

Mise au point d'un nanorhéomètre : Application à l'étude du confinement de polymères adsorbés ou greffés sur une surface inorganique

Bertrand Guatarbes

► To cite this version:

Bertrand Guatarbes. Mise au point d'un nanorhéomètre : Application à l'étude du confinement de polymères adsorbés ou greffés sur une surface inorganique. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2006. Français. NNT : 2006PAU3046 . tel-01324412

HAL Id: tel-01324412 https://hal.science/tel-01324412

Submitted on 1 Jun2016

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° attribué par la bibliothèque

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE LEURS APPLICATIONS

PAR

Bertrand GUATARBES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Physique

Mise au point d'un nanorhéomètre.

Application à l'étude du confinement de polymères adsorbés ou greffés sur une surface inorganique

Soutenue le 20 Décembre 2006

Devant le Jury composé de :PrésidentM. Ahmed ALLAL, Professeur à l'Université de PauPrésidentM. Jean-Luc LOUBET, Directeur de recherche CNRSRapporteurM. Ethienne BARTHEL, Chargé de Recherche CNRSRapporteurM. Pierre GERARD, Docteur-Ingénieur, Groupement de recherche de LacqExaminateurM. Jean-Pierre MONTFORT, Professeur à l'Université de PauDirecteur de thèseM. Christophe DERAIL, Maître de Conférence à l'Université de PauDirecteur de thèseM. Laurent BILLON, Maître de Conférence à l'Université de PauMembre invité

Je reviens !

Mano Solo

A tous ceux qui ont cru en moi...

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour sous la co-direction de Monsieur le Professeur Jean-Pierre Montfort et Monsieur Christophe Derail, maître de conférences habilité à diriger des recherches.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J.P. Montfort pour m'avoir accueilli au sein du LPCP, et de m'avoir laissé une grande liberté, tout en étant là pour me prodiguer de précieux conseils, dans la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Christophe Derail pour m'avoir accompagné tout au long de cette thèse, et soutenu durant les moments difficiles. Les nombreuses conversations aussi bien amicales que scientifiques m'ont permis de bien conclure ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance et ma profonde estime.

Je suis très honoré que Monsieur Jean-Luc Loubet, Directeur de Recherche au CNRS, et Monsieur Etienne Barthel, Chargé de Recherches au CNRS, aient accepté d'être les deux rapporteurs de thèse et donc de juger ce travail. Je les remercie vivement, ainsi que les autres membres du jury présidé par Monsieur le Professeur Ahmed Allal, à savoir Monsieur Pierre Gérard, Ingénieur au Groupement de Recherche de Lacq, et Monsieur Laurent Billon, maître de conférences à l'UPPA.

Je remercie chaleureusement les membres du LPCP et de l'UPPA avec lesquels j'ai sympathisé et qui m'ont aidé tout le long de cette thèse : Christophe, Christelle, Ahmed, Jean-Pierre, Sylvie, Stéphanie, Gérald... Je leur en suis très reconnaissant.

Je remercie en particulier Djamel Nasri, l'équipe de l'atelier de Physique et le verrier de l'UPPA, Eddy Lasseur, pour leur aide précieuse dans le développement du dispositif expérimental.

Enfin, je ne saurais oublier tous ceux qui m'ont accompagné pendant ces années. Mes parents et ma famille, Christelle et son classeur biblio n°224, Marie, Alain et Angel pour plein de choses, et évidemment les thésards que j'ai croisés dans cette longue aventure: Sandrine, Alex, Deldel, Jérôme (et Paco), Jérôme, Marie Noëlle (pour le pari, j'ai gagné!), Sylvain (et Céline), le Lapinou et son aide au repeuplemement, Ju et ses réflexions métaphysiques, Fafa et sa classe, Mathieu (et Delphine) et Isa pour leurs films, Max (et le jeune) les inséparables, les ambassadeurs Julien et Guillaume, Audrey, Nico et Caro (pros de l'imagerie), Lolo et Laurent, Christophe même s'il ne boit et ne fume pas, Polo, Féfé et la famille Bessières (c quand le pot?), Franck et Jérôme, Fanette (merci d'avoir été là), Virginie, Yael, Pierre, Partick, Jean-Marc, et tous les autres avec j'ai pu faire la fête...

Et si vous lisez cette présentation et que vous n'avez pas vu votre nom, trois hypothèses pour cette erreur : j'ai plus de place, j'ai oublié (comme d'hab) ou le glissement...

SOMMAIRE

Introduction

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. <u>Rhéologie des liquides viscoélastiques</u>			
I.1. Définitions de base : La viscoélasticité linéaire	I-2		
I.2. Modèle de Maxwell	<i>I-5</i>		
I.3. Modèles moléculaires I.3.1 Régime non enchevêtré : modèle de Rouse I.3.2 Régime enchevêtré : modèle de reptation de Doï-Edwards	-6 -7 -7		
I.3.3 Régime enchevêtré : modèle de Allal et al	<i>I-</i> 8		
<i>I.4. Comportement viscoélastique de polymère fondu confiné I.4.1. De la rhéologie en volume à la nanorhéologie I.4.2. Modélisation macroscopique des forces mesurées</i>	-10 -11 -18		
II. Les polymères fondus en contact avec un solide	I-25		
II.1. Le glissement du polymère à la surface	I-26		
 II.2. Les forces mesurées II.2.1. Interaction d'une chaîne polymère avec une surface II.2.2 Physisorption et chimisorption II.2.3. Les forces d'interaction polymère-solide II.2.3.1. Les forces d'interaction entre les surfaces II.2.3.2. Les forces d'adhésion II.3.3. Les forces hydrodynamiques 	-31 -31 -32 -32 -33 -35		
III. Comportements connus de polymères confinés er	<u>ntre</u>		
deux surfaces	<i>I-</i> 37		
III.1. Variation de la mobilité locale	<i>I-</i> 37		
III.2. Augmentation de la viscosité et de l'élasticité à basse fréquence	I-39		

I. <u>Le nanoindenteur MTS à tête DCM</u>	<i>II-</i> 2
 I.1. Principe de fonctionnement I.1.1. Dispositif à contrainte imposée I.1.2. Mesures statiques et dynamiques I.1.3. Acquisition de la mesure I.1.4. Les lames de soutien de l'indenteur I.1.5. La détermination des caractéristiques de l'échantillon. Modélisation mécanique 	-2 -2 -4 -6 -7
 I.2. Caractéristiques du nanoindenteur I.2.1. Performances de l'appareil I.2.2. Commande du dispositif : TestWorks 4 I.2.3. Les conditions extérieures d'utilisation I.2.3.1. Les vibrations I.2.3.2. La dilatation thermique I.2.3.3. Le phénomène de ressort 	-11 -12 -12 -12 -13 -13
II. Les modifications apportées pour l'utilisation e	<u>en</u>
<u>machine de forces de surface</u>	11-14
 II.1. Description du dispositif II.2. Les conditions expérimentales II.2.1. La régulation en température II.2.2. Les surfaces utilisées II.2.3. Le nettoyage des surfaces 	-15 -23 -23 -24 -28
Chapitre III : Résultats expérimentaux	
I. Introduction	<i>III-2</i>
II. <u>Les polymères utilisés</u>	<i>III-2</i>
III. Validation des conditions expérimentales	<i>III-</i> 6
III.1. Viscoélasticité linéaire	<i>III-6</i>
III.2. La continuité macroscopique – microscopique	<i>III-</i> 8
IV. <u>Comportement nanoscopique</u> <u>de polymère confiné</u>	III-10
IV.1. Variation des temps de relaxation avec le confinement	<i>III-11</i>

IV.2. Variation du module de cisaillement avec la distance	<i>III-14</i>
IV.3. Mesures de drainage	III-19
IV.4. Etude de l'interpénétration des couches	III-24
IV.5. Etude des couches greffées	III-26
IV.6. Récapitulatif des résultats	
avec les polymères adsorbés	III-31

Chapitre IV : Interprétation des résultats

I. Introduction	IV-2
II. <u>Le glissement du polymère à l'interface</u>	IV-3
II.1. Comparaison avec les modèles et mesures	
expérimentales	IV-3
II.2. Variation de la viscosité dans le cas de	
non glissement	IV-7
III. Variation des temps de relaxation	IV-13
III.1. Etude de la variation de la mobilité des PB	IV-13
III.2. Variation de $ au_{BF}$ avec le confinement	IV-16

Conclusion

Annexe A: Calcul des forces hydrodynamiques

Annexe B: Courbes expérimentales avec leurs courbes maîtresses

Annexe C: Etude de l'influence du rayon

Annexe D: Relation empirique entre la viscosité de polymère confiné avec la distance et la masse entre enchevêtrements Introduction

Introduction

Une bonne connaissance des forces d'interaction entre une surface solide et un fluide macromoléculaire est nécessaire pour interpréter des phénomènes comme l'adhésion ou la lubrification, les propriétés mécaniques de polymères chargés en particule minérale ou de matériaux multicouches. La conformation et la dynamique des macromolécules en contact avec la surface joue un rôle prépondérant dans le comportement macroscopique. Des modèles théoriques ont été proposés pour expliquer la conformation des macromolécules et leurs forces statiques ou dynamiques mais la vérification de ces modèles nécessite de mettre en œuvre des techniques de caractérisation pointues dans le but d'accéder au comportement de cette couche monomoléculaire, laissant encore bien des interrogations sur la physique des phénomènes.

Pour caractériser le comportement dynamique de cette couche d'interface, le laboratoire s'est doté d'un nanoindenteur commercial pour le transformer en machine de forces de surface et ainsi pouvoir effectuer la spectrométrie mécanique d'un fluide confiné entre une sphère et un plan à des distances nanométriques. Ce dispositif expérimental original peut donc être considéré comme un nanorhéomètre. Il permet de caractériser les forces élémentaires d'adhésion ou hydrodynamiques lors du confinement.

Dans le cadre de cette étude, les forces d'adhésion ont été maintenues constantes pour avoir accès plus spécifiquement aux forces hydrodynamiques qui permettent de remonter aux propriétés dynamiques de l'ensemble du fluide confiné, et donc en particulier celles des couches moléculaires liées aux surfaces. Des travaux ont déjà été réalisés au laboratoire dans le cadre d'une collaboration avec l'Ecole Centrale de Lyon qui dispose d'un nanorhéomètre depuis 1989, sur des polymères adsorbés sur des surfaces. En se dotant de ce nanoindenteur, le laboratoire souhaite continuer l'étude des couches interfaciales, mais en utilisant des surfaces fonctionnalisées en greffant des brosses de polymères sur celles-ci.

Le travail de thèse a comporté plusieurs étapes. Tout d'abord, il a fallu maîtriser le fonctionnement du nanoindenteur pour le transformer en microrhéomètre, puis en nanorhéomètre. Cette mise au point a été réalisée en étudiant le comportement de trois polymères fondus adsorbés sur les surfaces. Deux surfaces greffées de poly-n-butylacrylate synthétisées au laboratoire ont été caractérisées et constituent le début d'une étude des brosses

de polymère. Divers comportements du polymère confiné ont été dégagés lors de cette étude : la variation de la mobilité moléculaire du fluide viscoélastique, l'apparition d'un plateau élastique lors de l'interpénétration des couches de surface, et le glissement des macromolécules à l'interface sous l'effet de la contrainte appliquée. La comparaison des résultats expérimentaux avec des études antérieures sur ces différents comportements sera faite, qu'elles soient théoriques ou expérimentales.

Après une synthèse bibliographique des premiers résultats de nanorhéologie, le nanoindenteur et les modifications apportées à ce dispositif expérimental seront décrits. Les premiers résultats obtenus pour les différents fluides viscoélastiques utilisés pour dégager des informations sur ces trois comportements spécifiques de macromolécules attachées aux surfaces et confinées sont alors analysés. La comparaison avec des résultats du modèle à 3 couches sera proposée.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Rhéologie des liquides viscoélastiques

L'étude du comportement rhéologique des matériaux viscoélastiques présente des applications dans de nombreux domaines. De la mise en œuvre des matières plastiques jusqu'à la lubrification de systèmes mécaniques, les propriétés des matériaux polymères sont primordiales. Plus particulièrement, dans le cas des liquides viscoélastiques, l'étude de la lubrification entre deux surfaces solides pour éviter leur friction ou l'apparition de défauts lors de leur mise en forme présente un intérêt important à la fois sur le plan fondamental mais aussi dans le cadre des applications industrielles.

I.1. Définitions de base : La viscoélasticité linéaire

La rhéologie décrit les écoulements de la matière, qui peut présenter à la fois un comportement élastique et visqueux comme c'est le cas avec les polymères. Le mouvement d'un fluide placé entre deux surfaces mobiles peut être classiquement présenté comme un écoulement laminaire de cisaillement (phénomène rencontré par exemple lors de la lubrification), (figure I.1.).



Fig. I.1. : Cisaillement d'un fluide entre deux plaques

Lorsque les contraintes à l'intérieur du fluide et les déformations résultantes sont proportionnelles, on parle de viscoélasticité linéaire.

On peut relier le tenseur des contraintes σ_{ij} au tenseur des vitesses de déformation γ_{ij} [1].

$$\sigma_{i,j} = \int_{-\infty}^{t} G(t-t') \dot{\gamma}_{i,j} dt'$$
 (I-1)

G(t) est appelé le module de relaxation.

Dans le cas d'un cisaillement à la pulsation ω , on peut écrire :

$$\sigma_{i,j}^{*}(\omega) = G^{*}(\omega)\gamma_{i,j}^{*}(\omega) \qquad (I-2)$$

avec

$$G^{*}(\omega) = j\omega \int_{0}^{\infty} G(t)e^{j\omega t} dt$$
 (I-3)

Le module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ est composé du module de stockage G' et du module de perte G''.

Comme le montre la figure (I.2.) qui représente la variation du module de cisaillement complexe en fonction de la fréquence, on peut distinguer deux types de réponse, l'un pour les solutions en régime non enchevêtré et les polymères à l'état fondu de faible masse ($M < M_e$ avec M_e masse entre enchevêtrements), l'autre pour les solutions en régime enchevêtré et les fondus de haute masse ($M > M_e$).



Fig. I.2. : Variation de G* en fonction de ω pour un polymère enchevêtré ou non.

Comme le montre cette figure, on peut mettre en évidence différentes zones : - <u>la zone terminale à basse fréquence</u>: l'ensemble de la chaîne est sollicité et nous avons alors accès au temps de relaxation terminal. Dans cette zone, G'(ω) est proportionnel à ω^2 et G''(ω) à ω . Dans ce domaine, on définit trois grandeurs caractéristiques pour un polymère :

- la viscosité limite :

$$\eta_0 = \lim_{\omega \to 0} \eta'(\omega) \tag{I-4}$$

- la complaisance d'équilibre :

$$J_e^0 = \frac{1}{\eta_0^2} \lim_{\omega \to 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2}$$
(I-5)

- le temps caractéristique de relaxation (terminal) :

$$\tau_0 = \eta_0 J_e^0 \tag{I-6}$$

- <u>le plateau caoutchoutique</u>: aux fréquences considérées, seuls les segments entre enchevêtrements (fixes) ont le temps de relaxer, la réponse du matériau est de type caoutchoutique. G'(ω) est pratiquement constant, la longueur du plateau dépendant de la masse du polymère, alors que sa valeur G_N° ne dépend que du matériau considéré.On a alors :

$$G_N^{\circ} = \frac{2}{\pi} \int_0^a \frac{G'(\omega)}{\omega} d\omega$$
 (I-7)

On définit Me par :

$$Me = \frac{\rho R_{gp} T}{G_N^0} \tag{I-8}$$

- <u>la zone de transition vitreuse</u>: située à hautes fréquences, seuls les mouvements locaux, à l'échelle du monomère sont accessibles. Le comportement viscoélastique est donc indépendant de la longueur des chaînes. En augmentant encore la fréquence de cisaillement, la chaîne est totalement bloquée, G'(ω) tend vers un plateau G_{∞} .

On peut définir la viscosité complexe $\eta^*(\omega)$ par la relation :

$$\eta^{*}(\omega) = \frac{G^{*}(\omega)}{j\omega} \tag{I-9}$$

Macroscopiquement, on observe que la viscosité limite dépend de la masse molaire du polymère. Pour M<Mc, où Mc est appelé masse critique, la viscosité est proportionnelle à la masse, alors que pour M>Mc, la viscosité est proportionnelle à la masse à la puissance 3,4 (Fig. I.3.)



Fig. I.3. : Variation de la viscosité avec la masse molaire

I.2. Modèle de Maxwell

Le comportement rhéologique des liquides viscoélastiques peut être décrit par un modèle analogique. Le plus simple consiste à assembler en série un ressort de module élastique G et un amortisseur de viscosité η comme représenté sur la figure I.4.



Fig. I.4. : Modèle analogique de Maxwell

En définissant le temps de relaxation τ comme le rapport G/\eta, les expressions liant G' et G'' sont :

$$G'(\omega) = G \frac{\tau^2 \omega^2}{1 + \tau^2 \omega^2}$$
(I-10)

$$G''(\omega) = \eta \frac{\omega}{1 + \tau^2 \omega^2}$$
(I-11)

Cette représentation simple d'un fluide viscoélastique va servir de base à la mise en place de la modélisation d'un polymère confiné entre deux surfaces, objet de ce travail, et à comprendre les résultats expérimentaux obtenus.

I.3. Modèles moléculaires

Les fluides viscoélastiques que nous allons étudier sont des polymères fondus. Cet ensemble de macromolécules est l'assemblage linéaire ou ramifié d'un même motif moléculaire, le monomère, qui a une longueur a et une masse molaire M_{mono} .

On appelle degré de polymérisation le nombre N de monomères par chaîne. La masse molaire du polymère est le produit $N.M_{mono}$.

Pratiquement, un polymère est constitué par une distribution des masses des macromolécules. On définit donc l'indice de polymolécularité moyen en nombre Ip. Pour caractériser cette polymolécularité, on utilise les masses molaires moyennes en nombre et en masse M_n et M_w .

Soit Ni le nombre de molécules de masse individuelle Mi. On définit n_i et w_i comme fonctions de distribution normalisées telles que :

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$
 et $w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$ (I-12) et (I-13),

On a alors :

$$M_n = \sum_i n_i M_i = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$$
(I-14)

$$M_{w} = \sum_{i} w_{i} M_{i} = \frac{\sum_{i} n_{i} M_{i}^{2}}{\sum_{i} n_{i} M_{i}}$$
(I-15)

L'indice de polymolécularité Ip est alors donné par :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} \tag{I-16}$$

Dans notre étude, nous utilisons des polymères linéaires modèles pour lesquels Ip est inférieur à 1,2, donc ayant M_w proche de M_n .

On définit le rayon de giration Rg comme le rayon caractéristique du volume moyen que la macromolécule occupe, lorsqu'elle n'est pas modifiée par ses voisines (chaîne linéaire gaussienne).

$$R_g \approx \sqrt{Na} \tag{I-17}$$

Nous utiliserons cette grandeur comme source de comparaison dans les différents polymères testés.

Dans le cas de l'état fondu, les chaînes de polymère s'entrelacent. Il en résulte des contraintes topologiques appelées enchevêtrements. Différents modèles moléculaires ont été développés (Rouse 1953 et Zimm 1956 [1], De Gennes 1971[2], Doï-Edwards 1986 [3]) afin d'interpréter les comportements macroscopiques en régime non enchevêtré ou enchevêtré de polymères fondus ou en solutions à partir des processus fondamentaux qui gouvernent la dynamique moléculaire. Ces modèles ont été repris dans de nombreux articles et thèses. Nous n'indiquerons que leurs principaux aspects.

I.3.1 Régime non enchevêtré : modèle de Rouse

Lorsqu'un polymère est soumis à un cisaillement, des forces de frottement visqueux sont créées. Le mouvement de la chaîne tend à la faire revenir à sa position d'équilibre afin de diminuer la perte d'entropie liée à l'étirement. L'application de ce modèle aux polymères fondus se traduit par une augmentation des temps de relaxation. G* est alors exprimé par les relations suivantes :

$$G' = \frac{\rho R_{gp} T}{M} \sum_{p=1}^{N} \frac{\tau_p^2 \omega^2}{1 + \tau_p^2 \omega^2}$$
(I-18)

$$G'' = \frac{\rho R_{gp} T}{M} \sum_{p=1}^{N} \frac{\tau_p \omega}{1 + \tau_p^2 \omega^2}$$
(I-19)

avec
$$\tau_p = \frac{6\eta M}{\pi^2 p^2 \rho R_{gp} T}$$
 (I-20)

N est le nombre de sous-molécules constituant la molécule et p varie entre 1 et N.

Ces relations sont modifiées lorsqu'on tient compte des interactions intermoléculaires qui surviennent dans le cas des polymères enchevêtrés.

I.3.2 Régime enchevêtré : modèle de reptation de Doï-Edwards [3]

Le modèle de dynamique moléculaire de Doï-Edwards (1986) qui prend en compte les interactions polymère-polymère a été développé à partir du concept de reptation initié par De Gennes (1971) [2].

Ce modèle considère qu'une chaîne est piégée à l'intérieur d'un réseau d'obstacles constitué par les autres chaînes. Un tel milieu ne permet que des mouvements le long de la molécule. Le milieu environnant est alors modélisé par un tube rigide de diamètre a' correspondant à la distance entre nœuds du réseau. Ce diamètre a pour expression :

$$a' \cong \left(\frac{Me}{Mw} Na^2\right)^{1/2} \tag{I-21}$$

Lorsque le polymère est soumis à une déformation, le modèle de Doï-Edwards prévoit trois mécanismes de relaxation.

Le plus court, correspondant à la relaxation α , ou plus exactement au temps de Rouse entre deux enchevêtrements, dépend du coefficient de friction interne du monomère, et est appelé τ_a :

$$\tau_a = \frac{1}{6\pi^2} \frac{\varsigma_0 b^2 N e^2}{kT} \tag{I-22}$$

 ς_0 est le coefficient de friction du monomère et b la longueur du monomère et N_e le nombre moyen de monomères entre enchevêtrement.

La relaxation β correspond à une relaxation de la chaîne le long de son contour.

$$\tau_b = \frac{1}{3\pi^2} \frac{\zeta_0 b^2}{kT} N_0^2$$
 (I-23)

N₀ est le nombre de monomères de la chaîne

Le temps le plus long correspondant rend compte du dégagement complet de la chaîne hors du tube par reptation.

$$\tau_0 = \frac{\zeta_0 b^2}{\pi^2 kT} \frac{N_0^3}{N_e}$$
(I-24)

Ce que nous allons retenir principalement dans notre cas est la proportionnalité entre le temps de relaxation τ_a correspondant à la fin du plateau caoutchoutique (donc proche de la transition vitreuse), et le temps de relaxation τ_0 correspondant à la reptation.

$$\frac{\tau_a}{\tau_0} \propto \frac{N_e^{-3}}{N_0^{-3}}$$
 (I-25)

Nous avons donc une relation entre le temps de relaxation terminal et celui qui correspond à la transition vitreuse.

I.3.3 Régime enchevêtré : modèle de Allal et al [4]

Ce modèle considère que le comportement d'un polymère est la somme des différents comportements correspondant aux trois temps définis plus haut auxquels est ajouté un temps élémentaire correspondant à la zone de transition vitreuse. Un exemple est donné sur la figure I.5. pour un polystyrène à 200°C caractérisé par Léonardi [5]



Fig. I.5. : Comparaison modèle-expérience pour un PS d'après [5]

Le temps élémentaire est :
$$\tau_{HF} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\zeta_0 b^2}{kT}$$
 (I-26)

Ce temps correspond à l'apparition du plateau haute fréquence au-delà de la transition vitreuse.

Avec cette notation,
$$\tau_a = \frac{1}{6} \tau_{HF} N_e^2$$
 (I-27)
Et $\tau_0 = \frac{1}{6} \tau_{HF} N_e^2 N^3$ (I-28)

Le rapport
$$\tau_{HF}/\tau_0$$
 est inversement proportionnel à N_o^{3} , et proportionnel à Ne. la proportionnalité en $1/N_0^{3}$ mais avec une proportionnalité en Ne et pas Ne³.

En conclusion, ces deux derniers modèles indiquent que l'on considère le temps τ_a ou τ_{HF} suivant le modèle utilisé, on retrouve une proportionnalité avec le temps τ_0 terminal Nous reviendrons sur cette proportionnalité. Il faut signaler que les deux temps de relaxation τ_a et

 τ_{HF} correspondent dans la représentation G*=f(ω) respectivement au pied et au sommet de la zone de transition vitreuse.

I.4. Comportement viscoélastique de polymère fondu confiné

Depuis une vingtaine d'années, avec l'évolution des techniques de caractérisation, on peut étudier le comportement de polymères en solution ou en fondu en fonction du confinement. Ces nouveaux dispositifs expérimentaux permettent de valider des prévisions théoriques sur le mouvement et la relaxation de fluides confinés [6, 7]. Nous allons présenter les trois grands types d'appareils de caractérisation mécanique à l'échelle nanométrique, avec leur limite respective (tableau I.6). Nous ne parlerons ni du microscope à effet tunnel qui ne permet que de caractériser des matériaux conducteurs, ni des tribomètres caractérisant uniquement la friction (mouvement parallèle des deux surfaces). Nous n'abordons pas non plus les dispositifs basés sur la modification d'un rayonnement ou d'une propriété électrique, comme la résonnance magnétique nucléaire [8] l'ellipsométrie [9], ou la relaxation diélectrique [10] qui ont des application pour l'étude de la mobilité de films de très faibles épaisseurs (quelques Rg).

Ces trois types d'appareils sont le nanoindenteur, le microscope à force atomique AFM et la machine de forces de surfaces SFA.

Instruments	Nature du contact	Résolution en force	Résolution en déplacement
		(nN)	(nm)
AFM	Sphère/Plan	1 à 0,001	0,02
	Rayon 50nm à 1µm		
SFA	Cylindre croisé	10	0,05
	Sphère/Plan		
	(1cm>R>100nm)		
Nanoindenteur	Trièdre/Plan	100	0,1

Tab. I.6. Trois types principaux d'appareils de caractérisation mécanique nanométrique

De nombreuses études ont été faites avec ces trois appareils et différentes publications synthétisent les résultats obtenus [11] pour la nanoindentation [12], les AFM [13] et les SFA [14].

I.4.1. De la rhéologie en volume à la nanorhéologie

La caractérisation rhéologique en volume est maintenant devenue une technique couramment utilisée grâce à l'existence de nombreux rhéomètres, à déformation, contrainte ou vitesse de déformation imposée, mesurant le cisaillement ou l'élongation d'échantillons de polymère qui peuvent être sous toutes les formes possibles (liquide, solide, viscoélastique,...). Elle servira de base pour comparer les résultats obtenus avec le nanorhéomètre.

Depuis quelques années se sont développés (et même au stade commercial) des microrhéomètres permettant d'analyser des échantillons coûteux de très faible volume, des échantillons utilisés dans des géométries ayant une composante micrométrique (encre d'imprimantes...), des films adhésifs sensibles à la pression, des cristaux liquides [15]...

En dessous de cette échelle, il existe donc principalement trois types d'appareils permettant des mesures nanorhéologiques. A cette distance, l'intérêt est d'étudier à l'échelle moléculaire (jusqu'au stade d'une seule macromolécule !) les composantes mécaniques d'échantillons dont la préparation est souvent délicate.

Le premier type d'appareil, couramment utilisé pour différents protocoles de mesures (topographie, densité de courant électrique...) et des manipulations monoatomiques, est le microscope à force atomique (AFM). De nombreux travaux ont été réalisés par des spécialistes de cette technologie comme par exemple les travaux de Frétigny avec Basire [16] qui ont réussi à caractériser le comportement rhéologique de polymère avec des « cantilever » de faible raideur (inférieure à 100N/m, allant même à 0,1N/m (ce qui limite quand même les caractéristiques mécaniques accessibles pour un polymère)) pour des échantillons ayant des modules supérieurs au dixième de MPa sur 4 décades de modules. Les tests avec AFM sont classiquement faits avec des pointes se terminant quasiment en pratique de façon monoatomique. Nous avons donc à faire à une sonde « ponctuelle ». Un autre appareil qui dispose d'une sonde ponctuelle est le nanoindenteur équipé d'une pointe Berkovitch en forme de trièdre. Un exemple commercialisé de ce type d'appareil de marque MTS a servi de base à notre système expérimental. L'utilisation d'un trièdre comme sonde de mesure permet d'accéder au module de cisaillement en fonction de l'indentation dans des films [17].

L'autre type principal d'appareil utilisé pour les mesures nanométriques mécaniques est l'appareil à forces de surface (SFA). Il en existe deux types qui, de par leur technologie différente, ne permettent pas d'accéder aux mêmes types de mesures.

