAM 3-30, nous pouvons maintenant nous poser la question de l'influence du degré d'oligomérisation du tensioactif. Est-ce qu'un tensioactif de degré 3 (trimère) permettra de créer un réseau plus

dense qu'un dimère, assurant ainsi une meilleure cohésion ? Est-ce qu'au contraire un monomère qui a priori ne permet qu'un enchevêtrement de chaîne de polymère donnera lieu à un film moins cohésif ? Des éléments de réponse sont apportés dans le paragraphe suivant.

2.3.2. Formulation : Influence du degré d'oligomérisation du tensioactif

Dans l'étude qui suit, les systèmes seront utilisés avec un même ratio en polymère, Z=1.

2.3.2.1. Comportement sous compression

Les profils de force mesurés à l'AFM sont similaires pour les trois systèmes et nous retrouvons les résultats présentés pour le dimère (Figure II-22). En l'absence de polymère une répulsion à longue portée d'origine électrostatique apparaît aux grandes séparations, puis la pointe d'AFM perce la couche auto-adsorbée vers 3 nm. Lorsque le polymère est ajouté, nous retrouvons les deux instabilités observées pour le système dimère + PAA-PAM, la première correspondant *a priori* à la percée de la couche de polymère et la deuxième à la percée de la bicouche de tensioactifs.

Les profils de force mesurés avec le SFA montrent cependant une allure différente suivant le système mixte étudié. Les différents profils apparaissent sur la Figure II-39 où seuls les profils de force avec polymère sont présentés. Le comportement sous compression des tensioactifs seuls est identique à celui du dimère montré dans la figure II-25, l'interaction des bicouches est caractérisée par une répulsion à longue portée et un mur d'hydratation vers 6 nm. Sous compression, l'hémifusion est réalisée et l'épaisseur atteinte correspond à celle d'une bicouche de tensioactif, environ 3 nm. En présence de copolymère, sous compression, chaque système présente toujours une répulsion électrostatique à longue portée, et le copolymère induit une répulsion supplémentaire à moyenne portée d'origine osmotique. Le mur de répulsion apparait à une épaisseur (épaisseur du film sous forte compression) plus importante que celle d'hydratation des bicouches et correspond *a priori* à une surépaisseur des films de copolymères comprimés.

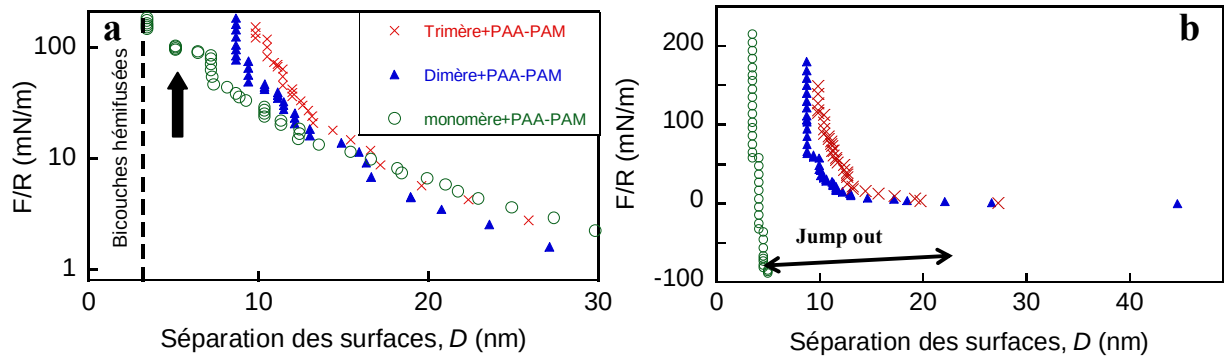


Figure II-39 : Profil de force normal en compression (a) et en décompression (b) pour les trois systèmes étudiés : monomère + PAA-PAM (cercles ouverts), dimère + PAA-PAM (triangles fermés), trimère + PAA-PAM (croix) ; le ratio en polymère est le même pour les trois systèmes, Z=1.

Nous pouvons remarquer que suivant le système mixte étudié, la position du mur de répulsion est différente : plus le degré d'oligomérisation du tensioactif est important, plus la séparation est élevée à une compression donnée (Figure II-39).

Pour les systèmes dimériques et trimériques, les épaisseurs de film mesurées à de fortes compressions sont de l'ordre de 9 nm pour le dimère et 10 nm pour le trimère. L'hémifusion ne se produit pas, ce qui indique que la cohésion du film adsorbé a effectivement été améliorée. Le système monomèrique est différent. L'interaction est caractérisée par un mur de répulsion à 7 nm, puis, bien que nous ayons la coadsorption du copolymère, un saut d'instabilité est observé conduisant à une épaisseur de 3.5 nm aux fortes compressions. Cette épaisseur est inférieure à celle de deux bicouches en contact ; il y a donc une hémifusion, au moins partielle.

Ce résultat témoigne toujours d'un manque de cohésion pour le système mixte monomère-copolymère. Il est confirmé par l'étude des profils de force en décompression (Figure II-39 (b)). Les profils de décompression des systèmes oligomériques sont identiques à ceux obtenus en approche. Les profils de force sont réversibles ce qui indique que les contacts ne sont pas adhésifs. Au contraire pour le système CTAC + PAA-PAM, les profils ne sont pas réversibles, nous observons une large adhésion lors de la décompression (environ 10 mN/m). Le contact est donc adhésif ce qui renforce l'hypothèse d'une hémifusion partielle et d'un manque de cohésion de la couche mixte.

Suivant le tensioactif utilisé, nous distinguons donc sous compression deux types de comportement à Z=1. ***Les systèmes oligomériques n'atteignent plus l'hémifusion et présentent un profil de force parfaitement réversible, la cohésion est améliorée par le***

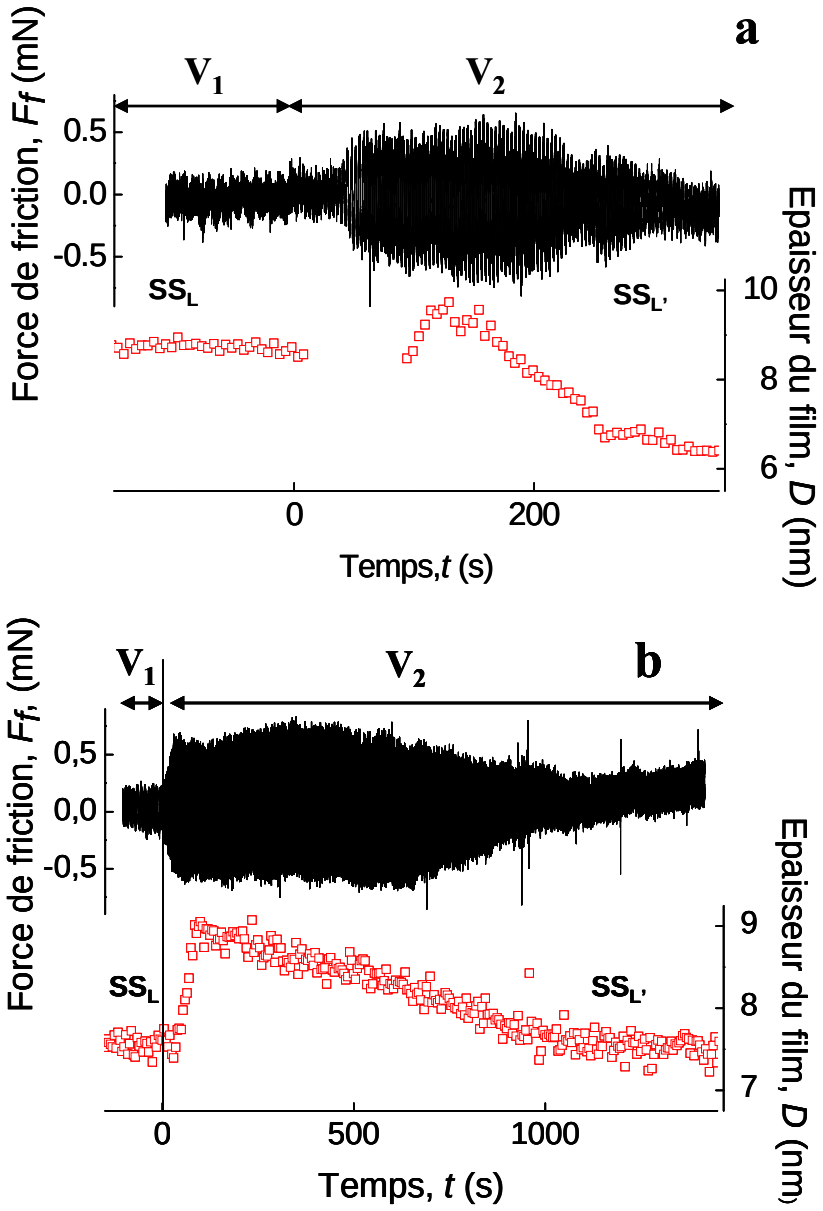
***copolymère**. **Le système monomèrique atteint sous forte compression une épaisseur de l'ordre de la bicouche de tensioactif et montre un comportement adhésif. Une hémifusion au moins partielle est réalisée**. La cohésion n'a pas été suffisamment renforcée Nous allons retrouver cette différence de comportement sous cisaillement.*

2.3.2.2. Comportement sous cisaillement

Comme nous venons de le voir sous compression, les systèmes oligomériques et monomériques se comportent différemment. Nous traiterons donc séparément ces deux cas.

a. Système mixte oligomère + PAA-PAM

Sur la figure II-40 est présentée une trace de friction obtenue pour le système gemini lors d'une transition du premier type (a). Nous retrouvons le même type de comportement pour le système trimérique (b). Le système est d'abord sur un état stable de basse friction SS_L, puis suite à une augmentation de la vitesse, le film lubrifiant s'endommage, la force de friction augmente et le tiers corps accroit l'épaisseur du contact. Le tiers corps est ensuite évacué vers l'extérieur et la force de friction diminue. Le système atteint alors un nouvel état stable $SS_{L'}$. Si pour ce système encore les variations d'épaisseurs et de forces de friction sont simultanées, les cinétiques d'évacuation du tiers corps sont assez différentes. En effet, si le temps caractéristique était de 60s pour atteindre le nouvel état stationnaire dans le cas du système gemini, il est de plusieurs centaines de secondes pour le système trimérique.
Comme dans le cas du dimère + PAA-PAM, pour les fortes compressions, une transition vers un état de haute friction est aussi retrouvé pour le trimère. Là encore le temps caractéristique de cette transition est augmenté d'un facteur 10 par rapport à celle observée pour le système dimérique.



<u>Figure II-40</u> : Dépendance temporelle de la force de friction en noir et de l'épaisseur du film pour des systèmes mixtes adsorbés: (a) dimère/PAA-PAM L=2,1mN et (b) trimère/PAA-PAM L=2,6mN. Dans les deux cas, à t=0, la vitesse V est augmentée de 0.23µm.s^{-1} (ce qui correspond à une fréquence de 0,1Hz et une amplitude de 1,13µm) à 0,68 µm.s^{-1} (correspondant à une fréquence de 0,3Hz et une amplitude de 1,13µm).

Ainsi les phénomènes mis en jeu dans ce processus sont beaucoup plus lents ; il faut quelques milliers de cycles pour atteindre un état stationnaire. Ce n'est d'ailleurs qu'en suivant l'épaisseur diminuer que nous savons que l'état n'est pas encore stationnaire. Face à ce résultat, il est difficile de conclure quant à l'amélioration de la cohésion du système par une augmentation du degré d'oligomérisation. Les mêmes instabilités ont lieu pour des gammes

de compression et de vitesse de cisaillement similaires avec les deux systèmes. Cependant, nous pouvons conclure qu'il est plus difficile d'évacuer et de désorganiser la matière pour le système trimérique.

Si le degré d'oligomérisation influe sur les cinétiques des différentes transitions, il est cependant sans incidence sur les courbes de glissement pour les oligomères. En effet, pour le système trimérique, après la transition de type 1, la courbe de glissement est réversible et peut être ajustée par une loi de puissance d'exposant 0,3 mettant en évidence un comportement rhéofluidifiant défini précédemment pour le dimère.

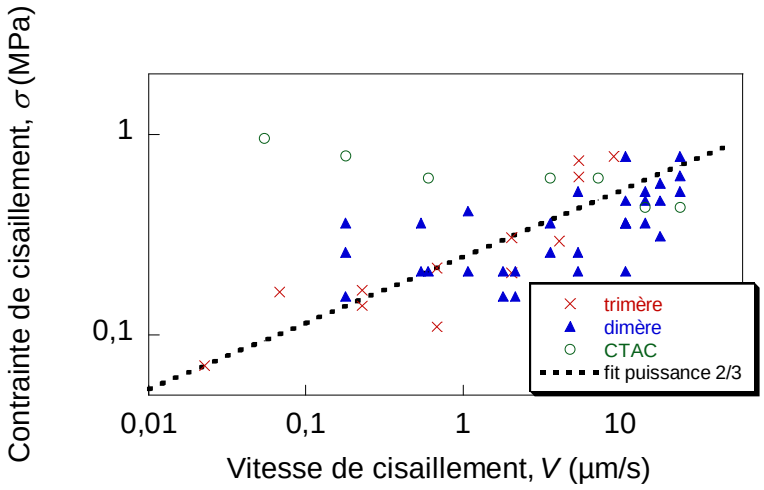


Figure II-41 : Courbe de glissement obtenue avec les points stationnaires pour les trois systèmes pour une charge de L=2.10 mN, trimère + PAA-PAM (croix), dimère+PAA-PAM (triangles) et monomère+PAA-PAM (cercles). La courbe en pointillé correspond à une loi de puissance d'exposant 0,3.

Ainsi, si la valeur de la force de friction et les mécanismes mis en jeu lors de la friction du film lubrifiant à base d'oligomères semblent être identiques, la cinétique de la transition dynamique est beaucoup plus lente lorsque le degré d'oligomérisation du tensioactif augmente. Que peut-on maintenant conclure lorsque le degré d'oligomérisation du tensioactif est diminué?

b. Système mixte monomère + PAA-PAM

Le monomère associé au copolymère présente une adsorption bien particulière sur les surfaces illustrée par les images AFM de la figure II-20. En ajustant les paramètres expérimentaux, il est cependant possible d'obtenir un film homogène. Au vu des profils de force, il parait cependant peu cohésif et présente une adhésion importante (de l'ordre de 10 $mJ.m^{-2}$). Avec ce système monomérique, nous travaillerons dans une gamme de compression (de l'ordre de 2,1

mN) telle que les films soient à une épaisseur supérieure à 3,5 nm (nous nous situons avant le saut d'instabilité observé sur le profil de force de la figure II-39. Ce système présente également des transitions dynamiques sous cisaillement mais elles semblent être différentes de celles observées pour les systèmes oligomériques comme nous pouvons le voir sur la figure II-42.

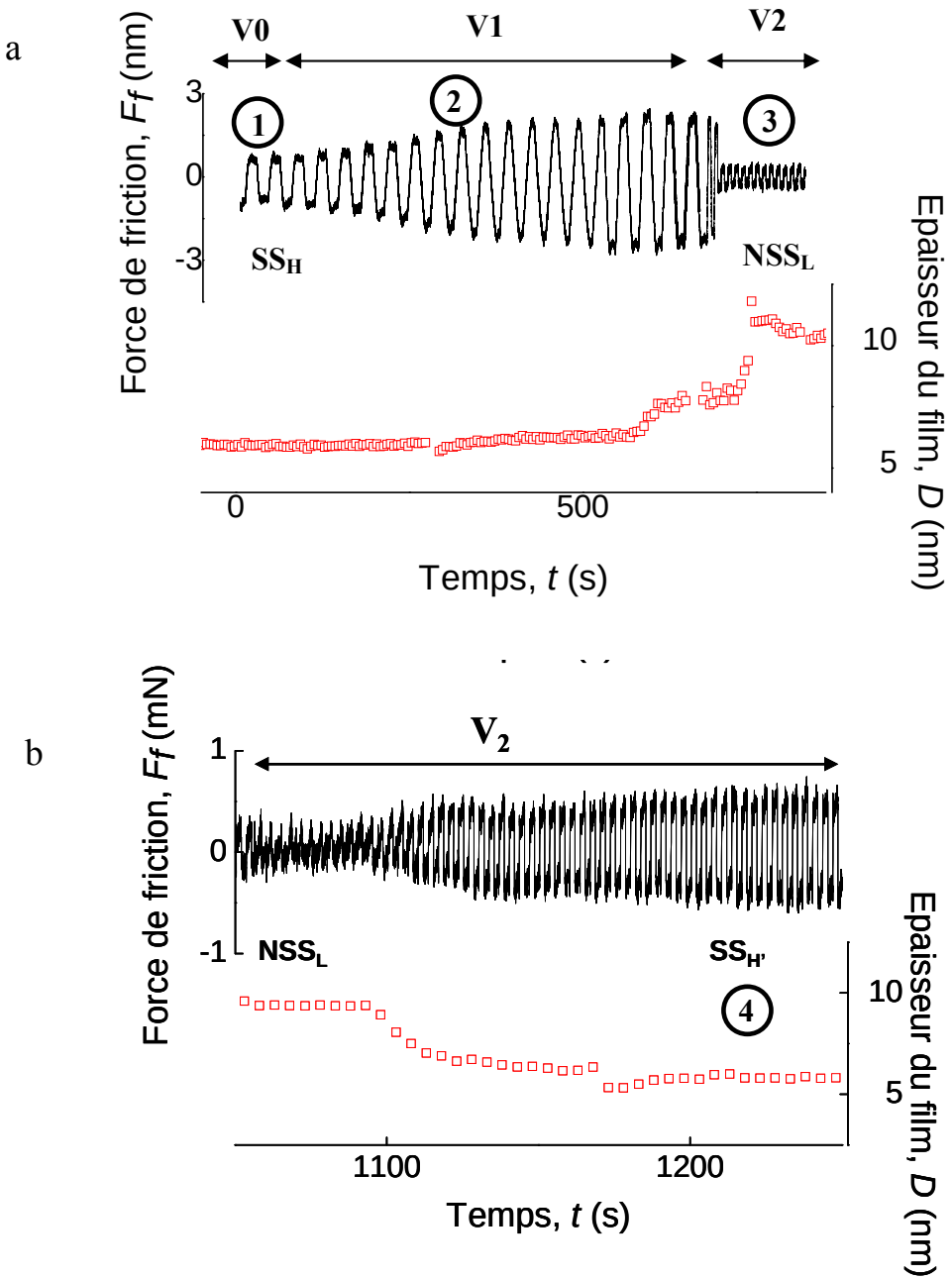


Figure II-42 : Evolution temporelle de la force de friction et de l'épaisseur du contact pour le système CTAC + PAA-PAM L=2,1 mN : (a) la vitesse est augmentée de V_0=0,1µm.s^{-1} à V1=0,18µm.s^{-1} puis V_2=0,60 µm.s^{-1}.

- Au départ, la force de friction est stationnaire (Figure II-42 (a) zone 1). Elle est plus élevée que la force que nous avions mesurée pour les systèmes oligomériques.
- En augmentant la vitesse de cisaillement, la force de friction augmente notablement (Figure II-42 (a) zone 2), l'épaisseur reste constante.
- Lorsque la vitesse est augmentée, en particulier la fréquence (Figure II-42 (a) zone 3), la friction diminue brusquement alors que l'épaisseur augmente, le système atteint un état transitoire de basse friction, NSS_L ; nous avons une transition inverse à celle obtenue pour les systèmes précédents.
- Ensuite, de lui-même, (les paramètres sont gardés constants), le système évolue, l'épaisseur diminue jusqu'à atteindre l'épaisseur initiale tandis que la force de friction augmente jusqu'à atteindre de nouveau un état de haute friction (transition de l'état NSS_L à l'état $SS_{H'}$) (Figure II-42 (b) zone 4). Après ces quelques cycles de cisaillement, l'adhésion mesurée entre les surfaces de mica comportant ce film lubrifiant augmente d'un facteur deux ou trois (d'environ $10mJ.m^{-2}$ à $30mJ.m^{-2}$).

Comment pouvons-nous comprendre ces résultats ?

Lors des expériences de cisaillement, nous nous situons juste avant l'hémifusion (position donnée par la flèche sur la figure II-39 (a). L'épaisseur étant faible et le système adhésif, nous pouvons supposer qu'une partie du polymère a été éjecté. A partir de la figure II-42, quatre types de comportements sont mis en évidence.

- Zone 1 : La zone 1 correspond à un état stationnaire avec une force relativement importante, sans doute car il y a peu de polymère à la surface du film.
- Zone 2 : L'augmentation de la force de friction lorsque la vitesse de cisaillement augmente pourrait faire penser à une transition de type 1 que nous avons observée pour les systèmes oligomériques, cependant aucune variation d'épaisseur n'est associée à ce processus. L'explication pourrait être que comme le film est adhésif et la contrainte normale appliquée aux surfaces en contact est importante, les particules arrachées s'accumulent et restent confinées dans le contact ; c'est pourquoi la force de friction augmente sans que l'épaisseur du contact ne semble affectée par ce mécanisme.
- Zone 3 : Lorsque la vitesse de cisaillement est augmentée, le film s'endommage un peu plus. La concentration de molécules non adsorbées dans le contact devient suffisante pour induire une pression osmotique telle que l'interaction hydrophobe

adhésive entre les surfaces est dépassée. *D* augmente. La force de friction mesurée est faible car le contact n'est alors plus adhésif.

- Zone 4 : Sans changer les paramètres, la force de friction augmente de nouveau tandis que l'épaisseur diminue. L'hypothèse est qu'avec le temps et le cisaillement, la matière arrachée est évacuée, le système se réorganise, le contact devient de nouveau adhésif et la force de friction augmente.

Comme nous pouvons le voir sur la figure II-41, les contraintes de cisaillement obtenues pour le système monomérique après la transition diminuent avec la vitesse et la courbe de glissement ne peut être ajustée par une loi de puissance. Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que le système soit adhésif. Comme dans le cas de l'hémifusion décrit dans le premier chapitre 1.2.2.3.b, lorsque la vitesse de cisaillement augmente, les jonctions adhésives pourraient être rompues plus rapidement qu'elles ne se créent. La friction serait donc diminuée.

2.3.2.3. Discussion sur l'influence du degré d'oligomérisation

Suite aux résultats que nous venons de décrire, il est clair que le degré d'oligomérisation joue un rôle important dans le caractère lubrifiant de ce type de système. La raison n'est pas forcément évidente au premier abord étant donné que les films présentent une même morphologie de couche lisse et homogène. Cependant, les têtes cationiques des tensioactifs jouent le rôle de point de réticulation : un monomère interagira avec une seule chaîne de polymère tandis qu'un tensioactif oligomérique peut réticuler plusieurs chaînes de polymère. Plus son degré d'oligomérisation est important, plus sa probabilité de réticuler physiquement plusieurs chaînes est importante (Figure II-43). Remarquons également que les enchevêtrements des chaînes adsorbées sont aussi des points de réticulation physique. Ils induisent également un effet de renfort, même pour le système monomérique. Cependant, les blocs PAA sont de taille limitée, une seule chaîne fera donc peu ou pas de d'enchevêtrements.

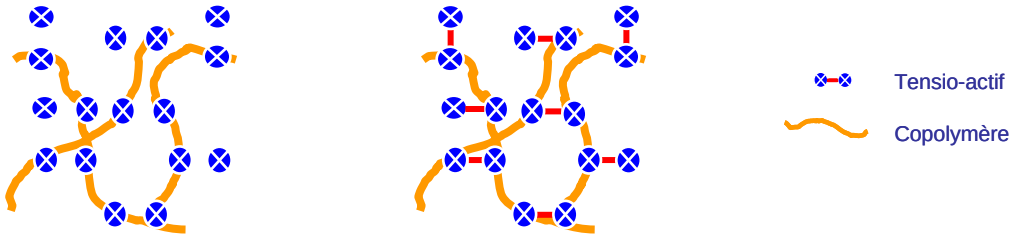


Figure II-43: Vue de dessus d'un réseau crée par le polymère sur une bicouche de monomère (à gauche) et de dimère (à droite)

Cette possibilité explique sûrement certains résultats obtenus ci-dessus. Nous imaginons bien qu'une couche fortement réticulée sera plus cohésive et donc plus difficile à déstructurer. C'est pourquoi malgré des transitions dynamiques, la cohésion des systèmes oligomériques est renforcée. Le système trimèrique présente en particulier une cinétique d'évacuation du tiers corps plus longue. Un système qui ne permettra qu'une association entre des molécules de tensioactif et un copolymère renforce la cohésion d'une bicouche de tensioactif comme le montre le système monomèrique sans pour autant inhiber des mécanismes proches de l'hémifusion sous contraintes.

L'oligomérisation du tensioactif améliore la cohésion du film mixte adsorbé par rapport à un monomère. Le passage d'un degré d'oligomérisation 2 à un degré 3 n'influe pas sur l'effet de renfort mais augmente néanmoins la cinétique des transitions dynamiques.

Il est maintenant intéressant d'étudier l'effet de masse du copolymère sur le comportement du système.

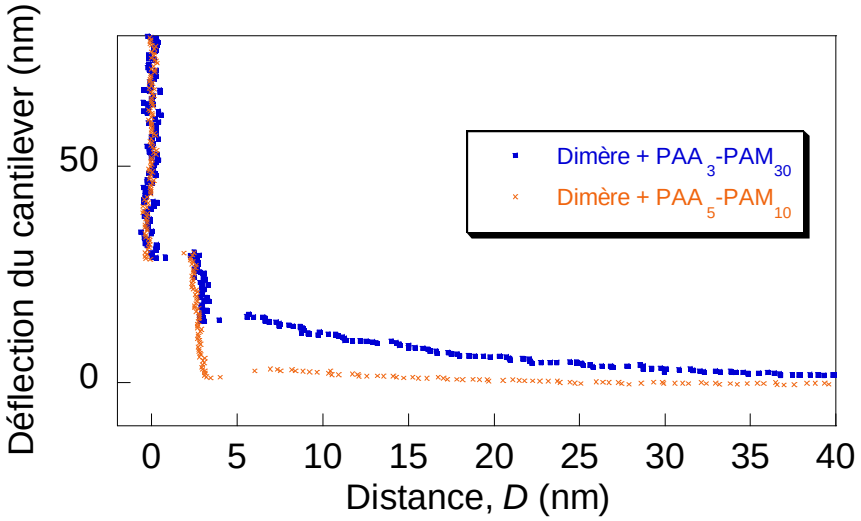
2.3.3. Formulation : Influence de la taille du polymère

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, le polyacrylamide ne stabilise pas uniquement le système en solution, il joue aussi un rôle dans l'adsorption du système mixte. En effet, lorsque la concentration en polymère devient trop élevée, les blocs de polyacrylamide pourraient collapser. Nous avons vu qu'en substituant le copolymère avec un bloc de PAM de 400 monomères utilisé jusqu'à présent à un copolymère avec un bloc de PAM plus petit de l'ordre de 130 monomères, PAA-PAM 5-10, la coadsorption apparaissait graduelle lorsque le ratio en polymère augmente et aucun supposé « collapse » n'était observé (Figure II-11). Ce copolymère a aussi été choisi pour améliorer la densité du film adsorbé. En effet, les blocs de PAM 10 étant moins encombrants, il y aura moins de gêne stérique entre les chaînes de copolymère lors de l'adsorption. Relativement plus de chaînes pourront s'adsorber sur la bicouche de tensioactifs[38]. Rappelons-nous que la masse effective adsorbée mesurée par QCM est inférieure pour le système PAA-PAM 5-10. Ceci ne signifie rien quant à la densité de greffage, celle-ci peut tout de même être plus dense sans compenser le fait que la masse des molécules adsorbées soit plus faible. Dans la suite de l'étude, nous nous sommes intéressés à une seule concentration en copolymère, Z=1. Nous allons étudier l'influence de la taille du bloc PAM sur les phénomènes de transitions dynamiques.

2.3.3.1. Comportement sous compression

a. Profils de force mesurés à l'AFM

Sur la figure II-44, est comparé le comportement sous compression des deux films (dimère + PAA-PAM 3-30 et dimère + PAA-PAM 5-10) mesuré par AFM. Nous remarquons d'abord que les deux films montrent le même type de comportement. La cohésion sous compression ne semble pas être améliorée car la couche est percée pour une force équivalente pour les deux systèmes. Nous retrouvons également pour chacun des films une instabilité du même ordre de grandeur correspondant à la traversée de la couche de polymère (entre 6 nm et 4 nm). Ce résultat semble indiquer que l'épaisseur de la couche de polymère est équivalente pour les deux films, voire plus importante pour le système PAA-PAM 5-10. Ceci semble confirmer le supposé collapse des brosses de PAM 30 et non 10. Le système avec le copolymère 3-30 présente une répulsion à longue portée plus importante que le dimère/PAA-PAM 5-10. La charge en surface serait donc plus faible pour le système avec le polymère 5-10. L'adsorption de PAA serait alors favorisée pour ce polymère 5-10. Il faut néanmoins rester prudent avec ce résultat car comme nous l'avons dit dans le premier chapitre, il est difficile de comparer deux profils de force d'AFM lorsqu'ils ont été mesurés avec deux pointes différentes, ce qui est le cas ici. Les résultats restent donc qualitatifs et l'on peut douter de cette différence de répulsion d'autant plus qu'elle n'est pas retrouvé sur les profils de force mesurés beaucoup plus précisément avec le SFA.



<u>Figure II-44 :</u> Profil AFM en compression obtenu pour le système dimère + PAA-PAM 3-30 (rectangles bleus) et le système dimère + PAA-PAM 5-10 (croix oranges) Z=1. Les courbes en semi-log sont présentées dans l'insert

b. Profil de force mesurés avec le SFA

Sur le profil de force de la figure II-45, nous pouvons voir que contrairement aux profils de force obtenus avec l'AFM, les répulsions à longue portée sont similaires pour les deux systèmes. Aussi la densité de PAA à la surface de la bicouche n'est pas fondamentalement changée. Nous remarquons également que le mur de répulsion apparaît pour une même séparation (environ 9 nm) pour chacun des systèmes. Les profils de force ci-dessous ont été ajustés selon le modèle de Dolan et Edwards pour l'interaction entre des molécules de polymères adsorbées sur des surfaces sous forme de champignon. Les paramètres de ces ajustements sont Rg=3nm et s=3nm pour le dimère + PAA-PAM 5-10 et Rg=2nm s=2nm pour le dimère+PAA-PAM 3-30. Les valeurs obtenues sont incohérentes avec une couche de « champignons ».

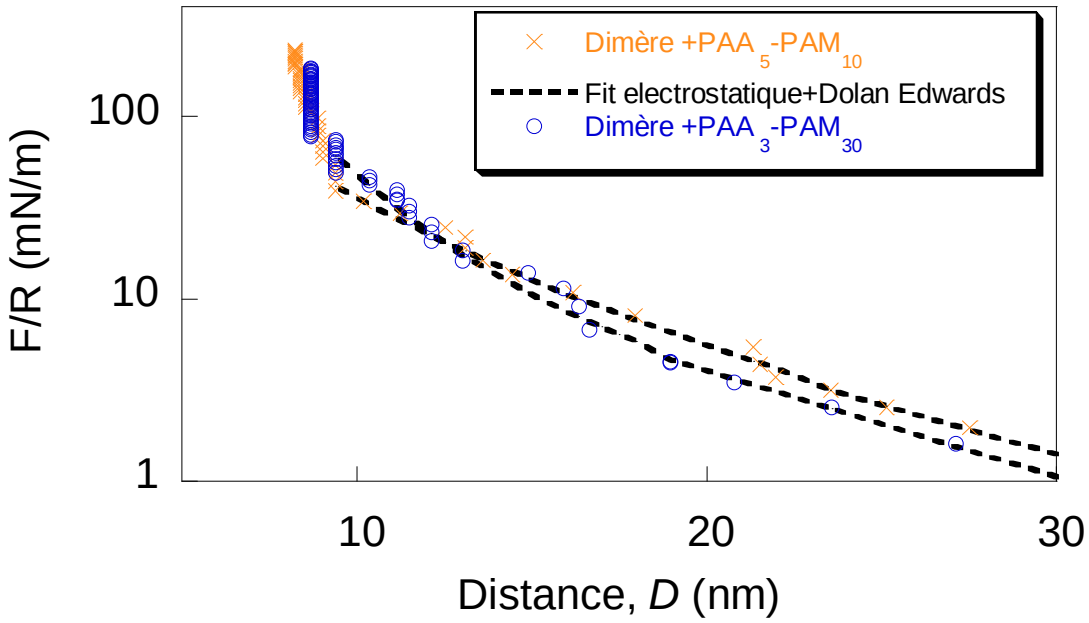


Figure II-45 : Profil obtenu avec le SFA en compression obtenu pour le système dimère + PAA-PAM 3-30 (cercles bleus) et le système dimère + PAA-PAM 5-10 (croix oranges) à Z=1. Les lignes en pointillé correspondent à un ajustement théorique sommant la contribution électrostatique et celle du polymère selon Dolan Edwards avec les paramètres suivants : κ^{-1}=8nm Rg=3nm et s=3nm pour le dimère + PAA-PAM 5-10 et κ^{-1}=7,5nm, Rg=2nm s=2nm pour le dimère+PAA-PAM 3-30.

2.3.3.2. Comportement sous cisaillement

Les propriétés de lubrification pour ce système sont très intéressantes. Elles sont caractérisées par un état de basse friction, inférieur à celui mesuré dans le cas du système 3-30 comme nous pouvons le voir sur la figure II-46. La valeur de la contrainte de cisaillement pour le système 5-10 dépasse à peine la limite de détection de notre montage. Aussi, il est impossible de déterminer comment la contrainte varie avec la vitesse de cisaillement.

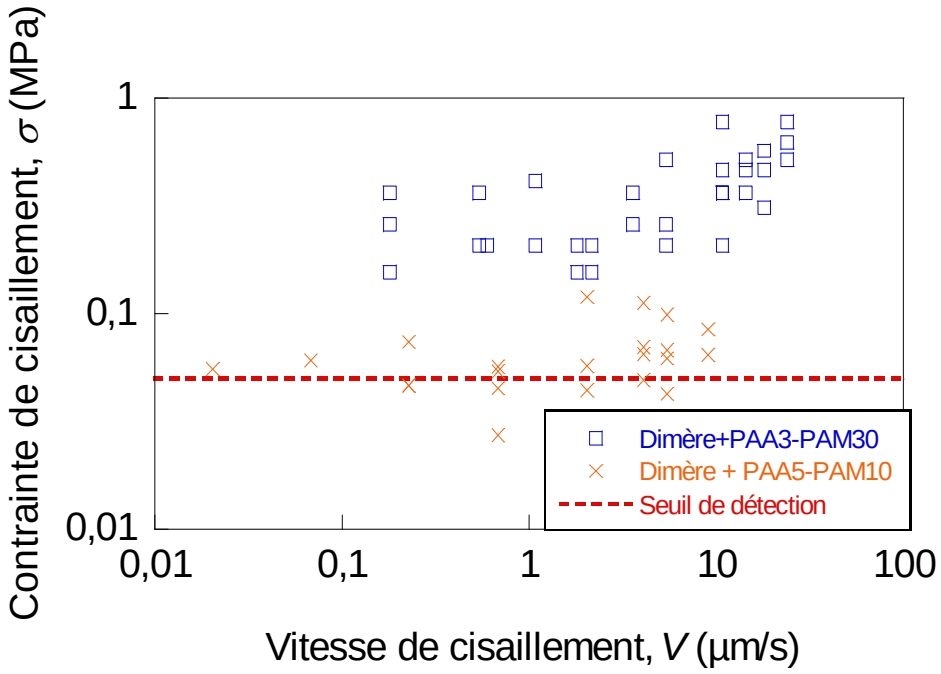


Figure II-46 : Courbe de glissement obtenu pour les systèmes pour une charge de L=2.10 mN, dimère + PAA-PAM 5-10 (croix), dimère+PAA-PAM 3-30 (rectangles) Z=1 la droite rouge correspond à la limite de sensibilité du montage expérimental.

Un aspect très intéressant de ce système est qu'il présente beaucoup plus rarement les instabilités observées pour le copolymère plus large. Il est en effet très difficile d'effectuer les transitions dynamiques, même celle du premier type qui est facilement réalisable pour le système 3-30 à partir de charges de l'ordre de 1,05 mN pour $Z \geq 1$. Dans le cas présent, un endommagement de la couche correspondant à une transition de type 1 est mis en évidence pour une charge de 4,2 mN. Il est cependant très faible et accompagné d'une variation d'épaisseur entre l'état SS_L et $SS_{L'}$ faible d'environ 0,5 nm. Nous la reconnaissons cependant par l'augmentation brusque de l'épaisseur simultanée avec la force de friction. Lorsque le film est soumis à une plus grande compression (5,25 mN), la transition est plus marquée (Figure II-47).

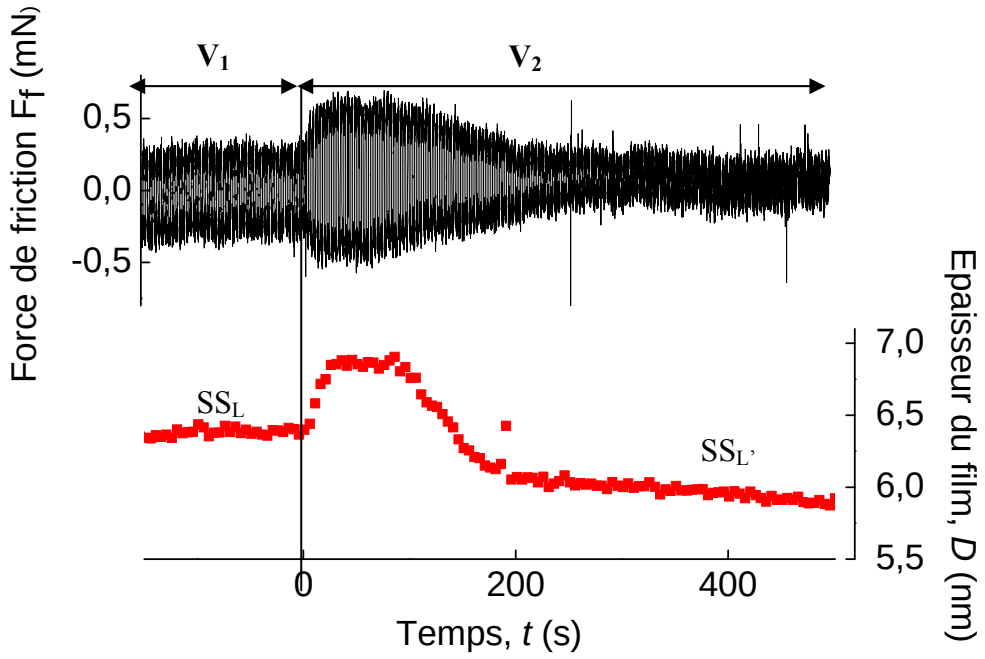


Figure II-47 : Dépendance temporelle de la force de friction en noir et de l'épaisseur du film (en rouge) pour le système mixte adsorbés en contact dimère/PAA-PAM 5-10 L=5,25 mN à t=0, la vitesse V est augmentée de 0,68µm.s^{-1} (ce qui correspond à une fréquence de 0,3Hz et une amplitude de 1,13µm) à 2 µm.s^{-1} (correspondant à une fréquence de 0,3Hz et une amplitude de 3,39µm).

Ici encore la quantité de matière délaminée est très faible ($\Delta D \approx 0{,}5$nm). Nous ne pouvons pas conclure comme pour le système mixte 3-30 qu'environ 66% du polymère est évacué. L'endommagement de ce film est donc bien plus faible. Après cette transition, plusieurs cycles en vitesse de cisaillement peuvent être effectués, le système reste de façon stable sur l'état de basse friction $SS_{L'}$.

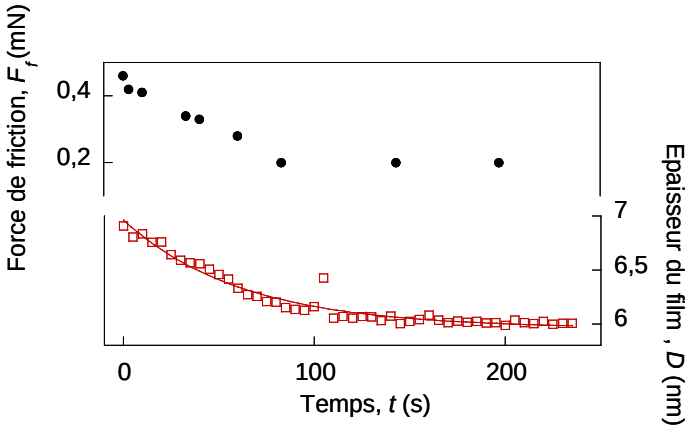


Figure II-48 : Cinétique d'évacuation du tiers corps pour la force de friction (cercles noirs) et l'épaisseur (rectangles rouges) : les deux courbes peuvent être ajustées par une exponentielle avec pour temps caractéristique 60s (ligne continue)

Comme dans le cas du système 3-30, le retour vers l'état $SS_{L'}$ (évacuation du tiers corps) est simultané pour la force de friction et l'épaisseur. Les relaxations suivent une exponentielle avec un temps caractéristique de 60 s (Figure II-48). Le temps caractéristique n'est donc pas sensible à la taille du polymère mais au degré d'oligomérisation du tensioactif (plusieurs centaines de secondes pour le système trimérique).

La transition du deuxième type vers un état de haute friction n'a jamais été observée avec le système PAA-PAM 5-10, ce qui indique une plus grande efficacité de renfort sous cisaillement.

La couche mixte dimère + PAA-PAM 5-10 présente plus rarement des instabilités que le système dimère + PAA-PAM 3-30. ***La cohésion sous cisaillement est donc améliorée comme le sont les performances de friction.***

2.3.3.3. Discussion sur l'influence de la taille du copolymère

Au vu des résultats précédents, il apparaît que la taille du copolymère est un paramètre primordial pour le comportement du système mixte tensioactif/copolymère. Des blocs de petite masse de PAM favorisent l'extension du film d'ancrage. Aux fortes concentrations, les propriétés de lubrification sont aussi meilleures. Les forces de friction sont plus faibles et surtout, le film est beaucoup plus cohésif. Nous évitons ainsi les instabilités dynamiques sous cisaillement que nous avons pu voir apparaître avec le système 3-30. Ce comportement intéressant peut être attribué à deux phénomènes. D'une part le comportement du copolymère 5-10 à une interface est plus simple sans les changements de morphologie dus aux interactions inter ou intra-moléculaire entre le PAA et le PAM. D'autre part, la densité en PAA à la surface de la bicouche de tensioactifs est sans doute plus importante. Marquez et al [38] ont modélisé cet effet en étudiant l'adsorption de copolymères à bloc sur une surface en fonction de l'asymétrie qui existe entre les blocs. Il considère un copolymère dibloc A-B, l'adsorption de la chaîne étant assurée par le bloc A et le bloc B n'ayant aucune affinité pour la surface. Leur modèle n'est cependant pas directement applicable à nos systèmes pour deux raisons. La première est qu'ils développent une théorie en loi d'échelle dont les coefficients numériques sont ignorés. Les simulations numériques montrent que leurs prédictions sont qualitativement correctes. Les régimes d'adsorption peuvent néanmoins être grandement déplacés dans un diagramme de phase selon les valeurs numériques données à la taille du copolymère ou à l'intensité de l'interaction entre les monomères et le substrat. La deuxième restriction pour pouvoir s'appuyer sur ce modèle analytique comme sur les simulations numériques est que

ces études se placent à l'équilibre thermodynamique avec des couches saturées en copolymère. Expérimentalement, un tel état est difficilement atteint avec des polymères. Si les premières macromolécules s'adsorbent rapidement sur une surface, elles forment par la suite un écran stérique qui ralentit fortement la mise à l'équilibre. Plus les chaînes sont longues, plus l'équilibre est long à atteindre, voire impossible à l'échelle de temps d'une expérience de laboratoire. Nous pouvons tout de même reprendre les bases de ce modèle pour se convaincre qu'il est préférable d'avoir un rapport d'asymétrie des copolymères, $\nu = \frac{N_A}{N_A + N_B}$ proche de 0,5 mais néanmoins supérieur. N_A et N_B sont le nombre de monomères du bloc « ancre » et du bloc « flottant » respectivement.

Faisons l'hypothèse que lorsque les blocs flottants forment un film continu, *i.e* quand les pelotes des blocs se touchent, il devient expérimentalement difficile d'augmenter la densité d'adsorption à cause de l'écrantage stérique qu'impose le film. Dans le cas limite où les interactions entre les monomères « ancres » et le substrat sont faibles, le bloc A s'adsorbera sur la surface en modifiant peu sa conformation de pelote ($R_G \approx N_A^{3/5}$).

Pour renforcer le film de tensioactifs en sous-couche, nous souhaitons un film adsorbé avec recouvrement des chaînes « ancres » dans un état semi-dilué. En gardant la contrainte d'un film de bloc flottant à la limite du semi-dilué et si les tailles des monomères a_A et a_B sont du même ordre de grandeur, il est souhaitable d'avoir $N_A > N_B$, *i.e.* $\nu > 1/2$. Cependant, pour éviter une démixtion en solution en présence de tensioactif, il paraît difficile d'utiliser des copolymères avec une asymétrie favorable au bloc A. Heureusement, les interactions entre les ancres et le substrat sont généralement suffisamment fortes pour que les blocs « ancres » perdent leur morphologie en pelote isotrope lors de l'adsorption. Dans la seconde limite de très fortes interactions, les pelotes deviendraient même des « galettes » bidimensionnelles avec un rayon $R \approx N_A^{3/4}$ d'épaisseur a_A.

Ainsi dans le cas pratique, même avec $\nu < 1/2$, les ancres pourront former un film en semi-dilué sur le substrat, à condition cependant que les rayons des galettes soient supérieures à celui des blocs flottants, $N_A^{3/4} > N_B^{3/5}$ (avec l'hypothèse $a_A \approx a_B$).

Cette condition impose que $\nu > \frac{1}{1 + N_A^{1/4}}$.

Pour le copolymère 3-30, $\frac{N_A^{3/4}}{N_B^{3/5}} \approx 0{,}4$ tandis que pour le copolymère 5-10 $\frac{N_A^{3/4}}{N_B^{3/5}} \approx 1{,}3$.

A partir de ces résultats, nous voyons que le copolymère 5-10 satisfait au régime semi-dilué, contrairement au copolymère 3-30. En conclusion, les estimations ci-dessus montrent que si nous voulons réaliser un film renfort avec un copolymère associatif tel que les ancres forment un film semi-dilué et que les blocs flottants soient sous forme de film continu, il est préférable d'utiliser un copolymère symétrique (Figure II-49). Cependant, pour que le système en solution avec le tensioactif soit stable, une légère asymétrie en faveur des blocs flottants est nécessaire.

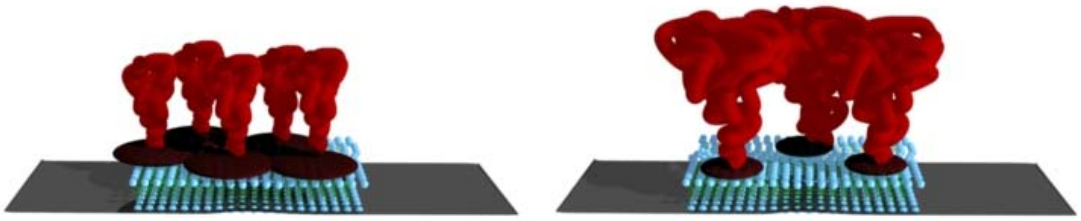


Figure II-49 : Représentation de l'adsorption du copolymère 5-10 (a) et du copolymère 3-30 (b)

Puisque les résultats obtenus avec le dimère associé au copolymère PAA-PAM 5-10 étaient si prometteurs, nous avons voulu associer ce copolymère au monomère (le CTAC) qui montrait clairement une cohésion défaillante avec le copolymère 3-30. Malheureusement, en étudiant l'adsorption de ce système, nous avons vu qu'elle présentait, elle aussi une séparation de phase avec une phase de cylindres et contrairement au système CTAC + PAA-PAM 3-30, nous n'avons pas réussi à trouver les paramètres adéquats qui permettaient d'obtenir un film homogène, le système n'a alors pas pu être étudié avec le SFA. Il faudrait également étudier ce système suivant la concentration en copolymère pour voir si une meilleure cohésion peut être obtenue.

Les propriétés de lubrification du système ont jusqu'alors été mesurées par le SFA. Cependant comme nous l'avons dit en introduction, avec cette technique, les conditions expérimentales ne représentent pas forcément la réalité d'utilisation de films lubrifiants. Afin de tester le comportement de notre film dans un environnement macroscopique plus proche de la réalité, nous l'avons étudié au moyen du tribomètre IRIS.

2.3.4. Etude des propriétés de lubrification du système mixte dimère/PAA-PAM au tribomètre IRIS

Les expériences que j'ai menées sur le tribomètre IRIS ont été réalisées au LTDS grâce à une collaboration avec Juliette CAYER-BARRIOZ. Comme déjà dit, dans ces études les conditions expérimentales sont plus proches de celles d'application, les gammes de compression sont beaucoup plus importantes que celles du SFA, comprises entre 0 et 20N, ce qui correspond à des pressions de contact allant jusqu'à 450 MPa compte-tenu des propriétés élastiques des solides en contact, ainsi que les vitesses de cisaillement, V ($25\mu m.s^{-1}$ à $3m.s^{-1}$). Les surfaces utilisées sont un disque de 60 mm de diamètre recouvert de 15 nm de chrome semi-réfléchissant et de silice (200 nm d'épaisseur) et d'une bille en acier 100 C6 de 9.525 mm de rayon. La rugosité des supports est dans ce cas plus importante que celle des feuillets de mica : la rugosité de la bille est de 10 nm et celle du disque de 5 nm, ce qui correspond à une rugosité combinée de 11 nm.

Une expérience au tribomètre Iris se fait en deux étapes. Le film doit d'abord être adsorbé sur chacune des surfaces. La première étape est donc une phase de roulement pur afin d'alimenter le contact en lubrifiant et la deuxième étape concerne la phase de cisaillement.

2.3.4.1. Formation du film lubrifiant

Pour se rapprocher des conditions expérimentales du SFA, nous avons essayé d'adsorber le film sur les supports avant l'expérience en les laissant au repos dans la solution. Nous avons rencontré plusieurs obstacles qui n'ont pas rendu l'expérience concluante. La bille étant en acier, elle ne peut rester que quelques heures au contact de la solution aqueuse sans rouiller. De plus, contrairement à l'enceinte du SFA, dans la configuration de cette expérience, les surfaces ne sont pas immergées dans la solution, elles sèchent rapidement. Le film ne peut donc être formé que lorsque les surfaces sont en roulement et que du fluide est entrainé dans le contact.

La phase de roulement pur est une étape où la bille et le disque sont en contact et dans le cas présent soumis à une force normale de 13 N. Au point de contact, ils tournent à une même vitesse qui définit la vitesse d'entrainement *Ve*. Le choix de la vitesse d'entrainement, *Ve* est critique car cette dernière gouverne l'alimentation du contact d'une part grâce à la quantité de lubrifiant entrainée et d'autre part en déterminant le temps de contact : si elle est trop rapide, le lubrifiant est entrainé mais n'a pas le temps de s'adsorber. Si au contraire elle est trop lente,

la quantité de matière introduite dans le contact n'est pas suffisante, le film n'est pas assez alimenté et se forme moins bien. Une première expérience qualitative nous a permis de déterminer une gamme de vitesse adéquate pour notre étude. Nous utiliserons donc une vitesse de roulement à 200 $mm.s^{-1}$, ce qui correspond à un temps de contact d'environ 1ms. Nous étudierons le comportement du système mixte dimère associé au copolymère 3-30. Pour toute l'étude, le ratio en copolymère sera Z=1.

Dans ces conditions expérimentales, nous observons une déformation élastique des parois en contact suite à la forte pression appliquée (environ 300 MPa). En terme de régime de lubrification, il s'agit ici d'un régime limite/mixte et non elastohydrodynamique car l'épaisseur du film est mince (de l'ordre de 13 nm), la viscosité et la piezoviscosité sont très faible.

La visualisation du contact en temps réel permet de quantifier l'épaisseur du film formé dans le contact avec le temps. Des interférogrammes acquis à intervalle de temps régulier sont présentés sur la figure suivante :

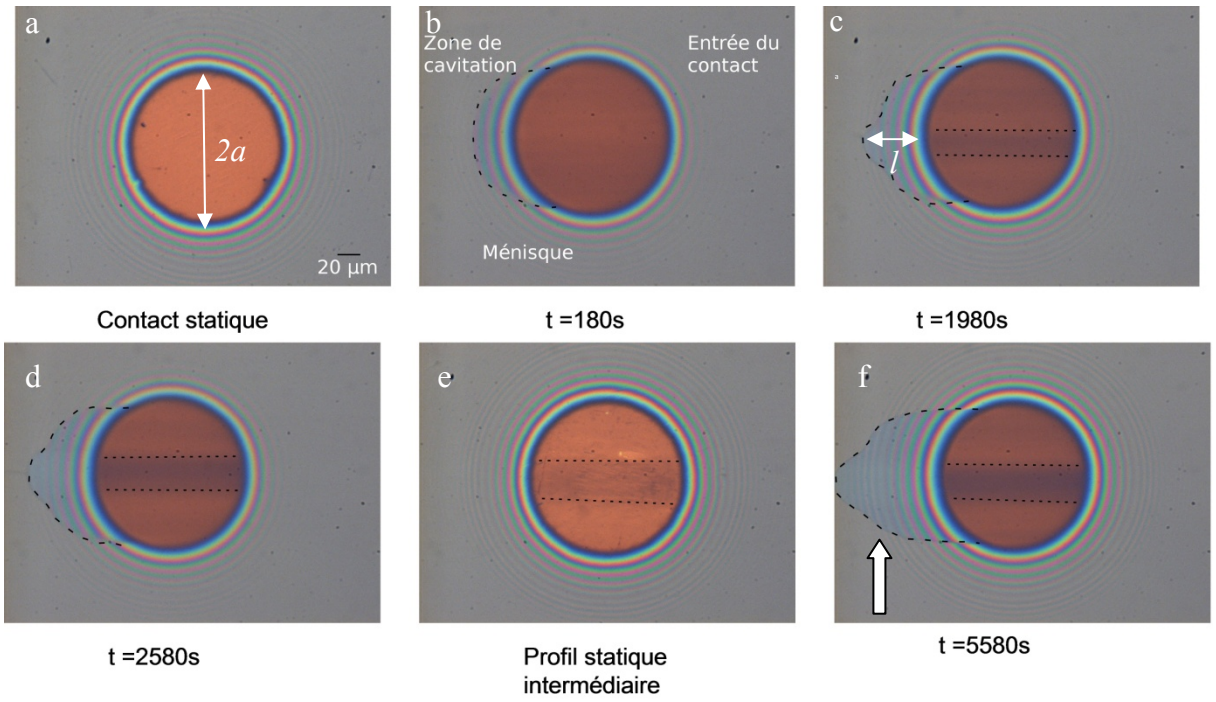


Figure II-50 : Suivi de la cinétique de formation d'un film lubrifiant mixte dimère + PAA-PAM 3-30 Z=1 par images prises à la caméra CCD d'un contact entre la bille et le disque du tribomètre Iris L=13N Ve=200mm.s^{-1}

La première image (a) présente le contact disque-bille en statique, c'est-à-dire que la bille et le disque ne sont pas encore en mouvement et le film n'est pas encore adsorbé. La couleur au centre correspond à une épaisseur nulle. Cet interférogramme sert d'image de référence. Lorsque le film s'adsorbe sur les surfaces, le contact s'assombrit et devient bleuté. En regardant les images ci-dessus (b, c, d, f), nous voyons que la zone centrale du contact bleuit avec le temps, l'épaisseur augmente à vitesse d'entrainement constante, le film s'adsorbe donc bien sur les surfaces. Un cliché intermédiaire du contact statique (sans roulement) (e) permet de voir la quantité de matière réellement adsorbée. En effet, en phase de roulement pur, l'épaisseur résulte de deux contributions : une première contribution liée à l'entrainement, constante à vitesse constante, $D_{entrainement}$, et une seconde reliée à l'adsorption du film sur les surfaces et qui varie avec le temps, $D_{adsorption}$. Ainsi, le fluide entrainé dans le contact mais non adsorbé contribue à assombrir le contact.

Nous remarquons sur chaque image la présence d'une bande plus foncée au centre du contact, elle devient plus marquée avec le temps. Elle indique que le film est créé préférentiellement dans cette zone ce qui peut s'expliquer par le fait que la pression est plus importante à cette endroit. Ce résultat nous incite à penser que la pression joue un rôle prépondérant dans l'adsorption du film. L'adsorption du film peut être quantifiée par l'analyse des images.

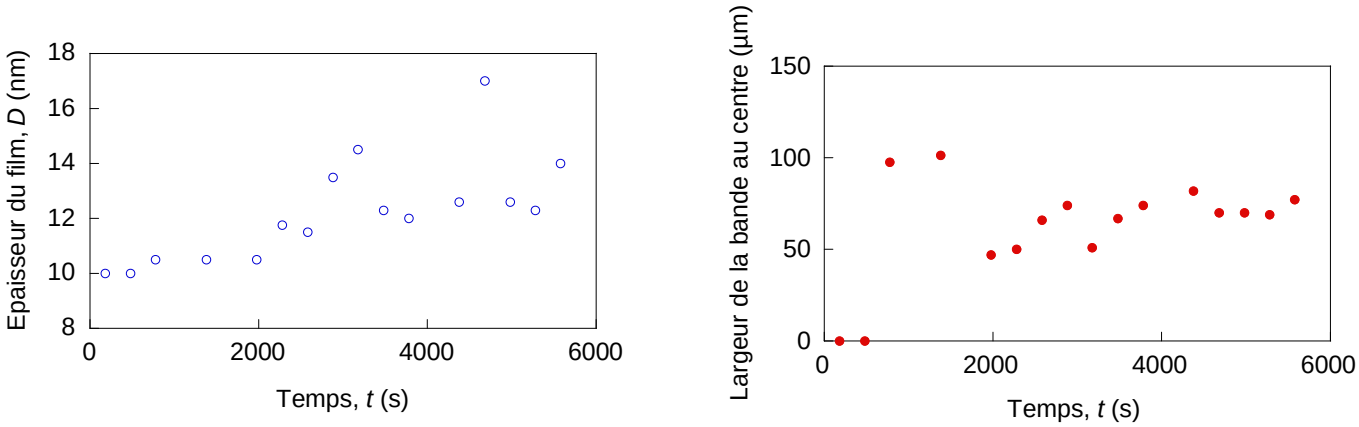


Figure II-51 : Cinétique d'adsorption du film mixte dimère/PAA-PAM 3-30 Z=1, L=13N, Ve=200mm.s^{-1} avec l'épaisseur mesurée au centre du contact (cercles ouverts) et la largeur de la bande au centre du contact (cercles fermés)

Pour les deux paramètres étudiés, la largeur de la bande et l'épaisseur mesurée au centre, l'évolution est similaire (Figure II-51). Nous avons dans un premier temps une augmentation continue avec le temps puis vers 4000s un plateau est atteint, le film n'augmente plus. L'épaisseur finale du film est de l'ordre de 13 nm, ce qui est du même ordre de grandeur que

les épaisseurs que l'on obtenait en SFA, Notons tout de même que cette mesure est bien moins précise que ne peut l'être celle faite avec le SFA.