Le premier est le type Israelachvili, dont la géométrie est du type cylindres croisés en lames de Mica. Ces SFA sont les premiers qui ont été créés. Ils permettent d'atteindre des distances de confinement inférieures au nm, et grâce à leur extrême sensibilité, peuvent caractériser des forces statiques d'interaction très faibles (type Van Der Waals). Israelachvili a étudié ces forces intermoléculaires et synthétisé ces résultats [18]. Ces SFA permettent des mouvements de compression ou de friction. Les premiers utilisateurs de cette technique sont Israelachvili, Granick, Klein... Les premiers travaux ont été synthétisés par Craig [11]. Par contre, ces SFA sont utilisés principalement pour l'étude du comportement statique mais ne sont pas adaptés pour caractériser le comportement dynamique des polymères à l'état fondu et en régime enchevêtré car leur raideur est insuffisante. Les premiers résultats semblent montrer le passage d'un comportement de liquide viscoélastique à solide viscoélastique lors du confinement [19-25] pour des liquides viscoélastiques type oligomères, solution de polymères... Les SFA ont été dotés de la possibilité d'ajouter une oscillation d'amplitude nanoscopique à une des surfaces, ce qui a permis d'étudier le comportement des couches adsorbées avec un SFA Dynamique [14]. Des premiers résultats ont permis de mesurer les modules viscoélastiques de polymères confinés [26-28]. Par exemple, dans leur mesures de spectrométrie mécanique sur du polybutadiène de masse 7000g.mol⁻¹, Israelachvili et al [27] ont trouvé le comportement attendu d'un polymère liquide dans la zone terminale (G'' $\alpha \omega$ et G' $\alpha \omega^2$) comme le montre la figure I.7.



Fig I.7. : Variation de G* en fonction de ω pour le polybutadiène d'après [27]

Pour les mêmes polymères et pour des distances inférieures à 30nm, la figure I.8. montre l'apparition d'un plateau aux basses fréquences sur G'.



Fig I.8. : Apparition du plateau à basse fréquence pour G' et G'' d'après [27]

Granick et al [26] ont étudié des films de polyphenylmethylsiloxane adsorbés sur des surfaces de Mica. La figure I.9. montre la variation de G* avec ω pour ce polymère.



Fig. I.9. : Variation de G* avec ω pour du polyphenylmethylsiloxane d'après [26]

Ils démontrent que pour des films d'épaisseur de l'ordre de 5 fois plus grande que Rg, l'élasticité ne correspond aux valeurs macroscopiques mais présente une forte élasticité qui représente un phénomène d'enchevêtrements des chaînes de surface qui sont trop courte pour s'enchevêtrer avec les chaînes en volume.

Le deuxième type de SFA, qui est celui que nous avons utilisé, dispose d'une géométrie sphère-plan au lieu des lames croisées. L'Ecole Centrale de Lyon a développé,

grâce à Tonck A., une des premières machines de ce type [29]. Depuis, des études de nanorhéologie ont été faites sur ce SFA en mode lubrification [24, 25, 30]. Dans l'utilisation d'un SFA pour étudier la nanotribologie entre surfaces non adhésives par mouvement tangentiel à la surface, on peut citer aussi le SFA du centre de recherche Paul Pascal à l'université de Bordeaux [31].

Pelletier [24] a caractérisé du polybutadiène en solution dans une huile organique, le flexon, confiné entre deux surfaces, il obtient les résultats figure I.10.



Fig I.10. : Variation de G' et G'' en fonction de ω pour du PB en solution dans du Flexon adsorbée sur les surfaces d'après [24]

Millot [25] a étudié le module de cisaillement complexe du polyisoprène et a trouvé que la transition liquide solide se faisait pour une valeur D/Rg de l'ordre de 9 comme le montre la figure I.11.



Fig I.11. : Variation de G' en fonction de ω pour plusieurs confinements pour du polyisoprène fondu (Mw=27000g.mol⁻¹) adsorbé d'après [25]

C'est pour continuer les études de lubrification que Montfort et al ont choisi de développer un SFA similaire à celui de l'E.C.L.au L.P.C.P.

Contrairement à un SFA type Mark, le nanorhéomètre de l'E.C.L. permet de caractériser des forces plus importantes tout en gardant des dimensions de confinement de l'ordre de quelques Rg. Son principe repose sur la géométrie sphère-plan.

Les machines de forces de surface en géométrie sphère-plan ne sont pas courantes car elles ont l'ambiguïté d'être une sonde non ponctuelle. En effet, le rayon de courbure de l'extrémité est trop grand pour que la mesure ne soit pas une intégration de l'interaction entre les deux surfaces pour des distances allant de D à h (figure I.12.). Ceci introduit le concept de sondes équivalentes [29], qui est crucial pour comprendre le mode de fonctionnement d'un SFA en géométrie sphère-plan.



Fig. I.12. : Géométrie sphère-plan

Dans le cas d'une force d'interaction en 1/z, ce qui est le cas pour les forces hydrodynamiques que nous mesurons, l'utilisation d'une géométrie sphère-plan implique la mesure globale de la force correspondant à la somme des forces résultant de la distribution des interactions de D à h.

La force est l'intégrale de la pression du fluide :

$$F = 2\pi R \int_{D}^{\infty} P(h) dh$$
 (I-29)

Si nous cherchons la zone qui participe à 90% de la force totale, il faut intégrer jusqu'à h_0 et non pas jusqu'à l'infini. D'après l'approximation de Derjaguin pour D<<R :

$$h(r) = D + \frac{r^2}{2R}$$
(I-30)

On peut définir un rayon r_0 (correspondant à Dmax) fixant la zone d'interaction telle que l'intégration jusqu'à r_0 donne 90% de la force globale. Le calcul numérique [29] donne pour r_0 l'expression approchée suivante :

$$r_0 \approx 4.2\sqrt{RD} \tag{I-31}$$

Le graphique (I.13.) illustre la zone effectivement sondée par le SFA, pour un rayon de sphère de 0,5mm (rayon moyen que nous avons utilisé).



Fig I.13.: Variation de la zone d'interaction en fonction du confinement pour R=0,5mm

On voit ici que même pour des confinements de 10nm, la zone sondée participant à la mesure est de 100nm. Nous avons donc une mesure qui est moyennée entre une zone non confinée et la zone confinée. La réponse au confinement sera donc atténuée par rapport à une

sonde ponctuelle, mais permettra l'étude du confinement sous cisaillement de polymères fondus. De plus, cette technique permet d'étudier de la taille micro à la taille nano, ce qui constitue la continuité entre la rhéologie macroscopique et la rhéologie nanoscopique. Autrement dit, cette technique n'est pas appropriée pour caractériser « une » macromolécule comme avec l'AFM, mais permet d'observer la réponse réelle d'un phénomène de lubrification (sous cisaillement), en particulier de polymères fondus de hautes masses. De plus, ce dispositif permet de tester des films minces sur support ou des gouttes. La différence essentielle entre ces deux types d'échantillons est qu'un film mince en contact avec la sphère présente une interface air-liquide-solide qui est située à la distance D' du film. La représentation est donnée figure I.14.



Fig. I.14. Représentation du cas d'un film d'épaisseur D'

La force mesurée comporte donc une composante qui correspond à la force de ménisque. Cette constatation a été faite pour des films sur support de SBR qui présentent une force complexe lors de l'oscillation, lorsqu'on enfonce la sphère par drainage dans le film, qui est différente de la mesure macroscopique. Cette constatation signifie que l'étude de films confinés, que ce soit par des mesures mécaniques ou optiques, donne un résultat plus complexe à interpréter que dans le cas de l'utilisation d'une quantité de polymère qui recouvre la sphère, qui n'a pas, dans ce cas, d'influence sur les mesures dynamiques, comme nous le montrerons ultérieurement.

Il est donc possible expérimentalement de caractériser le comportement des liquides viscoélastiques au voisinage de surfaces solides et ainsi mieux comprendre les effets d'interface donnés par une couche de macromolécules en surface.

I.4.2. Modélisation macroscopique des forces mesurées

Pour pouvoir interpréter les résultats obtenus expérimentalement lors du confinement d'un polymère fondu entre deux surfaces solides, plusieurs modélisations macroscopiques ont été proposées. Nous aborderons les phénomènes considérés comme « non hydrodynamiques » dans la partie II.3. Nous présentons le calcul complet donnant les forces hydrodynamiques pour les différents cas considérés en Annexe A.

Les hypothèses et équations de départ sont les suivantes :

 expression de la pression hydrostatique en coordonnées cylindriques en fonction du tenseur des contraintes :

$$\frac{dP}{dr} = \frac{d\tau_{rz}}{dz}$$
(I-32)

- incompressibilité du fluide :

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial r v_r}{\partial r}$$
(I-33)

- on considère l'approximation de Derjaguin valable (pour D<<R) :

$$h(r) = D + \frac{r^2}{2R} \tag{I-34}$$

- la force est l'intégrale de la pression sur l'ensemble de la sphère :

$$F = 2\pi R \int_{D}^{\infty} P(h) dh$$
 (I-35)

- Il n'y a pas de glissement en surface.

On obtient alors :

Pour un drainage à vitesse constante :

$$F_H(Vz) = \frac{6\pi R^2 \eta_0}{D} \frac{dD}{dt}$$
(A-7)

Pour une oscillation de pulsation ω et d'amplitude a:

$$F_{H}^{*}(\omega) = -\frac{6\pi R^{2}a}{D}G^{*}(\omega)$$
(A-15)

Remarque :

Montfort et al [32, 33] ont démontré un principe d'équivalence hydrodynamique :

$$\eta_0 V_Z \sim G^*(\omega) a \tag{I-36}$$

On peut généraliser cette relation pour les mesures oscillatoires en considérant la partie réelle et imaginaire du module de cisaillement. En effet :

$$\tau_{rz} = \int_{-\infty}^{t} G(t-t') \frac{dv_{r}(t')}{dz} dt'$$
 (I-37)

Lors d'une oscillation, on peut noter :

$$\frac{dv_r(t')}{dz} = \frac{d\left(a\exp(j\omega t')\right)}{dtdz}$$
(I-38)

avec $dD(\omega) = aexp(j\omega t)$,

$$\frac{dv_r(t')}{dz} = j\omega \frac{D(\omega)}{dz}$$
(I-39)

Comme,

$$\frac{dD}{dt} = j\omega D(\omega) \tag{I-40}$$

En définitive,

$$G^{*}(\omega) = j\omega \int_{-\infty}^{t} G(t-t') \frac{dD(\omega)}{dz} dt' \qquad (I-41)$$

$$G^{*}(\omega)a \sim j\omega a\eta^{*}(\omega)$$
 (I-42)

On obtient l'équivalence hydrodynamique, en considérant l'équivalence $\omega a \sim Vz$:

$$\eta^* V_z \sim j G^*(\omega) a \tag{I-43}$$

Une oscillation de pulsation ω et d'amplitude a donne un résultat équivalent à une expérience de drainage à la vitesse Vz. Ceci explique pourquoi toutes les relations de drainage peuvent être appliquées aux oscillations de la sphère, aussi bien pour G' que pour G''.

La plus simple modélisation, le cas d'une seule couche de liquide confinée entre les deux surfaces, ne permet pas de traduire la réalité du confinement d'un polymère puisqu'il n'y a aucune influence du polymère avec la paroi solide (surface neutre). On retrouve les valeurs macroscopiques par les formules (A-7) et (A-15).

Tonck [29] détaille plusieurs cas envisageables dans le cas d'une sollicitation de pulsation ω , qui doivent être généralisés en considérant que la sphère a la même influence que le plan (système à 3 couches au lieu de 2).

Voici les différents cas :

- cas d'une couche mince élastique présente à une surface :

Nous appellerons E le module de Young de la couche élastique et v son coefficient de Poisson.



Fig. I.15. : Modélisation d'une couche élastique en surface

En considérant la partie réelle K et imaginaire A de la force complexe $F_{H}^{*}(\omega)$ mesurée au SFA, on a :

$$K \approx \frac{6\pi R^3 h_0 (1 - \nu^2)}{E} \frac{1}{D^3} G'(\omega)^2$$
 (I-44)

$$A \approx \frac{6\pi R^2}{D} G''(\omega) \tag{I-45}$$

- cas de l'influence de la rugosité sur les mesures :

Aux échelles abordées, la rugosité des surfaces peut jouer un rôle déterminant pour le comportement du fluide sous cisaillement de par les obstacles et les pièges qu'elle crée.

Classiquement, on définit une longueur d'onde caractéristique de la périodicité de la rugosité selon une direction de la surface. Selon cette longueur, on définit les écarts de forme (λ >2500µm), les ondulations (500< λ <2500 µm) et la rugosité microscopique, qui peut par exemple représenter les stries dues à l'arête coupante d'un outil.

Dans notre cas, nous cherchons une rugosité à l'échelle nanoscopique, les surfaces étant préparées spécialement pour éviter toute rugosité qui interférerait trop dans les mesures. Il existe différents appareils métrologiques pour évaluer les défauts de rugosité. L'ensemble des techniques est résumé dans le tableau (I.16.)[34]. Elles sont classées par ordre de grandeur évaluée.



Tableau I.16. : Différents appareils de mesure de rugosité d'après [34]

Un des paramétres les plus utilisées est la hauteur crête-crête, distance entre les pics les plus hauts et les vallées les plus profondes. En appelant L la longueur sondée et z la hauteur de crête par rapport à la médiane, on a la hauteur crête-crête :

$$R_t \approx 6\sigma = 6\sqrt{\left(\frac{1}{L}\int_0^L z^2 dx\right)}$$
(I-46)

 σ est l'écart type de la distribution des hauteurs.

Il faut signaler que cette rugosité est exprimée en nm pour une distance L (la rugosité est proportionnelle à la racine de L). Une autre unité utilisée pour les mesures de profilométrie optique est la rugosité par unité de surface. Dans notre cas, nous avons utilisé un profilomètre optique qui nous donnait la rugosité globale sur des surfaces micrométriques (voir chapitre II).

La rugosité peut-être représentée par la figure (I.17.) :



Fig I.17. : Représentation simplifiée de la rugosité d'une surface

Pour compenser cette rugosité, dans le cas d'une force hydrodynamique, il faut remplacer,

dans les formules (A-7) et (A-15), $\frac{1}{D}$ par $\frac{\ln(1+\frac{\rho}{D})}{\rho}$:

$$\left(\frac{F}{a}\right)^*(\omega) = 6\pi R^2 \frac{\ln(1+\frac{\rho}{D})}{\rho} G^*(\omega)$$
(I-47)

Remarque : une autre substitution a été proposée par Vinogradova et al[35]. Elle consiste à considérer (comme c'est le cas avec les épaisseurs hydrodynamiques (bloquées en surface), d'épaisseur E_H cf (A-8)), que la distance réelle mesurée n'est pas D mais D+ ρ dans le cas d'une rugosité « d'épaisseur » ρ sur chaque face :

Dans le cas de la rugosité :
$$F_{H}^{*}(\omega) = -\frac{6\pi R^{2}a}{D-2\rho}G^{*}(\omega)$$
 (I-48)

Ou,

Dans le cas de l'épaisseur hydrodynamique : $F_{H}^{*}(\omega) = -\frac{6\pi R^{2}a}{D-2E_{H}}G^{*}(\omega)$ (I-49)

Dans notre cas, nous avons négligé la correction prenant en compte l'épaisseur hydrodynamique (impossible à quantifier précisément sur notre dispositif) ainsi que celle de la rugosité (négligeable) (voir chapitre. III).

 cas plus élaboré d'un massif déformable, rugueux, présentant une couche élastique à sa surface (effets cumulés)

La modélisation est donnée Figure (I.18.) :



Fig I.18. : Modélisation globale d'un système où plusieurs effets sont cumulés

Il n'y a pas de solution globale analytique. Seule l'intégration du comportement des i liquides de Maxwell en parallèle donne le résultat :

$$F = 2\pi R \int_{D}^{\infty} P(h) dh$$
 (I-50)

- cas d'une viscosité en surface différente de la viscosité en volume La modélisation est donnée Figure I.19. :



Fig I.19. : Viscosité en surface différente du volume (modèle à 2 couches)

Il n'existe pas non plus de solutions analytiques à ce système qui ne peut être résolu que par intégration numérique. Cependant, dans le cas où $D >> h_0$, l'amortissement peut être écrit sous la forme :

$$A = \frac{6\pi R^2}{D - h_0 (1 - \frac{\eta_2}{\eta_1})} G^{"}(\omega)$$
 (I-51)

Cette relation introduit la distance $h_0(1-\frac{\eta_2}{\eta_1})$ qui peut être comparée à l'épaisseur hydrodynamique E_H qui représente l'épaisseur de la couche de macromolécules bloquée.

Montfort et al [30, 36] ont développé et testé un modèle à trois couches qui est constitué de deux surfaces solides en géométrie sphère/plan séparées par un polymère qui présente une viscosité η_1^* en volume et η_2^* en surface (Fig I.20).


Fig. I.20. : Modèle à 3 couches

Les chaînes polymères formant les deux couches (d'épaisseur L) en surface ont un contact direct avec les parois et voient ainsi leur mobilité fortement diminuer. C'est pourquoi leur viscosité η_1 est supérieure à la viscosité η_2 qui représente, quant à elle, la viscosité de la partie intermédiaire, non confinée. Lorsque la sphère et le plan sont suffisamment distants l'un de l'autre pour que l'influence des couches bloquées ne se fasse plus sentir de manière significative, la viscosité limite de l'interface est alors égale à la viscosité limite volumique, mesurée à l'aide d'un rhéomètre classique.

Les résultats obtenus pour les polybutadiène analysés par Lapique et al [30] ont été étudiés avec ce modèle par Soubiran [36].

Le détail des calculs est donné en Annexe A.

On peut distinguer deux cas en fonction de la distance de confinement : couches de surface non interpénétrées et couches de surface comprimées (Fig I.21.)



Fig I.21. : Modèle à 3 couches dans le cas où les 2 couches η_1^* sont en contact ou pas

La transition entre ces deux cas se visualise précisément sur les mesures nanorhéologiques par l'apparition d'un plateau élastique à basse fréquence pour G' (pour de faibles sollicitations, les couches comprimées présentent une élasticité beaucoup plus marquée). Par exemple, le résultat trouvé par Lapique sur un polybutadiène est donné figure I.22.



Fig I.22. : Variation du module de cisaillement avec le confinement. Les distances sont en nm.

On voit qu'à partir de 40nm, on a l'apparition d'un plateau aux basses fréquences montrant l'interpénétration des chaînes adsorbées.

II. Les polymères fondus en contact avec un solide

La présence d'une interface solide va considérablement modifier les modèles volumiques. Plusieurs théories sur la conformation et le comportement des polymères linéaires aux interfaces ont été proposées dans le cas de fondus [37-39]. Ces modèles, qui sont la généralisation de chaînes de polymères en solvant, tiennent compte du volume exclu (notion de blob), utilisent les notions de champ moyen, auto-cohérent et de lois d'échelles pour analyser la conformation des chaînes en interaction avec la surface. L'étude de ces notions dans le cas de polymères fondus est décrite dans la référence [38].

Nous ne rentrerons pas dans les détails de ces théories. Par contre, nous allons nous intéresser à la théorie du glissement d'un fondu sur une surface inorganique. Nous nous contenterons de la description macroscopique des forces mesurées, ce qui est le cas pour le SFA en géométrie sphère-plan.

II.1. Le glissement du polymère à la surface

Un phénomène important est à l'origine de défauts lors de l'extrusion de polymère. Ce phénomène est le glissement du polymère à la paroi. Ce phénomène observé et étudié sur des dispositifs expérimentaux spécifiques est dû à l'augmentation de la déformation imposée.

Comme nous le verrons ultérieurement, les mesures réalisées ne correspondent pas aux valeurs de forces attendues, même à grande distance. Nous verrons que ce phénomène semble applicable aux résultats de Lapique et al [30], bien qu'il ait été masqué par la variation du temps de relaxation terminal avec le confinement. Dans le cas de la géométrie sphère-plan du SFA, nous avons la configuration suivante (Fig. I.23.)



Fig. I.23. : Glissement à l'interface lors du cisaillement

Lorsque les macromolécules attachées à la surface sont suffisamment grandes, il se crée un couplage fondu-surface via les enchevêtrements. Une des manifestations étudiées de ce couplage, est le phénomène de glissement : la vitesse au niveau de la surface est non nulle et vaut Vg.

Granick et al [40] ont déterminé les limites de la condition de non glissement dans la mesure de forces hydrodynamiques en fonction de la rugosité de la surface. Mhetar et Archer [41] ont quantifié l'influence de l'état de surface sur le glissement de polybutadiène et ont montré que les caractéristiques physiques et chimiques interviennent notablement sur le glissement du polymère.

L'observation du glissement a été faite macroscopiquement par la mesure de pertes de charge d'écoulements de polymères dans une filière [42, 43]. Il existe un seuil de contraintes de cisaillement qui provoquent l'apparition de cette vitesse Vg non nulle.

Des modèles macroscopiques établissent des équations constitutives à partir des lois de glissement phénoménologique (relation entre $\dot{\gamma}$ et Vg) [42-44]. Cependant, ces modèles ne permettent pas d'expliquer les mécanismes moléculaires.

En 1979, De Gennes [45] a traité théoriquement le cas d'un fondu s'écoulant sur une surface idéale, c'est-à-dire plane, lisse et non adsorbante. Il définit la longueur d'extrapolation du profil de vitesse au niveau de la surface par la longueur b définie par :

$$b = \frac{V_{Z=0}}{\frac{\partial V}{\partial z}}$$
(I-52)

Plus cette grandeur est grande, plus le glissement est important.

De plus, des calculs théoriques [38, 46] et des observations expérimentales [47] montrent que la rugosité peut engendrer une vitesse de glissement non nulle.

En 1992, Brochard et De Gennes [48] publie un modèle microscopique qui décrit le passage d'un régime de glissement faible à un régime de glissement fort pour une chaîne greffée à la surface dans le régime champignon. La variation de b avec la vitesse de glissement est donnée figure I.24.



Fig I.24. : Variation de la longueur de glissement en fonction de Vg d'après [48]

La variation de la vitesse de glissement en fonction de γ est représentée sur la figure I.25. :



Fig I.25. : Variation de la vitesse de glissement avec la vitesse de déformation d'après [48]

Ce modèle, qui a été complété par Gay et al [39], propose le mécanisme moléculaire suivant : pour qu'une chaîne enchevêtrée s'écoule, il faut qu'il y ait coulissement des chaînes du fondu sur les chaînes greffées. Une force de friction apparaît (dissipation de chaleur d'origine visqueuse) sur chaque chaîne greffée.

Quatre régimes d'interaction peuvent alors être considérés :

- Pour Vg faible, on est dans un régime de très faibles déformations. La configuration reste sous la forme d'une pelote gaussienne jusqu'à ce qu'on arrive à $Vg=V_0$.

- Pour V₀<Vg<Vg₁, la chaîne commence à s'étirer jusqu'au seuil de désenchevêtrement, correspondant à une vitesse de déformation γ^* .

- Pour Vg₁<Vg<Vg₂, la configuration des chaînes se fige au seuil de désenchevêtrement. On parle d'état marginal, où la contrainte de friction est indépendante de la vitesse de glissement.

- Pour Vg>Vg₂, la friction fondu-couche gréffée est de type Rouse. On est en régime désenchevêtré.

Il est important de préciser que ce modèle a été vérifié expérimentalement par Migler, Léger et al [49-52]. Dans leur système expérimental, le glissement est favorisé en contrôlant la densité d'adsorption ou de greffage sur la surface de référence. Cette densité, obtenue en bloquant des sites d'adsorption de la silice par l'incorporation d'oligomères, est suffisamment faible pour que la surface soit plus glissante que l'autre surface (en mouvement). Le polymère utilisé est le Polydiméthylsiloxane PDMS, que nous avons testé sur le SFA. Toutes les configurations ont été testées : adsorption, greffage, chaîne de volume et de surfaces de différentes masses... On peut noter qu'expérimentalement, on peut observer une différence entre des molécules greffées et des molécules adsorbées, à savoir la disparition du plateau pour b lorsqu'on dépasse une vitesse Vg_2 . D'autres modèles ont été proposés pour les différents régimes de glissement.

Vijay Mhetar et Archer[53] ont mesuré avec un dispositif couette plan-plan la variation du glissement d'une série de PB de masses variant entre 67000 et 650000g.mol⁻¹ sur des surfaces de silice. Ils observent que contrairement à nos mesures sur les PB où les masses sont de l'ordre de Mc, ils ont pour Mw>5Me une augmentation de b₀ avec la masse, avec $b_0 \alpha$ Mw. Le modèle utilisé pour l'interprétation est le modèle proposé par Archer et al[54] sur la base du paradigme du glissement proposé par Adjari et al[55].

Ce modèle considère que nous avons 5 régimes au lieu de 3 dans le modèle de De Gennes et al[39, 48] (Figure I.26.) :



Fig I.26. : Différents régimes de glissement considéré d'après [54]

- Dans le régime A, les chaînes de surface ne sont pas perturbées par les chaînes de volume. Nous obtenons la longueur d'extrapolation b₀. On a :

$$b_0 \approx Na$$
 (I-53)

- Dans le régime B, les macromolécules sont légèrement déformées et le modèle prévoit que la chaîne va être incluse d'un côté dans un volume gaussien, et de l'autre dans un cylindre.

- Dans le régime C, les macromolécules voisines créent des obstacles. On a alors la variation de b_0 suivante :

$$b_0 \approx \frac{N}{Ne}a$$
 (I-54)

- Dans le régime D, la macromolécule s'étire dans le sens du mouvement. Ce régime se caractérise par la friction qui est maintenant monomérique entre les chaînes de volume et de surface.

- Dans le régime E, nous avons une friction uniquement monomérique. Ce régime permet de mesurer b_{∞} .

Ce modèle prévoit une augmentation de b_0 avec la masse. Il faut noter que ce modèle est valable pour des masses Mw supérieures à quelques Me.

Un autre modèle a été développé par Yarin et Graham [56]. Ce dernier prévoit que le glissement est non seulement dû aux désenchevêtrements, mais aussi aux détachements des molécules adsorbées. Il introduit la notion de temps de relaxation de l'ensemble de la chaîne adsorbée τ qui est étirée par la contrainte imposée. Ils prévoient un temps caractéristique :

$$\tau = \tau_B' \left(\frac{Ns}{N}\right)^2 \tag{I-55}$$

Ns est le nombre de segments de Kuhn de la molécule adsorbée et :

$$\tau_B' = \frac{a^2 N^2 \varsigma_1}{3kT} \tag{I-56}$$

avec ς_1 : le facteur de friction du segment de Kuhn.

On remarque que τ_B ' est de l'ordre de grandeur du processus de relaxation noté b vu précédemment pour lequel la macromolécule retrouve sa taille d'équilibre.

Comme,
$$N_s \approx N^{1/2}$$

On obtient alors :

$$\tau \approx \frac{\tau_B'}{N} \tag{I-58}$$

Il faut noter qu'en estimant ce temps en prenant finalement τ_B '~0,01s (temps caratéristique d'étirement-contraction d'un fondu à une température de 100°C) et N=4000, ils trouvent un temps bien inférieur au temps caractéristique de reptation pour lequel on a une relaxation totale du fondu.

Maintenant, intéressons nous aux forces présentes dans le système surface-polymèresurface.

(I-57)

II.2. Les forces mesurées

Les polymères en contact avec une surface solide jouent un grand rôle dans le contrôle des propriétés des surfaces : adhésion, mouillage, friction, et dans le cas qui nous intéresse dans cette thèse, la lubrification. Nous allons donc étudier quel type d'interaction nous pouvons trouver lorsque la chaîne se trouve au contact d'une surface solide inorganique, puis nous verrons les deux cas d'ancrage de polymère fondu. Enfin, nous conclurons sur les différentes forces mises en jeu lors du confinement d'un polymère entre deux surfaces.

II.2.1. Interaction d'une chaîne polymère avec une surface

La présence d'une surface constitue un phénomène complexe, puisque les propriétés de surface sont un défaut par rapport aux propriétés volumiques. Par exemple, au lieu de nous intéresser uniquement à l'énergie cohésive d'un système, nous nous intéresserons aussi à l'énergie adhésive des éléments de ce système en considérant leur surface commune. Donc, lors de la mise en contact d'un polymère avec une surface inorganique, celle-ci va générer des forces d'interaction qui sont différentes des forces d'interaction volumique. Ce qui nous intéresse ici est le cas où le polymère et la surface inorganique ont une affinité qui va engendrer l'adsorption du polymère à la surface, ce qui correspond à une adhésion des macromolécules à la surface. Deux cas rassemblent les interactions avec une surface : la physisorption et la chimisorption.