En sortie de contact (flèche blanche sur la Figure II-50), nous pouvons apercevoir un ménisque dont la forme change avec le temps. La forme du ménisque dans la zone de cavitation résulte de l'équilibre entre les forces hydrodynamiques, qui tendent à expulser le lubrifiant hors du contact, et les forces de mouillage, qui ramènent le lubrifiant sur la piste de roulement[39]. La longueur du ménisque, *l* dépend de la viscosité du fluide, de la vitesse d'entrainement *Ve* et de la tension superficielle liquide/vapeur,γ_{LV} , elle est définie par l'équation ci-dessous[39] :

$$l \approx \frac{\eta V_e}{\gamma_{LV}}$$

Sur la figure II-50, nous pouvons voir que la longueur du ménisque augmente avec l'adsorption du film et suit même la même configuration géométrique (appendice au même niveau de la bande d'adsorption). L'augmentation de *l* peut être expliquée d'une part par l'augmentation de la viscosité dans le contact suite à l'adsorption du film mixte. D'autre part cette adsorption induit également une variation de la tension de surface solide/liquide γ_{LS} et donc de l'angle de contact dont l'expression ci-dessus ne tient pas compte mais qui est pourtant identifiable sur la figure par le changement de forme en apex du ménisque.
A partir de ces résultats, nous pouvons dire que le système dimère + PAA-PAM 3-30 avec un ratio Z=1 est capable de créer un film entre des surfaces d'acier et de verre en roulement même avec une viscosité proche de celle de l'eau. Nous allons ainsi pouvoir étudier son comportement en cisaillement.

2.3.4.2. Propriétés en friction

Après la formation du film, ses propriétés en friction sont mises à l'épreuve en imposant une vitesse de glissement, *V*, (la vitesse de la bille est différente de celle du disque), tout en maintenant une vitesse d'entrainement constante. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le chapitre 1. Les valeurs de couple mesurées pour un film de dimère + PAA-PAM 3-30 pour différentes vitesses de glissement sont représentées sur la figure ci-dessous.

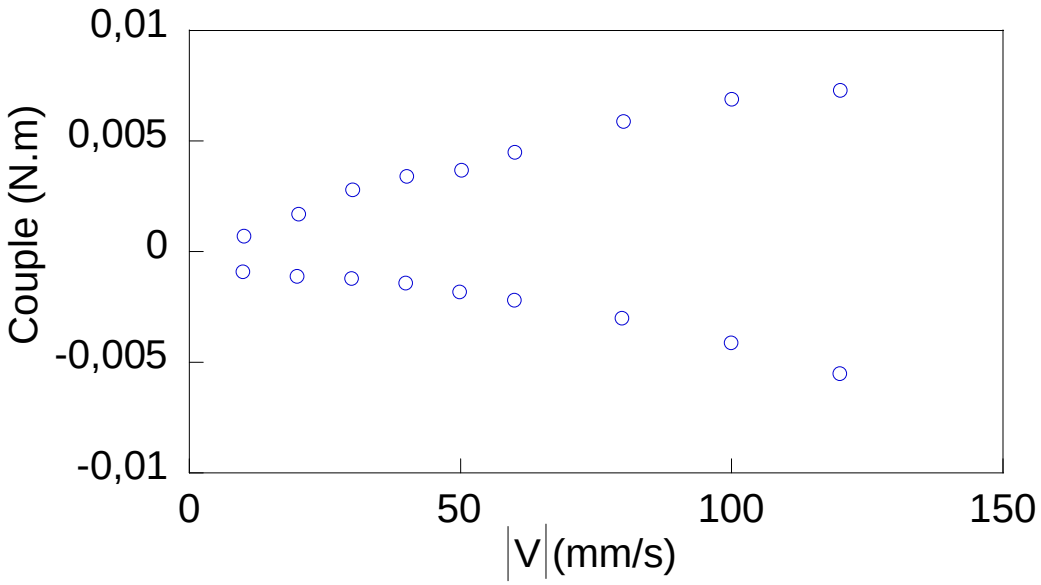


Figure II-52 : Couple mesuré pour un film de dimère + PAA-PAM 3-30 Z=1L=13N pour différentes vitesses de glissement V. Le graphe est représenté ici en fonction de la valeur absolue de V.

Sur cette figure, nous voyons pour chaque valeur de V une valeur de couple positive et une négative. Il s'agit en réalité de la valeur de couple obtenue pour V négative et positive. De par sa définition, V positive correspond à une vitesse de bille supérieure à celle du disque et inversement pour V négative. Sur la Figure II-52, nous voyons que le couple augmente linéairement avec la vitesse de glissement et que la valeur du couple est dépendante de la surface qui tourne le plus vite, les droites ne sont pas symétriques par rapport à l'axe des abscisses. Cela signifie que le film n'est pas adsorbé de la même manière sur les deux surfaces. Il est plus important quand la bille tourne plus vite que le disque, il est par conséquent mieux adsorbé sur le disque. Ce résultat semble conforter les observations faites lors de la formation du film en roulement pur : le disque en silice se charge négativement en solution aqueuse et est propice à l'adsorption du tensioactif.

A partir de la mesure des efforts lors de l'expérience, il est possible de mesurer le coefficient de friction en glissement du système. En effet, le couple est composé d'une composante dite de Poiseuille relative à l'entrainement du fluide et d'une composante de Couette qui correspond au cisaillement du film (chapitre 1). Nous ne sommes intéressés que par la composante de Couette, de cisaillement d'un film d'épaisseur constante qui est obtenue en moyennant les valeurs de couples mesurées pour V positive et V négative.

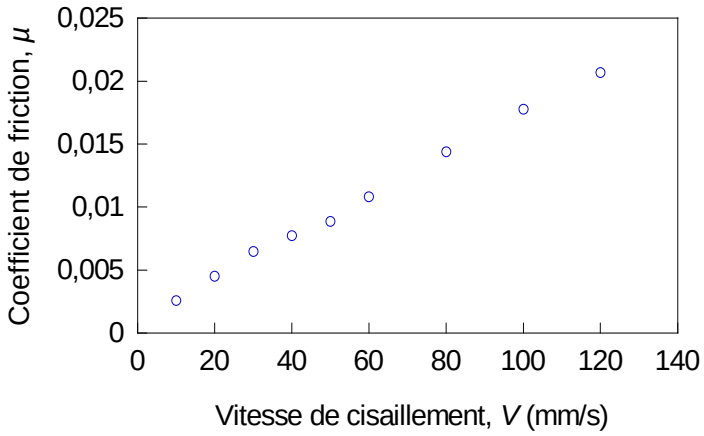


Figure II-53 : Coefficient de friction en glissement en fonction de la vitesse de cisaillement pour un film mixte de dimère et PAA-PAM 3-30 Z=1 L=13N pour une vitesse d'entrainement de 200 mm.s^{-1}.

Le coefficient de friction varie linéairement avec la vitesse de cisaillement (Figure II-53). Il est remarquable que le coefficient de friction soit si bas malgré une épaisseur de film très faible de l'ordre de 13 nm. Ce résultat est donc très prometteur.

Afin de pouvoir comparer la friction mesurée à l'échelle nanométrique avec le SFA et à une échelle plus macroscopique avec le tribomètre, il est intéressant de convertir ces données en contrainte de cisaillement. L'aire de contact est mesurée à partir des clichés du contact obtenus par la caméra CCD.

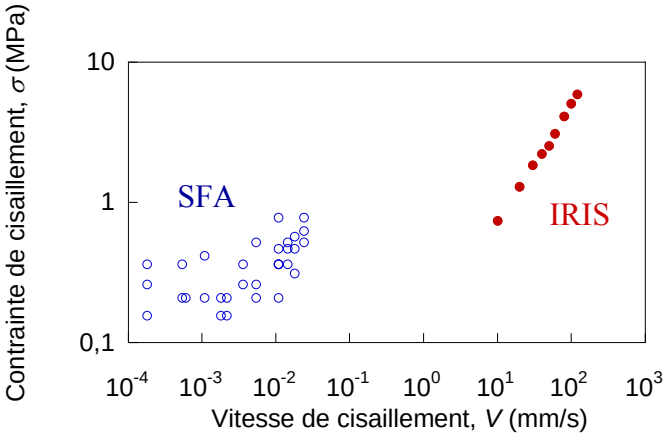


Figure II-54 : Courbe de glissement du système mixte dimère + PAA-PAM 3-30 Z=1 pour une charge de 1.05 mN mesure à la SFA (cercles ouverts) et pour une charge de 13N avec Ve= 200mm.s^{-1} (cercles fermés) mesurées avec le tribomètre IRIS.

La contrainte de cisaillement obtenue dans des conditions macroscopiques est supérieure à celle mesurée dans le SFA. Ce résultat était prévisible compte-tenu des conditions expérimentales plus sévères sur le tribomètre IRIS en termes de pressions de contact et de vitesse de cisaillement. Cependant, il reste cohérent avec les résultats que nous obtenons avec

le SFA et la contrainte de cisaillement reste faible, ce qui souligne la tenue au cisaillement de la couche adsorbée de polymère. Les instabilités que nous avons vu ave le SFA ne peuvent être identifiées ici, tout simplement parce qu'il s'agit d'effets moléculaires, invisibles à cette échelle. La taille du contact ainsi que les pressions de contact et les vitesses très différentes peuvent aussi en être responsables.

Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, nous assistons à partir d'une certaine vitesse (80 mm/s) à l'endommagement du film lubrifiant et des surfaces. Cela est caractérisé sur les interférogrammes par l'apparition de rayures de couleur très claires par exemple sur l'interférogramme (c) de la Figure II-55.

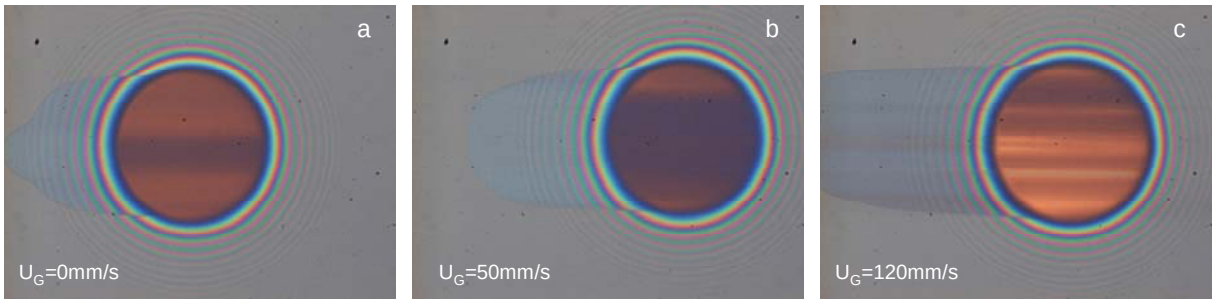


Figure II-55 Evolution du contact avec le cisaillement (a)le système est en roulement pur, (b) la vitesse de cisaillement est de 50 mm/s et (c) la vitesse de cisaillement est 120 mm/s, le film s'endommage

Ainsi l'étude des films composés de tensioactifs dimèriques et de copolymères PAA-PAM 3-30 dans des conditions macroscopiques est très prometteuse. Il est possible de construire un film dans le contact de faible épaisseur (environ 13 nm). Malgré sa faible épaisseur, le film peut être cisaillé et nous avons mesuré un coefficient de friction de l'ordre de 0,01pour une vitesse de cisaillement de l'ordre de 50 mm.s^{-1}.

2.4. Conclusion

L'objectif de cette étude était d'améliorer la cohésion mécanique d'une bicouche de tensioactifs tout en conservant ses bonnes propriétés de lubrification. La solution envisagée est d'ajouter un copolymère dibloc avec un bloc polyéléctrolyte de charge opposée à celle du tensioactif afin de construire un réseau renfort en surface. Les résultats ont montré qu'il existait bien une coadsorption du tensioactif et du copolymère et que la présence de ce dernier améliorait globalement la cohésion du système. Elle subit cependant l'influence de plusieurs paramètres comme la concentration en copolymère, le degré d'oligomérisation du tensioactif

ou encore la taille du copolymère. Une étude précédente[5] avec le système à base de tensioactifs trimèriques a montré que sur une gamme de *Z* de [0,3 ;1[, le système mixte était cohésif et très bon lubrifiant. Les cinétiques d'adsorption du système trimérique sont cependant lentes et au-delà de *Z*=1, les qualités de cohésion du film adsorbé diminuent avec l'apparition de transitions dynamiques. Dans cette étude, nous avons principalement étudié le système à base de gemini. Nous avons montré que bien que le film adsorbé soit homogène et lisse, il existait pour Z>0,6 une transition de conformation sur le film. Elle serait attribuée à des interactions PAA-PAM pour des chaînes de PAM assez longues. Pour des Z>1,2, des hétérogénéités se développent sur le film. Actuellement, nous ne connaissons pas leur origine ni s'il s'agit d'une séparation de phase ou d'une agrégation.

Comme pour le système trimérique, l'étude sous cisaillement de ces films pour des ratios Z ≥1 a mis en avant des transitions dynamiques. Ces transitions s'apparentent à des processus de délamination qui interviennent entre les différentes couches du film. Le film pourrait en effet être schématisé par trois couches (Figure II-56). La première couche correspond à la monocouche de tensioactif adsorbée, la couche n°2 à la monocouche auto-assemblée avec le copolymère et la dernière couche correspond aux chaînes de copolymère.

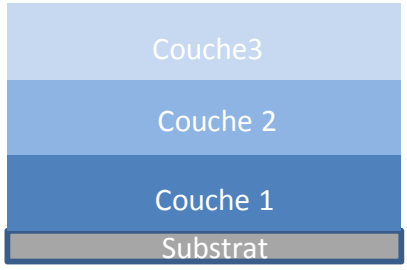


Figure II-56 : Représentation schématique du film mixte tensioactif-copolymère adsorbé sur un substrat

Deux types de transition on été mises en évidence. La transition $SS_L \longrightarrow SS_{L'}$ correspond à une délamination partielle du film de copolymère (couche 3). Après cette transition, le système revient sur un état stable de basse friction. La transition $SS_L \longrightarrow SS_H$ est une transition en deux étapes. Il se produit dans un premier temps une délamination partielle du film de polymère (couche 3) puis une délamination quasi-totale de la couche 2 qui fait penser à l'hémifusion. Le système est alors sur un état de haute friction. Il est possible de revenir à un état stable de basse friction en changeant les paramètres de cisaillement et en réintroduisant ainsi de la matière dans le contact.

Les phénomènes transitoires sont observés pour des degrés d'oligomérisation du tensioactif 2 et 3 (dimère et trimère). Cependant, la caractérisation des transitions dynamiques a été

facilitée par l'utilisation du gemini car les cinétiques de relaxation sont beaucoup plus rapides. L'utilisation d'un monomère présente un comportement adhésif avec de mauvaises propriétés de lubrification qui montrent que le copolymère n'est pas suffisant pour assurer le renfort du film.

L'explication de ces transitions dynamiques reste en suspens. Cette perte de cohésion pourrait être liée au possible collapse des chaînes de PAM ou à la présence d'hétérogénéités à la surface des films.

Nous avons montré que le rapport d'asymétrie du copolymère est un paramètre important pour optimiser le système et éviter la perte de cohésion aux grands Z. En effet un copolymère de plus faible masse PAA-PAM 5-10 est plus performant que le PAA-PAM 3-30. Les transitions d'endommagement sont plus difficiles à déclencher (elles ne sont présentes uniquement aux fortes compressions) et la lubrification est très bonne. Les molécules de PAM étant plus petites, le PAA a une meilleur capacité à s'adsorber et la couche obtenue est certainement plus dense. Ce système est donc très prometteur.

Le concept de bicouches de tensioactifs renforcées par un réseau de copolymères physiquement réticulés s'avère donc efficace. Les conditions pour optimiser le système sont d'utiliser un tensioactif avec un faible degré d'oligomérisation pour favoriser des cinétiques rapides de mise à l'équilibre et un copolymère avec une asymétrie en faveur du bloc associatif pour faciliter l'extension du réseau sur la surface. Le système dimère/PAA-PAM 5-10 répond à ces conditions et montre de très bonnes performances en SFA à Z=1. Il faut maintenant préciser ces résultats sur une gamme de Z plus étendue et par une étude avec le tribomètre IRIS.

L'inconvénient de ce type de systèmes est que les bonnes propriétés de lubrification reposent sur le fait que les composants sont chargés dont des tensioactifs cationiques. Ceci rend difficile leur utilisation en cosmétologie par exemple. Il faudrait donc utiliser des systèmes basés sur des interactions hydrogène avec par exemple des molécules de type « sucre ».

1. Liu, J. & Ducker, W.A. Surface-Induced Phase Behavior of Alkyltrimethylammonium Bromide Surfactants Adsorbed to Mica, Silica, and Graphite. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 8558-8567 (1999).
2. Berret, J., Herve, P., Aguerre-Chariol, O. & Oberdisse, J. Colloidal Complexes Obtained from Charged Block Copolymers and Surfactants: A Comparison between Small-Angle Neutron Scattering, Cryo-TEM, and Simulations†. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 8111-8118 (2003).
3. Hervé, P. et al. Novel core-shell structure for colloids made of neutral/polyelectrolyte diblock copolymers and oppositely charged surfactants. *Europhys. Lett.* **58**, 912-918 (2002).
4. Berret, J. et al. Electrostatic Self-Assembly of Oppositely Charged Copolymers and Surfactants: A Light, Neutron, and X-ray Scattering Study. *Macromolecules* **37**, 4922-4930 (2004).
5. Drummond, C., Marinov, G. & Richetti, P. Reinforcement of a Surfactant Boundary Lubricant Film by a Hydrophilic−Hydrophilic Diblock Copolymer†. *Langmuir* **24**, 1560-1565 (2008).
6. Subbotin, A., Semenov, A., Manias, E., Hadziioannou, G. & ten Brinke, G. Nonlinear Rheology of Polymer Melts under Shear Flow. *Macromolecules* **28**, 3898-3900 (1995).
7. Bright, J.N. & Williams, D.R.M. Membrane- and Surface-Grafted Polymers and Proteins in Shear Flows:□ Chain Mobility and Transport Coefficients. *Langmuir* **15**, 3836-3844 (1999).
8. Voinova, M.V., Jonson, M. & Kasemo, B. [`]Missing mass' effect in biosensor's QCM applications. *Biosensors and Bioelectronics* **17**, 835-841 (2002).
9. Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*.
10. Sivadasan, K., Somasundaran, P. & Turro, N.J. Fluorescence and viscometry study of complexation of poly(acrylic acid) with poly(acrylamide) and hydrolysed poly(acrylamide). *Colloid & Polymer Science* **269**, 131-137 (1991).
11. Fears, K.P., Creager, S.E. & Latour, R.A. Determination of the Surface pK of Carboxylic- and Amine-Terminated Alkanethiols Using Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Langmuir* **24**, 837-843 (2008).
12. O'Reilly, J.P., Butts, C.P., I'Anso, I.A. & Shaw, A.M. Interfacial pH at an Isolated Silica−Water Surface. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 1632-1633 (2005).
13. Eustace, D.J., Siano, D.B. & Drake, E.N. Polymer compatibility and interpolymer association in the poly(acrylic acid)-polyacrylamide-water ternary system. *Journal of Applied Polymer Science* **35**, 707-716 (1988).
14. Briscoe, B., Luckham, P. & Zhu, S. On the Effects of Water Solvency towards Non-Ionic Polymers. *Proceedings: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **455**, 737-756 (1999).
15. Thiyagarajan, P., Chaiko, D.J. & Hjelm, R.P. A Neutron Scattering Study of Poly(ethylene glycol) in Electrolyte Solutions. *Macromolecules* **28**, 7730-7736 (1995).
16. Ananthapadmanabhan, K.P. & Goddard, E.D. Aqueous biphase formation in polyethylene oxide-inorganic salt systems. *Langmuir* **3**, 25-31 (1987).
17. Zhang, Y., Furyk, S., Bergbreiter, D.E. & Cremer, P.S. Specific Ion Effects on the Water Solubility of Macromolecules: PNIPAM and the Hofmeister Series. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 14505-14510 (2005).
18. Gao, C., Chen, B. & Möhwald, H. Thermosensitive poly(allylamine)-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers: Salt-tuned phase separation, particle formation and their applicability on curved surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **272**, 203-210 (2006).
19. Liu, X., Chen, Q., Xu, K., Zhang, W. & Wang, P. Preparation of polyacrylamide aqueous dispersions using poly(sodium acrylic acid) as stabilizer. *Journal of Applied Polymer*

Science **113**, 2693-2701 (2009).
20. Feng, Y. et al. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine. *Polymer* **46**, 9283-9295 (2005).
21. Ducker, W.A. & Wanless, E.J. Adsorption of Hexadecyltrimethylammonium Bromide to Mica: Nanometer-Scale Study of Binding-Site Competition Effects. *Langmuir* **15**, 160-168 (1999).
22. Chen, Y.L., Chen, S., Frank, C. & Israelachvili, J. Molecular mechanisms and kinetics during the self-assembly of surfactant layers. *Journal of Colloid and Interface Science* **153**, 244-265 (1992).
23. Lamont, R.E. & Ducker, W.A. Surface-Induced Transformations for Surfactant Aggregates. *Journal of the American Chemical Society* **120**, 7602-7607 (1998).
24. Hayes, W.A. & Schwartz, D.K. Two-Stage Growth of Octadecyltrimethylammonium Bromide Monolayers at Mica from Aqueous Solution below the Krafft Point. *Langmuir* **14**, 5913-5917 (1998).
25. Godet, M. The third-body approach: A mechanical view of wear. *Wear* **100**, 437-452 (1984).
26. Fillot, N., Iordanoff, I. & Berthier, Y. Modelling third body flows with a discrete element method--a tool for understanding wear with adhesive particles. *Tribology International* **40**, 973-981 (2007).
27. Pooley, C.M. & Tabor, D. Friction and Molecular Structure: The Behaviour of Some Thermoplastics. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **329**, 251-274 (1972).
28. Chateauminois, A. & Briscoe, B.J. Nano-rheological properties of polymeric third bodies generated within fretting contacts. *Surface and Coatings Technology* **163-164**, 435-443 (2003).
29. Briscoe, B.J., Chateauminois, A., Lindley, T.C. & Parsonage, D. Fretting wear behaviour of polymethylmethacrylate under linear motions and torsional contact conditions. *Tribology International* **31**, 701-711 (1998).
30. Drummond, C., In, M. & Richetti, P. Behavior of adhesive boundary lubricated surfaces under shear: Effect of grafted diblock copolymers. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics* **15**, 159-165 (2004).
31. Raviv, U. et al. Properties and Interactions of Physigrafted End-Functionalized Poly(ethylene glycol) Layers. *Langmuir* **18**, 7482-7495 (2002).
32. Yamada, S. Layering Transitions and Tribology of Molecularly Thin Films of Poly(dimethylsiloxane). *Langmuir* **19**, 7399-7405 (2003).
33. Hu, H., Carson, G.A. & Granick, S. Relaxation time of confined liquids under shear. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2758 (1991).
34. Drummond, C., Israelachvili, J. & Richetti, P. Friction between two weakly adhering boundary lubricated surfaces in water. *Phys. Rev. E* **67**, 066110 (2003).
35. Richetti, P., Drummond, C., Israelachvili, J., In, M. & Zana, R. Inverted stick-slip friction. *Europhys.Lett* **55**, 653
36. Drummond, C., Elezgaray, J. & Richetti, P. Behavior of adhesive boundary lubricated surfaces under shear: A new dynamic transition. *Europhys.Lett* **58**, 503 (2002).
37. Tadmor, R., Janik, J., Klein, J. & Fetters, L.J. sliding friction with polymer brushes. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 115503 (2003).
38. Marques, C.M. & Joanny, J.F. Block copolymer adsorption in a nonselective solvent. *Macromolecules* **22**, 1454-1458 (1989).
39. Bouré, P. Lubrifiaction et usure du contact fil/outil en trefilage humide. (1999)

CHAPITRE 3: Etude du renforcement de la cohésion d'un film de copolymère tribloc par réticulation chimique

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'il était possible d'améliorer la cohésion d'une bicouche de tensioactifs tout en gardant de bonnes propriétés de lubrification en ajoutant un copolymère associatif. Nous avons effectué une réticulation physique du film adsorbé. Cette technique présente cependant quelques limites, nous pouvons penser qu'une réticulation physique ne suffira pas à assurer la cohésion du film notamment sous des contraintes mécaniques sévères. Au contraire, avec une réticulation chimique qui permettrait de créer des liaisons covalentes entre les molécules du film lubrifiant, les gammes de contraintes applicables devraient être plus larges. L'objectif de cette partie est donc d'élaborer des films moléculaires auto-assemblés par adsorption et d'améliorer leur cohésion par une réticulation chimique. Nous allons suivre une démarche assez similaire à celle du chapitre 2. Pour chaque étude (QCM, AFM, SFA), nous étudierons dans un premier temps l'adsorption sur les surfaces et le comportement du film auto-assemblé et nous mettrons en évidence son manque de cohésion. Nous caractériserons ensuite l'impact de la réaction de réticulation sur ce même film.

CHAPITRE 3: Etude du renforcement de la cohésion d'un film de copolymère tribloc par réticulation chimique ____ *155*

3.1. Rappels et précisions ____ 156

3.1.1. Système étudié ____ 156

3.1.2. La poly(L-lysine) ____ 156

3.1.3. Réaction de réticulation ____ 158

3.1.4. Etudes précédentes ____ 161

3.2. Système Plys-PAA-Plys : Résultats expérimentaux ____ 168

3.2.1. Chimie et procédés ____ 168

3.2.2. Comportement en solution ____ 169

3.2.3. Etude de l'adsorption par QCM ____ 171

3.2.4. Structure et cohésion du film adsorbé : Etude par AFM ____ 179

3.2.5. Etude du comportement tribologique du gel moléculaire à l'aide du SFA ____ 191

3.3. Conclusion ____ 204

3.1. Rappels et précisions

3.1.1. Système étudié

Dans ce chapitre, des films lubrifiants composés de copolymères triblocs seront étudiés. L'auto-assemblage des macromolécules sur les surfaces d'étude sera effectué via un bloc polyélectrolyte de charge opposée à celle de la surface, la poly(L-lysine) et la lubrification sera assurée par un deuxième bloc poly(L-lysine). Les deux blocs sont liés par un bloc PAA afin d'avoir sur la surface des brosses de polyélectrolytes. Comme vu au chapitre 1, les polyélectrolytes peuvent s'avérer de très bons lubrifiants. Le comportement de bon lubrifiant de telles molécules est cependant souvent vérifié seulement en-dessous d'un certain cisaillement [1,2]. Au-dessus, la force de friction augmente, le système devient adhésif et très mauvais lubrifiant. Ceci est attribué à un manque de cohésion du film. L'objectif de ce travail est d'étudier l'intérêt d'une réaction de réticulation chimique entre macromolécules adsorbées sur la cohésion et les propriétés de friction du film (Figure III-1). Nous souhaitons construire un hydrogel dont les bonnes propriétés de lubrification ont déjà été démontrées[3]. Une étude a déjà été menée, la réticulation avait été effectuée sur les blocs extérieurs qui servaient aussi d'ancres d'adsorption. Les performances de lubrification du film en avaient alors été affectées. Nous mènerons cette nouvelle étude en envisageant la réticulation sur le bloc central afin d'éviter toute perturbation sur l'adsorption.

Avant de présenter nos résultats, indiquons quelques prérequis sur les composés utilisés et plus précisément, la poly(L-lysine).

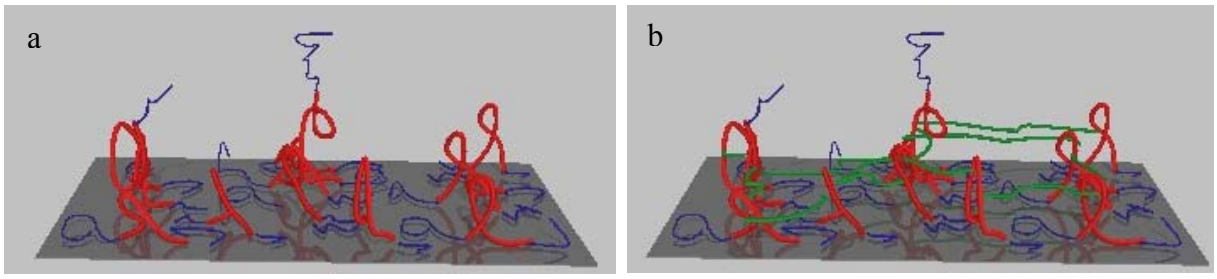


Figure III-1 : Représentation de l'adsorption d'un film de tribloc avant (a) et après (b) réticulation (le réticulant est représenté en vert)

3.1.2. La poly(L-lysine)

Cette molécule a des propriétés particulières qui la rendent intéressante pour élaborer des

surfaces fonctionnelles[4]. En effet, la poly(L–Lysine) est un polypeptide très soluble composé d'un enchaînement de L-Lysine avec des groupes amines à chaque extrémité. Elle peut présenter trois types de conformations[5] : hélice α, feuillet β et pelote statistique. La conformation obéit à différents stimuli tels que le pH, la présence de différentes espèces en solution comme des tensioactifs, des anions ou des polyanions, le solvant ou encore la température.

La poly(L–Lysine) a un pKa aux alentours de 9-10 à 25°C dans une solution de KCl 0,1M[6]. Les groupes amines qui composent la molécule se protonnent à pH acide ou neutre, la molécule est alors chargée. Elle devient neutre aux pH basiques.

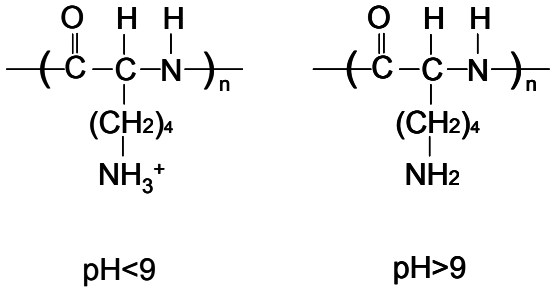


Figure III-2 : Formule chimique de la molécule de poly(L-lysine) suivant le pH.

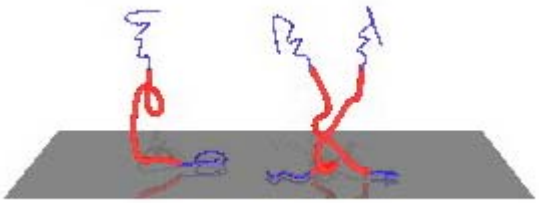
Il a été montré[4] que lorsque la poly(L-Lysine) est chargée en solution aqueuse, elle est configurée sous forme de pelote statistique à cause des répulsions électrostatiques intramoléculaires qui existent sur une même chaîne, elle est alors très hydrophile. Au contraire, lorsqu'elle est neutre, il n'y a plus de répulsion entre les groupes chargés et des liaisons hydrogènes s'établissent à l'intérieur d'une même chaîne entre les unités répétées. La conformation est alors en hélice α. Lorsque des conditions de pH ou de température plus importantes sont imposées, la molécule transite vers une conformation de feuillet β. Cette dernière conformation serait due à l'association des groupes lysines qui contiennent quatre groupes méthylènes apolaires[5]. Par la suite, nous n'observerons pas ces structures, α et β car la molécule de poly(L-lysine) que nous utilisons est relativement courte (23 motifs maximum).

La poly(L-Lysine) s'avère intéressante pour le SFA, car à pH acide ou neutre, elle est chargée positivement et peut ainsi s'adsorber sur le mica de charge opposée.

Nous allons utiliser des copolymères triblocs du type Plys-X-Plys, X étant un bloc de polymère de nature différente : dans cette étude, X=PAA. Notre équipe avait auparavant étudié un copolymère tribloc avec X=PDMS. Chaque bloc a une fonctionnalité : auto-adsorption, réticulation et lubrification.

Avec cette molécule, l'adsorption en milieu aqueux sur la surface s'effectue à pH acide par les blocs poly(L-lysines). Deux configurations peuvent exister :

- soit l'adsorption est réalisée par un seul des deux blocs, l'autre bloc étant un libre (Figure III-3).
- soit chacun des deux blocs de polylysine est adsorbé sur la surface, laissant le bloc X orienté vers l'extérieur. En milieu aqueux, cette configuration est défavorable pour le bloc X, qui est hydrophobe (PDMS) ou légèrement hydrophobe à pH acide (PAA). Il devrait donc s'associer par attraction hydrophobe avec un bloc X d'une autre molécule pour former un dimère puis une bicouche si les concentrations en solution et en surface le permettent (Figure III-3).



<u>Figure III-3</u> : Représentation des deux modes d'adsorption en milieu aqueux de la molécule Plys-X-Plys à pH acide sur une surface négativement chargée, à gauche l'adsorption est réalisé par un bloc Plys (en bleu) tandis que l'autre reste libre à l'interface avec le bloc X (en rouge) ; à droite : les deux blocs Plys sont adsorbés, une autre molécule s'associe par attraction hydrophobe entre les blocs X.

Ces deux configurations induisent que des blocs chargés de poly(L-lysine) restent libres en surface, pouvant ainsi apporter de bonnes propriétés de lubrification.

Sur ces triblocs, une réaction de réticulation a posteriori peut être effectuée par le bloc extérieur de Plys comme cela a précédemment été réalisé par notre équipe (X=PDMS)[8] *ou par le bloc central comme nous le réaliserons dans cette étude (X=PAA).*

3.1.3. Réaction de réticulation

La réaction qui est utilisée nécessite un initiateur, la carbodiimide. La carbodiimide (Figure III-4) est un composé bien connu dans les réactions de réticulation notamment de protéines (lysozymes, myosine, neurotoxine) car elle permet la formation d'amide entre un acide carboxylique et une amine [9].

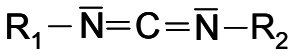


Figure III-4 : Molécule de carbodiimide

Nakajima et Ikada[9] ont précisé le mécanisme réactionnel général de cette réaction (Figure III-5).

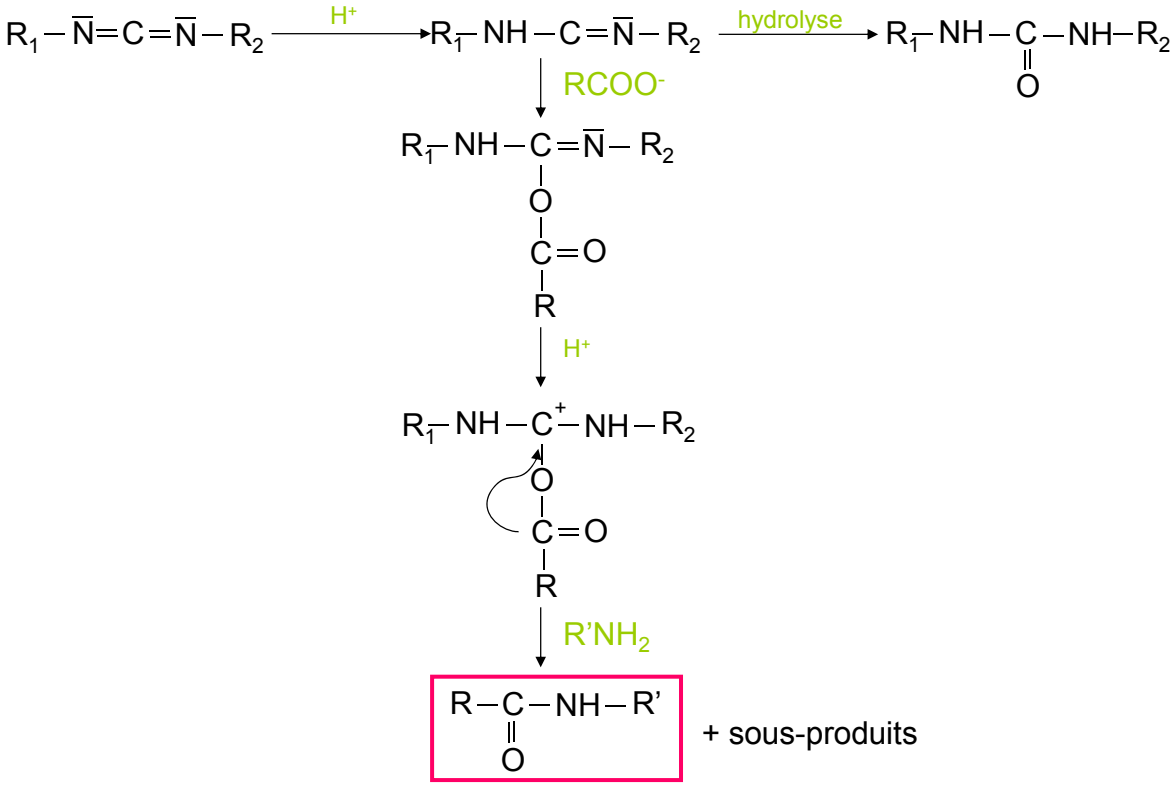


Figure III-5 : Mécanisme de formation d'une amide entre un groupe carboxylique et une fonction amine en présence de carbodiimide[9]

La réaction est effectuée à température ambiante, elle est initiée par la protonation de la carbodiimide, formant ainsi un carbocation qui peut ensuite, soit s'hydrolyser, soit réagir avec un acide carboxylique. Après plusieurs étapes, le produit formé réagit avec l'amine pour former une amide.

Pour mieux comprendre la réaction, nous allons schématiser le mécanisme proposé sur le film adsorbé pour obtenir une réticulation de la couche (Figure III-7):

Nous utiliserons la molécule Plys-X-Plys où X=PAA.

Le bloc de polyacrylamide PAA contient *n* fonctions carboxyliques (Figure III-6) qui vont permettre la réticulation. Le réticulant choisi est une diamine qui permettra *a priori* de lier deux molécules de triblocs entre elles.

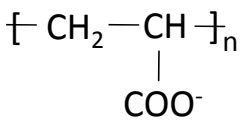


Figure III-6 : Molécule de polyacrylamide

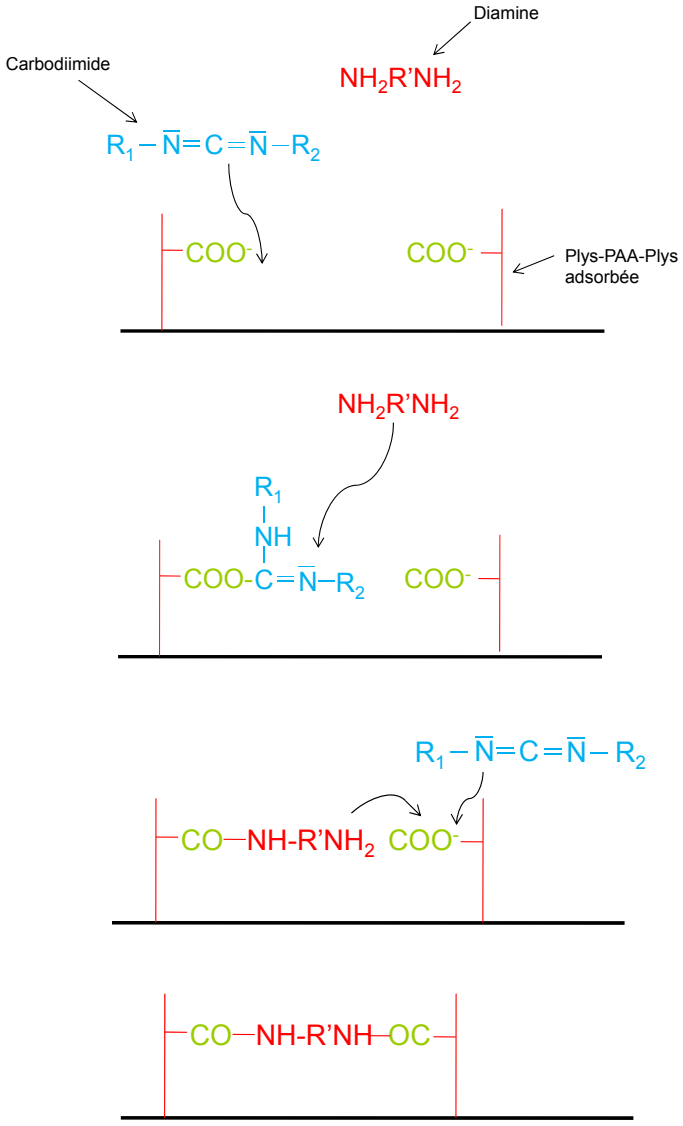


Figure III-7 : Mécanisme de la réaction de réticulation des molécules de Plys-PAA-Plys par une molécule de diamine en présence de carbodiimide.

Le mécanisme de réticulation est présenté sur la Figure III-7. Les deux fonctions amine de la molécule de diamine pourront réagir avec deux fonctions carboxiliques de deux copolymères. La réaction de réticulation ne sera cependant pas totale car certaines molécules de diamine ne réagiront qu'avec une fonction carboxylique ou avec deux fonctions carboxyliques appartenant à la même chaîne, formant ainsi des boucles. Avec le Plys-PDMS-Plys, la

réaction de réticulation était alors réalisée entre les fonctions amines de la poly(L-lysine) et les fonctions carboxyliques du réticulant, un diacide carboxylique.

Lors de leur étude, Nakajima et Ikada[9] ont notamment montré que la réaction de réticulation avec une carbodiimide était plus efficace à pH 5 et lorsque les réactifs (initiateur et réticulant) étaient introduits en une seule étape.

Cette réaction a souvent été utilisée, principalement pour stabiliser des particules de polymères en solution présentant une structure cœur-couronne, dans des conditions particulières de fortes concentrations ou de fortes températures ou encore de conditions de pH extrême[10,11]. Il a été montré par différentes analyses chimiques (infrarouge, RMN)[11] que la réticulation[10] avait bien lieu.

3.1.4. Etudes précédentes

3.1.4.1. Etude d'un système Plys-bloc hydrophobe-Plys

Dans une étude précédente, notre équipe[12] s'est intéressée au système tribloc poly(L-lysine)-polydimethylsiloxane-poly(L-lysine) (Plys-PDMS-Plys). Deux tailles moléculaires ont été utilisées, le $Plys_8$-$PDMS_{40}$-$Plys_8$ (TB8) et le $Plys_{40}$-$PDMS_{40}$-$Plys_{40}$ (TB40). La taille du copolymère et le pH de la solution dans laquelle sont immergées les surfaces ont une influence importante sur les caractéristiques du film adsorbé. L'adsorption se fait en immergeant les surfaces dans une solution en copolymères de 1 $mg.mL^{-1}$ à pH 3 pendant quelques heures, elles sont ensuite rincées à pH 3 ou pH 9.

a. Profil de force normale

- A pH acide, le profil de force sous compression normale mesuré entre deux surfaces de mica recouvertes de copolymère $Plys_8$-$PDMS_{40}$-$Plys_8$ (TB8) est caractérisé par une répulsion à longue portée d'origine électrostatique et une répulsion stérique à courte portée. Il est quasiment réversible en compression-décompression (Figure III-8).

  A pH basique, la répulsion électrostatique est diminuée puisque la polylysine n'est plus chargée. La qualité du solvant à ce pH est mauvaise. De même, le contact est devenu adhésif. La répulsion stérique avant le contact est à plus courte portée, signe que la couche s'est effondrée (Figure III-8).

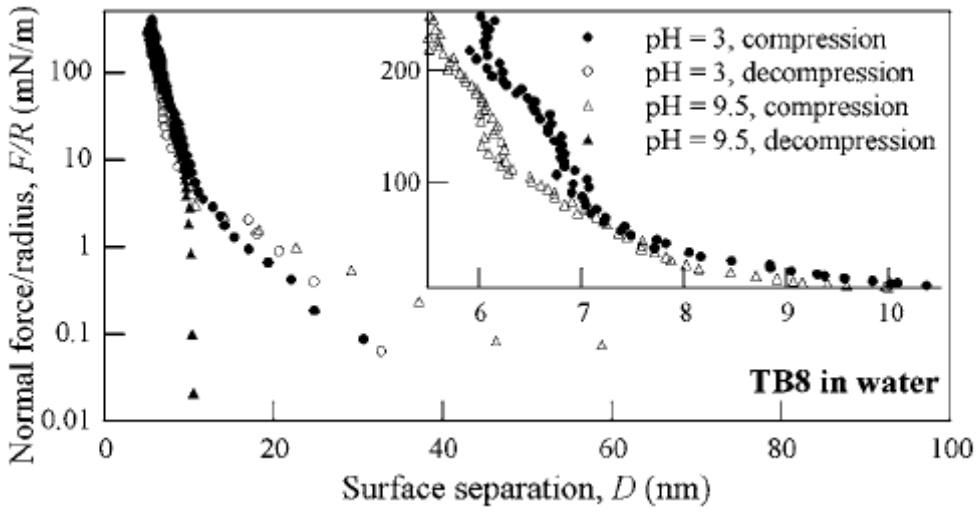


Figure III-8 : Profil de force normale entre deux surfaces de mica recouvertes de TB8 après rinçage à l'eau à pH=3,5 (cercles) et pH =9,5 (triangles) les symboles ouverts correspondent à la compression et les symboles fermés à la décompression[12].

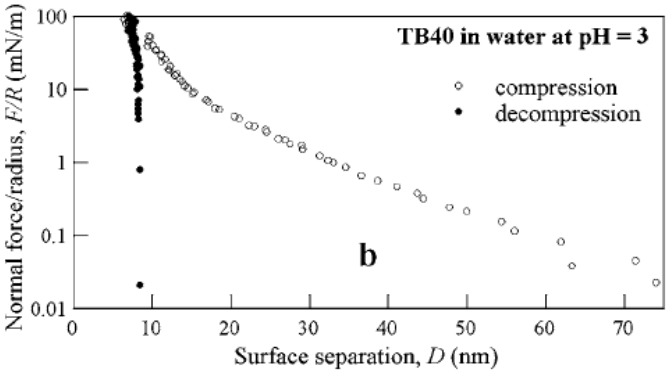


Figure III-9 : Profil de force normale entre deux surfaces de mica recouvertes de TB 40 après rinçage à l'eau pH =3[12]

- L'interaction entre des films de copolymères $Plys_{40}$-$PDMS_{40}$-$Plys_{40}$ (TB40) dans une solution aqueuse pH=3 est caractérisée par un profil de force avec deux régimes distincts : un premier régime avec une répulsion électrostatique importante caractéristique de surfaces chargées. Dans cette zone de compression, le profil de force est similaire en compression et en décompression. Un deuxième régime est caractérisé par un saut adhésif puis une barrière de répulsion en compression. En décompression, le système est trouvé adhésif. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de ce résultat, un phénomène de pontage ou un phénomène qui s'apparente à celui de l'hémifusion observée dans le cas des bicouches de tensioactifs. Dans le cas d'une configuration de type « bicouche » (Figure III-3), sous compression, les

molécules de copolymères de la couche externe sont expulsées, les deux monocouches fusionnent alors par attraction hydrophobe des blocs de PDMS.

La force de friction a aussi été mesurée pour les deux systèmes, elle dépend également de la taille de la macromolécule utilisée et du pH de la solution.

b. Comportement sous cisaillement

- A pH acide (pH=3,5), la force de friction mesurée pour le film formé par le TB 8 est relativement élevée (Figure III-10). A pH basique, la force de friction devient plus importante et le film s'endommage très facilement.

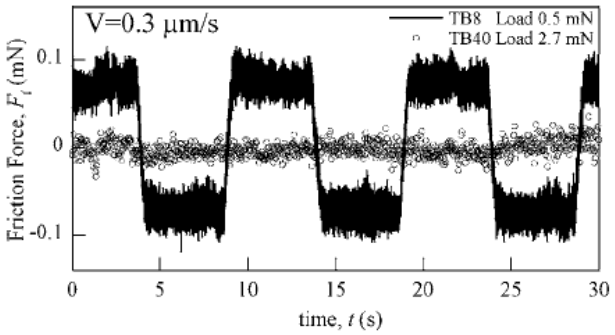


Figure III-10 : Force de friction mesurée entre des surfaces de mica recouvertes TB8 (trace continue) et TB 40 (cercles ouverts) [12]

- Le cisaillement des films de TB 40 montre un comportement différent à pH acide (pH=3). Avant le saut adhésif, caractérisé par le profil de force, la force de friction mesurée est très faible, ce qui met en évidence la faible interpénétration des chaînes. Cependant au-delà d'une certaine contrainte de cisaillement, la friction augmente brutalement (Figure III-11). L'instabilité d'adhésion observée sous compression est alors déclenchée par le cisaillement.

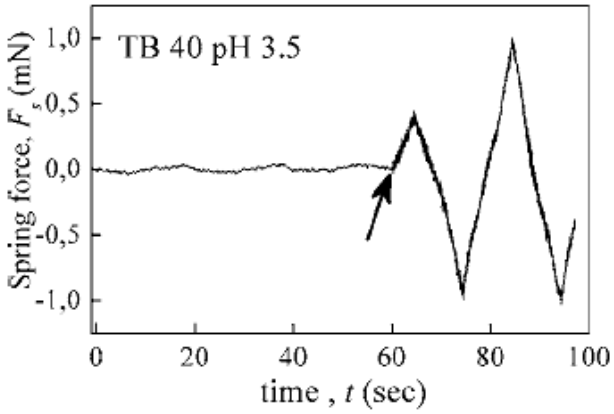


Figure III-11 : Trace de friction mesurée au moment de la fusion des deux films enclenchée par le cisaillement. L'épaisseur passe de 7,5 nm à 5nm L=1,86 mN, V=0,15 µm.s^{-1} [12]

c. Discussion

Les résultats obtenus sous cisaillement peuvent être corrélés avec la morphologie du film formé mise en évidence par les images AFM. En effet, le film de TB8 qui à pH acide présente une force de friction plus élevée que le film de TB 40 s'adsorbe en une couche rugueuse, nanostructurée comme nous pouvons le voir sur la Figure III-12. Le film de TB 40 s'adsorbe lui en une couche homogène et beaucoup plus lisse.

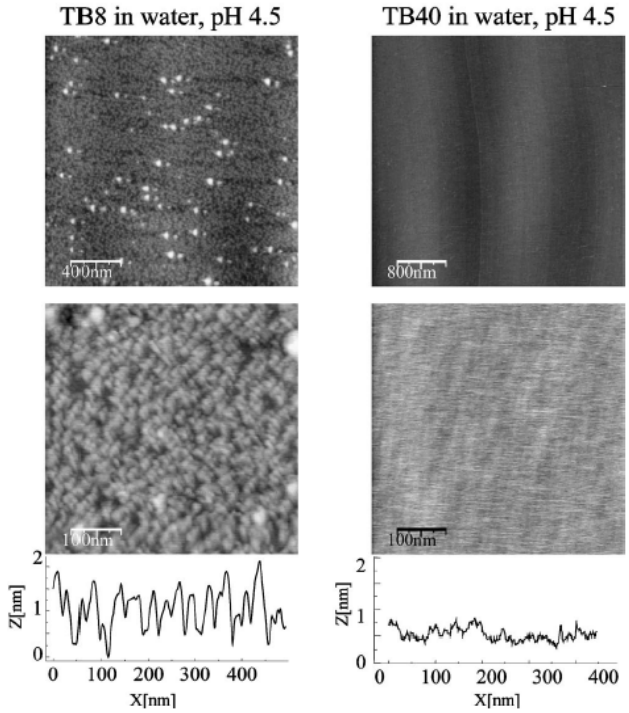


Figure III-12 : Images AFM de hauteur mesurées en mode contact et profil de hauteur pour un film de TB 8 à gauche et de TB 40 à droite après rinçage dans une solution pH 4,5 [12]

La nanostructuration de la couche est responsable de la friction plus importante mesurée pour le film de TB8. La courbe de glissement pour ce système peut en effet être modélisée par des surfaces rugueuses glissant l'une sur l'autre.

Ainsi, les films de triblocs Plys-PDMs-Plys peuvent s'avérer de bons lubrifiants si la morphologie adoptée lors de l'adsorption des molécules sur la surface est suffisamment dense pour faire un film lisse et homogène. La force de friction reste alors faible tant que les contraintes mécaniques appliquées sont inférieures à un seuil de décohésion. Au-delà, un phénomène de type hémifusion ou de type pontage se produit et la force de friction augmente alors. Une solution pour palier à ce manque de cohésion serait de réticuler la couche chimiquement par la réaction décrite précédemment.

3.1.4.2. Réticulation du film de Plys-PDMS-Plys TB40

Notre équipe[8] a amélioré la cohésion du film de Plys-PDMS-Plys TB40 en effectuant la réaction de réticulation : un agent réticulant sous forme de double acide carboxylique (un groupement acide à chaque extrémité) est utilisé en présence de carbodiimide afin de réticuler entre eux les blocs de poly(L-lysine). Deux types de diacide ont été utilisés, un long, l'acide pimélique et un plus court, l'acide malonique. Il a été montré que la taille du diacide influençait fortement sur la cohésion et la friction du film.

- Contrairement à l'objectif recherché, la réticulation avec l'acide malonique diminue la cohésion du film. Cela est facilement mis en évidence avec l'AFM car le balayage de la pointe provoque des rayures sur ces films, signe d'une fragilité de la couche (Figure III-13 (b)).

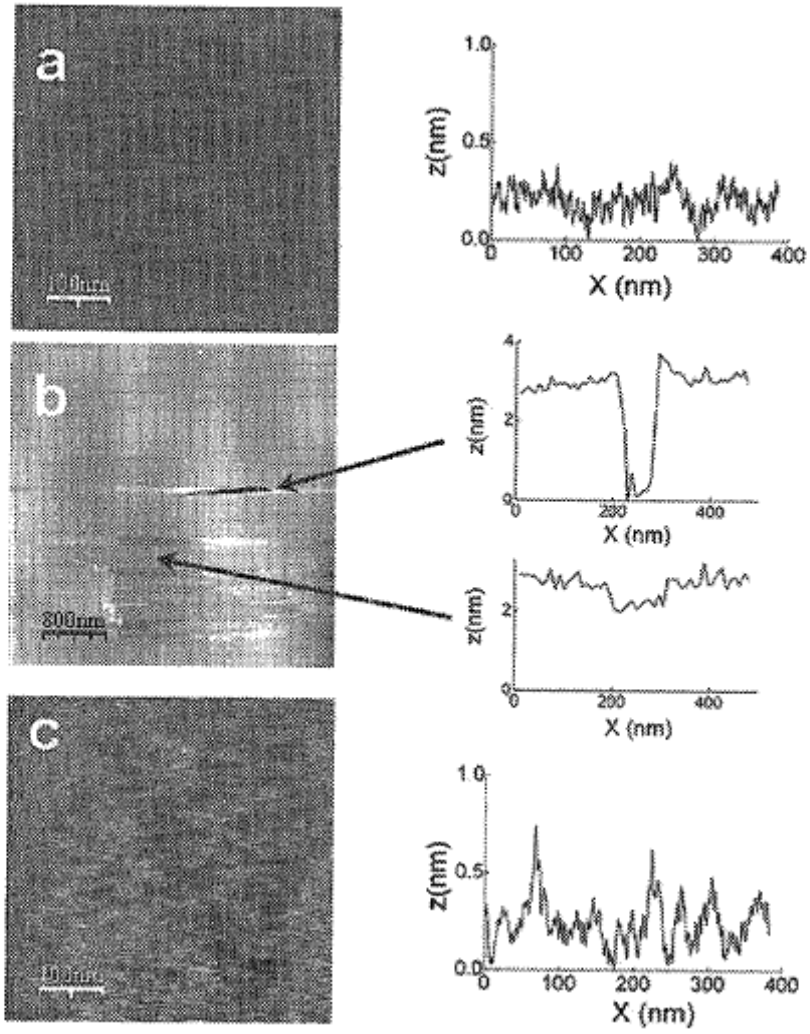


Figure III-13 : Images de hauteur mesurées par AFM en mode contact pour un film de TB 40 avant la réticulation (a) ; après la réticulation avec l'acide malonique (b) après la réticulation avec l'acide pimélique (c)[8]

Cette conclusion est confirmée par des mesures de profils de force normale (Figure III-14). Le profil mesuré après réaction avec l'acide malonique est moins répulsif qu'avant réticulation et le contact mica-mica peut être atteint. De plus, les études de nanotribologie avec le SFA montrent que la réaction de réticulation avec l'acide malonique induit un affaiblissement flagrant de cohésion que nous retrouvons par un endommagement rapide et irréversible sous cisaillement, même sous faible charge, de la couche lubrifiante. Les auteurs expliquent cette perte de lubrification par le fait que le réticulant est sans doute trop court pour pouvoir réticuler deux molécules de tribloc. La réaction a lieu mais ne permet pas de créer un véritable réseau. Les propriétés devraient néanmoins être identiques à celles caractérisées auparavant. Cependant, comme la réaction se produit, elle neutralise certaines charges sur la chaîne de

poly(L-lysine). L'affinité de la molécule de poly(L-lysine) pour le substrat s'en voit diminuée, ce qui favorise sa désorption ou l'affaiblissement des ancrages.

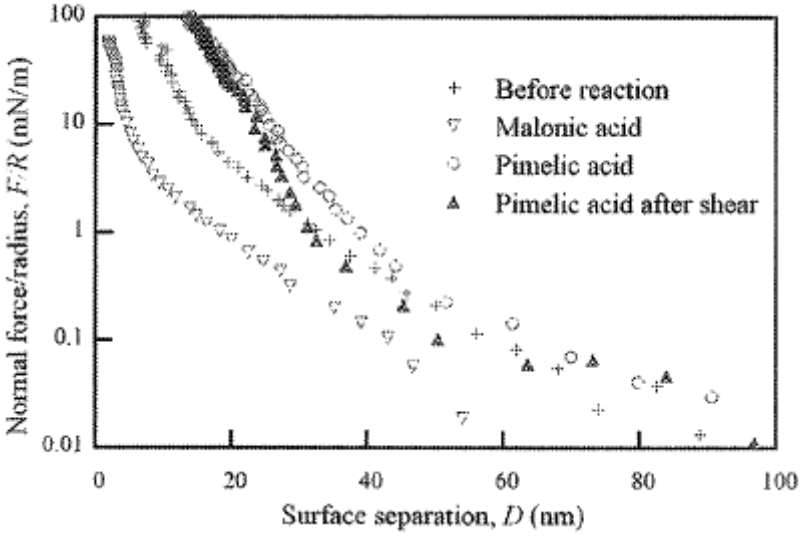


Figure III-14 : Profil de force normale mesurée entre deux surfaces de mica recouvertes d'un film de TB 40 avant réaction, après réaction avec l'acide malonique et l'acide pimélique[8].

- Les images AFM d'un film de Plys-PDMS-Plys après réticulation avec l'acide pimélique montrent que la rugosité de la couche a augmenté (Figure III-13(c)) : la réaction de réticulation a bien eu lieu.

  Le profil de force normale mesuré avec le SFA entre les deux couches est presque réversible et purement répulsif avec une contribution stérique du polymère supérieure à celle observée avant la réticulation. Le saut adhésif observé avant réticulation n'apparait plus (Figure III-14). Ces résultats indiquent qu'au niveau de la compression, la cohésion est meilleure (il n'y a plus d'instabilité). Cependant les bonnes propriétés de lubrification sont partiellement perdues. Les auteurs mesurent des forces de friction qui restent faibles mais supérieures à celles avant réticulation. Ceci est attribué au fait que les blocs poly(L-lysine) deviennent moins chargés et que la rugosité est augmentée.

  Ainsi avec un diacide de plus grande taille, la réticulation a bien lieu, un réseau est formé et la cohésion est améliorée, ceci est vérifié par l'augmentation de la nanorugosité de la couche, le profil de force réversible et l'absence d'endommagement sous cisaillement. Cependant, les propriétés de lubrification sont moins bonnes. Pour éviter cet inconvénient, les blocs de poly(L-lysine) ne devraient pas intervenir dans la réaction de réticulation afin que la couche distale reste intacte pour assurer son rôle de lubrifiant. La solution que nous allons étudier

dans ce chapitre, est d'effectuer la réticulation par les blocs centraux et non par les blocs externes de poly(L-lysine).

3.2. Système Plys-PAA-Plys : Résultats expérimentaux

L'étude des films avant et après la réaction de réticulation a été effectuée à l'aide de différentes techniques : la diffusion de la lumière pour déterminer le comportement en solution des copolymères, la QCM pour caractériser l'adsorption sur des surfaces de silice, l'AFM pour étudier la morphologie des films adsorbés et leur comportement sous compression et le SFA pour mesurer les interactions normales et tangentielles entre deux films. Nous allons dans un premier temps donner certaines précisions expérimentales sur les molécules utilisées et les conditions de réaction de réticulation.