II.2.2 Physisorption et chimisorption

La physisorption, ou adsorption, représente une interaction polymère/surface « naturelle ». Il y a attraction du polymère qui crée des liaisons avec la surface. Ces liaisons peuvent être faibles (Van Der Waals, liaisons acide-base...) ou fortes (covalentes, ioniques, métalliques). On différencie l'adsorption réversible de l'adsorption irréversible : on peut parler de réversibilité quand le polymère peut se détacher librement de la surface, et créer alors d'autres contacts ; on parle d'irréversibilité lorsque l'interaction polymère/surface est supérieure aux interactions covalentes de la chaîne de monomères (si on tente de séparer une macromolécule de la surface, celle-ci cassera au niveau d'une liaison covalente de la macromolécule, et il restera donc du polymère sur la surface. Ceci représente une rupture cohésive à un niveau nanoscopique).

Lors de l'adsorption, on a une couche de macromolécules en contact en plusieurs points de la surface. Il se crée donc ce que l'on appelle des boucles (arcs de monomères), des trains (monomères consécutifs adsorbés) et des queues (extrémités de la macromolécule) [57]. Des théories anciennes ont traité le cas de l'adsorption réversible [57, 58]. Le cas de l'adsorption irréversible a été traité par Guiselin [59]. Dans ce cas, nous avons tous les sites d'adsorption saturés. Deruelle et al [60] ont étudié aussi l'adsorption irréversible.

Dans notre cas, l'adsorption par l'intermédiaire des groupes silanols ne crée pas une force suffisante pour empêcher le nettoyage par action mécanique (frottement lubrifié) sur la surface pour décoller le polymère. Le fait que nous ayons gardé les mêmes porte-échantillons et sphères pour diverses mesures et que nous n'ayons pas d'aberration dans ces mesures montre que nous sommes bien dans le cas d'une adsorption réversible. On peut penser que la majorité des sites d'adsorption soit déjà occupée par une interaction avec l'humidité ambiante ou par l'utilisation de solvant juste séché à l'azote avant manipulation. On est dans le régime champignon, c'est-à-dire que la distance entre deux points d'adsorption du polymère est supérieure ou égale au rayon de giration de la chaîne non perturbée.

La chimisorption consiste à créer des liaisons covalentes entre le polymère et la surface inorganique. Chaque chaîne est reliée par une de ses extrémités à la surface, ce qui permet d'avoir des densités importantes (on parle de brosses de polymère). Ce processus est utilisé pour le greffage de brosses de polymère, qui est un procédé maintenant contrôlé et étudié de par les propriétés spécifiques que peut prendre l'interface. On distingue la méthode de « grafting from », où on fait réagir un amorceur sur la surface qui va être le lieu de création et de croissance de la macromolécule, et la méthode de « grafting onto », qui consiste à créer la chaîne dans le volume et créer ensuite la liaison avec la surface. La première technique, bien que plus délicate, représente la meilleure façon pour obtenir des taux de greffage surfaciques importants. Par exemple, la technique du « grafting from » a été utilisée entre autres par Parvole et Inoubli [61, 62] pour créer des brosses de polyacrylate de n-butyle PBA. Nous verrons ultérieurement l'étude de deux wafers de silicium greffés par Parvole.

On peut signaler que Granick et al [63] ont mesuré une plus grande force de répulsion de l'interface dans le cas d'une brosse par rapport à du polymère adsorbé par physisorption.

II.2.3. Les forces d'interaction polymère-solide

II.2.3.1. Les forces d'interaction entre les surfaces

Après avoir abordé le type d'interaction, nous allons maintenant voir les différentes forces que nous pouvons rencontrer.

Nous pouvons considérer les forces statiques, indépendantes de la vitesse de mouvement du polymère en volume. Ce sont par exemple les forces de Van Der Waals entre la surface et la macromolécule (et entre les surfaces), à savoir des forces intermoléculaires dépendant uniquement de la nature chimique des surfaces et du polymère. Ces forces sont inversement proportionnelles au carré de la distance de confinement, et sont donc négligeables au-delà du nm. Comme il n'y a pas d'interaction électrostatique intensifiée, on considèrera ces forces d'interaction entre les deux surfaces comme totalement négligeables.

De même, dans cette étude, nous considèrerons comme négligeable toute interaction autre qu'adhésive ou hydrodynamique.

Nous ne pouvons pas pour l'instant mesurer de façon absolue ces forces statiques avec le SFA du L.P.C.P. car elles représentent des valeurs trop faibles pour être mesurées avec notre configuration.

II.2.3.2. Les forces d'adhésion

Dans le cas d'un SFA en géométrie sphère-plan, nous allons montrer au III.2. de ce chapitre que l'on raisonne plus selon un point de vue « macroscopique » que « ponctuel » puisque nous avons une sonde « équivalente » micrométrique qui nous permet de confiner à des distances nanométriques. Nous nous intéresserons donc aux forces globales mises en jeu que nous classerons en deux catégories : les forces d'adhésion (entre le polymère et les surfaces) et les forces hydrodynamiques.

Dans le cas général de ce type de force, nous pouvons relier, pour un SFA en géométrie sphère-plan, la force F à l'énergie E par la relation de Derjaguin :

$$F = 2\pi R E(D) \tag{I-59}$$

Remarque : Ceci est valable uniquement lorsque la distance de confinement D est bien inférieure au rayon R de la sphère du SFA.

On pourra donc aussi bien parler de force que d'énergie dans l'étude du confinement avec le SFA.

On ne considèrera pas les forces d'attraction moléculaire qui sont créées entre les macromolécules et la surface inorganique. Qu'elles soient créées par physisorption ou chimisorption, nous considèrerons que ces forces ne dépendent pas du confinement dans une vision macroscopique.

De plus, lorsque les couches adsorbées sont en contact, on considèrera que les mesures restent dans le cadre de la mécanique des fluides et que les formules utilisées sont encore valable malgré la création d'un réseau spécifique formé par les couches interpénétrées (l'écoulement est encore possible dans cette zone).

Les forces d'adhésion que nous mesurons lors de nos expériences avec le SFA sont donc uniquement visibles via les forces de ménisque, ou forces de mouillage, qui correspondent à la force créée lors de la mise en équilibre de l'ensemble d'interfaces gazliquide-solide. Cet équilibre qui fait appel à la notion de tension superficielle des différents milieux est un indicatif de l'affinité du polymère avec la surface.

L'analyse de ce phénomène est donnée dans la littérature depuis les années 70 [64, 65]. La force de mouillage qui est créée par capillarité est la somme de deux composantes : la force due à la tension de surface liquide-vapeur γ_{LV} et celle due à la loi de Laplace qui donne la différence de pression entre deux milieux séparés par une surface incurvée. La valeur de cette force est, en considérant la géométrie donnée figure (I.20.) :

$$F_{menisque} = -\pi R \gamma_{LV} \left[\sin \theta \sin \psi + 2 \cos \theta (1 + \cos \psi) \right]$$
(I-60)

Cette relation n'est valable que pour D<<R.



Fig I.28. : Représentation géométrique d'un ménisque de liquide

Tonck a mesuré sur le SFA. de l'E.C.L. la variation de cette force pour un déplacement de 0,5µm dans du n-dodécane. Il a trouvé que les forces de mouillage ne variaient plus avec le déplacement pour des rayons de ménisque supérieurs à 2mm.

Nous verrons dans le deuxième chapitre, au II.1., que nous avons pu négliger de la même façon cette force sur le SFA du L.P.C.P. puisqu'elle est constante pour les mesures effectuées.

Remarque : Dans le cas de mesures de forces créées par un fluide séparant deux surfaces solides élastiques, deux théories principales ont été données, ainsi qu'un critère permettant de choisir celle qu'il faut utiliser. Ceci ouvre de nombreuses perspectives d'études

expérimentales uniquement adhésives (Le S.F.A. du L.P.C.P. a servi à des tests de nanotack, mais l'utilisation du dispositif était différente et n'est pas le propos de cette thèse).

On considère que nous avons une déformation élastique des surfaces suivant la théorie du contact de Hertz qui stipule que la déformation est proportionnelle à la force appliquée à la puissance 2/3.

Johnson, Kendal et Roberts ont conçu en 1971 une théorie qui prend en compte l'adhérence (JKR)[66]. Cette théorie peut être complètement expliquée en se fondant sur les bases de la mécanique de la rupture données par Maugis et Barquins [67]. La théorie JKR indique que la force maximale d'adhésion entre deux surfaces identiques est donnée par la relation suivante :

$$F_{JKR} = 3\pi R \gamma_{SV} \tag{I-61}$$

La théorie JKR suppose que l'énergie de surface est nulle en dehors de la zone de contact ce qui correspond à des tensions infinies sur le bord du contact. Derjaguin, Muller et Toporov ont résolus ce problème en considérant que l'énergie est uniformément répartie sur la surface [68]. La force maximale d'adhésion est alors donnée par la relation suivante :

$$F_{DMT} = 4\pi R \gamma_{SV} \tag{I-62}$$

Tabor a proposé une quantité sans dimension pour choisir quelle théorie appliquer :

$$\alpha = 6\pi \frac{W_{ss}R^{0,5}}{E.D_e^{1.5}}$$
(I-63)

D_e est une distance intermoléculaire entre les solides de l'ordre de 0,4nm

Lorsque $\alpha < 1$, la théorie JKR doit être préférée, et lorsque $\alpha > 1$, la théorie DMT est plus judicieuse.

En conclusion, nous voyons que le nanoindenteur peut être utilisé pour des expériences d'adhésion. Dans le cadre de cette thèse, le SFA du L.P.C.P. a servi à mesurer de façon isolée les forces hydrodynamiques.

II.3.3. Les forces hydrodynamiques

Ces forces ne dépendent que du type de mouvement imposé au liquide confiné. Elles sont indépendantes de la nature du polymère à partir du moment où on ne prend pas en compte les forces d'adhésion spécifiques entre le polymère et la surface.

On peut citer, dans le cas de l'utilisation d'un SFA, les forces hydrodynamiques de drainage (confinement à une vitesse constante Vz), et celles qui répondent à une oscillation à fréquence fixe d'une des surfaces.

C'est suivant cette approche de mécanique des fluides que nous avons basé nos mesures. Notre but premier est de mettre en œuvre des mesures de type nanorhéométrique en utilisant un appareil permettant d'enregistrer la déformation et la contrainte d'un polymère confiné, et de pouvoir ainsi obtenir les propriétés des couches interfaciales par l'utilisation ensuite du modèle à 3 couches, que celles-ci soient greffées ou adsorbées. Nous pourrons conclure sur les éléments élémentaires de Maxwell qui représentent chaque couche et voir ainsi les différences entre le polymère en surface et en volume.

Nous considèrerons toujours que la force d'interaction surface-macromolécule est supérieure à la force créée par l'enchevêtrement des macromolécules.

Les relations (A-7) et (A-15) donnent les forces mesurées dans le cas du non glissement et sont inversement proportionnelles à la distance. Il y a donc une limite physique quant à l'utilisation de ces formules puisque pour un confinement infinitésimal, la description aboutit à une contrainte infinie. Le phénomène de glissement du polymère à l'interface couche adsorbée-volume permet de limiter cette augmentation de la pression.

Les formules pour b constant sont :

$$F_{H}(Vz) = \frac{6\pi R^{2} \eta Vz}{D} \frac{D}{3b} \left[(1 + \frac{D}{6b}) \ln(1 + \frac{6b}{D}) - 1 \right]$$
(A-42)
$$F_{H}(vz) = \frac{6\pi R^{2} G^{*}(\omega) dD D \left[(1 + \frac{D}{6b}) \ln(1 + \frac{6b}{D}) - 1 \right]$$
(A-42)

$$F_{H}(\omega) = -\frac{6\pi K G(\omega)aD}{D} \frac{D}{3b} \left[(1 + \frac{D}{6b})\ln(1 + \frac{6b}{D}) - 1 \right]$$
(A-43)

Si maintenant on considère que Vg>Vg1, on a les formules suivantes :

$$F_{H}(Vz) = -\frac{6\pi R^{2} \eta Vz}{D} \frac{D}{3b} \begin{bmatrix} 1 - (1 + \frac{D}{6b})\ln(1 + \frac{6b}{D}) - (1 + \frac{D}{6b})\ln\left(\frac{1 + \frac{6b}{h_{2}}}{1 + \frac{6b}{h_{1}}}\right) + \frac{\frac{6b}{h_{2}} - \frac{6b}{h_{1}}}{\frac{6b}{D}} + \frac{\frac{6b}{2} - \frac{6b}{h_{1}}}{\frac{6b}{D}} + \frac{\frac{6b}{2}}{\frac{1}{2} \sqrt{2R(h_{1} - D)}}{\frac{6b}{2} \sqrt{2R(h_{1} - D)}} - \sqrt{2R(h_{2} - D)} + \sqrt{\frac{2D}{R}} \left(A \tan\left(\sqrt{\frac{h_{2}}{D}} - 1\right) - A \tan\left(\sqrt{\frac{h_{1}}{D}} - 1\right)\right) \right) \end{bmatrix}$$

$$F_{H}(\omega) = -\frac{6\pi R^{2}G^{*}(\omega)dD}{D}\frac{D}{3b} \left[1 - (1 + \frac{D}{6b})\ln(1 + \frac{6b}{D}) - (1 + \frac{D}{6b})\ln\left(\frac{1 + \frac{6b}{h_{2}}}{1 + \frac{6b}{h_{1}}}\right) + \frac{\frac{6b}{h_{2}} - \frac{6b}{h_{1}}}{\frac{6b}{D}} + \frac{6b}{D} + \frac{6b}{D} + \frac{6b}{D} + \frac{6b}{D} + \frac{6b}{D}} + \frac{6b}{D} + \frac{6$$

III. <u>Comportements connus de polymères confinés entre</u> <u>deux surfaces</u>

Bien que l'étude du confinement de polymères soit assez récente, et cela non seulement à cause de la complexité théorique du sujet mais aussi à cause de la nécessité de développer des appareils de mesures extrêmement sensibles comme les SFA ou l'AFM..., plusieurs résultats importants ont déjà été dégagés.

III.1. Variation de la mobilité locale

Remarque : La théorie de Rouse peut être appliquée lors d'un confinement à des distances inférieures à cinq diamètres moléculaires [69].

Le confinement de films de polymère modifie considérablement les propriétés du fluide viscoélastique lorsque D est inférieure à 2Rg [70]. L'effet du confinement est de nature entropique. La conformation des chaînes est différente, ce qui entraîne une diminution du rayon de giration selon la normale à la surface [71].

Une des conséquences de cette conformation spécifique est que la masse entre enchevêtrements en surface est 4 fois plus grande que dans le volume [72].

$$Me_{surface} \approx 4Me_{volume}$$
 (I-64)

Une autre incidence du confinement est la variation de la mobilité en surface, qui est différente de celle du volume. Ceci se manifeste par la variation de la température de transition vitreuse qui indique que les mouvements locaux de petite amplitude sont modifiés. Cela correspond, comme nous l'avons vu, à une modification des temps de relaxation du polymère. Dans le cas de forces de démouillage [73, 74] et dans le cas de surfaces où les interactions sont faibles (interaction type Van Der Waals), la Tg diminue avec le confinement. Dans le cas où l'interaction est forte (liaison polaire), la surface est considérée comme attractive [75-77]. Ce dernier cas est celui qui correspond aux échantillons testés. Il faut souligner qu'il existe diverses techniques pour caractériser ce phénomène de confinement : éllipsométrie, réflexion de rayons X, sonde locale type AFM [78], DSC...

L'étude de la variation de la température de transition vitreuse pour un fluide polymère confiné sous la forme de films minces a déjà été faite par Kim, Jang, et Zin, qui proposent la fonction de Michealis-Menten pour interpréter leurs résultats [79]. En prenant D comme épaisseur de films, Tg(D) la température de transition vitreuse mesurée, et T_g^{∞} celle obtenue en mesure macroscopique, ils supposent :

$$T_g(D) = T_g^{\infty} \frac{D}{\xi + D}$$
(I-65)

 ξ est un paramètre qui a été ajusté et sa valeur est inférieure à la dizaine de nanomètres.

Or, en comparant leurs résultats expérimentaux avec leur modèle, ils se sont aperçus que ceux-ci correspondaient plus à l'équation de Fukao et al[10] :

$$\frac{1}{T_g(D)} = \frac{\xi}{T_g^{\infty}D} + \frac{1}{T_g^{\infty}} = \frac{\xi}{T_g^{\infty}(\xi + D)}$$
(I-66)

Ils trouvent donc que dans le cas de films de très faible épaisseur, la température de transition vitreuse diminue avec le confinement.

Lequeux et al [8] ont proposé une autre relation pour la variation de la température de transition vitreuse avec la distance à la surface suivant l'équation suivante :

$$T_{g}(z) = T_{g}^{\infty} \left(1 \pm \left(\frac{\delta}{z}\right)^{1/\nu} \right)$$
(I-67)

 δ est une distance de l'ordre du nm et dépend de l'ancrage à l'interface, et v=0,88 représente la longueur de corrélation dans une modélisation de la percolation en 3D. Le signe dépend de l'interaction avec la surface : pour une interaction faible, il faut utiliser un signe moins.

Nous avons une influence de la surface sur la mobilité locale $\mu = \frac{1}{\zeta}$ (avec ζ coefficient de friction). Le coefficient de friction a une influence sur la viscosité et sur les temps de relaxation. De plus, il suit la loi de Vogel,

$$\zeta \propto \exp\left(\frac{B}{f}\right)$$
 (I-68)

f : fraction de volume libre

$$f = f_0 + \alpha_f \left(T - T_0 \right) = \alpha_f \left(T - T_\infty \right)$$
(I-69)

Expérimentalement, pour la plupart des polymères, $T_g - T_{\infty}$ est sensiblement constant. En appliquant (I-67) à T_{∞} , on peut écrire :

$$f(z) = \alpha_f \left(T - T_{\infty}(z) \right) \tag{I-70}$$

On peut donc définir une loi de variation de la mobilité locale avec la distance à la surface, analogue à la loi WLF de variation avec la température :

$$\frac{\zeta(z)}{\zeta_{\infty}} = \exp\left(\frac{-C_1(T_g(z) - T_{g\infty})}{C_2 + T_g(z) - T_{g\infty}}\right)$$
(I-71)

avec $C_1 = \frac{B}{\alpha_f (T - T_\infty)}$ et $C_2 = T - T_\infty$

Pour maintenant définir une viscosité et un temps de relaxation à l'échelle des macromolécules greffées ou adsorbées, on peut soit utiliser la dynamique d'un polymère linéaire suivant la loi de Rouse, soit avoir une approche en considérant la modélisation de la dynamique d'une branche de polymères en étoile. En considérant le modèle de Doï et Kuzuu [80] définissant un puit de potentiel de la forme

$$U_z = \alpha kT \left(1 - \frac{z}{L}\right)^2 \tag{I-72}$$

on obtient finalement une relation sur le temps de relaxation :

$$\tau_{mol} \propto N^{\alpha} \exp(\beta N) \tag{I-73}$$

avec $N \propto L^{\nu}$, $\nu=1$ pour le régime brosse et $\nu=2$ pour le régime champignon.

Une autre relation a été proposée par Frederickson et Pincus[81] reliant le temps de relaxation terminal avec le confinement D :

$$\tau(D) = \tau_0 \left(\frac{D}{D_0}\right)^{\frac{11}{4}} \tag{I-74}$$

Cette loi d'échelle permet de remonter aux modules de cisaillement du polymère confiné entre deux surfaces.

III.2. Augmentation de la viscosité et de l'élasticité à basse fréquence

La thèse de Lapique[30] a permis de mettre en évidence deux résultats directement imputables au confinement : l'augmentation de la viscosité et de l'élasticité à basse fréquence. La variation de la viscosité (normée par η_{0Bulk}) est représentée sur la figure I.29, en fonction de la distance (normée par Rg) pour les polybutadiènes étudiés par Lapique. Leurs masses sont respectivement de 8300, 10000 et 31400g.mol⁻¹.



Fig I.29. : Variation de la viscosité avec le confinement d'après [30]

Cette variation de viscosité est faible (moins de 50%) comparée à la variation du temps de relaxation (normé par le temps de relaxation terminal du bulk) avec le confinement (donné figure I.30) pour lequel on trouve une forte variation (20000%).



Fig I.30. : Variation du temps de relaxation terminal en fonction du confinement d'après [30]

En résumé, le confinement augmente légèrement la viscosité du fluide et modifie beaucoup le temps de relaxation terminal, ce qui montre bien que la viscosité est supérieure à celle en volume et la mobilité en surface est bien inférieure à celles en volume.

Un autre phénomène est l'apparition d'un plateau pour G' aux basses fréquences comme on peut le voir sur la figure I.31., ce qui définit un nouveau temps de relaxation associé au fluide confiné, ce qui correspond dans une représentation Cole-Cole à l'apparition d'un nouveau temps de relaxation (fig. I.32.) : on peut donc conclure que la couche de polymères en surface présente une élasticité supérieure à celle en volume.



Fig I.31. : Variation des composantes réelle et imaginaire de la force en fonction de la distance



Fig I.32. : Représentation Cole-Cole obtenue par Lapique pour différents confinements

Bibliographie Chapitre I

- 1. Ferry J.D., *Viscoelastic properties of polymers*. J. Wiley and sons 2nd ed. 1969.
- 2. P.G.de Gennes, J. Chem. Phys, 1971. **55**(2): p. 572.
- 3. Doï M.,Edwards S.F., *The theory of polymer dynamics*. Clarendon Press ed. 1986, Oxford.
- 4. Benallal A., Marin G., Montfort J.P., Derail C., Macromolecules, 1993. 26: p. 7229.
- 5. Léonardi F., *Détermination de la distribution des masses molaires d'homopolymères linéaires par spectrométrie mécanique*, Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour,1999
- 6. Granick S., Science, 1991. **253**: p. 1354.
- 7. Jones R.A.L., Current Opinion in colloid and interfacial science, 1999. 4: p. 153.
- 8. Berriot J., Montes H., Lequeux F., Long D., Sautta P., Macromolecules, 2002. **35**: p. 9756.
- 9. Kim J.H., Jang J., Zin W.-C., Macromolecules, 2001. **17**: p. 2703.
- 10. Fukao K., Miyamoto Y., Europhysics Lett., 1999. 46: p. 649.
- 11. Craig V.S.J., Colloid and Surfaces, 1997. **129**: p. 75.
- 12. VanLandingham M.R., Villarrubia J.S., F.William Guthrie, Meyers G.F. *Nanoindentation of polymers: an overview*. dans *Macromol. Symp.* 2001.
- 13. Hodges C.S., *Measuring forces with the AFM: polymeric surfaces in liquids.* Advances in colloid and interface science, 2002. **99**: p. 13.
- 14. Luckham P.F., Maninaran S., Advances in colloid and interface science, 1997. 73: p. 1.
- 15. Gavin J.C.B.,Gareth H.M., <u>http://web.mit.edu/nnf</u>. 2006, Mechanical Engineering, MIT.
- 16. Basire C., *Contact, adhésion et frottement à l'échelle sub-micronique. Etude expérimentale sur des matériaux viscoélastiques,* Thèse Université Paris VI,1998
- 17. Loubet J.L., Lucas B.N.,Oliver W.C. dans *San Diego Workshop of instrumentation*. 1995.
- 18. Israelachvilli J.N., Intermolecular and surface forces, ed. A. Press. 1985.
- 19. Alsten J.V., Granick S., Physical Review letters, 1988. 61(22): p. 2570.
- 20. Alsten J.V., Granick S., Langmuir, 1990. 6: p. 876.
- 21. Gee M.L., McGuiggan P.M., Israelachvili J.N., J. Chem. Phys, 1990. 93(3): p. 1985.
- 22. Homola A.M., Nguyen H.V., Hadziioannou G., J. Chem. Phys, 1991. 94(3): p. 2346.
- 23. Sens P., Marques C.M., Joanny J.F., Macromolecules, 1994. 27: p. 3812.
- 24. Pelletier E., *Chaînes polymères adsorbées sur un surface solide: Etude statique et dynamique par une technique de forces de surface,* Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour,1993
- 25. Millot S., *Propriétés nanorhéologiques de films minces liquides confines entre deux surfaces solides*, Thèse Ecole Centrale de Lyon,1993
- 26. Hu H.S.W., Granick S., Science, 1992. 258.
- 27. Luengo G., Schmitt F.J., Hill R., Israelachvili J., Macromolecules, 1997. **30**: p. 2482.
- 28. Mukhopadhay A., Granick S., Current Opinion in colloid and interfacial science, 2001.6: p. 423.
- 29. Tonck A., *Développement d'un appareil à forces surfaces et de nanorhéologie*, Thèse E.C.L. Lyon,1989

- 30. Lapique F., *Etude du comportement rhéologique et des interactions mécaniques de couches adsorbées sur des surfaces solides*, Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour,1996
- 31. Drummond C., Richetti P. dans JADH. 2003.
- 32. J.P. Montfort, Hadziioannou G., J. Chem. Phys, 1988. 88: p. 7187.
- 33. J.P. Montfort, Tonck A., Loubet J.L., Georges J.M., J. Polym. Sci., 1991. **B**(29): p. 677.
- 34. Georges J.M., *Frottement, usure et lubrification*, ed. C. Editions. 2000.
- 35. Vinogradova O.I., Yakubov G.E. 1995, Russian Academy of Sciences.
- 36. Soubiran S., *Etude du comportement dynamique confiné par nanoindentation DEA*. 2004.
- 37. de Gennes P.G., Macromolecules, 1982. **15**: p. 492.
- 38. Gennes P.G.D., *Scaling concepts in polymer physics*. 1979: Cornell University Press.
- 39. Gay C., Nanorhéologie et autres problèmes de ploymères aux interfaces, Thèse Université Paris IV,1997
- 40. Zhu Y., Granick S., Phy. Rev. Lett., 2002. 88(10).
- 41. Mhetar V.R., Archer L.A., Macromolecules, 1998. **31**: p. 8617.
- 42. Georgiu G.C., Crochet M.J., J. Rheol., 1994. 38.
- 43. Kissi N.E., Piau J.M., C. R. Acad. Sci, 1989. 309.
- 44. Black W.B., Graham M.D., Phy. Rev. Lett., 1996. 77.
- 45. P.G.de Gennes, C. R. Acad. Sci, 1979. 288.
- 46. Rozman M.G., Urbakh M., Klafter J., Phy. Rev. Lett., 1996. 77: p. 1996.
- 47. Aral B.K., Kalyon D.M., J. Rheol., 1994. **38**.
- 48. F. Brochard-Wyart P.G.d.G., Langmuir, 1992. 8: p. 3033.
- 49. Migler K.B., Hervet H., Léger L., Phy. Rev. Lett., 1993. 70.
- 50. Massey G., *Etude expérimentale du glissement de polymeres fondus sous cisaillement* à *une interface solide*, Thèse Université Paris IV,1995
- 51. Vazquez J., *Etude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymère fondu-solide*, Thèse Université Paris IV,2003
- 52. Durliat E., *Etude expérimentale du glissement d'un polymère fondu sur une surface solide décorée de polymères,* Thèse Université Paris VI,1997
- 53. Mhetar V.R., Archer L.A., Macromolecules, 1998. **31**: p. 8607.
- 54. Mhetar V.R., Archer L.A., Macromolecules, 1998. **31**: p. 6639.
- 55. Adjari A., Brochard-Wyart F., Gay C., de Gennes P.G., Viovy J.L., J. Phys. (France), 1995. **5**: p. 491.
- 56. Yarin A.L., J. Rheol., 1998. **42**(6): p. 1491.
- 57. Scheutjens H.M., Fleer G.J., J. Phys Chem, 1980. 84.
- 58. de Gennes P.G., Macromolecules, 1981. 14.
- 59. Guiselin O., Europhysics Lett., 1991. 17.
- 60. Deruelle M., *Les polymères aux interfaces, application à l'adhésion solide élastomère,* Thèse Université Paris VI,1995
- 61. Parvole J., *Formation de brosses d'élastomères sur surfaces siliciées: Utilisation de la polymérisation radicalaire controlée par l'intermédiaire de nitroxydes,* Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour,2003
- 62. Inoubli R., *Synthèse, structure et propriétés viscoélastiques de polymères chargés modèles,* Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour,2005
- 63. Lijun C.L., Granick S., Advances in colloid and interface science, 2001. 94: p. 135.
- 64. Gillaspie T.,Rose G.D., J. Colloid Interface Science, 1968. 26: p. 246.
- 65. Fisher L.R., Israelachvili J.N., J. Colloid Interface Science, 1981. 80: p. 528.