3.2.1. Chimie et procédés

Pour réaliser la réaction par le bloc central du tribloc, nous allons utiliser un autre copolymère, (la réticulation par le bloc PDMS étant plus compliquée), un tribloc poly(L-lysine)-acide polyacrylique-poly(L-lysine) (Plys-PAA-Plys). Ce tribloc a été synthétisé par J Hernandez du CSIC à Madrid et nous disposons de deux copolymères de tailles différentes (l'indice correspond au nombre de monomères):

- $Plys_7$-PAA_{12}-$Plys_7$ (P12)
- $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ (P19)

La seconde molécule sera plus particulièrement étudiée. L'adsorption du copolymère est effectuée à une concentration de 0,5 $mg.mL^{-1}$ à un pH<5 afin que la poly(L-lysine) soit chargée et que l'acide polyacrylique soit neutre, et éviter ainsi des phénomènes de précipitation en solution. A des pH supérieurs, les deux blocs sont de charges opposées.

La réaction de réticulation sera effectuée entre les fonctions acides carboxyliques du PAA présentes sur le tribloc et une diamine (Figure III-15 (b)), (2-2'-(ethylènedioxy)bis-ethylamine) (Aldrich) introduite en présence de carbodiimide (Figure III-15 (a)) (*N*-Cyclohexyl-*N'*-(2-morpholinoethyl)carbodiimide methyl-*p*-toluenesulfonate), (Sigma).

a b

Figure III-15 : (a) molécule de carbodiimide et (b) molécule de diamine utilisées pour la réaction

La réticulation est effectuée à pH 5 et à température ambiante *in situ* sur les surfaces (le réservoir est rincé à l'eau avant d'introduire les réactifs) et les réactifs seront introduits en une étape comme le préconise la littérature[9]. La carbodiimide, molécule activatrice de la réaction comme nous l'avons vu au paragraphe 3.1.3, sera utilisée à 1mg.mL^{-1} et la molécule de diamine en excès par rapport aux groupes PAA du tribloc.

3.2.2. Comportement en solution

3.2.2.1. Avant réticulation

Des études de diffusion dynamique de la lumière ont permis de déterminer le comportement des molécules de tribloc en solution. Les deux triblocs, P12 et P19, forment en solution, à pH 3, des agrégats sphériques de l'ordre de 200 nm de diamètre. Ces agrégats peuvent être des structures supramoléculaires induites par l'auto-association des blocs acides polyacryliques. En effet, à bas pH, le PAA est moins soluble et possède une forte activité de surface. En solution, à ce pH, le copolymère tribloc se comporte donc comme un polymère amphiphile avec la poly(L-lysine) chargée et très hydrophile et le bloc PAA légèrement hydrophobe. En outre, la cmc des copolymères en solution étant souvent très basse, le système peut donc former des agrégats (Figure III-16). La grande taille des agrégats suggère qu'ils correspondent à des vésicules.

Les effets de la force ionique et du pH (entre pH 3 et pH6) ont été étudiés et ne semble pas avoir d'incidence notable sur la taille des objets.

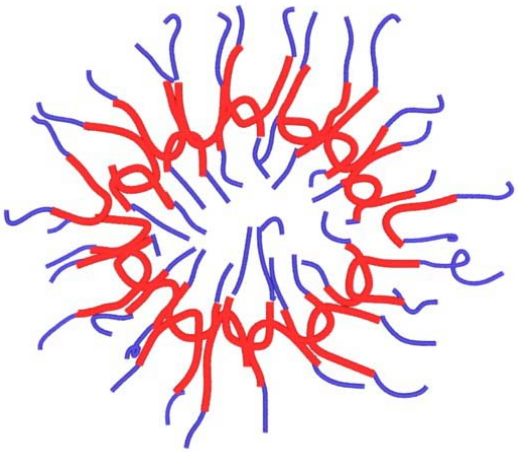


Figure III-16 : Représentation hypothétique des agrégats de molécule de Plys-PAA-Plys en solution

3.2.2.2. Après réticulation

La réaction de réticulation a été réalisée en solution diluée (concentration en copolymère, *Cp*=0,5 mg.mL^{-1}). Il apparaît après environ trois heures de réaction un gel visible à l'œil dans le tube de diffusion. Il reste en suspension et ne sédimente pas, même après centrifugation. Nous avons analysé le surnageant. La solution ne diffuse plus : il n'y a plus de polymères dans le surnageant (ou alors sa concentration est très faible).

Ces résultats indiquent qu'il y a bien eu réticulation des chaînes de triblocs par la diamine, ce qui a conduit à la formation d'un gel qui ne sédimente pas car il est principalement gonflé d'eau et en a donc la même densité.

En solution, les molécules de tribloc s'associent pour former des complexes de l'ordre de 200 nm de diamètre. La réaction de réticulation a été effectuée en solution et nous pouvons dire que la grande majorité des molécules de triblocs ont réagi puisqu'il ne reste plus de polymères en solution. Nous allons maintenant nous intéresser à l'adsorption des films sur la surface de mica ou de silice et l'effet de la réticulation sur le film adsorbé. L'influence de plusieurs paramètres sera étudiée, notamment la force ionique et la structure de la molécule.

3.2.3. Etude de l'adsorption par QCM

3.2.3.1. Adsorption *Cp*=0,5mg.mL^{-1} pH=4

L'adsorption du tribloc sur un substrat de silice a pu être caractérisée par la technique de QCM. L'adsorption est réalisée à pH 4 : il faut effectivement trouver un compromis pour que la silice soit correctement chargée et que le PAA soit peu dissocié pour éviter les interactions électrostatiques avec la poly(L-lysine). L'effet de masse du copolymère et de la force ionique sur la quantité adsorbée a notamment été étudié.

Les expériences de QCM ont été réalisées comme suit : les molécules de tribloc sont adsorbées sur les surfaces de silice à pH 4 en les immergeant dans une solution à une concentration en copolymère *Cp*=0,5mg.mL^{-1}, puis la cellule est rincée à l'eau, à pH 3, pour évacuer l'excédant de molécules.

a. Effet de sel

Comme mentionné lors des rappels sur les polyélectrolytes, le sel joue un rôle important dans les interactions entre deux surfaces recouvertes de polyélectrolytes. Il est aussi déterminant pour l'adsorption de la molécule de polyélectrolyte sur le substrat. La Figure III-17 présente les courbes expérimentales de différence de fréquence et de dissipation mesurées lors de l'adsorption d'un film P19 pour différentes forces ioniques (*Cs*) à une concentration en copolymère fixe, *Cp*=0,5mg.mL^{-1} et pH=4. Nous voyons que plus la force ionique est forte, plus la différence de fréquence est importante et la dissipation élevée. La force ionique semble donc induire une augmentation de la masse effective adsorbée. Nous remarquons d'ailleurs que pour les forces ioniques élevées (*Cs*=100mM NaNO3) la différence de fréquence ne se stabilise pas avec le temps, elle continue d'augmenter en valeur absolue même pour des temps longs. Pour pouvoir comparer les résultats entre eux, nous avons donc par la suite systématiquement arrêté l'adsorption par rinçage avec de l'eau à pH 4 au bout de deux heures d'adsorption.

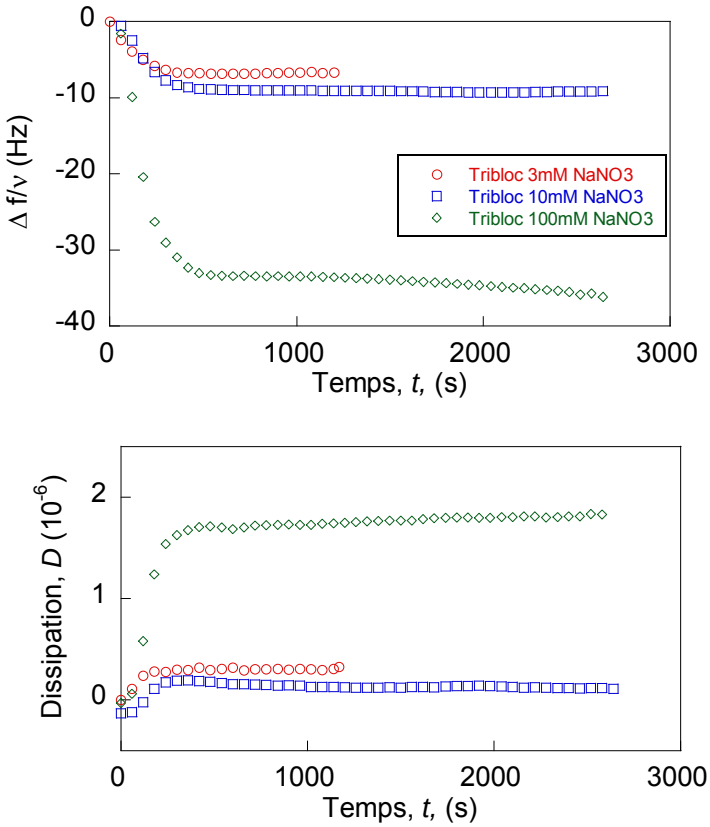


Figure III-17 : Adsorption d'un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ pour différentes forces ioniques (sel $NaNO_3$) 3mM (rouge), 10mM (bleu), 100mM (vert) en fonction du temps

Deux effets peuvent être responsables de l'augmentation de la masse effective adsorbée pour les forces ioniques élevées:

- L'association d'une quantité importante de molécules d'eau aux blocs de copolymère si ceux-ci sont très hydratées. La couche est alors très visqueuse. Ce n'est pas le cas ici car la dissipation augmente très peu pour les différentes forces ioniques (maximum de $2x10^{-6}$ pour une concentration en sel de 100 mM). Il ne s'agit donc pas de ce phénomène.
- L'autre possibilité est que l'adsorption des molécules de tribloc soit favorisée lorsque la force ionique augmente.

L'influence du sel sur l'adsorption d'un polyélectrolyte a souvent été démontrée dans la littérature mais les conclusions sont assez contradictoires.

En effet, Ödberg et al[13] montrent qu'il se produit une légère désorption des films de copolymères cationiques acrylamides sur des surfaces de silice en présence de NaCl. Lee et Spencer ont étudié l'adsorption d'un copolymère dibloc poly(L-lysine)-PEG sur des surfaces

de PDMS oxydé[14], l'adsorption étant réalisée par le bloc poly(L-lysine). Ils ont montré que l'influence de la force ionique était différente suivant la taille du bloc poly(L-lysine). En effet pour une taille de poly(L-lysine) importante (masse molaire de 375 kDa), le sel diminue l'adsorption du film sur le PDMS alors que pour des tailles de poly(L-lysine) plus faibles (25 kDa), la force ionique avait peu d'influence et augmentait même l'adsorption lorsque le pH était de 7.

Ainsi selon la littérature, l'effet de la force ionique semble être dépendant de différents paramètres (charge du polymère, nature des surfaces…), parfois une augmentation de l'adsorption est observée comme dans notre cas[15] ou au contraire, une diminution de l'adsorption. Pour comprendre ce qui se passe quand la force ionique est augmentée, il faut prendre en compte les différentes interactions électrostatiques qui existent pour des macromolécules chargées qui s'adsorbent sur une surface :

- Interaction avec la surface : si la surface est de charge opposée à celle de la molécule d'étude, il existe une interaction attractive entre le polymère et la surface : le polymère s'adsorbe. Si cette interaction est écrantée par le sel, il y a compétition à la surface entre l'adsorption des ions de charge opposée à la surface et la molécule, **l'adsorption du polyélectrolyte est donc diminuée**.
- Interaction inter-moléculaire : elle intervient entre deux molécules chargées. Elle est répulsive si les molécules sont de même charge. Cette interaction entraine une adsorption limitée du polyélectrolyte puisque les molécules chargées ne peuvent être proches les unes des autres. La présence de sels permet d'écranter la répulsion entre les chaînes de copolymères et donc d'augmenter la densité de la couche. **L'adsorption du polyélectrolyte est améliorée**.

L'effet de la force ionique dépend donc de l'équilibre qui existe entre ces différentes interactions. Des études théoriques[16, 17,18,19] prédisent que la concentration en sel diminue globalement l'adsorption sauf dans les cas de polymère très chargés ou lorsqu'il existe une interaction attractive autre qu'électrostatique entre le polymère et la surface. Ces conclusions sont contraires à ce que nous avons mesuré.

Cependant, la théorie décrite ne s'applique qu'à une couche moléculaire or dans notre cas, les molécules de triblocs forment très certainement un film multicouches. En effet, l'épaisseur attendue pour une monocouche de tribloc est d'environ 4 nm or la différence de fréquence à 100mM est importante (-35,2Hz) et correspond à une épaisseur de 6 nm calculée avec l'équation de Sauerbrey. Cette valeur correspond en réalité à la limite inférieure de l'épaisseur. En effet la valeur calculée avec l'équation de Sauerbrey est une valeur minimale

qui ne tient pas compte de la dissipation. L'adsorption est certainement réalisée sous forme de multicouches.

Une augmentation de la force ionique favorise une plus grande adsorption du copolymère tribloc. Nous allons maintenant voir que la structure moléculaire a une influence importante dans l'adsorption du film.

b. Influence de la structure des molécules P12 et P19

Les deux triblocs P12 et P19 ont été étudiés par QCM sous des conditions comparables. L'adsorption a été réalisée à pH 4 et donne des résultats dépendants de la molécule utilisée (Figure III-18). L'adsorption a également été réalisée en présence de 30mM de NaNO3, condition qui sera utilisée par la suite pour les mesures de force en SFA.

- P19 : Lors de l'adsorption, la différence de fréquence est de -2 Hz et la dissipation est nulle.

  En présence de 30 mM de sel, la différence de fréquence est de -32 Hz et la dissipation est de $1{,}5 \times 10^{-6}$.

- P12 : L'adsorption de la molécule de P12 induit une diminution de fréquence de -20Hz et la dissipation reste nulle.

  Lors de l'adsorption dans 30 mM de NaNO3, la différence de fréquence est environ dix fois plus importante (-270 Hz) que dans le cas de la molécule P19 ; la dissipation est alors de $2{,}3 \times 10^{-6}$.

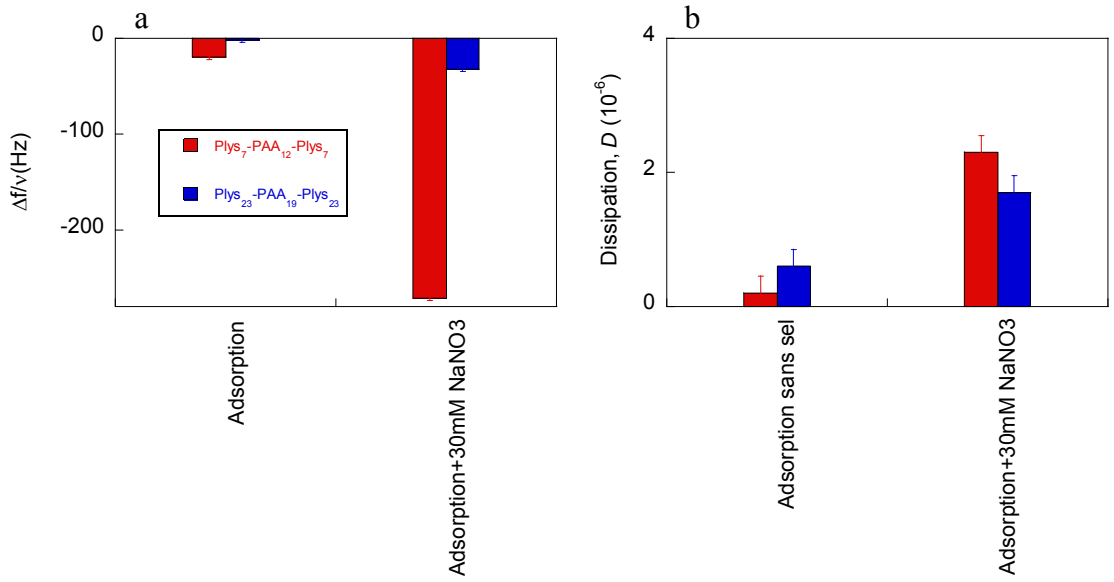


Figure III-18 : Influence de la masse moléculaire sur l'adsorption du système : $Plys_7$-PAA_{12}-$Plys_7$ (rouge) et $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ (bleu). (a) différence de fréquence, (b) dissipation

La différence de fréquence observée en présence de 30 mM de NaNO3 implique pour la molécule P12 des épaisseurs de film qui sont bien supérieures à la taille de la molécule (environ 48 nm calculée avec l'équation de Sauerbrey), le système ne s'adsorbe pas sous forme de monocouches ni même sous forme de bicouches. Plusieurs configurations peuvent exister :

- Adsorption sur la surface sous forme de multicouches, impliquant qu'il existerait une interaction entre le PAA et la poly(L-lysine) de type par exemple électrostatique. Cette interaction permettrait de construire un film multicouche, couche par couche comme décrit dans la littérature[20]. Cette possibilité semble cependant peu favorable car à pH 3, nous sommes en-dessous du pKa de l'acide polyacrylique, il ne devrait donc être que peu ou pas dissocié.
- Adsorption sur la surface sous forme de vésicules. En effet pour la molécule P12, le rapport entre le nombre de monomères de poly(L-lysine) (14 au total) et d'acide polyacrylique (12) est d'environ 1, comparé à 2 pour le P19. L'influence du groupe PAA est donc plus importante et les vésicules, formées par l'attraction entre les blocs PAA de différentes molécules (Figure III-16), peuvent être plus stables dans le cas de la molécule P12. L'adsorption sous forme de vésicules serait alors favorisée.

Dans ce paragraphe, nous avons donc vu que la force ionique favorisait l'adsorption de films supramoléculaires : il s'agirait soit de films multicouches soit d'agrégats provenant de la solution. Une étude sur l'influence de la structure de la molécule montre que la molécule P12 est plus sensible à cet effet que la molécule P19.

3.2.3.2. Rinçage (Cp=0 pH=3 Cs=0)

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié l'adsorption du film de Plys-PAA-Plys à différentes forces ioniques. Lorsque le film était adsorbé, nous avons effectué des cycles de rinçage à différents pH. La figure III-19 présente les conséquences de ces cycles sur un film de P19.

Nous remarquons que quelque soit la force ionique, la différence de fréquence diminue en valeur absolue ainsi que la dissipation. A priori le rinçage désorbe une partie du film préadsorbé.

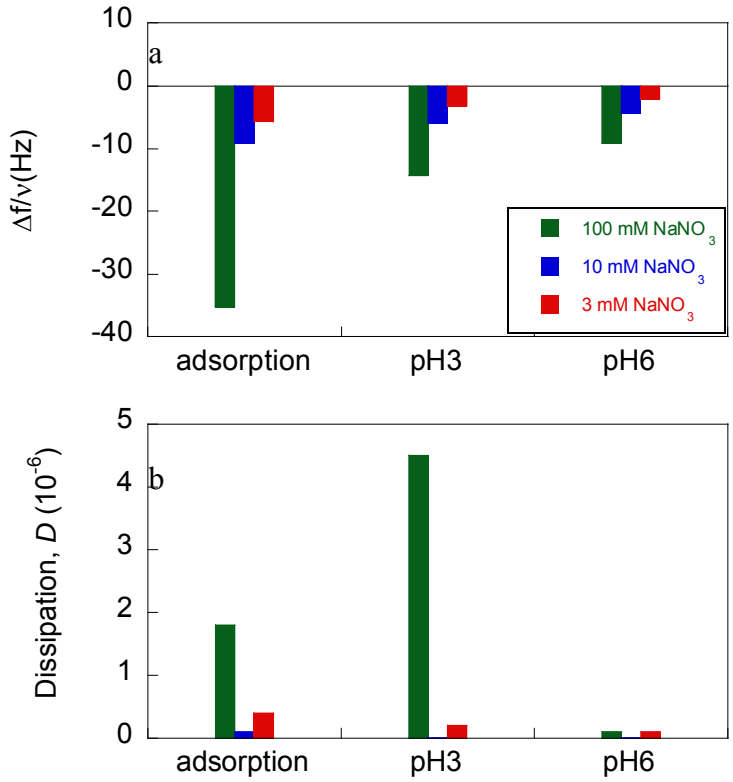


Figure III-19 : Influence du rinçage sur un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ adsorbé pendant une heure en présence de sel $NaNO_3$, 3mM (rouge), 10mM (bleu), 100mM (vert). (a) différence de fréquence, (b) dissipation.

Par la suite, nous étudierons un film préalablement adsorbé dans 30mM de NaNO3. Nous allons donc essayer de comprendre l'effet du pH sur un tel film rincé (Figure III-20).

- Rinçage pH3 : Nous pouvons voir qu'une fois rincée, la couche adsorbée réagit au pH. En effet, nous remarquons que pour un film adsorbé dans 30mM de NaNO3 à pH=4, le rinçage à pH 3 induit une diminution en valeur absolue de la différence de fréquence (d'environ 20 Hz), tandis que la dissipation augmente (de $10x10^{-6}$).
- Rinçage pH6 : Après ce premier rinçage à pH3, un deuxième rinçage à pH 6 est effectué, il induit une diminution de la différence de fréquence (de 12 Hz) et une diminution de la dissipation (de $12x10^{-6}$).
- Cycles en pH suivants : Un deuxième, puis un troisième cycle en pH sont réalisés et nous retrouvons globalement les mêmes valeurs que lors du premier cycle en pH (Figure III-20).

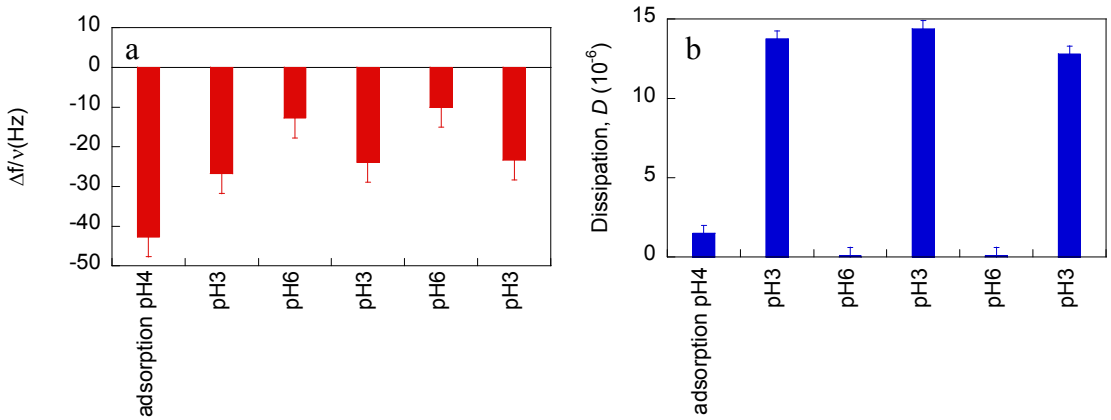


Figure III-20 : Effet du pH sur un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ en présence de 30 mM de NaNO3 adsorbé sur une surface de silice à pH 4 pendant deux heures. (a) différence de fréquence, (b) dissipation

La diminution en valeur absolue de la différence de fréquence lors du premier rinçage indique qu'il y a une désorption partielle du film. Elle est cependant associée à une augmentation de la dissipation. Il y a alors une simultanéité de deux phénomènes, d'une part le système se désorbe partiellement et d'autre part la couche gonfle et confine plus de molécules d'eau.

- Le premier effet est un phénomène classique de désorption dû au rinçage des surfaces, les macromolécules pas ou peu adsorbées sont évacuées.
- Le fait que la couche gonfle est un phénomène induit par la diminution de pH. Il est la combinaison de deux effets. Lorsque l'environnement passe de pH 4 à pH 3, la polylysine devient plus chargée et donc plus hydratée : la molécule de tribloc gonfle. Cet effet devrait pourtant être peu visible car dans cette plage de pH, la poly(L-lysine) devrait être complètement dissociée. Cependant, le PAA est aussi moins dissocié à pH 3 qu'à pH 4, il y a sans doute alors moins d'interactions intramoléculaires entre le PAA et la poly(L-lysine). Les molécules de polymère peuvent être plus hydratées.

  Lorsque nous augmentons le pH de pH 3 à pH 6, la différence de fréquence diminue en valeur absolue ainsi que la dissipation : le PAA devient chargé et interagit plus facilement avec la poly(L-lysine). Les blocs PAA et poly(L-lysine) s'associent, le film s'effondre en une couche compacte. La dissipation diminue et les molécules d'eau (et contre-ions) qui étaient associées aux brosses ne participent plus à la masse de la couche : la différence de fréquence s'en trouve diminuée.

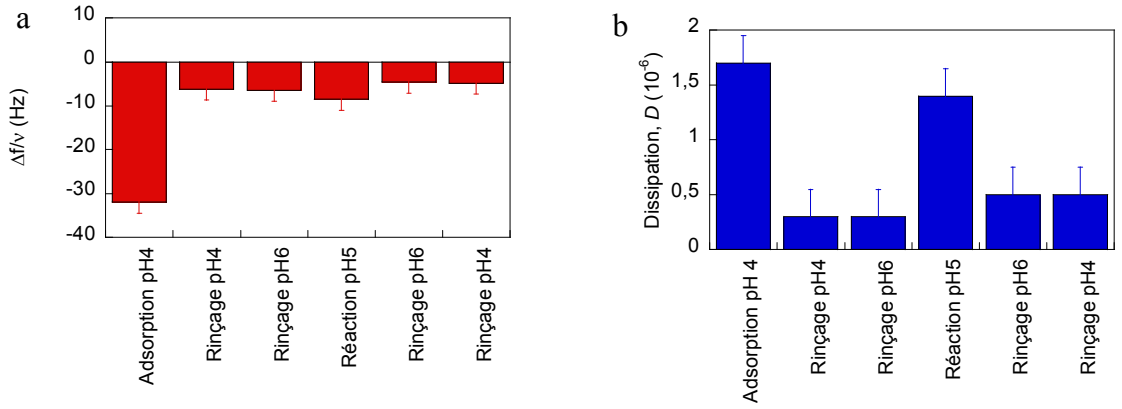
  Les cycles en pH sont réversibles, ce qui prouve que la diminution de la différence de fréquence à pH 6 correspond bien à un collapse de la couche et non à une désorption du film.

Cette étude permet de montrer que le film est plus ou moins stabilisé après rinçage : il gonfle et dégonfle selon le pH sans perte de masse.

Ainsi nous avons montré qu'une fois la couche adsorbée, le rinçage induisait une désorption partielle, a priori, des molécules peu ou pas adsorbées sur la surface. Le film est sensible au pH lorsque l'adsorption a été réalisée à des forces ioniques importantes (films plus épais). Un pH acide induit de faibles interactions attractives entre le PAA et la Plys et de fortes interactions répulsives entre les différents sites chargés de la poly(L-lysine), les molécules sont plus hydratées, le film gonfle. Au contraire, un pH neutre ou basique favorise la dissociation ionique du bloc PAA qui interagit alors avec la poly(L-lysine) et le film collapse. Ces cycles de gonflement-dégonflement appuient l'hypothèse d'une adsorption sous forme de films multicouches.
Après rinçage, il reste de la matière pour réaliser la réaction de réticulation in situ.

3.2.3.3. Réticulation (Cp=0 pH=5 Cs=0)

La réaction de réticulation a été réalisée in situ sur des films préalablement adsorbés à *Cs*=30 mM de NaNO3. Les résultats sont présentés sur la Figure III-21.



<u>Figure III-21</u> : Effet de la réaction de réticulation d'un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ préalablement adsorbé dans 30 mM de NaNO3. La réticulation est effectuée en une étape à pH 5 comme précisé auparavant. (a) différence de fréquence, (b) dissipation

Nous remarquons que lors du cycle en pH avant la réaction, la différence entre pH 4 et pH6 est très peu marquée contrairement à ce que nous avions mesuré lors du passage de pH 3 à

pH6. Nous pouvons alors supposer que le gonflement du film est limité pour des pH supérieurs à pH3. La réaction entraine une augmentation de la différence de fréquence (-8,5 Hz) ainsi qu'une augmentation de la dissipation ($1,5x10^{-6}$). Après rinçage à pH 6 puis pH 4, la différence de fréquence et la dissipation diminuent (différence de fréquence=-5Hz et dissipation=$0,5x10^{-6}$) et aucune différence n'est observée entre pH 4 et pH 6.
La réaction de réticulation induit très peu de changements après rinçage, la dissipation a très légèrement augmentée mais cette variation est trop faible pour être significative.

Les changements engendrés par la réaction de réticulation ne permettent pas de dire si elle a eu lieu. Elle peut ne pas s'être produite car le film adsorbé n'était pas assez dense sur la silice et dans ce cas, les molécules adsorbées sont trop éloignées les unes des autres pour permettre la réticulation. Une autre hypothèse est que la réticulation a bien eu lieu mais le film est peu modifié par la réaction et la QCM n'est pas assez sensible pour les mettre en évidence.

Les études réalisées par QCM nous montrent que la molécule de tribloc Plys-PAA-Plys s'adsorbe bien sur une surface de silice et le film ainsi formé est maintenu après rinçage. Il répond au pH en gonflant à un pH plus acide que celui de l'adsorption (pH3) et en dégonflant à un pH plus basique (pH6). Il existe des incertitudes sur la structure du film, il semblerait qu'il s'adsorbe plus favorablement sous forme de multicouches notamment lorsque l'adsorption est préalablement réalisée à forte force ionique ou avec le copolymère le plus court. Nous allons confirmer ces hypothèses avec l'étude réalisée par AFM.

3.2.4. Structure et cohésion du film adsorbé : Etude par AFM

Dans l'étude menée par AFM, le substrat utilisé est un feuillet de mica fraichement clivé et non de la silice comme c'était le cas avec l'expérience de QCM. L'adsorption du polyélectrolyte est donc favorisée et pourra être réalisée à pH3.