- 66. Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D., Prod. Roy. Soc. London, 1971. A(345): p. 301.
- 67. Maugis D., J. Colloid Interface Science, 1982. 150: p. 243.
- 68. Derjaguin B., Muller V.M., Toporov Y., Colloids Surf., 1983: p. 251.
- 69. Koike A., Macromolecules, 1998. **31**: p. 4605.
- 70. Zanten J.H.V., Wallace W.E., Wu W., Physical Review E, 1996. 53: p. 2053.
- 71. Brûlet A., Boué F., Menelle A., Cotton J.P., Macromolecules, 2000. 33: p. 997.
- 72. Brown H.R., Russell T.P., Macromolecules, 1996. 29: p. 798.
- 73. Sharma A., Reiter G., J. of Colloid and Interface Science, 1996. 178: p. 383.
- 74. Reiter G., Langmuir, 1993. 9: p. 1344.
- 75. Wu W., Van Zanten J.H., Orts W.J., Macromolecules, 1995. 28: p. 771.
- 76. Wallace W.E., Van Zanten J.H., Wu W., Physical Review E, 1995. 52: p. 3329.
- 77. Tsui O.K.C., Russel T.P., Hawker C.J., Macromolecules, 2001. 34: p. 5535.
- 78. Devaux C., *Etude modèle de la Polymérisation Radicalaire Controlée en surface. Couches minces de Polystyrène à densité variable. Structure et mobilité,* Thèse Université Claude Bernard - Lyon 1,2001
- 79. Kim J.H., Jang J., Zin W.-C., Langmuir, 2001. **17**: p. 2703.
- 80. Doï M.,Kuzuu N., J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed., 1980. 18: p. 775.
- 81. Fredrickson G.H., Pincus P., Langmuir, 1991. 7: p. 786.

Chapitre II : Dispositif expérimental

L'essentiel du travail lors de cette thèse a été la mise au point du nanoindenteur MTS à tête DCM pour pouvoir l'utiliser comme nanorhéomètre. Cet appareil commercial présente au départ certaines garanties pour un fonctionnement en machine de forces de surface. Après avoir étudié les caractéristiques de ce nanoindenteur, nous verrons les modifications apportées pour le transformer en machine de forces de surface, avant de conclure sur les nouvelles capacités de cet appareil. Il est à noter que peu de SFA présentent de telles caractéristiques. On peut citer le SFA créé par A. Tonck [1] à l'école centrale de Lyon qui d'ailleurs a été utilisé lors de précédents travaux en collaboration avec le laboratoire [2, 3], et qui servira de comparaison dans l'étude du polybutadiène PB.

I. Le nanoindenteur MTS à tête DCM

Cet appareil a été détourné de son utilisation principale, à savoir la nanoindentation (avec des pointes Berkovitch notamment). Ce qui a déterminé son choix est tout d'abord sa sensibilité tant au niveau de la mesure du déplacement que la mesure des forces ; de plus, la possibilité de l'utiliser sur une large gamme de fréquences permet de le transformer en nanorhéomètre, notamment par l'utilisation d'une interface puissante via le logiciel TestWorks 4 qui permet un pilotage direct du mouvement. Après avoir étudié le principe de fonctionnement de cet appareil, nous verrons ces performances lors de l'usage classique comme nanoindenteur.

I.1. Principe de fonctionnement

I.1.1. Dispositif à contrainte imposée

Le nanoindenteur présente les éléments décrits dans la figure II-1.

Le modèle choisi est celui à tête DCM, qui est plus sensible que le modèle XP. Cependant, ce dernier a l'avantage de pouvoir faire des expériences de tribologie. L'option CSM [4] permet de faire des mesures dynamiques. Elle est fondamentale pour l'utilisation du nanoindenteur en nanorhéomètre.



Fig II.1. : Principaux éléments du nanoindenteur

La colonne mobile, sur sa partie haute, est plongée dans un champ magnétique créé par une bobine. Ainsi, le déplacement de cette colonne est obtenu par la force créée via ce champ magnétique. Il faut noter que le déplacement est mesuré par un capteur capacitif présent sur la colonne du nanoindenteur. Donc, contrairement à une mesure optique ou capacitive [1] du système surface-échantillon-surface, nous n'avons pas une mesure absolue de la distance de confinement D, mais une position relative de la surface. Si on maintient le support plan à une position constante (notamment par une régulation précise de la température), on pourra déduire la distance absolue D en repérant la position relative du contact avant ou après mesure.

Des lames de raideur proche de 80N/m et un amortissement inférieur à 20mN/m assurent le maintien de la colonne mobile. Ces valeurs très faibles rendent cet appareil compatible avec la caractérisation de polymères fondus (en pratique, l'amortissement dynamique du nanoindenteur peut être négligé, et la raideur dynamique mesurée doit être supérieure à la centaine de N/m pour permettre des mesures correctes).

Le rhéomètre que constitue cet appareil est donc un dispositif à contrainte imposée, mais il peut aussi être asservi en déformation. Pour conserver un contrôle de l'amplitude de l'oscillation, quelles que soient la fréquence et la distance de confinement, nous avons utilisé cet asservissement de l'amplitude de l'oscillation. Remarque : la glissière permet d'avoir un débattement de 3mm et de faire un contact grossier avec l'échantillon, ce qui permet une installation aisée de l'échantillon. Sa vitesse de descente a été réglée la plus lente possible (de l'ordre de 100µm/s) pour ne pas trop écraser l'échantillon lors du premier contact et éviter que la colonne ne s'incline sous l'effort. Dans le cas de polymères de haute viscosité, il faut forcer la sphère à s'enfoncer dans le polymère en réitérant plusieurs fois cette procédure de descente grossière. Il s'ensuit alors un temps d'attente permettant la relaxation totale du polymère après positionnement de la pointe.

I.1.2. Mesures statiques et dynamiques

Une autre particularité de cet appareil est de pouvoir superposer une oscillation à une fréquence contrôlée en plus des commandes de déplacement que nous appellerons quasistatiques, par opposition aux mesures dynamiques faites en utilisant cette oscillation. Cela est permis par un filtre créé par une détection synchrone. Nous avons donc accès à la fois à des mesures F=f(z), F étant la force « statique » et z la position de l'indenteur, ainsi qu'à des mesures de raideur et d'amortissement dynamiques à la fréquence imposée (qui sont les données qui nous intéressent le plus pour l'utilisation que nous voulons en faire).

En pratique, la raideur des lames et son incertitude sont trop importantes pour mesurer la force statique absolue. Nous ne pourrons utiliser ce canal que pour des mesures de forces relatives hydrodynamiques (suffisamment grandes pour avoir une variation de raideur supérieure à celle du nanoindenteur).

L'incertitude sur la raideur des lames lors d'une manipulation est d'environ 10%. Cette variation peut provenir de la vitesse de mouvement (équivalente à une sollicitation à une fréquence variable), de la masse de la sphère utilisée,... Ceci va poser problème pour supprimer la force nécessaire pour mettre la colonne en mouvement et pour obtenir ainsi la force absolue exercée sur l'échantillon. De même, il existe une incertitude de quelques μ N lors d'aller-retour faits dans l'air. Ce problème ne se pose pas lorsque la colonne peut avoir une zone de mouvement hors de l'échantillon, ce qui est le cas pour l'indentation (dans ce cas, on peut avoir accès de façon précise à la force exercée sur l'échantillon car la mesure de la raideur des lames peut être faite précisément dans l'air juste avant le contact sur l'échantillon). Ce problème peut être supprimé en utilisant des films d'épaisseur inférieure à 10 μ m. Cependant, la présence de l'interface air-polymère va interférer dans les mesures (forces de ménisques...). Dans notre cas, nous avons choisi d'immerger la sphère dans une goutte de polymère, ce qui explique que l'incertitude pour les mesures de drainage est en

pratique de $0,1\mu$ N et non pas celle annoncée par le constructeur. En effet, un déplacement de 1 μ m nécessite une force d'environ 80 μ N, alors que les forces que l'on veut mesurer sur le canal quasi statique, comme par exemple la force de drainage, ont une plage de mesure inférieure à 10 μ N. En considérant l'origine de la force pour D très grand, et en ajustant la raideur des lames lors du drainage pour avoir une force nulle pour les grandes distances (l'offset est alors de quelques nN à des distances micrométriques), on obtient ainsi la force hydrodynamique comme sur la figure II.2. :



Fig II.2. : calcul de la force hydrodynamique de drainage

Cet ajustement, effectué pour les mesures de drainage, est suffisamment précis pour permettre une mesure de la viscosité avec une précision de 10%.

En ce qui concerne les mesures oscillatoires, il est à souligner que la fréquence de résonance d'un tel système mécanique du second degré est de 156Hz (fig.II.3.). Pour des raisons de résonance, donc de calibration de phase, la partie dynamique doit être utilisée à des fréquences inférieures.



Fig. II.3. : Fonction de transfert du système mécanique

Remarque : La chute de la phase vers 1Hz montre la limite d'utilisation de l'option CSM. Le filtre différenciant le canal statique du canal dynamique est exactement à 0,4Hz.

La fréquence maximale d'utilisation a donc été limitée à 100Hz. A cette fréquence, la variation de la phase est suffisamment faible pour pouvoir la calibrer de façon précise.

Nous détaillerons la plage de fréquence utilisable au (II.)

Un autre point important pour une réponse plus rapide du nanoindenteur a été la modification de sa fréquence d'acquisition maximale, donc du temps de réponse du dispositif dans les canaux statiques. Ceci a permis notamment d'assurer une meilleure stabilisation en position lors des mesures. Dans la version dont dispose le L.P.C.P., la fréquence a été portée de 5 à 10Hz, sans qu'il y ait d'incidence néfaste pour la machine (la limite observée sans blocage informatique est de 20Hz).

I.1.3. Acquisition de la mesure

Comme nous l'avons précisé plus haut, la différentiation des mesures statiques et dynamiques peut être faite, grâce à une détection synchrone de marque EG&G.

Les signaux dynamiques, bien que bruités dans la mesure globale, permettent une mesure très précise de l'amplitude de la force et du déplacement avec une résolution impressionnante (voir le tableau II.7. qui donne les caractéristiques données par le constructeur de l'appareil) en prenant des temps d'intégration (gérables depuis le logiciel) de l'ordre de 15s. Nous avons donc choisi de maintenir la position de mesure constante pendant un temps de 30s par fréquence mesurée lorsque que la détection synchrone est utilisée, pour f>0,4Hz. Nous avons donc accès à des caractéristiques non seulement quasi-statiques mais aussi et surtout dynamiques. Il faut signaler que la plage d'utilisation de la détection synchrone par le nanoindenteur est très restreinte comparée à ses possibilités : en pratique la plage utilisable est de 0,4Hz-100Hz en asservissement en force et 4Hz-100Hz en asservissement en déplacement.

Nous n'avons pas changé les réglages de gains (Kp et Kd) donnés par le constructeur, bien que leur étude aurait permis une meilleure stabilisation de la mesure oscillatoire.

Expérimentalement, nous avons observé qu'en superposant une vitesse d'oscillation ω a à un drainage de vitesse Vz, le dédoublement de la mesure via la détection synchrone en quasi-statique et en oscillatoire permet à la fois d'observer la force de drainage $F_H(Vz) = \frac{6\pi R^2 \eta_0}{D} \frac{dD}{dt}$ et la force oscillatoire $F_H^*(\omega) = -\frac{6\pi R^2 a}{D} G^*(\omega)$. Pour utiliser cette technique, il faut que la vitesse de drainage soit plus faible que ω a, et que le nanoindenteur soit utilisé à une fréquence particulièrement stable du dispositif. En pratique, nous avons utilisé des fréquences de 20Hz ou 4Hz avec des amplitudes de 1nm ou 3nm.

En ayant étendu la plage de fréquence de plusieurs décades, la fréquence d'acquisition choisie lors du test est calculée en fonction de la fréquence. Mais pour une analyse adéquate des signaux aux basses fréquences (<0,4Hz), nous sommes obligés de prendre une fréquence d'acquisition au moins 20 fois plus grande que la fréquence sondée, ce qui ralentit énormément les temps morts de la manipulation (calculs des formules et sauvegarde du fichier entre chaque point de mesure) et provoque donc des temps de manipulation importants, et donc plus de risques de perturbation de l'expérience (blocage de l'ordinateur par exemple).

I.1.4. Les lames de soutien de l'indenteur

Ces lames sont là pour assurer le maintien de la colonne et sont d'une importance capitale. Comme on peut le voir dans la photo de la figure II.4., elles sont constituées de lames concentriques.



Fig II.4. : Les lames de ressort du nanoindenteur

Comme nous l'avons vu, la raideur des lames est de 80N/m. Cette raideur est trop grande pour caractériser un échantillon de très faible viscosité comme on peut le faire avec un AFM. La sensibilité a donc une limite inférieure. Par contre, cette raideur est tout à fait appropriée pour caractériser l'écoulement de polymères fondus de hautes masses. La limite supérieure correspond à une pression du fluide confiné plus grande que celle que peut supporter le nanoindenteur sans subir de déformations de l'ensemble. L'ajustement du rayon de la sphère permet de faire un compromis entre ces deux limites.

Une question que l'on peut se poser est la totale verticalité de l'indenteur lors des mesures. En effet, l'architecture des lames fait que la colonne peut bouger « facilement » en s'inclinant, et ne plus rester verticale. Dans le cas d'une torsion de la colonne (il y a moins de prise avec une sphère qu'avec une pointe Berkovitch) de quelques dixièmes de degrés, la mesure de distance serait faussée. Les résultats expérimentaux montrent que ce phénomène peut être écarté, plusieurs manipulations mesurant $G^*=f(\omega)$ à différentes distances lors d'une série d'expériences se complétant parfaitement.

I.1.5 La détermination des caractéristiques de l'échantillon. Modélisation mécanique

Nous venons de voir comment obtenir les caractéristiques quasi-statiques de l'échantillon. Maintenant, intéressons-nous à la mesure dynamique sur l'ensemble nanoindenteur+échantillon de façon à récupérer les caractéristiques de l'échantillon.

Le système nanoindenteur+échantillon peut être modélisé de la façon suivante (fig II.5.)[5] :



Fig II.5. : Modélisation mécanique du système nanoindenteur - échantillon.

 K_f = Raideur du cadre (qui est calibré par MTS à 650000N/m mais qui en pratique dépend de la sphère utilisée ; Pour les sphères de silice, la moyenne est de 350000N/m)

 $K_g = Raideur des lames$

- S = Raideur de l'échantillon
- D = Amortissement de l'échantillon

M = masse de la colonne

Ceci est un système du deuxième ordre avec une fréquence de résonance égal à $\sqrt{K_{equ}/M}$ qui correspond environ à 180Hz.

De plus, la limite inférieure d'utilisation de la détection synchrone à 0,4Hz indique que nous avons atteint la limite du filtre de séparation statique-dynamique.

Expérimentalement la phase du dispositif dans l'air varie en fonction de la fréquence de la façon suivante (Fig II.6.) :



Fig II.6. : Variation de la phase de l'appareil avec la fréquence dans l'air

Nous avons donc deux systèmes du deuxième ordre avec respectivement une fréquence de 0,4Hz et 180Hz. Ces deux systèmes ont chacun une variation de phase en fonction de la pulsation du type :

$$Tan \varphi = \frac{D\omega}{Kequ - M\omega^2}$$
(II-1)

En effectuant des essais en collaboration avec la société MTS, nous avons pu constater que la phase mesurée par la détection synchrone ne correspondait donc pas à la phase souhaitée. Cette différence de phase lue a donc dû être corrigée en créant deux tests de calibration dans l'air qui permettent d'ajuster la phase en fonction de la fréquence de test pour ne mesurer que la phase due à l'échantillon (offset de phase imposée à la détection synchrone en fonction de la fréquence pour annuler la valeur de la phase lue dans l'air).

Les valeurs recherchées S et D respectivement raideur et amortissement de l'échantillon sont données par les deux formules ci-dessous :

$$s = \frac{1}{\left[\frac{f^{*}}{\Delta z^{*}} \times \cos(\varphi) - Kg\right] - 1} - \frac{1}{Kf}$$
(II-2)
$$d = \frac{f^{*}}{\Delta z^{*}} \times \sin(\varphi)$$
(II-3)

f* est la force appliquée pour faire osciller la pointe à la fréquence f

 Δz^* est le déplacement mesuré résultant de f*

φ est la phase de l'échantillon (la contribution du système mécanique ayant été compensée).

Remarques:

- Il n'est pas important de savoir si la détection synchrone nous fournit des amplitudes en valeur absolue ou efficace puisque ce qui nous intéresse est le rapport des deux signaux donnés par la force et le déplacement.
- La raideur dynamique du dispositif dépend de la sphère utilisée. Par défaut, MTS a calibré cette raideur à 650000N/m, mais la valeur peut aller du simple au double. L'indentation en fin de manipulation permet de mesurer cette valeur limite qui devra être modifiée dans le calcul de la partie réelle de la force mesurée. Comme nous allons le voir au II.2.2., la raideur du dispositif dépend du matériau utilisé pour fabriquer les sphères.

En utilisant la relation (A-15) on a donc accès aux modules élastique (G') et visqueux (G'') de l'échantillon :

$$G' = \frac{6\pi R^2}{D} \times s \tag{II-4}$$

$$G'' = \frac{6\pi R^2}{D} \times d \tag{II-5}$$

I.2. Caractéristiques du nanoindenteur

Les performances du nanoindenteur ont été la principale raison de ce choix pour la mise au point du nanorhéomètre. Une autre raison est la facilité d'utilisation de l'interface informatique, ceci à l'aide du logiciel TestWorks4 comportant l'option explorer. Nous évoquerons l'avantage de cette option, essentielle dans le développement du nanorhéomètre. Enfin, nous aborderons quelques précautions pour l'usage d'un tel appareil.

I.2.1. Performances de l'appareil

Pour résumer les différentes caractéristiques du nanoindenteur à tête DCM, voici un tableau récapitulatif des caractéristiques données par le fabricant dans le cas d'une utilisation comme nanoindenteur (Tab II.7.) (valeurs constructeurs données ou estimées par nos mesures) :

QUASI-STATIQUES		
Paramètres	Plage d'utilisation	Résolution
Force	1µN <f<10mn< td=""><td>0.01µN*</td></f<10mn<>	0.01µN*
Déplacement	1nm <z<40µm*< td=""><td>0,1nm</td></z<40µm*<>	0,1nm
Raideur des lames de ressort	RL=80N/m*	<10N/m
DYNAMIQUES		
Fréquence	0.1 <f<100hz< td=""><td><0.1%</td></f<100hz<>	<0.1%
Déplacement	0,1 <z<10µm*< td=""><td>0.0002 nm*</td></z<10µm*<>	0.0002 nm*
Force	0.1 <fd<800µn*< td=""><td>0.001µN*</td></fd<800µn*<>	0.001µN*

* Valeurs fournies par constructeur

Tab II.7. : Caractéristiques du nanoindenteur à tête DCM

Il faut souligner que le développement du nanorhéomètre a permis de repousser certaines limites, comme la plage de fréquence utilisable, mais a aussi imposé une diminution de certaines performances (résolution en force et en déplacement constatée moins bonne).

I.2.2. Commande du dispositif : TestWorks 4

Le logiciel TestWorks4 a été développé pour pouvoir automatiser l'acquisition de la mesure grâce à l'utilisation de « méthodes » qui fournissent toutes les instructions et tous les paramètres nécessaires au contrôle du nanoindenteur, y compris au niveau de la détection synchrone.

Ce logiciel, en intégrant l'option « explorer », permet de choisir les instructions et créer des paramètres et des canaux calculés, et donc de pourvoir créer un protocole radicalement nouveau en contrôlant aussi bien les commandes quasi-statiques que dynamiques. Bien que délicate à maîtriser, cette configuration possède de nombreuses possibilités, rendant possible n'importe quelle expérience de nanorhéologie (dans le domaine d'utilisation du nanoindenteur). Par exemple, nous avons effectué des expériences de nanotack dont les résultats sont prometteurs.

Ce logiciel permet de visualiser les mesures de chaque canal hardware pendant la manipulation (ce qui permet de visualiser le bon déroulement de l'expérience et détecter le point de contact des deux surfaces en zoomant sur la zone qui nous intéresse). Après celle-ci, Testworks 4 permet une première analyse par l'affichage de canaux calculés après la mesure, de résultats de paramètres calculés, et l'export des résultats sur Excel.

I.2.3. Les conditions extérieures d'utilisation

Vu la sensibilité du nanoindenteur et son système de mesure de la position qui ne permet pas d'avoir une mesure directe de la distance de confinement mais seulement une position relative de la colonne, les conditions d'utilisation doivent permettre une bonne stabilité des conditions extérieures dans le temps. En effet, l'étude d'un polymère, en prenant 20 mesures par position et 5 positions, nécessite plus de 24h de stabilité du système.

Nous avons porté notre attention sur l'amortissement des vibrations et la stabilité thermique. Un effet parasite d'évolution de la position en fonction du temps sans changement de température a été observé et laisse imaginer un phénomène de « ressort » lors de la descente de la glissière et le contact avec le porte-échantillon.

I.2.3.1. Les vibrations

Pour éviter qu'une source de vibration vienne perturber la mesure, le nanoindenteur a été posé sur une table anti-vibration dynamique. Un test qualitatif, en tapotant sur la table, a montré que le dispositif était bien isolé et, que, grâce à la table anti-vibration et la mousse isolante de l'enceinte thermique, le dispositif ne subissait pas l'influence des vibrations extérieures (pas de saut visible sur la position relative).

I.2.3.2. La dilatation thermique

Un point important à contrôler lorsque l'on veut maîtriser les mesures nanométriques avec ce SFA est la dilatation thermique du dispositif expérimental. En effet, les temps d'expérience sont longs, et des variations importantes de position du porte-échantillon ont été visualisées sans enceinte de régulation thermique.

Des mesures ont été faites en imposant une variation de température, en suivant l'évolution de la position de contact avec le porte-échantillon (le critère de maintien était d'avoir une mesure dynamique constante). Le résultat (fig II.8.) montre que la dilatation d'un tel dispositif est de 400nm/°C, ce qui impose donc de contrôler très précisément la température sur de longues périodes.



Fig II.8 : Evolution de la position de contact avec la température

Une enceinte thermique a donc été réalisée permettant un contrôle de la température à 0,01°C près. Ainsi l'incertitude résultante est donc théoriquement de 5nm. En pratique, la stabilisation de position est de l'ordre du nanomètre pour une période de l'ordre de la caractérisation d'une distance. Nous préciserons les détails de l'enceinte au II.2.1.

I.2.3.3. : Le phénomène de ressort

Malgré la stabilisation apportée par l'enceinte thermique, nous avons observé qu'il fallait tout de même laisser quelques heures afin que la position se stabilise. Ceci est

parfaitement illustré par la figure II.9. La variation de la position de contact entre les surfaces avec le temps montre qu'il a fallu environ 1h pour stabiliser la température (oscillations d'amplitude de l'ordre de 10nm environ la première heure qui se stabilise ensuite à 1nm), mais que le phénomène de ressort n'est pas encore terminé. Nous mesurons alors une dérive de 5nm/h. Ce résultat a été obtenu avec du polybutadiène de viscosité 5000 Pa.s, le PB61700.



Fig II.9. : Variation de la position de contact avec le temps.

Le point B indique le contact avec la surface, et le point C la position du contact lorsque nous avons débuté la mesure. Ce phénomène, indépendant des conditions expérimentales contrôlées, semble d'origine mécanique puisqu'il est plus visible après le déplacement rapide de la glissière et le contact « brutal » consécutif (bien que la vitesse de la glissière ait été diminuée le plus possible). Nous n'avons pas pu supprimer ce phénomène.

II. <u>Les modifications apportées pour l'utilisation en</u> <u>machine de forces de surface</u>

Pour pouvoir transformer le nanoindenteur en machines de forces de surface, plusieurs modifications ont du être apportées, à savoir l'utilisation de sphères, la calibration de la phase et la compensation de la dérive thermique. Toutes ces modifications engendrent des performances différentes de l'utilisation classique en nanoindenteur.

II.1. Description du dispositif

Le principe du SFA est de confiner un fluide entre deux surfaces. La géométrie de contact choisie est de type Spère/Plan(Fig II.10.).



Fig II.10. : Principe d'utilisation de la machine de forces de surface

Le fluide viscoélastique peut englober la sphère, ou n'être en contact qu'avec une partie de celle-ci. Une correction doit être apportée au calcul des modules de cisaillement pour ce type de film (cas où l'épaisseur e du film est bien inférieure à R):

$$F = 2\pi R \int_{0}^{e} P(h) dh$$
(II-6)
$$\frac{F^{*}}{a} = -\frac{6\pi R^{2}}{D} G^{*} \times \left(1 - \frac{D}{e}\right)^{2}$$
(II-7)

Pour obtenir ce résultat, l'intégrale des mesures de pression est faite de z = 0 à z = e.

Comme nous l'avons déjà évoqué, l'utilisation d'une goutte baignant la sphère ou d'un film présente des avantages et des inconvénients qui dépendent de ce que l'on souhaite mesurer en priorité. Dans le cas général, nous avons utilisé une goutte de polymère englobant totalement la sphère, pour ne pas avoir d'effets dus au ménisque qui se déforme lors du mouvement de la sphère. Dans cette étude, les forces d'adhésion ne devaient pas masquer la mesure des forces hydrodynamiques. Nous avons donc déterminé l'influence de la position de l'interface solide-liquide-air.

Nous avons étudié la variation de la phase provenant du canal dynamique lors d'un drainage, pour différentes positions du ménisque comme le montre la figure II.11. Nous avons comparé le cas où le polymère n'est en contact que sur la partie mobile, au-dessus ou au-dessous de la sphère (cas bleu et vert). Nous avons ensuite testé en laissant la coupelle de protection (cas rouge), qui est fixe (voir photo où la descente avec la glissière n'a pas encore
été utilisée et où on voit la tige supportant la sphère et la coupelle qui va être en contact avec le polymère).



Fig II.11. : Etude de l'influence de la géométrie de l'échantillon

La comparaison des variations de la phase en fonction du confinement montre que si nous n'utilisons pas la coupelle, nous avons une variation importante de la phase pour des distances micrométriques, alors qu'en laissant la coupelle, nous obtenons une phase qui correspond bien à la valeur macroscopique, et qui est peu influencée pour les grandes distances. Nous obtenons donc une force de ménisque qui reste constante quel que soit le confinement en utilisant cette coupelle. Celle-ci permet probablement de « soutenir » la surface de la goutte à l'intérieur, et ainsi de rendre négligeables les variations de la force de ménisque du polymère sur la sphère lors du mouvement. Globalement, les résultats expérimentaux sont en accord avec les forces hydrodynamiques attendues. La différentiation entre force d'adhésion et force hydrodynamique est donc possible grâce à cette coupelle fixe. En conclusion, nous avons utilisé des échantillons sous forme de goutte en contact avec la coupelle. Nous verrons dans le chapitre III que nos mesures n'ont donc eu pour origine que les effets hydrodynamiques détaillés dans l'annexe A.

Nous avons validé les mesures de drainage sans pousser l'analyse, la mesure de la force quasi-statique n'étant pas assez précise pour dégager des informations précises sur le confinement. Par contre, comme nous l'avons indiqué, le fait de superposer une oscillation de pulsation ω pendant le drainage permet de sonder le matériau en fonction de la distance lors du confinement et ce, de façon très précise.

Notre point d'intérêt était de pouvoir faire des balayages en fréquence pour des distances de confinement fixes. C'est donc avec cet objectif que le programme de pilotage du SFA a été développé. Avec la version Explorer de Testworks 4, nous avons pu créer un protocole, appelé aussi méthode, qui enchaîne le balayage en fréquence à plusieurs distances de confinement. De nombreux paramètres sont gérables : nombre de positions, plage de fréquence sondée, vitesse de drainage et de stabilisation en position, temps de relaxation avant la mesure... Il est à signaler que la mise au point de ce protocole ainsi que la préparation des surfaces ont évolué tout au long de la thèse. Ceci explique pourquoi certaines études sur les polymères pourront paraître incomplètes, notre but étant d'abord de maîtriser la mesure. Ce protocole est le suivant :



Fig II.12. : Déroulement d'une manipulation

Nous allons détailler les différentes étapes :

- mise à distance de caractérisation

La mise à distance de mesure consiste à descendre la tête du nanoindenteur jusqu'à ce que la sphère soit en contact avec le plan, mais aussi que la position relative du contact soit la plus proche possible du milieu du débattement. En effet, pour z variant entre -10μ m et $+10\mu$ m, les mesures sont plus précises car les lames de ressort ont une raideur constante et un amortissement quasi-nul. Pour arriver à cette mise en position, une boucle permet d'exercer plusieurs fois le mouvement de la glissière qui ajuste la position de la tête (la viscosité du

fluide suffit pour arrêter plus tôt que prévu le moteur pas à pas, ce qui impose cette boucle). La course de la glissière est de 3mm et la vites se de déplacement de l'ordre de 100µm/s.

- Drainage pour trouver la position de contact entre les deux surfaces

Après avoir repéré le point de contact grossièrement, on écarte les surfaces d'une dizaine de micromètres de façon à laisser le système relaxer et débuter le drainage à une distance la plus grande possible (ce qui permet d'ajuster la force hydrodynamique de drainage comme expliqué au II.1.2.)

La vitesse de drainage a été choisie typiquement de quelques nm par seconde.

L'oscillation superposée a une amplitude de 1 ou 3nm, et une fréquence de 20Hz (fréquence la plus stable) ou de 4Hz (fréquence minimale pour lequel ce type de test peut être fait).

Cette phase du test permet de déterminer finement la position de contact des surfaces avant la première position de balayage.

Cette phase est délicate car la sphère traverse un fluide viscoélastique et doit toucher le plan. Notre mesure de la position de contact est relative et on n'a pas une mesure directe de la distance de confinement comme avec une technique optique (interférométrie) ou capacitive (les deux sphères sont conductrices et forment alors avec le polymère isolant une capacité proportionnelle à l'inverse de la distance absolue). Il n'y a pas comme en nanoindentation de changement brutal de la contrainte lors de la mise en contact de la sphère et du plan, le milieu ambiant étant l'air. Nous avons donc dû trouver un moyen pour déterminer finement ce point de contact.

Une première technique consiste à indenter de façon à avoir une déformation élastique des surfaces, suivant la relation de Hertz :

$$F_Z = \frac{4}{3} E \sqrt{R} \,\delta^{3/2} \tag{II-8}$$

 δ est la longueur de pénétration de la sphère dans le plan

Par exemple, la détermination du contact avec une précision au nm est représentée sur la figure II.13. La position relative z de la sphère indique que le contact a lieu pour z=-2062nm.



Fig II.13. : Variation de la force en fonction de la position lors d'une détection du contact

Cependant, après de nombreuses expériences, il parait plus judicieux de faire appel à l'œil de l'expérimentateur pour trois raisons :

- Pour les liquides de faible viscosité, le changement de pente de la courbe F=f(D) est brutal, à quelques nm près. Pour les liquides plus visqueux, on peut quand même, avec une vitesse suffisante, bien observer le phénomène de changement de pente au contact de l'autre surface solide. Ce changement de pente peut être visualisé en zoomant lors de l'expérience de façon à observer les variations de force sur quelques nanomètres.

- Une indentation trop profonde peut modifier la position de contact en déformant le système. La position de contact n'est alors plus observée lors du contact, mais lors de la séparation des surfaces. La raison principale est qu'en utilisant un polymère fondu comme échantillon déposé sur des surfaces inorganiques, nous avons une adhésion suffisante pour « tirer » le porte-échantillon lors de l'écartement. On observe un décrochement comme sur la figure II.14. dans le cas d'un PDMS de viscosité 60 Pa.s. La vraie position relative prise pour le contact des surfaces sera à 361 et non à 367nm.



Fig II.14. : Variation de la position de contact subite

Donc, il nous semble que seule l'observation de l'utilisateur peut permettre de connaître avec précision la position exacte du plan.

Une fois ce contact établi, la stabilisation du système consiste à laisser la sphère en contact avec le plan, à imposer une raideur dynamique constante et à suivre l'évolution de la position du nanoindenteur jusqu'à ce que celle-ci soit inférieure à 5nm/h (la stabilisation sera suffisante pour faire un balayage à une distance demandée de plus de 10nm).

- La boucle de rétroaction

L'enchaînement des mesures constitue une boucle qui permet l'acquisition de la réponse à une fréquence pour une position D donnée. Entre chaque distance de confinement, le point de contact est recherché, ce qui permet d'accroître la précision lors de la mesure des distances de confinement. Avant chaque point de mesure (une fréquence à une position donnée), une boucle permet d'ajuster la position de la sphère. La stabilisation à la position D est délicate car l'inertie créée par le mouvement dans le polymère, qui dépend de la viscosité du fluide et du rayon de la sphère, impose d'utiliser des vitesses de stabilisation lentes (inférieures au nm par seconde). La précision choisie est de 10% de la distance (avec un maximum choisi de 20nm pour les grandes distances) pour avoir une mesure précise et un temps de stabilisation le plus faible possible.

Pour des raisons de précision, la manipulation commence à la plus faible distance, qui peut aller jusqu'à 10nm. Ensuite, après chaque recherche du contact (mesuré après l'expérience), la sphère s'éloigne avec un incrément calculé en fonction du nombre de positions sondées et de la distance maximale demandée (qui peut aller jusqu'à 10µm).

La plage de fréquence sondée est, elle aussi, définie par l'utilisateur. En développant une technique permettant de descendre à une fréquence inférieure à la limite possible avec la détection synchrone (0,4Hz), la fréquence minimale choisie n'a pas de limite inférieure d'un point de vue technique mais doit être raisonnable pour que la distance reste constante lors du balayage.

Nous avons déjà vu que le nanoindenteur permet de réaliser des mesures avec la régulation en amplitude de déplacement jusqu'à 4Hz. En dessous de cette fréquence, il ne faut plus utiliser cette fonction de la détection synchrone. Il faut contrôler l'oscillation en force et non en déplacement. Pour que l'oscillation soit encore définie par l'amplitude en distance, nous ajustons la force mesurée par proportionnalité. Le programme garde en mémoire la force utilisée au cours de l'oscillation précédente, et l'applique à la nouvelle oscillation. Il mesure alors l'amplitude en déplacement engendrée, et recalcule le cas échéant la force pour avoir

l'amplitude d'oscillation souhaitée si celle-ci diffère de la consigne. L'utilisation de la détection synchrone permet donc d'avoir une fiabilité de la mesure entre 0,4 et 100Hz.

Pour f<0,4Hz, nous avons développé une méthode qui consiste à imposer au canal statique du déplacement une fonction du type $h = D + a \sin(\omega t)$ (II-8). L'appareil réagit en imposant une force du type $f = F + dF \sin(\omega t + \varphi)$ (II-9). Un traitement du résultat en calculant les coefficients de Fourier à cette pulsation permet d'obtenir les modules G' et G''. Cette technique a été testée pour une série de PDMS de viscosité allant de 60 à 1000 Pa.s. Nous avons réussi des mesures à grande distance jusqu'à des fréquences de 10^{-2} Hz. La forme du signal obtenu pour une fréquence de 0,1Hz et une amplitude demandée de 2nm est donnée figure II.15



Fig II.15. Sinusoïde créée avec la commande basse fréquence

Le résultat obtenu pour du PDMS de 1000 Pa.s pour des distances de confinement faible est reporté figure II.16.



Fig II.16. : Variation de G* pour ω variant sur 5 décades. PDMS : Mw=249000 g.mol^-1 / η_0 =10³ Pa.s / T=20°C

Plusieurs remarques sont à soulever concernant la méthode basse fréquence :

- La validation du résultat n'a été obtenue que pour des grandes distances de confinement. Les mesures à des distances inférieures à 500nm n'ont pas permis d'obtenir des résultats concluants et n'ont pas été optimisées. Nous avons préféré nous concentrer sur l'interprétation des résultats non attendus en préférant la précision et la multiplication du nombre de distances sans avoir une durée d'expérience très importante.

- Comme nous l'avons dit, la plage de fréquence choisie n'a pas de limite inférieure. Cependant, il faut souligner que pour une analyse correcte des signaux, l'oscillation a été faite sur 10 périodes, ce qui correspond à des temps supérieurs à plus de 16 minutes par point pour une fréquence de 0,01Hz.

- Pour des distances faibles, les mesures entre 0,05 et 0,4Hz sont délicates à obtenir car la vitesse de variation maximale de la force dF/dt est de l'ordre de 100000N/s (en fonction de la viscosité du fluide, du rayon de la sphère, et de la distance de confinement). Ceci est de l'ordre de grandeur de celle souhaitée pour le type d'échantillon que nous avons utilisé. La connaissance de la viscosité de l'échantillon et l'ajustement du rayon de sphère permet de compenser cette limite. Pour l'instant, la mesure de la phase est délicate aux basses fréquences : en effet, le déphasage est alors supérieur à 88° alors que la mesure n'est fiable avec le SFA que jusqu'à 85°.

Pour améliorer l'asservissement, une méthode utilisant la régulation en force (en calculant celle-ci pour maintenir une amplitude de déplacement correspondant à celle choisie pour les hautes fréquences) a été développée mais n'a pas encore pu être testée.

- Fin de la manipulation avec une deuxième mesure de drainage

Après le balayage en fréquence pour différentes distances, une dernière mesure de drainage est faite en indentant plus fortement la surface pour avoir la précision la plus grande possible sur la mesure de la raideur dynamique du dispositif, avant de remonter enfin la tête de mesure.

II.2. Les conditions expérimentales

Nous venons de voir une partie importante du travail, à savoir la création d'un protocole de mesure permettant d'utiliser le nanoindenteur en nanorhéomètre. D'autres modifications ont été apportées que nous allons décrire ci-après.

II.2.1. La régulation en température

Nous avons vu qu'il fallait une régulation de la température de 0,01°C pour avoir une position du porte-échantillon suffisamment stable pendant les mesures. Une enceinte thermique a donc été développée pour contrôler cette température. Le cahier des charges était plus axé sur la précision que sur la plage de température accessible. En effet, la tête DCM du nanoindenteur n'a pas été prévue pour être utilisée à des températures loin de l'ambiante comme l'est la tête XP. Le choix s'est donc porté sur une enceinte isolée par de la mousse qui contient l'ensemble du nanoindenteur (volume de 18L). Le système de régulation a été élaboré avec des modules à effet Peltier qui apportent une puissance faible (120W pour les deux modules) mais assurent une stabilité de la mesure en permanence au centième de degré, grâce au contrôleur utilisé et la précision des sondes de températures choisies (à savoir une thermistance et une sonde de platine qui mesurent la température dans un des dissipateurs thermiques et au niveau de l'échantillon). Il faut remarquer que cette précision n'est possible que pour des températures allant de 5 à 35°C, l'optimum étant atteint lorsque la température est légèrement différente de l'ambiante (en pratique, nous avons choisi 23°C). De toute façon,

l'intérêt d'utiliser une température extrême de la plage n'est pas utile puisque l'apport que représente le changement de température par l'équivalence temps-température est ici limité.

Le fond de l'enceinte avec un des modules à effet Peltier est représenté dans la photographie suivante (II.17).



Fig II.17. : photographie montrant le nanoindenteur dans son enceinte

Comme on peut le voir sur la photographie, l'inertie thermique naturelle n'étant pas suffisante pour stabiliser la température, des ventilateurs internes ont donc été placés. La source de vibration engendrée par le mouvement continuel de l'air et les vibrations mécaniques des ventilateurs posés sur la mousse isolante n'ont pas d'incidence sur les mesures du nanoindenteur. Un mur conducteur relié à la masse du système a été placé pour ne pas avoir de sources électromagnétiques au niveau de la tête DCM.

II.2.2. Les surfaces utilisées

Il est à noter que nous négligeons la déformation possible des surfaces lors des mesures, la raideur de ces solides étant bien supérieure à celle des fluides viscoélastiques caractérisés. Lors des mesures de contact Sphère/Plan, la déformation mesurée a toujours été du type contact élastique de Hertz.

Le porte-échantillon est un wafer de Silicium qui peut être modifié (greffage), ou nu (pour des caractérisations de polymères adsorbés sans contrôle de la densité). Dans le cas où le wafer est non modifié, il est recouvert d'une couche de silice naturelle d'une épaisseur de l'ordre du nm. La rugosité est bien sûr faible, elle a été mesurée à 40nm sur une surface de $10000\mu m^2$, ce qui correspond en valeur RMS à 0.4 nm pour une distance de caractérisation de $1\mu m$, et ceci sans traitement pour contrôler la couche de Silice présente en surface. Cette

mesure s'est faite à l'aide d'un rugosimètre confocal du Centre des Matériaux de Grande Diffusion de l'Ecole des Mines d'Alès (cartographie de la surface figure II-18)



Fig II.18. : Profil de rugosité du wafer sur une surface de $10000 \mu m^2$

La silice SiO_2 présente une bonne affinité avec les polymères utilisés de par la présence de nombreux sites silanols (entre 3 et 5 OH par nm²). De plus, elle permettra le greffage d'un agent de couplage par condensation, et ainsi créer des brosses de PBA.

Les sphères utilisées ont été de deux natures. La société MTS fournit des sphères en saphir Al_2O_3 qui ont été abandonnées pour une raison de coût, le nettoyage après utilisation ne pouvant être vérifié. Nous avons donc demandé au verrier de l'Université de Pau de nous concevoir des sphères en Silice. Les dimensions de l'objet sont très faibles, la sphère a un rayon d'environ 500µm, le diamètre imposé de la tige support est de 400µm et sa longueur de 2mm. (Figure II.19).



Fig II.19. : Photo d'une sphère avec la tige (à gauche) et zoom X100 montrant l'état de surface (à droite)

En étirant un long fil de Silice par chauffage, la tige est obtenue au diamètre souhaité. La sphère est créée à la flamme, ce qui permet d'avoir des sphères de rayon de courbure constant grâce au refroidissement rapide qui fige la goutte sous la forme d'une sphère grâce à sa tension superficielle. L'état de surfaces est aussi microscopiquement parfait. Le rayon de courbure en bout de sphère a été vérifié au microscope, le diamètre a une incertitude de l'ordre de l'erreur commise par la technique de mesure (environ 5% par microscopie optique en transmission). Le profil redressé et les valeurs de rugosité pour une surface de $2500\mu m^2$ sont donnés sur la figure II.20. La rugosité, plus délicate à mesurer de par la sphéricité de la surface nécessite d'utiliser un traitement informatique de redressement de la surface pour l'analyse. Cette rugosité est d'environ 10nm RMS pour une longueur sondée de 1 μ m, ce qui est satisfaisant compte tenu de l'incertitude liée à la mesure.

Remarque : Le positionnement de la sphère sur la colonne mobile est délicat. Il faut insérer la tige de la sphère qui fait 400µm de diamètre dans le cylindre de la colonne qui fait aussi un diamètre de 400µm. Pour cela, il faut chauffer la colonne pour que la dilatation thermique de la colonne en métal permette d'insérer la tige. De plus, l'ajout d'une colle thermofusible permet de fixer la sphère sur la colonne du nanoindenteur. Cette opération n'est pas aisée et pourrait être simplifiée en augmentant la longueur de la tige en silice. Or, nous devons éviter d'avoir une longueur de tige importante pour ne pas réduire la raideur du système expérimental, et aussi ne pas favoriser la flexion de la colonne. Cependant, la possibilité de mesurer la raideur du dispositif en fin d'expérience va permettre d'essayer des sphères plus facilement manipulables et avec un rayon qui pourra être plus grand.



Fig II.20. : Rugosité mesurée pour la sphère de Silice.

Le coût des sphères étant minime, on utilise maintenant une sphère par échantillon.

Nous nous sommes aperçus que, contrairement aux sphères MTS en saphir, les sphères en silice se déforment plus facilement et diminuent alors la raideur dynamique du dispositif expérimental. (Fig II.21.)



Fig II.21. : Raideur du cadre en fonction de la sphère utilisée.

II.2.3. Le nettoyage des surfaces

Nous avons utilisé dans cette étude plusieurs méthodes de nettoyage en fonction de la surface.

Comme nous venons de l'invoquer, pour les sphères en silice, nous les changions pour chaque échantillon. La principale difficulté est de fixer la sphère en collant sa tige à l'intérieur de l'orifice prévu sur la colonne, sans polluer la sphère. Un dégraissage et un rinçage avec un solvant (acétone) suivi d'un séchage à l'azote simple sont utilisés avant la mise en contact avec le polymère. Nous avons fait des essais avec flammage de la sphère. Ce traitement consiste non seulement à brûler les contaminations organiques mais aussi à oxyder la surface pour la rendre plus réactive en augmentant le nombre de liaisons polaires possibles avec le polymère. Nous avons utilisé cette technique, mais nous n'avons pas trouvé de différences avec et sans flammage. Nous pouvons penser que chauffer la sphère par le fer à souder utilisé pour la mise en place de celle-ci correspond à faire ce traitement.

Pour les plans (et les sphères en saphir), ne disposant que d'un nombre limité de wafer, nous avons utilisé plusieurs protocoles de nettoyage des surfaces tout au long de cette thèse. Trois techniques sont utilisables [6]. La première est le nettoyage oxydant agressif, par exemple à l'aide d'une solution dite « piranha » qui est un mélange d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄) et d'eau oxygénée (H₂O₂). La deuxième méthode, non utilisée dans cette thèse est le nettoyage à l'UV Ozone, qui peut être très efficace par l'action oxydante de l'ozone, en ayant au préalable enlevé les poussières de la surface et en ayant suffisamment dégraissé avec des solvants. La troisième méthode, radicalement différente, consiste à ne nettoyer la surface qu'avec un simple solvant (Acétone, Toluène) et à sécher la surface par de l'air sec. Nous avons choisi ce protocole car il n'a pas montré d'aberration dans les mesures auquel nous ajoutions simplement un frottement mécanique avec une surface douce (le doigt d'une main) avec un solvant (acétone, éthanol) comme couche lubrifiante, afin de détacher tout le polymère du wafer.

En conclusion, les caractéristiques obtenues pour le nanorhéomètre sont regroupées dans le tableau II.22. :

QUASI-STATIQUES					
Paramètres	Plage d'utilisation	Résolution			
Force	1µN <f<10mn< td=""><td colspan="2">0.1µN</td></f<10mn<>	0.1µN			
Déplacement	10nm <z<10µm< td=""><td colspan="2">1nm</td></z<10µm<>	1nm			
Raideur des lames de ressort	RL=80N/m	<10N/m			
DYNAMIQUES					
Fréquence	Pas de limite <f<100hz< th=""><0.1%</f<100hz<>				
Déplacement	0,5 <z<20nm< td=""><td colspan="2">0.1 nm</td></z<20nm<>	0.1 nm			
Force	0,1 <fd<800µn< td=""><td colspan="2">0.1µN</td></fd<800µn<>	0.1µN			

Tab II.22. : Caractéristiques du nanorhéomètre

Bibliographie Chapitre II

- 1. Tonck A., *Développement d'un appareil à forces surfaces et de nanorhéologie*, Thèse E.C.L. Lyon,1989
- 2. Pelletier E., *Chaînes polymères adsorbées sur un surface solide: Etude statique et dynamique par une technique de forces de surface,* Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour,1993
- 3. Lapique F., *Etude du comportement rhéologique et des interactions mécaniques de couches adsorbées sur des surfaces solides*, Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour,1996
- 4. B.N. Lucas W.C.O., J.E. Swindeman. dans *Spring MRS Meeting*. 1998. San Francisco.
- 5. W.C. Oliver G.M.P., J. Mat. Res., 1992. 7: p. 1564.
- 6. Vazquez J., *Etude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymère fondu-solide*, Thèse Université Paris IV,2003

Chapitre III : Résultats expérimentaux

I. Introduction

Le but initial de cette thèse était de mettre au point le SFA pour son utilisation comme nanorhéomètre afin de caractériser des surfaces greffées avec du poly(acrylate de n-butyle) PBA synthétisées au laboratoire [1]. En définitive, la mise au point du SFA et la compréhension des mesures pour les polymères adsorbés ont occupé l'ensemble de la thèse. Quant à l'étude des couches greffées, nous les aborderons tout de même en fin de chapitre.

Ainsi, dans ce chapitre, nous allons présenter majoritairement des résultats obtenus avec des séries homologues de polymères modèles adsorbés naturellement sur des surfaces de silice. Nous évoquerons les différents phénomènes rencontrés avec les exemples les plus significatifs. L'ensemble des résultats ainsi que leur interprétation graphique sont rassemblés dans l'annexe B afin de clarifier la lecture.

Parmi les résultats utilisés, nous ferons référence à ceux obtenus par Lapique [2] avec le SFA de l'Ecole Centrale de Lyon pour une série homologue de polybutadiène PB, qui va servir à montrer la reproductibilité des mesures sur des dispositifs expérimentaux équivalents.

La démarche suivie consiste tout d'abord à montrer que nous sommes bien dans le domaine de la viscoélasticité linéaire. Ensuite, nous validerons l'utilisation du SFA comme microrhéomètre, et enfin, nous évoquerons les résultats attendus ou non dont nous avons trouvé des explications et qui serviront de base pour l'analyse des résultats au chapitre IV.

II. Les polymères utilisés

Des polymères de nature différente ont été étudiés dans le but de comprendre les phénomènes (glissement...) pouvant apparaître durant les expériences. Les trois polymères qui ont été testés avec des échantillons de masses différentes vont servir de base pour l'étude des mesures. Ces polymères sont le poly(acrylate de n-butyle) noté PBA, le polydiméthylsiloxane PDMS et le polybutadiène PB. Ce sont des polymères linéaires modèles, fondus à la température ambiante, et qui ont été choisis avec un Ip inférieur à 1,2.

Le tableau III.1. rassemble l'ensemble de leurs caractéristiques. Nous avons reporté, pour chaque échantillon, la viscosité limite η_0 , le rayon de giration Rg, et la masse entre enchevêtrements Me.

Le rayon de giration est calculé dans le cas d'une pelote gaussienne non perturbée, à savoir quand la macromolécule n'interagit pas avec ses voisines. Son évolution est en \sqrt{M} . Les valeurs ont été trouvées dans la littérature ou, notamment pour le PBA, calculées.

Pour les masses entre enchevêtrements des trois polymères, les valeurs ont été reprises dans les thèses de Lapique [2] (pour le PB), et Léonardi [3] (pour le PDMS), ou calculées à partir des mesures d'Inoubli [4] (pour le PBA).

Ces trois polymères ont été choisis pour les raisons suivantes : le PBA a servi à caractériser deux couches greffées du même polymère, le PDMS a servi de référence de par son étude bibliographique importante, et le PB pour comparer nos résultats à ceux obtenus par Lapique. A noter que la synthèse du PBA est très bien maîtrisée au laboratoire et qu'il a fait l'objet de nombreuses applications ces dernières années (greffage, copolymères à blocs, à gradient...).

Nom de l'échantillon	Mw (g/mol)	η ₀ (Pa.s) à T=20°C	Rg (nm)	Me
PDMS90000	90000	60	8,2	8500
PDMS170000	170000	300	11,3	8500
PDMS200000	200000	500	12,2	8500
PDMS249000	249000	1000	14	8500
PB900*	900	0,2	1	1800
PB8300*	8300	4,15	3,4	1800
PB10000*	10000	9,8	3,8	1800
PB22600	22600	70	5,5	1800
PB31400*	31400	393	6,6	1800
PB61700	61700	5000	9,0	1800
PBA6000	6000	33	3,1	28000
PBA29000	29000	200	7,5	28000
PBA51000	51000	650	9,9	28000
PBA170000	170000	1700	18	28000
PBA45600G**	45600		9,1	28000
PBA92000G**	92000		13	28000

* Mesures de Lapique et al

** Couches greffées sur le plan

Tab. III.1. : Caractéristiques des polymères étudiés

Tous ces polymères, exceptés ceux de Lapique, ont été testés au laboratoire sur un rhéomètre dynamique à déformation imposée, en utilisant l'équivalence temps-température pour étendre la gamme de pulsation correspondante sondée à la température de référence.

La série homologue de Lapique a été complétée par 2 échantillons équivalents de masse 22600 et 61700g.mol⁻¹. Ne disposant pas des mesures des propriétés rhéologiques des références de Lapique, nous avons, à partir de la caractérisation du PB22600 et du PB61700, estimé celles-ci en gardant la complaisance limite J_e^0 constante et en ajustant les viscosités par l'application de la variation théorique ($\eta_0 \alpha M_w^{3,4}$). Pour la référence PB900, non-enchevêtré, nous avons appliqué la correspondance $\eta_0 \alpha M_w$.

La synthèse de ces courbes de référence est donnée sur les 3 figures (III.2. à III.4.).



Fig III.2 : Variation de G* en fonction de ω pour les PDMS (T=20°C)

Remarque : Pour le PB22600, l'inflexion de G' indique la présence de macromolécules de hautes masses dans le polymère, bien que la chromatographie d'exclusion stérique donnée par le fournisseur donne un Ip égal à 1,05.



Fig. III.3. : Variation de G* en fonction de ω pour les PB (T=20°C) Les lignes continues sont les guides pour l'œil et représentent les pentes 1 et 2.



Fig III.4. : Variation de G* en fonction de ω pour les PBA (T=20°C)

Sur chaque figure, nous avons indiqué la gamme de fréquences que nous avons utilisée sur le SFA. On remarque que les polymères étudiés, quelle que soit leur nature, présentent, à basse fréquence, la variation de G' en ω^2 et G'' en ω , attendues pour des homopolymères linéaires.

Remarque : le PBA170000 n'a pas été synthétisé en même temps que les autres PBA, ce qui peut expliquer la différence sur la valeur expérimentale de J_e^0 . En effet, nous trouvons J_e^0 de l'ordre $1/10^5 Pa^{-1}$ pour les PBA de basses masses alors que nous trouvons J_e^0 de l'ordre de $1/10^4 Pa^{-1}$ pour le PBA170000. Cette différence peut s'expliquer par exemple par l'augmentation de la polymolécularité, ou la variation de J_e^0 avec Mw pour les basses masses.

III. Validation des conditions expérimentales

Dans tout ce chapitre ainsi que le suivant, les formules utilisées pour le calcul de G' et G' sont celles données par la formule (A-15) :

$$F_{H}^{*}(\omega) = -\frac{6\pi R^{2}a}{D}G^{*}(\omega)$$
(A-15)

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Température ambiante (T=23°C avec l'enceinte)
- Sphères majoritairement en silice SiO₂ avec des rayons variant de 200 à 700μm, et deux en saphir Al₂O₃ de rayon R=65μm et R=900μm. Nous n'avons pas observé de différence de résultat en fonction de la nature de la sphère (Annexe C).
- Les polymères ont été adsorbés sans préparation spécifique du wafer de silicium (couche native de SiO₂)

L'ensemble des résultats expérimentaux concernant les trois polymères adsorbés est rassemblé dans l'annexe B.

III.1. Viscoélasticité linéaire

On peut se demander ce que représente une oscillation d'amplitude 1nm pour des distances nanométriques. La question principale est de vérifier que la réponse entre la contrainte et la déformation est linéaire.

Les résultats présentés ici concernent le PDMS249000. Il s'agit d'un des échantillons présentant les plus grandes viscosités. Pour différentes positions de confinement allant de

200nm à 2μ m, nous avons fait varier l'amplitude de l'oscillation de 1 à 45nm. Le résultat est donné sur la figure III.5.



Fig III.5. : Variation de G* à 25Rad.s⁻¹ en fonction de dD à différents D

Nous avons représenté G^* en unité arbitraire car, comme nous le verrons au IV.2., nous observons une baisse des modules avec le confinement. Seule la variation de chaque courbe est à considérer.

Remarque : L'amplitude de déformation maximale diminue avec le confinement parce que la force harmonique applicable avec le CSM sature à 800µN.

Pour les grandes distances, donc les pressions faibles, on observe bien une linéarité de la réponse. Pour un confinement de 200nm, on observe une décroissance de la réponse en fonction de l'excitation. Nous atteignons la limite de la viscoélasticité linéaire. Il faut cependant relativiser cette variation car la figure III.5 est en échelle linéaire et donc les variations peuvent être considérées comme négligeables. De plus, la plupart des échantillons testés ont une viscosité inférieure à celle du PDMS249000. Les limites de la viscoélasticité linéaire et donc autre explication possible de cette décroissance de la réponse avec l'amplitude de l'oscillation sera proposée ultérieurement.

Les limites de déformation seront donc données par le fonctionnement du nanoindenteur. Une oscillation de moins de 0,5nm n'est pas stable, et d'un autre côté, la force sature à 800μ N. Pour les expériences que nous avons faites, nous n'avons pas eu de difficulté sur ce point, nous avons utilisé une oscillation d'amplitude 1nm qui a été suffisamment stable pour permettre les mesures avec de grands confinements.

III.2. La continuité macroscopique – microscopique

Afin de s'assurer que les lois de la viscoélasticité linéaire sont bien respectées, nous avons comparé les résultats obtenus à des distances micrométriques sur le SFA avec ceux obtenus avec un rhéomètre dynamique à déformation imposée (Rheometrics® : l'ARES). Dans les trois figures III.6., III.7. et III.8., nous constatons que nous avons une bonne superposition pour deux PDMS de Mw différente et un PBA.