3.2.4.1. Adsorption Cp=0,5mg.mL^{-1} pH3

a. Effet de la structure de la molécule

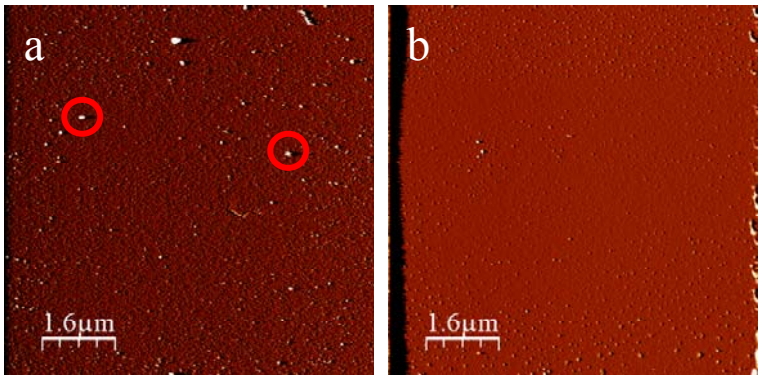


Figure III-22 : Morphologie d'une couche de tribloc adsorbée sur une surface de mica après rinçage à l'eau pH3 étudiée à l'AFM (images de déflection): (a) : adsorption de la molécule de $Plys_7$-PAA_{12}-$Plys_7$ dans de l'eau à pH 3 puis rinçage ; (b) : adsorption de la molécule de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ dans de l'eau à pH 3 puis rinçage.

Les images AFM (a) et (b) de la figure III-22 présentent la morphologie de la couche de tribloc adsorbée sur le mica dans le cas de la molécule de $Plys_7$-PAA_{12}-$Plys_7$ (a) et de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ (b). Sur l'image (a), nous remarquons quelques agrégats sphériques dont la hauteur est comprise entre 5 et 15 nm et le diamètre de l'ordre de 200 nm, contrairement à l'image (b) relativement homogène. Il pourrait s'agir des agrégats présents en solution, certainement des vésicules, s'adsorbant à la surface. Cela expliquerait les résultats obtenus avec la microbalance à cristal de quartz : l'adsorption plus importante observée pour le copolymère P12 proviendrait en partie de la présence de ces agrégats sur la surface.
Pour la suite de l'étude nous travaillerons avec la molécule **P19**.

b. Effet de sel

Nous avons étudié l'influence de la force ionique sur l'interaction entre une pointe d'AFM et une couche de P19 adsorbée sur une surface de mica pendant deux heures à pH 3 puis rincé (Figure III-23). Plus la force ionique lors de l'adsorption est élevée, plus la répulsion entre la pointe d'AFM et le film adsorbé intervient à des séparations importantes (1 nm sans sel, 4 nm avec 30 mM NaNO3, 30 nm avec 100mM NaNO3). Ceci implique que la couche adsorbée soit de plus en plus épaisse lorsque la force ionique augmente, confirmant ainsi les résultats obtenus avec la microbalance à quartz.

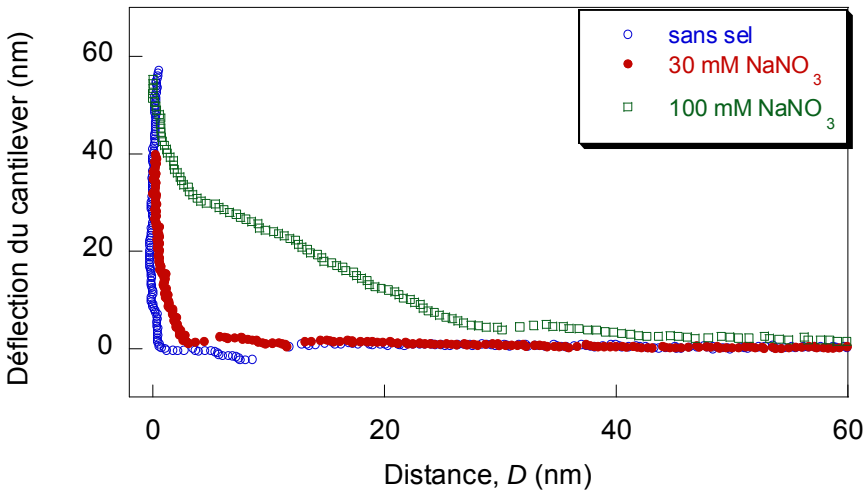


Figure III-23 : profil d'interaction entre une pointe AFM et une surface de mica recouverte d'une couche de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ dans de l'eau pH 3 après rinçage, l'adsorption a été réalisée sans sel (cercles ouverts bleus) avec 30 mM de NaNO3 (cercles fermés rouges) et 100 mM de NaNO3 (rectangles verts).

Les images AFM (a) et (b) de la Figure III-24 présentent la morphologie de la couche du tribloc P19 adsorbée sur le mica pour différentes concentrations en sel (*Cs*) : 30 mM NaNO3 (a) et 100mM NaNO3 (b). Pour une concentration en sel *Cs*=100mM, nous retrouvons quelques agrégats sphériques comme nous en avions vu pour l'adsorption du P12.

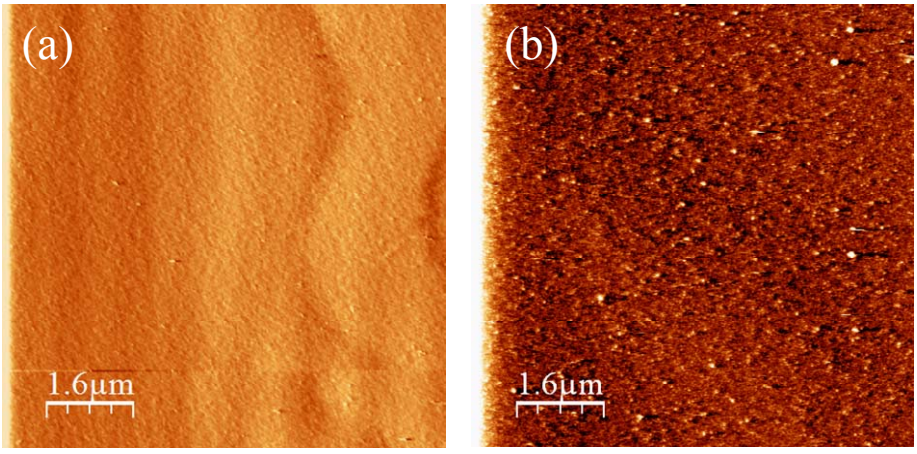


Figure III-24 : Morphologie d'un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ adsorbé à pH3 dans, 30mM de NaNO3 (a) et 100mM de NaNO3 (b), après deux heures d'adsorption.

Ainsi les résultats mesurés avec la microbalance de quartz peuvent être corrélés avec les images de la couche adsorbée obtenus à l'AFM. Des agrégats sphériques sont particulièrement présents pour l'adsorption de la molécule P12 ce qui explique une plus grande masse effective adsorbée. Il peut s'agir de vésicules qui se déposent à la surface. Ce

même type d'agrégats est observé lors de l'adsorption de la molécule P19 en présence d'une force ionique importante (100mM). Ils peuvent cependant en partie être évacués par rinçage de la surface. Les profils de force montrent une répulsion à longue portée qui intervient à des séparations plus élevées pour les forces ioniques importantes, renforçant ainsi l'hypothèse de films multicouches. Il y a cependant a priori trop d'agrégats lorsque l'adsorption a été réalisée dans 100 mM de NaNO3 pour avoir un film homogène et espérer de bonnes propriétés de lubrification.

3.2.4.2. Structure du film préadsorbé à 30mM NaNO3

a. Profil de force pH=3

- En compression

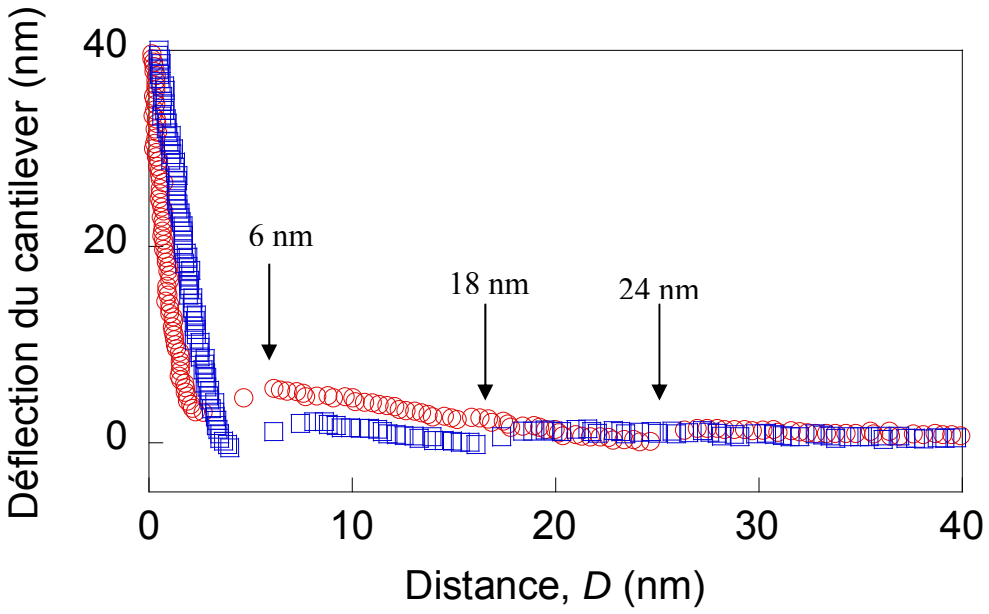


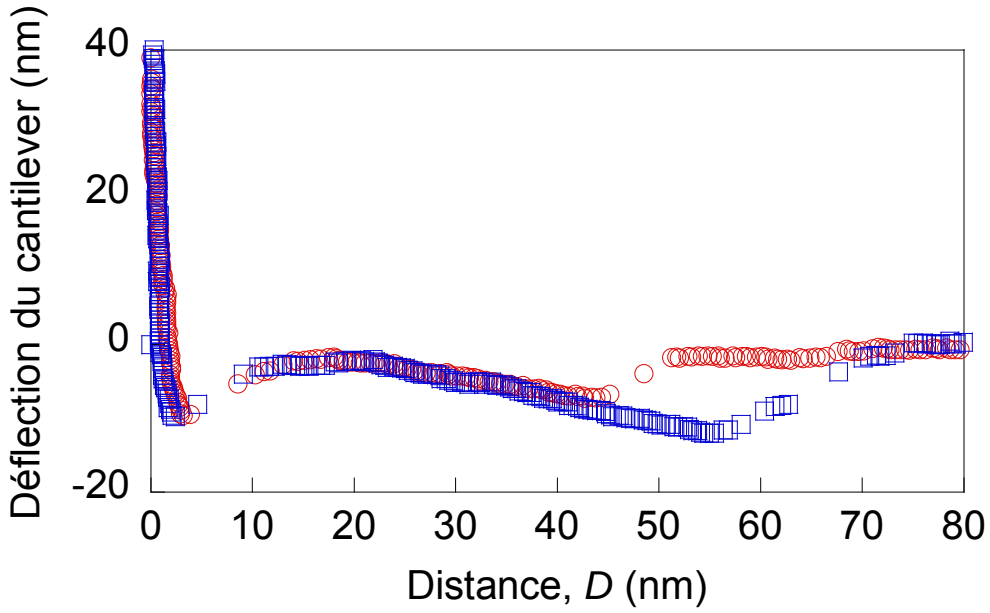
Figure III-25 : Deux types de profils de force en compression mesuré à l'AFM caractéristiques de l'interaction entre la pointe d'AFM et un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ préalablement adsorbé dans 30mM de NaNO3 pendant deux heures puis rincé à l'eau pH3.

La figure III-25 présente les deux types de profils de force caractéristiques en compression mesurés par AFM pour un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ préalablement adsorbé dans 30mM de NaNO3 pendant deux heures, puis rincé à l'eau pH3. L'un ou l'autre profil est mesuré suivant la position de la pointe dans une même expérience. Nous observons deux caractéristiques sur ces profils, une répulsion à longue portée apparaît, soit vers 24 nm soit vers 18 nm, suivant les profils (flèches sur la figure). Comme nous le comprendrons par la suite avec les profils en

décompression, cette première répulsion à longue portée n'est pas d'origine électrostatique, mais d'origine stérique. De la matière est déjà comprimée à ces séparations entre la pointe et le substrat. Ensuite, vers 6 nm, nous observons sur chaque profil un saut (flèche sur la figure). Le mur final de répulsion est faiblement compressible.

Ces profils nous indiquent que nous avons *a priori* un film multicouche (car la répulsion intervient à très longue portée). A la fin de la compression, une couche est éjectée (caractérisée par le saut à 6 nm) mais le contact n'arrive pas jusqu'au mica car le mur est compressible. Nous pouvons donc en déduire que la sous-couche sur le mica est fortement adsorbée.

- En décompression



<u>Figure III-26</u> : Deux types de profils de force en décompression mesuré à l'AFM caractéristiques de l'interaction entre la pointe d'AFM et un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ préalablement adsorbé dans 30mM de NaNO3 pendant deux heures puis rincé à l'eau pH3.

En décompression (Figure III-26), le mur de répulsion au contact est retrouvé légèrement compressible. Nous observons un premier saut à 3nm avec une adhésion faible, puis une seconde adhésion à longue portée entre 10 nm et 40 ou 60 nm selon les profils et qui s'achève par un second saut qui sépare définitivement la pointe du substrat.

Cette adhésion à longue portée est caractéristique d'un pontage entre le film adsorbé et la pointe d'AFM avec de la matière qu'on étire.

A partir des profils mesurés en compression et en décompression, nous pouvons donc supposer que le film est hétérogène avec une surcouche (gel physique) de quelques couches

moléculaires reposant sur une sous-couche bien adsorbée sur la surface, cette sous-couche peut être une monocouche ou une bicouche de triblocs auto-assemblés (Figure III-27).
L'expulsion sous compression à 6 nm puis la réintroduction en décompression à 3 nm rappellent fortement l'hémifusion de bicouches. Celle-ci est possible si la pointe est elle-même recouverte d'une bicouche. Sinon avec une pointe nue, seule une monocouche est indentée. Nous pouvons estimer l'épaisseur du film expulsé par la différence des positions des sauts en compression et décompression, soit 3 nm, ce qui correspond d'avantage à l'épaisseur d'une monocouche. Le gel en surcouche pourrait être dû à des interactions entre les blocs poly(L-lysine) et PAA, le solvant n'étant pas suffisamment sélectif, même à pH 3.

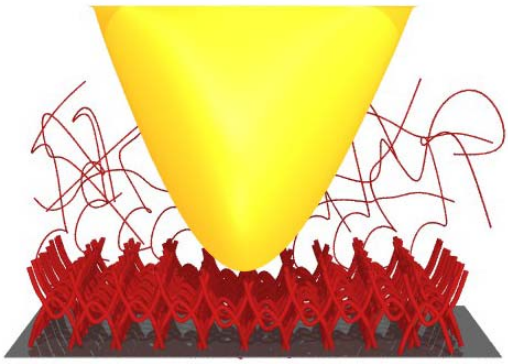


Figure III-27 : Modèle possible d'adsorption du film de Plys-PAA-Plys sur une surface de mica avec une sous-couche ordonnée et une surcouche de type « gel » physique. La pointe d'AFM indente facilement le gel et plus difficilement la couche adsorbée.

b. Images pH=3

Les images sont réalisées en maintenant la pointe sur la répulsion juste après le saut, *i.e* à une séparation inférieure à 3 nm afin d'éviter des phénomènes de dérive pour que le système soit stable. D'après la figure III-27 nous pouvons donc dire que nous observons la première couche adsorbée sur la surface de mica et non les couches supérieures.

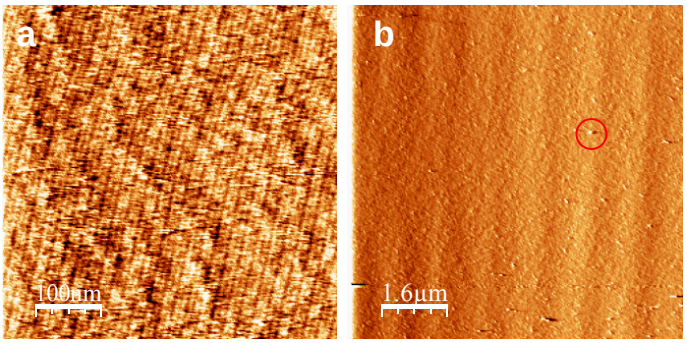


Figure III-28 : Morphologie d'un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ préalablement adsorbé sur une surface de mica dans 30mM de sel puis rincé à pH 3 avant réticulation à différentes échelles : 500 nmx500 nm (a) et 8µmx8µm (b). Cerclé, une surépaisseur de 10 nm de hauteur et d'une taille de 100 nm de diamètre.

La figure III-28 présente les images obtenues pour un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ préadsorbé dans 30 mM de NANO3 pendant deux heures puis rincé à pH 3. Aux différentes échelles étudiées, la surface apparait homogène avec cependant quelques surépaisseurs visibles à une échelle de 8µmx8µm.

A partir de ces images, nous pouvons déduire que la première couche, la sous-couche adsorbée, est homogène à toute échelle pour 30 mM. Nous avons alors effectué la réaction de réticulation sur ce film.

3.2.4.3. Réticulation d'un film préadsorbé dans 30mM NaNO3

La réaction de réticulation a été réalisée in situ dans la cellule d'AFM sur un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ préalablement adsorbé pendant deux heures dans 30 mM de NaNO3 puis rincé.

a. Cinétique

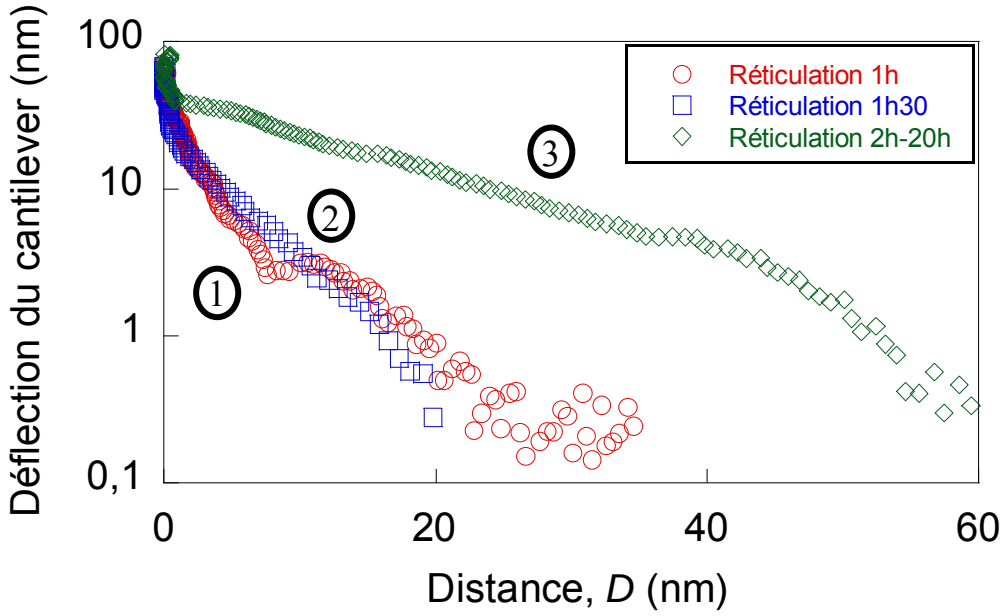


Figure III-29 : Profil de force en compression mesuré par AFM sur un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ pendant la réaction de réticulation à pH 5 après différents temps de réaction : 1h (cercles ouverts), 1h30 (carrés ouverts) ; 2h-20h (losange)

La figure III-29 présente l'évolution des profils de force en compression en fonction du temps de réticulation. Nous observons qu'avec le temps, la force à longue portée est de plus en plus en plus intense et que sa portée augmente. Le saut adhésif précédemment observé à 6 nm est

toujours présent après une heure de réticulation (profil 1) mais disparaît 30 min plus tard (profil 2). A partir de deux heures de réticulation, les profils sont tous similaires aux profils 3.

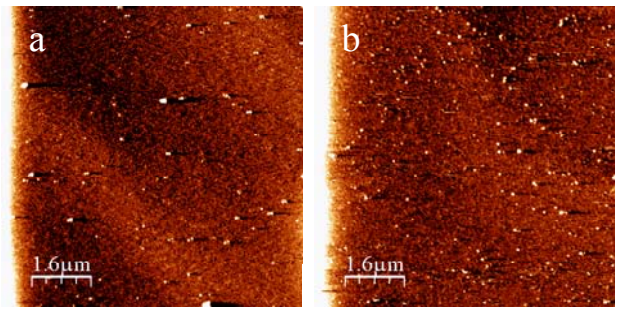


Figure III-30 : Morphologie d'un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ adsorbé sur une surface de mica dans 100mM de sel en fonction du temps de réticulation : après 1 h de réaction (a) et après 12h de réaction (b)

La cinétique de la réaction est aussi visible sur des images AFM mesurées sur un film de P19 cette fois-ci préadsorbé dans 100mM NaNO3 (condition la plus défavorable qui génère des agrégats sur les surfaces) (Figure III-30). La réaction de réticulation met en évidence les agrégats sur la surface dont le nombre est fonction du temps de réaction.

D'après ces résultats, nous pouvons dire que la réaction de réticulation a bien lieu. La cohésion du film adsorbé est renforcée car nous ne voyons plus d'instabilité d'adhésion comme c'était le cas avant la réaction.

Les profils de force donnent l'impression que de façon surprenante la réaction fait gonfler le film. En réalité, la surcouche est fortement renforcée par la réticulation, ce qui la rend moins compressible, plus difficilement indentable ou éjectable. La prolifération d'agrégats est elle aussi induite par la réticulation. Avant la réaction, leur cohésion sur la surface est plus faible, la pointe AFM peut les balayer ce qui est plus difficilement le cas après réaction.

b. Rinçage

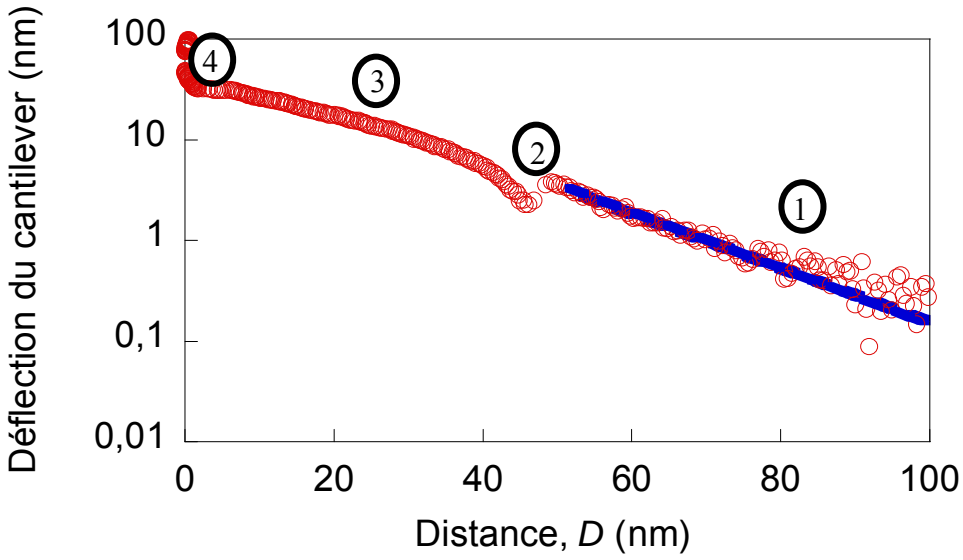


Figure III-31 : Profil de force en compression mesurée par AFM après réticulation et rinçage à pH 3 d'un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$. La droite discontinue correspond à un ajustement par une exponentielle, κ^{-1}= 16 nm

La figure III-31 montre un profil de force en compression mesuré par AFM après réticulation et rinçage à pH 3 d'un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ préalablement adsorbé dans 30mM de NaNO3. Ce profil présente deux régimes séparés par une petite instabilité vers 50 nm (2). Si nous prenons en compte l'hypothèse qu'un film multicouche de copolymères est également adsorbé sur la pointe d'AFM (Figure III-32), nous pouvons décrire ces régimes de la manière suivante :

- Régime 1 : Ce régime correspond à une répulsion à longue portée de type exponentielle. Il pourrait correspondre à l'interaction de double-couche entre les films de copolymères tribloc adsorbés sur le mica et la pointe (Figure III-32). A pH 3, ils sont chargés via les poly(L-lysines). La longueur de Debye mesurée, κ^{-1}est de l'ordre de 16 nm ce qui est en accord avec le pH imposé (Figure III-31(a)).
- Instabilité 2 : Cette instabilité correspondrait alors à la mise en contact des deux films qui sont légèrement attractifs (Figure III-31(b) et Figure III-32). Au-delà des interactions de van der Waals nous pouvons supposer que des pontages PAA-Poly(L-lysine) se mettent en place, interaction d'association qui serait également à l'origine de la formation du gel en surcouche sur chaque surface. D'une position à une autre, l'instabilité est reproductible, et se produit à 45 ±5 nm.

- Régime 3 : Ce second régime à courte portée correspond à la compression des films de gel avec un léger décrochage vers 6 nm (zone identifiée 4 dans la Figure III-31). Cette petite attraction est cependant non-adhésive.

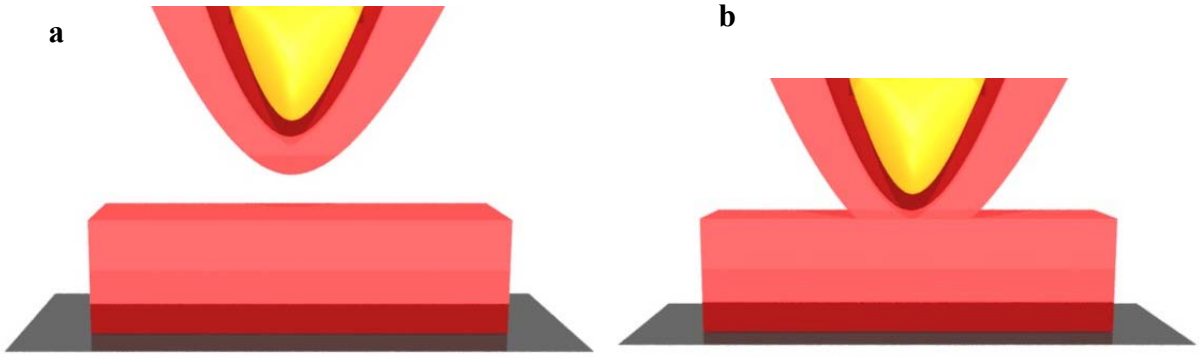


Figure III-32 : Illustration du profil de force mesuré en compression : (a) approche de la pointe avec un film adsorbé, il existe une répulsion électrostatique entre les deux films (b) les deux « gels » entrent en contact, il se produit une légère adhésion. La sous-couche dense est représentée en rouge et le gel en rose

Les profils de force en décompression de ces films réticulés ont également été étudiés, un exemple est donné sur la Figure III-33:

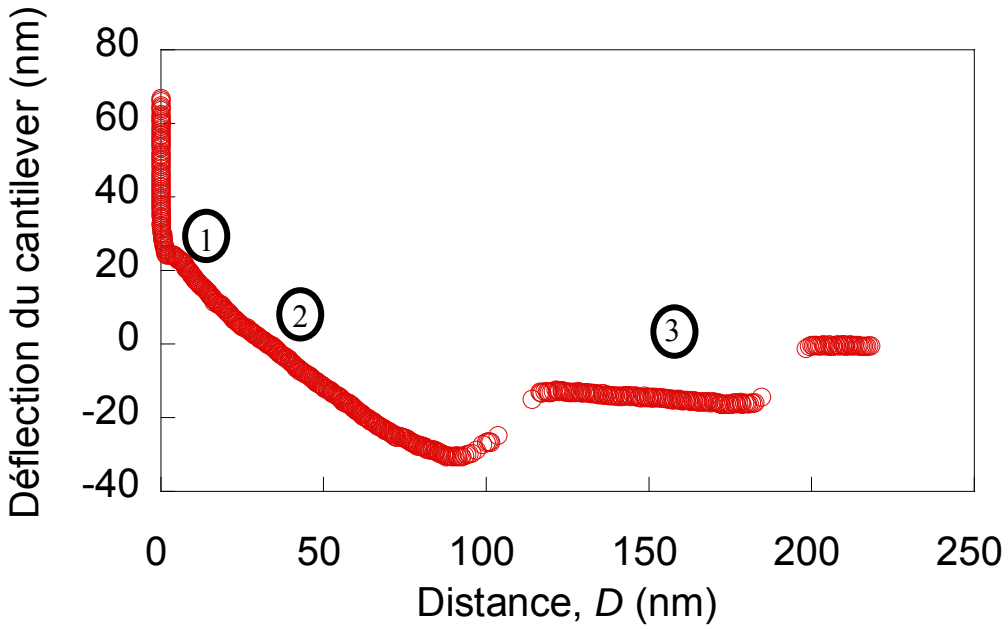


Figure III-33 : Profil de force en décompression mesurée par AFM après réticulation et rinçage à pH 3 d'un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$

Là encore plusieurs zones sont identifiables :

- L'attraction mesurée sur le profil de compression est retrouvée à 2 nm (zone1).

- Le régime 2 correspond à la décompression des films qui sont légèrement adhésifs et mous. Il est donc possible de les étirer au-delà de deux fois leur épaisseur au repos (Figure III-33), qui avait été mesuré d'environ 50 nm lors de la mise en contact sur le profil de force en compression.
- Le régime 3, plus ou moins reproductible d'une mesure à l'autre est caractérisé par un saut avec souvent un pontage persistant avant la séparation totale des deux surfaces qui intervient vers 200 nm dans la figure III-33. Nous pouvons imaginer que des fibrilles de matériaux sont étirées lors de ce régime comme représenté sur la figure III-34, sans pour autant endommager les films puisque le même profil en compression que celui de la figure III-31 est retrouvé quand les surfaces sont de nouveau comprimées. Ceci indiquerait alors que la réticulation n'a pas été suffisante pour obtenir un gel homogène.

Figure III-34 : Illustration du phénomène d'étirement : la pointe entraine de la matière en décompression, créant des instabilités au niveau des profils de force.

Ainsi, il est vraisemblable que la réticulation ait partiellement figé un film de copolymère sur la pointe AFM. Ceci est visible en milieu acide par l'interaction électrostatique à longue portée entre les deux mêmes films chargés. Au contact, ils sont légèrement adhésifs et mous, ils forment des fibrilles quand ils sont séparés, signifiant que le gel est seulement partiellement réticulé. Cette hypothèse de film adsorbé sur la pointe AFM sera confirmée plus tard par les profils de force mesurés avec le SFA, qui dans des conditions de contact symétrique sont complètement identiques à ceux mesurés par AFM. Nous allons maintenant voir comment se traduit la réaction de réticulation sur les images d'AFM.

La réaction de réticulation induit un changement au niveau des images d'AFM du film adsorbé comme nous pouvons le voir sur la figure III-36. L'effet de la réticulation est visible principalement sur les images à petites échelles (500nmx500nm (a) et (c)), notamment par une structuration apparente de la couche. Cette structuration atteste de la réticulation du film. Elle est cependant difficile à interpréter car nous imageons ici un gel comprimé avec une pointe a priori elle-même recouverte d'un film réticulé (Figure III-35).

Figure III-35 : Représentation de la compression du gel présent sur la surface et sur la pointe.

A grande échelle (Figure III-36 b et d) la réticulation met en évidence la présence d'agrégats de 200 nm de diamètre et 3 nm de hauteur environ sur la surface, ils sont cependant en faible nombre par rapport à ce que nous observions pour un film préalablement adsorbé dans 100 mm NaNO3 (Figure III-30). Ils ne sont pas balayés même après rinçage ou un passage répété de la pointe.

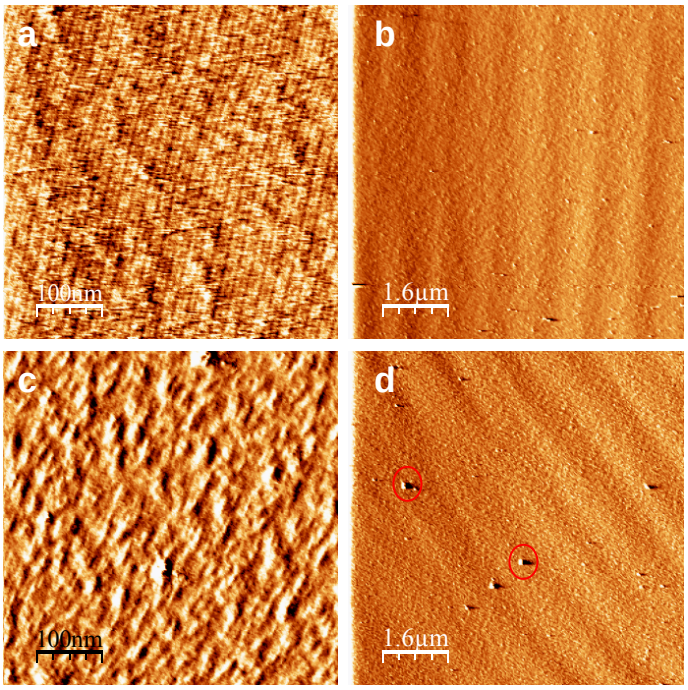


Figure III-36 : Morphologie d'un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ préalablement adsorbé sur une surface de mica dans 30mM de sel puis rincé à pH 3 avant (a, et b) et après (c et d) réticulation à différentes échelles : 500 nmx500 nm (a et c) et 8µmx8µm (b et d). Les cercles dans (d) localisent des agrégats.

Ainsi l'étude par AFM a montré que les films adsorbés avec du sel forment des gels moléculaires d'épaisseur de quelques monocouches (à 30 mm, il y a environ l'équivalent de 6 à 8 monocouches adsorbées). Cependant la sous-couche directement adsorbée est plutôt dense et homogène comme le montre les images AFM. Il s'agit sûrement d'une bicouche auto-assemblée. Celle-ci est recouverte d'une autre couche de copolymères peu ou pas structurée comme un gel physique. Sa création dépend fortement de la force ionique. Pour des forces ioniques importantes, il y a même certainement une adsorption des agrégats en solution, le copolymère P12 y est d'ailleurs très sensible.

La réaction de réticulation a été testée et elle a bien eu lieu. Elle transforme le « gel physique » en un gel chimique compressible et plus cohésif qu'avant la réticulation. Cependant, la densité de réticulation doit être limitée. En effet, avec la pointe AFM il est possible d'indenter assez profondément le film et lors de la rétractation, des fibrilles peuvent être étirées. Cette densité de réticulation est suffisante pour qu'une cicatrisation des zones indentées soit rapide et que des agrégats puissent être définitivement immobilisés sur le film.

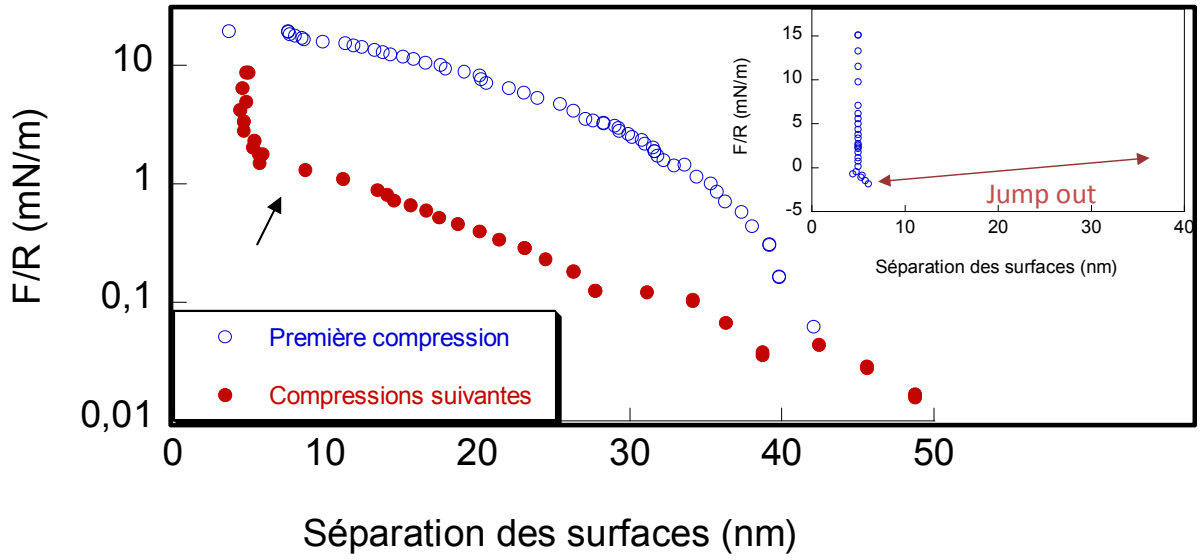
D'après ces résultats, il parait judicieux de bien choisir les conditions expérimentales pour réaliser l'expérience avec le SFA. Nous avons choisi d'étudier le film préadsorbé à 30mM de NaNO3 car la couche est homogène avant et après réticulation, avec très peu d'agrégats.

3.2.5. Etude du comportement tribologique du gel moléculaire à l'aide du SFA

3.2.5.1. Gel physique avant réticulation

a. Profils de force

La figure III-37 présente les profils de force mesurés avec le SFA entre deux surfaces de mica recouvertes de P19 suite à une adsorption dans une solution à 30 mM en sel et après rinçage à l'eau à pH3.



<u>Figure III-37</u> : Profil de force normale en compression entre deux surfaces de mica recouvertes d'un film de P19 préalablement adsorbé dans une solution salée à 30 mM en NaNO3 puis rincé à pH 3: cercles ouverts : premier profil mesuré ; cercles fermés : profils suivants. L'insert présente le profil mesuré en décompression. La ligne discontinue correspond au fit par une exponentielle κ^{-1}=9 nm

Le premier profil de force normale mesuré sur une position vierge de tout contact présente un comportement particulier avec une répulsion importante qui intervient à de larges séparations (environ 40 nm). Pour de fortes compressions, le système atteint une épaisseur d'environ 4 nm. Il est étonnant de remarquer que ce premier profil ne présente pas de répulsion électrostatique à longue portée. L'explication pourrait être que comme la couche n'est pas organisée et labile sous compression, il n'y a pas réellement de plans de charge bien définis pour générer une répulsion électrostatique.

Les profils mesurés par la suite sur la même position sont différents. La répulsion à longue portée est plus faible et n'apparaît que pour des séparations de l'ordre de 50 nm. Cette répulsion peut être ajustée par une exponentielle avec une longueur de décroissance, κ^{-1} de l'ordre de 9 nm ce qui correspond à un pH de 3 (Figure III-37). Une instabilité mécanique se produit ensuite (indiquée par la flèche sur la figure) et l'épaisseur du système passe de 8 nm à 5 nm. Le système rencontre ensuite un mur de répulsion.

Il est important de préciser qu'avant cette instabilité, le système ne présente pas d'adhésion en décompression car les profils de force mesurés en séparant les surfaces se superposent. Une fois que l'instabilité a approché les surfaces à une épaisseur de 5 nm, le contact devient adhésif (l'énergie d'adhésion est comprise entre 0,5 $mJ.m^{-2}$ et 1,6 $mJ.m^{-2}$).

Ces résultats sont cohérents avec ce que nous avons mesuré avec l'AFM (Figure III-25). Nous retrouvons l'instabilité qui se produit aux mêmes épaisseurs et la répulsion à longue portée qui apparait vers 40 nm.

Comment comprendre ces résultats ?

Le fait que le premier profil soit différent des suivants semble indiquer que sous compression, nous avons irréversiblement comprimé et expulsé de la matière à l'exception des couches directement adsorbées sur les surfaces de mica[15]. Après ce premier test de compression, nous ne retrouvons plus ce type de profil même en laissant le système au repos plusieurs heures. Ces résultats sont consistants avec ceux obtenus à l'AFM et confirme la présence d'une seconde couche sur la couche directement adsorbée que nous avons qualifié de « gel physique » et qui est facilement expulsable. Une fois les surcouches éjectées de la zone de contact, les couches directement adsorbées sur les surfaces interagissent électrostatiquement, ce qui donne la répulsion exponentielle à longue portée dans les nouveaux profils de force.

Intéressons-nous maintenant aux profils suivants et notamment à l'instabilité mécanique qui apparaît vers 8 nm. Elle rappelle la signature de l'hémifusion que nous observions avec des bicouches de tensioactifs sous compression et qui donne lieu à un contact adhésif (insert de la Figure III-37). Cette adhésion peut avoir deux origines (Figure III-38). Il peut y avoir d'une part un pontage entre les surfaces, d'autre part, l'équivalent d'une hémifusion comme nous l'avons déjà décrit si les triblocs P19 s'adsorbent en bicouche. Sous compression, les molécules supérieures seraient éjectées laissant deux monocouches qui fusionnent par interaction attractive hydrophobe entre les blocs de PAA (l'association entre deux monocouches étant assurée par une attraction « mauvais solvant » entre les blocs PAA). Les profils de force mesurés (Figure III-37) montrent une diminution d'épaisseur de l'ordre de 3,5 nm lors de cette instabilité adhésive. Si une monocouche de tribloc était expulsée, (phénomène de pontage), la diminution d'épaisseur attendue serait du même ordre de grandeur (environ 4,5 nm). Au contraire, dans une hypothèse d'hémifusion, la diminution d'épaisseur serait bien plus importante (de l'ordre de 9 nm si nous considérons que les blocs de poly(L-lysine) sont sous forme de pelote). Il semble donc plus vraisemblable que cette adhésion corresponde à un phénomène de pontage avec, soit l'expulsion d'une monocouche de triblocs, soit une simple interpénétration des chaînes de poly(L-lysine).

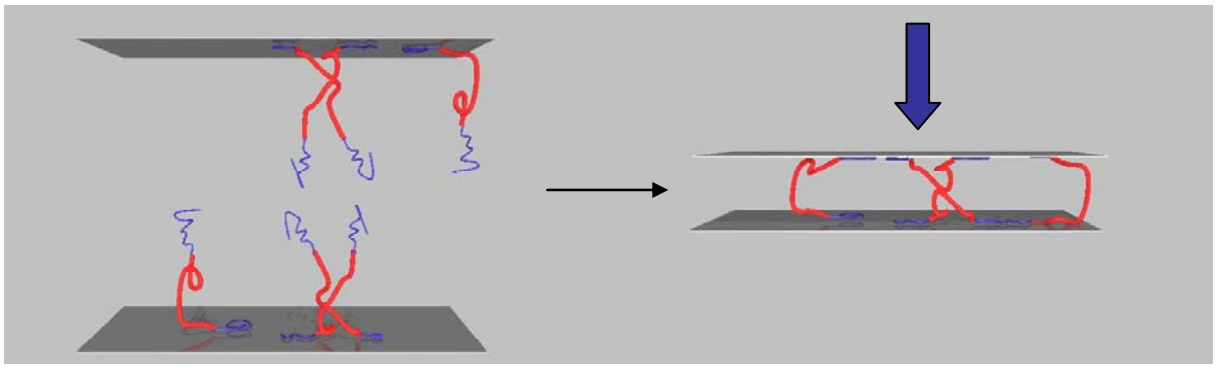


Figure III-38 : Schéma représentant le phénomène de pontage ou le mécanisme « type hémifusion » qui a lieu lorsque les surfaces sont comprimées

3.2.5.2. Friction

Avant la réaction de réticulation, deux types de comportement sous cisaillement sont observés. Nous distinguons le cas où le système est soumis à des faibles charges de compression (nous nous situons à des charges inférieures à celle où se produit l'instabilité mécanique mise en évidence sur le profil de force de la Figure III-37 (<0,2mN)). Le contact est alors de type couche adsorbée contre couche adsorbée confinant essentiellement de l'eau (zone1 Figure III-39(a)) ; et celui où les charges de compression sont importantes (après l'instabilité), dans ce cas le contact est adhésif, de type monocouche contre monocouche ou mica contre mica confinant une monocouche de copolymères (zone2 Figure III-39(a)).

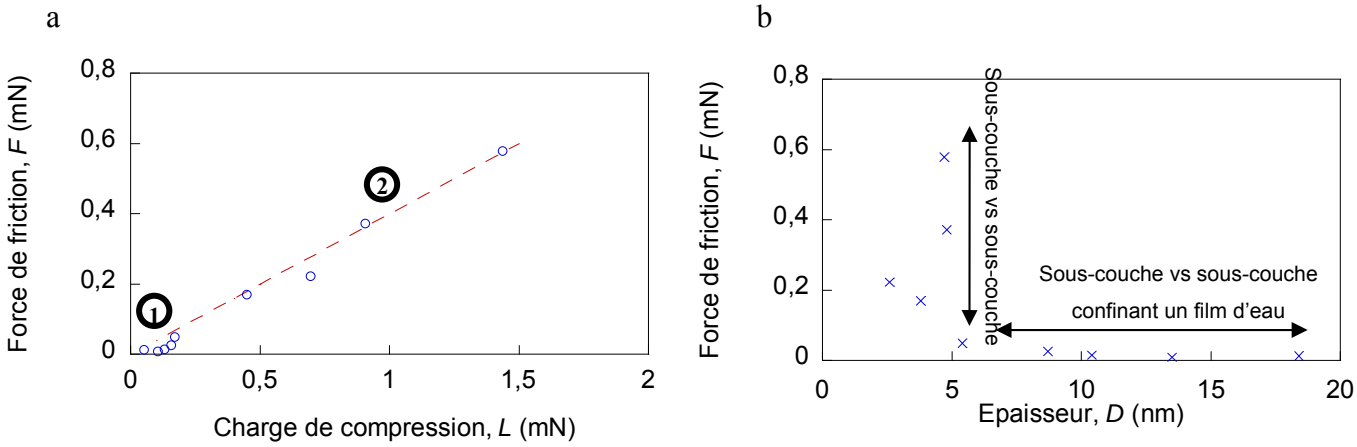


Figure III-39 : Force de friction mesurée en fonction de la charge entre deux surfaces de mica recouvertes de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$. La vitesse de cisaillement est constante 0,06 µm.s^{-1} La droite discontinue est une droite de coefficient directeur 0,4 (a). La force de friction est représentée en fonction de l'épaisseur (D(L)) (b)

a. Faibles charges de compression (<0,2mN) *D* >6nm

Avant d'atteindre l'instabilité adhésive vers 8 nm sur le profil de force, le contact est constitué des sous-couches adsorbées confinant essentiellement un film d'eau et de ce qu'il reste des surcouches qui ont été détruites lors d'une première compression. La force de friction mesurée est très faible, à la limite de la détection. Elle ne semble pas varier avec la vitesse dans la limite de détection du SFA-nanotribomètre. Ce régime correspond à la zone 1 de la figure III-39 (a), il est difficile à observer car dès que la compression devient trop élevée, l'instabilité d'adhésion a lieu et le comportement de cisaillement change complètement.

b. Charges de compression moyennes ou élevées (>0.2mN), *D*<6nm

Le régime obtenu après l'instabilité est caractérisé par une force de friction importante qui augmente linéairement avec la charge de compression (Figure III-39(a)). Le coefficient de friction mesuré est d'ailleurs de 0,4, ce qui est élevé. Ce régime se caractérise surtout par la présence d'une force statique importante. Cette force statique est liée à l'adhésion qui existe entre les surfaces et empêche les surfaces de glisser l'une sur l'autre. Par exemple, pour une charge *L*=1mN, le signal de force présente la forme particulière triangulaire comme le montre la Figure III-40 pour les premiers cycles de cisaillement. Les deux surfaces restent collées, elles ne glissent pas l'une sur l'autre L'amplitude imposée des cycles de cisaillement n'est pas suffisante pour entrainer le glissement. Lorsque l'amplitude est augmentée à 12 µm, la force appliquée devient supérieure à la force statique et les surfaces peuvent glisser. Le signal redevient alors un signal classique de glissement avec des régimes stationnaires entre deux changements de direction. Cette transition s'accompagne d'une légère augmentation de l'épaisseur du film : elle passe de 4 nm dans le régime où la friction statique est dominante à 6 nm quand les surfaces glissent. Cette surépaisseur indique qu'il se produit un réarrangement des molécules du film et que l'on passe d'un état adhésif à un état lubrifié où les surfaces peuvent glisser.

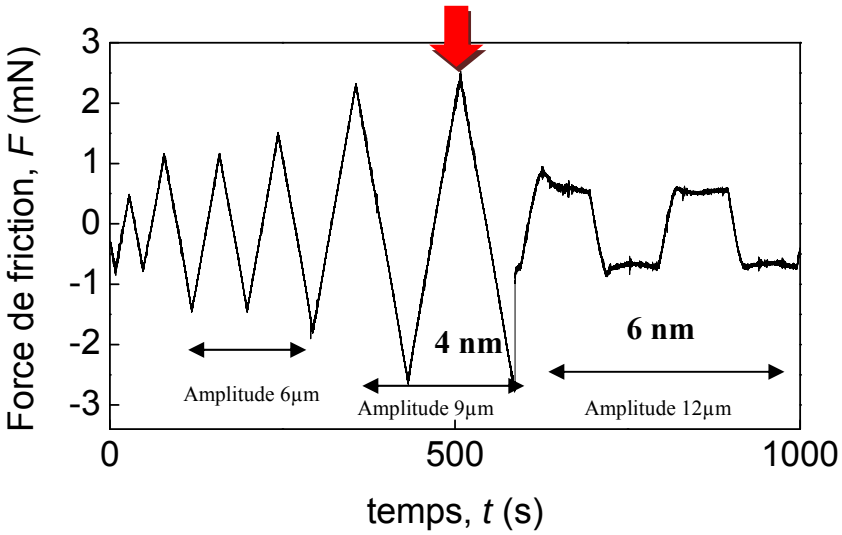


Figure III-40 : Trace de force à L=1mN. Amplitude et fréquence sont respectivement augmentées et diminuées de façon proportionnelle pour rester à vitesse constante. L'amplitude est augmentée de 6µm à 9µm puis 12µm. Les épaisseurs de film sont indiquées pour les différents régimes.

La force statique (comme définie au chapitre 1) et la force cinétique sont comparées dans la figure III-41. La force statique est mesurée juste avant que les surfaces se mettent à glisser (flèche Figure III-40). Elle est donc mesurée à vitesse relative nulle.

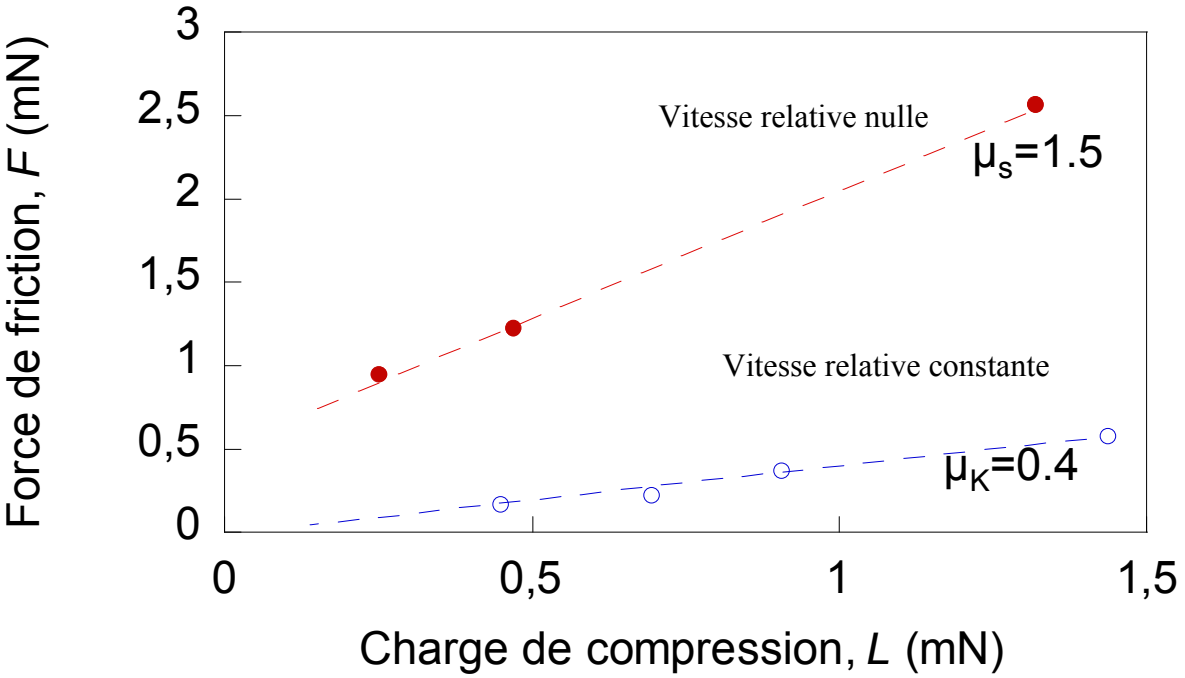


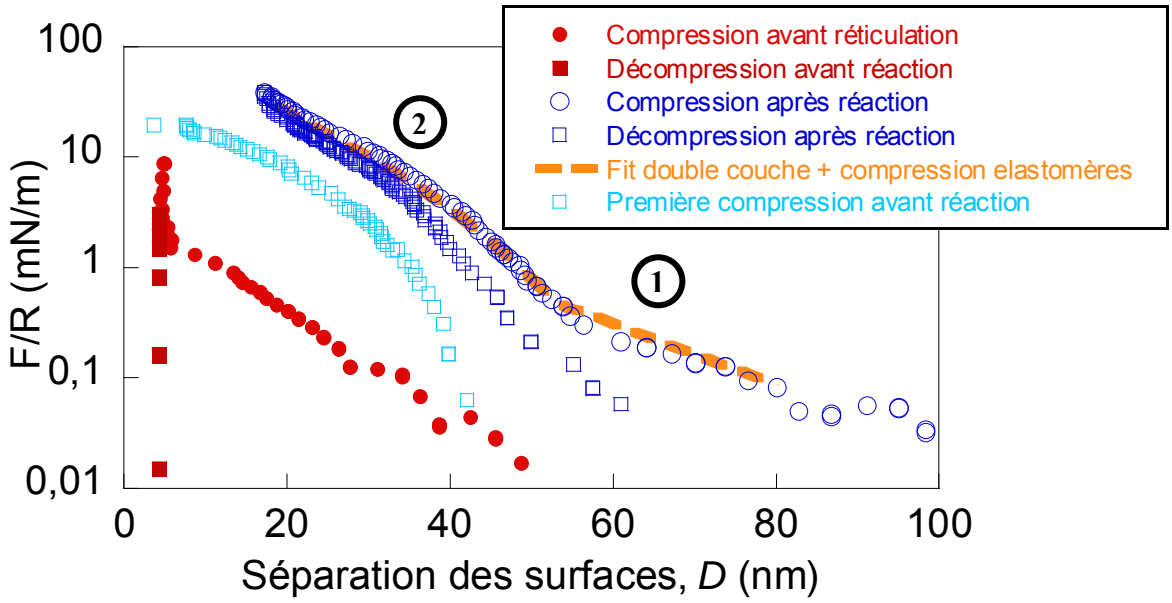
Figure III-41 : Force de friction cinétique (cercles ouverts) et statique (cercles fermés) mesurée en fonction de la charge entre deux surface de mica recouvertes de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ à vitesse relative constante (0,06 µm.s^{-1}) ou nulle dans le cas de la force statique. Le coefficient de friction μ est indiqué pour chaque type de friction.

La force statique est bien plus élevée et présente un coefficient de friction de l'ordre de 1,5.

Ainsi le film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ adsorbé sur une surface de mica présente de bonnes propriétés de lubrification aux faibles contraintes mécaniques tant que le contact n'est pas adhésif. Une fois que les surfaces adhérent, la lubrification est médiocre, avec un coefficient de friction de 0,4 et une force statique importante.

3.2.5.3. Gel chimique après réticulation

a. Profils de force



<u>Figure III-42</u> : Profil de force normale en compression (cercles) et en décompression (carrés) entre deux surfaces de mica recouvertes d'un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ préalablement adsorbé dans une solution salée à 30 mM en NaNO3 pH 3 avant (cercles fermés) et après (cercles ouverts) la réaction de réticulation. La courbe discontinue correspond à l'ajustement de la partie électrostatique jusqu'à 55nm (κ^{-1}=16nm) en deçà le modèle mécanique décrit ci-dessous est appliqué avec G=5mN/m et D_0=40nm

Après la réaction de réticulation, le profil de force sous compression mesuré entre les deux surfaces est très différent de celui avant la réaction (Figure III-42). Il rappelle celui que nous avions obtenu avec l'AFM après la réaction (Figure III-31). Il rappelle aussi le profil initial mesuré avant la réaction qui expulse les surcouches (Figure III-37). Cependant, la répulsion observée est supérieure et intervient pour des séparations de l'ordre de 100 nm comme avec l'AFM. L'instabilité conduisant à un contact adhésif observée avant réticulation vers 8 nm a

disparu, le contact sous compression ne devient plus adhésif : les profils en compression et en décompression sont assez similaires. Tous ces constats indiquent que le film obtenu après réticulation a été renforcé. Suite à la réticulation, les molécules de tribloc de la surcouche ne peuvent plus être expulsées sous compression. La surcouche est cependant comprimée sous compression et le regonflement du gel lors de la décompression nécessite un temps relativement important, ce qui explique la différence entre le profil de compression et le profil de décompression. Le gel en surcouche protège les couches adsorbées car il n'est plus possible dans le contact de les approcher l'une sur l'autre, ce qui évite définitivement l'instabilité d'adhésion. **La réaction de réticulation a bien amélioré la cohésion du film.** Nos résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus par Benz et collaborateurs[21] pour un film d'acide hyaluronique. Ils observent eux aussi une augmentation de répulsion entre surfaces décorées suite à une réticulation des films de surface. La forme de la courbe d'interaction entre les deux surfaces révèle deux régimes bien distincts sur les profils mesurés en compression :

- une première zone de type exponentiel (pour des séparations de 100 nm à 55 nm, zone 1 Figure III-42) qui correspond à la contribution électrostatique des charges présentes sur la surface. Le profil peut être ajusté par une exponentielle et la valeur de κ^{-1} déduite est de 16 nm qui correspond bien à pH=3,5, le pH de la solution, et est en accord avec les résultats d'AFM (paragraphe 3.2.4.3 b). Cette valeur est différente de celle de 9 nm obtenue avant la réaction (Figure III-37). Cette différence pourrait s'expliquer par une légère différence de pH (une longueur de Debye de 9 nm correspond en effet à un pH3). Comme dans le cas de l'AFM, la répulsion électrostatique est beaucoup plus visible après la réaction, sûrement car les surcouches ne se déstructurent pas ou peu sous compression.
- Lorsque les deux films sont « en contact » une discontinuité est observée, elle est cependant moins marquée, plus continue que celle observée à l'AFM.
- Nous observons ensuite un deuxième régime (en-deçà de 55 nm, zone 2 Figure III-42). Cette portion de courbe peut être modélisée en faisant appel à la physique des élastomères et des gels[22].

Considérons une portion de volume d'un gel

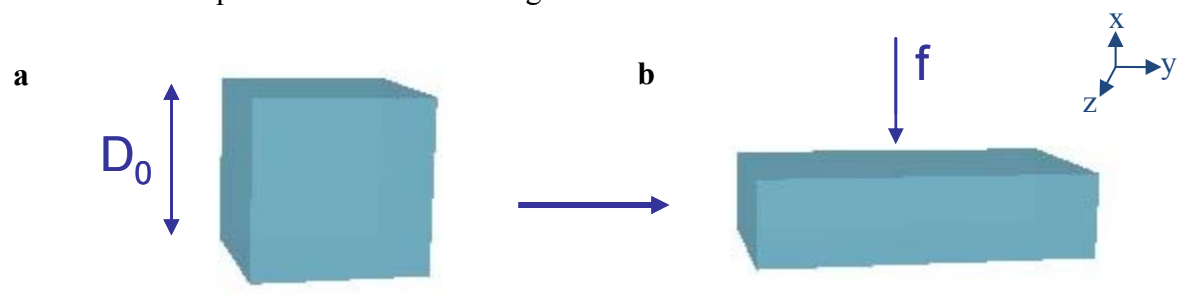


Figure III-43 : Cube unitaire d'un gel au repos (a) et sous compression (b)

Posons D_0 la hauteur du cube au repos, f la force de compression, λ_1, λ_2, λ_3 les taux de déformation dans les trois directions x, y, z.