Fig III.6. : Variation de G* en fonction de ω pour des distances micrométriques sur PDMS249000 à T=20°C

Nous constatons que nous pouvons caractériser des modules de cisaillement variant entre 1 et 10⁵Pa, ce qui montre que les possibilités de ce nanorhéomètre correspondent bien au but recherché, à savoir la caractérisation de polymères fondus. La seule limitation apparente est la difficulté du SFA à mesurer les déphasages trop importants.



Fig III.7. : Variation de G* en fonction de ω pour des distances micrométriques sur PDMS170000 à T=20°C



Fig III.8. : Variation de G* en fonction de ω pour des distances micrométriques sur PBA29000

Si on s'intéresse plus précisément au temps de relaxation de la zone terminale τ_0 (qui dans cette étude sera pris au niveau du point d'intersection entre G' et G''), on peut observer que celui-ci augmente avec le confinement, comme le montre le zoom du graphique précédent sur la figure III.9.



Fig. III.9. : Variation du temps de relaxation avec le confinement pour PBA29000

En conclusion, on peut considérer que les mesures micrométriques sont en accord avec les mesures macroscopiques. L'augmentation du temps de relaxation terminal va dans le sens de la diminution de la mobilité montrée en III.1. du chapitre I.

Nous pouvons conclure que le comportement du polymère confiné entre une sphère et un plan, pour des distances **micrométriques** correspond bien au comportement macroscopique au moins dans la zone terminale. Nous pourrons donc faire plus tard le rapprochement mesures nanoscopiques et macroscopiques en nous appuyant sur ces mesures micrométriques.

IV. Comportement nanoscopique de polymère confiné

Après avoir validé les mesures à grande distance, nous allons développer les mesures à des confinements plus importants. Nous verrons que nous avons eu des difficultés pour comprendre ces mesures, et seule l'analyse globale de l'ensemble des manipulations a permis de constater les deux phénomènes suivants : la variation du temps de relaxation et le glissement du polymère à la paroi.

IV.1. Variation des temps de relaxation avec le confinement

Nous avons constaté que le temps de relaxation terminal varie en fonction du confinement. Des résultats pour le PDMS170000 sont donnés figure III.10.



Fig III.10. : Variation de G* en fonction de ω pour PDMS170000

Cet exemple montre qu'en augmentant le confinement, nous observons tout d'abord une augmentation du temps de relaxation de la zone terminale (entre D=300nm et D=165nm). Pour des confinements plus importants (D=90nm), le point de cross-over n'est même plus visible : il semble que nous ayons un décalage encore plus grand du temps de relaxation maximal et que nous visualisons donc le plateau caoutchoutique. Il est d'ailleurs important de préciser que la valeur de G' pour cette mesure à 90nm reste constante et est environ la même que celle du plateau caoutchoutique mesuré sur un rhéomètre classique (environ 4.10^4 Pa, cf. figure III.2.).

Un autre exemple pour lequel nous avons constaté ce phénomène est donné par le PBA29000. Pour de grandes distances, nous avions constaté que bien qu'il y ait un léger décalage en temps de relaxation, nous avions une bonne correspondance avec les mesures macroscopiques. Sur la figure III.11., nous constatons qu'aux faibles distances la viscosité ne change pas. Par contre, le point de cross-over se décale vers les grands temps de relaxation.



Fig III.11. : Variation de G* en fonction de ω pour PBA29000

Les résultats de la figure III.11. sont à rapprocher des résultats obtenus avec le PDMS170000. De même, pour les PB testés par Lapique, alors que la viscosité limite varie peu par rapport aux valeurs macroscopiques, on constate une augmentation importante du temps de relaxation de la zone terminale (toujours pris au cross-over) avec le confinement. La figure III.12. montre l'exemple du PB31400.



Fig III.12. : Variation de G* en fonction de ω pour PB31400

Nous voyons donc que cette augmentation de τ_0 est non seulement due à l'augmentation de l'élasticité, mais aussi au fait que G' s'infléchit de plus en plus à haute fréquence lorsqu'on augmente le confinement, ce qui implique que J_e^0 diminue avec le confinement.

Nous avons vu dans la partie bibliographique, au III.1., qu'il existe des relations entre τ_0 et D. Nous avons choisi de normaliser les courbes de variation du module de cisaillement en utilisant la relation liant ω_D et ω_{D0} en faisant coïncider les valeurs nanoscopiques aux valeurs macroscopiques :

$$\omega_D = \left(\frac{D}{D_0}\right)^{\alpha} \omega_{D_0} \tag{III-1}$$

Remarque : Nous avons choisi un exposant α variable car comme le montrent l'annexe B et le tableau III.34., nous n'avons pas trouvé α constant pour tous les échantillons testés. α varie de -0,2 à -1, ce qui ne correspond pas à la relation donnée par Fredrickson et Pincus[5] qui donne un exposant de 11/4. Par contre, ce résultat correspond plus à la diminution de mobilité des couches de surface (cf chapitre I, formule (I-76)) bien que α ne soit pas constant et égal à 1/v.

Pour le cas donné figure III-13, l'ajustement a donné : $\alpha = -1$ (D₀=300nm)



Fig III.13. : Compensation de la variation des temps de relaxation avec le confinement

Les résultats obtenus pour les différents polymères sont rassemblés dans le tableau III.34. (fin du chapitre) et dans l'annexe B.

IV.2. Variation du module de cisaillement avec la distance

Maintenant, intéressons nous à un autre phénomène observé lors de l'augmentation du confinement : la baisse des modules de cisaillement. Ce phénomène correspond dans la représentation $G^*=f(\omega)$ à une translation globale de la courbe vers les modules plus faibles quand la distance de confinement diminue.

Considérons le cas du PDMS90000. En représentant la variation de la raideur complexe en fonction de la pulsation (fig III.14.), on remarque que celle-ci augmente avec le confinement, tout en gardant une variation de phase constante dans la plage de fréquence où le polymère est liquide (fig III.15).



Fig III.14. : Variation de la raideur complexe avec le confinement pour le PDMS90000



Fig III.15. : Variation de la phase en fonction de la pulsation.

On voit ici que la phase est un bon indicateur pour observer la variation de la position du point de cross-over et peut être une façon de quantifier les variations de comportement avec le confinement (par l'utilisation d'un diagramme Cole-Cole notamment).

Nous donnerons au IV.4. un exemple pour les PB enchevêtrés de Lapique où la phase montre clairement l'apparition d'un nouveau temps de relaxation lors de l'interpénétration des couches adsorbées.

Maintenant, si nous calculons le module de cisaillement G* en fonction de ω à l'aide de la formule (A-15),

$$F_{H}^{*}(\omega) = -\frac{6\pi R^{2}a}{D}G^{*}(\omega)$$
(A-15)

nous constatons sur la figure III.16. que les modules diminuent avec le confinement :



Fig. III.16. : Variation de G* en fonction de ω pour différentes distances

Si nous nous appuyons sur la représentation du système par le modèle à 3 couches, cette baisse du module de cisaillement lorsque nous confinons le polymère est contradictoire. Elle signifierait que dans le modèle à trois couches, la viscosité des macromolécules dans la zone adsorbée est inférieure à celle des macromolécules libres alors que leur mobilité est gênée. Nous avons donc cherché quel paramètre aurait pu influencer les mesures. Nous avons essayé de trouver l'origine de la diminution des modules en évaluant l'influence de la rugosité des surfaces et du rayon de la sphère. Nous avons tout d'abord essayé de tenir compte de la rugosité en appliquant la formule (I.16) :

$$\left(\frac{F}{a}\right)^*(\omega) = 6\pi R^2 \frac{\ln(1+\frac{\rho}{D})}{\rho} G^*(\omega)$$
(I-16)

En prenant ρ =10nm (valeur qui doit être supérieure à la réalité étant donné l'incertitude de la rugosité de la sphère), la variation de module est donnée sur la figure III.17 :



Fig III.17. : Correction de la rugosité avec ρ =10nm

La correction de rugosité permet d'avoir une augmentation des modules avec le confinement mais ceux-ci sont très inférieurs aux valeurs macroscopiques. La rugosité ne semble donc pas être la source de la chute des modules.

De la même manière, l'étude en fonction du rayon de la sphère donne les résultats interprétés dans l'annexe C. Nous n'avons pas vu de corrélation entre le rayon et la chute des modules.

Comme il a été dit dans le chapitre II, au II.1., les forces d'adhésion ne peuvent pas être à l'origine d'une baisse de la force mesurée, et si cela était le cas, nous aurions une relation de proportionnalité entre F et R.

La force « sature » pour les grands confinements et n'est pas du tout proportionnelle à 1/D. Cette saturation peut s'expliquer par une augmentation trop importante de la contrainte appliquée, en particulier en surface. Le polymère se met à glisser au niveau de celle-ci pour diminuer ces contraintes. Dans ce cas, il faut utiliser les formules (A-42) et (A-43) pour b constant (et (A-46) et (A-47) si Vg>Vg₁).

$$F_{H}(Vz) = \frac{6\pi R^{2} \eta Vz}{D} \frac{D}{3b} \left[(1 + \frac{D}{6b}) \ln(1 + \frac{6b}{D}) - 1 \right]$$
(A-42)
$$F_{H}(\omega) = -\frac{6\pi R^{2} G^{*}(\omega) dD}{D} \frac{D}{3b} \left[(1 + \frac{D}{6b}) \ln(1 + \frac{6b}{D}) - 1 \right]$$
(A-43)

Chapitre III : Résultats expérimentaux - 17

Nous avons ajusté la valeur de b nécessaire pour juxtaposer les courbes $G^*=f(\omega)$ aux différentes distances de confinement. On obtient alors la figure III.18. pour b=2µm.



Fig III.18. : G* en fonction de ω en prenant en compte le glissement

En corrigeant avec une valeur de b proche des mesures de Léger et al[6], on arrive à faire coïncider les courbes aux différentes distances sur celle représentant les valeurs macroscopiques. Le glissement semble donc être une explication de cette chute des modules avec le confinement.

Pour confirmer cette hypothèse, nous nous sommes intéressés aux expériences de drainage.

Remarque : pour pouvoir comparer la correction apportée par le glissement, nous avons superposé les cross-over en décalant suivant l'axe des fréquences avec la compensation vue au IV.1.

Les résultats obtenus pour les différents polymères sont rassemblés dans le tableau III.34. et dans l'annexe B.

IV.3. Mesures de drainage

Jusqu'à maintenant, nous n'avons parlé que de la force provoquée par le cisaillement à une pulsation ω et à une distance fixe D. Nous allons maintenant aborder une autre mesure de forces hydrodynamiques, à savoir le drainage à une vitesse Vz constante.

Nous avons utilisé l'ajustement du canal de la force statique comme indiqué dans le chapitre II, au I.1.2., pour obtenir la variation de la force hydrodynamique sur de grandes longueurs de drainage. Les résultats montrent que si on trace la variation de la force sur des distances importantes par rapport aux épaisseurs des couches adsorbées, nous ne retrouvons pas les valeurs attendues théoriquement (formule (A-7)). Nous avons donc étudié les forces mesurées lors du drainage pour les échantillons de PDMS.

Les résultats obtenus pour la plupart des tests de drainage analysés montrent aussi que nous avons une saturation de la force mesurée et que le glissement intervient aussi dans les mesures de drainage. Par exemple, dans le cas du PDMS90000, on voit bien sur la figure III.19. que nous n'avons pas une variation de la force en 1/D, mais une force qui s'éloigne de plus en plus de la courbe théorique avec le confinement.



Fig. III.19. : Variation de la force en fonction de D pour le PDMS90000

La différence constatée pour des distances inférieures à la dizaine de nm pourrait indiquer que nous visualisons les couches hydrodynamiques. Cependant, cet ajustement ne donne pas dans le cas général des résultats aussi précis que la figure III.19.

Nous obtenons une longueur b de l'ordre de la centaine de nm, ce qui est inférieur à la valeur obtenue dans les mesures oscillatoires. Nous allons voir dans l'étude qui a été faite sur

les différents PB que ce coefficient b ne correspond pas toujours aux valeurs de b_0 trouvées pour D fixe. Pour cela, nous avons considéré les mesures oscillatoires faites lors du drainage, qui sont «équivalentes » à des mesures de drainage à la vitesse ω a comme nous l'avons vu. En effet, ces mesures donnent des résultats plus précis que les mesures sur le canal de force statique (figure III.20).





Nous voyons sur cette figure que le calcul des forces observées en considérant la variation de b à partir de Vg₁ correspond exactement aux points expérimentaux bien que nous n'ayons alors pas d'indication lorsqu'il y a interpénétration des couches confinées (courbe beige). Nous obtenons b=70nm et Vg₁=1300nm.s⁻¹. Or, si on réitère cet ajustement avec une autre pulsation multiple de la première, on trouve que Vg₁ est différente et qu'elle varie proportionnellement à la pulsation appliquée. Ceci est contradictoire et semble montrer que cette correction avec Vg₁ ne doit pas être faite puisque Vg₁ ne dépend pas de la sollicitation imposée.

Si on considère le cas b constant, nous voyons qu'en ajustant b aux grandes distances, nous avons une force compensée qui est ici supérieure aux valeurs expérimentales (courbe rouge). Cependant, dans le cas général, cette force calculée sera inférieure à la force mesurée, montrant ainsi que nous avons bien une augmentation de la force mesurée avec le confinement. Un exemple est donné pour le PB10000 sur la figure III.21. Le fait qu'ici la valeur expérimentale en tenant compte du glissement est inférieure à la force théorique est un autre indice montrant que nous n'avons pas atteint Vg₁.



Fig. III.21. : Variation de la force oscillatoire en fonction du confinement pour PB10000

Par la suite, nous avons calculé le coefficient b pour des pulsations constantes, ce qui correspond à différentes vitesses de drainage.

Maintenant, considérons l'ensemble des mesures oscillatoires obtenues pour les PB. On observe les variations suivantes pour b en fonction de ωa (équivalent à Vz) (figure III.22.).



Fig. III.22. : Variation des mesures de b en fonction des PB

On voit que pour des masses inférieures à 31400 g.mol⁻¹, on observe que b est constant et proche de 200nm. Pour la masse de 61700 g.mol-1, par contre, la mesure de b correspond aux valeurs expérimentales obtenues pour le PB, à savoir environ 1 μ m. Or, si nous comparons les résultats donnant b et les variations de G* avec ω (figure III.23.) pour le PB31400, nous voyons que cette transition d'un b faible vers b₀ correspond à la zone du cross-over.


Fig. III.23. : Comparaison b avec G^* en fonction de ω pour le PB31400

Remarque : l'ajustement des courbes de drainage pour le PB61700 a donné les mêmes résultats que l'ajustement des mesures oscillatoires, à savoir b~15000nm.

Une deuxième étude a été faite sur le PDMS90000 afin d'évaluer l'influence de la vitesse de drainage sur la force mesurée pour une gamme de 2 à 33nm.s⁻¹. Nous avons corrigé le glissement pour comparer les mesures par la formule :

$$F_{H}(Vz) = \frac{6\pi R^{2} \eta Vz}{D} \frac{D}{3b} \left[(1 + \frac{D}{6b}) \ln(1 + \frac{6b}{D}) - 1 \right]$$

En traçant la force de drainage divisée par la vitesse en fonction du facteur d'amortissement $\frac{1}{3b} \left[(1 + \frac{D}{6b}) \ln(1 + \frac{6b}{D}) - 1 \right]$, on observe bien une variation linéaire sur une large plage de mesure pour des distances supérieures à la centaine de nanomètres (Fig. III.24). Pour des confinements plus importants, on constate que la force diminue plus pour les grandes vitesses que pour les faibles (inflexion des courbes). Cela est dû au fait que le dispositif a du

mal à maintenir la vitesse demandée lorsque la pression devient trop forte.



Fig. III.24 : Variation du rapport F/V en fonction du confinement pour plusieurs vitesses

Les décalages observés aux grandes distances (translation selon x) sont dus au fait que nous n'avons pas pris expérimentalement la même origine en D pour établir l'origine de la force.

La valeur b choisie est de l'ordre de 300nm et ne semble pas varier avec Vz.

Remarque : En surimposant une oscillation à la pulsation ω , nous avons bien deux phénomènes hydrodynamiques distincts puisque les mesures de G* faites lors des drainages à différentes vitesses ont donné les mêmes mesures (figure III.25.)



Fig. III.25. : Variation de l'amortissement dynamique en fonction de la distance

La reproductibilité de cette mesure montre que nous avons bien un phénomène indépendant de Vz et ne dépendant que de ω . Nous observons que la force mesurée est d'autant plus faible par rapport à la valeur théorique que le confinement est important, ce qui correspond bien à une dissipation d'énergie due au glissement.

En conclusion, l'étude des forces de drainage sont encore à approfondir, et ne permettent pas de calculer précisément avec le canal statique ces forces hydrodynamiques. Par contre, l'utilisation d'une oscillation à fréquence fixe lors du drainage peut être considérée comme équivalente à une expérience de drainage à une autre vitesse proportionnelle à ω a.

IV.4. Etude de l'interpénétration des couches

Nous allons considérer les PB de Lapique qui disposent de plus de mesures à des confinements importants. Nous allons utiliser la mesure de la phase en fonction de la pulsation pour les différentes distances sondées. Par exemple, si nous prenons le PB31400, la variation de phase est donnée figure III.26. :



Fig III.26. : Variation de la phase avec ω en fonction du confinement pour PB31400

Tout d'abord, nous vérifions que le temps de relaxation τ_0 varie bien avec le confinement, comme l'a montré Lapique (la phase est mesurée à environ 45° à des temps de plus en plus importants). Aux hautes fréquences, nous voyons une augmentation de la phase avec le confinement est remarquée, ce qui est contradictoire puisque G' est supérieur à G'' sur le plateau caoutchoutique.

Par contre, nous observons clairement ici l'apparition d'un deuxième temps de relaxation à basse fréquence correspondant à un temps de relaxation τ_{BF} qui indique l'interpénétration des couches. Nous avons rapporté sur la figure III.27. la variation de ce temps de relaxation, pris au maximum du déphasage, en fonction de la distance, et nous observons une diminution de celui-ci avec l'augmentation de l'interpénétration des couches adsorbées.



Fig. III.27 : Variation de τ_{BF} en fonction de la distance pour les PB de Lapique

Pour le PB31400 par exemple, le maximum mesuré est pour D=36nm. Au-delà de cette distance, ce temps de relaxation disparaît.

Nous voyons que nous avons une relation linéaire de ce temps avec le confinement et que plus le polymère a une masse grande, moins son temps de relaxation varie.

IV.5. Etude des couches greffées

Nous avons vu sur les résultats obtenus avec les PB étudiés par Lapique que nous avons l'apparition d'un plateau pour G' aux basses fréquences.

Ne nous étant pas focalisés sur des mesures à ces confinements lors des essais, nous ne traiterons que le cas des deux couches greffées que nous avons caractérisées.

Parvole et al[1] ont synthétisé plusieurs wafers de silicium greffés avec du PBA.

Nous avons pu caractériser l'interpénétration des couches pour seulement deux d'entre elles qui présentaient une longueur de brosse suffisante pour correspondre à notre gamme de mesure. Ces deux échantillons, PBA46000G et PBA92000G, ont été recouverts par un PBA de très faible masse (PBA5000) afin que l'on ait un grand étirement de la couche greffée, et que la surface de la sphère n'ait pas une épaisseur de polymère adsorbé trop importante. De plus ce PBA de faible masse assure une continuité des propriétés de la sphère au wafer.

Nous n'avons pas greffé la sphère pour des raisons techniques et de temps. L'utilisation d'une double couche greffée serait pourtant peut-être la solution pour contrôler le glissement et mieux visualiser les phénomènes de confinement. L'étude de la phase lors de l'interpénétration donne les résultats figure III.28 et III.29. respectivement pour le PBA92000G et le PBA46000G.



Fig III.28. : Variation de la phase avec ω pour PBA92000G



Fig III.29. : Variation de la phase avec ω pour PBA46000G

Pour le PBA46000G, on n'observe pas de variation du maximum de la phase avec le confinement. Par contre, le PBA92000G montre deux régimes :

- pour D<30nm, l'interpénétration est forte et τ_{BF} ne change pas avec le confinement.
- pour 30<D<80nm, l'interpénétration est faible et τ_{BF} change avec le confinement.
- pour D>80nm, Il n'y a plus d'interpénétration. τ_{BF} n'est pas visible

Maintenant, intéressons-nous aux résultats obtenus concernant la variation de mobilité et le glissement. En utilisant la coïncidence des cross-over, différents résultats peuvent être discutés.

Voici tout d'abord les paramètres obtenus pour le fluide solvant, le PBA5000 :

- b = 100000nm
- $\alpha = -0,7$

 $D_0 = 100000$ nm

La courbe maîtresse obtenue est donnée figure III.30.



Fig III.30. : Courbe maîtresse obtenue pour le PBA5000

Maintenant voici les deux courbes maîtresses obtenues avec les couches greffées, en considérant que les mesures microscopiques doivent correspondre au PBA5000. Nous avons gardé la même sphère pour les 3 tests, réalisés dans les mêmes conditions.

Pour PBA92000G (fig III.31.) et le PBA45600G (fig III.32.), les paramètres ont été trouvés identiques et sont :

b = 50000 nm

 α = -0,2

 $D_0 = 5.10^{10} \text{ nm}$



Fig III.31. : Courbe maîtresse obtenue avec le PBA92000G



Fig III.32. : Courbe maîtresse obtenue avec le PBA45600G

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- Tout d'abord, on constate que b est 2 fois plus faible avec une couche greffée que sans. De par la symétrie du système, ceci pourrait indiquer qu'il n'y a pas ou peu de glissement du côté de la couche greffée : le fait de greffer des macromolécules de masse supérieure à Me permettrait donc de réduire le glissement engendré par le cisaillement d'un fluide de masse faible contre une surface adsorbante (comme le PBA5000 pour qui Me est de l'ordre de 28000). Cette hypothèse doit être confirmée en greffant la surface de la sphère de silice.
- Le coefficient α est beaucoup plus faible dans le cas des couches greffées, comparé au PBA5000 adsorbé. Pourtant, les trois expériences ont été faites consécutivement en changeant simplement le wafer nu par les plans greffés. Le coefficient α doit donc aussi être un indice de la variation de la mobilité en surface, mais nécessite une étude plus approfondie pour en tirer parti. Si on se réfère à ces mesures, la variation de mobilité avec le confinement serait donc moins importante pour les grandes masses que pour les faibles masses.
- Il n'y a pas de différences entre les coefficients pour les deux couches greffées, ce qui tendrait à montrer que la masse n'aurait pas d'influence sur les valeurs à partir du moment où elle est supérieure à Me.

Pour le PBA92000G, on voit bien que la limite à partir de laquelle on observe l'apparition du plateau secondaire est entre 110 et 70nm, ce qui indiquerait que la brosse PBA92000G aurait une épaisseur dans un bon solvant qui serait deux fois supérieure à sa taille mesurée par ellipsométrie dans l'air (30nm)[1]. Pour le PBA45600G, il est difficile de conclure étant donné le manque de mesures dans la plage voulue (la hauteur de la brosse à sec est de 25 nm).

Le prochain objectif pour continuer ces études sera d'obtenir les mêmes brosses sur les deux surfaces, ceci non seulement pour avoir des conditions de préparation des surfaces maîtrisées, mais aussi pour essayer d'empêcher le glissement pour ce type d'étude (en plus, cela permettrait de doubler l'épaisseur intéressante à sonder). Cela semble faisable par l'incorporation des sphères en même temps que les wafers de silicium lors de la phase de synthèse. Cependant, les caractéristiques de la brosse sur la sphère seraient difficiles, voire impossibles à mesurer, et nous devrions donc trouver la correction permettant de calculer le taux d'étirement équivalent des chaînes (stretch) dans une géométrie sphérique comparé aux

valeurs expérimentales trouvées pour le plan, en considérant que les rendements de greffage sur le plan et sur la sphère sont identiques, ce qui n'est pas évident.

Remarque : Nous avons essayé de mesurer l'épaisseur de la brosse dans l'air pour la comparer aux mesures ellipsométriques. La figure III.33. montre la variation de la force complexe en fonction de la position relative du contact avec la surface (cette position est donnée lorsqu'on atteint la valeur maximale de la force complexe. Nous pouvons déduire de ces mesures que l'épaisseur de brosse mesurée dans l'air est de l'ordre de 38nm, ce qui correspond bien aux valeurs mesurées par ellipsométrie.



Fig III.33. : Détermination de la longueur à sec de la brosse PBA92000G

IV.6. Récapitulatif des résultats avec les polymères adsorbés

Les résultats obtenus avec les différents polymères ainsi que les paramètres d'ajustements sur la correction de temps et de modules nécessaires pour retrouver les valeurs macroscopiques à des distances bien supérieures au rayon de giration du polymère sont regroupés dans le tableau III.34.

Les deux relations utilisées sont les suivantes :

$$\tau \propto \tau_0 \left(\frac{D_0}{D}\right)^{\alpha}$$
 (III-1)

Remarque : D_0 correspond à la distance à partir de laquelle nous retrouvons les valeurs macroscopiques.

$$F_{H}(\omega) = -\frac{6\pi R^{2}G^{*}(\omega)dD}{D}\frac{D}{3b}\left[(1+\frac{D}{6b})\ln(1+\frac{6b}{D})-1\right]$$
(A-15)

Chapitre III : Résultats expérimentaux - 31

Echantillon	b (en nm)	α	D ₀ (en nm)	R sphère (µm)
PDMS90000	1000	-0,5	10000	250 à 900µm
PDMS170000	400	-0,7	5000	250µm à 280µm
PDMS200000	1200	-0,2	50000	600µm
PDMS249000	250	-0,35	7000	250µm à 280µm
PB900	200000	-1	40000	De l'ordre de 2mm
PB8300	50000	-1	20000	De l'ordre de 2mm
PB10000	45000	-1	20000	De l'ordre de 2mm
PB22600	30000	-0,58	50000	900µm
PB31400	10000	-1	5000	De l'ordre de 2mm
PB61700	40000	-0,5	5000	900µm
PBA5000	100000	-0,7	100000	900µm
PBA29000	10000	-0,7	2000	250µm à 280µm
PBA51000	600	-1	200	250µm à 280µm
PBA170000	450000	-0,4	100000	250µm à 280µm

Les courbes maîtresses obtenues sont données dans l'annexe B.

Tab III.34. : Récapitulatif des mesures sur les polymères adsorbés

Bibliographie Chapitre III

- 1. Parvole J., *Formation de brosses d'élastomères sur surfaces siliciées: Utilisation de la polymérisation radicalaire controlée par l'intermédiaire de nitroxydes*, Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour,2003
- 2. Lapique F., *Etude du comportement rhéologique et des interactions mécaniques de couches adsorbées sur des surfaces solides*, Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour,1996
- 3. Léonardi F., *Détermination de la distribution des masses molaires d'homopolymères linéaires par spectrométrie mécanique*, Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour,1999
- 4. Inoubli R., *Synthèse, structure et propriétés viscoélastiques de polymères chargés modèles,* Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour,2005
- 5. Fredrickson G.H., Pincus P., Langmuir, 1991. 7: p. 786.
- 6. Massey G., *Etude expérimentale du glissement de polymeres fondus sous cisaillement* à *une interface solide*, Thèse Université Paris IV,1995

Chapitre IV : Interprétation des résultats

I. Introduction

Nous avons observé dans cette thèse plusieurs effets concomitants dans les mesures, lors du confinement d'un polymère fondu entre une surface plane et une surface sphérique : l'apparition d'un plateau élastique aux basses fréquences, la variation de la mobilité et l'apparition du glissement. Ces mesures sont, d'après la notion de sonde « équivalente », une représentation macroscopique du comportement du polymère confiné nanoscopiquement.

Les résultats obtenus sur les polymères adsorbés qui ont une masse égale à la masse des macromolécules du volume vont permettre de tirer plusieurs conclusions concernant la variation de la mobilité et le glissement à la paroi.

Ces deux phénomènes sont indépendants. La variation de la mobilité peut être directement imputée au confinement du polymère. Par contre, le glissement n'est pas directement dû au confinement mais à l'augmentation des contraintes engendrées par ce dernier, à la surface.

Nous allons tout d'abord étudier les résultats obtenus pour le glissement puis ceux obtenus pour la variation du temps caractéristique de relaxation. Nous rappelons dans le tableau IV.1. les valeurs caractéristiques des différents échantillons, à savoir leur rayon de giration Rg, leur viscosité limite η_0 , et leur masse entre enchevêtrements Me, et les valeurs des paramètres d'ajustement b, α et D₀.