Supposons un matériau dont le volume reste inchangé sous compression, nous avons les relations des taux de déformation :

$$\lambda_1 = \lambda \text{ et } \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$$

L'énergie emmagasinée, W_e peut s'écrire[22] :

$$W_e = \frac{1}{2} G\left(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3\right)$$

avec $G=NkT$, N le nombre de chaîne par unité de volume, k la constante de Boltzman, T la température.

Soit

$$W_e = \frac{1}{2} G(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3)$$

La seule force qui s'exerce sur la portion de volume est la pression, alors :

$$P = \frac{dW_e}{d\lambda} = G(\lambda - \frac{1}{\lambda^2})$$

Avec $x = \lambda D_0$ où x est la hauteur du cube après compression

Il vient alors

$$P = G(\frac{x}{D_0} - \frac{D_0^2}{x^2})$$

Or $P = -\frac{dW_s}{dx}$ avec W_S le travail surfacique

Nous pouvons donc calculer le travail surfacique correspondant:

$$W_s = -G(\frac{x^2}{2D_0} + \frac{D_0^2}{x} + B)$$

Or quand $\lambda=1$, le système est au repos d'où $W_s(D_0)=0$

Soit

$$-G(\frac{D_0}{2} + D_0 + B) = 0 \text{ d'où } B=-3/2D_0$$

Soit

$$\boxed{W_s = -G(\frac{x^2}{2D_0} + \frac{D_0^2}{x} - \frac{3}{2}D_0)}$$

D'après l'approximation de Derjaguin définie au chapitre 1:

$$\frac{F}{R} \approx 2\pi W_s$$

Il vient donc :

$$\boxed{\frac{F}{R} = -\pi G D_0(\frac{x^2}{{D_0}^2} + \frac{2D_0}{x} - 3)} \textbf{ [III-1]}$$

Dans notre cas, le film adsorbé n'est pas homogène. Il est *a priori* composé des deux sous-couches peu compressibles et d'un gel. On pose, $D=D_0+2d_0$ avec D_0 l'épaisseur du gel et d_0 l'épaisseur de la sous-couche (de l'ordre de 3 à 4 nm).

L'équation [III-1] est en accord avec l'expérience puisque nous pouvons faire correspondre correctement la courbe F/R= f(D) (Figure III-42) avec l'équation suivante :

$$\boxed{\frac{F}{R} = -\pi G(D-2d_0)(\frac{x^2}{(D-2d_0)^2} + \frac{2(D-2d_0)}{x} - 3)}$$

La valeur de D_0 calculée est d'environ 40 nm. Cela correspond à une épaisseur de gel sur chaque surface de 20 nm.

Ainsi l'étude des profils de force entre les deux surfaces recouvertes d'un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ après réticulation a montré que la réaction a bien eu lieu et qu'elle renforce mécaniquement la surcouche, améliorant ainsi la cohésion du film.

Voyons maintenant si le film reste cohésif sous cisaillement et quel est son comportement sous cisaillement.

b. Comportement sous cisaillement

Après réticulation, le comportement du film sous cisaillement est différent comme nous pouvons le noter sur la figure III-44.

Remarquons tout d'abord qu'après la réaction, il n'y a plus de friction statique. Les surfaces peuvent glisser quelque soit la charge, elles ne rentrent pas dans un état d'adhésion.

Les forces de friction mesurées après la réaction sont tout aussi faibles que celles mesurées avant réticulation aux plus faibles compressions. Par contre elles restent faibles même lorsque la charge appliquée augmente (coefficient de friction de 0,05). Seul le dernier point indique une friction importante (bien qu'inférieure à celle avant la réaction) indiquant que les films lubrifiants sont sans doute endommagées (coefficient de friction de 0,3). Il faut également noter que pour des séparations inférieures à 50 nm, les films sont physiquement en contact. Ce n'était pas le cas avant la réticulation, le contact physique était atteint seulement vers 6 nm après l'instabilité d'adhésion. Le gel réticulé forme un film lubrifiant.

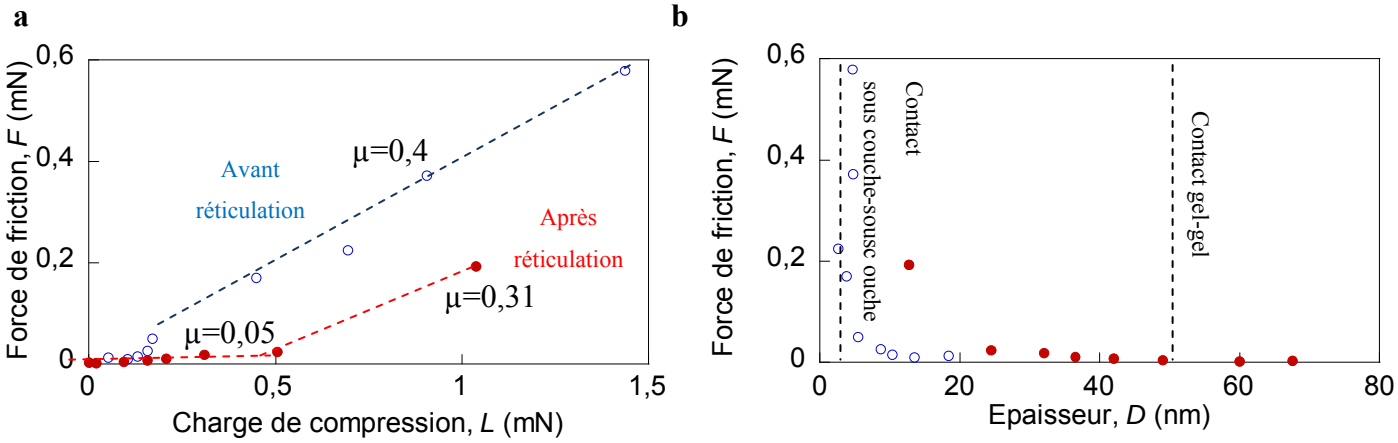


Figure III-44 : (a) Force de friction selon la charge entre deux surfaces de mica recouvertes de Plys23-PAA19-Plys23 à vitesse constante (0,06 µm.s^{-1}) avant (cercles ouverts) et après (cercles fermés) réticulation. Le coefficient de friction est indiqué pour chaque portion de courbe. (b) La force de friction en fonction de l'épaisseur avant (cercles ouverts) et après (cercles fermés) la réaction.

Ainsi après réticulation, les propriétés de lubrification et la cohésion des films apparaissent bien meilleures. Il existe cependant un effet du temps et surtout du cisaillement sur les performances de lubrification.

Sur la figure III-45 sont représentées les forces de friction en fonction de la charge de compression correspondant à différentes positions du contact (chaque position correspond à un nouveau contact) et donc à différents temps de vieillissement après la réaction. Chaque courbe peut être divisée en deux parties : une zone avec un faible coefficient de friction (de l'ordre de 0,05) et une zone avec un coefficient de friction plus important du même ordre de

grandeur que celui mesuré avant la réaction. Nous remarquons que l'intersection entre ces deux portions de courbe évolue avec le vieillissement après la réaction. Le changement de régime intervient à des compressions de plus en plus faibles. La courbe correspondant à la dernière position (6 jours après réticulation) se superpose même avec celle mesurée avant réticulation. Nous n'observons cependant pas de friction statique, comme c'était le cas pour le système avant réticulation. Cette augmentation de la force de friction s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur du film (13 nm pour la position 2 pour les plus fortes compressions à 6 nm pour la position 6 pour les plus fortes compressions) (Figure III-45).

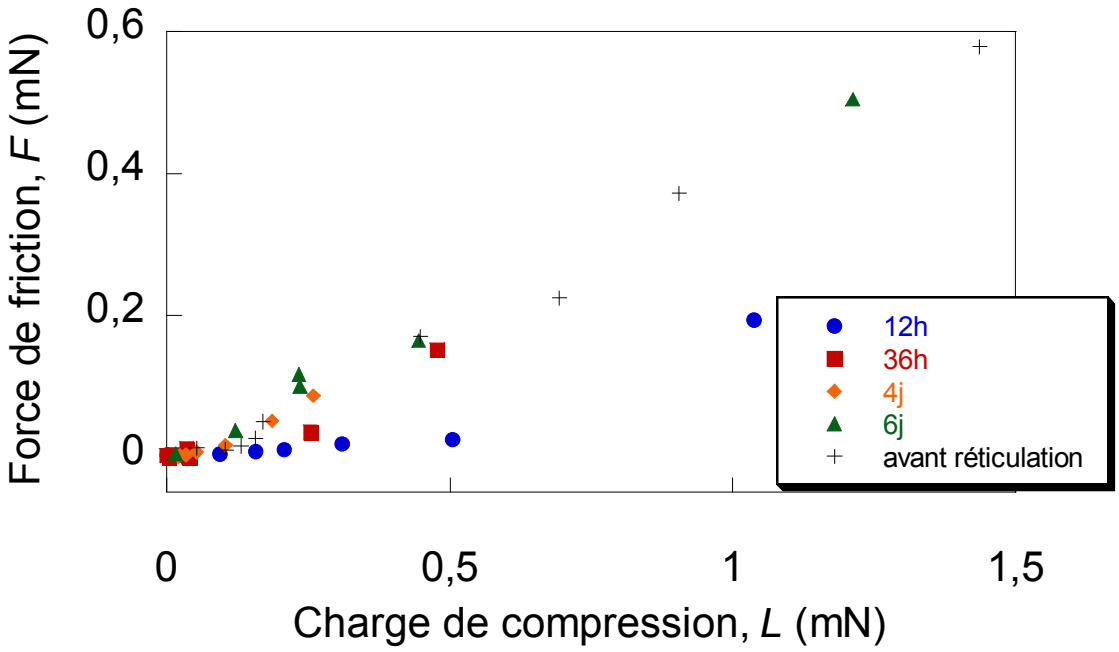


Figure III-45 : Force de friction mesurée en fonction de la charge entre deux surfaces de mica recouvertes de Plys23-PAA19-Plys23 à vitesse constante (0,06 µm.s^{-1}) après réticulation pour différentes positions (et donc différents intervalles de temps après la réaction et cisaillement) position 2(12 h après la réaction) (cercles), position 3(36h après la réaction) (carrés), position 4 (4 jours après la réaction)(losanges), position 6 (6 jours après la réaction)(triangles). La courbe avant réticulation est indiquée (croix) pour comparaison

Nous pouvons imaginer deux origines à cette perte progressive des propriétés de lubrification, le vieillissement du film et l'endommagement sous cisaillement.

Le vieillissement peut être naturel ou mécaniquement accéléré. Il pourrait provenir de l'hydrolyse de la liaison amide à pH acide. Cependant ce processus est très lent et nécessite de la chaleur. Il parait peu probable qu'il se réalise alors spontanément. Le cisaillement pourrait néanmoins l'accélérer.

L'effet du cisaillement du film est mis en évidence par la comparaison des profils de force après réticulation, avant et après cisaillement pour une même position (Figure III-46).

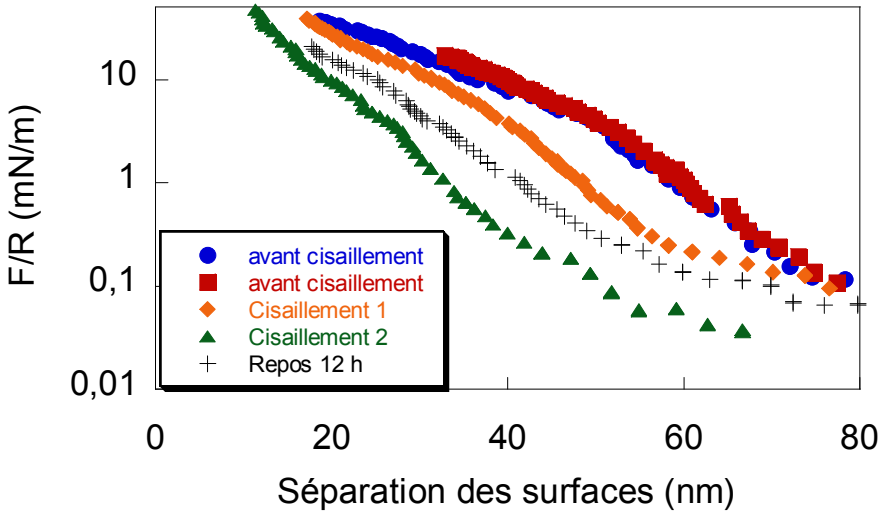


Figure III-46 : Profils de force normale mesurés avec le SFA entre deux surfaces de mica recouvertes d'un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ en solution (pH3) après réticulation avant cisaillement (carrés rouges et cercles bleus) puis après des nombres de cycles de cisaillements croissants (losanges oranges puis triangles verts). Le système est ensuite laissé au repos (12 h) puis un profil est mesuré (croix)

La figure III-46 montre clairement que le cisaillement induit une diminution de la portée de la répulsion. L'épaisseur atteinte aux fortes compressions devient aussi plus faible (20 nm avant cisaillement et 12 nm après un cisaillement important). L'analyse par les ajustements du modèle [III-1] indique que le gel est de plus en plus fin (D= 50 nm au départ et 15 nm pour le dernier profil). Après être resté au repos, le film regonfle mais ne revient pas à l'état initial. Le cisaillement modifie donc le film réticulé, il peut induire un réarrangement des copolymères notamment dans la surcouche adsorbée. Après avoir laissé le système au repos plusieurs heures, l'épaisseur mesurée sous compression ne revient pas à l'épaisseur initiale. Il s'est donc produit un changement irréversible comme par exemple l'expulsion de matière.

Ainsi il semble que le cisaillement induise un endommagement ou une contraction du gel initial sur chaque surface qui entraine une augmentation de la force de friction. Cependant, lorsque nous nous plaçons sur un nouveau contact (qui n'a pas subi de cisaillement), la force de friction devrait être similaire à celles mesurées pour les premiers cycles de cisaillement du contact précédent ; or ce n'est pas le cas comme en atteste la Figure III-45. Nous pouvons donc nous poser la question de savoir si la réticulation chimique se dégrade avec le vieillissement.

Une hypothèse peut être avancée en s'appuyant sur des images AFM réalisée sur les surfaces étudiées avec le SFA après cisaillement. Avant d'être étudiées à l'AFM, les surfaces sont

séchées à l'air. Nous comparons les images avec celles de films réticulés adsorbés sur des surfaces de mica n'ayant pas subi de cisaillement avec celle ayant subi le cisaillement (Figure III-47)

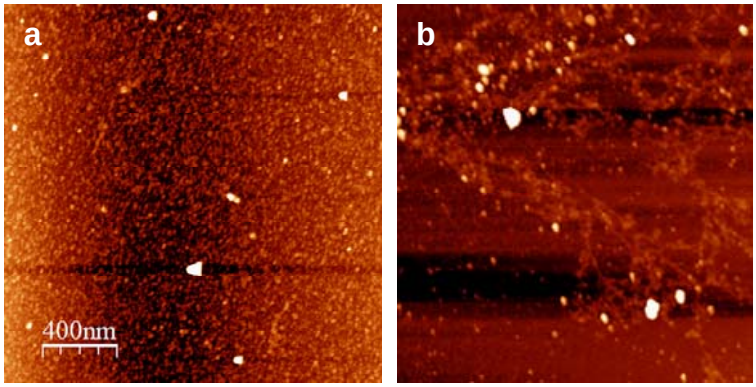


Figure III-47 : Images AFM d'un film de $Plys_{23}$-PAA_{19}-$Plys_{23}$ après réticulation séché à l'air sans avoir subi de cisaillement (a) 2µmx2µm et avec cisaillement (b) 2.25µm x 2.25µm

L'image de la surface n'ayant pas subi de cisaillement présente une structure globulaire avec quelques agrégats sur la surface. La surface ayant subi le cisaillement présente la même morphologie. Cependant à certains endroits, une structure différente apparaît. En effet sur la figure III-47 (b) nous voyons dans le haut de l'image un réseau de filaments. Ces filaments pourraient correspondre au gel endommagé par le cisaillement. Il est possible que la zone que nous imageons sur la figure III-47 (b) soit la zone que l'on ait cisaillé (la surface est très grande par rapport à la zone de contact). L'hypothèse que nous pouvons alors émettre est que la réticulation rend solidaires les molécules formant le gel. Lorsque le film est cisaillé, il s'endommage et l'endommagement local se propage au-delà de la zone cisaillée.

Les résultats obtenus avec le SFA confirment les hypothèses émises suite à l'étude par AFM. Le film déposé est constitué d'une première couche adsorbée sur le mica, elle-même recouverte d'un gel physique peu cohésif d'environ 20 nm. La réticulation renforce le gel en le transformant en gel chimique qui malheureusement semble mal vieillir, à l'échelle de quelques jours. Nous n'avons pas d'explications définitives pour interpréter ce vieillissement. Aussi les bonnes propriétés de friction obtenues grâce à la réticulation sont perdues.

3.3. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'améliorer la cohésion d'un film de copolymère tribloc adsorbé par une réticulation chimique. Nous avons étudié le comportement du tribloc Plys-

PAA-Plys à l'aide de différentes techniques : la QCM, l'AFM et le SFA. Les résultats obtenus avec chacune de ces expériences sont cohérents entre eux.

Avant la réaction, le film s'auto-adsorbe sous la forme d'un film hétérogène. Il est constitué d'une sous-couche directement adsorbée sur le mica, *a priori* c'est un film auto-assemblé dense et homogène. Sur cette sous-couche se superpose une deuxième couche d'épaisseur moléculaire, l'équivalent de 6 à 8 tailles de copolymère. Cette surcouche est molle, très peu cohésive comme un gel physique. Ce gel pourrait s'expliquer par des interactions associatives entre les blocs PAA et Poly(L-lysine). A pH 3, l'eau n'est pas un solvant assez sélectif sur le substrat. La formation et la composition de ce gel sont encore mal comprises. Il pourrait s'agir d'une formation par interaction électrostatique entre le PAA et la PLys même si le PAA ne doit pas être chargé dans cette gamme de pH. Il pourrait également s'agir de vésicules présentes dans la solution et s'adsorbant localement qui s'étalent sur la bicouche. Cependant les images AFM suggèrent que ce processus est limité dans les conditions de pH et de sel auxquelles nous avons travaillé. Les propriétés de ce film sous contrainte ont été testées et montrent un manque de cohésion entrainant une force de friction élevée lors d'un contact glissant car celui-ci est dans un état d'adhésion.

Sous compression, le film présente, au-delà d'une charge de compression critique, une instabilité d'adhésion. Elle induit vraisemblablement un phénomène de pontage entre les surfaces. Lorsque la compression des surfaces est inférieure à la charge critique, les propriétés de lubrification du système sont très bonnes. Par contre dès que la charge critique est dépassée et que le contact est adhésif, la lubrification devient très mauvaise avec un coefficient de friction de 0,4.

La réticulation a été effectuée sur ce film et elle induit des modifications de la structure du film sur toute l'épaisseur comme nous avons pu le voir sur la sous-couche par les images AFM ou sur l'ensemble du film par les profils de force. La réticulation renforce le gel physique en surcouche en le transformant en gel chimique. Il est alors bien plus cohésif et il apporte de bonnes propriétés de lubrification. Cet effet est cependant limité car le film réticulé est sensible au vieillissement. Il perd son caractère lubrifiant avec le temps et sous cisaillement. Il est manifeste qu'il y a des réarrangements moléculaires, l'épaisseur du film adsorbé diminue progressivement.

Cette étude reste néanmoins préliminaire et la compréhension de certains phénomènes est encore à développer comme par exemple l'origine du gel ou de son vieillissement une fois réticulé. Il faudrait dans un premier temps comprendre et maîtriser la formation du film en menant une étude systématique sur la formation du gel en surcouche en fonction de la force

ionique en solution et des masses moléculaires des triblocs. Par la suite, il faudrait maitriser la réticulation et notamment la densité de réticulation. L'influence de plusieurs paramètres pourrait être étudiée comme la taille de l'agent réticulant, la concentration en réactif et le temps de réticulation. Enfin, l'étude tribologique des films est à approfondir avec l'identification des mécanismes de dissipation des films et l'étude du vieillissement du gel après réticulation.

1. Raviv, U. et al. Lubrication by charged polymers. *Nature* **425**, 163-165 (2003).
2. Raviv, U. et al. Normal and Frictional Forces between Surfaces Bearing Polyelectrolyte Brushes. *Langmuir* **24**, 8678-8687 (2008).
3. Gong, J., Higa, M., Iwasaki, Y., Katsuyama, Y. & Osada, Y. Friction of Gels. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 5487-5489 (1997).
4. Wang, Y. & Chang, Y.C. Synthesis and Conformational Transition of Surface-Tethered Polypeptide: Poly(l-lysine). *Macromolecules* **36**, 6511-6518 (2003).
5. Scholtz, J.M. & Baldwin, R.L. The Mechanism of alpha-Helix Formation by Peptides. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **21**, 95-118 (1992).
6. Hermans, J. Experimental Free Energy and Enthalpy of Formation of the α Helix1. *The Journal of Physical Chemistry* **70**, 510-515 (1966).
7. Luckham, P.F. & Klein, J. Forces between mica surfaces bearing adsorbed polyelectrolyte, poly-L-lysine, in aqueous media. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1:* **80**, 865-878 (1984).
8. Drummond, C., Richetti, P., Rodríguez-Hernández, J. & Lecommandoux, S. Triblock Copolymer Lubricant Films under Shear: Effect of Molecular Cross-Linking. *The Journal of Adhesion* **83**, 431 (2007).
9. Nakajima, N. & Ikada, Y. Mechanism of Amide Formation by Carbodiimide for Bioconjugation in Aqueous Media. *Bioconjugate Chemistry* **6**, 123-130 (1995).
10. Rodriguez-Hernandez, J., Babin, J., Zappone, B. & Lecommandoux, S. Preparation of Shell Cross-Linked Nano-Objects from Hybrid-Peptide Block Copolymers. *Biomacromolecules* **6**, 2213-2220 (2005).
11. Huang, H., Kowalewski, T., Remsen, E.E., Gertzmann, R. & Wooley, K.L. Hydrogel-Coated Glassy Nanospheres: A Novel Method for the Synthesis of Shell Cross-Linked Knedels. *Journal of the American Chemical Society* **119**, 11653-11659 (1997).
12. Drummond, C., Rodriguez-Hernandez, J., Lecommandoux, S. & Richetti, P. Boundary lubricant films under shear: Effect of roughness and adhesion. *J. Chem. Phys.* **126**, 184906-12 (2007).
13. Oedberg, L., Sandberg, S., Welin-Klintstroem, S. & Arwin, H. Thickness of Adsorbed Layers of High Molecular Weight Polyelectrolytes Studied by Ellipsometry. *Langmuir* **11**, 2621-2625 (1995).
14. Lee, S. & Spencer, N.D. Adsorption Properties of Poly(l-lysine)-graft-poly(ethylene glycol) (PLL-g-PEG) at a Hydrophobic Interface: Influence of Tribological Stress, pH, Salt Concentration, and Polymer Molecular Weight. *Langmuir* **24**, 9479-9488 (2008).
15. Bremmell, K.E., Jameson, G.J. & Biggs, S. Polyelectrolyte adsorption at the solid/liquid interface: Interaction forces and stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **139**, 199-211 (1998).
16. Dobrynin, A.V., Deshkovski, A. & Rubinstein, M. Adsorption of Polyelectrolytes at Oppositely Charged Surfaces. *Macromolecules* **34**, 3421-3436 (2001).
17. Hesselink, F.T. On the theory of polyelectrolyte adsorption : The effect on adsorption behavior of the electrostatic contribution to the adsorption free energy. *Journal of Colloid and Interface Science* **60**, 448-466 (1977).
18. Andelman, D. & Joanny, J. Polyelectrolyte adsorption. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics* **1**, 1153-1162 (2000).
19. Fleer, G.J. *Polymers at interfaces*. (Springer: 1993).
20. Wågberg, L., Pettersson, G. & Notley, S. Adsorption of bilayers and multilayers of cationic and anionic co-polymers of acrylamide on silicon oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* **274**, 480-488 (2004).
21. Benz, M., Chen, N. & Israelachvili, J. Lubrication and wear properties of grafted

polyelectrolytes, hyaluronan and hylan, measured in the surface forces apparatus. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **71A**, 6-15 (2004).
22. Treolar *The Physics of Rubber Elasticity*.

Conclusion

Le but de ce travail était de renforcer mécaniquement des films auto-assemblés lubrifiants en milieu aqueux. Nous avons montré que nous pouvions répondre à cet objectif en réticulant le film adsorbé. Deux stratégies ont été suivies, une réticulation physique sur un film de tensioactifs et une réticulation chimique sur un film de copolymères triblocs.

La réticulation physique a été effectuée sur un film de tensioactifs cationiques à l'aide d'un copolymère dibloc associatif de charge opposée (PAA-PAM). Les tensioactifs choisis s'adsorbent sur les surfaces d'étude sous forme de bicouches et s'avèrent de très bons lubrifiants. Cependant, les bicouches ne sont pas assez cohésives et s'endommagent rapidement sous compression suite au phénomène d'hémifusion. Les forces de friction sont alors importantes. Dans la gamme de concentrations en copolymère étudiée ($Z \geq 1$), la réticulation physique par le copolymère associatif s'avère efficace. Elle dépend néanmoins du degré d'oligomérisation du tensioactif.

En effet, dans le cas de couches mixtes à base de monomères, le renfort consiste en un enchevêtrement de chaînes de copolymères qui ne suffit pas à améliorer la cohésion du film.

L'utilisation de tensioactifs oligomériques (de degré deux ou trois) permet la création d'un véritable réseau et la cohésion du film est augmentée, les propriétés de lubrification sont alors intéressantes. Nous avons mis en évidence des comportements originaux de transitions dynamiques. Trois types de transitions ont été observés. La transition de type 1 ($SS_L \rightarrow SS_{L'}$) correspond à une transition d'un état stable de basse friction vers un état stable de basse friction et s'accompagne d'une délamination partielle de la couche. Une fois sur cet état, plusieurs cycles en vitesse peuvent être effectués, la transition n'apparait plus et la force de friction reste faible. La transition de type 2 ($SS_L \rightarrow SS_H$) implique le passage d'un état stable de basse friction vers un état stable de haute friction. Cette transition s'accompagne d'une délamination plus importante que dans le cas de la transition 1. Localement, la densité de copolymère devient insuffisante et une hémifusion partielle se produit. En réintroduisant de la matière dans le contact (changement des paramètres expérimentaux), le système retrouve un état stable de basse friction, c'est la transition de type 3.

La substitution d'un tensioactif de degré d'oligomérisation 2 à un degré 3 ne permet pas d'éviter ces transitions dynamiques. Elle ne fait que ralentir le processus de délamination. A

l'heure actuelle, nous n'avons pas encore d'explications claires sur l'origine de ces transitions dynamiques. Elles pourraient avoir un lien avec le changement de morphologie observé aux fortes concentrations en copolymère avec la QCM et l'AFM. La taille du bloc PAM du copolymère entre également en jeu. En effet, il est possible de limiter voire éviter les délaminations observées en utilisant un copolymère dont le rapport de masse entre les deux blocs est plus faible. Les films lubrifiants ainsi formés sont très cohésifs et la force de friction mesurée sous cisaillement reste faible. Ce système est pour l'instant le plus adéquat pour satisfaire notre objectif, il faudrait cependant poursuivre l'étude plus précisément, notamment en étudiant le comportement de ce film dans des conditions plus macroscopiques.

La réticulation chimique s'avère également efficace comme nous l'avons mis en évidence avec des films de copolymères triblocs, Plys-PAA-Plys. La réaction est effectuée sur le bloc central de la macromolécule par une molécule de diamine. Avant la réaction, les copolymères s'adsorbent sous forme d'un film hétérogène. Nous distinguons une sous-couche, vraisemblablement homogène et dense et une surcouche, dont l'épaisseur correspond à celle de 6 à 8 molécules de copolymères. L'adsorption du film est très sensible à la force ionique en solution et à la masse de la molécule de tribloc utilisée.

Ce film est lui aussi peu cohésif et sous compression, il est aisé d'éjecter la surcouche et au-delà d'une certaine charge critique, le contact devient adhésif. Un phénomène de type pontage s'est sûrement produit. Ce manque de cohésion influe sur les propriétés de lubrification du film. En-deçà de la charge critique de compression, les forces de friction sont très faibles. Elles deviennent très importantes lorsque la charge critique est dépassée.

Nous avons montré que la réaction de réticulation avait bien lieu sur toute l'épaisseur du film. Elle induit un changement de morphologie de la sous-couche et surtout elle structure la surcouche. Elle transforme le gel physique en un gel chimique. La cohésion est alors améliorée (le phénomène supposé de pontage ne se produit plus) et les propriétés de friction s'avèrent très intéressantes. L'efficacité de la réaction n'est cependant pas totale car un vieillissement du film est observé avec une perte de cohésion. Les causes de ce vieillissement n'ont pas encore été déterminées.

Cette étude reste cependant une étude préliminaire et d'autres pistes pourraient être explorées pour bien comprendre le comportement d'un tel film. Nous pourrions essayer de caractériser plus précisément l'influence de la force ionique et de la structure de la molécule. A partir de ces études nous pourrions essayer d'optimiser l'adsorption du polyélectrolyte. La taille du réticulant pourrait aussi être optimisée. Nous pouvons supposer qu'une molécule de diamine

de taille différente pourrait par exemple améliorer les propriétés mécaniques du gel, l'endommagement du gel serait alors peut-être diminué.

Ainsi nous avons montré dans ce travail qu'une réticulation, quelle soit physique ou chimique, pouvait jouer le rôle de renfort mécanique pour des films lubrifiants. Les conditions expérimentales ont cependant besoin d'être optimisées ou précisées afin d'obtenir des films stables qui ne présentent pas de transitions dynamiques d'une part et qui ne vieillissent pas d'autre part. Cette étude reste cependant fondamentale et les systèmes nécessiteront certainement des adaptations pour pouvoir satisfaire à des applications particulières.