Les résultats obtenus sur les couches greffées de PBA que nous avons caractérisées vont tout d'abord compléter l'étude du glissement et vont permettre de compléter les mesures faites par Lapique[1] sur l'interpénétration des couches de surface.

Echantillon	Rg	η_0	Me	b	α	D ₀
	(nm)	(Pa.s)	(g.mol ⁻¹)	(nm)		(nm)
PDMS90000	8,2	60	8500	1000	-0,5	10000
PDMS170000	11,3	300	8500	400	-0,7	5000
PDMS200000	12,2	500	8500	1200	-0,2	50000
PDMS249000	14	1000	8500	250	-0,35	7000
PB900	1	0,2	1800	200000	-1	40000
PB8300	3,4	4,15	1800	50000	-1	20000
PB10000	3,8	9,8	1800	45000	-1	20000
PB22600	5,5	70	1800	30000	-0,58	50000
PB31400	6,6	393	1800	10000	-1	5000
PB61700	9,0	5000	1800	40000	-0,5	5000
PBA5000	3,1	33	28000	100000	-0,7	100000
PBA29000	7,5	200	28000	10000	-0,7	2000
PBA51000	9,9	650	28000	600	-1	200
PBA170000	18	1700	28000	450000	-0,4	100000

Tab IV.1. : Récapitulatif des différents échantillons analysés

II. Le glissement du polymère à l'interface

II.1. Comparaison avec les modèles et mesures expérimentales

Dans ce dispositif, il est difficile d'évoquer la valeur globale du taux de cisaillement car la géométrie sphère-plan rend le profil non uniforme et nous avons une distribution des contraintes au niveau de la sphère.

Considérons la géométrie donnée figure IV.2.



Fig. IV.2. : système de coordonnées utilisé pour la géométrie sphère-plan

Dans le cas où nous avons glissement du polymère à la paroi, on a la relation suivante :

$${}^{*}_{surf} = \frac{V_{G}}{b} = 3b\sqrt{2R}V_{Z}\frac{\sqrt{h-D_{0}}}{h(h+6b)}$$
(IV-1)

On voit que le cisaillement en surface devrait tendre vers l'infini si nous n'avions pas le terme correctif (h+6b). En effet, nous aurions alors $\gamma_{surf} \propto h^{-3/2}$ qui tend vers l'infini pour h qui tend vers zéro. C'est sans doute pour cela que nous ne pouvons pas mesurer G* sans tenir compte du glissement (formule (A-15)) puisque nous aurions une force qui dépasserait les capacités du SFA pour des confinements nanoscopiques.

La variation expérimentale de la vitesse de déformation en surface γ_{surf} en fonction de la hauteur h du point de la sphère considéré a été représentée sur la figure IV.3., dans le cas d'un confinement de D₀=10nm, une vitesse de drainage de 10nm.s⁻¹, un rayon R=500µm et un glissement faible b=1µm (cas du PDMS).



Fig IV.3. : Variation de γ_{surf} en fonction de la position sur la sphère

On voit que dans ce cas, les vitesses de déformation varient de 0 à $1000s^{-1}$. Ces vitesses sont de l'ordre de grandeur des valeurs obtenues avec le dispositif expérimental développé par Léger et al[2-4]. Cependant, il faut souligner que la vitesse de déformation maximale peut être de $1000s^{-1}$, mais n'est mesurée que sur une plage de hauteur faible, ce qui fait que nous ne voyons pas si dans cette zone nous dépassons Vg₁. Il sera donc difficile de faire la comparaison avec les mesures de Léger.

Cependant, on peut voir que pour les PDMS testés, nous avons une valeur moyenne de b égale à $0.7\mu m$, ce qui correspond aux valeurs de b_0 trouvées par Massey. Bien que ne pouvant dégager la vitesse Vg₁ de nos mesures, nous pourrons quand même exploiter la variation de b_0 .

Remarques :

- Pour nos mesures de la longueur d'extrapolation b_0 , nous voyons que le PB glisse plus que le PDMS, à condition équivalente.

- L'utilisation d'une surface greffée de PBA de grandes masses réduit le glissement mesuré pour le PBA5000.

Dans le cas des polymères étudiés dans cette thèse, on peut dire que l'on se situe au niveau des régimes où on mesure b_0 et non pas b_{∞} qui est bien plus grand que les valeurs mesurées pour le PDMS et le PB. De plus, on voit qu'il y a une relation entre b et la masse de chaque polymère. Pour pouvoir comparer les mesures obtenus sur le PDMS, le PBA et le PB, nous allons normaliser les mesures en adoptant deux paramètres caractéristiques du polymère, Me et Rg.

La variation de b en fonction de la masse suit la variation donnée dans la figure IV.4.



Fig IV.4. : Variation de b en fonction de Mw/Me

On constate que les deux plus grandes masses de PB et de PBA ne suivent pas le même type de variation que les autres échantillons. Il semble que nous soyons dans un autre régime de glissement pour ces deux masses. En considérant l'ensemble des points sélectionnés, nous obtenons une puissance moyenne de -0,98.

Nous ne sommes pas dans un des régimes proposés par Archer. En effet, nous avons :

$$b_0 \propto \left(\frac{Ne}{N}\right)$$
 (IV-2)

Ce résultat semble en contradiction avec le modèle proposé par Archer qui prévoit une augmentation du glissement avec la masse. Cependant, si on considère que celui-ci n'est valable que pour Mw bien supérieure à $Me_{surf} \approx 4Me$ [5], nous pouvons penser que nos

échantillons suivent une autre loi de variation concernant b_0 et que pour des masses avec un nombre d'enchevêtrements faible, nous observons un phénomène inverse, à savoir que plus la masse est faible, plus le polymère glisse. Nous sommes dans un régime où les enchevêtrements sont moins nombreux entre les chaînes adsorbées et les chaînes du volume, il doit donc y avoir une augmentation du glissement avec la diminution des enchevêtrements.

Dans le cas où notre surface est hydratée par l'air avant la mise en place du polymère, on peut considérer que le nombre de sites d'adsorption est suffisamment faible pour avoir une densité indépendante de la masse (pelote gaussienne non perturbée quelle que soit la masse du polymère). Si nous considérons le modèle proposé par Gay [6], prenant en compte le modèle des enchevêtrements binaires, aux faibles vitesses de déformation, on a :

$$b_0 = \frac{Ne}{\sigma aN} \tag{IV-3}$$

ce qui correspond aux résultats obtenus expérimentalement, bien que le coefficient de corrélation soit faible (figure IV.4.)

En conclusion, comme dans le modèle de Brochard et De Gennes [7] et sa modification par Gay [6], on voit que pour les faibles sollicitations et les masses faibles, nous avons la longueur d'extrapolation qui diminue avec la masse. La valeur de b_0 trouvée pour le PDMS est équivalente à celle trouvée par Massey [4].

Concernant le PB, la valeur de b_0 obtenue Mhetar et Archer[8] pour un PB de masse 67000g.mol⁻¹ est de 2,4µm. Il faut noter que bien que prévoyant un glissement qui augmente avec la masse du PB, ce qui ne correspond pas à nos résultats, ces derniers obtiennent un b_0 de l'ordre de la dizaine de µm, ce qui est aussi en accord avec nos mesures.

II.2. Variation de la viscosité dans le cas de non glissement

Nous avons vu qu'il est difficile d'éviter le glissement dans nos mesures hydrodynamiques puisque sinon, la force tendrait vers l'infini pour les confinements importants. Cependant, comme le montre l'étude sur les couches greffées, nous voyons qu'en traitant la surface par greffage de brosses de polymère, nous avons pu réduire le glissement observé pour des mesures sur PBA5000.

Si on arrivait à empêcher le glissement tout en conservant la variation de mobilité avec le confinement, nous aurions la variation de viscosité en fonction du confinement donnée dans les figures IV.6. à IV.8. concernant les trois polymères étudiés. Nous avons normalisé les courbes en divisant la viscosité calculée par η_0 et en divisant les distances par Rg. Ces deux normalisations sont bien appropriées car le modèle à 3 couches prévoit une relation entre η_{moy}/η_2 et D/L. Si nous reprenons la formule (A-36), nous avons, en posant $\beta = \frac{\eta_2}{\eta_1} - 1$:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{6\eta_2 V_z R}{h^3(r) \left[1 + 6\beta \left(\frac{L}{h(r)}\right) - 12\beta \left(\frac{L}{h(r)}\right)^2 + 8\beta \left(\frac{L}{h(r)}\right)^3\right]}$$
(A-36)

En posant x=h/L, on obtient :

$$F(D) = -\frac{12\pi\eta_2 V z R^2}{L^2} \int_D^\infty \int_x^\infty \frac{dx}{x^3 f(\beta, x)} dh$$
(IV-4)

$$F(D) = -\frac{6\pi\eta_2 V z R^2}{D} \left[\frac{D}{L} \int_{D/L}^{\infty} \int_x^{\infty} \frac{dx}{x^3 f(\beta, x)} dx \right]$$
(IV-5)

Finalement, que ce soit pour les expériences de drainage ou oscillatoire, nous avons :

$$F(D) = -\frac{6\pi\eta_2 V z R^2}{D} h(\beta, D/L)$$
(IV-6)

$$F^{*}(D) = -\frac{6\pi\eta_{2}aR^{2}}{D}G^{*}(\omega)h(\beta^{*}, D/L) \text{ avec } \beta^{*} = \frac{G_{2}^{*}}{G_{1}^{*}} - 1$$
(IV-7)

Les calculs de β obtenus par Soubiran [9] sur les PB caractérisés par Lapique, sans prendre en compte le glissement, donnent les résultats donnés dans le tableau IV.5.:

Echantillon	η_2 (Pa.s)	β	$\eta_1(Pa.s)$	Eh =L (Å)
PB 900	0.12	-0.8	0.6	25
PB 8300	5	-0.55	11.11	22.5
PB 10000	10.25	-0.7	34.17	30
PB 31400	330	-0.7	1100	50

Tab. IV.5. : Variation de β en fonction de Mw

Nous avons utilisé ce modèle pour les valeurs trouvées en compensant le glissement. Pour des distances faibles, le calcul converge vers une valeur cohérente pour β . Par contre, β dépend de la distance et donne des valeurs aberrantes pour D/Rg grand. On peut penser que le modèle discontinu à 3 couches ne permet pas d'interpréter les résultats obtenus et que η_2 n'est pas constant. Un modèle continu, avec une viscosité qui varie en fonction de l'éloignement des surfaces, serait peut-être plus judicieux pour interpréter les résultats. Une forme possible serait :

$$\eta(z) = \eta_0 \frac{D^{2\gamma}}{\left(z(D-z)\right)^{\gamma}}$$
(IV-8)

Faute de temps, nous n'avons pas utilisé ce modèle continu pour remonter à la viscosité des couches de surface. Cependant, une analyse empirique de la variation de la viscosité avec le confinement et les caractéristiques du polymère est donnée dans l'annexe D.

Pour pouvoir comparer les résultats, nous avons considéré que l'épaisseur L est égale à Rg.



Fig IV.6. : Variation de la viscosité en fonction de la distance pour le PB



Fig IV.7. : Variation de la viscosité en fonction de la distance pour le PDMS



Fig IV.8. : Variation de la viscosité en fonction de la distance pour le PBA

Plus la masse est faible, plus la variation de viscosité avec le confinement est importante et peut atteindre de fortes valeurs (jusqu'à 10000 pour le PB, 100 pour le PBA et 10 pour le PDMS).

En pratique, pour les échantillons caractérisés par Lapique, nous avons vu que la viscosité n'augmente que d'un facteur 1,5. Ceci pourrait indiquer que pour les conditions expérimentales utilisées, le glissement compense l'augmentation des temps de relaxation pour garder une même viscosité limite. Le polymère confiné ne permettrait pas une augmentation de sa viscosité limite engendrée par l'augmentation des temps de relaxation. En effet, dans le cas du PB31400 par exemple, les figure IV.9. à IV.11. montrent que la variation des temps de relaxation et des viscosités sont similaires. Dans la figure IV.9, nous voyons que la viscosité limite est la même entre des mesures macroscopiques et nanoscopiques. Par contre, J_e^0 est différent. Dans la figure IV.10, nous appliquons la loi de variation des temps de relaxation pour faire correspondre avec les mesures macroscopiques. Dans la fig IV.11, en appliquant la même transformation pour les modules, nous avons une courbe maîtresse qui est proche de celle utilisant la compensation de glissement (figure IV.12). Nous avons donc pour ces polymères une translation de la courbe suivant la direction (1,1).



Fig. IV.9. : Variation de G* en fonction de ω pour PB31400



Fig IV.10. : Courbe maîtresse sans décalage des modules



Fig IV.11. : Courbe maîtresse du PB31400 avec décalage en temps et en module



Fig. IV.12. : Courbe maîtresse obtenue en prenant en compte le glissement pour PB31400

Remarque : Pourquoi peut-on considérer que la correction en 1/D appliquée aux modules est une approximation de la formule $F_H(\omega) = -\frac{6\pi R^2 G^*(\omega) dD}{D} \frac{D}{3b} \left[(1 + \frac{D}{6b}) \ln(1 + \frac{6b}{D}) - 1 \right] (A-43)$:

Ceci revient à prouver que le facteur multipliant la force calculée sans glissement correspond à multiplier par un facteur proportionnel à D

$$G^{*}_{mesurée} = G^{*}_{macro} \frac{D}{3b} \left[(1 + \frac{D}{6b}) \ln(1 + \frac{6b}{D}) - 1 \right] \propto G^{*}_{macro} \frac{D}{D_{0}}$$
(IV-9)

Or, il est difficile de trouver une valeur approchée car cette relation doit être valable quelle que soit D. Néanmoins, la variation du facteur en fonction de D, représentée dans le cas du PB31400 montre que sur une large gamme de distance, on peut considérer que les deux compensations se valent (figure IV.13.) :



Fig IV.13. : Comparaison des deux facteurs de compensation

On peut donc conclure que dans le cas des PB testés à Lyon, le glissement permet de ne pas avoir une augmentation trop importante de la viscosité. Nous voyons ici qu'un fluide est peu compressible pour les pressions atteintes avec le SFA.

III. Variation des temps de relaxation

III.1. Etude de la variation de la mobilité des PB

Nous allons considérer trois des quatre PB que Lapique a testé, à savoir le PB8300, le PB10000 et le PB31400. Nous avons choisi ces trois polymères car on a α =-1, et surtout car les mesures lors de l'interpénétration des couches adsorbées sont plus nombreuses.

Tout d'abord, en normalisant la distance D_0 en la divisant par Rg, la distance semble proportionnelle à la masse (figure IV.14.) :



Fig IV.14 : Variation de D₀ pour PB8300, PB10000 et PB31400

Nous pouvons donc considérer en première approximation que nous avons une modélisation du temps de relaxation terminal en fonction des caractéristiques du polymère, de son taux d'enchevêtrements et de son confinement.

Or, comme le montre le figure IV.15 représentant la courbe maîtresse du PB31400, il apparaît un deuxième régime de variation du temps de relaxation terminal : en considérant la variation du point de cross-over, pour les distances inférieures à 250nm, nous constatons une diminution progressive de J_e^0 par la baisse progressive de G'' aux hautes fréquences, et l'augmentation de l'élasticité aux basses fréquences à partir de 80nm.



Fig. IV.15. : Courbe maîtresse du PB31400 montrant le nouveau régime

Nous avons donc étudié plus précisément la variation du temps de relaxation terminal en fonction du rapport distance sur Rg. Le résultat est donné dans la figure IV.16.



Fig IV.16. : Variation de τ/τ_0 en fonction de D/Rg

Les lignes en bas à gauche, de pente -1 et -2, sont représentées pour avoir une référence visuelle.

La variation en 1/D est bien respectée jusqu'à environ 10 fois le rayon de giration. En dessous de cette limite, l'augmentation du temps de relaxation suit une loi en $1/D^{\delta}$ avec δ compris entre 1 et 2. Il existe donc un nouveau régime de variation de la mobilité quand les couches commencent à s'interpénétrer. Cela semble vraisemblable puisque nous avons un enchevêtrement majoritairement composé de macromolécules adsorbées qui sont donc déjà immobilisées par la surface et ont donc une mobilité déjà réduite. Une autre hypothèse est qu'à ce niveau de confinement, nous ne respectons plus totalement les relations d'hydrodynamique puisque nous avons un réseau fixe au centre.

On peut voir que ce changement de comportement arrive à des confinements d'autant plus grand que la masse est faible. Il faut donc confiner plus les petites chaînes pour que le réseau d'enchevêtrements des couches adsorbées se crée. Ceci semble normal si on compare ce résultat à la longueur d'une chaîne greffée en fonction de N en bon solvant [10]. L'épaisseur de brosse est proportionnelle à N alors que le rayon de giration d'une chaîne non perturbée est proportionnel à \sqrt{N} . Nous devons donc avoir une limite plus grande pour PB31400 que pour PB8300.

En conclusion, on peut discerner deux régimes pour la variation du temps de relaxation terminal en fonction du confinement : dans le premier régime, nous avons une loi de variation en 1/D pour des distances où les couches fixées à la surface ne sont pas interpénétrées. Dans le deuxième régime qui correspond à l'interpénétration des couches fixes, la mobilité diminue encore plus, avec une variation en $1/D^{\delta}$ avec δ compris entre 1 et 2 pour le PB.

III.2. Variation de τ_{BF} avec le confinement

Nous avons vu que pour les polymères adsorbés, le temps de relaxation τ_{BF} varie linéairement avec la distance de confinement. Par contre, pour les polymères greffés, nous observons tout d'abord une variation de τ_{BF} lors du début de l'interpénétration de la couche greffée sur le plan et le PBA5000 adsorbé sur la sphère. Lorsque l'interpénétration est forte, ce temps se stabilise et devient indépendant du confinement. Il semblerait donc qu'il y ait une différence de comportement entre des couches adsorbées avec une densité faible et les couches greffées où la densité de greffage est de 0,34 pour le PBA92000G et de 0,2 pour le PBA45600. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une couche greffée présente un étirement (strech) plus important que pour les couches adsorbées. Le profil de concentration est constant sur une grande partie de la couche greffée alors que le polymère adsorbé présente une décroissance progressive de la densité à partir de la surface. La figure IV.17. représente la variation de la concentration C(z) donnée à partir de la surface (z=0). Dans le cas d'une couche adsorbée, en considérant l'approche de champ moyen décrite par De Gennes [11], la variation du profil de concentration en polymère est décrite soit par une fonction hyperbolique, soit par une exponentielle décroissante. Pour les chaînes greffées, deux profils ont été proposés : soit une concentration en marche d'escalier [12], soit un profil parabolique [13, 14]. La figure IV.17. compare les deux types de profil. Dans le cas des greffés, le fait que τ_{BF} augmente avant de se stabiliser tend à montrer que l'hypothèse du profil parabolique est plus réaliste que le profil en marche d'escalier.



Fig. IV.17. : Profil de concentration en polymère à partir de la surface

La diminution du temps avec le confinement pour les couches adsorbées montre que le plateau de G' aux basses fréquences est d'autant plus marqué que le confinement est important, ce qui indique que la raideur des couches en surface augmente bien avec l'interpénétration. Une hypothèse expliquant ce résultat surprenant est que les molécules changent de conformation en surface pour diminuer la friction entre les chaînes. Par exemple, on peut imaginer que les chaînes « s'aplatissent » sur les surfaces lors de l'écrasement et ainsi favoriserait le désenchevêtrement des deux couches de surfaces interpénétrées. Une étude plus approfondie avec d'autres couches greffées permettrait peut-être de conclure de façon plus sure.

Bibliographie Chapitre IV

- 1. Lapique F., *Etude du comportement rhéologique et des interactions mécaniques de couches adsorbées sur des surfaces solides*, Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour,1996
- 2. Migler K.B. H.H., Léger L., Phy. Rev. Lett., 1993. 70.
- 3. Durliat E., *Etude expérimentale du glissement d'un polymère fondu sur une surface solide décorée de polymères,* Thèse Université Paris VI,1997
- 4. Massey G., *Etude expérimentale du glissement de polymeres fondus sous cisaillement* à *une interface solide*, Thèse Université Paris IV,1995
- 5. H.R. Brown, Russell T.P., Macromolecules, 1996. **29**: p. 798.
- 6. Gay C., *Nanorhéologie et autres problèmes de ploymères aux interfaces*, Thèse Université Paris IV,1997
- 7. F. Brochard-Wyart P.G.d.G., Langmuir, 1992. 8: p. 3033.
- 8. Mhetar V.R., Archer L.A., Macromolecules, 1998. **31**: p. 8607.
- 9. Soubiran S., *Etude du comportement dynamique confiné par nanoindentation DEA*. 2004.
- 10. Alexander S., J. Phys. (Paris), 1977. **38**: p. 983.
- 11. Gennes P.G.D., Macromolecules, 1982. 15: p. 492.
- 12. Alexander S., J. Phys (Paris), 1977. **38**: p. 983.
- 13. Milner S.T., Science, 1991. **251**: p. 905.
- 14. S.M. Kilbey, H. Watanabe, Tirrell M., Macromolecules, 2001. 34: p. 5249.

Conclusion

Conclusion

Ce travail s'inscrit dans l'étude de fluides viscoélastiques confinés débutée au L.P.C.P. en 1991. L'étude de polymères adsorbés faite en collaboration avec l'Ecole Centrale de Lyon sur leur nanorhéomètre a débouché sur l'achat d'un nanoindenteur commercial afin de mettre au point un nouveau nanorhéomètre en géométrie sphère-plan au L.P.C.P. Ce dispositif a été étudié en caractérisant trois polymères fondus adsorbés : le PDMS, le PB et le PBA. Deux surfaces fonctionnalisées en greffant du PBA ont été aussi caractérisées et constitue l'introduction à une étude plus complète de la dynamique des brosses de polymères.

La mise au point a permis de repousser certaines limites, comme la dérive thermique ou l'augmentation de la plage de fréquence utilisable. Ce dispositif permet de confiner un fluide pour des distances allant de la dizaine de nanomètre à la dizaine de micromètre, ce qui permet de comparer les mesures macroscopiques et les mesures nanoscopiques du module de cisaillement complexe en fonction de la fréquence et la distance.

Les trois polymères linéaires modèles cités précédemment ont été choisis pour différentes raisons, la principale étant qu'ils sont fondus à température ambiante et qu'ils présentent un comportement dynamique classique. Le PBA a été choisi pour pouvoir ensuite étudier des couches greffées. Le PB a servi à comparer les SFA de Lyon et de Pau. Le PDMS, couramment étudié dans la littérature, a servi de référence pour étalonner le dispositif.

Trois phénomènes ont été observés lors du confinement d'un polymère fondu. Celui-ci provoque une diminution de la mobilité des chaînes de polymères, et cela même à des distances micrométriques. Cette mobilité est proportionnelle à la distance entre les surfaces. Ce résultat est en accord avec la littérature, bien qu'un paramètre ajustable α , dont nous ignorons la signification exacte, ait été utilisé. Ce coefficient α représente la puissance à laquelle il faut élever la distance pour obtenir des courbes maîtresses suivant la fréquence pour chaque échantillon. De plus, un changement du coefficient de proportionnalité lors de l'interpénétration des couches adsorbées de PB caractérisées par Lapique a été constaté. L'étude du paramètre D₀' montre que la variation de mobilité se fait d'autant plus sentir que le polymère présente une masse faible.

L'interpénétration des couches de surface provoque aussi l'apparition d'un plateau élastique aux faibles fréquences. A ce plateau peut être associé un temps de relaxation τ_{BF} qui

montre l'influence de plus en plus grande de l'élasticité des couches. Pour les couches adsorbées, on observe que τ_{BF} diminue avec le confinement et disparaît lorsque les couches ne sont pas interpénétrées. L'étude des deux surfaces greffées a montré que τ_{BF} devient constant à partir d'une certaine distance, ce qui semble confirmer la différence de profil de concentration en surface c(z) entre une couche adsorbée présentant une décroissance rapide de c(z) alors que les brosses de polymère présentent une concentration constante sur une grande partie de leur longueur.

Enfin, les contraintes importantes appliquées par le SFA provoquent le glissement du polymère à l'interface par désenchevêtrements des macromolécules du volume avec celles de surface. On observe des valeurs b_0 en accord avec la littérature pour le PDMS et le PB. La variation mesurée de b_0 en 1/M correspond à la théorie proposée par De Gennes et modifiée par Gay en introduisant la notion d'enchevêtrements binaires. Ce glissement s'explique par la nécessité de maintenir une viscosité limite constante malgré l'augmentation de τ_0 qui pourrait engendrer des variations de viscosité allant jusqu'à 1000000%. La comparaison des viscosités qui auraient été obtenues si le glissement avait été annulé montre que la sensibilité à cette variation dépend du polymère étudié, en particulier elle semble inversement proportionnelle à la masse entre enchevêtrements du polymère considéré. Les plus faibles masses sont plus sensibles à cette augmentation théorique de la viscosité et glissent donc plus. Une voie pour diminuer ce glissement est la fonctionnalisation des surfaces par greffage de brosses de polymère comme le montrent les premiers résultats.

La mise au point de cet appareil a donc permis de caractériser deux couches greffées de PBA synthétisées au laboratoire. Une étude plus approfondie des forces hydrodynamiques mesurées pour des couches greffées, en essayant de fonctionnaliser la sphère et le plan par des couches identiques, permettra de relier les paramètres des brosses (masse, densité, strech) avec la réponse au confinement. Le greffage des surfaces permettra de plus de voir dans quelle mesure le glissement du polymère peut être diminué.

Une autre application possible de cet appareil est l'étude des forces d'adhésion en utilisant des échantillons sous forme de films. Des expériences de nanotack avec un poinçon plat ont déjà été réalisées. La caractérisation de tels échantillons présente un intérêt pour la compréhension des forces d'adhésion aux interfaces.

Ce dispositif expérimental qui permet de mesurer le comportement macroscopique de fluide viscoélastique confiné à des distances nanométriques présente ainsi de nombreuses possibilités d'application dans le domaine des nanosciences grâce à son interface puissante et

sa sensibilité permettant de caractériser des polymères fondus, mais aussi des solides viscoélastiques par l'utilisation de la nanoindentation classique. Le couplage avec des techniques expérimentales utilisant un rayonnement comme l'ellipsométrie ou la diffusion de neutrons permettra de lier la dynamique des couches de surface avec leur conformation.

ANNEXE A Calcul des forces hydrodynamiques

Nous allons étudier différents niveaux de complexité pour le développement du calcul de la force hydrodynamique dans la géométrie Sphère – Plan que nous utilisons. Le système de coordonnées sera donc de type (r,z). R est le rayon de la sphère du SFA, Vr la vitesse radiale du fluide, Vz la vitesse axiale, P la pression hydrostatique, D la distance entre les deux surfaces, τ_{rz} la composante de cisaillement du tenseur des contraintes, $F_H(Vz)$ la force hydrodynamique lors d'un drainage, $F_H(\omega)$ lors d'une vibration axiale de la sphère à la pulsation ω et à l'amplitude a, et Eh l'épaisseur hydrodynamique (polymère à la paroi « immobile »).

Les différents niveaux de complexité sont les suivants :

- Drainage à vitesse Vz dans un fluide visqueux simple (formule finale (A-7))
- Drainage à vitesse Vz dans un fluide visqueux simple avec deux couches correspondant au polymère « immobile» à la paroi d'épaisseur E_H (formule finale (A-8))
- Expérience oscillatoire à la pulsation ω et à l'amplitude a dans un fluide visqueux simple, grâce à l'équivalence η^{*}V_z ~ jG^{*}(ω)a démontrée par Montfort et al [1, 2] (formule finale (A-15))
- Expérience oscillatoire dans le cas d'un modèle à 3 couches de viscosité η₁ et η₂, et son extension à η₁* et η₂* (formule finale (A-37))

Il s'agit de modéliser la variation de la viscosité moyenne de l'interface en régime fondu. Dans un premier temps, on divise l'interface en 3 couches purement visqueuses (fig A-1)



Fig. A-1 : Modèle à 3 couches

Les chaînes polymères formant les deux couches (d'épaisseur L) en surface ont un contact direct avec les parois et voient ainsi leur mobilité fortement diminuer. C'est pourquoi leur viscosité η_1 est supérieure à la viscosité η_2 qui représente, quant à elle, la viscosité de la partie intermédiaire. Lorsque la sphère et le plan sont suffisamment distants l'un de l'autre pour que l'influence des couches bloquées ne se fasse plus sentir de manière significative, la viscosité limite de l'interface est alors égale à la viscosité limite volumique, mesurée à l'aide d'un rhéomètre classique.

- Expérience de drainage à vitesse Vz avec glissement aux interfaces et extension aux expériences oscillatoires avec glissement b constant (formules (A-42) et (A-43))
- Expérience de drainage ou oscillatoire dans le cas d'un glissement avec les propriétés de glissement décrites théoriquement [3-5] et expérimentalement[6-8](formules(A-46) à (A-49)).

Nous considère rons le cas b constant et le cas figure (A.1.) et son extension avec b constant pour V>Vg₂



Fig. A-2. Variation de b en fonction de Vg
Lors des différents tests, le déplacement de la sphère entraîne au sein du milieu l'apparition de forces de lubrification (forces hydrodynamiques) dépendant de la vitesse de rapprochement ou d'écartement de la sphère.

L'analyse théorique de ce problème a déjà été faite dans le cas d'un liquide newtonien [9] .Le déplacement de la sphère crée un gradient de pression responsable de l'écoulement radial du fluide. Lorsque la distance D est très petite devant le rayon de la sphère, on peut considérer que la vitesse de déplacement du liquide est essentiellement radiale ($V_r > V_z$) et que les dérivées de V_r par rapport à la normale sont dominantes.

Nous pouvons alors écrire l'équation du mouvement en coordonnées cylindriques,

$$\frac{dP}{dr} = \frac{d\tau_{rZ}}{dz}$$
(A-1)

Ainsi que la condition d'incompressibilité:

$$\nabla \mathbf{v} = \mathbf{0} \text{ soit } \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r}$$
 (A-2)

Vr et Vz: composantes radiales et normales du champ des vitesses.

En 1886, Reynolds fut le premier à proposer l'analyse de l'écoulement d'un liquide purement visqueux. Pour un fluide newtonien:

$$\tau_{rz} = \eta_{\circ} \frac{dv_r}{dz}$$
 (A-3)

 η_{\circ} : viscosité du liquide qui traduit la proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de déformation.

L'équation (A-2) nous mène après intégration à:

$$\frac{1}{2}V_z = \int_0^{h(r)} v_r dz \tag{A-4}$$

Avec $h(r) = D + \frac{r^2}{2R}$ (dans le cas R>>d) et $V_z = \frac{dD}{dt}$ vitesse de déplacement de la sphère.

I. Cas du non-glissement.

Grâce à l'équation (A-1), il est possible d'exprimer v_r en fonction de dP/dr. Il faut pour cela introduire les conditions suivantes:

- Condition de non glissement à la paroi v_r (z = 0) = 0;
- Condition de symétrie $\frac{dv_r}{dz} = 0$ pour $z = \frac{h(r)}{2}$.

Nous aboutissons alors à:

$$v_r = \frac{1}{2\eta_{\circ}} \frac{dP(r)}{dr} (z^2 - h(r)z)$$
 (A-5)

L'équation (A-3) nous permet d'exprimer dP/dr en fonction de V_z:

$$\frac{dP}{dr} = -\frac{6\eta_{\circ}r}{h^{3}(r)}V_{z}$$
(A-6)

Comme $F_h = 2\pi \int_0^{r_{lim}} P(r) r dr$ et en supposant que la hauteur du ménisque H_{lim} est très

grande devant D, nous obtenons comme expression de la force hydrodynamique:

$$F_{h} = -\frac{6\pi R^{2}\eta_{\circ}}{D}\frac{dD}{dt}$$
(A-7)

Le coefficient
$$\frac{6\pi R^2 \eta_{\circ}}{D}$$
 est appelé coefficient d'amortissement A.

La courbe représentative de 1/A en fonction de D est donc une droite tant que η_0 et R sont constants, c'est-à-dire à grande distance. Si l'écoulement du fluide se fait sur toute l'épaisseur de l'interface, l'extrapolation de la courbe à 1/A nul passe par l'origine du repère. Par contre si cette extrapolation ne passe pas par l'origine, cela traduit la présence sur les parois d'une couche bloquée ne participant pas à l'écoulement (épaisseur 2 E_H), entraînant un décalage du plan de cisaillement. On a donc dans ce cas :

$$F_H(Vz) = \frac{6\pi R^2 \eta_0}{h - 2Eh} \frac{dD}{dt}$$
(A-8)

De plus, la courbe représentative de 1/A étant une droite à grande distance, la pente nous permet d'obtenir la viscosité du fluide.

Montfort et al [3,11] ont développé le calcul de la force hydrodynamique pour un liquide viscoélastique. La composante de cisaillement du tenseur des contraintes s'écrit alors:

$$\tau_{rz} = \int_{-\infty}^{t} G(t-t') \frac{dv_r(t')}{dz} dt'$$
(A-9)

G(t-t'): fonction de relaxation qui tient compte du passé mécanique de l'échantillon.

En menant le calcul de la même façon que pour un liquide newtonien homogène et avec les mêmes conditions aux limites, nous obtenons:

$$\frac{dP}{dr} = -\frac{6r}{h^3(r)} \int_{-\infty}^{t} G(t-t') \frac{dD}{dt'} dt'$$
 (A-10)

Une double intégration nous conduit à:

$$F_{h}(t) = -\frac{6\pi R^{2}}{D(t)} \int_{-\infty}^{t} G(t - t') \frac{dD}{dt'} dt' \qquad (A-11)$$

Dans le cas où la vitesse de déplacement est constante:

$$F_{h}(t) = -\frac{6\pi R^{2}}{D(t)} \frac{dD}{dt} \int_{-\infty}^{t} G(t-t')dt'$$
 (A-12)

Or comme
$$\eta_{\circ} = \int_{0}^{\infty} G(t)dt$$
 il vient que $F_{h}(t) = -\frac{6\pi R^{2}\eta_{\circ}}{D(t)}\frac{dD}{dt}$

Les expressions de la force hydrodynamique pour les fluides newtoniens et viscoélastiques sont donc identiques dans le cas d'un déplacement à vitesse constante. L'étude détaillée d'un fluide newtonien ou viscoélastique nécessite l'analyse des forces statiques et hydrodynamiques, chacune amenant des informations différentes.

Les forces statiques nous informent sur la configuration des chaînes polymères à l'interface et notamment leur agencement au voisinage des surfaces, alors que les forces hydrodynamiques nous permettent d'accéder à la viscosité du fluide qui traduit sa capacité à s'écouler, à diffuser entre la sphère et le plan.

La mesure de la force hydrodynamique permet dans certaines conditions d'accéder au comportement viscoélastique de l'échantillon. Un système d'asservissement peut maintenir constante la distance sphère-plan autour d'une valeur D, ce qui nous permet en soumettant la sphère à une excitation sinusoïdale de fréquence variable de calculer son module viscoélastique $G^*(\omega)$, nous donnant ainsi accès à la viscosité limite, à la complaisance d'équilibre et au temps moyen de relaxation.

On peut en effet écrire:

$$D(t) = D + ae^{i\omega t} \tag{A-13}$$

D: distance moyenne

a: amplitude des oscillations

On a alors:

$$F_{H}^{*}(\omega) = -\frac{6\pi R^{2}a}{D} j\omega \int_{-\infty}^{t} G(t-t')e^{j\omega t'}dt'$$
(A-14)

Soit

$$F_{H}^{*}(\omega) = -\frac{6\pi R^{2}a}{D}G^{*}(\omega)$$
(A-15)

Avec

$$G^{*}(\omega) = j\omega \int_{-\infty}^{t} G(t - t') e^{j\omega t'} dt'$$
 (A-16)

Maintenant, dans le cas d'un modèle à 3 couches purement visqueuses, à partir de (A-1), (A-2) et (A-3), on obtient :

$$v_r = \frac{1}{2\eta} \frac{dP}{dr} z^2 + a(r)z + b(r)$$
 (A-17)

Dans la zone I : $0 \le z \le L$

Afin de calculer les deux coefficients a(r) et b(r) on utilise les conditions aux limites suivantes :

$$z=0 \rightarrow v_r=0$$
 (condition de non glissement) (A-18)

$$z=L \rightarrow v_r = v_L \tag{A-19}$$

La condition de non glissement impose immédiatement que b(r) = 0 ce qui conduit à :

$$a(r) = \left[v_L + \frac{1}{2\eta_1} \frac{dP}{dr} L^2 \right] \frac{1}{L}$$
(A-20)

D'où :

$$v_r = \frac{1}{2\eta_1} \frac{dP}{dr} (z^2 - zL) + \frac{v_L}{L} z$$
 (A-21)

Dans la zone III : $h(r)-L \le z \le h(r)$

La condition de non glissement est cette fois appliquée à la surface supérieure : $v_r=0$ pour z=h(r). La continuité de la vitesse s'écrit à la frontière des zones III et II, $v_r=v_L$. Pour des raisons de symétrie, $v_r(z=L) = v_t(z=h(r)-L) = v_L$ On a donc :

$$a(r) = \frac{1}{2\eta_1} \frac{dP}{dr} [L - 2h(r)] - \frac{v_L}{L}$$
(A-22)

Et
$$b(r) = \frac{1}{2\eta_1} \frac{dP}{dr} [h^2(r) - Lh(r)] + \frac{h(r)v_L}{L}$$
 (A-23)

Soit :

$$v_r = \frac{1}{2\eta_1} \frac{dP}{dr} \Big[z^2 + (L - 2h(r))z + h(r)(h(r) - L) \Big] + \frac{v_L}{L} \big(h(r) - z \big)$$
(A-24)

Dans la zone II : $L \leq z \leq h(r)-L$

La symétrie par rapport au plan médian se traduit dans le calcul par $dv_r/dz=0$ pour z=h(r)/2. La condition de continuité radiale reste inchangée, $v_r=v_L$ pour z=L.

$$v_r = \frac{1}{2\eta_2} \frac{dP}{dr} z^2 + a(r)z + b(r)$$
 (A-25)

On aboutit alors à :

$$a(r) = -\frac{1}{2\eta_2} \frac{dP}{dr} h(r) \quad \text{et} \quad b(r) = v_L - \frac{1}{2\eta_2} \frac{dP}{dr} \left[L^2 - Lh(r) \right]$$
(A-26)

D'où :

$$v_r = \frac{1}{2\eta_2} \frac{dP}{dr} [(z - L)(z + L - h(r))] + v_L$$
 (A-27)

Annexe A - 7

Afin de poursuivre les calculs, il est indispensable d'exprimer v_L en fonction des données du problème. On utilise pour cela la continuité de la contrainte en z = L qui impose :

.

$$\eta_1 \frac{\partial v_{r(zonzI)}}{\partial z} \bigg|_{z=L} = \eta_2 \frac{\partial v_{r(zonzII)}}{\partial z} \bigg|_{z=L}$$
(A-28)

Cette relation n'est vérifiée que si :

$$v_r = \frac{L}{2\eta_1} \frac{dP}{dr} [L - h(r)]$$
(A-29)

En utilisant cette relation :

Zone I:
$$v_r = \frac{1}{2\eta_1} \frac{dP}{dr} [z^2 - zh(r)]$$
 (A-30)

Zone II:
$$v_r = \frac{1}{2\eta_2} \frac{dP}{dr} \left[z^2 - zh(r) + (\eta_2 / \eta_1 - 1)(L^2 - Lh(r)) \right]$$
 (A-31)

Zone III:
$$v_r = \frac{1}{2\eta_1} \frac{dP}{dr} [z^2 - zh(r)]$$
 (A-32)

D'après l'équation (A-4), on peut écrire :

$$-\frac{1}{2}V_{z}r = \int_{0}^{h(r)} v_{r}dz = \int_{0}^{L} v_{r}dz + \int_{zonell}^{h(r)-L} v_{r}dz + \int_{zonell}^{h(r)-L} v_{r}dz$$
(A-33)

Ce qui permet finalement d'aboutir à :

$$-\frac{1}{2}V_{z}R = \frac{1}{2\eta_{2}}\frac{dP}{dh}\left[-\frac{1}{6}h^{3}(r) + (\eta_{2}/\eta_{1}-1)\left(-\frac{4}{3}L^{3}+2L^{2}h(r)-Lh^{2}(r)\right)\right]$$
(A-34)

Il est maintenant possible d'exprimer dP/dh :

$$\frac{dP}{dh} = \frac{-\eta_2 V_z R}{\left[-\frac{1}{6}h^3(r) + (\eta_2 / \eta_1 - 1)\left(-\frac{4}{3}L^3 + 2L^2h(r) - Lh^2(r)\right)\right]}$$
(A-35)

Afin de remonter jusqu'à la force hydrodynamique, il est indispensable d'effectuer ce calcul intégral. On pose η_2/η_1 -1= β et comme h(r) \approx D+r²/2R, il vient que Rdh=rdr d'où :

$$\frac{dP}{dh} = \frac{6\eta_2 V_z R}{h^3 (r) \left[1 + 6\beta \left(\frac{L}{h(r)}\right) - 12\beta \left(\frac{L}{h(r)}\right)^2 + 8\beta \left(\frac{L}{h(r)}\right)^3 \right]}$$
(A-36)

La suite du calcul ne peut être menée que numériquement, l'intégrale n'ayant pas de solution analytique.

La force hydrodynamique sera obtenue par la relation suivante :

$$F = 2\pi R \int_{D}^{\infty} P(h) dh$$
 (A-37)

A partir de maintenant, nous noterons $G_h^*(\omega)$, la composante du module de cisaillement global de l'interface $G^*(\omega)$ issue de l'écoulement du liquide

Cette précision est nécessaire car il a été montré par E. Pelletier [10] que $G^*(\omega)$ pouvait se décomposer en un terme hydrodynamique plus un terme lié à la variation de la force statique. Généralement en rhéologie classique, ce second terme n'a pas d'influence et n'intervient pas. Mais, lors du confinement de l'échantillon, apparaissent les forces statiques qui apportent ainsi une composante pouvant être non négligeable.

Maintenant, nous allons aborder un cas rencontré en pratique, à savoir lorsqu'il y a glissement à l'interface. Nous allons nous limiter au cas où il n'y a pas de régime de glissement correspondant à $b=b_{\infty}$. Nous nous plaçons dans le cas de la figure (A.2.). Nous n'allons détailler le calcul que dans le cas d'un drainage à la vitesse Vz, la généralisation au module de cisaillement G* se faisant par l'équivalence $\eta \frac{dD}{dt} \approx G^*(\omega)a$ démontrée par Montfort et al[11, 12].

La différence qu'engendre le glissement est que Vr est maintenant égal à Vg et non pas à zéro. Les conditions aux limites sont donc changées :

$$\stackrel{*}{\gamma}_{surface} = \frac{Vg}{b} \tag{A-38}$$

Ceci entraîne alors :

$$Vg(r) = \frac{3br}{h(h+6b)} \tag{A-39}$$

Remarque : la limite de l'écoulement bouchon nous donne la valeur du maximum de Vg :

$$Vg_{\max} = \sqrt{\frac{R}{8D}}Vz \tag{A-40}$$

D'après (A-39), on a :

$$\frac{dP}{dr} = -\frac{6\eta r}{h^2(h+6b)} \tag{A-41}$$

Dans le cas d'une étude avec b constant, on obtient la force de drainage, en intégrant de D à l'infini la pression (A-37) :

$$F_{H}(Vz) = \frac{6\pi R^{2} \eta Vz}{D} \frac{D}{3b} \left[(1 + \frac{D}{6b}) \ln(1 + \frac{6b}{D}) - 1 \right]$$
(A-42)

On retrouve le résultat de Vinogradova[13].

De même, dans le cas d'une oscillation à la pulsation ω , on a :

$$F_{H}(\omega) = -\frac{6\pi R^{2} G^{*}(\omega) dD}{D} \frac{D}{3b} \left[(1 + \frac{D}{6b}) \ln(1 + \frac{6b}{D}) - 1 \right]$$
(A-43)

II. Cas du glissement.

Maintenant, plaçons nous dans le cas où le profil des vitesses à la paroi passe par un maximum qui dépasse Vg_1 . On a le profil suivant pour Vg (Fig A.3.).



Fig. A.3.: Variation de la vitesse de glissement en fonction de la position

3 zones distinctes sont à étudier, la force globale étant égale à :

$$F_{H}(D) = F_{H}(h_{2}) + 2\pi R \int_{h_{1}}^{h_{2}} P(h)dh + 2\pi R \int_{D}^{h_{1}} P(h)dh$$
(A-44)

Or, par le même raisonnement que précédemment, on a :

$$F_{H}(h_{2}) = \frac{2\pi R^{2} \eta V z}{b} \left[1 - (1 + \frac{h_{2}}{6b}) \ln(1 + \frac{6b}{h_{2}}) \right]$$
(A-45)

On obtient finalement :

$$F_{H}(Vz) = -\frac{6\pi R^{2}\eta Vz}{D} \frac{D}{3b} \left[1 - (1 + \frac{D}{6b})\ln(1 + \frac{6b}{D}) - (1 + \frac{D}{6b})\ln\left(\frac{1 + \frac{6b}{h_{2}}}{1 + \frac{6b}{h_{1}}}\right) + \frac{\frac{6b}{h_{2}} - \frac{6b}{h_{1}}}{\frac{6b}{D}} + \frac{\frac{6b}{2}}{\frac{6b}{D}} + \frac{2Vg_{1}}{Vz} \left(\frac{\sqrt{2R(h_{1} - D)} - \sqrt{2R(h_{2} - D)}}{R} + \sqrt{\frac{2D}{R}} \left(A \tan\left(\sqrt{\frac{h_{2}}{D}} - 1\right) - A \tan\left(\sqrt{\frac{h_{1}}{D}} - 1\right)\right) \right) \right]$$
(A-46)

De même, dans le cas d'une oscillation à la pulsation ω , on a :

$$F_{H}(\omega) = -\frac{6\pi R^{2}G^{*}(\omega)dD}{D}\frac{D}{3b} \left[1 - (1 + \frac{D}{6b})\ln(1 + \frac{6b}{D}) - (1 + \frac{D}{6b})\ln\left(\frac{1 + \frac{6b}{h_{2}}}{1 + \frac{6b}{h_{1}}}\right) + \frac{\frac{6b}{h_{2}} - \frac{6b}{h_{1}}}{\frac{6b}{D}} + \frac{\frac{6b}{2}}{2} \frac{Vg_{1}}{Vz} \left(\frac{\sqrt{2R(h_{1} - D)} - \sqrt{2R(h_{2} - D)}}{R} + \sqrt{\frac{2D}{R}} \left(A \tan\left(\sqrt{\frac{h_{2}}{D}} - 1\right) - A \tan\left(\sqrt{\frac{h_{1}}{D}} - 1\right)\right)\right) \right]$$

$$(A-47)$$

Remarque : pour effectuer ce calcul, il faut savoir trouver h_1 et h_2 , et ceci en se fixant une vitesse Vg₁. Ces deux valeurs sont données, lorsqu'elles existent, par les solutions positives du polynôme ci-dessous :

$$h^{4} + 12bh^{3} + 36b^{2}h^{2} + 18Rb^{2} \left(\frac{Vz}{Vg_{1}}\right)^{2} (D-h) = 0$$
 (A-48)

On peut généraliser ce résultat aux cas de couches greffées (plateau b ∞ pour Vg₂) :



Fig. A.4. : Profil de vitesse en fonction de h

On a :

$$F_{H}(D) = F_{H}(h_{2}) + 2\pi R \left(\int_{h_{4}}^{h_{2}} P(h)dh + \int_{h_{3}}^{h_{4}} P(h)dh + \int_{h_{1}}^{h_{3}} P(h)dh + \int_{D}^{h_{1}} P(h)dh \right)$$
(A-49)

Ce cas n'a pas été utilisé dans la thèse.

Bibliographie Annexe A

- 1. J.P. Montfort, Hadziioannou G., J. Chem. Phys, 1988. 88: p. 7187.
- 2. J.P. Montfort, Tonck A., Loubet J.L., Georges J.M., J. Polym. Sci., 1991. **B**(29): p. 677.
- 3. Black W.B. G.M.D., Phy. Rev. Lett., 1996. 77.
- 4. Gennes P.G.D., C. R. Acad. Sci, 1979. 288.
- 5. El Kissi N. P.J.M., C. R. Acad. Sci, 1989. **309**.
- 6. Durliat E., *Etude expérimentale du glissement d'un polymère fondu sur une surface solide décorée de polymères*, Thèse Université Paris VI,1997
- 7. Massey G., *Etude expérimentale du glissement de polymeres fondus sous cisaillement à une interface solide,* Thèse Université Paris IV,1995
- 8. Migler K.B. H.H., Léger L., Phy. Rev. Lett., 1993. 70.
- 9. Chan D.Y.C. H.R.G., J. Chem. Phys, 1985. 83(10): p. 677.
- 10. Pelletier E., *Chaînes polymères adsorbées sur un surface solide: Etude statique et dynamique par une technique de forces de surface*, Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour,1993
- 11. Montfort J.P. H.G., J. Chem. Phys, 1988. 88: p. 7187.
- 12. Montfort J.P. T.A., Loubet J.L., Georges J.M., J. Polym. Sci., 1991. **B**(29): p. 677.
- 13. Vinogradova O.I., Langmuir, 1995. **11**: p. 2213.

ANNEXE B

Courbes expérimentales avec leurs courbes maîtresses

Vous trouverez ici les résultats obtenus avec les différents polymères en se focalisant sur la correction de temps et de modules nécessaires pour retrouver les valeurs macroscopiques à des distances bien supérieures au rayon de giration du polymère. Les deux lois utilisées sont les suivantes :

$$\tau \propto \tau_0 \left(\frac{D_0}{D}\right)^{\alpha}$$
 (III-2)

$$F_{H}(\omega) = -\frac{6\pi R^{2}G^{*}(\omega)dD}{D}\frac{D}{3b}\left[(1+\frac{D}{6b})\ln(1+\frac{6b}{D})-1\right]$$
(A-15)

Nous avons donc trois paramètres à ajuster. Il faut noter que l'optimisation de ces deux corrections est faite en visant le mieux possible le point de cross-over macroscopique.

Echantillon	b (en nm)	α	D ₀ (en nm)	R sphère (µm)
PDMS90000	1000	-0,5	10000	250 à 900µm
PDMS170000	400	-0,7	5000	250µm à 280µm
PDMS200000	1200	-0,2	50000	600µm
PDMS249000	250	-0,35	7000	250µm à 280µm
PB900	200000	-1	40000	De l'ordre de 2mm
PB8300	50000	-1	20000	De l'ordre de 2mm
PB10000	45000	-1	20000	De l'ordre de 2mm
PB22600	30000	-0,58	50000	900µm
PB31400	10000	-1	5000	De l'ordre de 2mm
PB61700	40000	-0,5	5000	900µm
PBA5000	100000	-0,7	100000	900µm
PBA29000	10000	-0,7	2000	250µm à 280µm
PBA51000	600	-1	200	250µm à 280µm
PBA170000	450000	-0,4	100000	250µm à 280µm

Voici les résultats obtenus (tableau B.1.)

b = 1000nm

 $\alpha = -0,5$

 $D_0 = 10000 nm$



b = 400 nm

 $\alpha = -0,7$

 $D_0=5000nm$



b = 1200nm

 $\alpha = -0,2$

 $D_0 = 50000 nm$



b = 250nm

 $\alpha = -0,35$

 $D_0=7000nm$



b = 20000nm

 $\alpha = -1$

 $D_0 = 40000 nm$



ω (Rad.s⁻¹)

b = 50000 nm

 $\alpha = -1$

 $D_0 = 20000 nm$



b = 45000 nm

 $\alpha = -1$

 $D_0 = 20000 nm$





b = 30000 nm

 $\alpha = -0,58$

 $D_0 = 50000 nm$





b = 10000nm

 $\alpha = -1$

 $D_0 = 5000 nm$



b = 100000nm

 $\alpha = -0,35$

 $D_0 = 50000 nm$



b = 100000nm

 $\alpha = -0,7$

 $D_0 = 100000 nm$





b = 10000nm

 $\alpha = -0,7$

 $D_0 = 2000 nm$







 $\alpha = -1$

 $D_0 = 200 nm$







b = 500nm

 $\alpha = -1$

 $D_0 = 150 nm$



ANNEXE C Etude de l'influence du rayon

Nous avons voulu vérifié si le rayon avait une influence sur les mesures d'un même polymère (PDMS90000), avec différents rayons de sphères. Nous représentons ici trois courbes maîtresses avec les paramètres d'ajustement identiques quelle que soit la nature de la sphère. Nous avons réalisé plusieurs expériences avec chaque rayon de sphère. La constance des paramètres d'ajustement avec le rayon, permet de penser que nos mesures ont maintenant une bonne reproductibilité.

Nous concluons en représentant la variation du module de cisaillement en fonction de la distance pour une pulsation ω =6,28 Rad.s⁻¹. On voit que le glissement, marqué par la hauteur du plateau et la distance de début de chute du module, n'a pas de relation avec le rayon de sphère utilisée. Les différences sont probablement plutôt dues aux conditions de mise en place de la sphère.





b = 1000nm, α = -0,5 et D₀=10000nm

R=424µm

b = 1000nm, $\alpha = -0.5$ et $D_0=10000nm$



R=900µm (Saphir)





Le rayon de la sphère et même sa nature chimique n'engendrent donc pas de différences sur les mesures. Pour confirmer ce fait, voici la variation observée du module de perte G'' à une pulsation de 6,28Rad.s⁻¹ en fonction du confinement sans tenir compte du glissement, et cela pour différents rayons de sphère (Figure ci-dessous)



On peut voir qu'il n'y a pas de relation simple entre le rayon et les mesures de confinement. En effet, toutes les valeurs semblent converger aux grandes distances vers la même limite qui ne correspond pas à la mesure macroscopique. Cela laisse penser qu'il n'y a pas d'influence du rayon sur les mesures de glissement, mais la chute observée pour G' avec le confinement varie de façon anarchique avec le rayon de sphère. En conclusion, nous dirons que le rayon n'a pas d'influence sur les mesures de glissement.

ANNEXE D

Relation empirique entre la viscosité de polymère confiné avec la distance et la masse entre enchevêtrements

Afin de comparer la variation de la viscosité moyenne des trois polymères confinés en fonction de la distance et des caractéristiques du polymère (Me, Rg), nous avons décalé les abscisses en multipliant D/Rg par Mw/Me (cas du PB figure D.1.).



Fig D.1.: Variation de la viscosité en tenant compte de la masse pour le PB

Si on représente le rapport des viscosités en fonction du rapport $\left(\frac{D}{Rg}\right)^{\frac{Mw}{Me}}$, on obtient

une continuité des courbes (figure D.2.)

$$\frac{\eta}{\eta_0} = f\left[\left(\frac{D}{Rg}\right)^{\frac{Mw}{Me}}\right]$$
(D-1)



Fig D.2. : Variation de la viscosité avec une loi puissance pour la masse, pour le PB

Cette continuité semble être valable sur une large gamme de mesure. On aboutit à une variation linéaire pour la figure D.3.



Fig D.3. : Variation de la viscosité pour le PB

Il semble que nous puissions établir une relation linéaire donnant la viscosité du fluide en fonction de ses caractéristiques (Mw, η_0 , Rg et Me) et de la distance de confinement. Nous avons testé avec succès cette relation pour le PDMS (figure D.4) et le PBA (figure D.5).



Fig D.4. : Variation de la viscosité pour le PDMS



Fig D.5. : Variation de la viscosité pour le PBA

Nous obtenons dans chaque cas une relation linéaire, avec un exposant qui dépend du polymère. Nous avons rassemblé les résultats pour les trois polymères dans la figure D.6.



Fig D.6. : Variation de la viscosité pour les trois polymères

Les pentes des droites obtenues sont respectivement de -1, -1,3 et -2 pour le PBA, le PDMS et le PB. Plus le polymère a une masse entre enchevêtrements faible, plus sa variation de viscosité avec le confinement sera grande. Nous avons donc voulu savoir s'il y avait une relation entre ces pentes et l'inverse de la masse entre enchevêtrements des trois polymères. Nous obtenons alors une variation linéaire (figure D.7.).



Fig D.7.: Variation de la pente en fonction de l'inverse de la masse Me

Bien que n'ayant pas assez d'exemple pour pouvoir conclure de façon sûre, il semble que cette pente montre la sensibilité au confinement et semble proportionnelle à l'inverse de la masse entre enchevêtrements Me.

Pour conclure, nous pouvons prendre un exemple simplifié qui pourrait illustrer l'intérêt de ce résultat. Considérons un polymère fondu comme le PB à température ambiante dont Mw est égale à Me. Si nous confinons ce fluide au passage d'une filière de diamètre 500µm, soit une distance environ 100000 fois plus grande que le rayon de giration du PB, nous voyons que, dans le cas d'un non glissement, nous avons une viscosité dans la filière 100 fois plus grande que la viscosité du fluide avant le passage dans celle-ci. Ceci peut donc expliquer pourquoi le glissement se créé, pour empêcher cette brusque différence de viscosité lors du confinement même microscopique.